



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

동전기 복원방법을 이용한 토양 중의
styrene 정화



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

朴 聖 恩

工學碩士 學位論文

동전기 복원방법을 이용한 토양 중의
styrene 정화

指導教授 朴 清 吉

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2007年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

朴 聖 恩

朴聖恩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006 年 12月 日



主 審 工學博士 金 一 奎 

委 員 工學博士 李 錫 謨 

委 員 理學博士 朴 清 吉 

목 차

I. 서 론	1
II. 문헌연구	6
1. Styrene의 개요	6
1.1 일반성상	6
1.2 물리화학적 특성	7
1.3 토양 및 수질기준	7
2. 토양의 정의	9
3. 토양오염	9
3.1 토양오염의 정의	9
3.2 토양오염물질	10
3.3 국내·외 토양오염	11
4. 동전기 정화기술의 이해	14
4.1 토양 내 동전기 현상	14
4.1.1 전기삼투(electroosmosis)	15
4.1.2 전기영동(electrophoresis)	15
4.1.3 전기이동(electromigration)	16
4.2 동전기 정화작용	17
4.2.1 전기분해(electrolysis)	17
4.2.2 오염물질의 이동	18
III. 재료 및 방법	20
1. 분석방법	20
1.1 시약 및 분석기기	20
1.2 시료의 전처리	20
1.3 분석방법	21
2. 실험방법	22
2.1 실험재료	22
2.2 실험장치	22
2.3 실험조건	23

IV. 결과 및 고찰	25
1. 온도와 pH	25
1.1 온도	25
1.2 pH	27
2. 전압경사	29
3. 전류변화	31
4. 삼투유량	33
5. Styrene 제거효율	35
V. 결 론	39
감사의 글	40
참고문헌	41

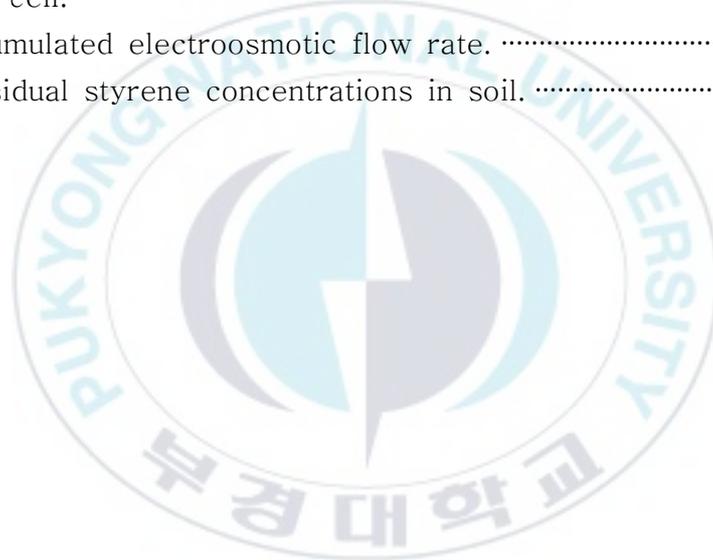


List of Tables

Table 1. Physicochemical properties[Conversion factor in air: 1ppm = 4.2mg/m ³]	7
Table 2. Netherlands intervention values(Keuzenkamp <i>et al.</i> , 1993)	8
Table 3. Domestic regulation of soil contamination(mg/kg)	10
Table 4. Recent episodes of soil pollutions in Korea	11
Table 5. Presumptive number and area of domestic soil pollution works	13
Table 6. Classification of electrokinetic(EK) phenomena in soil (Jeong <i>et al.</i> , 1995)	14
Table 7. GC-FID instrument conditions for styrene analysis	21
Table 8. Experimental Conditions for electrokinetic remediation	24
Table 9. Temperature changes in electrokinetic remediation test cell	25
Table 10. pH changes in electrokinetic remediation test cell	28
Table 11. Electrical potential conditions(V) changes in electrokinetic remediation test cell	30
Table 12. Current Conditions(mA) changes in electrokinetic remediation test cell	32
Table 13. Accumulated electroosmotic flow rate	34
Table 14. Residual styrene concentrations in soil	35
Table 15. Removal efficiency of styrene in soil	36

List of Figures

Fig. 1. Chemical formula of styrene.	6
Fig. 2. Exposure pathway of pollutions to human body(Kim, 2005).	9
Fig. 3. EK phenomena in soil(Jeong <i>et al.</i> , 1995).	16
Fig. 4. Schematic diagram of electrokinetic remediation test cell.	23
Fig. 5. Temperature changes in electrokinetic remediation tes cell.	26
Fig. 6. pH changes in electrokinetic remediation test cell.	29
Fig. 7. Electrical potential conditions(V) changes in electrokinetic remediation test cell.	31
Fig. 8. Current conditions(mA) changes in electrokinetic remediation test cell.	33
Fig. 9. Accumulated electroosmotic flow rate.	34
Fig. 10. Residual styrene concentrations in soil.	36



Electrokinetic Remediation of Soil Contamination with Styrene

Sung-Eun Park

*Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

In this study, we intended to improve the petroleum hydrocarbons' treatment/removal techniques with the introduction of electrokinetic bioremediation method. We selected the styrene as the treatment target material among the petroleum hydrocarbons, and focused on this material in this study.

The hydrogen peroxide aided electrokinetic-fenton electrokinetic-fenton process was tested. Soils contaminated by styrene are treated by electrokinetic-fenton process, and then we survey the applicability, removal efficiency of the process.

The treatment process for contaminated soils must be developed to the low-cost and high-performance techniques. Especially, petroleum industries or facilities are usually continuously running all the year round, the treatment processes for these cases avoid Ex-situ remediation process, which is commonly associated with temporary shut down of the facilities. We consider the introduction of electrokinetic Fenton method(In-situ) as the alternatives and this type of treatment techniques could solve the problem(s) of conventional processes not disturbing the industrial activities or facilities' working.

I. 서론

최근 우리나라에서 토양오염에 대한 관심이 높아지고 있으며, 방송매체와 환경단체에서도 계속되는 지면과 시간을 할애하고 있는 실정이다. 이에 따라 오염토양에 대한 조사와 처리문제에 대한 관심도 높아지고 있다.

이러한 오염된 토양 중 석유계 유기화합물질은 정유회사 및 화학공장으로 부터 유류 및 유해화합물의 유출은 탱크 및 연결관의 부식, 지각변동 그리고 불량한 밀봉 등의 원인에 의해 유발될 수 있는데, 우리나라의 지하저장 탱크 수(554,461 개, 1996년)를 감안해 볼 때 유류누출로 인한 토양오염은 심각할 것으로 예상된다. 특히 주유소의 경우에는 주민 거주 지역에 가깝게 위치하므로 유류 누출로 인한 건강상의 위해가 초래될 수도 있으며, 이러한 유출로 토양 및 지하수의 오염이 가속화되고 있는 실정이다. 우리나라 마찬가지로 세계는 지금 유해물질로 오염된 토양을 정화하기 위해 천문학적 복원 비용이 소비되고 있다.

과거의 오염된 토양의 처리는 토양복원이라기 보다는 일반적인 쓰레기 처리와 유사하였다. 그러한 방법들에 대한 예를 들면, 'dig and dump(채굴하여 버리는 것)'은 'dig and incinerate(채굴하여 태우는 것)'이나 'dig and wash(채굴하여 세척하는 것)' 등 초기의 처리방법이다. 그러나 점차로 초점이 바뀌면서, 이러한 방법들은 수단도 아니고 처리도 아닌, 그 이하가 되었다

(Lageman *et al.*, 2005).

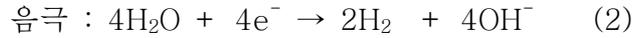
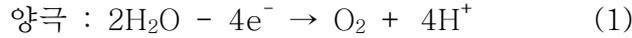
국내에서 가장 일반적으로 사용되는 물리학적 처리법의 하나인 토영증기추출법(soil vacuum extraction)은 휘발성 유기탄소화합물에 대해서 좋은 제거 효과를 얻을 수 있으나 긴사슬 알칸(long chain alkanes) 혹은 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons)와 같은 준휘발성 및 비휘발성 오염물에 대해서는 적합하지 않으면 저투수성 토양에서는 낮은 통기성 때문에 이용하지 못한다(Grasso *et al.*, 2001; Li & Chen 2002; Yang *et al.* 2001).

화학적산화법(chemical oxidation)의 경우 높은 농도의 오염물질을 짧은 기간 내에 제거가 가능하지만 이 또한 저투수성 토양에서는 산화제의 투입 제한과 오염물과의 접촉 편중 문제로 인해 적용이 어려운 경우가 많으며 만일 오염물질 외에 자연적으로 존재하는 유기물이 많은 경우 산화제가 과다 사용된다(Dercova *et al.*, 1999; Watts & Dilly 1996; Kawahara & Davils,

1995). 이때 산화제의 사용은 식물의 생장에 유용한 부식성 유기물질의 분해와 함께 토양 내 박테리아를 사멸시키므로 토양의 생활성도가 파괴되는 단점이 있다.

비교적 최근에 개발된 동전기 복원(electrokinetic(EK) remediation)기술은 저투수성 토양에서 이온물질(중금속, 인산염, 질산염), 방사성원소, 유기오염물과 같은 다양한 오염물에 대해서 뛰어난 추출능력을 가지고 있다. 이 기술은 목표물질의 이동, 추출, 분리에 대해 전류공급에 따른 전기전도현상을 이용한다. 토양 내에 직류전기를 사용하여 토양으로부터 오염물질을 추출하는 것이다. 토양 내에 설치된 전극에 직류전기가 가해지면 다음과 같은 동전기 현상이 발생하여 흙/물-전해질 시스템(soil water-electrolyte system)이 물리·화학·수리학적으로 변화되어 오염물질이 전기삼투(electroosmosis), 전기영동(electrophoresis), 전기이동(electromigration)과 같은 동전기 현상에 의하여 이동, 제거된다. 전기삼투는 토양표면의 확산이중층에 존재하는 높은 농도의 양이온이 전기이동에 의해 음극으로 이동하면서 생겨난 운동량이 주위의 공극수를 끌고 가면서 형성되는 물의 흐름을 말한다. 전기삼투는 미세입자퇴적층에서 균일한 유체 및 물질의 이동을 일으키는데 효과적이며 유량은 공극률과 제타포텐셜(Zeta potential)에 좌우된다. 전기영동이란 미생물, 콜로이드, 미세토양과 같이 전하를 띤 입자의 전기적 이동을 의미하며 입자표면의 전하 밀도에 따라 이동속도가 달라진다. 전기이동은 이온이 반대 극성의 전극으로 이동되는 것을 말하는데 일반적으로 중금속, 질산염, 인산염과 같은 이온성 오염물이 이와 같은 이동수단에 의해 제거된다. 따라서 동전기 정화기술을 기존의 복원기술과 결합하여 적용한다면 비균질성 혹은 저투수성 토양에서도 정화 효율을 증가시킬 수 있다(Pamukcu *et al.*, 1997; Li *et al.*, 1997; Acar & Alshawabkeh 1997; Saichek & Reddy 2003).

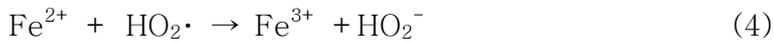
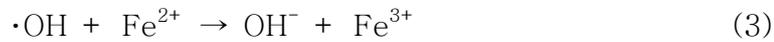
이상과 같은 동전기현상은 다음과 같은 메카니즘을 통하여 토양 내의 오염물질이 이동, 제거된다. 포화된 토양 내에 전극을 삽입하고 직류전류를 가하면 전극 바로 주위에서 물이 이온화 되어 전기분해 반응이 생긴다. 따라서 아래에 서술된 전기분해반응식과 양극에서는 물의 산화가 일어나고 음극에서는 물의 환원이 일어난다. 따라서 Eq. (1)과 같이 양극에서 전자들은 물 분자로부터 떨어지고, 산소는 방출되고 수소이온이 음극 쪽으로 전해질을 통해 이동하고, 그 사이 Eq. (2)와 같이 물 분자들에게 전자를 주는 음극은 수산기를 만들고 수소가스를 방출한다.



토양, 슬러리, 콘크리트와 켈에서 전해질의 혼합의 방해로 인해 양극 주위는 산성화되고, 음극 주위는 알칼리성이 된다. 이것이 토양 내 공정에서 중요한 영향으로 작용한 것이다. 시간이 지나면서 양극에서 생성된 수소이온은 토양을 통과하여 음극으로 진행하게 된다. 이러한 진행은 '전기삼투흐름에 의한 간극수 이류(advection)', '외적으로 제공 또는 내적으로 생성된 '수리포텐셜차에 의한 간극수 이류', '농도경사에 의한 확산(diffusion)', '전기경사에 의한 이온 이동(migration)'과 같은 이동메카니즘(transport mechanism)에 의하여 이루어지며, 이러한 이동메카니즘을 자세히 살펴보면, 자세히 살펴보면 아래와 같다. OH⁻의 생성에 의해 음극에 발달된 염기전선은 확산과 이동이온에 의하여 초기에 양극으로 진행하게 된다. 토양 내 금속이온은 토양입자표면의 이온교환장소에서 수소이온과 빠르게 교환된다. 토양 내 음이온물질은 토양입자표면의 이온교환장소에 수산기이온과 교환된다. 그러나 양극으로 향하는 이러한 OH⁻의 진행은 양극에서 음극으로 진행하는 '전기삼투흐름'과 'H⁺의 이온이동성보다 1.76배 작은 OH⁻의 이동성 때문에 음극으로 향하는 H⁺전선보다 훨씬 느리게 된다. 따라서 결과적으로 H⁺산전선이 우세하게 되어 시료 내의 화학작용을 지배하게 된다.

이러한 현상에 의하여 토양 내의 pH값이 감소하게 되는데 감소정도는 양극에서 생성된 산의 양에 따라 그리고 점토의 완충능력(buffering capacity)에 따라 달라진다. Yeung 등(1993)은 여러 종류의 점토에 대한 완충능력을 관찰한 결과 양이온교환능력(CEC : cation exchange capacity)과 유기물질 함량이 지반의 pH변화에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 제시하였다(정, 1995).

동전기 단일 공정만으로 토양오염물질을 정화할 경우 오염물질의 정화효율이 떨어지므로, 과산화수소를 전해질에 사용한 동전기 공정의 경우 과산화수소를 토양 내로 이동시켜 그 산화력을 이용해 유류오염물을 분해하는 동전기-펜톤 공정은 2가 철과 과산화수소수의 반응을 통하여 산화력이 매우 강한 OH 라디칼을 발생시키는 펜톤 공정과 과산화수소 및 오염물의 이동을 일으키는 동전기 공정과의 결합을 통하여 높은 제거율을 기대할 수 있다(Yang *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2001). 펜톤 공정에 의한 토양으로부터 유류오염물의 제거는 다음과 같은 메커니즘에 의해 일어나게 된다.



이와 같은 연쇄적인 반응을 통하여 생성된 OH 라디칼은 강력한 산화제이기 때문에 대부분의 유류오염물질들과 빠르게 반응하여 직접적인 산화분해를 일으키게 된다(Watts and Dilly, 1996; Teel *et al.*, 2001). 이 외에도 위의 반응을 통하여 HO₂ 라디칼이 생성되지만, OH 라디칼에 비하여 반응성이 매우 작다고 알려져 있다. 동전기-펜톤 공정은 반응산물로 물과 이산화탄소 외에 독성이 없는 물질을 생산한다는 점에서 기존 기술에 비해 환경친화적이라 할 수 있으며, OH 라디칼의 강력한 산화분해와 전기/화학적인 이동성 향상에 의하여 비교적 짧은 시간 내에 오염지역을 처리할 수 있는 경제적인 공정이다. 또한 물질의 이동이 어려운 저투수성 토양에서도 공정 적용이 가능하며, 원위치 공정으로 운전이 간편하여 비용 또한 절감할 수 있다는 장점이 있다(양, 2004).

본 연구에서는 동전기 정화기술을 이해하고 동전기 공정을 이용한 Styrene 오염토양 정화 가능성을 확인하기 위하여, 오염토양 내에서 전기삼투흐름에 의한 과산화수소의 이동과 styrene 산화분해 반응을 이용해서 오염토양을 처리하고자 하였다. 전류량과 과산화수소의 농도를 조절하여 연속적인 과산화수소의 공급을 통해 styrene을 분해하여 처리 하고자한다.

오염된 토양을 복원하기 위해 사용되는 고비용을 줄이기 위해, 토양 복원 기술은 오염된 토양을 복원 하는데 사용되는 비용을 줄이면서도 처리효율을 높이는 방향으로 토양 복원 기술 발전을 이루어 가야 할 것이다. 특히 석유화학산업시설과 같은 가동을 중단하거나 시설물을 이전하고 설치하는 비용이 높은 설비산업의 경우 오염토양을 처리하기 위해 *ex-suit*(외부위치) 복원 방법은 높은 복원비용이 발생한다. 이러한 경우 *in-suit*(원위치) 복원방법을 사용해야 하는데, 동전기 복원 방법은 이러한 문제를 해결할 수 있는 *in-suit* 복원 방법으로 오염된 토양의 정화비용을 줄일 수 있는 방법이다.

II. 문헌연구

1. Styrene의 개요

1.1 일반성상

스티렌(Styrene)의 일반성상의 분류에서 CAS no. 100-42-5, 분자식은 C_8H_8 이고, 물리화학적 특성들은 아래와 같다(WHO, 1996).

국제순수·응용화학연합(International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC))의 스티렌은 Phenyletherne으로 명명한다. 또한 Vinylbenzene, Ethenylbenzene, Styrol, 그리고 Styrolene, Cinnamol로 알려져 있다.

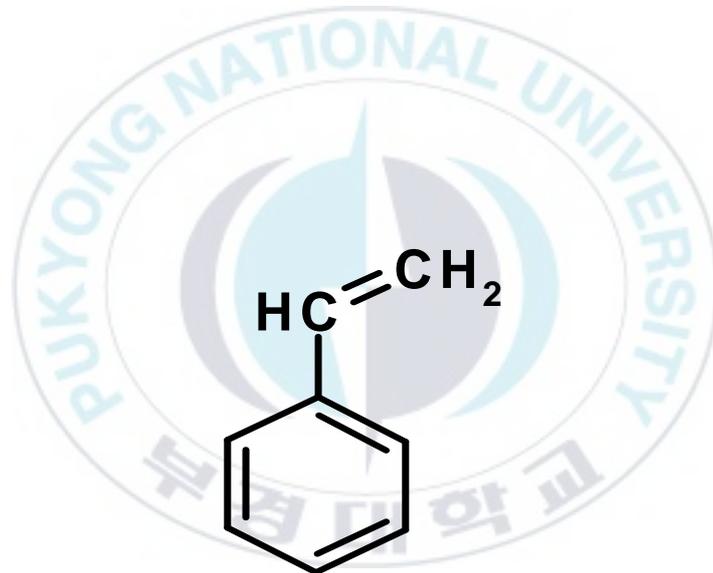


Fig. 1. Chemical formula of styrene.

1.2 물리화학적 특성

Table 1에서 물리화학적 특성들을 나타내고 있다.

Table 1. Physicochemical properties[Conversion factor in air: 1ppm = 4.2mg/m³].

Property	Value
Physical state	Colourless, viscous liquid
Melting point	-30.6℃
Boiling point	145℃
Vapour pressure	0.6kPa at 20℃
Density	0.91g/cm ³ at 20℃
Water solubility	300mg/litre at 20℃
Log octanol-water partition coefficient	2.95

(IARC, 1979; USEPA, 1988; WHO, 1983.)

동물실험에서 급성노출의 경우 Styrene은 낮은 독성 특성을 가진다. 래트에서, 구강LD50은 5~8g/체중kg이며 4시간과 6시간의 LC50은 대기 중에서 각각 11과 19g/m³이다(Van Apeldoorn ME *et al.*, 1985). 치사 구강복용량에서, 래트는 죽기 전에 혼수상태가 되었다. 검시로 인해 간의 변화와 우발적인 신장변화를 알게 되었다(Van Apeldoorn ME *et al.*, 1985).

물속의 styrene함유물은 광이온화 검출기로 Purge&trap GC에 의해 검출되어지며, 0.05-1500µg/l의 범위에 대해 적용할 수 있다. 형태측정에는 질량분광기(검출한계 0.3µg/l)에 의해 수행된다(USEPA, 1988; USEPA, 1985).

1.3 토양 및 수질기준

우리나라에는 토양과 수질에서 styrene를 토양오염물질로 별도 규제를 하지 않고 있으며, 환경부에서 WHO(기준 20µl/L)와 미국(기준 100µl/L)과 비교하여 먹는 물 관리에서 감시항목으로 1년 마다 검사하고 있다(환경부, 2001). 국제병물협회(0.1 mg/L), 미국FDA(0.1 mg/L)에서 먹는 샘물 항목으로 수질기준을 정하고 있다(국립환경과학원, 2006).

네델란드의 경우 A-B-C List(Dutch List)를 사용(Table 2)하여 기준을 정하고 A-기준(target values)과 현재의 C-기준은 참고자료로 포함되어 있다 (Keuzenkamp *et al.*, 1993).

Table 2. Netherlands intervention values(Keuzenkamp *et al.*, 1993)

Category	Soil(mg/kg)			Ground water(μ l/L)		
	New C-Value	A-Value	Present C-Value	New C-Value	A-Value	Present C-Value
Styrene	100	0.1	50	300	0.5	60

A Value : clean, B Value : need inspection, C Value : need remediation

2. 토양의 정의

토양은 생물체가 거주하는 지각의 일부로써 그 기능은 생태계를 보존하거나 인간에 의하여 이용되는 곳을 말하며 따라서 토양이라는 말에는 천연 토양은 물론이고 자연적 혹은 인공적으로 파놓은 물질까지도 포함해서 이해하여야 한다. 토양에 존재하는 유기물질로는 식물조직에서부터 오랜 기간 안정화되어있는 부식물질까지 매우 다양하며 토양입자 표면에 결합되어 토양표면의 특성을 좌우하게 된다. 또한 오염물질복원, 토양생물성 보호, 홍수방지, 수원함양, 수질복원, 토사붕괴방지, 침식방지, 지반침하방지, 지표온도 및 습도 변화의 원화, 식생보호 등과 같은 다양한 환경적 기능을 수행한다.

토양을 이루는 무기물질로는 암석이 햇빛, 비, 바람 및 하천수에 의해 풍화 및 침식된 것이 있으며 커다란 돌덩이에서 모래 및 입자직경 0.2μ m이하의 미립자의 점토에까지 형태가 변화한다(한국지하수토양환경학회, 2001).

3. 토양오염

3.1 토양오염의 정의

토양오염이란 지하에 침투한 오염 물질이 지질을 오염시키는 현상으로, 토양은 물론 지하수나 지하공기 및 지질 중에 존재하는 모든 것이 대상이 된다. 토양은 유동성이 거의 없는 것이 수질 그리고 대기와 다른 점이며 따라서 오염물질은 토양 공극내의 토양수나 토양공기에 의하지 않고는 거의 움직일 수가 없다. 그 결과 폐기물 등과 같은 오염물질이 토양 내에 묻히게 되면 쉽게 드러나지 않고 마치 청정한 환경인 것 같이 보이게 된다. Fig. 1은 오염원이 인체에 노출되는 경로를 보여주고 있다. 환경오염은 하나의 매체에만 그 영향이 국한되지 않으며 토양의 경우에는 대기와 수질에 존재하는 오염물질이 각각 강우 및 투수에 의해 유입될 수도 있다. 토양이 일단 유해물질에 의해 오염되면 생물존재기반으로서의 본래 기능이 훼손되고, 물질의 이동성이 나빠 장기간에 걸쳐 작물오염 및 지하수 등의 수환경 오염을 유발시켜 생태계는 물론 사람의 건강 및 생활환경에 여러 가지 악영향을 끼치게 된다.

또한 한번 오염된 토양은 그 특성상 자정작용이 어렵고 복원에 많은 시간과 비용이 수반된다는 점이다. 토양오염은 대거나 수질오염과는 달리 축적성이 있는 오염현상이기 때문에 복원 의무에 대해서 과거까지 소급하지 않으면 안 되는 특성을 갖고 있다.

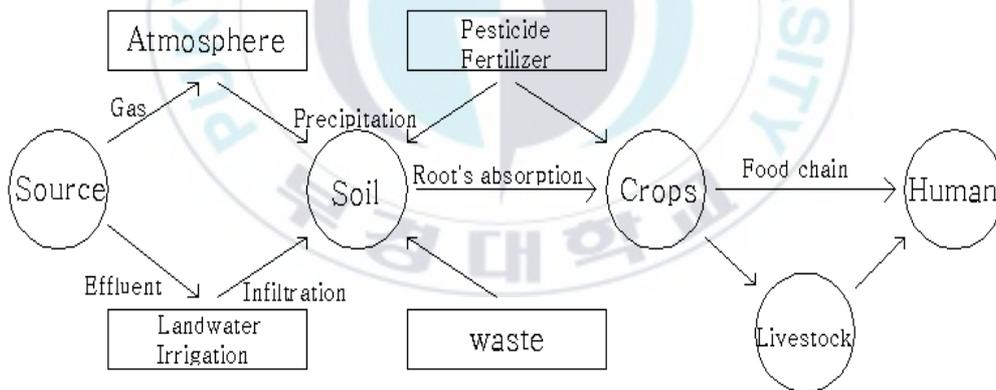


Fig. 2. Exposure pathway of pollutions to human body(Kim, 2005).

3.2 토양오염물질

우리나라의 토양오염물질에 대한 것은 토양환경보전법에서 토양오염물질과 그 기준을 선정하여 일정기준을 초과한 오염토양에 대하여는 그 개선대책을 추진토록 규정하고 있다. 토양환경보전법 시행규칙 제1조의5(토양오염우려기

준) 법 제4조의2의 규정에 의한 토양오염우려기준 별표 3(개정 2005.6.30)과, 제20조(토양오염대책기준) 법 제16조의 규정에 의한 토양오염대책기준은 별표 7(개정 2005.6.30)에서 토양오염물질을 카드뮴, 구리 등 중금속 오염물질을 포함한 총 17개 항목으로 규정하고 있다(Table 3).

Table 3. Domestic regulation of soil contamination(mg/kg)

Category	Warning		Emergency	
	"가" area	"나" area	"가" area	"나" area
Cd	1.5	12	4	30
Cu	50	200	125	500
As	6	20	15	50
Hg	4	16	10	40
Pb	100	400	300	1,000
Cr ⁺⁶	4	12	10	30
Zn(zinc)	300	800	700	2,000
Ni	40	160	100	400
F	400	800	800	2,000
Organic phosphate	10	30	-	-
PCBs	-	12	-	30
CN	2	120	5	300
Phenols	4	20	10	50
Oils(crud oil only)				
BTEX	-	80	-	200
TPH	500	2,000	1,200	5,000
TCE	8	40	20	100
PCE	4	24	10	60

※ Note 1. "가" area : farmland, pasture, forest, school, river, athletic park (tree or grass covered), amusement park, religious or private area

2. "나" area : factory, road, railroad etc.

토양오염의 기준항목은 토양오염물질인 17개 항목에 대하여 '가', '나'지역으로 토양의 용도를 구분하고 각각에 대하여 오염정도에 따라 토양오염우려기준과 토양오염대책기준으로 구분하였다. 오염의 정도가 사람의 건강과 동·식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있어 토지의 이용중지, 시설의 설치금지 등 규제조치가 필요한 정도의 오염상태를 토양오염대책기준으로 설정하고, 대책

기준의 약 40%정도로 더 이상의 오염이 심화되는 것을 예방하기 위한 오염수준을 토양오염우려기준으로 구분하여 설정하였다.

3.3 국내·외 토양오염

여러 언론매체와 자료들을 참고한 자료를 Table 4에 나타내었다. 폐유의 무단방류 및 사고에 의한 유출, 폐광에서 중금속의 지하수 유입, 소각장 및 자동차 배출가스에서 나오는 다이옥신의 강우에 의한 지표수 흡수 그리고 매립장의 침출수에 의한 토양오염이 꾸준히 존재하고 있음을 알 수 있었다. 주요 오염지점은 정유회사, 화학회사, 군부대, 폐광 등인데 2000년 조사결과 특성토양오염유발시설은 20,412개로 이중 60%가 주유소이다. 누유는 탱크 및 연결관의 부식, 지각변동 그리고 불량한 밀봉에 의해서 유발될 수 있는데 특히 주유소의 경우에는 거주 지역에 가깝게 위치하므로 누출된 오염물질의 인체노출로 인해 건강상의 위협을 초래할 수 있다.

Table 4. Recent episodes of soil pollutions in Korea

Year	Region	Site	Pollutants	Note
2003	울산시 북구	달천광산	비소, 아연, 니켈, 카드뮴	아파트 개발을 위해 환경영향 평가에서 비소, 아연, 니켈, 카드뮴 오염사실 확인
2003	부산 동구	부산역	벵커-C유	주차장및 공개공지설치하기위해 터파기 작업중 기름이 발견 공사 중단 TPH가 무려20배가 넘게 오염 송유관 천공사고로1만~1만5천l유출 대기환경기준치(0.6pg-TEQ/Nm ³) 보다 33%나 높은 0.789
2002	경북 경산시	대한송유관공사	경유	무단 폐기
2002	인천 석바위삼거리	자동차배기가스	다이옥신	한남동(pH4.2) 불광동,구로동(4.4) 방화동(5.2),화곡동(5.1),방학동(5.0)
2002	평택시 포승면	포승공단	각종 산업폐기물	Cd 3.4, Cu 49 As 790ppm
2002	서울 인근	-	산성비	인근 밭 등 200여평 오염, 100여m에 이르는 수로에 기름고임
2002	화북댐	폐광산 침출수	중금속	토양, 지하수, 강산성(pH3)
2002	전남 해남군	유조차 전복	아스콘 제증용 폐유 8t	
2001	경기도 남양주시	구 원진레이온 부지	중금속, 톨루엔	

Table 4. continued

Year	Region	Site	Pollutants	Note
2001	전국 8개 부대	군부대	유류물질	TPH 최고 76배, BTEX 8배
2001	경기도	폐기물 매립장	중금속	차수 설비 및 침출수 처리시설 미흡
2000	부산시 부산진구	가야 철도조차장	페비닐, 폐유	차량정비중 발생 폐기물 매립
2000	경기도 화성군	미군 사격장 일대	납, 크롬, 구리 등 석유계 탄화수소	-
2000	서울시 용산	미군기지 일대	석면	송유관 부식으로 인한 누출
2000	서울 노원구	태릉국제종합사격장	중금속	Pb 4351 ppm, 납탄알의 수거 미흡
2000	전국	주유소	유류 오염원	토양오염대책기준(200ppm 이상) 을 초과한 곳, 43개소
2000	경기도 화성군 매항리	농성 쿠니 사격장	중금속	다량의 납(Pb)과 크롬(Cr), 구리(Cu) 등 중금속
2000	군산	군산비행장	제조제	미군이 사용한 것으로 추정되는 제조제에 의해 2천여평의 버가 구사함
2000	평택 송탄	미군기지	항공유	항공유송유관 이상 유출확인
2000	대구시 서구	팔달교 밑 금호강 둔치	기름	수송용 지름25cm짜리 송유관 파열로 1만리터 유출
2000	경기도 오산	미7공군기지	JP-8연료	지하연료 저장탱크2개가 집중호우로 물에 잠기면서 사고 발생 약 3천7백갤런(70드림)유출
2000	경기도 파주	주한미군 2사단 공병여단	경유	건물 난방유 유류저장탱크에 연결 된송유관이 집중호우에 따른 지반 침하로 파손 유출, 2000여리터유출
1999	충남 서천군	장항제련소	납, 비소, 구리 등 중금속	주변농경지 오염, 제련과정 부산물이 강우에 유실
1999	인천시 남구	동양화학	폐석회	3백만10t, 중금속이 포함된 폐석회가 바닷물을 오염
1999	경남 마산만	마산수출자유지역 내 간이소각로	다이옥신	최대 12만 1000Pg/g
1998	서울시	지하철 7호선	라돈	암반 지하수의 침수에 의한 라돈의 다량 유입
1998	경기도 의왕시	H 화학공장	톨루엔, 등유	지하 500m 유출 인근공장까지 확산
1998	백운산	미군기지	난방유	지하유류저장탱크의 낮은 배관에서 기름이 대량 유출 계속800m가 오염됨
1997	부산 연제구	부산지역 각종 공공장	폐유	군부대의 폐유수집 탱크가 있었던 곳
1997	경부고속 공사장	한국고속철도건설 공단	독성폐유	문콕터널에서 621.1ppm의 폐유검출
1997	부산 문현동	군수사령부	폐유, 폐기물	택지조성사업이 진행되던 중 다량의 폐유와폐기물이 발견
1996	서울 광진구	미군 송유관	경유	미군 전용 송유관 파열 2600L 유출, 독아래 배수로 통해 한강 유출
1994	강원도 원주군 소초면 외관리	군부대	폐유	캠프이글에서 폐유 400L 하수구로 통해 유출 섬강 상류로 유출
1991	경기도 하남시 하산곡동 산곡천	군부대	경유	미군부대 절개지에서 다량의 기름유출, 논과 밭 1만여평

Table 5는 국내의 추정 가능한 토양오염개소 및 면적을 보여주고 있다. 특히 광산지역과 폐기물 매립지의 면적이 유해 및 유해화학물질 저장시설 및 관

거 군부대 주둔지역보다 매우 크다는 것을 알 수 있다. 하지만 대부분의 오염원이 지하수의 흐름을 통해 확산하므로 실제 처리해야하는 토양면적은 수백배까지 확대될 수 있으며 토양침투깊이에 따라서도 처리비용에 상당한 차이가 있다.

위의 결과를 바탕으로 국내의 토양오염 조사 및 복원 시장규모는 향후 10년간 5,000억에서 1조원에 이르며 기타 군부대 토양복원비용도 3,000억원으로 추산하지만 실제로는 오염물의 확산과 국내에 이렇다 할 복원기술이 축적되지 않았으므로 이 비용보다는 훨씬 많을 것으로 예상된다.

세계적으로는 1970년 말, 1980년 초기에 북아메리카 국가들과 유럽 몇몇 나라들이 토양과 지하수 오염이 정치적 의제로 관심을 모으기 시작했으며, 네덜란드의 경우 모든 오염지역들의 복원을 1981년 5년간 5억 유로로 평가하였고, 6년 후 10~20년간 100억 유로로 평가하였다. 하지만 1996년에는 수십년간 500억 유로로 평가하면서 그 비용이 증가하였다. 전 세계적으로 보면 광업, 금속산업, 화학제품제조, 전력생산, 목재의 표면처리, 유독한 농약사용증가로 인해 발생한 오염으로 1조 달러의 처리비용이 필요할 것으로 예상하고 있다(Lageman *et al.*, 2005).

Table 5. Presumptive number and area of domestic soil pollution works

Class	Number sites (exceed warning level)	Area (thousand m²)
Waste landfill	1,445	47,586
Storage tank of Crude oil and Hazardous chemicals	255-5,109	20-409
Mine area	502	22,274-24,968
Army post(in the past)	>200	108
Total	2,402-7,256	72,682-73,071

4. 동전기 정화기술의 이해

4.1 토양 내 동전기 현상

대전된 다공성 매질 내에 수리·전기적 추진력이나 흐름이 복합적으로 작용하게 되면 몇 가지의 동전기 현상이 일어나게 된다. 이러한 현상은 Table 6과 같이 액상과 고상이 각각 상대이동을 일으키는 추진력에 의하여 네 가지로 구분하는데 크게는 두 개의 그룹으로 분류된다. 첫 번째는 전기삼투와 전기영동으로서, 외부에서 제공된 전기적 전위의 영향 하에서 액상이나 고상이 다른 방향으로 이동하는 것이다. 두 번째 그룹은 흐름포텐셜과 침전포텐셜로서, 수리 또는 중력의 영향에 의하여 액상이나 고상이 다른 방향으로 이동함으로써 전위차가 유발되는 것이다. 점토 내에서의 네 가지 동전기 현상들이 Fig. 2에 제시되었다. 이들 동전기 현상을 자세하게 살펴보면 다음과 같다(정, 1995; Brett & Brett, 1993).

Table 6. Classification of electrokinetic(EK) phenomena in soil(Jeonget al., 1995)

Phenomena	Mobile phase	Stationary phase	Phenemena	Principle
Electroosmosis	Liquid	Solid	movement of liquid phase through stationary solid phase	External electrical gradient
Streaming potential	Liquid	Solid	voltage generation across the stationary solid phase	Movement of liquid phase through stationary solid phase by external hydraulic gradient
Electrophoresis	Solid	Liquid	movement of charged particles through dispersed stationary liquid phase	External electrical gradient
Sedimentation potential	Solid	Liquid	voltage generation caused by movement direction of solid phase in stationary liquid phase	Movement of solid phase through stationary liquid phase by gravitational field

4.1.1 전기삼투(electroosmosis)

포화된 토양 내에 전류나 전압이 가해지면 확산이중층 내의 양이온들이 음극을 향하여 이동하면서 공극수를 함께 이동시킴으로써 전기삼투현상에 의하여 물이 흐르게 된다. 이때 전기삼투유량, q_e 는 Helmholtz-Smoluchowski의 경험식으로 다음과 같이 정의된다.

$$q_e = k_e i_e A = k_i I = \frac{k_e}{\sigma} I$$

여기에서 $K_e(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ 는 전기삼투계수, $i_e(\text{V}/\text{cm})$ 는 전위경사, $A(\text{cm}^2)$ 는 시료의 단면적, $k_i(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ 는 전기삼투 물 이동 효율, $I(\text{amp})$ 는 전류, $\sigma(\text{siemens}/\text{cm})$ 는 전극을 가로지르는 토양의 겉보기 전도도이다. Mitchell(1976)의 연구에 따르면 전기삼투계수는 토양내의 공극의 크기나 조직의 분포에 크게 영향을 받지 않기 때문에 토양의 종류에 따라 큰 차이가 없는 반면, 투수계수는 다공질 매체의 조직, 공극 그리고 이들의 분포에 의하여 큰 영향을 받는다. 결과적으로 동일한 경사 하에서 점성토의 경우 수두경사보다는 전기경사에 의해서 몇 배 더 많은 유량을 흘려보낼 수가 있게 된다. 따라서 투수계수가 낮은 포화된 점성토에서 균일한 유체의 흐름형성이나 물질이동을 위한 효율적인 공정으로서 전기삼투기법이 이용될 수 있다.

4.1.2 전기영동(electrophoresis)

전기영동은 주어진 전기장에 의하여 대전된 입자가 자신이 가지고 있는 전하와는 반대방향으로 이동하는 것이다. 예를 들면, 점토 현탁액에 전기가 제공되면 점토입자는 표면에 음전하를 띠고 있기 때문에 점토입자가 양극으로 이동하게 된다. 이와 같은 현상을 나타내는 입자들에는 점토 현탁액, 콜로이드, 유기복합물, 작은 물방울, 내부가 비극성인 대전입자 등이 있다. 동전기 정화 기술 적용 시에 계면활성제가 사용되거나 대상체가 세립자의 현탁액 상태인 경우 전기영동기법이 이용될 수 있다. 전기영동의 이동성은 매체의 점성계수에 반비례하며, 전기경사와 입자의 평균전하에 대하여 정비례하게 된다.

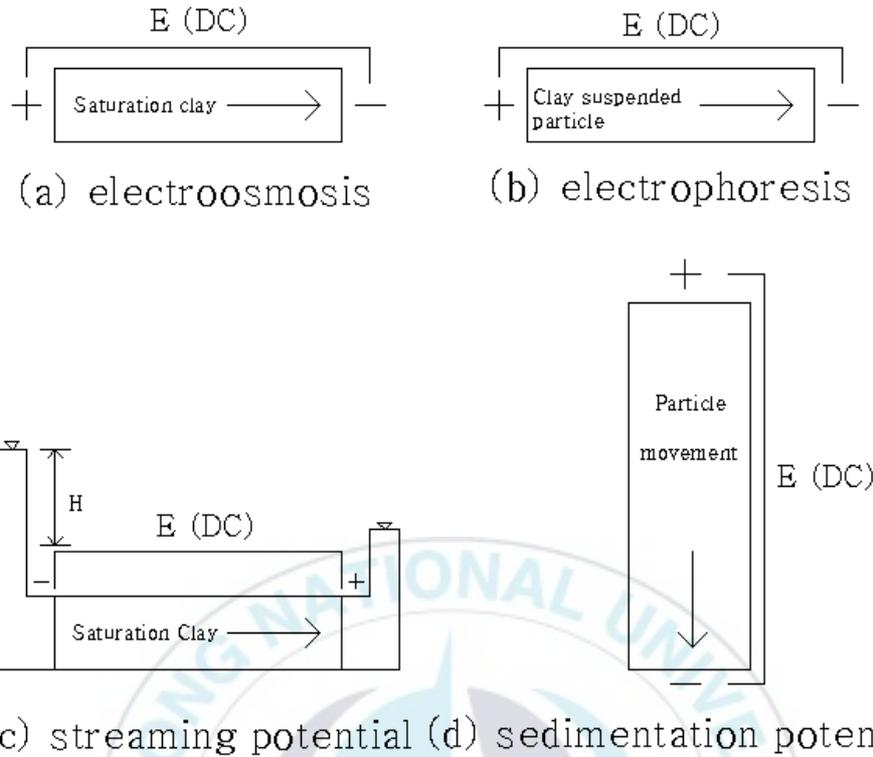


Figure 3. EK phenomena in soil(Jeong *et al.*, 1995).

4.1.3 전기이동(electromigration)

토양 내에 전기경사가 가해지면 이온물질은 자신의 전하특성에 따라 음이온은 양극으로 이동하고, 양이온은 음극으로 이동하게 된다. Acar(1993)는 이온물질의 이동량, J_j^m 을 다음과 같이 제시하였다.

$$J_j^m = u_j^* c_j i_e$$

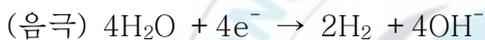
여기에서 u_j^* 는 물질의 유효 이온이동성, c_j 는 물질의 농도 그리고 i_e 는 전기경사이다. 또한 Acar(1993)는 이온이동에 의한 물질이동은 동전기 지반정화 작업에 있어서 중요한 역할을 한다는 것을 지적하였다.

4.2 동전기 정화작용

동전기 정화는 토양 내에 직류전기를 사용하여 토양으로부터 오염물질을 추출하는 것이다. 토양 내에 설치된 전극에 직류전기가 가해지면 동전기 현상이 발생하여 토양-물-전해질 시스템이 물리·화학, 수리학적으로 변화되어 오염물질이 이동, 제거된다.

4.2.1 전기분해(electrolysis)

포화된 토양 내에 전극을 삽입하고 직류전류를 가하면 전극 주위에서 물이 이온화되어 전기분해 반응이 일어나게 된다. 이때의 전기분해 반응식은 다음과 같다. 물의 산화는 양극(anode)에서 산(H^+)과 산소가스(O_2)를 발생하는 반면 음극(cathode)에서는 염기(OH^-)와 수소가스(H_2)를 생성한다. 이때 전해질의 중화를 위한 약품투입이나 장치가 없을 때 양극전해조의 pH는 2이하로 음극전해조의 pH는 12이상으로 증가된다.



Faraday 법칙에 의하면 전기분해 반응은 총전류량에 좌우된다. 예를 들어 양극에서의 물의 산화는 다음과 같은 전기분해 반응속도로 표현된다(Acar & Alshawabkeh 1993).

$$J = \frac{I}{z_i f}$$

여기서 J 는 전기분해에 의한 산화 및 환원속도(MT^{-1}), I 는 전류 (A), z 는 이온의 전자가수, F 는 Faraday 상수($96,485 \text{ C/mole}$)를 의미한다. 전기분해반응이 100% 효율을 가지고 전극에서 일어난다고 가정하면 1amp의 전류는 양극에서 $1/2F$ mole의 물분자를 초당 $1/F$ mole의 수소이온 그리고 $1/4F$ mole의 산소를 발생시키는 반면 음극에서는 $1/F$ mole의 물분자를 $1/F$ mole의 수산화이온과 $1/2F$ mole의 수소를 발생시킨다. 전기분해반응의 형태는 전해질, pH, 표준전극전위의 화학적 성질에 좌우된다.

양극에서 생성된 산전선(acid front)은 토양을 통과하여 음극으로 진행되며

다음과 같은 네 가지의 이동원리를 따른다.

- 전기삼투흐름에 의한 공극수 이류(advection)
- 외적제공 또는 내적으로 생성된 수리포텐셜 차에 의한 공극수 이류
- 농도경사에 의한 확산(diffusion)
- 전기경사에 의한 이온이동(migration)

이동원리를 자세히 보면 OH^- 의 생성에 의해 음극에 발달된 염기전선(base front)은 확산과 이온이동에 의하여 양극으로 진행한다. 그러나 양극에서 음극으로 향하는 전기삼투흐름현상과 H^+ 보다 1.76배 느린 OH^- 의 이동성 때문에 음극으로 향하는 산전선보다 훨씬 느리게 되어 산전선이 토양시료 내의 화학작용을 지배하게 된다. 이러한 현상에 의해 토양 pH가 감소하게 되는데 감소 정도는 양극에서 생성된 산의 양에 따라 그리고 점토의 완충능력에 따라 달라진다. 또한 양이온교환능(cation exchange capacity)과 유기물질함량이 토양 pH에 높은 영향을 미친다.

4.2.2 오염물질의 이동

공극수에 존재하거나 토양입자 표면에서 탈착된 물질들은 전하특성에 따라 양극 또는 음극 방향으로 이동하게 된다. 전기장 하에서 토양 내의 물질이동은 주로 확산, 이온이동, 전기삼투에 의한 이류, 전기영동에 의해서 일어난다. 또한 토양의 광물구성, 공극수의 성분, 전도도, 전기·화학적 특성, 공극율과 굴곡도 등의 여러 가지 환경변수들도 각각의 흐름에 영향을 미친다(이현호, 2003). 전극에서 전해질의 화학반응과 유체흐름이 조절되지 않을 경우, 양극에서 생성된 산전선은 전기삼투투수계수인 k_e 를 감소시키는데, 이것은 양극에서 전도도증가와 더불어 제타포텐셜(zeta potential)의 감소가 일어나기 때문이다. 그러므로 전기삼투흐름은 k_e 와 전기경사의 감소로 인하여 감소하게 된다. 이온 이동은 전기장 내에서 물질의 중요한 이동원리인데, 여기서 transference number는 공극수 내에 존재하는 물질에 전류가 어떻게 분포하는가와 관련이 있으며, 이는 이동효율과도 연관이 있다. 만약 공극수 내에서의 물질이동이 이온이동에 의해서만 일어난다고 가정하면, 전체 전류는 각각의 성분의 물질이동에 관계할 것이며 전체 전류는 다음과 같이 표현된다.

$$I = \sum_j t_j I = \frac{z_j u_j^* c_j}{\sum_I z_i u_i c_i} I$$

여기서 I 는 전체전류이며, z 는 물질의 전자가수, u 는 물질의 전자가수, u 는 물질의 이동속도, c 는 물질의 농도이다. transference number, t_j 는 전체 유효 전기전도도에서 j 이온의 기여도를 나타낸다. 이 값은 어떤 물질의 이온농도가 증가함에 따라 이동속도와 제거효율이 감소한다. 따라서 오염물질은 시간이 지남에 따라 다른 물질에 대한 상대적인 농도가 감소하며 제거효율 또한 감소하게 된다.



Ⅲ. 재료 및 방법

1. 분석방법

1.1 시약 및 분석기기

본 실험에 사용한 시약은 다음과 같다

Styrene(SUPELCO, 5000ppm) 표준용액, styrene(Junsei Extra Pure, 99.5%) 과산화수소(Junsei Extra Pure, 35%), methanol(J.T.Baker 99.8%), sodium sulfate anhydrous(Na_2SO_4 , YAKURI), fluorobenzene(SUPELCO, 2000ppm) 을 준비하였고 실험에 증류수(Milipore, 18M Ω)을 사용하였다.

토양 중 styrene를 분석하기 위하여 GC(Gas Chromatograph)-FID(Flame Ionization Detector)법을 사용하였으며, 분석기기는 GC-FID(Varian, Model CP-3800 GC)와 Purge & Trap Concentrator(Model Tekmar 3000) 을 사용하였다.

Autosampler는 Aqua Tek 70(Model Tekmar-Dohrmann)을 사용하였고, carrier gas는 N_2 (99.999%)를 사용하였다. styrene용액을 사용하는 초자 기구는 증류수와 methanol로 세척하고 건조하여 사용하였다. 그 밖에 기기 조건은 Table 6에 나타내었다.

1.2 시료의 전처리

10g의 토양을 시험관에 넣고, 마개로 막아 밀봉 40mL 시험관에 메탄올 10mL을 넣고 0.001g까지 정확히 단다. 토양시료의 수분은 토양오염공정시험방법을 사용하여 측정하여 시료에 대한 수분을 보정하였다. 이어서 시험관에 내부표준물질 200 μg 을 넣고 수분제거를 위해 무수황산나트륨을 토양시료의 양만큼 넣은 후 2분간 세계 흔들어 섞은 후 정치한다. 메탄올에 담긴 토양시료를 2분간 세계 흔들어 섞고 상대원심력(Relative Centrifugal Force, R.C.F.)이 150 이상인 조건에서 3분 이상 원심분리한 후, 약 2mL의 상정액을 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 냉암소에서 보관 한다.

1.3 분석방법

퍼지장치에 트랩을 부착하고 자동시료주입장치를 사용(퍼지가스 유속 40ml/min)하여 Table 7과 같이 분석조건으로 하여 GC-FID로 분석한다.

본 연구에서 사용한 purge and trap과 GC-FID을 사용한 토양에서의 styrene 분석방법의 회수율은 96.14~116.37%이며, 상대표준편차는 1.15~6.14로 10%미만, 검출한계는 0.6 μ g/L이다(Lee, 2007).

Table 7. GC-FID instrument conditions for styrene analysis

Item	Condition
Detector	Varian GC-FID (Model CP-3800 GC)
Column	19091N-233 Innowax column (J&W Scientific) 30m \times 0.25mm I.D 0.25 μ m film thickness
Carrier gas	N ₂ (99.999%)
Purge gas flow	40ml/min
Styrene retention time	29.767 \pm 0.06 min
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
Detector temperature	250 $^{\circ}$ C
Initial temperature	35 $^{\circ}$ C(20min)
Temperature rate	8 $^{\circ}$ C/min 140 $^{\circ}$ C
Final temperature	60 $^{\circ}$ C/min 240 $^{\circ}$ C(10min)

2. 실험방법

2.1 실험재료

실험에 사용된 오염물질은 styrene이다.

Styrene은 물에 대한 용해도가 2.88mM(300mg/L at 20℃)로 물에 거의 녹지 않는 성질을 가지고 있다. 5,000mg/L Styrene 표준용액을 50 μ g/L, 100 μ g/L, 200 μ g/L, 400 μ g/L, 800 μ g/L 농도 희석하여 검정선을 작성하였다.

Styrene의 구조는 Fig. 3에 나타내었다. 토양시료로는 울산시 남구에서 채취한 토양을 사용하였는데 균일성을 유지하기 위하여 풍건한 후 시료를 분쇄한 후, No. 35인 체를 통과한 500 μ m 이하의 입자만을 사용하였다. 실험에 사용된 과산화수소 35%용액을 3.5 및 1.0%의 농도로 희석하여 사용하였다.

Styrene으로 토양을 인위적으로 오염시키기 위하여 styrene 용액을 토양과 골고루 혼합한 후 토양에 흡착을 위하여 하루 동안 방치시키고 토양 입자 표면에 흡착되지 않고 토양내의 공극에 존재하는 styrene을 제거하기 위하여 물로 3회 세척하였다. 이는 동전기-펜톤 공정의 운전 중에 세척효과에 의한 오염물의 제거를 배제하기 위해서였다. 각각의 반응기에 오염된 토양을 혼합하여 채웠다.

각 반응기로부터 토양의 일부를 채취하여 초기오염농도, 철의 양, 초기함수율, 초기 pH를 측정하는데 사용되었다.

2.2 실험장치

동전기적 토양정화장치는 반응기, 전극, 전원장치로 구성하였다.(Fig. 4). 반응기는 가로, 세로 4cm, 길이 30cm의 직사각형으로, 반응기 내에서의 styrene의 흡착에 의한 손실을 최소화하기 위해서 아크릴 재질로 제작하였다. 2.5mA, 10mA(0.16, 0.63mA/cm²)의 정전류 조건하에서 실험하였으며, 반응기 양끝에는 체적이 80cm³인 전극조를 부착하였고 유입수 및 유출수의 유동을 위한 공간과 밸브구멍 그리고 가스의 방출을 위한 밸브구멍을 설치하였다. 전해질의 공급은 양극탱크(anode tank)의 전해질 양을 일정하게 유지하기 위하여 펌프(COLE-PARMER System model No. 7553-85, Replacement Motor No. 7553-14)를 사용하여 같은 유량(0.9mL/min)이 공급되도록 하였다.

오염토양 시료가 직사각형 동전기 장치에 조립하고 장치 양끝의 전극조 내에 전극을 설치하여 이로부터 전원이 공급되도록 하였다. 전극은 전극조 내의

전해질 속에 설치하여 직접 토양 시료에 접촉되지 않도록 하였다.

전극은 흑연판으로 하였는데, 이는 티타늄이나 백금과 같은 금속 전극의 경우에 전극조에서 과산화수소의 분해가 일어나서 토양으로 유입되기 전에 소모되는 현상이 발생하여 이런 부반응을 막기 위하여 선택되었다. 전해질조와 토양 사이 내벽에는 일정한 간격으로 직경 3mm 크기로 천공하여 전원공급 및 물의 유동을 원활히 하도록 하였다. 토양 시료의 양끝에는 유리섬유로 된 여과지(Whatman)를 두 장씩 두어서 토양 시료가 전극조로 유입되는 것을 방지하고, 과산화수소에 의한 여과지의 분해를 최소화하였다. 전원공급기는 최대 300V까지 전압 공급이 가능한 직류 전원공급기를 사용하였으며, 전원공급기에 있는 전류계와 전압계로부터 전류 및 전압을 측정하였다.

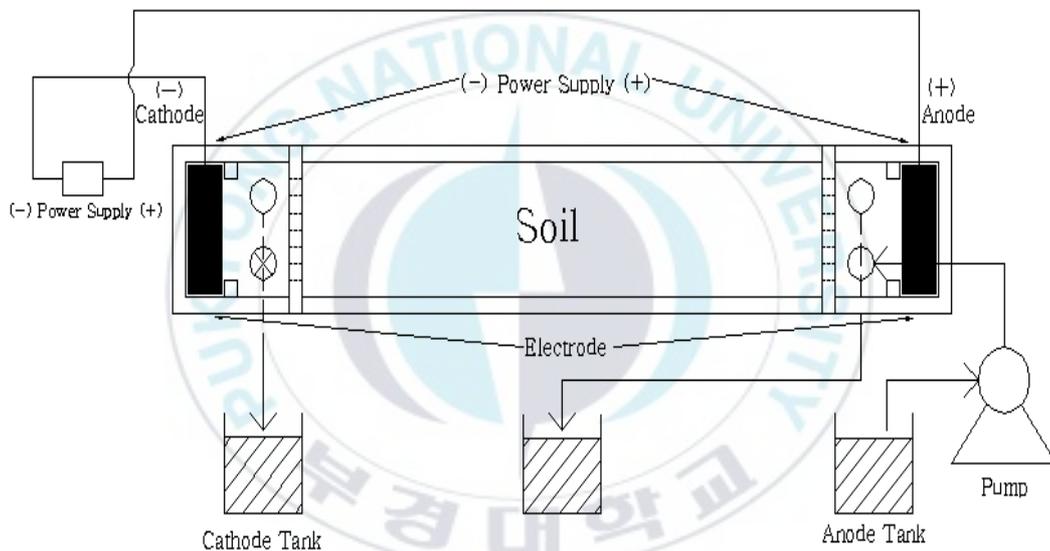


Fig. 4. Schematic diagram of electrokinetic remediation test cell.

2.3 실험조건

각각의 반응기에 들어가는 토양은 반응기 중앙 가로 20cm의 길이로 노여진 다. 그 양은 약 500g이고, 제조된 토양시료의 초기오염농도는 10,980mg styrene/kg dry soil 이었다. 토양 내의 철의 양을 측정하기 위하여, 토양 5g 을 3.3M HNO₃, 50mL에 넣고 48시간동안 교반한 후 AAS(Atomic

Absorption Spectrophotometry Varian 220FS)로 분석하였다. 토양 내에는 29,503mg/kg 철이 존재하였으며, 추가적인 철 촉매의 주입 없이도 충분한 펜톤 유사반응이 발생하였다. 토양의 초기함수율은 30~40%이며, pH는 6.0~6.5 이었다. 공정 중에는 반응기 내의 전압변화와 전기삼투유량이 측정되었다. 공정 종료 후 토양 내에 styrene 농도를 분석하였다.

Table 8은 각 실험에 적용되는 공정 변수들을 나타내고 있다. 2.5mA의 전류에 1.0% 과산화수소를 사용한 Exp. 2를 기본 실험으로 하여 전류가 10mA로 높아지거나, 과산화수소의 농도가 0~3.5%로 증감할 때의 토양 내에서 일어나는 전류 및 전압의 변화와 제거효율을 비교하였다. 또한 가동기간이 증가함에 따라 오염물의 전기삼투유량 및 제거효율의 변화 양상을 살펴보았다.

Table 8. Experimental conditions for electrokinetic remediation

Exp.	Current (mA)	H ₂ O ₂ (%)	Period (day)
1	2.5	-	14
2	2.5	1.0	14
3	10	1.0	14
4	10	3.5	14

IV. 결과 및 고찰

1. 온도와 pH

1.1 온도

Table 9는 실험기간 동안 각각의 실험조건별 양극(input bath)와 음극(output bath)의 온도 값을 나타내었고, Fig. 5에 온도변화를 도식화 하였다.

Table 9. Temperature changes in electrokinetic remediation test cell

day	Exp.	1		2		3		4	
		input	output	input	output	input	output	input	output
0		21.7	21.7	22.5	22.5	22.5	22.5	23.5	23.5
1		27.0	24.5	27.5	24.5	29.5	25.7	31.0	25.5
2		26.5	24.0	26.0	23.5	30.0	26.1	31.5	26.5
3		25.5	23.5	25.5	23.0	30.0	26.3	32.2	27.5
4		26.9	23.2	25.0	22.5	31.5	26.5	32.5	27.5
5		27.0	24.5	27.0	24.5	31.2	26.0	32.2	27.0
6		26.6	24.5	27.5	24.0	31.0	26.5	31.8	27.5
7		27.0	23.5	27.5	23.5	31.5	26.0	32.2	27.2
8		27.5	24.0	27.0	23.5	31.2	25.0	32.5	27.0
9		27.2	24.3	27.3	24.0	30.9	26.0	32.0	26.8
10		26.9	24.5	27.5	24.5	31.2	26.5	31.9	27.2
11		27.0	24.0	27.3	23.5	31.5	26.2	32.2	27.5
12		27.2	23.8	27.0	24.0	31.5	26.2	32.5	27.5
13		27.5	24.0	27.5	24.5	31.5	26.2	32.5	27.5
14		27.5	24.5	27.5	24.5	31.5	26.5	32.5	27.5

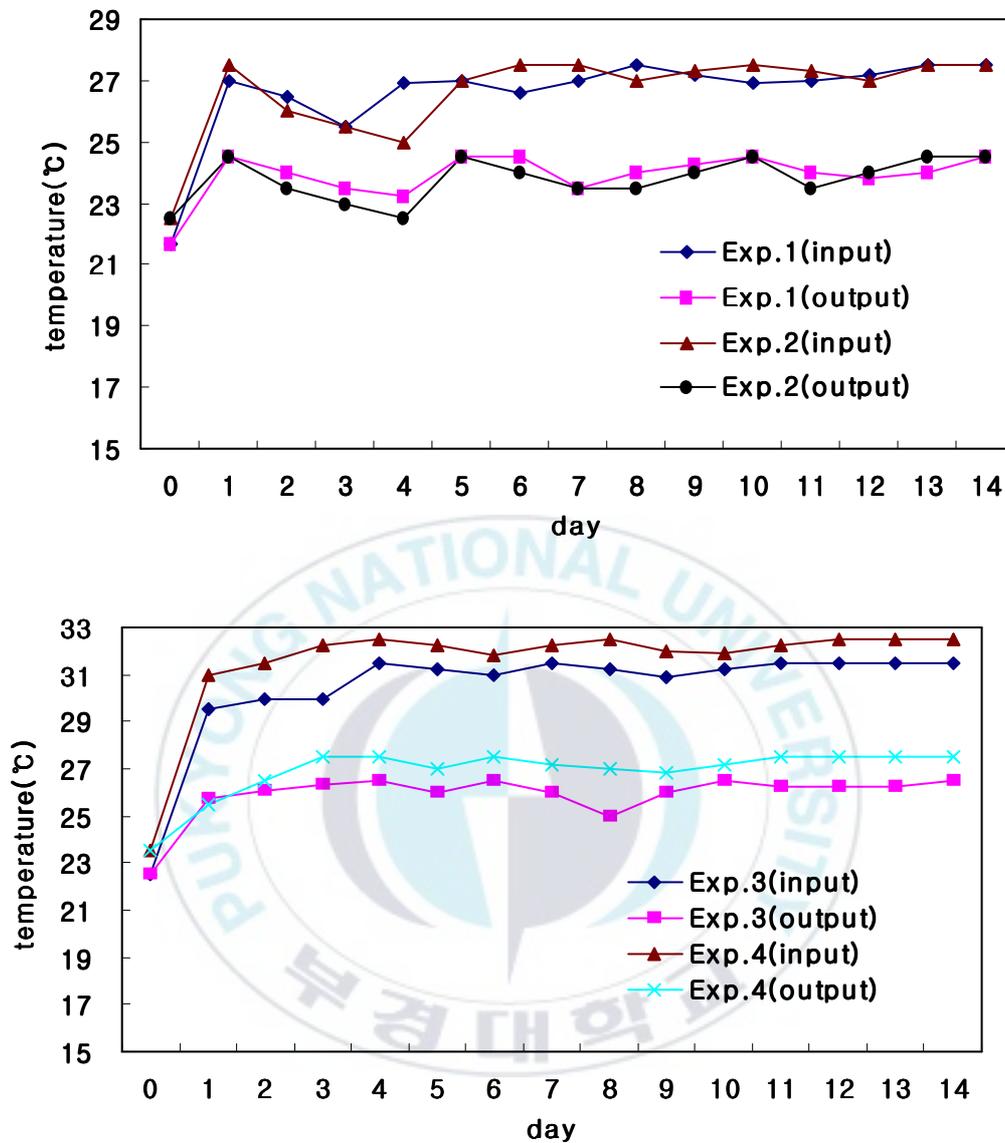


Fig. 5. Temperature changes in electrokinetic remediation test cell.

전해조의 온도는 실험 시작 1일 후부터 Exp. 1의 경우 양극에서는 25.5~27.5°C, 음극에서는 23.2~24.5°C로 나타났고, Exp. 2의 경우에는 양극에서는 25.0~27.5°C, 음극에서는 22.5~24.5°C로 나타났고, Exp. 3의 경우 양극에서는 29.5~31.5°C, 음극에서는 25.5~26.5°C로 나타났고, Exp. 4의 경

우 양극에서는 31.0~32.5℃, 음극에서는 25.5~27.5℃로 나타났다.

전해조 양극과 음극의 온도 차이는 실험시작 1일 이후부터는 Exp. 1의 경우 2.0~3.7℃이고, Exp. 2의 경우에 2.5~4.0℃로 나타났으며, Exp. 3의 경우에는 3.7~6.2℃로 나타났으며, Exp. 4의 경우에는 4.3~5.5℃로 나타났다

실험기간동안 온도의 변화의 경우 1일 후에 증가하여 그 이후로 비교적 일정한 값을 나타내었다. 1일 이후에 측정된 전극조의 온도증가는 전기 공급으로 인해 발생한 것이다.

1.2 pH

Table 10은 실험기간 동안 각각의 실험조건별 양극(input bath)와 음극(output bath)의 pH 값을 나타내었다.

실험 시작 직후 측정된 pH의 경우 과산화수소를 주입한 반응기는 양극과 음극에서 pH 값이 5.0~5.5까지 산성을 나타내었고, 주입하지 않은 반응기에서는 pH 값이 7.0으로 중성을 나타내어 과산화수소의 영향을 확인할 수 있었다. 전해조의 pH는 실험 시작 1일 후부터 Exp. 1의 경우 양극에서는 5.0~5.5, 음극에서는 13.0~13.4로 나타났고, Exp. 2의 경우에는 양극에서는 5.0으로 실험기간동안 일정하게 유지되었고, 음극에서는 13.0~13.4로 나타났고, Exp. 3의 경우 양극에서는 5.0~5.5, 음극에서는 13.0~13.4로 나타났고, Exp. 4의 경우 양극에서는 5.0으로 실험기간동안 일정하게 유지되었고, 음극에서는 13.0~13.4로 나타났다.

실험 시작 1일 이후부터의 pH 값을 볼 때 양극과 음극에서 동전기 작용에 의한 pH의 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 이는 반응조 내 양극에서는 수소이온이 발생하고 음극에서는 수산화이온이 발생하는 전기분해 현상이 일정하게 유지되고 수소이온은 음극 쪽으로 수산화 이온은 양극 쪽으로 이동하는 동전기 현상 실험기간동안 정상적으로 일어났다는 것을 나타내고 있었다.

Fig. 6에 실험조건에 따른 pH 변화를 도식화 하였다.

Table 10. pH changes in electrokinetic remediation test cell

day	Exp.	1		2		3		4	
		input	output	input	output	input	output	input	output
0		7.0	7.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.0	5.0
1		5.5	13.0	5.0	13.0	5.5	13.0	5.0	13.0
2		5.5	13.0	5.0	13.0	5.5	13.0	5.0	13.0
3		5.5	13.0	5.0	13.0	5.5	13.0	5.0	13.0
4		5.5	13.2	5.0	13.2	5.5	13.2	5.0	13.2
5		5.5	13.2	5.0	13.2	5.5	13.2	5.0	13.2
6		5.5	13.2	5.0	13.2	5.2	13.2	5.0	13.2
7		5.5	13.2	5.0	13.2	5.2	13.2	5.0	13.2
8		5.5	13.2	5.0	13.2	5.2	13.2	5.0	13.4
9		5.5	13.2	5.0	13.2	5.2	13.4	5.0	13.4
10		5.5	13.2	5.0	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4
11		5.2	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4
12		5.2	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4
13		5.2	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4
14		5.0	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4	5.0	13.4

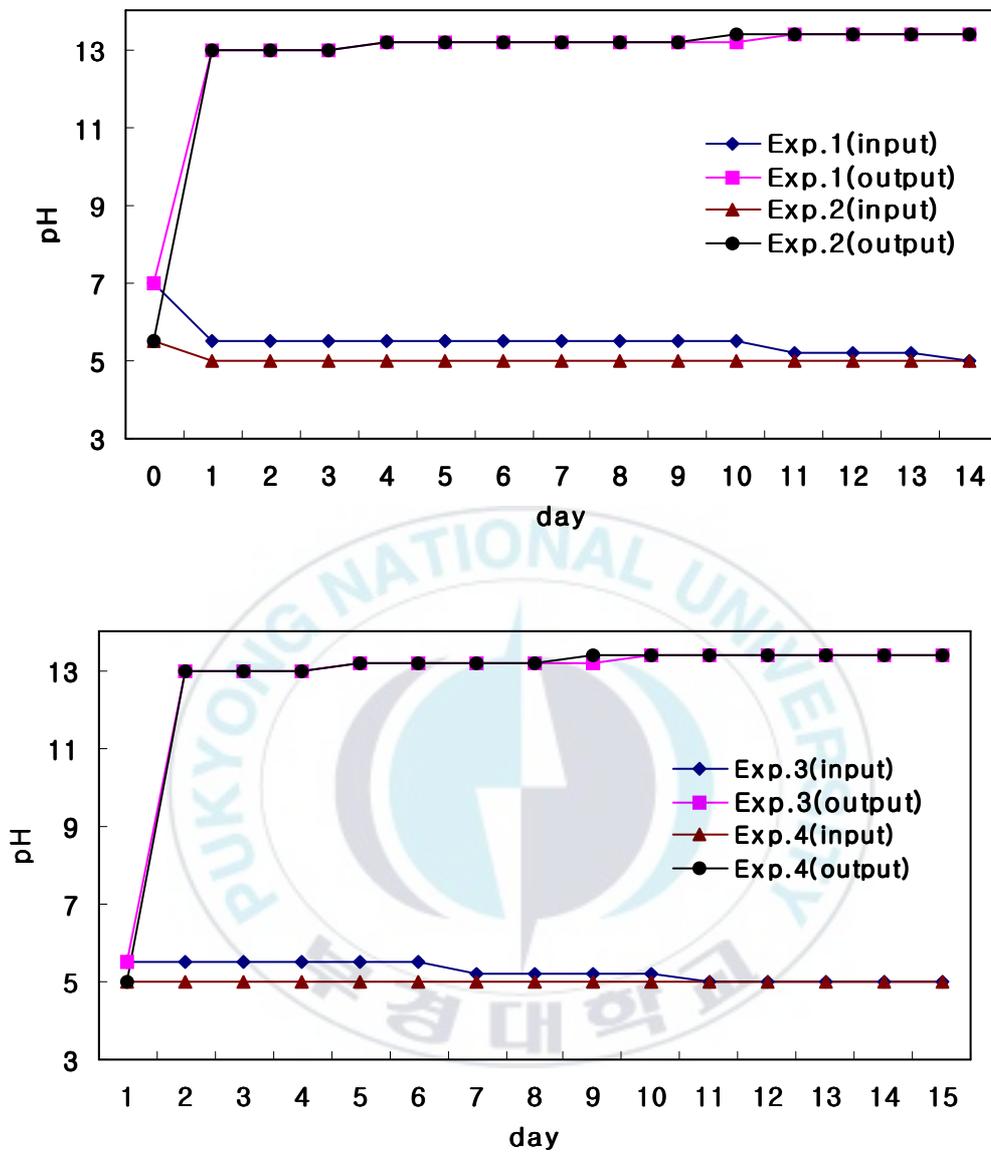


Fig. 6. pH changes in electrokinetic remediation test cell.

2. 전압경사

Table 11은 각각의 실험조건에 따른 실험기간 동안의 전압경사(V) 나타내었고, Fig. 7은 실험기간 동안의 전압경사를 도식화하여 나타낸 것이다.

Table 11. Electrical potential conditions(V) changes in electrokinetic remediation test cell

day \ Exp.	1	2	3	4
1	3	5	70	52
2	7	6	89	51
3	8	6	100	69
4	10	7	95	82
5	11	7	108	85
6	12	6	114	87
7	12	7	120	78
8	11	6	125	83
9	12	6	128	80
10	13	7	130	79
11	12	7	140	77
12	13	8	149	82
13	13	7	159	85
14	12	8	150	83

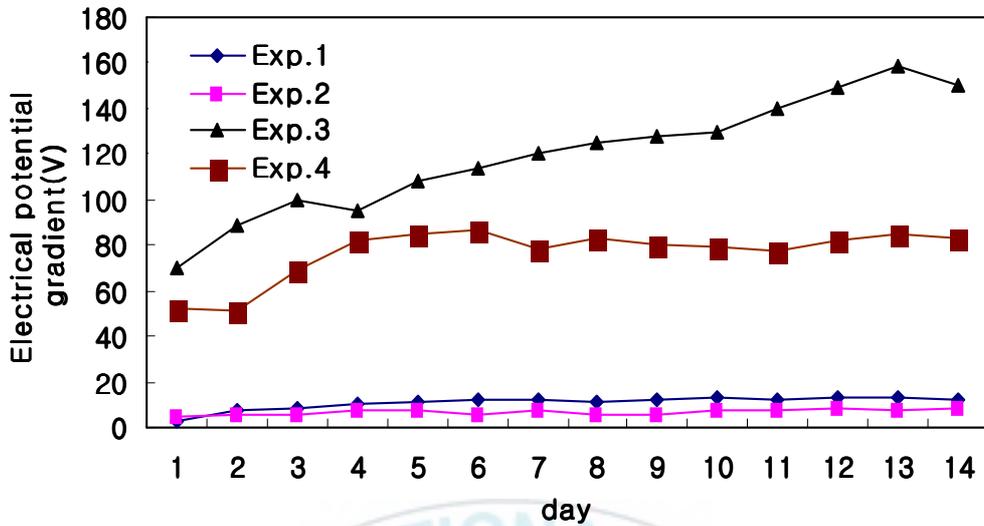


Fig. 7. Electrical potential conditions(V) changes in electrokinetic remediation test cell.

전압변화를 살펴보면 Exp. 1의 경우 실험이 진행되는 14일간 3~12V로 3일까지는 증가하다가 그 이후에 큰 변화를 나타내지 않았다. Exp. 2의 경우에는 5~8V로 3일까지는 증가하다가 그 이후에 큰 변화를 나타내지 않았다. Exp. 3의 경우에는 70~159V로 실험기간 중 조금씩 증가하여 12일 이후에는 큰 변화가 없었고 14일에는 조금 감소하였다. Exp. 4의 경우에는 51~87V로 4일까지 증가하다가 이후에 큰 변화를 나타내지는 않았다. 전압의 경우 $V(\text{전압}) = I(\text{전류}) \times R(\text{저항})$ 이기 때문에 전체적으로 전압이 전류에 비례하는 결과를 보였다. 또한 같은 전류 조건에서 과산화수소의 농도가 낮을수록 높은 전압경사를 나타내었다.

3. 전류변화

Table 12는 각각의 실험조건인 실험기간 동안 전류변화(mA)를 나타내었다. 또한 Fig. 8에 실험기간 동안의 전류변화를 도식화 하여 나타내었다.

Exp. 1의 경우 전류의 경우 실험이 진행되는 14일간 2.3~3.0mA로 나타났고, Exp. 2의 경우 2.3~3.0mA로 나타났으며 Exp. 3의 경우 10.0~12.0로 나타났고 Exp. 4의 경우 10.0~12.0으로 나타났다. 전류의 경우 사용된 전력공

급기가 정전류계이므로 초기 설정 값에서 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 12. Current conditions(mA) changes in electrokinetic remediation test cell

day \ Exp.	1	2	3	4
1	2.5	2.5	10.1	10.1
2	2.4	2.3	11.1	11.6
3	2.3	2.5	10.7	10.3
4	2.5	2.8	10.6	10.1
5	2.8	3.1	11.3	10.6
6	3.1	3.0	11.1	11.6
7	3.0	2.9	11.4	11.8
8	2.9	3.0	11.7	12.1
9	3.0	3.1	12.0	12.1
10	3.1	3.0	12.0	12.3
11	3.0	3.1	11.8	11.9
12	3.1	3.1	12.3	11.8
13	3.1	3.0	12.4	12.2
14	3.2	2.9	12.7	11.9

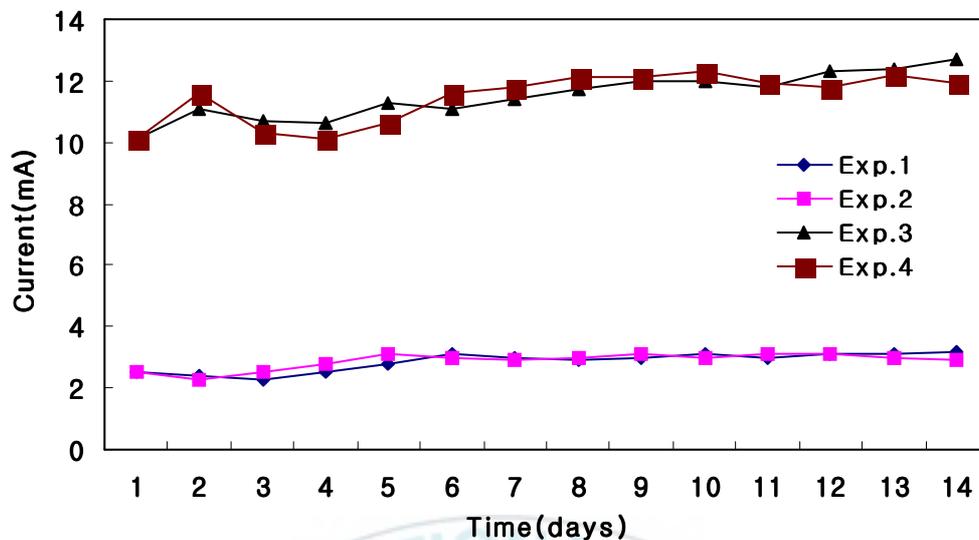


Fig. 8. Current conditions(mA) changes in electrokinetic remediation test cell.

4. 삼투유량

Table 13은 실험기간 동안 각각의 실험조건별 전기삼투유량을 나타내었고, Fig. 9에 전기삼투유량변화를 도식화 하였다.

각 조건 별 전기삼투유량은 Exp. 1의 경우 1일 25mL에서 점차 증가하여 14일 누적량이 320mL로 나타났고, Exp. 2의 경우 1일 35mL에서 점차 증가하여 14일 누적량이 591mL로 나타났고, Exp. 3의 경우 1일 181mL에서 점차 증가하여 14일 누적량이 1175mL로 나타났고, Exp. 4의 경우 1일 249mL에서 점차 증가하여 14일 누적량이 1520mL로 나타났다. 전체적인 경향은 전류값이 동일 할 때는 과산화수소량에 비례하였고, 과산화수소량이 동일 할 때 전류세기에 비례하여 나타났다. 과산화수소 농도가 1.0%인 같은 조건에서 전류가 2.5mA에서 10mA로 증가하였을 때, 전기삼투유량이 약 199% 증가하였고, 전류가 10mA로 같은 조건에서 과산화수소 농도가 1.0%에서 3.5%로 증가하였을 때, 전기삼투유량은 약 129% 증가하였다.

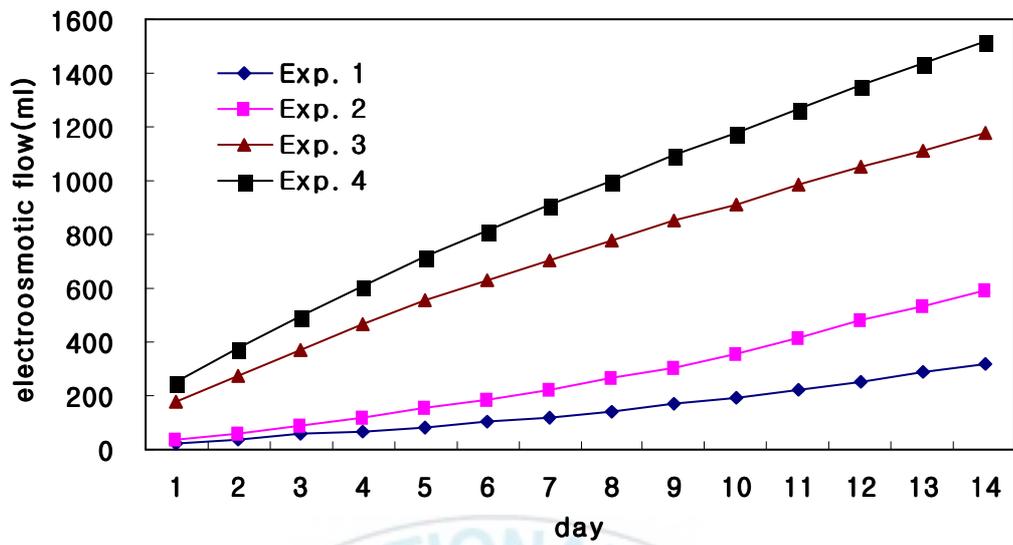


Fig. 9. Accumulated electroosmotic flow rate.

Table 13. Accumulated electroosmotic flow rate

day \ Exp.	1	2	3	4
	(mL)			
1	25	35	181	249
2	40	59	276	381
3	56	88	373	498
4	70	117	465	610
5	85	153	555	720
6	101	185	632	817
7	121	222	707	912
8	143	264	779	1004
9	169	303	849	1094
10	194	353	915	1180
11	222	412	982	1267
12	251	483	1049	1354
13	286	536	1113	1438
14	320	591	1175	1520

Yang(2004)의 연구에서 전류가 10mA일 경우 전류가 5mA일 경우보다 높

은 전기삼투유량을 보였고, 같은 10mA를 사용한 각각의 실험에 대해서는 큰 차이를 나타내지는 않았다. 이는 전기삼투유량이 전류에 비례하여 증가하는 것을 보여주는 것이고, 전류가 증가하면 전압경사도 높아지므로 많은 양의 이온이 이동할 뿐만 아니라, 전극과 이온 사이에 작용하는 인력의 크기가 증가하여 이온들이 빠른 속도로 음극으로 이동하게 되어 이에 따라 그 주변의 유체도 동시에 빠른 속도로 이동하여서 높은 전기삼투유량을 보인 것으로 사료된다.

5. Styrene 제거효율

Styrene의 토양 내 제거효율을 Table 14와 Fig. 10에 비교하여 나타내었다. Exp. 1의 경우에는 37.2%의 제거효율을 보였고, Exp. 2는 53.2% Exp. 3은 72.1% Exp. 4는 87.4%의 제거효율을 보였다.

전류와 과산화수소 농도가 증가할수록 제거효율이 높아지는 것을 볼 때, 제거효율이 과산화수소의 농도와 비례하고, 전류의 세기와도 비례한다는 것을 알 수 있다.

Table 15에는 각각의 실험조건에 따른 전기삼투유량과 제거효율을 표시하였다. 과산화수소의 농도가 같은 조건의 경우, 전기삼투유량이 클 때 제거효율 또한 높게 관찰되었다. 이는 전기삼투유량이 높을수록 styrene이 수산화 라디칼과 접촉할 기회가 높아져서 더 많은 양의 오염물이 분해되었기 때문이다.

과산화수소의 농도를 달리한 Exp. 3과 Exp. 4를 비교하면 과산화수소 농도를 3.5배 증가 시켰을 경우 제거효율은 1.2배 증가하였다.

Table 14. Residual styrene concentrations in soil

Exp.	initial (mg/kg)	end (mg/kg)	removal efficiency (%)
1	10720.2	6730.6	37.2
2	10720.2	5013.6	53.2
3	10380.1	2892.7	72.1
4	10380.1	1304.5	87.4

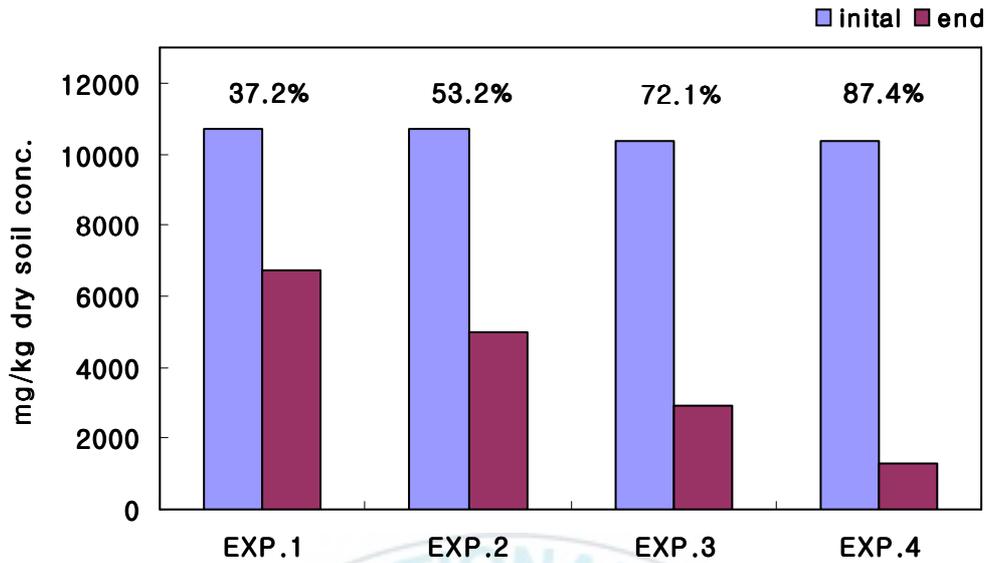


Fig. 10. Residual styrene concentrations in soil.

이는 과산화수소로부터 생성된 수산화 라디칼의 짧은 수명 때문에 일부 라디칼이 오염물과 접촉하지 못하고 그대로 소모되었기 때문이다. 따라서 높은 농도의 과산화수소를 사용할 때 빠른 분해효율과 더불어 과산화수소의 소모량과 같은 경제적 측면 또한 고려하여 적절한 농도를 결정하는 것이 중요하다.

전류의 세기를 달리한 Exp. 2와 Exp. 3의 비교해 볼 때 14일간의 가동기간 동안 전류의 세기가 2.5mA인 Exp. 2는 10mA인 Exp. 3에 비해 낮은 전기삼투유량에 기인하여 낮은 제거효율을 보였다. 이는 높은 전류의 적용이 수소라디칼들이 소멸되기 전에 음극까지 빨리 이동할 수 있도록 도움으로써 과산화수소의 소모를 줄일 수 있다는 측면에서 타당하다고 사료된다.

Table 15. Removal efficiency of styrene in soil

Exp.	Current (mA)	H ₂ O ₂ (%)	Period (day)	Total (mL)	Removal eff. (%)
1	2.5	-	14	320	37.2
2	2.5	1.0	14	591	53.2
3	10	1.0	14	1175	72.1
4	10	3.5	14	1520	87.4

전해질을 사용하지 않는 동전기 공정만으로 토양오염물질을 정화할 경우 오

염물질의 정화효율이 떨어진다. 또한 오염된 토양의 정화에 있어 토양은 대기, 물과는 달리 유동성이 없고, 정화기술을 적용하는데 여러 가지 어려움이 따르고, 한번 훼손된 토양은 원래 자연 상태로 복원하는데 있어 오랜 시간이 소요된다는 것이다. 또한 토양의 경우 토양을 채굴하였을 때의 부피가 늘어나고, 채굴하여 처리할 경우 정화 부지 필요 등 여러 가지 제반사항들이 발생한다.

본 연구에서와 같이 styrene으로 오염된 토양에 대해 동전기 복원방법으로 토양 내로 물질의 이동속도를 증가시키고, 과산화수소를 사용하여 동전기 단일 공정만으로 토양오염물질을 정화할 경우 오염물질의 정화효율을 향상시켰다. 공정에서 이산화탄소와 물이외의 오염물질을 발생시키지 않아 환경친화적인 복원방법으로 적합하다는 것을 보였다. 또한 부지의 시설물을 사용하면서 토양복원을 할 수 있는 원위치 복원방법으로 타당하였다.

향후 동전기 복원기술과 같은 토양 정화기술의 발전과 정화기술의 현장적용이 이루어져야 할 것이다.



V. 결 론

본 연구에서는 styrene으로 오염된 토양의 정화를 위해 각각의 실험 조건에 대해 pH, 전해조의 온도, 전압경사와 전류, 전기삼투유량, 제거율을 측정하여 다음과 같은 결과를 나타내었다.

1. 전해조 온도는 실험 시작 1일 후부터 실험조건별 차이는 있지만 모든 결과를 볼 때 양극에서는 25.0~32.5 °C, 음극에서는 22.5~27.5 °C로 나타났고, 전해조 양극과 음극의 온도 차이는 실험시작 1일 이후부터는 전체 실험조건을 통합하여 볼 때 2.0~6.2 °C로 나타났다. 실험기간동안 온도 변화의 경우 1일 후에 증가하여 이후로 비교적 일정한 값을 나타내었다.

2. 전해조 pH는 실험 시작 1일 후부터 모든 실험조건에서 양극에서는 5.0~5.5, 음극에서는 13.0~13.4로 나타나 실험기간 동안 전극조에서 전기분해가 잘 진행되는 것을 나타내었다.

3. 10mA의 전류 조건에서는 2.5mA의 전류 조건에서 보다 높은 전압경사를 나타내었으며, 같은 전류 조건에서는 과산화수소의 농도가 낮은 조건에서 높은 전압경사를 나타내었다.

4. 전기삼투유량은 과산화수소 농도가 1.0%의 같은 조건에서 2.5mA의 전류 조건에서보다 10mA의 전류 조건에서 높게 나타났으며, 전류가 4배 증가하였을 때 전기삼투유량은 약 2배가 증가하였고, 10mA의 같은 전류 조건에서 과산화수소 농도가 1.0%에서 3.5%로 3.5배 증가하였을 때 전기삼투 유량은 약 1.3배가 증가하였다.

5. 과산화수소를 사용하지 않고 전류세기를 2.5mA의 조건에서 styrene의 동전기에 의한 제거효율은 37.2%였고, 같은 전류 조건에서 1.0% 과산화수소를 사용한 경우 styrene의 제거효율은 53.2%였다. 또한 10mA의 전류 조건에서 1.0% 과산화수소 농도에서의 제거효율은 72.1%였고, 3.5% 과산화수소 농도에서의 제거효율은 87.4%로 나타나 1.2배의 높은 제거효율을 나타내었다.

본 연구의 제거율을 볼 때 과산화수소를 사용한 동전기 복원방법은 토양중의 styrene을 토양 외부로 제거하는 원위치 복원방법으로 타당하다고 사료된다. 원위치 복원방법은 토양을 채굴하였을 때 부피가 늘어나고 채굴하여 처리할 경우 정화부지가 별도로 필요하다는 단점을 해결할 수 있는 방법이다.



참고 문헌

Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., 1993, "Principles of electrokinetic remediation", Environ. Sci. Technol., 27(13), pp.2638-2647.

Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., 1997, Hazard J., Mater., 55, 322.

Brett C.M.A., Brett A.M.O., 1993, Electrochemistry: principles, methods, and application, Oxford University Press, USA.

Dercova K., Vrana B., Tandlich R., Subbova L., 1999, Chemosphere 39, 2621.

Grasso D., Subramaniam K., Pignatello J.J., Yang Y., Ratte D., 2001, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 194 65.

International Agency for Research on Cancer. Some monomers, plastics and synthetic elastomers, and acrolein. Lyon, 1979:231-274(IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 19).

Kawahara F.K., Davila B.S., 1995, Chemosphere 31, 4131.

Keuzenkamp K.W., Roels J.M. and Hoppener C., 1993, Assessment of soil Contamination: General criteria and site specific modifications. In: Contaminated Soil '93. Fourth Int. TNO/KfK Conference on Contaminated Soil, F. Arendt, G.J. Annokkee, R. Bosman and W.J. van den Brink(eds). Kluwer Academic Publishers.

Kim S.J., Park Y.J., Lee Y.J., Lee J.Y., Yang J.W., Hazard J., 2004, Mater. in press.

Li J.L., Chen B.H., 2002, Chem. Eng. Sci. 57, 2825.

Li Z., Yu J.W., 1997, Neretnieks I, J. Environ. Sci. Health, Part A 32, 1293.

Mitchell J. K., 1993, Fundamentals of soil behavior, Second Edition, John Wiley & Sons, pp.437.

Pamukcu S., Weeks A., Wittle J.K., Hazard J., 1997, Mater. 55, 305.

Lageman R., Robert L., Clarke W.P., 2005, Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution, Elsevier, Engineering Geology 77, 191-201.

Saichek R.E., Reddy K.R., 2003a, Chemosphere 51 273.

Saichek R.E., Reddy K.R., 2003b, Environ. Technol. 24, 503.

Teel A.L., Warberg C.R., Atkinson D.A. and Watts R.J., 2001, "Comparison of mine-ral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of richloroethylene", War. Res., 35(4), pp. 977-984.

US EPA, 1985, "Handbook : Remedial action at waste disposal sites", EPA-625-6-85-006, pp.1.1~11.32,

Van Apeldoorn M.E., 1985, Intergrated criteria document styrene-effects. Project No.668310. Bilthoven, Netheland, National Institute of Public Health and environmental Protection.

Ware GW, ed. USEPA Office of Drinking Water health advises. Review of environmental contamination and toxicology ,1988, 107:131-145

Watts R.J. and Dilly S.E., 1996, "Evaluation of iron catalysts for the

Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils", J. of Hazardous Materials, 51, pp.209-224.

World Health Organization, Styrene. Geneva, 1983(Environmental Health Criteria).

World Health Organization, Styrene. Geneva, 1996(Environmental Health Criteria).

Yang G.C.C. and Long Y.W., 1999, "Removal and degradation of phenol in a saturate-d flow by in-suit electrokinetic remediation and Fenton-like process", J. of Ha-zardous Materials, B69, pp. 259-271.

Yang, G.C.C. and Liu, C.Y., 2001, "Remediation of TCE contaminated soils by in-situ EK-Fenton process", J. of Hazardous Materials, B85, pp.317-331.

Yang J.W., Cho H.J., Choi G.Y., Lee S.H., 2001, Environ. Monit. Assess. 70, 201.

먹는 물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법, (2001. 1.) 환경부.

양지원, 박지연, 김상준, 이유진, 기대정, 2004, "동전기-펜턴공정을 이용한 Phenanthrene 오염토양의 정화", 한국지하수토양환경학회지 Vol. 9, NO.1, pp.47-53.

이현호, 박지연, 김상준, 이유진, 양지원, 2003, "동전기적 토양복원에 적합한 계면 활성제의 선정", 한국지하수토양환경학회지, Vol. 8, NO. 1, pp. 1-8.

정하익, 이용수, 우제윤, 오염지반 및 지하수 정화기술에 관한 연구, 한국건설기술연구원, 1995.

한국지하수토양환경학회, 2001, 토양환경공학, 향문사, 서울.

환경부, 2006, 국립환경과학원, 국내 및 외국의 먹는 샘물 수질기준.

