

《原著》

토양지하수 미세환경과 오염정화효율과의 상관성 고찰

심무준¹ · 양종석¹ · 이미정¹ · 이기현² · 박재선² · 김국진³ · 민상윤³ · 김주영⁴
최민주⁴ · 김민찬⁴ · 임종환⁴ · 권만재^{1*}

¹한국과학기술연구원

²연세대학교

³(주)오이코스

⁴(주)동명엔터프라이즈

Effect of Soil Micro-environments on the Remediation Efficiency of Contaminated Soil and Groundwater: Review and Case Study

Moo Joon Shim¹ · Jung-Seok Yang¹ · Mi Jung Lee¹ · Giehyeon Lee² · Jae Seon Park²
Guk Jin Kim³ · Sang Yoon Min³ · Joo Young Kim⁴ · Min Joo Choi⁴ · Min Chan Kim⁴
Jong Hwan Lim⁴ · Man Jae Kwon^{1*}

¹Korea Institute of Science and Technology (KIST)

²Yonsei University

³OIKOS CO., Ltd

⁴Dong Myung Co., Ltd

ABSTRACT

A variety of physical, chemical, and microbiological techniques have been developed to deal with soil and groundwater contamination. However, in the presence of the large portion of soil micro-environments, contaminant rebound and/or tailing have been frequently reported. Case study of total petroleum hydrocarbons (TPH) removal by full-scale land farming showed that contaminant rebound and/or tailing occurred in 9 out of total 21 cases and subsequently resulted in problems of a long term operation to satisfy TPH guidelines of contaminated soil and groundwater. The main cause of contaminant rebound and tailing is considered to be the strong interactions between contaminants and micro-environments including micro-particles, micro-pores, and organic matter. Thus, this study reviewed the effects of soil micro-environments of soil and groundwater on the removal efficiency for both heavy metals and petroleum contaminants. In addition, the various methods of sampling, analysis, and assessment of soil micro-environments were evaluated. Thorough understanding of the effects of soil micro-environments on contaminant removal will be essential to achieve a cost-effective and efficient solution to contaminated sites.

Key words : Soil and Groundwater, Micro-environments, Remediation, Contaminant rebound, Tailing

1. 서 론

지속적인 산업활동의 증가와 무분별한 개발로 인하여 유류와 중금속으로 인한 토양·지하수 오염이 증가하고 있다. 특히, 주유소에 있는 유류저장 시설과 군부대에서 부적절한 유류관리로 인해 토양·지하수 오염이 확산되고 있는 실정이다(Hong et al., 2011). 유류오염뿐 아니라

국내에서 2000년대부터 휴·폐광산이나 산업단지에서 중금속으로 인한 토양오염이 제기되어왔다(Park et al., 2009). 이에 따라 오염된 토양을 정화하기 위해 여러 가지 기법들이 개발 및 적용되고 있다.

유류로 오염된 토양을 정화하는 공법으로는 토양경작, 화학적 산화, 토양증기추출법 및 열탈착법 등이 있다. 또한 오염된 토양을 처리하는 위치에 따라 원위치(In-situ)와

*Corresponding author : mkwon@kist.re.kr

Received : 2013. 11. 25 Reviewed : 2014. 1. 15 Accepted : 2014. 1. 15

Discussion until : 2014. 4. 30 까지

비원위치(Ex-situ) 방법으로 나눌 수 있다(Korean Society of Soil and Groundwater Environment, 2003). 비원위치 방법은 처리 공정과 효과를 가지적으로 확인할 수 있어 정화의 효율성을 확보할 수 있으나 정화시설의 설치 및 토양의 굴착과 이송 등으로 비용이 많이 들고 오염물이 구조물 하부에 존재하는 경우 토양을 굴착하여 이송하기 어렵기 때문에 정화에 한계가 존재한다. 반면 원위치 방법은 일반적으로 비용이 적게 든다는 장점이 있으나 정화 기간이 길다는 단점이 있다(Kim et al., 2006).

현재까지 토양·지하수 오염에 대해 기초 및 정밀 조사에 대한 지침이 마련되었으나 토양·지하수 오염조사는 오염원의 범위와 정도 등을 확인하는데 그치고 있다. 이러한 단순 정보를 이용하는 경우 올바른 정화공법을 적용할 수 없는데다 국내 토양·지하수의 불균질한 특성상 기술적용에 있어서 많은 어려움이 존재한다. 예를 들어 미세토 함유량이 높은 토양을 토양경작법으로 정화할 때 일반 사질 토양보다 정화기간이 1.5배 이상 소요되어 경제적 손실이 크다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 과산화수소를 이용한 화학적 산화방법을 통해 목표농도를 달성하려는 시도가 필요하지만 풍화(aging)가 심하거나 비점과 점도가 높은 중유류를 포함한 미세토 함유량이 높은 토양의 경우 과산화수소 같은 산화제를 이용하더라도 정화 목표 달성이 어려울 수 있다.

한편, 중금속 오염토양의 정화는 물리화학적 공법과 생물학적 공법으로 나눌 수 있다. 물리화학적 공법으로는 토양세척법(soil washing), 토양 세정법(soil flushing), 고형화/안정화, 동전기 정화(electrokinetic remediation) 등이 있다(Cline and Reed, 1995; Li et al., 1997; Abumaizar and Edward, 1999; Han and Kim, 2001; Lee et al., 2003; Ko et al., 2004; Malviya and Chaudhary, 2004; Hansen et al., 2005; Hwang et al., 2005; Choi, 2006; Giergiczny and Krol, 2008; Seo et al., 2008). 생물학적 공법으로는 식물상정화법이 있으며(Cho and Sung, 2013) 미생물을 이용한 중금속 저감 기술은 아직까지 실제 적용이 아닌 연구수준에 그치고 있다(Ko et al., 2005).

선진국에서는 고형화/안정화 기법이 많이 사용되고 있으나(Park et al., 2009) 국내에서 법적 규제가 중금속의 총함량 기준으로 설정되어 있기 때문에 가장 많이 사용되는 기법은 토양세척법이다(Ko et al., 2004; Lee et al., 2004; Hwang et al., 2005; Baek et al., 2007; Lee et al., 2008; Seo et al., 2008). 토양세척법은 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)와 염산(HCl)과 같은 세척제를 투입하여 토양에 결합되어 있는 중금속의 용해도를 증가

시켜 토양으로부터 분리하는 기술이다(Park et al., 2009). 그러나, 중금속으로 오염된 미세토양을 정화하고자 하는 경우 정화목표 달성에 어려운 점이 있다. 또한, 현재 중금속으로 오염된 미세토양이 양이 많을 경우 폐기물로 처리하여야 하는 토양이 증가하여 비용 상의 부담이 크게 증가하는 문제점이 있다.

예를 들어 토양세척법과 동전기법으로는 철 또는 망간 산화물과 잔류성 형태로 존재하는 중금속의 제거가 어려운 것으로 알려져 있다. 토양 세척법을 사용할 경우 철/망간 산화물에 존재하는 중금속을 제거하기 위해서는 추출력이 높은 용액을 사용해야 하나 세척장비의 부식 및 폐수처리에 고비용이 소요된다는 단점이 있다. 또한 입자가 세립한 토양이 존재하는 미세환경에서는 철/망간 산화물의 존재비율이 높기 때문에 토양세척법과 동전기법으로 정화하는 경우 효율 문제로 정화 목표 달성이 어려울 수 있다(Abdel-Moghny et al., 2012).

실제로 앞서 언급한 정화공법들을 현장에 적용해 국내에서 오염토양 정화사업이 진행되고 있으나 대부분의 오염현장에서 오염물질 농도의 rebound 그리고 tailing 현상 등으로 인한 공사기간의 장기화 현상이 발생되었다. 따라서 이런 문제들의 원인을 규명하고 해결책을 마련하여 실제 토양정화현장에서 경제적/효율적 정화방법 검증이 시급한 실정이다.

본 연구에서는 정화공법 적용시 발생하는 공사기간 지연의 주요 발생원인을 미세토양환경에서 오염물질간의 강한 결합(strong binding), 우세반응(favorable interaction), 장기오염(long-term contamination) 등에 의한 미세환경오염인 것을 가정하였다. 오염물질의 흡착(adsorption)과정은 크게 다음의 세 가지로 구분할 수 있다(Watts, 1997). 첫째는 정전기적(electrostatic) 흡착으로 양전하를 띤 금속들이 음이온으로 전하된 철 산화물과 같은 토양 광물과 결합하는 것이다. 둘째는 수소결합(hydrogen bonding)과 van der waals force와 같은 물리적 흡착(physisorption)이다. 마지막으로는 물리적 흡착보다 상대적으로 강한 결합인 화학적 흡착(chemisorption)이다. 화학적 흡착의 경우 흡착이 일어나는 표면(surface)에 새로운 화학물질이 생성되고(예, corrosion, metallic oxidation) 표면과 흡착되는 물질 사이 이온결합(ionic bonding) 혹은 공유결합(covalent bond)이 생긴다.

우세반응이라 함은 어느 특정한 원소가 특정한 매질과 잘 결합하는 것을 의미한다. 예를 들면 비소(As)의 경우, 철 산화물(예: goethite)이 알루미늄 산화물(예: Al_2O_3)보다 흡착능력이 높기 때문에 철 산화물에 더 강하게 흡착되는 것으로

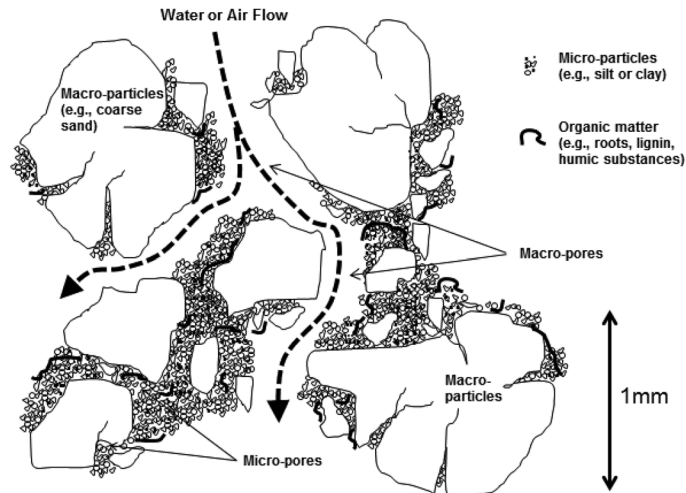


Fig. 1. Schematic of soil micro-environments.

보고되었다(Jeong et al., 2007; Chen and Huang, 2012). 또 다른 예로는 favorable electrostatic interaction에 의해 nitrobenzene이 점토광물(clay mineral)의 일종인 smectite에 결합하는 것으로 보고된 바 있다(Boyd et al., 2001).

풍화(aging)에 의한 장기오염현상은 풍화에 의해서 오염물이 쉽게 탈착(desorption)되지 않고 계속 토양에 남아있게 되는 것을 의미한다. 장기오염이 일어나는 이유는 강한 흡착, 토양 미세공극, 토양 유기물로의 분배(partitioning), 혹은 이 세 가지 이유들의 조합 등이 제안되어 왔다(Brusseau et al., 1991; Hatzinger and Alexander, 1995; Louchart and Voltz, 2007; Zhao et al., 2009). 예를 들면 유기오염물질은 공극수(pore water)와 공극벽(pore wall)에 붙어있는 유기물 사이에서 분배가 일어나거나 미세공극의 구불구불한 경로(tortuous path)로 인해 미세공극에서 확산 속도가 느려져서 토양에 머무르는 시간이 길어지게 된다고 알려져 있다(Hatzinger and Alexander, 1995).

본 연구에서는 이제까지 공사기간 지연의 원인 중 하나로 지적되어 왔던 토양·지하수 미세환경의 특성과 오염정화효율의 상관성에 대해 고찰하고자 하였다. 또한, 실제 정화사례연구를 바탕으로 오염물질 rebound와 tailing 현상에 대해 조사하였다. 아울러 오염 미세환경의 샘플링, 분석, 평가 기법을 제안하고 오염정화효율 향상을 위한 토양·지하수 미세환경 내 오염물질의 저감 기법과 최적의 정화공법 선정방법에 대해 고찰하고자 한다.

2. 미세환경의 정의

토양은 크게 무기물(inorganic fraction or mineral), 유

기물(organic matter), 물, 공기로 구성되어 있다(Watts, 1997). 토양의 절반은 물과 공기로 이루어진 공극으로 되어있으며 나머지 절반은 무기물과 유기물로 구성되어 있으나 무기물이 차지하는 비율이 유기물보다 상대적으로 높다(Watts, 1997).

앞서 언급하였듯이 오염된 토양을 처리하는 위치에 따라 원위치와 비원위치법이 있으며 이러한 방법들에 따라 미세환경의 정의가 달라질 수 있다. 비원위치(Ex-situ)에서는 미세토양을 포함하며 미세공극과 공극사이의 지하수를 포함한 환경을 미세환경으로 정의할 수 있을 것이다(Fig. 1). 미세토양은 실트와 점토를 합친 입자크기를 가진 토양으로 정의할 수 있으나(Nam et al., 2009), 입자 크기에 따른 토양의 분류는 기관에 따라 다르게 규정되어왔다(Table 1). 국제규격(ISO 14688)과 유럽에서는 모래와 실트의 경계를 0.063 mm로, 미국에서는 0.075 mm로 구별한다. 그러나 미 농무성(United State Department of Agriculture)의 경우 이와 다른 토양 입도의 기준을 명시하고 있다(Table 1). 한편, Blott and Pye(2012)은 기존의 다양한 연구결과와 국제규격의 비교를 통해 0.06 mm 이하를 실트질 이하의 토양으로 제안하고 있다.

원위치에서도 비원위치와 마찬가지로 정의를 내릴 수 있으나 원위치 지중환경은 매우 불균질하며, 분석가능한 토양시료의 수가 제한적이기 때문에 미세환경에 대한 정량적인 구분이 어려운 실정이다. 추가적으로 원위치 오염환경 내 지하수의 수리전도도로 미세환경을 간접적으로 유추할 수 있다. 먼저 국제규격(ISO 17313)에 의하면 점토, 실트, peat 등의 수리전도도 범위는 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ cm/s이며 Natural Resources Conservation Services

Table 1. Classification of soil based on particle size

	Size (mm)	
	USDA	ISO 14688-1
Boulder		> 200
Cobble		63~200
Gravel		2.0~63
Very coarse sand	1.0~2.0	
Coarse sand	0.5~1.0	0.63~2.0
Medium sand	0.25~0.5	0.2~0.63
Fine sand	0.10~0.25	0.063~0.2 or 0.075*~0.2
Very fine sand	0.05~0.10	
Silt	0.002~0.05	0.002~0.063 or 0.002~0.075
Clay	< 0.002	< 0.002

*: The silt-sand boundary is set at 0.063 mm and 0.075 mm for European countries and the United States, respectively.

(NRCS)에서는 $4.2 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 로 명시하고 있다 (www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/office/ssr10/tr). NRCS에서 명시한 수리전도도의 범위에 들어가는 토양의 형태로는 매우 세립한 모래(very fine sand loam)로부터 점토에 이른다. 또한 Clapp and Hornberger (1978)는 silty loam에서 점토까지 이르는 토양에서의 수리전도도 범위를 $7.198 \times 10^{-4} \sim 1.284 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 로 명시하고 있다. 그러나, 수리전도도를 이용한 미세입자의 포함이나 구분 여부는 각각의 지중환경의 비균질한 특성, 토양의 물리화학적 특성, 분석사의 주관에 따라 다르기 때문에 규정하기 어려운 실정이다. 따라서, 수리전도도를 이용한 원위치 토양 내 미세환경의 판별여부는 오염정화를 위한 거시적 인자로서 제한적으로 활용해야 할 것으로 판단된다.

3. 오염물질 rebound 및 tailing 사례

원위치나 비원위치 정화현장에서 발생하는 오염물질 tailing이나 rebound 현상은 토양·지하수 미세환경과 밀접한 관련성을 갖는 것으로 알려져 있다. Rebound 현상은 정화 과정 초기 단계에서 오염물의 농도가 빠르게 저감되나 어느 특정한 시간에 다시 그 오염물의 농도가 증가하는 것을 말한다. 일반적으로 원위치처리에서 지하수나 세척수의 흐름이 토양단면의 전반에서 이루어지는 것이 아닌 공극이 발달한 곳으로 이루어지기 때문에 초기에 지하수나 세척수의 흐름이 잘 되는 곳에서는 오염물질의 제거가 잘 되는 반면, 지하수나 세척수의 흐름이 잘 통과하지 않는 곳에서는 오염물질이 서서히 용출되어 rebound

현상이 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 토양에 오염물질이 NAPL(Non-Aqueous Phase Liquid) 형태로 존재할 경우에도 발생한다(Wang et al., 2007). 비원위치 처리 중 하나인 토양경작법에서는 굴착된 토양이 미세토양과 결합되어 덩어리로 존재하기 때문에 파쇄가 잘 되어 있지 않은 토양의 경우 오염물질의 처리가 제한적이며 처리 도중 덩어리의 파쇄로 인하여 rebound 현상이 일어날 수 있다. 추가하여 잔류 오염물질의 분석을 위한 시료채취와 분석방법에서 원위치 처리시 지하수가 잘 통과하지 않는 부분의 토양시료를 채취할 경우 오염농도가 높게 나올 수 있으며, 비원위치 처리에 있어서 고농도의 오염물질이 덩어리로 존재하는 토양을 파쇄하여 분석할 경우 오염물질의 농도가 초기보다 높게 나올 수 있어 이를 rebound 현상으로 인식할 수도 있다. 반면 tailing은 초기에 빠르게 오염물이 저감되다가 이후에 상대적으로 느리게 저감되거나 더 이상 분해되지 않는 현상을 말한다. 이러한 두 가지 현상은 모두 토양의 미세환경과 오염물질의 존재양상과 밀접한 관련이 있다.

Fig. 2는 국내 00정화기업이 전국 각지에서 유류로 오염된 토양을 토양경작법으로 정화하였을 때 TPH 농도 변화를 나타내는 결과이다. 토양경작법을 통한 정화조건으로 수분은 12~15%로 유지하였으며 유류분해 미생물 개체수는 $1 \times 10^6 \text{ CFU/g}$ 이상으로 투입하였다. 토양의 온도는 15°C 이상 유지하였으며 주 1회 혹은 2회 뒤집기를 해주었다. 또한, 유류분해 미생물 개체수의 유지와 성장을 위해 영양염을 C:N:P=100:10:1 비율로 주입하였다. 이상의 조건으로 유류오염 토양을 정화한 결과 총 21건의 실제 정화사례 중 9건 이상(>43%)에서 TPH의 rebound 또는 tailing 현상이 발생하였고 rebound와 tailing을 동시에 보여주는 사례는 4개 지역이었다(Fig. 2). A 지역에서는 정화작업을 시작한지 25일 만에 64% 제거효율을 보였으나 30일째에 다시 농도가 증가하는 rebound 현상을 나타내었고 그 후로도 TPH 농도가 크게 감소하지 않는 tailing 현상을 보였다. 또한 HS 지역과 JJ 주유소에서도 정화한지 약 20여일 만에 각각 93%와 74%까지 제거되었으나 다시 TPH가 증가하는 rebounding 현상을 보였다. Rebounding 후 TPH가 다시 제거되었으나 정화작업 후반부에는 TPH 농도가 줄어들지 않는 tailing 현상을 보여주고 있다. 반면 NW 주유소 시료에서는 27일째에 단지 43% 제거되었으며 38일 만에 rebound 현상이 나타났으며 정화초기보다 오히려 농도가 더 높은 현상이 관찰되었다.

한편, P 지역, JDL 주유소, KC 주유소와 G 지역에서 오염된 토양을 토양경작법으로 정화했을 때 tailing 현상

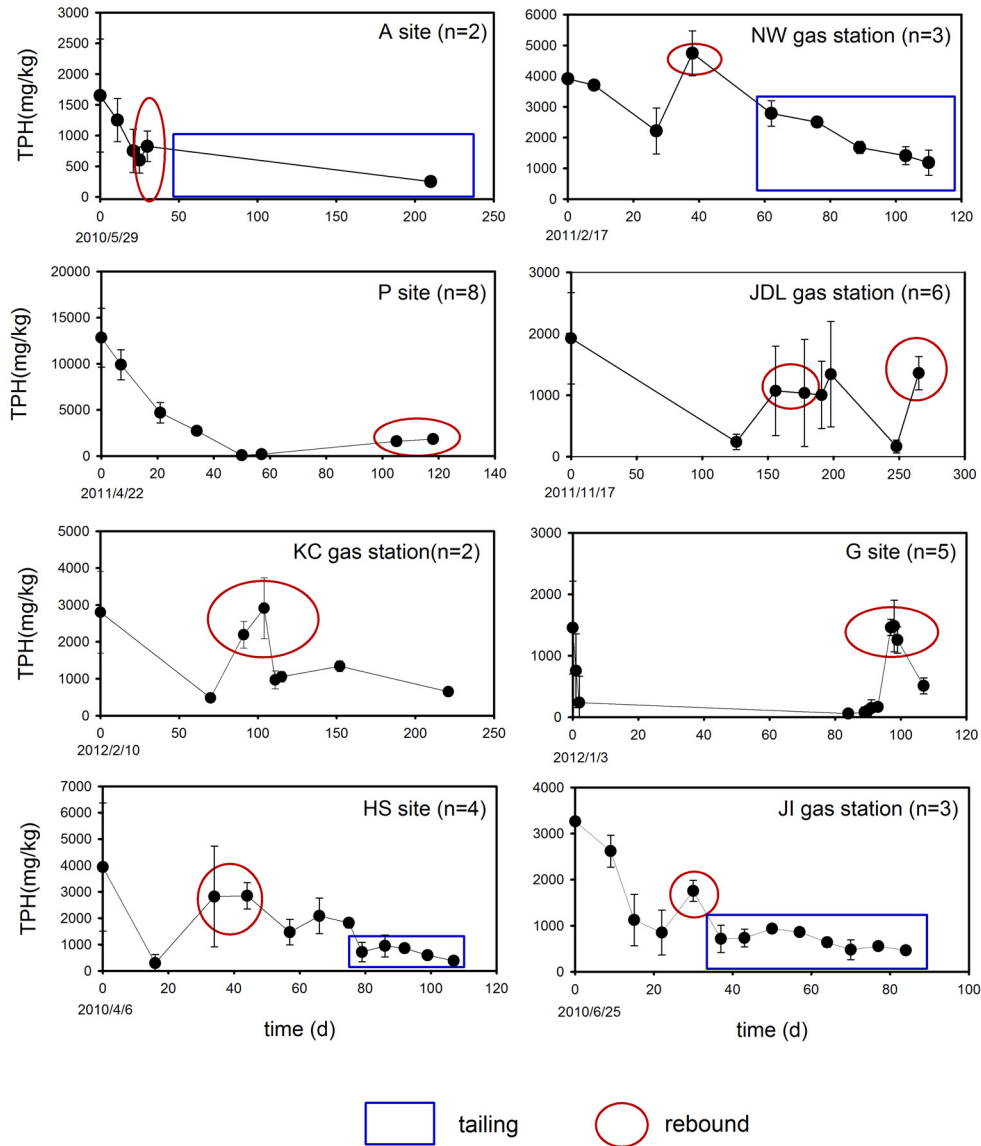


Fig. 2. Case results of contaminant rebound and tailing during Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)-contaminated soil remediation.

은 보이지 않았고 rebound 현상만 관찰되었다(Fig. 2). P 지역 오염토양을 정화했을 때 57일째 99%까지 제거되었으나 100일이 지나면서 다시 농도가 증가하는 현상이 관찰되었다. JDL 주유소의 경우 126일 만에 88% 정화효율을 보였으나 TPH농도가 다시 증가하여 200일까지 유지되었다. 이후 다시 248일 만에 초기농도 대비 91%이상 감소하였다가 265일 후에 다시 TPH농도가 증가하는 2차 rebounding 현상이 보였다. KC 주유소의 경우 70일째에 83%까지 제거되었으나 이후 30여일이 지났을 때 정화 전 농도만큼 다시 올라가는 rebounding 현상을 보였다. G 지역의 토양을 정화했을 때 불과 2일차에 84%까지 저감되었으나 97일째에는 다시 정화 전 원토양의 TPH 농도

만큼 증가하였다.

본 사례연구는 오염물질 rebound 및 tailing으로 인해 정화기간 장기화 및 지연의 문제점을 보여 주며, 정화완료 후에도 rebound 및 tailing 발생 가능성이 존재하므로 오염물질에 대한 지속적인 모니터링이 필요함을 보여준다. 또한 정화기간 단축을 위해서는 정화 초기에 오염토양환경에 대한 정확한 조사가 필요함을 시사해 준다. 오염정화의 효율 향상과 정화기간 단축을 위해서 고려해야할 사항은 매우 다양하나, 오염물질의 rebound와 tailing을 중심으로 살펴볼 경우 토양의 미세환경에 대한 우선적인 고려가 필요하다. 따라서, 미세환경을 고려한 정화공법을 적용할 경우 필요한 샘플링, 분석방법, 오염물질의 이동성

및 용출성 평가, 오염정화공법의 적용방법 등을 아래에 정리하였다.

4. 오염정화효율 향상을 위한 고려사항

4.1. 토양·지하수 미세환경 샘플링 및 분석 방법

앞서 언급하였듯이 정화공법을 이용한 오염토양 정화시 rebound와 tailing 같은 문제점들은 미세환경 내 오염물질에서 야기된다고 알려져 있다. 따라서 미세환경과 오염정화효율 간 상관성에 대한 연구가 필요하며 이를 위해 토양·지하수 미세환경에 대한 샘플링, 분석기법의 개발이 우선시 되어야 한다.

특히, 원위치 샘플링 기법의 경우 지중환경의 불균질한 특성과 제한된 수의 샘플로 인해 주의가 요구된다. 원위치 샘플링기법으로는 시추된 코어를 깊이별로 자르거나 (slicing), 추가적으로 세부 코어링을 하여 건조 후 0.063 mm 체로 걸러내 미세입자와 오염물질 농도를 측정할 수 있다. 그러나 이 방법은 육상에 노출되는 순간 휘발되는 유류(주로 BTEX)의 특성상 오염농도에 영향을 줄 수 있는 단점이 있다. 또한 환원환경에 있던 토양이 외부로 노출될 경우 산화환경으로 변화되어 환원형태의 중금속이 산화되는 경우가 발생해 제대로 된 정량분석에도 어려움이 있다. 따라서 실제 정화현장에서 현장조건을 그대로 반영하여 물리화학적 특성을 분석할 수 있도록 외부 공기의 접촉없이 샘플링할 수 있는 기법이 필요하다. 실례로 micro x-ray absorption fine structure spectrometry(μ -XAFS)와 fluorescence in situ hybridization(FISH) 기법을 이용하여 실제현장에서 채취한 샘플을 변형하거나 교란하지 않고 중금속과 미생물군집을 분석하였다(Mitsunobu et al., 2012). 또한 여러 위치에서 토양수(soil solution)를 채집할 수 있는 suction cup extractor 역시 고려해볼 수 있는 장비이다(Corwin and Lesch, 2003).

토양 샘플링과 같이 미생물 샘플링 역시 현장을 교란하지 않고 토양과 지하수로 나누어 샘플링을 할 필요가 있다. 지하수에 존재하는 부유 미생물을 채집할 때에는 low flow pumping과 여과법을 이용할 수 있으며 토양 부착 미생물은 Biotrap 등을 이용한 샘플링 기법(Busch-Harris et al., 2008) 등이 효과적인 것으로 판단된다.

또한 여러가지 오염물질을 선택적 또는 동시에 샘플링할 수 있는 수단으로 diffusive gradient in thin-films (DGT) probe 등을 이용할 수 있다. DGT probe는 ion exchange resin과 이온이 투과될 수 있는 gel로 구성된 현장 중금속 샘플러이다(Davison and Zhang, 1994).

Davison and Zhang(1994)는 현장에서 Chelex로 만들어진 resin을 부착시킨 DGT를 이용하여 아연의 in situ 농도를 분석하였다. 현재에는 resin을 교체함으로써 공극수 등 자연수 또는 토양에서 아연뿐 아니라 원하는 중금속을 선택적으로 측정할 수 있는 샘플링 기법이 개발되었다(Zhang et al., 1995; Teasdale et al., 1999; Murdoch et al., 2001; Fitz et al., 2003). 그러나 DGT의 활용은 중금속 분석에만 그치고 있는 실정이다. 즉 유류물질을 선택적으로 채집할 수 있는 DGT나 DGT와 유사한 형태의 샘플링 기법에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서 TPH가 흡착할 수 있는 매질을 적용하여 유류오염물질의 용출 및 이동 특성을 평가할 수 있는 DGT와 유사한 형태의 오염물질농도 샘플링 기법개발이 필요하리라 판단된다.

토양 지하수 오염 정화시 발생하는 rebound, tailing 등과 같은 문제점들의 원인을 규명하기 위해서는 토양 및 지하수 내 미세환경의 물리화학적, 광물학적, 생물학적 특성 분석이 사용될 수 있다(Table 2). 첫째로 물리화학적 특성에는 pH, electrical conductivity(EC), oxidation reduction potential(ORP), dissolved oxygen(DO), cation exchange capacity(CEC), 양이온, 음이온, particle density, bulk density, porosity, specific surface area, 입도분석 등의 항목이 있다. 특히 투수계수, 공극률, 수분분포 등의 자료를 통하여 오염물질의 이동 경로 파악 및 오염원과의 물리적 연관성을 파악할 수 있을 것이다.

두 번째로 광물학적 특성에는 X-선 회절(x-ray diffraction) 분석과 주사전자현미경(scanning electron microscope), 투과전자현미경(transmission electron microscope)을 이용하여 철/망간 산화물 등 주요광물 및 미량광물의 동정, 정량 및 공간적인 분포를 조사한다. 또한 오염 미세환경 내 중금속 함량 및 상대적인 분포 분석을 위해 미세-X선 형광(μ -XRF) 분석이 이용되며 중금속의 존재 및 결합 형태를 파악하기 위해 extended x-ray absorption fine structure(EXAFS)와 x-ray absorption near edge structure(XANES) 분석기술 적용이 가능하다.

세 번째로 생물학적 특성 분석을 위하여 미생물 개체수 모니터링 기법과 미생물 종 및 군집 모니터링 기법이 필요하다. 미생물 개체수 모니터링 기법에는 총 개체수와 활동 미생물 개체수를 판별할 수 있는 기술 개발이 요구된다. 형광현미경을 이용한 직접계수법과 colony 계수, 최적함수법(MPN), FISH 등을 이용한 생균계수법을 이용할 수 있다. 미생물 군집 모니터링 기법에는 Terminal-Restriction Fragment Length Polymorphism(T-RFLP)과

Table 2. List of analyses and techniques to study properties of soil micro-environments

Parameters/techniques	Measurement	
pH	Acidity and alkalinity of soil and soil water	
Electrical Conductivity (EC)	Ability of soil water to carry electrical current	
Oxidation Reduction Potential (ORP)	Redox state in soil water	
Dissolved oxygen (DO)	Dissolved oxygen in soil water	
Cation Exchange Capacity (CEC)	Soil fertility; increase in cationic contaminant adsorption with high CEC	
Physicochemical	Organic matter	Living biomass of microorganisms, fresh and partially decomposed residues, and humus; a reservoir of nutrients and water in soil; microbial growth; contaminant sorption
	Particle density	Structure and texture of soil
	Particle size distribution (PSD)	Relative amount of particles present according to size; the reactivity of solids participating in chemical reactions
	Porosity	Pore space in soil; filled with air or water; contains and controls most of the soil functions
	Specific surface area (SSA)	Total surface area of a material per unit of mass, solid or bulk volume; controls on contaminant sorption
	Type and concentrations of contaminants	Nature and mobility of contaminants
	Mineralogical	X-ray diffraction (XRD)
Scanning Electron Microscopy (SEM)		Surface morphology of a material.
Transmission Electron Microscopy (TEM)		Internal composition of a material; morphology, crystallization, stress, or magnetic domains; higher resolution than SEM
Micro X-ray Florescence (μ -XRF)		Elemental distribution in micro-environments
Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)		Metal hydration/dehydration; Metal complexation in solution and to surfaces; Mineral identification and quantification
X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	Redox states of heavy metals and radionuclides	
Biological	Direct microscopic count	Total microbial cell numbers
	Most probable number (MPN)	Total microbial cell numbers
	Colony count	Living and viable microbial cell numbers
	Fluorescence In Situ Hybridization (FISH)	Detection and localization of the specific DNA sequences (or microorganisms)
	Quantitative Polymerase Chain Reaction (q-PCR)	Quantification of the number of the target genes; microbial activity
	Pyrosequencing	Microbial diversity and community structure
	Terminal restriction fragment length polymorphism (T-RFLP)	Fingerprinting microbial diversity and community structure
Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE)	Fingerprinting microbial community structure	

Denaturing Gradient Gel Electrophoresis(DGGE) 등이 있으며 미생물 종 변화 모니터링은 q-PCR, pyrosequencing 기법을 이용하여 조사할 수 있다.

4.2. 미세환경 내 오염물질 용출이동성 지표지수

미세환경의 샘플링, 분석 기법·기술과 함께 오염물질의 용출·이동성을 평가할 수 있는 지표 및 지수는 최적 오염정화기법 선정을 위해 필수적이다. 기존에 다양한 연구들을 통해 토양의 질과 건전성 평가를 위한 물리·화학·생물적 지표(indicator)들이 보고되어 왔다(Table 3). 그러나, 오염정화 관점에서 토양·지하수로부터 오염물질의 용출 및 이동성에 대한 연구는 부족하였고, 특히 미세

환경으로부터 유류오염물질과 중금속류의 용출이동성에 관한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 기존 지표들과 함께 미세환경 평가를 위한 새로운 지표를 개발할 필요가 있다. 예를 들어 토양경작시 사용하는 미생물 및 추출 용매의 종류 및 투입농도에 따른 미세토 영향 지표를 설정할 필요가 있으며 토양세척시 사용하는 산화제 종류 및 투입농도에 따른 미세토 영향 지표를 설정이 필요할 것으로 판단된다.

오염물질 용출지수(leaching index) 역시 미세환경에서 고려해야 할 중요한 부분이다. 오염물질은 미세환경 내 미세입자, 유기물, 미세공극과 상대적으로 강한 결합을 이루고 있기 때문에 정화과정시 정화지연 등의 문제를 야기할

Table 3. Physical, chemical, and biological indicators to evaluate soil quality

	Indicator	Function
Physical	Soil erosion	Top soil removal, soil organic matter resuction, and contribution to breakdown of soil structure ^{a)}
	Bulk density	Soil compaction ^{b)}
	Aggregate stability	Ability of soil aggregates to resist disintegration ^{b)}
	Texture	Retention and transport of water and chemicals ^{c)}
	Infiltration	Ability to allow water movement into soil profile ^{b)}
	Available Water Holding Capacity (AWHC)	Ability to retain waters ^{b)}
Chemical	Organic matter	Source of food/energy for microorganisms ^{b)}
	pH	Degree of soil acidity or alkalinity ^{b)}
	Electrical charge	Ability of soil water to carry electrical current ^{d)}
	Nutrients (nitrogen, phosphorus)	Soil fertility ^{b)}
	Heavy metals	Mobility of contaminants
Biological	Microbial biomass	Biological activity ^{b)}
	Soil respiration	Capacity of soil to support soil life ^{b)}
	Potentially mineralizable nitrogen	N recommendations for production ^{e)}

a) http://soils.usda.gov/sqi/publications/files/sq_two_1.pdf

b) Doran and Parkin, 1996.

c) Arshad and Martin, 2002.

d) Smith and Doran, 1996.

e) Sullivan, 2003.

수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 오염물질이 미세환경에서 어떠한 형태로 존재하는가와 존재하는 오염물질이 토양에서 지하수나 지표수로 어떻게 용출되어 이동하는지를 파악하여야 한다.

일반적으로 유류오염물질의 경우 용매(solvent)를 이용하여 토양에서 추출하는데, 유류오염물질은 비극성을 가지고 있기 때문에 비극성 용매로 추출을 진행하고 있다. 따라서 극성에 따라서 추출되는 양상을 살펴본다면 강우 등에 의하여 추출되는 부분과 정화 공정에서 용매로 추출되는 양을 상관관계로 표현할 수 있을 것으로 판단된다. 예를들어 증류수로 토양의 유류오염물질을 추출할 때와 헥산이나 메탄올로 추출할 경우 추출능 차이가 있으며 이것을 각 추출용매의 극성도와 관련하여 지수를 만들었을 경우 오염물질에 따른 추출정도와 함께 정화의 가능성도 파악될 수 있을 것이다. 이러한 지수는 토양 내 미세환경 함량에 따라 달라질 것으로 판단된다. 특히, 추출 방법 및 용매에 따라 토양에서 유류오염물질을 추출할 경우 미세 토 함량에 따른 추출 속도가 달라질 수 있을 것이다.

중금속의 경우 연속추출방법(sequential extraction procedure)으로 중금속의 추출 가능성을 판단해 왔다. 주로 이용되는 방법은 Tessier et al.(1979)이 제안한 5단계 연속추출방법과 유럽에서 개발한 BCR 연속추출방법(Rauret et al., 2000)이다. Tessier et al.(1979)은 토양

내 중금속을 다섯 개의 존재 형태로(exchangeable, carbonate, Fe and Mn oxides, organic matter, residual) 나누고 각 존재 형태의 중금속을 추출해낼 수 있는 시약을 사용한다. BCR 연속추출방법은 1단계에서는 exchangeable/acid-extractable 금속, 2단계에서는 산화물 형태의 금속, 그리고 마지막 단계에서는 유기물에 결합된 금속의 형태를 추출한다(Rauret et al., 2000). 이러한 기존의 연속추출방법들은 현장에서 활용하기에는 어렵기 때문에 중금속이 1) 쉽게 제거가능, 2) 제거가능, 3) 제거불가능 단계 등으로 단순화시켜 제시할 수 있는 추출방법의 고안이 필요하다. 이러한 방법들에 의해 토양 내 중금속 존재 형태를 알아야 될 뿐 아니라 토양 정화 과정에서 어떠한 형태가 추출되는지의 상관관계를 조사하여 지수화할 필요성이 있다. 또한 토양 내 미세환경의 비율과 중금속 존재 형태에 따른 중금속의 제거 효율성을 검토하여 보다 효과적인 정화방법을 개발하거나 선정하는데 있어서 고려되어야 할 것이다.

4.3. 미세환경 오염정화를 위한 최적오염정화기법 선정

미세환경이 정화에 미치는 영향에 대해 연구하기 위하여 입도에 의해 미세토를 분리하여 입도별 오염물질의 분포에 대해 다양한 연구와 개발이 진행되어 오고 있다. 기존의 정화방법에서는 일반적으로 산화제(예, KMnO_4 /

NaMnO₄, H₂O₂, Na₂S₂O₈, O₃)를 활용하여 오염물질을 제거해왔다(ESTCP, 1999; USEPA, 2001; Thiruvengkatachari et al., 2008). 그러나 이러한 산화제들을 현장에서 적용할 경우 금속이 재용해되거나 생물개체수가 줄어들 수 있으며 독성이 있는 부산물과 폭발성 증기(explosive vapor)가 만들어지는 등의 환경문제가 야기될 수 있다(Thiruvengkatachari et al., 2008). 또한 NaMnO₄의 경우 상대적으로 다른 산화제보다 가격이 비싸서 비경제적일 수 있다. 실제로 미국에서의 Superfund 사업에서 토양세척법으로 중금속으로 오염된 토양을 정화했을 때 비용적인 이유로 정화가 실패된 예도 있다(Dermont et al., 2008).

산화제 이외에 계면활성제(surfactant)를 활용하여 정화 효율을 높이고자 하는 시도도 있어왔다(Mulligan et al., 2001; Laha et al., 2009; Hernández-Espriú et al., 2013). 계면활성제는 액체에 용해되어 계면에 흡착하면 표면장력을 떨어뜨려서 토양에 결합되어 있는 오염물들을 분산시키는 효과를 준다. 실제로 계면활성제를 사용한 토양정화 실험에서 높은 유기오염물 제거효율이 보고되어 왔다(Mulligan et al., 2001; Hernández-Espriú et al., 2013). 그러나 토양정화에 이용되는 계면활성제는 생물분해가 가능해야 하며 사람과 다른 생물에 독성이 있는지를 먼저 고려해야 하는 단점이 있다.

원위치 flushing을 통한 오염물질의 추출기술은 토양의 수리전도도에 의해 크게 좌우되고, 1.0×10^{-3} cm/s 이상에서 효과적이라고 알려져 있다(Mulligan et al., 2001). 그러나, 점토가 많이 함유된 토양의 경우, 수리전도도가 대체적으로 1.0×10^{-3} cm/s 이하이기 때문에 원위치 flushing 추출 방법을 사용하기에 어려움이 있다. 실제로 미세토 함량이 높고 수리전도도가 낮은 지역에서는 추출효율이 감소하거나 정체되는 현상이 나타났으며, 이를 극복하기 위해 최근 오존가스와 공압파쇄를 이용한 지중파쇄기법을 이용하여 유류오염물질 추출을 향상한 사례가 보고되었다(Oh et al., 2012).

앞서 기술한 정화기술 이외에도 다양한 물리·화학·생물학적 처리 기술이 존재하나 특정 오염물질과 토양·지하수 미세환경과의 상관성을 고려한 정화기술 적용은 이루어지고 있지 않다. 따라서 미세환경과 오염물질 rebound 및 tailing과의 상관성 분석과 특성분석을 통해 기존기술의 변경 또는 신기술의 개발 및 적용이 가능할 것이며 단일기술의 적용 또는 복합기술의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 이러한 접근방법은 정화기간의 단축과 함께 정화 목표달성을 가능하게 할 것이며, 아울러 정화가 불가능한 부분을 판별하여 필요이상의 노력이 투입되

지 않도록 하는 기준을 제시할 수 있을 것이다.

5. 요 약

산업화의 영향으로 발생한 토양·지하수 내 중금속 및 유류 오염정화를 위해 다양한 시도가 이루어지고 있다. 그러나 미세토양이 상대적으로 많이 포함되어 있는 오염토양 정화시 오염물질의 rebound나 tailing 현상이 발생되어 정화기간이 장기화 되어왔다. 이러한 문제점은 미세토양과 미세공극이 존재하는 미세환경과 오염물질의 각각의 특성, 존재형태, 그리고 상호간의 다양한 반응 등으로부터 기인한다고 보고되었다. 따라서, 본 연구에서는 토양·지하수 미세환경과 오염정화 효율성과의 상관성에 대해 고찰하고 미세환경의 샘플링, 분석, 평가 기법을 소개 및 제안하며, 이를 활용한 오염정화효율 향상과 최적의 정화공법선정을 위한 정보를 제공하고자 하였다. 오염토양의 물리·화학·생물학적 특성 그리고 오염물질 종류 및 특성에 따른 정밀 평가를 통해 특정 정화공법 적용시 달성 가능한 정화기간과 정화수준을 예상할 수 있을 것이다. 따라서, 미세환경의 정밀 분석, 평가 기술을 바탕으로 정화기술의 효율성과 타당성 검토가 가능할 것으로 판단되며 오염된 토양·지하수 복원을 위한 최적의 정화공법을 선정하는 기초자료로써 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(2013000540005)”으로 지원받은 과제입니다.

참 고 문 헌

- Abumaizar, R.J. and Edward, H.S., 1999, Heavy metal contaminants removal by soil washing, *J. Hazard. Mater.*, **70**, 71-86.
- Abdel-Moghny, Th., Mohamed, R.S.A., El-Sayed, E., Aly, S.M., and Snousy, M.G., 2012, Effect of soil texture on remediation of hydrocarbons-contaminated soil at El-Minia district, upper Egypt, *ISRN Chem. ENG*, **2012**, 1-13.
- Arshad, M.A. and Martin, S., 2002, Identifying critical limits for soil quality indicators in agro-ecosystems, *Agr. Ecosyst. Environ.*, **88**, 153-160.
- Baek, K., Kim, D.-H., Seo, C.-I., Yang, J.-S., and Lee, J.-Y., 2007, Remediation of Pb-contaminated soil by soil washing using hydrochloric acid, *J. Soil Groundw. Environ.*, **12**(3), 17-22.
- Blott, S.J. and Pye, K., 2012, Particle size scales and classifica-

- tion of sediment types based on particle size distributions: Review and recommended procedures, *Sedimentology*, **59**, 2071-2096.
- Boyd, S.A., Sheng, G., Teppen, B.J., and Johnson, C.T., 2001, Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4227-4324.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.E., and Rao, P.S.C., 1991, Nonequilibrium sorption of organic chemicals-elucidation of rate-limiting processes, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 134-142.
- Busch-Harris, J., Sublette, K., Roberts, K.P., Landrum, C., Peacock, A.D., Davis, G., Ogles, D., Holmes, W.E., Harris, D., Ota, C., Yang, X., and Kolhatkar, A., 2008, Bio-Traps Coupled with Molecular Biological Methods and Stable Isotope Probing Demonstrate the In Situ Biodegradation Potential of MTBE and TBA in Gasoline-Contaminated Aquifers, *Ground Water Monit. R.*, **28**(4), 1745-6592.
- Chen, W.-R. and Huang, C.-H., 2012, Surface adsorption of organoarsenic roxarsone and arsenilic acid on iron and aluminum oxides, *J. Hazard. Mater.*, **227-228**, 378-385.
- Choi, J., 2006, Laboratory study on the removal of heavy metals using apatite for stabilization of tailings at the Ulsan abandoned iron mine, *J. Soil Groundw. Environ.*, **11**(4), 1-9.
- Clapp, R.B. and Hornberger, G.M., 1978, Empirical equations for some soil hydraulic properties, *Water Resour. Res.*, **14**, 601-604.
- Cline, S.R. and Reed, B.R., 1995, Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques, *J. Environ. Eng.*, **121**, 700-705.
- Cho, C.-H. and Sung, K.-J., 2013, The characteristics of shallow groundwater in petroleum contaminated site and the assessment of efficiency of biopile by off-gas analysis, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**(2), 36-44.
- Corwin, D.L. and Lesch, S.M., 2003, Application of soil electrical conductivity to precision agriculture: Theory, principles, and guidelines, *Agron. J.*, **95**(3), 455-471.
- Davison, W. and Zhang, H., 1994, In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels, *Nature*, **367**, 546-548.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lefleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.
- Doran, J.W. and T.B. Parkin., 1996, Quantitative indicators of soil quality: a minimum data set. In J.W. Doran and A.J. Jones, eds. *Methods for Assessing Soil Quality*. SSSA, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), 1999, Technology Status Review In Situ Oxidation, USA.
- Fitz, W.J., Wenzel, W.W., Zhang, H., Nurmi, J., Klensperger, G., Stipek, K., Ficherova, Z., Schweiger, P., Ma, L.O., and Stinger, G.J., 2003, Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring techniques for its use in phytoextraction, *Env. Sci. Technol.*, **37**, 5008-5014.
- Giergiczny, Z. and Krol, A., 2008, Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites, *J. Hazard. Mater.*, **160**, 247-255.
- Han, S.-J. and Kim, S.-S., 2001, The characteristics of pH variations and lead transport during electrokinetic remediation of soil contaminated by heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **6**(4), 13-23.
- Hansen, H.K., Rojo, A., and Ottosen, L.M., 2005, Electrolytic remediation of copper mine tailings, *J. Hazard. Mater.*, **117**, 179-183.
- Hatzinger, P.B. and Alexander, M., 1995, Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 537-545.
- Hernandez-Espri, A., Sanchez-Len, E., Martinez-Santos, P., and Torres, L.G., 2013, Remediation of a diesel-contaminated soil from a pipeline accidental spill: enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants, *J. Soil. Sediment.*, **13**, 152-165.
- Hong, S.H., Lee, S.M., and Lee, E.Y., 2011, Bioremediation efficiency in oil contaminated soil using microbial agents, *Korean J. Microbiol. Biotechnol.*, **39**(3), 301-307.
- Hwang, J.-S. and Choi, S.-I., and Han, S.-G., 2005, Sequential washing techniques for arsenic-contaminated soils near the abandoned iron-mine, *J. Soil Groundw. Environ.*, **10**(1), 58-64.
- ISO 14688, 2002, Geotechnical Investigation and Testing-Identification and Classification of Soil. Part 1: Identification and Description. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 17313, 2004, Soil quality-Determination of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter. International Organization for Standardization, Geneva.
- Jeong, Y., Fan, M., Singh, S., Chuang, C.-L., Saha, B., and Hans van Leeuwen, J., 2007, Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents, *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 1030-1039.
- Kim, N., Kim, I., Choi, A., and Lee, M., 2006, Study on the contamination of in-situ chemical oxidation method by using hydrogen peroxide with the air-sparging method for diesel contaminated soil and groundwater, *J. Soil Groundw. Environ.*, **11**(6), 8-17.
- Ko, I., Lee, C.-H., Lee, K.-P., and Kim, K.-W., 2004, Remediation

- tion of soils contaminated with arsenic and heavy metals by soil washing, *J. Soil Groundw. Environ.*, **9**(4), 52-61.
- Ko, S.-J., Yun, J.-H., Song, Y.-C., Kim, D.-G., and Chung, H.-S., 2005, A study on removal of heavy metal from contaminated sediment via bioleaching, *Proceeding of Korean Society of Marine Environment and Safety Spring Meeting*, p. 119-122.
- Korean Society of Soil and Groundwater Environment, 2003, *Soil Environmental Engineering*, Hyang Moon Co. Seoul, 394 p.
- Laha, S., Tansel, B., and Ussawarujikulchai, A., 2009, Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review, *J. Environ. Manage.*, **90**, 95-100.
- Lee, H.-H., Baek, K., and Yang, J.-W., 2003, A new circulation method for electrokinetic remediation of soil contaminated with lead, *J. Soil Groundw. Environ.*, **8**(1), 9-16.
- Lee, J.-Y., Kim, Y.-S., Kwon, Y.-H., Kong, S.-H., Park, S.-Y., Lee, C.-H., and Sung, H.-R., 2004, A study of heavy metal contaminated soil remediation with a EDTA and boric acid composite(I): Pb, *J. Soil Groundw. Environ.*, **9**(4), 1-7.
- Lee, S.-H., Kim, E.-Y., Seo, S.-K., Kim, G.-B., Kim, J.-H., and Lee, J.K., 2008, Remediation of heavy metal contamination in OBOD site with soil washing: Selection of extractants, *J. Soil Groundw. Environ.*, **13**(2), 44-53.
- Li, Z., Yu, J.W., and Neretnieks, L., 1997, Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(II) from sand by electromigration, *J. Hazard. Mater.*, **55**, 295-304.
- Louchart, X. and Voltz, M., 2007, Aging effect on the availability of herbicides to runoff transfer, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1137-1144.
- Malviya, R. and Chaudhary, R., 2004, Study of treatment effectiveness of solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals, *J. Mater. Cyc.*, **6**, 147-153.
- Mitsunobu, S., Shiraishi, F., Makita, H., Orcutt, B.N., Kikuchi, S., Jorgensen, B.B., and Takahashi, Y., 2012, Bacteriogenic Fe(III) (Oxyhydr)oxides characterized by synchrotron micropobe coupled with spatially resolved phylogenetic analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3304-3311.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng. Geol.*, **60**, 371-380.
- Murdoch, C., Kelly, M., Chang, L.-Y., Davison, W., and Zhang, H., 2001, DGT as an in situ tool for measuring radio-caesium in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4530-4535.
- Nam, Y.H., Park, I.S., and Park, J.W., 2009, A study on remediation of petroleum-contaminated soil using chemical oxidation, Korean Geo-Environment Society, Proceedings of the autumn annual meeting, 405-413.
- Oh, S., Oh, C., Kim, K., Seok S., Kim, C., Lim, J., Ryu J., and Chang, Y., 2012, Evaluation of Remediation Efficiency of In-Situ Chemical Oxidation Technology Applying Micro Bubble Ozone Oxidizer Coupled with Pneumatic Fracturing Equipment, *J. Soil Groundw. Environ.*, **17**(4), 44-50
- Park, S.W., Lee, J.Y., Kwon, T.S., Kim, K.J., Chung, K.Y., and Baek K.T., 2009, Feasibility study on the remediation of Zn-contaminated railroad soil using various ashing agents, *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**(1), 78-82.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davison, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Hala, M., Muntau, H., and Quevauviller, Ph., 2000, Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metals contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *J. Environ. Monit.*, **2**, 228-233.
- Seo, S.-K., Lee, S.-H., Son, J.-H., and Chang, Y.-Y., 2008, Application of a full scale soil washing process for the remediation of contaminated soil around an abandoned mine, *J. Soil Groundw. Environ.*, **13**(2), 70-75.
- Smith, J.L. and Doran, J.W., 1996, Measurement and use of pH and electrical conductivity for soil quality analysis. In Methods for assessing soil quality, *Soil Science Society of America Special Publication* **49**, 169-182.
- Sullivan, D.M., 2003, Mineralizable nitrogen in soil: Methods and interpretations. Western Nutrient Management Conference. **5**, 28
- Teasdale, P.R., Hayward, S., and Davison, W., 1999, In situ, high resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin-films with computer-imaging densitometry, *Anal. Chem.*, **71**, 2186-2191.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Thiruvengkatchari, R., Vigneswaran, S., and Naidu, R., 2008, Permeable reactive barrier for groundwater remediation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 145-156.
- USEPA, 2001, A Citizen's Guide to Chemical Oxidation, EPA 542-F-01-013, April 2001, Washington, DC.
- Wang, M., Wu1, S., and Kuol, C., 2007, Modeling for the rebound of contaminant concentrations insubsurface gaseous phase during intermittent soil vapor extraction operation, *J. Environ. Eng. Manage.*, **17**(1), 11-19
- Watts, R.J., 1997, Hazardous wastes, John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, 764 p.
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., and Tych, W., 1995, In situ

high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **59**(20), 4182-4192.

Zhao, Q., Li, P., Stagnitti, F., Ye, J., Dong, D., Zhang, Y., and Li, P., 2009, Effects of aging and freeze-thawing on extractability of pyrene in soil, *Chemosphere*, **76**, 447-452.