한국지하수토양환경학회지 Vol. 12, No. 1, pp. 1~35, 2007 ≪原著≫

"위해성" 개념을 이용한 오염지역 정화 및 관리의 과학적 타당성

신 원 식*
경북대학교 환경공학과

Scientific Feasibility on the Risk-Based Clean-up and Management of Contaminated Sites

Won Sik Shin*
Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

ABSTRACT

In the last decades, the decrease in biological or chemical availability of sorbed contaminants as contact time passed, is generally accepted. This phenomenon so called as "aging" or "sequestration" is known to directly affect risk of the contaminats. This was observed for mainly for hydrophobic organic contaminants (HOCs), but also reported for heavy metals. Aging is known to be directly related to sorption-desorption hysteresis, irreversible sorption, desorption-resistance, nonequilibrium sorption, etc. The decrease in bioavailability due to aging or sequestration indicates realistic decrease in risk potential. Recently a risk-based management concept by scientific evidences but not the simple measurement of contaminant concentration has been attempted to determine environmentally acceptable remedial endpoint. This is because selection of remedial endpoint based on not total concentration but the bioavailability and toxicity of contaminants can reduce both the treatment cost and remedial activities of the contaminated sites. The bioavailability and toxicity of the residual contaminants are highly affected by the fate and transport and also directly affect the exposure pathways and bioaccumulation of contaminants in the living biota. In this paper, scientific feasibility on the risk-based clean-up and management of contaminated sites is reviewed.

Key words : Aging, Bioavailability, Desorption, Environmentally acceptable remedial endpoint, Risk assessment, Sequestration, Soil, Sorption

요 약 문

지난 수십년 동안 토양내 수착된 오염물질이 접촉시간(contact time)이 경과함에 따라 생물학적 또는 화학적 이용성의 감소는 일반적으로 인식되어 오고 있다. 이와 같은 aging 또는 격리(sequestration)라 불리는 현상이 위해성에 직접적인 영향을 미친다는 것이 알려져 있다. 이러한 현상은 소수성 오염물질을 중심으로 보고되어 왔으나, 최근 연구결과에 의하면 중금속의 경우에도 이와 같은 현상이 발견되고 있으며, 이는 오염물질의 흡-탈착 이력(hysteresis) 현상, 비가역 흡착, 탈착저항성, 비평형 흡착 등과 직접적으로 연관된 것으로 알려지고 있다. Aging 또는 sequestration에 의한 오염물질의 생이용성(bioavailability)의 감소는 인체에 대한 실질적인 위해성의 감소를 의미한다. 최근 들어 이와 같은 과학적인 증거를 토대로 단순한 오염물질의 농도 측정이 아니라 위해성에 근거한 오염 복원(또는 관리)의 개념이 도입되어 환경친화적인 복원수준의 선정에 적용하고 있다. 이는 토양내 오염물질의 총농도가 아니라 오염물질의 생이용성 또는 독성을 기준으로 하여 정화수준을 결정함으로써 오염부지의 처리비용과 노력의 절감효과를 동시에 기대할 수 있기 때문이다. 토양내 잔류오염물질의 생이용성 또는 독성은 오염물질의 이동 또는 거동 특성에 의

*Corresponding author : wshin@mail.knu.ac.kr
원고접수일 : 2006. 12. 11 게재승인일 : 2006. 12. 18
질의 및 토의 : 2007. 4. 30 까지

해 영향을 받으며 결국 생물체로의 노출 경로와 생체축적에 직접적인 영향을 미친다. 본 논문에서는 토양내 오염물질의 위해성을 평가하여 토양오염복원에 적용시 과학적인 타당성에 대해 살펴보고자 하였다.

주제어 : Aging, 생이용성, 탈착, 위해성 평가, 토양, 흡착, 환경친화적인 복원 수준

1. 오염물질의 토양에서의 지속성

일반적으로 생이용성(bioavailability)에 관한 평가는 순수화학물질이 그 자체로 생물체에 노출되는 경우를 기준으로 한다. 그러나 실제는 화학물질이 용액상태로 녹아 있는 경우가 대부분이며 또한 토양 내에 장시간 머무르면서 휘발하거나 분해되어 실제 남아있는 양은 달라질 수 있다. 따라서 현재 토양 내에 존재하는 실제 양을 고려해야만 생이용성을 정확히 평가할 수 있다.

토양 내에서 미생물에 의한 화학물질의 생이용성은 시간에 따라 급격히 감소하는데 이러한 결과는 주로 제초제 등을 모니터링하여 확인할 수 있다. 이는 제초제 중 fumigant(훈증약)이나 fungicide(곰팡이 살균제) 같이 휘발성이 큰 물질을 제외하고는 토양 내에서의 주요 분해 기작이 생분해(biodegradation)에 의한 것이기 때문이다. 보통 생분해 속도가 빠른 물질의 경우 수주일 혹은 수개월 만에 물질이 모두 분해되기도 하나 insecticide(살충제)와 herbicide(제초제)는 초기의 분해속도는 매우 빠르나 점점 그 속도가 느려지는 1차 분해곡선(first-order degradation kinetics)의 양상을 띤다. 즉 초기에는 매우 빠르게 진행이 되나 시간이 지날수록 그 속도가 느려지거나 거의 분해되지 않음이 발견된다(Fig. 1). 이는 생분해가 가능하다고 알려진 화학물질이 실제 site에서 시간의 경과에 따라 분해가 불가능한 형태로 대부분 바뀌기 때문이다. 따라서 많은 연구에서 화학물질의 지속성 패턴이 Fig. 1과 같이 '하키스틱'의 형태로 나타난다. Fig. 2에서 보듯이 미생물에 의한 분해가 빠르고 변형의 속도가 느리다면 화학물질 모두가 다 분해되겠지만 대부분의 경우 분해속도보다 변형의 속도가 빠르기 때문에 하키스틱의 형태가 나타나며 변형의 속도가 빠를수록 잔류하는 농도가 높아지게 된다.

중금속의 경우에도 유기오염물질과는 달리 미생물에 의해 생분해가 되지는 않으나, 토양내에서 시간이 경과함에 따라 생이용성이 감소하는 것으로 알려져 있다.

2. 오염물질의 화학적, 생물학적 이용성

2.1. 미생물 이용성의 감소에 대한 연구결과

때때로 토양 내에 존재하는 유기화합물질의 지속성 패턴은 감지할 수 없을 정도로 거의 생분해가 일어나지 않

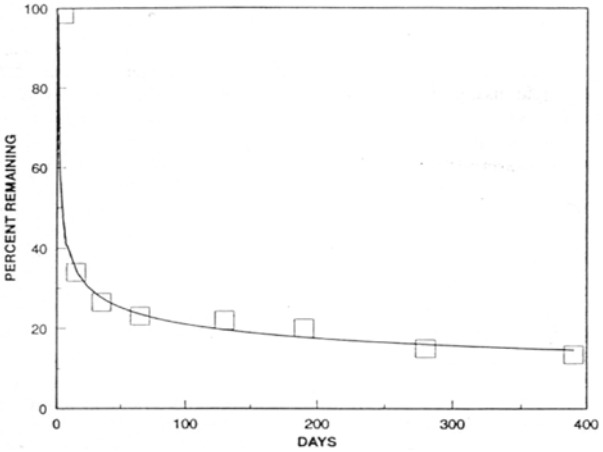

Fig. 1. 1.7 kg/ha의 Aldrin과 Dieldrin으로 오염된 토양에서 농도 변화 (Decker et al., 1965).

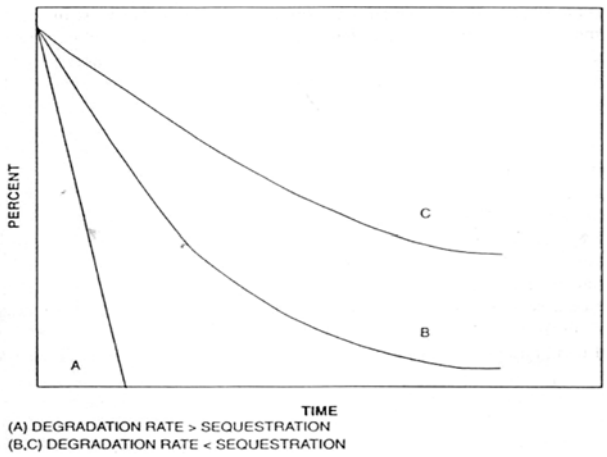

Fig. 2. 이용 불가능한 형태의 화합물로 변하는 3가지 시나리오.

는다. 예를 들어 하구의 퇴적물에 있는 PAH 화합물은 미생물에 의해 분해되지 않는 경우가 있다. 미생물에 의한 생분해는 생분해가 가능한 화합물이 존재하고 미생물에 독성이 없으며 무기영양소와 산소를 충분히 갖고 있는 자연 환경 혹은 오염 환경에서 일어나는데 분해가 일어나지 않는다는 것은 지속성 분자들의 이용성이 없음을 나타낸다. 이러한 현장 조사 결과는 실험실 결과를 더욱 뒷받침하는데 예를 들어 Steinberg 등(1987)의 연구에 의하면 1,2-dibromoethane(EDB)로 오염된 토양은 오염이 오랜 시간 지속될수록 분해가 되지 않으며 C^{14}-EDB를 새로 가하였을 때는 초기에는 분해가 많이 일어나나 약 20년 후

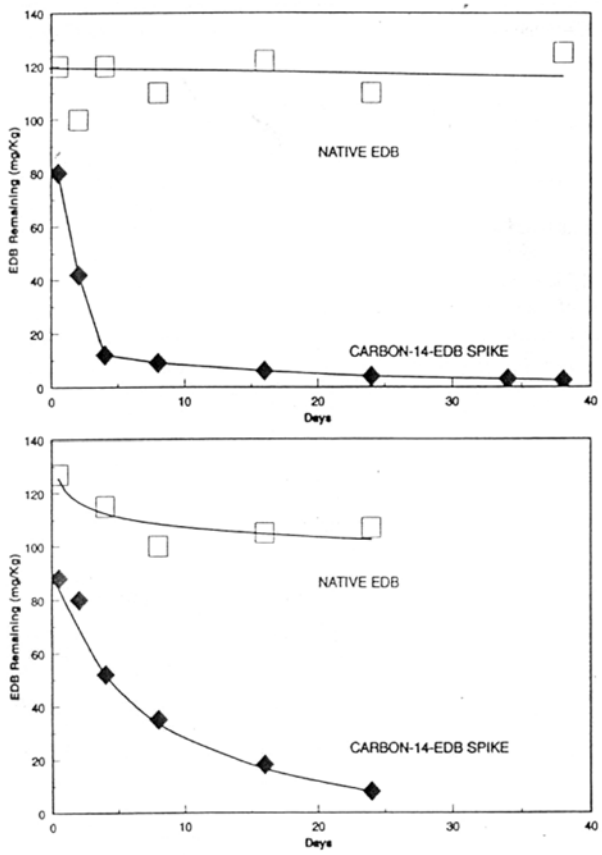

Fig. 3. "Aged EDB"와 "freshly added EDB"의 분해.

에는 거의 분해가 일어나지 않았다(Fig. 3).

또한 Hatzinger와 Alexander(1995)의 연구에 의하면 phenanthrene으로 오염된 토양에 토양과의 미생물과의 배양시간(incubation time)을 각기 다르게 한 결과 배양시간이 길수록 CO_2로 전환되는 양이 적었다. 또한 유기물이 많은 비옥한 토양의 경우 거의 무기물화(mineralization)되지 않았는데 이는 유기물과 오염물질 사이의 반응(흡착, aging 등)에 기인한 것으로 판단된다(Fig. 4).

Alexander(2000) DDT, dicldrin, heptachlor과 같은 살충제로 오염된 토양의 모니터링 결과 장기간에 걸쳐 농약의 잔류량은 감소함을 보였다(Fig. 5).

2.2. 추출 정도의 변화

유기용매를 이용한 토양 내 화학물질의 추출은 토양 입자의 표면과 화학물질 간의 결합을 파괴하는 작용을 하는데 각 유기용매마다 파괴할 수 있는 결합의 종류가 다르다. 한 예로 토양 내의 atrazine을 추출하기 위해 여러 용매를 사용했을 때 추출된 양은 각기 다르다 (Table 1).

또한 추출정도는 토양에 오염된 후 시간이 얼마나 지났

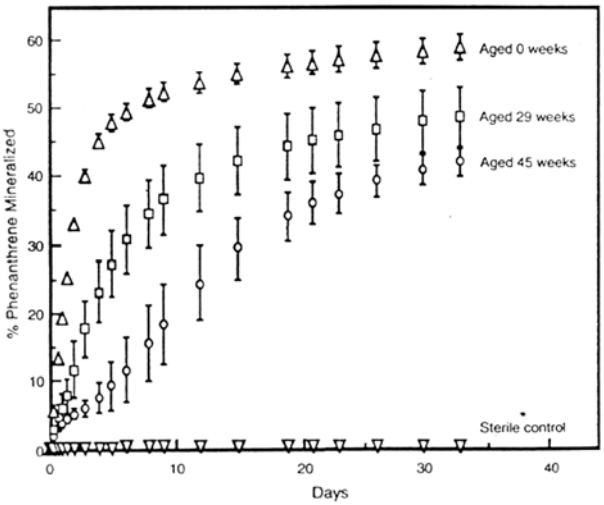

Fig. 4. Pseudomonas sp. R에 의한 phenanthrene의 생분해.

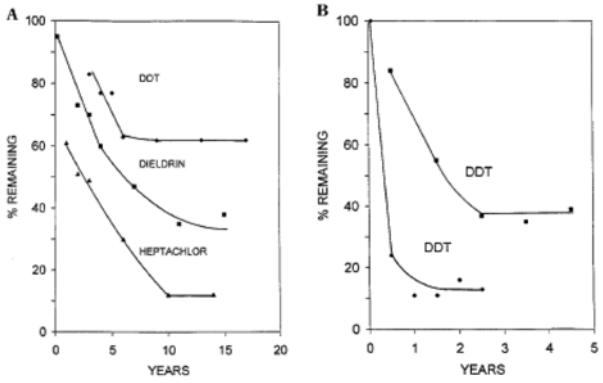

Fig. 5. 오염 현장에서의 살충제의 농도 변화 (a) 장기, (b) 단기 모니터링 결과.

는가에 따라서도 달라진다. Dieldrin의 경우 오염 초기에는 91-97%까지 추출이 가능하지만 일정시간이 지나면 36-67% 정도만이 추출 가능하다. 따라서 생물이 이용 가능한 농도를 가늠하거나 독성정도를 예측하기 위하여 추출법을 사용하여 추출된 농도를 기준으로 이용하는 것을 적절치 못할 수 있다. 또한 추출법을 생물학적 평가방법으로 이용하는 것은 추출과정이 생물과 토양, 퇴적물 간의 기작을 저해할 수 있으므로 바람직하지 못하다.

최근에는 토양 내 소수성 유기오염물질의 미생물에 의한 생분해를 신속하게 측정하기 위한 방법으로 용매, 계면활성제(HPCD), Tenax, XAD, SPME 등이 사용되고 있다(Table 2).

Kottler와 Alexander(2001)의 연구에 의하면 오염 후 시간이 경과함에 따라 토양 내 PAH의 격리(sequestration)에 의해 *n*-butanol로 추출할 수 있는 phenanthrene의 양이 감소하였다(Fig. 6).

Table 1. 여러 가지 용매를 이용한 atrazine의 추출 (Mattson et al. 1970)

추출방법		추출된 atrazine의 농도 (mg/kg soil)
용매	추출조건	
Methanol	Room temperature, 18 hr	0.60
Chlololform	Soxhlet, 2 consecutive 24 hr periods	1.07
Methanol : water (9 : 1)	Soxhlet, 2 consecutive 24 hr periods	2.00
Methanol	Reflux, 1 hr	1.09
Methanol : water (9 : 1)	Reflux, 1 hr	0.80
Chlololform : water (9 : 1)	Reflux, 1 hr	1.55
Acetonitrile : water (9 : 1)	Reflux, 1 hr	1.95

Table 2. 유기용매 , HPCD, Tenax, XAD, SPME 등의 추출방법과 생분해 예측

추출방법	추출조건	참고문헌
Ethanol and isopropanol	70% ethanol extraction for 7 d	Lei et al. (2006)
Butanol	ethanol extraction for 3 h	Liste and Alexander (2002)
Sequential extraction of methanol-water (1 : 1)-butanol-dichloromatane-Soxhlet	MeOH : water (1 : 1) for 24 h Butanol for 24 hr, DCM for 3 hr	Kottler and Alexander (2001); Macleod et al. (2000)
HPCD (hydroxypropyl-beta-cyclodextrin)	40 mM HPCD for 20 hr	Reid et al. (2000)
Tenax	6 h	Cornellison et al. (1998); You et al. (2006)
XAD2	for 2 weeks	Lei et al. (2004)
SPME	60 minutes	Luan et al. (2006)

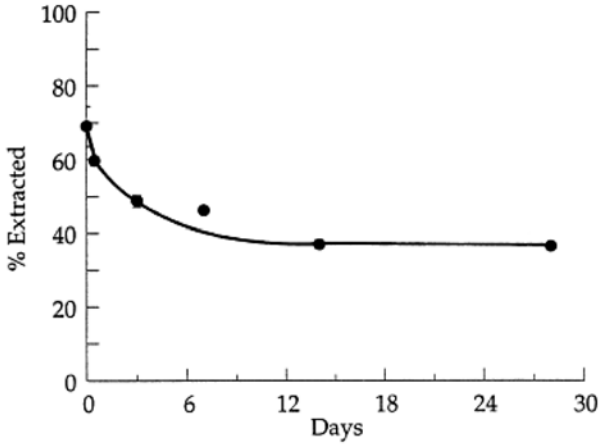

Fig. 6. 시간변화에 따른 토양으로부터의 phenanthrene의 추출 분율 (Kottler and Alexander, 2001).

2.3. 수착과 탈착의 kinetics

미생물이 유기물질을 이용하기 위해서는 유기물질로의 물리적인 접근이 필요하다. 먼 곳에 있거나 혹은 격리되어 있는 분자는 미생물에 의한 분해가 불가능할 뿐만 아니라 식물이나 동물에 의한 uptake도 될 수 없으며 생물체에 독성도 미치지 못한다. 따라서 오염물의 수착이나 탈착에 대한 연구가 중요하다.

유기물질이 토양에 수착된 정도를 측정하는 것은 일반적으로 24시간 정도의 시간이 경과한 후에 이루어져야하는데 이는 화학물질과 토양 입자간의 평형이 약 24시간 정도 걸린다는 가정 때문이다. 그러나 많은 화합물들이 이와 같지 않으며 심지어 어떤 화합물은 평형에 이르는데 수주, 수개월이 걸리거나 수년이 걸리기도 하는데 주로 낮은 K_{ow}(octanol-water partition coefficient) 값을 갖는 소수성 물질의 경우가 그러하다. 오염물질의 토양으로의 수착량은 분배계수(distribution coefficient), K_d로 표현된다.

$$K_d = \frac{chemical\ sorbed\ (mg/kg)}{chemical\ concentration\ in\ solution\ (mg/L)} \quad (1)$$

분배계수는 오염물과 토양이 평형에 이르기까지는 시간에 따라 증가하며 평형을 이룬 후에는 일정한 값을 갖는다. 물에 용해되어 있는 상태로부터 토양 입자로 수착되는 것은 단지 토양의 표면에만 관계되는 것(adsorption)이 아니라 토양 입자 내부로의 확산(diffusion)까지 연관되어 있는데 수착의 초기에는 토양과 물 사이의 계면에서 빠른 이동이 일어나고 시간이 점차 지날수록 토양 내부의 먼 지점까지 느린 속도로 확산이 일어난다(Fig. 7).

탈착의 경향도 수착의 경우와 마찬가지로 초기에는 빠른 속도로 일어나다가 시간이 지나면서 평형에 이르는데

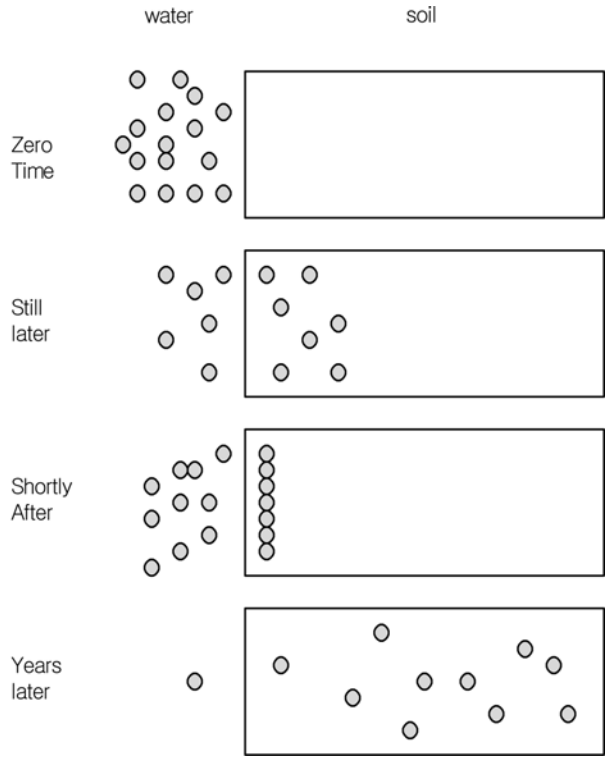

Fig. 7. 소수성 화합물의 수착 모델 (○은 화합물의 위치를 나타냄).

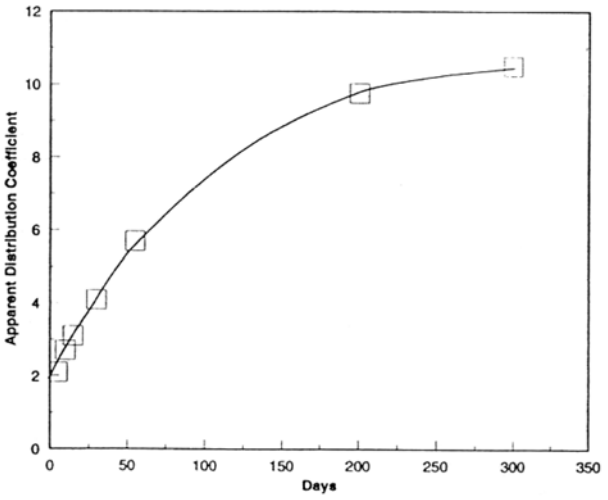

Fig. 8. Picloram의 탈착과 apparent Kd value (McCall and Agin, 1985).

Fig. 8에서와 같이 분배계수가 평형시간까지는 증가하는 모습을 보인다. 이는 초기에는 물과 인접한 경계면에서 탈착이 일어나기 때문이며 시간이 지날수록 토양 내의 먼 부분으로 확산이 되어있는 물질은 수용액으로 탈착 되지 못하기 때문에 탈착의 양이 적어지는데 이와 같이 토양 내에서 오염물질이 격리되는 현상은 토양이 일종의 저항을 갖는 것으로도 생각할 수 있다.

결국 토양 내에서 격리되는 양을 예측하는 것은 생물이 이용할 수 있는 양의 감소 정도를 예측하는 것인데 화합물 중 탈착저항성을 갖는 물질은 생물이 접근할 수 없기 때문이 이용이 불가능하다. 탈착의 정도는 오염물의 구조나 특성에 따라 달라지지만 아직 많은 연구가 이루어지지 않고 있다.

Cornellison 등(1998)은 수착된 소수성 유기화합물의 탈착속도를 다음과 같은 two compartment model로서 해석하였다.

$$\frac{q(t)}{q_0} = F_{rap}e^{-k_{rap}t} + (F_{slow})e^{-k_{slow}t} \quad (2)$$

여기서 $q(t)$는 시간 t에서 토양내 유기오염물질의 농도(mg/g), q_0는 토양내 유기오염물질의 초기농도(mg/g), F_{rap}과 F_{slow}(= 1-F_{rap})는 빠른 탈착부분과 느린 탈착부분 분율을 각각 나타내며, k_{rap}과 k_{slow}는 빠른 탈착부분과 느린 탈착부분에서의 1차 탈착속도 상수(day^{-1})를 각각 나타낸다.

Loehr 등(Williamson et al., 1998; Opdyke and Loehr, 1999; 1999)은 XAD2를 이용한 토양으로부터의 소수성 유기오염물질의 용출속도(ROR, rate of release)를 two compartment model과 유사한 다음의 식으로서 설명하였다.

$$R = \frac{S_x(t)}{S_0} = 1 - Fe^{-k_1 t} + (1-F)e^{-k_2 t} \quad (3)$$

여기서 $S_x(t)$ = 시간 t에서 토양의 단위 무게당 XAD2에서의 화학물질의 농도(mg/kg dry soil), S_0 = 토양내 화학물질의 초기농도(mg/kg dry soil), R = 시간 t에서 용출되는 S_0의 분율, F = 빠르게 용출되는 화학물질의 분율, k_1 = 빠르게 용출되는 부분의 1차속도상수(day^{-1}), k_2 = 느리게 용출되는 부분의 1차속도상수(day^{-1})를 각각 나타낸다.

아래의 Fig는 전형적인 ROR을 나타낸 것이다. Fig. 9에서 용출 초기(용출시간 < 5일)에서는 수착된 오염물질이 빠르게 탈착되어 R 값이 급격하게 증가하며 이때 기울기는 k_1 값에 비례한다. 시간이 증가함에 따라 탈착 속도는 감소하여 느린 탈착이 나타나며, R의 증가속도는 완만하게 감소하며 일정시간 이상(용출시간 > 60 day)에서 R은 기울기는 k_2 값에 비례한다.

Fig. 10에서 알 수 있듯이 생물학적 복원 전후의 PAH 농도변화를 분석한 결과 생물학적 처리 방법에 따라 PAH의 농도가 감소하는 경향이 현저하게 다름을 알 수 있다. Fig. 11은 PAH로 오염된 토양의 생물학적 복원 전후, Tenax를 이용한 fluoranthene과 benzo[*g*, *h*, *i*]perlyene의

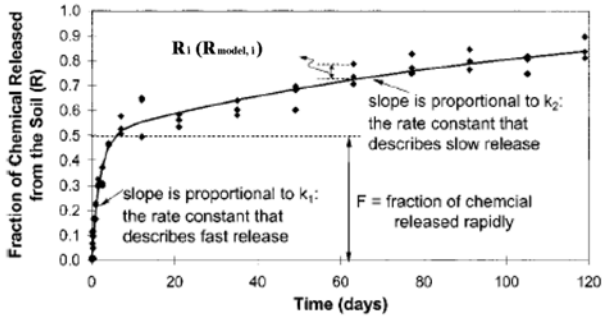

Fig. 9. 소수성 유기오염물질의 용출 자료와 모델 예측 경과 (Opdyke and Loehr, 1999).

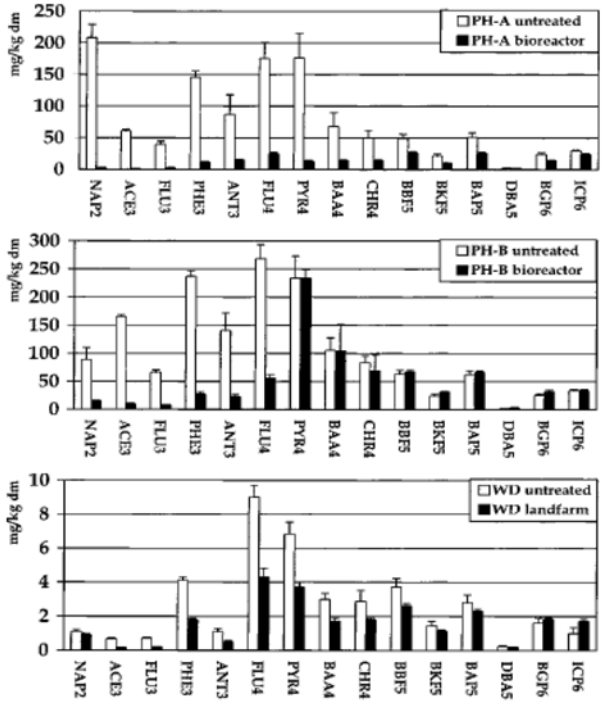

Fig. 10. 생물학적복원 (bioremediation) 전후의 PAH의 함량 변화.

탈착 kinetic을 나타낸 것이다. 상대적으로 쉽게 분해가 되는 fluoranthene의 경우 탈착 정도가 현저하게 차이가 있으나, 생분해가 어려운 benzo[*g, h, i*]perlyene의 탈착에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 PAH 성분의 특성에 따라 생이용성(bioavailability)에 현저한 차이가 있으며 생이용성의 평가는 Tenax를 이용한 탈착 kinetic으로부터 예측할 수 있음을 의미한다.

Fig. 12는 퇴적물내 수착된 PAH의 빠르게 탈착되는 부분의 분율과 PAH의 생분해 효율과의 상관관계를 나타낸 것이다. Fig에서 빠르게 탈착되는 부분과 PAH의 생분해는 선형의 관계를 가지는 것으로 나타났다. Fig. 12에서

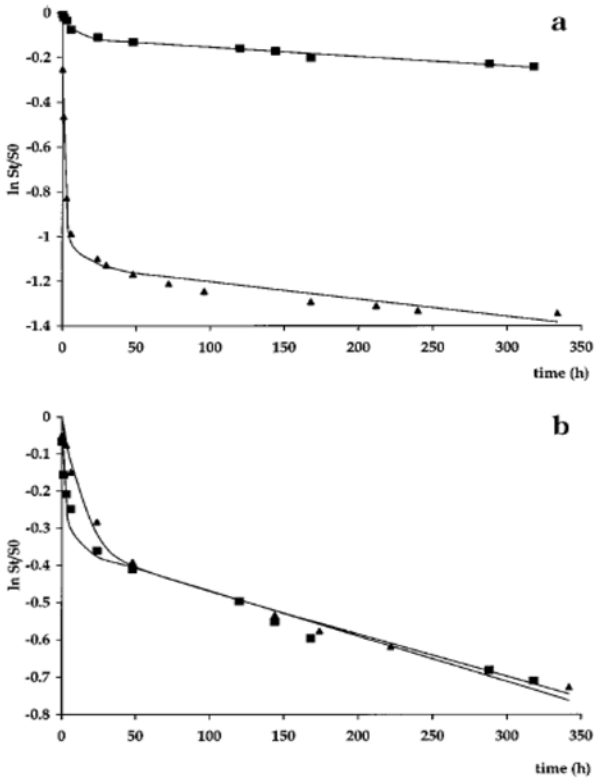

Fig. 11. Tenax TA를 이용한 생물학적 복원 전후의 PAH의 탈착 kinetics, (a) fluoranthne (b) benzo[g,h,i]perlyene (Cornellison et al., 1998).

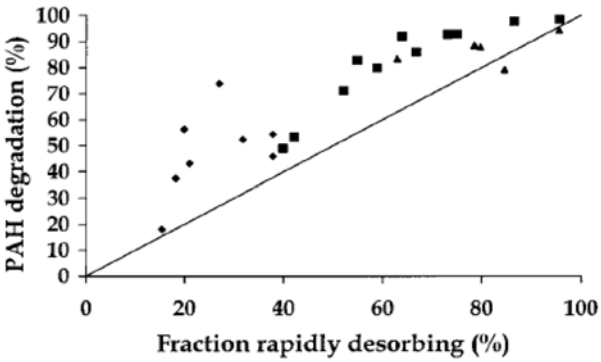

Fig. 12. 여러 PAH의 생분해 효율(%)과 빠른 탈착부분의 분율과의 상관관계 (Cornellison et al., 1998).

PAH 성분의 생분해 효율은 빠르게 탈착부분의 분율이 선형으로 증가함을 알 수 있다. 이는 Tenax TA를 이용하여 토양으로부터 빠르게 탈착하는 부분의 분율을 측정함으로써 간접적으로 생분해 가능한 분율을 예측할 수 있다.

중금속의 경우에도 aging에 의해 흡착된 중금속의 탈착되는 분율은 감소하며, 상대적으로 느린 탈착부분의 분율이 증가하는 현상이 발견되고 있다(Fig. 13 참조).

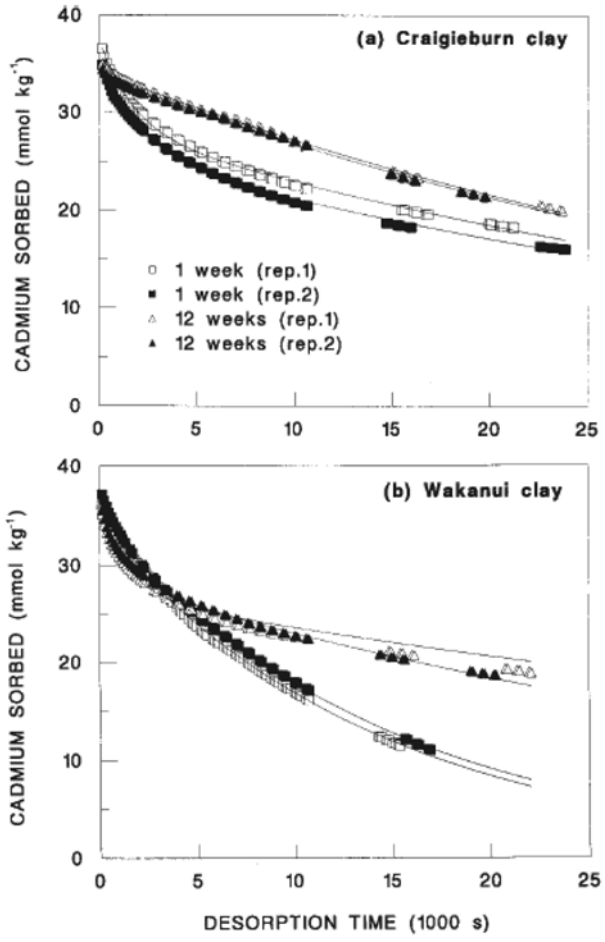

Fig. 13. 초기 흡착기간이 토양 점토성분에서의 Cd의 탈착에 미치는 영향 (McLaren et al., 1998).

2.4. 탈착저항성 (desorption-resistance)

일반적으로 오염물질의 흡/탈착 현상은 그 위해성 평가와 복원에 있어 가역적인 것으로 인식되어 왔으나 가역모델은 오염물질의 장기적인 저항성을 설명하기에 불충분한 것으로 나타났다. 최근에 이르러 이러한 저항성을 설명하기 위해 비가역적 모델이 시도되었으며 이를 통해 토양내 오염물질의 탈착저항성 부분이 존재하는 것으로 밝혀졌다 (Kan et al., 1998). 이 토양내 비가역 흡착 부분은 탈착이 쉽지 않고, 미생물에 의한 생분해가 잘 되지 않으며, 계면활성제나 용매에 의해 쉽게 제거되지 않는 등 환경독성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 탈착저항성에 대해서는 아직 충분한 규명이 이루어지지 않았으나 이 비가역 흡착 부분은 기존의 흡착모델에 의해 예측되는 것 보다 분배계수가 훨씬 크고, 특히 오래된 토양에서는 상당히 큰 부분의 탈착저항성을 가지는 것으로 알려지고 있다. 오염원이 aging 또는 sequestration(격리) 현상에 의해 탈착저항성을 띄게 되면 생물학적 이용성이 저하되어 미생물에 의한 분해가 제한되는 등 복원에 많은 영향을 미치는 것으로 보여진다. 탈착저항성 부분의 최대용량은 한정되어 있으며 그 거동은 가역부분과는 전혀 다른 경로를 통해 이루어진다고 보고되고 있다.

이와 같은 탈착저항성을 해석하기 위한 이상탈착모델(biphasic desorption model)이 다음과 같이 제안되었다 (Kan et al., 1998).

$$q = q^{rev} + q^{irr} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot C + \frac{K_{oc}^{irr} \cdot f_{oc} \cdot q_{\max}^{irr} \cdot f \cdot C}{q_{\max}^{irr} \cdot f + K_{oc}^{irr} \cdot f_{oc} \cdot C} \qquad (4)$$

여기서 q는 고체상에 흡착된 용질의 총 농도(mg/g), q^{rev}와 q^{irr}는 각각 가역적인 부분과 비가역 부분에 흡착된 용질의 농도(mg/g)를 나타낸다. 또한 q^{rev}는 가역적인 부분으로 선형의 등온식으로 표현되며, 탈착저항성을 표현하는 비가역 부분은 비선형인 Langmuir 형태의 등온식을 표현된다. 여기서 K_{oc}^{irr}과 $q_{\max}^{irr}$는 각각 탈착 저항성부분의 분배계수(mL/g)와 탈착저항성 부분의 최대용량(mg/g)을 나타낸다. 또한 f는 탈착저항성 부분에 잔류하는 용질

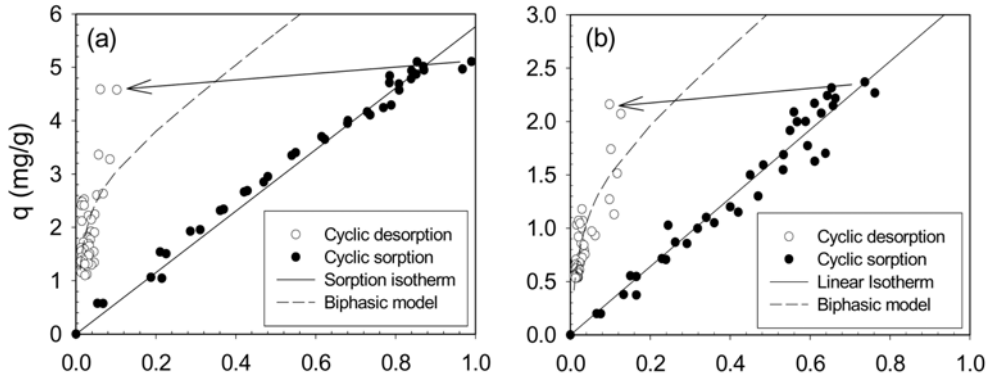

Fig. 14. Phenanthrene의 연속 흡착 및 탈착 (a) Pahokee peat and (b) vermicompost (김영규, 2002).

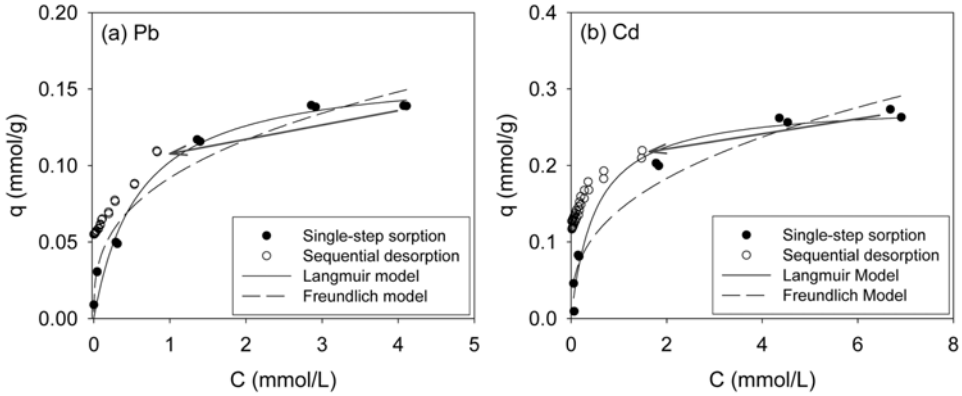

Fig. 15. Single-step sorption and sequential desorption of Pb and Cd in a natural soil (박준형, 2005).

의 분율을 나타낸다.

Fig. 14는 pahokee peat과 vermicompost에 흡착된 phenanthrene의 연속 탈착(sequential desorption) 결과를 나타낸 것이다. Tenax TA를 이용하여 20회 이상의 연속 탈착후 흡착된 phenanthrene의 상당한 부분이 더 이상 탈착이 되지 않으며 이른바 탈착저항성 부분으로 잔류하게 됨을 알 수 있다. 일반적으로 이와 같은 탈착저항성 부분은 더 이상 생분해가 이루어 지지 않는 것으로 알려져 있다.

Fig. 15에 나타낸 바와 같이 토양에 흡착된 납과 카드뮴을 전해질 용액으로 연속탈착후 상당한 부분이 토양에 잔류하는 탈착저항성을 가짐을 알 수 있다. 이와 같이 소수성 유기물과 중금속 모두 흡착후 일부분이 탈착되지 않는 상태로 존재함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 aging 또는 sequestration이 소수성 유기물 뿐만 아니라 중금속의 경우에도 생이용성에 영향을 미침을 알 수 있다.

중금속의 탈착저항성의 존재에 대해서는 서로 상반된 결과가 보고되고 있다. Ainsworth 등(1994)은 hydrous ferric oxide(HFO)에 대한 중금속의 흡착-탈착 hysteresis에 contact time(aging), HFO의 residence time, pH 등이 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 15에 나타낸 바와 같이 Cd^{2+}의 경우 pH 2.5-6의 범위에서 11주, 16주 동안의 aging 결과, 20% 정도의 Cd가 탈착이 되지 않는 탈착저항성을 가지는 것으로 나타났다.

Fig. 16에서 알 수 있듯이 aging 기간이 짧을 경우(2-4주) 탈착저항성은 감소하였다. pH가 높을 경우, 흡착-탈착은 거의 가역적(reversible)으로 나타났으나, pH 6 이하에서는 약 20% 정도가 비가역적으로 흡착되어 탈착되지 않는 hysteresis 현상을 나타내었다. 이러한 결과는 Cd으로 오염된 토양의 복원시 흡착된 Cd의 80% 정도만 처리하

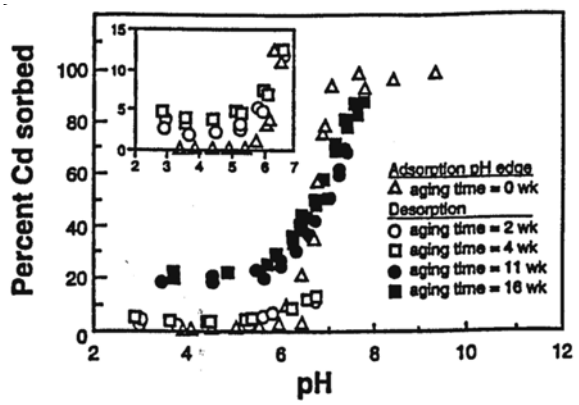

Fig. 16. Fractional sorption desorption of Cd^{2+} to hydrous Fe-oxide (HFO) as a function of pH and HFO-Cd^{2+} ageing time (from Ainsworth et al., 1994).

되며, pH가 6.5 이상으로 증가하지 않는다면 나머지 20%의 Cd은 비가역적으로 흡착되어 있어 더 이상 처리를 하지 않아도 되는 최종복원 한계치(remedial end-point)를 제시하여 준다. 반면 pH가 6.5 이상으로 증가한다면 비가역적으로 흡착된 20%의 Cd은 유출될 수 있으며, 이에 따라 생태계에 심각한 독성을 유발할 수도 있을 것이다. 토양내 pH가 6.5 이하로 유지된다 하더라도 휴믹물질, 입자성 콜로이드 등에 의해 흡착된 Cd가 유출될 가능성이 있으며, 또한 생물체(예, 지렁이)에 노출될 경우, 생체의 내장액(gut juice)에 의해 용해되어 강한 독성을 지닌 Cd이 유출될 수도 있을 것이다. 또한 hysteresis 현상에 의해 영향을 받는 20%의 탈착저항성을 지닌 Cd을 더 이상 제거하는 것은 매우 어려우며, 고가의 처리비용이 소모될 것이다. 이러한 예에서 알 수 있듯이 토양내 중금속의 흡-탈착 hysteresis 현상의 규명은 생이용성(bioavailability), 독성 및 위해성 평가에 있어 중요한 자

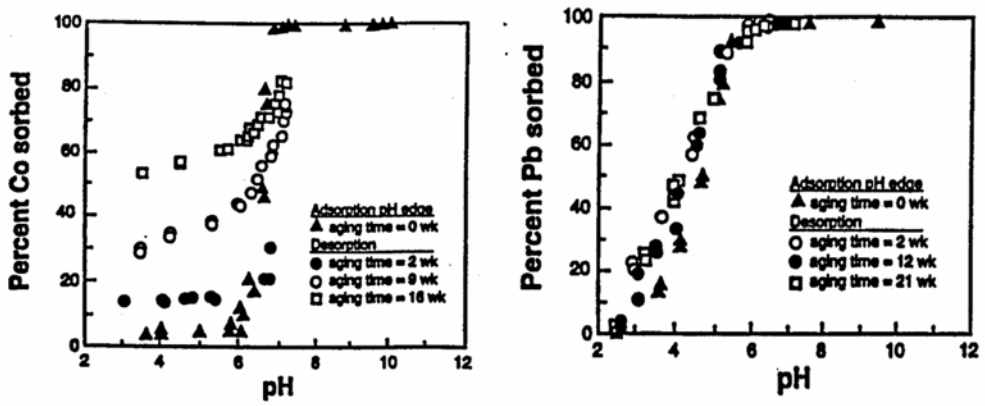

Fig. 17. Fractional sorption-desorption of Co^{2+} and Pb^{2+} to hydrous Fe-oxide (HFO) as a function of pH and HFO-Co^{2+} and HFO-Pb^{2+} aging time (Ainsworth et al., 1994).

료로서 활용될 수 있으며, 실제적인 측면에서는 복원의 목표치(remedial endpoint)와 복원공법의 선정에 있어서 매우 중요한 역할을 할 것이다.

Ainsworth 등(1994)은 Co^{2+}와 Pb^{2+}에 대해서 동일한 실험을 수행한 결과(Fig. 17), Pb^{2+}의 경우 pH 3-5.5의 범위에서 2% 정도만이 탈착저항성을 가지며, Co^{2+}의 경우 21주 동안의 aging 결과 53% 정도가 탈착이 되지 않는 것으로 나타났다. Pb^{2+}의 경우 pH를 6까지 증가시키더라도 hysteresis 현상이 거의 없어, 대부분의 흡착된 Pb는 탈착이 가능하였다. 이와 같은 흡-탈착의 가역성은 goethite와 같은 recrystallizing solid에 기인하며, hysteresis는 이온반경(ionic radius)의 크기에 반비례한다고 보고하였다.

선행 연구결과에서 알 수 있듯이 중금속의 흡-탈착 또한 유기물과 유사한 hysteresis 현상을 동반하며, 흡착된 중금속의 상당부분이 탈착저항성을 가진다고 보고되었으나 이와는 상반된 연구결과도 있다. Comans(1987)은 illite에 대한 Cd의 흡-탈착 실험결과 hysteresis 현상이 발견되지 않았으며(Fig. 18 참조), 흡착-탈착은 거의 가역적(reversible)이라고 보고하였다. Strawn 등(1998)은 γ-Al_2O_3에 대한 Pb^{2+}의 흡착-탈착 실험결과 흡착된 Pb^{2+}의 98%가 탈착됨을 보였으며, γ-Al_2O_3 표면에서는 Pb^{2+}가 표면침전을 형성하지 않기 때문이라고 보고하였다. 이와 같이 중금속의 흡-탈착 hysteresis는 토양성분과 ageing 시점에 따라 현저한 차이를 보이고 있으며, 탈착저항성에 대한 연구결과는 아직까지 완전히 정립되지 않아 논쟁의 대상이 되고 있다.

2.4. 격리 (sequestration) 기작에 대한 제안

토양 내의 오염물이 수착되는 현상은 생이용성을 감소

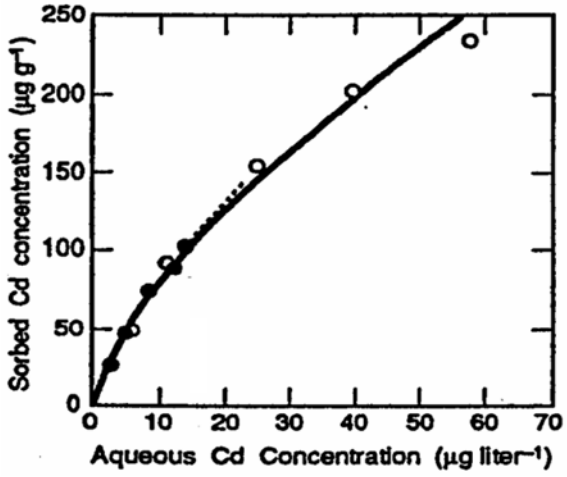

Fig. 18. 54일간의 aging후 illite에 흡착된 Cd의 가역적인 탈착 현상 (pH = 7.8) (Comans, 1987).

시키기 때문에 매우 중요하다. 미생물학자나 독성학자, 기타 생물학자들은 수착은 2차원적인 흡착 현상으로 여긴다. 이러한 개념은 화합물이 토양 내의 고체-물 계면에서 이루어진다는 것이다. 이에 반해 환경화학이나 환경공학자의 입장은 차이가 있는데 그들은 수착을 3차원적 현상으로 해석한다. 즉 토양 입자 내로 분자가 침투하여 생분해 가능한 분자의 이용성을 감소시키고 독성을 동화한다는 것이다.

비이온성 유기분자는 토양의 표면에 수착되는데 먼저 고체-물의 계면, 혹은 고체-기체의 계면의 인접한 site에서 수착이 이루어지며 점차로 내부의 먼 곳까지 퍼진다. 따라서 수착의 초기에는 매우 빠르게 표면에 수착 반응이 일어나는 반면 분자가 내부로 확산되는데 상당한 시간이 걸리며 이러한 확산을 통해 토양내 오염물질의 에이징(aging)이 일어난다.

수착은 intraparticle diffusion과 intraorganic matter diffusion의 두 가지 기작이 있는데 intraparticle diffusion이란 토양 중 무기물에 의한 미세세공에 관계된 것으로 미세세공의 가장자리에 오염물질이 코팅이 되어 가장자리가 소수성 물질로 둘러 쌓이는 현상이고, intraorganic matter diffusion은 토양의 자연 유기물에 의한 흡수를 말한다. 보통 탄화수소나 소수성 유기화합물의 경우 토양 내의 자연 유기물질이 주요 흡착제로 작용한다.

Intraparticle diffusion에 있어서 중요한 인자인 토양의 미세세공의 크기는 보통 1 μm 보다 작은데 그 중 작은 것은 유기물 분자의 크기보다도 작은 경우도 있다. 미세세공의 크기의 분포는 토양의 종류에 따라 그 분포가 다른데 Kalucheva와 Paskaleva (1967)의 연구에 의하면 샘플링한 토양의 단면을 전자현미경으로 분석해 본 결과 8.5%가 ca 20 nm, 8.7%가 ca 80 nm, 16.5%가 ca 160 nm, 21.5%가 ca 320 nm의 세공을 갖았다. 또 Wood 외(1990)의 연구결과에 의하면 지하 대수층의 장석이나 석영의 내부 세공을 전자현미경으로 분석해 본 결과 대부분이 1 μm 이하의 직경을 갖고 있었다. 이러한 작은 세공은 작은 박테리아가 통과하기에도 너무 작기 때문에 세공 안에 존재하는 유기물은 생분해가 불가능해진다.

비이온성 혹은 소수성 분자의 수착에 관한 또 다른 중요한 기작은 토양의 자연 유기물에 의한 흡수(partitioning)인데 이는 마치 용매의 의해 유기물이 추출이 되듯 거대한 휴믹 분자 속으로 오염물 분자가 이동하는 것이다. 토양의 자연 유기물은 비이온성 유기물질을 흡수하는 소수성 site와 전하를 갖고 있는 물질을 흡수하는 극성 혹은 이온성 site를 다 가지고 있다(Mingelgrin and Gerstl, 1993). 이와 같이 휴믹 물질에 의한 소수성 화합물의 수착이 바로 intraorganic matter diffusion이다. 이 두 가지 기작을 그림으로 나타내면 Fig. 19과 같이 표현할 수 있다.

Fig. 19에서 나타낸 바와 같이 swiss cheese model과 같이 세공의 크기가 큰 경우 intraparticle diffusion이 일어나며 cheddar cheese model과 같이 세공의 크기가 작은 경우에는 intraorganic matter diffusion이 일어나는 것이다. 그러나 실제의 경우 이 두 가지 기작이 혼합되어 있다.

점토광물 (clay mineral)의 경우 (예; montmorillonite) 격자 구조를 가지고 있는데 이 격자구조가 그 내부의 matrix 내에서의 확산이 느린 소수성 화합물의 느린 수착과 탈착, ageing에 중요한 역할을 한다 (Fig. 20).

McClosky와 Bayer (1987)의 연구에 의하면 점토광물에 fluridone(1-methyl-3-phenyl-5-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-

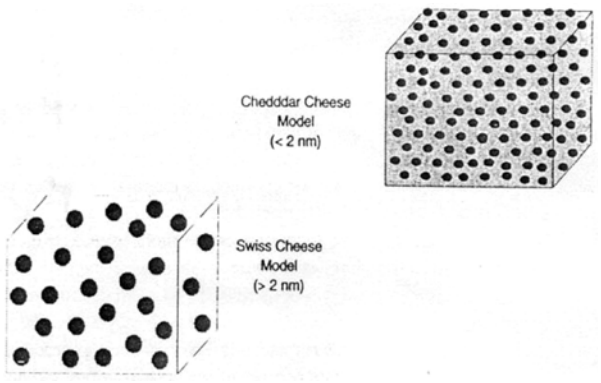

Fig. 19. Intraparticle diffusion과 intraorganic matter diffusion 기작에 대한 모형.

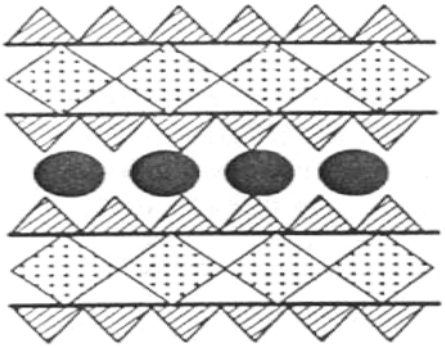

그림 20. 점토 광물의 층 구조내의 작은 분자의 결합 (●은 분자).

4(1H)-pyridinone)을 흡착시킨 결과 반응 시간에 따라 흡착량이 증가하였으며 이는 점토 내의 층 구조 내에서 분자가 확산되는 것으로 생각할 수 있다. 또한 이와 흡사하게 양전하를 갖는 herbicide paraquat(1,1'-dimethyl-4-4'-bipyridinium)를 montmorillonite에 흡착시킨 결과 점토광물의 격자 구조의 공간을 확장시켜 수착되었다(Weber and Weed, 1974).

토양내 소수성 유기화합물의 탈착저항성은 다음과 같은 여러 개념적인 모델에 의해 설명되고 있다. (1) 응축된 (condensed), 유리상(glassy phase)의 유기고분자물질 형태의 흡착제. 이 응축된 유기고분자 물질에 대한 흡착은 느리며, 특정 흡착site에 특정화합물이 흡착되는 site specific, 비성형흡착의 특성을 가진다. (Weber and Huang, 1996; Xing et al., 1996); (2) soot, black carbon과 같은 표면적이 큰 탄소성물질(high surface area carbonaceous material, HSACM); 이 HSACM 물질에 대한 흡착은 비선형, site specific이며, 흡착용량이 제한되어 있다. (McGroddy et al., 1996; Chiou and Kile,

1998); (3) 흡착된 유기화합물질은 휴믹물질로 구성된 유기물질내부에 비가역적으로 갇히게 된다(Kan et al., 1998). 여기서 비가역의 의미는 흡착과는 전혀 다른 분자환경에서 탈착이 이루어진다는 것을 의미한다. 이 비가역 또는 탈찰저항성을 가진 부분은 제한된 크기의 최대용량을 가지는 것으로 알려져 있다(Kan et al., 1997). 일단 비가역적으로 흡착되어 탈척저항성을 가진 화학물질은 생분해가 되지 않으며(e.g., Cornellison et al., 1998), 환경에의 위해성 또한 저감되게 된다.

소수성 유기화합물(HOCs)의 격리(sequestration) 현상에 대한 주요 기작은 토양 유기물과의 interaction과 토양입자의 meso 또는 micropore 내부로의 물리적인 trapping 등에 기인한다. 소수성 유기화합물의 수착은 유기탄소함량이 0.1% 미만일때, 토양유기물(soil organic matter, SOM)에 대한 분배와 확산에 의해 지배된다(Huang et al., 1998; Northcott and Jones, 2001a,b). 흡착된 HOCs의 빠르게 탈착되는 부분은 HOC의 분자량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다(Chung and Alexander, 1999; Northcott and Jones 2001a,b). 소수성 화합물과 토양내 유기물질과의 소수성 결합은 ageing 시간이 길지 않을 경우 격리의 주요기작이 된다. 소수성 유기화합물의 토양/물 분배에 영향을 미치는 것으로 알려진 메탄올과 같은 공용매(cosolvent)의 경우 물분자의 3차원 수소결합을 파괴시켜 공극수내 소수성 유기화합물의 activity를 감소시켜 궁극적으로 수착을 감소시킨다. 또한 공용매는 SOM의 구조를 변형시켜, 고무상(rubbery phase)을 증가하는 반면 유리상(glassy phase)은 감소되므로 HOCs의 SOM으로의 접근을 용이하게 하여 고무상으로의 분배를 증가시킨다(Bouchard, 2003). 이러한 효과는 공용매의 함량이 증가함에 따라 증가하게 된다.

미네랄 성분의 meso 또는 micropore에 대한 물리적인 trapping의 경우에도 메탄올과 같은 공용매는 ageing 동안 공극으로의 HOC 분자의 확산을 촉진하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 현상은 토양 입자내부 깊은 곳으로의 침투를 유발하며 비가역적인 탈착 부분의 크기를 증가시킨다. 물과 공용매 모두 SOM 또는 공극 내부에 갇혀있거나(trap된) 화학적으로 결합된 소수성 유기물질의 이동에 영향을 미치지 못하게 된다(Li and Liu, 2005).

공용매는 물 보다 공극으로의 HOC의 확산을 촉진하는 역할을 하므로 공용매의 함량이 증가함에 따라 공극내부로 깊은 곳으로의 침투와 학산이 증가하게 된다. 그러나 이와 같은 탈착에 대한 공용매의 부정적인 효과는 공극수에 대한 HOC의 용해도 증가와 토양입자사이의 이동 촉진의 긍정적인 측면에 비해 미미하다. 이와 같은 현상은 특히 micropore로의 침투가 장기간이 소요되므로 aging 현상의 초기단계에서 명학하게 나타난다. 따라서 일정기간 이후에는 sequestration 현상의 기작이 변화하게 될 것으로 예상되며, 점차적으로 시간이 지남에 따라 소수성 유기화합물과 SOM과의 소수성 결합(hydrophobic interation)에 의해 유발된 물리적인 격리(physical trapping)가 sequestration을 주요 기작으로 작용하게 된다(Li and Liu, 2005).

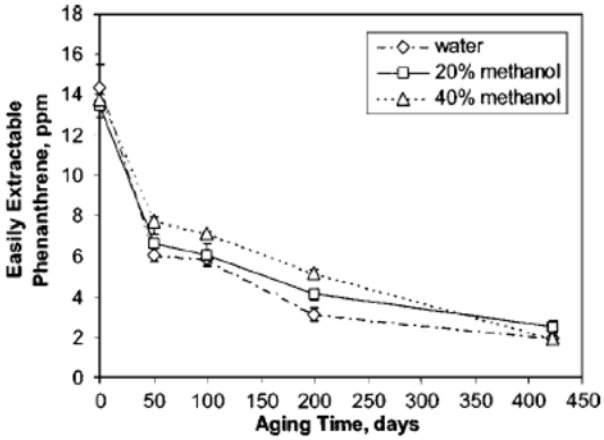

Fig. 21. aging 시간과 메탄올 함량이 용매를 이용한 토양으로부터의 phenanthrene의 추출정도에 미치는 영향.

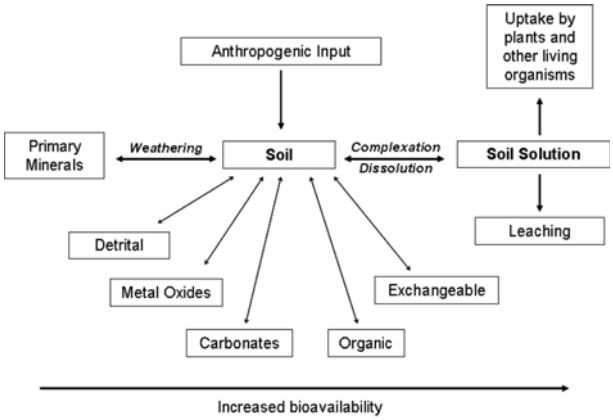

Fig. 22. 토양과 공극수내 중금속의 분포.

Fig. 21에서 aging 시간이 증가함에 따른 격리(sequestration)현상에 의해 공용매인 메탄올에 의해 쉽게 추출할 수 있는 phenanthrene의 분율이 감소함을 알 수 있다.

중금속의 수착은 아래 Fig. 22에 나타낸 바와 같이 인위적인 오염물질의 유입은 1차 미네랄(primmary mineral)의 풍화, 쇄석(detritus), 금속산화물(metal oxides), 탄산염(carbonates), 유기물(organic), 교환가능부분(exchangeable fraction) 등의 토양 성분으로의 수착, 토양내 중금속과 토

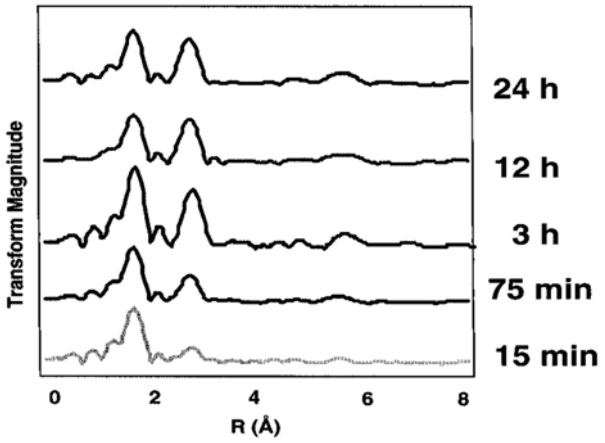

Fig. 23. XAFS를 이용한 aging이 pyrophyllite에 대한 Ni의 수착에 미치는 영향 해석 (Scheidegger et al., 1996).

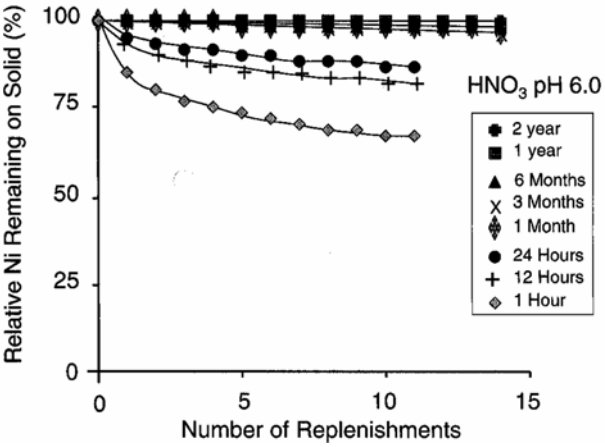

Fig. 24. Aging이 pyrophyllite 표면에 형성된 표면 침전물로부터의 Ni의 용출 (Scheckel and Sparks, 2001).

양 용액(soil solution)간의 착물형성(complexation)/용해(dissoution), 토양 용액으로부터의 침출 및 식물 또는 생체로의 이동 등 매우 복합적인 공정에 의해 이루어진다.

중금속의 경우, 유기오염물질과는 전혀 다른 격리(sequestration) 기작을 가지는 것으로 보고되고 있다. Scheidegger 등(1996)은 Ni^{2+}의 미네랄 성분에 대한 흡착을 XAFS로서 분석한 결과 Ni의 느린 흡착(slow sorption)은 Ni을 포함하는 미네랄인 tacovite ($Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3H_2O$)의 표면침전(surface precipitation)에 기인한다고 보고하였다(Fig. 23).

Fig. 24에 나타낸 바와 같이 pyrophyllite로 부터의 Ni의 탈착은 aging에 의해 감소하는데 이는 중금속-Al 수산화물 침전이 residence time이 증가함에 따라 중금속이 Al phyllosilicate로 전환되기 때문이라고 보고하였다

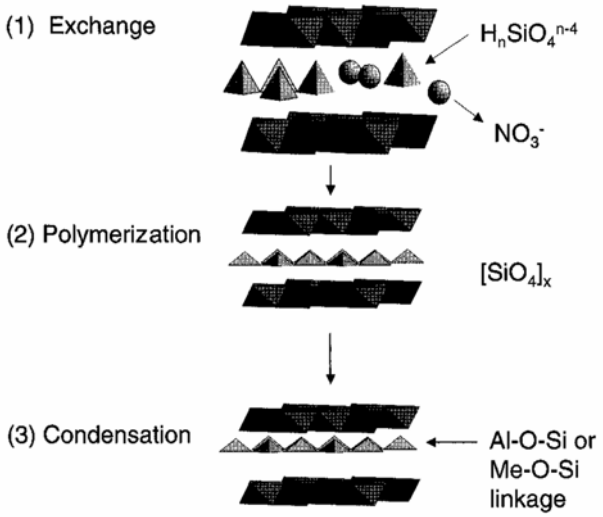

Fig. 25. 토양 미네랄 표면에서의 중금속의 흡착/침전 기작 (Ford et al., 2001).

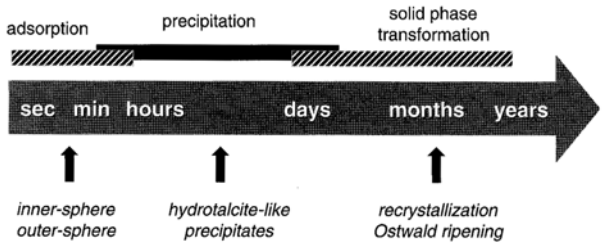

Fig. 26. 시간의 경과에 따른 흡착-침전-고체상 변환으로의 수착공정의 연속성(Sparks, 2003).

(Scheckel and Sparks, 2001).

Ford 등 (2001)은 aging 기간 동안 초기에 침전된 Ni-Al LDH의 phyllosilicate로의 전환을 설명함에 있어 초기에는 용해된 silica의 LDH 내부로의 이온교환되고 이후 Ni-Al 층 표면에서 silica의 고분자화(polymerization), 응축(condensation) 등의 공정에 의해 토양 미네랄 표면에서의 중금속의 흡착/침전 기작이 이루어진다고 하였다(Fig. 25).

Fig. 26에 나타낸 바와 같이 중금속의 흡착은 수초-수시간 내에 이루어지며, 흡착된 중금속은 침전물을 형성하게 되며 시간이 더 경과하게 되면 recrystalization, Ostwald ripening과 같은 공정을 통해 고체상의 변환으로 이르게 된다(Sparks, 2003).

이와 같은 흡-탈착 hysteresis 현상을 설명하기 위해 Dzombak과 Morel(1990)은 HFO에 대한 중금속의 흡착은 낮은 농도 범위에서는 선형(linear sorption)으로 나타나나 고농도에서는 침전물이 생성되기 때문이라고 보았다. 표면침전물의 형성은 competitive surface complexation에

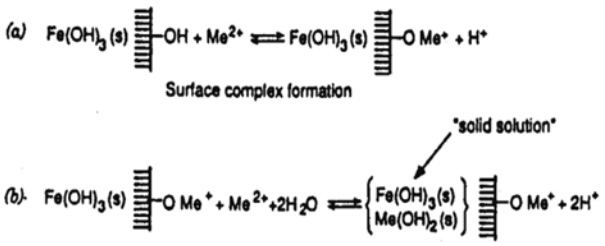

Fig. 27. Schematic representation of surface precipitation on hydrous ferric oxide. (a) At low concentration surface complex formation dominates. (b) At higher concentration, surface precipitation may occurs.

기인한다고 설명하였다(Fig. 27 참조).

또한 Ford 등(1999)은 점토에 대한 Ni의 흡착실험에서 ageing 시간이 증가함에 따라 탈착저항성이 증가함을 보였으며 이는 표면침전된 Ni의 안정화에 기인한다고 보고하였다. O'Reilly 등(2001)은 goethite에 대한 arsenate의 흡착량은 ageing 또는 residence time이 증가함에 따라 증가하며, PO_4^{2-}를 이용한 탈착시 초기 24시간 내에 흡착된 arsenate의 35% 이상이 탈착되나 이후 5개월 동안 탈착을 하여도 더 이상 탈착되지 않는다고 보고하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 수착과 탈착은 토양 내에서 일정 시간을 거쳐 천천히 이루어진다. 이렇게 에이징(aging) 또는 격리(sequestration)된 오염물질은 미생물이나 식물, 동물에 의한 biodegradation이나 bioremediation이 아주 제한적인 것으로 알려져 있다.

2.5. 수착으로 인한 식물, 동물에 대한 독성과 생이용성 감소

토양 내의 소수성 오염물은 생물에 의한 분해가 가능하지만 시간이 흐를수록 생이용성이 감소한다. 또 오염 초기에 토양 표면에 수착되어 있던 대부분의 물질이 시간이 지날수록 토양 내부로 확산이 되어 에이징되면 미생물에 의한 이용이 불가능해 지는데 이는 식물이나 동물, 인간에 의한 uptake의 경우도 마찬가지이다. 식물 뿌리에 의한 uptake나 동물, 인간의 피부, 호흡기관, 소화기를 통한 흡수는 물리적으로 오염물질과 맞닿을 경우에 가능한데 토양 내에서 오랜 시간 존재하여 먼 지역까지 확산이 되어 있을 경우에는 접촉이 불가능해진다. Fig. 28에서 보듯이 에이징이 일어난 토양 내의 오염물질은 식물이나 동물의 세포, 조직, 기관 등과 접촉하기에 너무 멀리 떨어져있다.

이탈리아의 Seveso 지역은 1976년 2,3,7,8-TCDD(2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxon을 포함한 유류로 오염되었는데 이 지역의 토양을 이용하여 토끼에 의한 uptake 양을 조사한 결과 오염의 초기에 있는 토양보다 오랜 시간

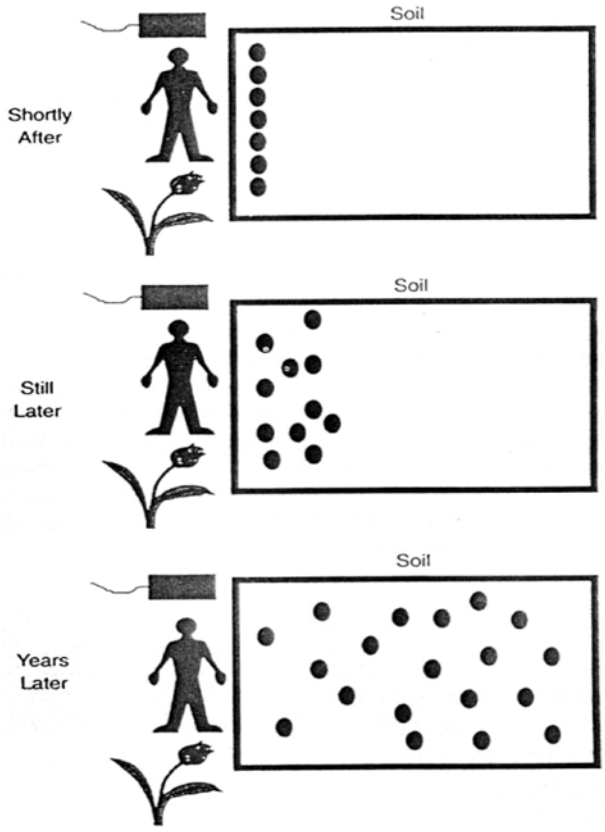

Fig. 28. 수착된 화합물의 미생물, 동물, 식물에 대한 접근성 (●은 화합물질을 나타낸다).

Table 4. 이탈리아 seveso 지역에서 토끼에 의한 TCDD의 uptake (Bonaccorsi et al., 1984)

Material containing TCDD	TCDD concentration in Liver (μm/kg)		
	20[a]	40[a]	80[a]
Solvent	0.26	1.1	2.7
Laboratory-amended soil	0.26	0.81	1.5
Seveso soil	ND[b]	ND[b]	0.88

a: dose of TCDD administered, ng/day and b: not done

오염된 토양의 경우 uptake 양의 훨씬 적었다(Table 4). 또한 Hulzebos 외의 1993년 연구에 의하면 수용액보다는 토양에서 자란 양상추 종자가 독성이 적었다(Table 5).

토양의 특성에 따른 uptake 정도에 대한 연구도 많이 이루어졌는데 염소계 탄화수소와 유기인 화합물의 경우 토양의 유기물 함량과 점토광물의 성분에 따라 uptake의 양은 차이를 보였다(Weber and Weed, 1974). 또한 *Allolobophora caliginosa*라는 지렁이에 의한 dieldrin 섭취량은 유기물 함량이 증가할수록 급격히 감소하였다(Davis, 1971). Edward 외의 1957년의 연구도 각기 다른

Table 5. 토양과 용액에서 자란 양상추 종자에 대한 오염물질의 독성

Compound	EC_{50}	
	In soil (mg/kg)	In solutoin (mg/L)
2,4,5-Trichlorophenol	16	1.8
Pentachlorophenol	3.2	0.03
Catechol	> 1000	5.0
2,3,4,5-Tetrachloroaniline	24	0.39
1,2,3-Trichlorobenzene	3.8	0.028
Hexachlorocyclopentadiene	10	0.1
Toluen	> 1000	16
Isobutyl alcohol	> 1000	15
Hexane	> 1000	1.7
Naphthalene	> 1000	13

Table 6. 토양 종류별 lindane 과 aldrin 의 LD_{50} 농도

soil	% Organic matter	LD_{50} (mg/kg)	
		Lindane	Aldrin
Sand	0.5	0.25	0.055
Silty clay loam	1.0	0.38	0.175
Light sandy clay loam	1.2	0.51	0.065
Coarse silt	1.4	1.07	0.21
Silty clay	1.8	0.67	0.22
Sandy loam	2.6	1.25	0.22
Loam	3.8	2.65	0.34
Clay loam (lower level)	6.4	4.10	0.40
Clay loam (upper level)	10.0	5.9	0.54
Muck	40.0	8.6	0.85

유기물 함량을 가진 10가지의 토양에 대한 독성에 관한 것인데 lindane과 aldrin의 LD_{50} 농도는 유기물의 함량이 높을수록 작은 값을 가졌다(Table 6).

중금속의 생이용성은 경우 토양 공극수내 중금속의 농도와 직접적으로 연관되는 것으로 알려져 있다. Aging 또는 sequestration에 의해 중금속의 생이용성도 감소하는 것으로 알려져 있다. Ma 등(2006)의 결과(Fig. 29)에 의하면 4, 90, 180일간의 aging 후 추출된 토양공극수내 Cu의 총농도는 aging 기간이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

중금속의 경우에도 aging 현상에 의해 독성이 감소하는 것으로 알려져 있다. 3 mg/kg soil의 농도로 오염된 토양의 공극수내 Cd의 농도는 50일간의 aging 후 0.0006 mg/L 이하로 감소하였다. 이와 같은 결과는 중금속으로 오염된 현장 토양에서의 중금속의 생이용성이 시간이 지남에 따라 감소함을 보여준다(Vig et al., 2003).

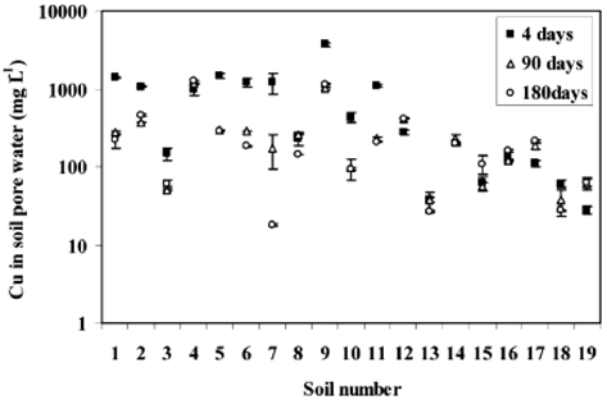

Fig. 29. Aging이 토양 공극수내 Cu의 총농도에 미치는 영향 (Ma et al., 2006).

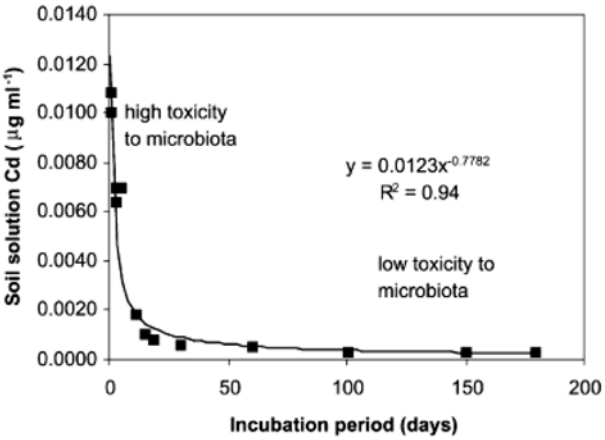

Fig. 30. Effect of aging on soil solution Cd in a soil (Vig et al., 2003).

2.6. 생체축적 모델링

지렁이에 대한 생체축적 모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Krauss et al., 2000; 2001).

$$C_{worm} = K_{worm} C_{soil}(1 - e^{k_{2,worm} t}) + C_{worm,0} e^{-k_{2,worm} t} \quad (5)$$

여기서 C_{worm}은 지렁이의 지질(lipid)내에 축적된 PAH의 농도(mg PAH/kg-lipid), C_{soil}은 토양내 유기탄소(organic carbon)에 흡착된 PAH의 총농도(mg PAH/kg OC), $k_{1,worm}$은 지렁이 uptake 속도상수(d^{-1}), $k_{2,worm}$은 흡착된 PAH의 제거속도 상수(d^{-1}), $K(= k_{1,worm}/k_{2,worm})$는 평형상수이다.

평형에 도달할 경우, 지렁이에 대한 분배계수(K_{worm}), 즉 biota-to-soil accumulation factor(BSAF)는 다음과 같다.

$$BSAF = K_{worm} = \frac{k_{1,worm}}{k_{2,worm}} = \frac{C_{worm}}{C_{soil}} \quad (6)$$

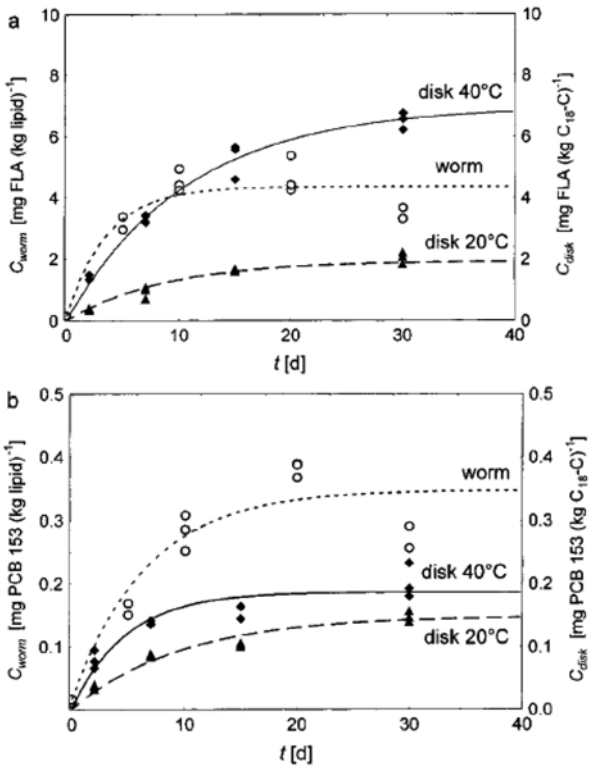

Fig. 31. 토양내 흡착된 fluoranthene과 PCB 153의 SPMD와 지렁이에 대한 분배(Krauss and Wilcke, 2001).

여기에서 산출된 BSAF는 중금속 오염토양의 위해성 평가를 위한 주요인자로 사용될 수 있다.

토양내 흡착된 PAHs의 지렁이에 대한 분배를 신속하게 결정하기 위하여 C_{18} disk(SPMD)를 사용하여 간접적으로 예측할 수 있는데 이때 모델식은 다음과 같다.

$$C_{disk} = K_{disk} C_{soil}(1 - e^{k_{2,disk} t}) \quad (7)$$

여기서 C_{disk}는 SPMD에 분배된 PAH의 농도(mg PAH/kg-C_{18}-C), $k_{1,disk}$은 SPMD에 대한 uptake 속도상수(d^{-1}), $k_{2,disk}$는 흡착된 PAH의 제거속도 상수(d^{-1}) 이다. 정상상태(steady-state)에서 SPMD에서의 분배계수는 다음과 같이 표현된다.

$$K_{disk} = \frac{k_{1,disk}}{k_{2,disk}} = \frac{C_{disk}}{C_{soil}} \quad (8)$$

식 (5)과 (7)을 이용하면, 지렁이(BSAF)와 SPMD (K_{disk})에 대한 PAH의 분배계수(K_{disk})를 결정할 수 있다.

아래의 Fig. 31에서 알 수 있듯이 지렁이에 대한 소수성 유기화합물(fluoranthene, PCB)의 생체축적은 SPMD에 대한 소수성 유기화합물의 분배(partitioning)과 유사함을

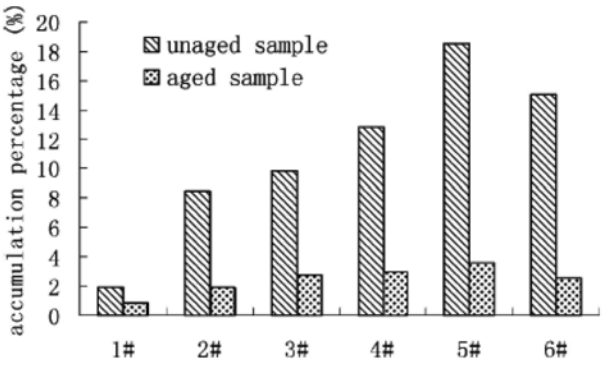

Fig. 32. Aging이 지렁이 체내에 pyrene의 축적에 미치는 영향 (Sun and Li, 2005).

알 수 있다. 그러므로 SPMD를 이용하면 지렁이에 대한 소수성 유기화합물의 생체축적을 신속하게 결정할 수 있다.

Aging 또는 sequestration 현상은 지렁이내 유기오염물질의 축적에 직접적인 영향을 미치며 Fig. 32에서 알 수 있듯이 aging에 의해 지렁이에 대한 pyrene의 생이용성은 현저하게 감소하고 있다(Sun and Li, 2005).

지렁이에 대한 중금속의 생체축적 모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Peijnenburg et al., 1999).

$$C_{worm}(t) = C_{worm}(0) e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2} C_{soil}(1 - e^{-k_2 t}) \quad (9)$$

여기서 C_{worm}(t)와 C_{worm}(0)는 시간 t와 0에서 지렁이의 체내에 축적된 중금속의 농도(mg/kg dry wt of worm)를 각각 나타내며, C_{soil}은 토양내 중금속의 총농도(mg/kg worm), k_1은 지렁이 uptake 속도상수(kg soil · kg dry wt of worm · d^{-1}), k_2는 지렁이로 부터 중금속의 제거속도상수(d^{-1}) 이다.

정상상태(steady state, ss)에 도달할 경우, 위의 식은 다음과 같이 표현된다.

$$C_{worm}(ss) = C_{worm}(0) \frac{k_1}{k_2} C_{soil} \quad (10)$$

여기서 $C_{worm}(ss)$는 정상상태에서 지렁이체내의 중금속 농도를 나타낸다. 지렁이에 대한 중금속의 생체축적계수(bioaccumulation factor, BAF)는 다음과 같다.

$$BAF = \frac{C_{worm}(ss)}{C_{soil}} \quad (11)$$

Peijnenburg 등(1999)은 위의 식을 이용하여 중금속으로 오염된 현장 토양에 노출된 지렁이(*Eisenia andrei*)에 대한 Cu, Ni, Zn의 log BSAFs와 모델로부터 예측된 log

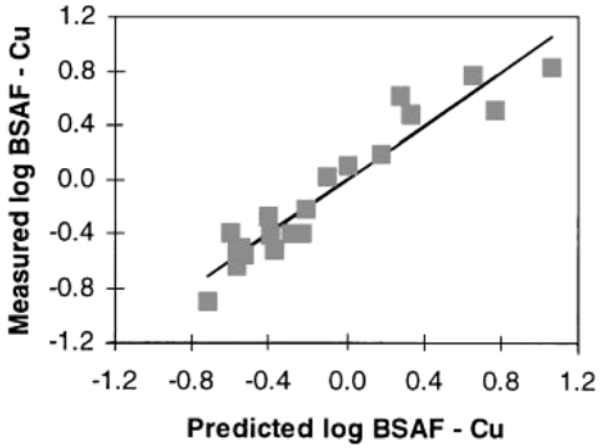

Fig. 33. 현장 토양에 노출된 지렁이(Eisenia andrei)내 Cu, Ni, Zn의 log BSAFs와 모델로부터 예측된 log BSAFs와의 상관관계(Peijnenburg et al., 1990).

BSAFs가 일치함을 보였다(Fig. 33). Fig. 34의 납과 카드뮴으로 오염된 토양에 노출된 지렁이(*E. fetida*)의 독성곡선에서 알 수 있듯이 $1/LC_{50}$과 총중금속 농도 또는 $Ca(NO_3)_2$ 추출가능한 중금속 농도과 직접적으로 연관되며, 중금속 별로 서로 다른 특성을 보이고 있다(Conder and Lanno, 2000).

2.7. Passive Sampling Device (PSD)를 이용한 유기오염물질의 생이용성의 평가

최근에는 PSD를 이용한 유기오염물질의 생이용성에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 대표적인 예로 SPE, SPMD, PDMS, LDPE 등이 있다(Table 7 참조).

2.8. 화학적 추출법을 이용한 중금속의 생이용성의 평가

화학적 추출법을 이용한 중금속 오염토양의 생이용성 평가에는 다양한 방법들이 사용되어 왔다. 대표적인 예로는 TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure, USEPA), PBET(Physiologically Based Extraction Test), IVG(In Vitro Gastrointestinal Method), PBASE(Potentially Bioavailable Assessment Sequential Extraction), DTPA (Diethylene triamine pentaacetic acid), aqua regia, sequential extraction, BCR three-step extraction procedure (European Community Bureau of Reference or Standards, measurements, and Testing Program) 등이 있다(Table 8-10. 참조).

2.9. 결론

현재까지의 연구에 의하면 격리 기작은 토양 표면에 붙어있던 화학물질이 휴믹 물질과 같은 유기물질에 흡수되

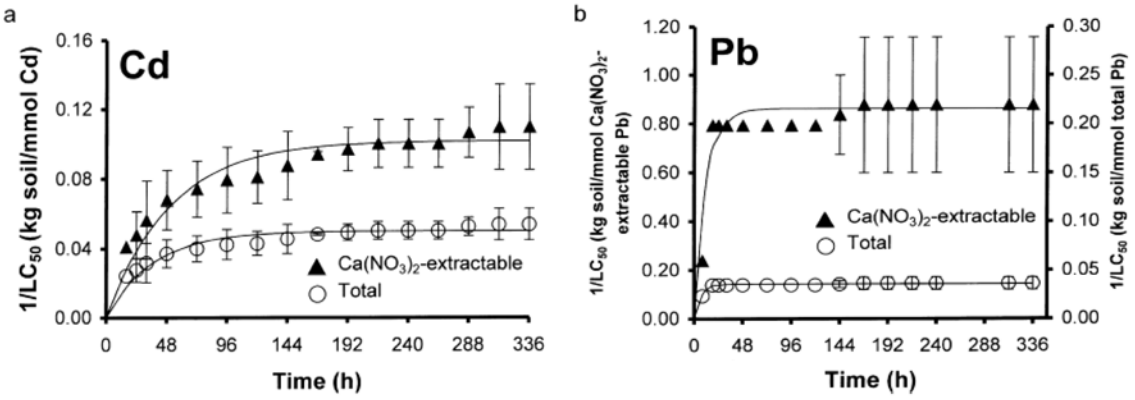

Fig. 34. 납과 카드뮴으로 인공오염된 토양에 노출된 지렁이(*E. fetida*)의 독성곡선 (a) Cd, (b) Pb (Conder and Lanno, 2000).

Table 7. Surrogate 를 이용한 유기오염물의 생이용성 평가

Surrogate	실험조건	References
SPE	Supelpak-2 (an Amberlite XAD-2 macroreticular styrenedivinylbenzene copolymer resin), 14 days	Parrish et al. (2005)
SPME	Polyacrylate-SPME fiber, 10 days Polydimethylsiloxane(PDMS)-SPME fiber, 2-4 days	Verbruggen et al. (2000) van der Wal et al. (2004)
SPMD	ENVI-18 DSK (C-18 Empore® disk)	Krauss et al. (2000; 2001) Stuer-Lauridsen (2005)
LDPE	low-density polyethylene (triolein-free SPMDs)	Vinturella et al. (2004)

Table 8. 화학적 추출법을 이용한 중금속의 생이용성 평가

Extraction Method	용매/추출조건		References
TCLP	0.0992M CH_3COOH + 0.0643M NaOH, pH 4.9		Berti et al. (1997); Seaman et al. (2003)
	0.1M sodium acetate, pH 5.0, solid : liquid = 1 : 20		McGowen et al. (2001); Cao et al. (2003)
PBET	1. 12 N HCl 2. 1.25 g pepsin 3. 0.5 g citrate 4. 0.5 g malate 5. 420 μl lactic acid 6. 500 μl의 acetic acid	1g $NaHCO_3$ 2ml DI water pH 7	Ruby et al. (1996)
	1. Gastric solution: 5 g pepsin 2. 2 g anhydrous citric acid 3. 2 g D_L-malic acid 4. 1.68 ml D_L-lactic acid 5. 2 ml glacial acetic acid + HCl	intestinal solution: 2.5g $NaHCO_3$ 0.175 bile extract 0.05g pancreatin, HNO_3	Hettiarachchi et al. (2001)
	1. 1 M $MgSO_4$ (pH 7) 2. 0.2 M ammonium oxalate (pH 3) 3. 12 M HCl		Basta et al. (2001)
IVG	1. Gastric solution extraction: 0.15 M NaCl, 1% procine pepsin (37, pH1.8) 2. Intestinal solution extraction: $NaHCO_3$ soln, 2.10 g procine bile extract, 0.21 g procine pancreatin		Schroder et al. (2003)
PBASE	1. 0.5 M $Ca(NO_3)_2$ 2. 1.0 M NaOAc 3. 0.1 M Na_2EDTA 4. 4 M HNO_3		Basta et al. (2001)
DTPA	1. 0.005 M DTPA 2. 0.1 M triethanolamine 3. 0.01 M $CaCl_2$ pH 7.3		Badawy et al. (2002)
aqua regia	3 : 1 : 2 HCl-HNO_3-H_2O		La Force et al. (2000)

Table 9. 연속추출법을 이용한 중금속의 생이용성 평가

1. Distilled water 2. 1 M $MgCl_2$, pH 7 3. 0.5 M NaOAc-0.5 M HOAc, pH 4.74, 1 : 10 4. 0.175 M$(NH_4)_2C_2O_4$-0.100 M $H_2C_2O_4$, pH 3.25, 1 : 10 5. 5 ml 30% H_2O_2, pH 3.25	Tessier et al. (1979)
1. 0.1 M $Ca(NO_3)$ + 0.05 M $AgNO_3$ 2. 1 M NaCHCOO pH 5 3. 0.1 M NH_2OH-HCl +0.1 M HNO_3 4. 0.1 M $Na_4P_2O_7$ 5. 0.4 M NH_2OH-HCl in 25%v/v CH_3COOH 6. HNO_3/$HClO_4$ 7. $Ca(NO_3)_2$	Berti et al. (1997)
1. Distilled water, 1 : 5 2. 1 M $MgCl_2$, pH 7 3. 1% NaCaHEDTA in 1 M NH_4OAc, pH 8.3, 1 : 10 4. 0.2% quinol in 1 M NH_4OAc, pH 7.0, 1 : 10 5. 0.5 M NaOAc-0.5 M HOAc, pH 4.74, 1 : 10 6. 5 ml 30% H_2O_2, pH4.74, 0.5 M NaOAc-0.5 M HOAc 7. 0.175 M $(NH4)_2C_2O_4$-0.100 M $H_2C_2O_4$, pH 3.25, 1 : 10	Ma et al. (1998)

Table 9. continued

1. 0.1 M $Sr(NO_3)_2$ 2. 1.0 M NaOAc (TMG glacial acetic acid) 3. 5% NAOCl (TMG HCl) 4. 0.2 M oxalic acid + 0.2 M NH_4 oxalate + 0.1 M ascorbic acid (TMG NH_4OH)	Ahnstrom et al. (1999)
1. Deionized water 2. 1 M $MgCl_2$, pH 7 3. Sodium hypochlorite pH 9.5 4. 1 M NaOc-HOAc pH5 5. 0.1 M NH_2OHHCl in 0.01 M HNO_3 pH 2 6. 0.2 M AOD, pH 3 7. 1.0 M NH_2OHHCl soln in 25%v/v HOAc 8. $KClO_3$-HCl, 4 M HNO_3 9. Aqua regia-hydroflouric digestion (3 : 1 : 2 HCl-HNO_3-H_2O) 10. HF, saturated boric acid 0.50 g HBO_3(s)	La Force et al. (2000)
1. 1 M $CaCl_2$ 2. 1 M NaOAc 3. 1 M NH_2OHHCl in 25%v/v HOAc 4. $H_2O_2(HNO_3)$, 3.2 M NH_4OAc in 20% HNO_3 5. HNO_3 (90%), HCl (37%) or $HClO_4$ (if Pb was extracted), HF (50%), H_2O_2 (30%)	Lim et al. (2002)
1. Deionized water 2. 0.5 M Ca $(NO_3)_2$ 3. 0.44 M Glacial acetic acid + 0.1 M $Ca(NO_3)_2$ 4. 0.01 M NH_2OH-HCl +0.1 M HNO_3 5. 0.1 M $Na_4P_2O_7$-$10H_2O$ 6. 0.175 M $(NH_4)_2C_2O_2$-H_2O, 0.1 M $H_2C_2O_4$ 7. 0.5 g Na-dithionite in 0.15 M $Na_3H_5C_6O_7$ (sodium-citrate buffer) 8. 6 ml HF, 5 ml HNO_3	Seaman et al. (2001)
1. 0.4 M $MgCl_2$, pH 4.5 2. 0.5 M NH_4Ac, pH 5.0 3. 0.1 M NH_2OH-HCl in 25% HAc, 0.2 pH 2.0 4. 30% H_2O_2 in 0.02 M HNO_3 5. $LiBO_3$/HF fusion	Kurosaki et al. (2002)

Table 10. Comparison of original and modified BCR three-step extraction procedures (Mossop and Davidson, 2003)

Step	Fraction	Target phase(s)	Original BCR	Revised BCR
1	Exchangeable, water and acid soluble	Soluble species, carbonates, cation exchange sites	Shake for 16 h with 0.11 mol/L acetic acid	Shake for 16 h with 0.11 mol/L acetic acid
2	Reducible fraction	Ion and manganese oxyhydroxides	Shake for 16 h with 0.1 mol/L hydroxylammonium-chloride at pH 2	Shake for 16 h with 0.1 mol/L hydroxylammonium-chloride at pH 2
3	Oxidizable	Organic matter and sulfides	Digest for 1 h at 85°C with 30% hydrogen peroxide at pH 2, evaporate then shake for 16 h with 1.0 mol/L ammonium acetate at pH 2	Digest for 1 h at 85°C with 30% hydrogen peroxide at pH 2, evaporate then shake for 16 h with 1.0 mol/L ammonium acetate at pH 2
4	Residue		Digest with aqua regia	Digest with aqua regia

거나 토양 입자의 미세 세공사이에 존재하는 것이다. 이는 미생물이나 동물, 식물에 의한 이용이 불가능한 곳이다. 미생물에 의한 분해능의 감소와 미생물의 접근이 불가능한 토양 내의 공극으로의 격리 현상은 시간에 따라 증가한다(Fig. 35).

Fig. 36은 화합물의 수착과 탈착에 대한 개략도이다. 토양 용액 속의 화합물은 초기에는 빠르게 토양의 labile한 부분으로 수착된다. 이를 “labile sorption”이라 하는데 이

Table 11. Label/Non-labile 부분의 수착특성

	Characteristics	
Sorption domain	Labile	Non-labile
Desorption domain	Easily desorbing	Non-easily desorbing, desorption-resistant
Kinetics	Fast	Slow or very slow
Polymer	Rubbery, amorphous	Glassy, condensed
Carbon	Soft	Hard carbon
Isotherm	Linear	Non-linear
Sorption mechanism	Partitioning inner sphere complexation	Adsorption, hole-filling, rearrangement, outer sphere complexation
Kinetics	Fast	Slow or very slow
Soil/sediment organic material (SOM)	Fulvic, humic	Kerogen, humin, soot, black carbon, char, high surface area carbonaceous material(HSACM)
Biodegradation	Biodegradable	Nonbiodegradable
Toxicity	Less toxic	Nontoxic

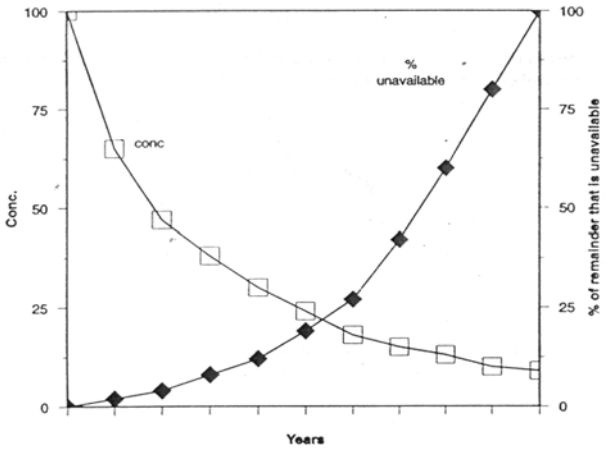

Fig. 35. 토양 내 유기화합물질의 감소와 이용률 감소.

는 다시 천천히 nonlabile한 부분으로 이동한다. Nonlabile한 부분으로의 전환은 비가역적인 반응이며 반응이 일어나는데 일정 이상의 시간을 필요로 한다. Labile한 부분에 수착된 물질은 생물학적으로 분해가 가능하며 용매에 의한 추출 역시 가능하고 생물체에 독성을 갖는다. 그러나 nonlabile한 부분에 수착된 양은 생분해가 불가능하며 독성도 갖지 않는다(Table 11 참조).

토양오염물질의 독성 측정을 오염의 초기에 평가하거나 순수화학물질만을 가지고 평가한다면 실제 오염된 토양이 갖고 있는 독성보다 과대평가 될 수 있는데 이는 오염물질이 토양 내에서 격리되는 현상을 고려하지 못하기 때문이다. 유기물이 풍부한 토양의 경우 오염물질을 수착시키는 양이 많기 때문에 생물학적으로 이용이 불가능하고 독성을 갖지 않는 부분이 많아진다. 반면 유기물의 양이 적

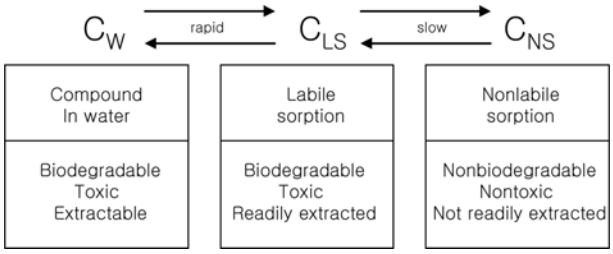

Fig. 36. Labile/nonlabile로의 수착과 생물학적 변화.

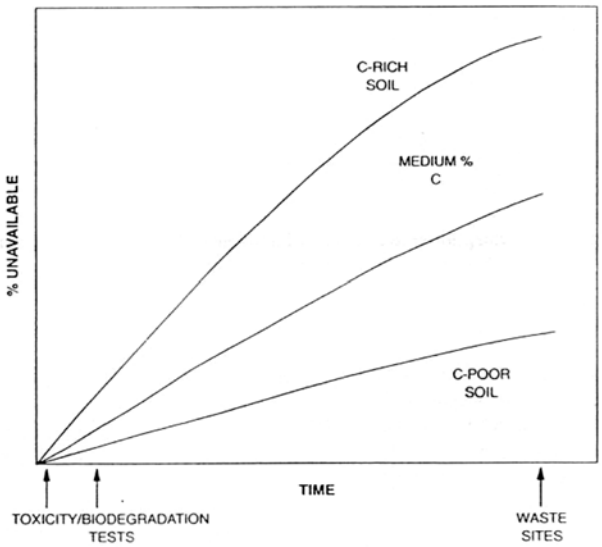

Fig. 37. 각기 다른 비옥도를 가진 토양에서 시간에 따른 toxicity/biodegradation의 변화.

은 토양은 생분해에 의해 많은 농도가 정화가 가능하며 생물체에 대한 독성도 높다(Fig. 37).

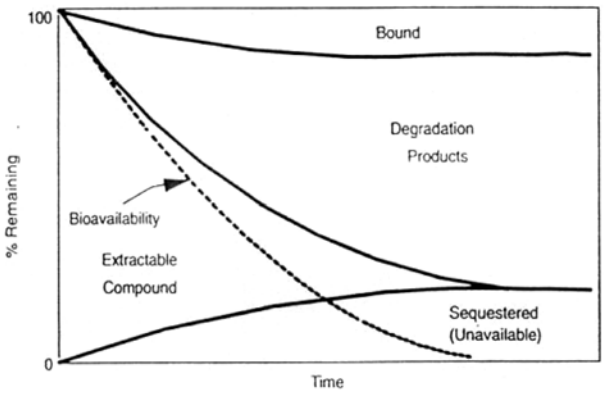

Fig. 38. 시간에 따른 토양오염 물질의 특성 변화.

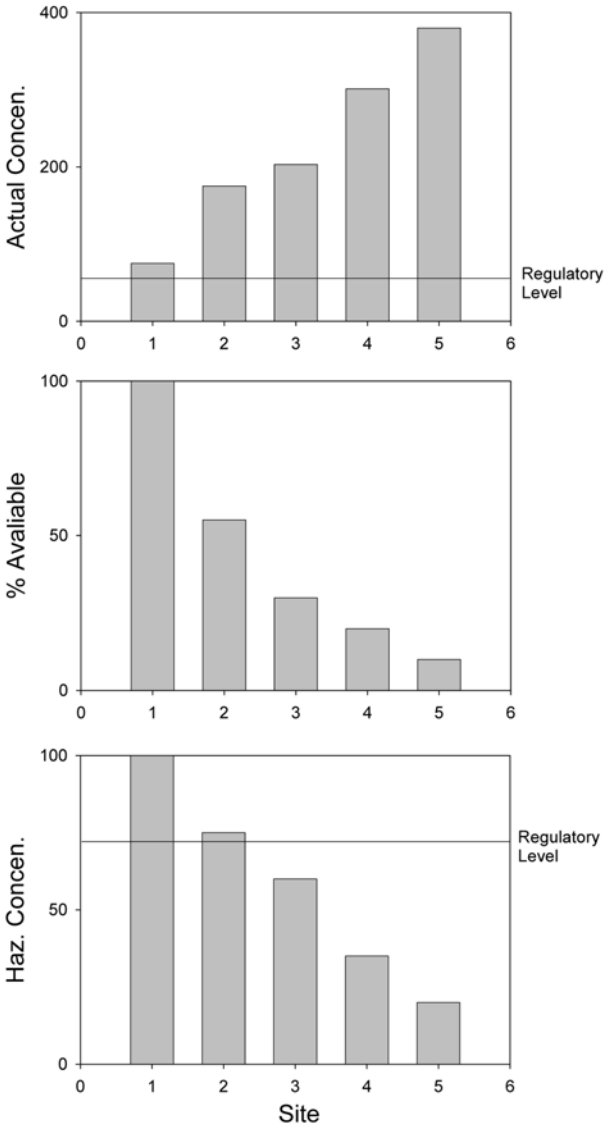

Fig. 39. 5개 지역의 오염 농도와 생물이용성, 위해농도.

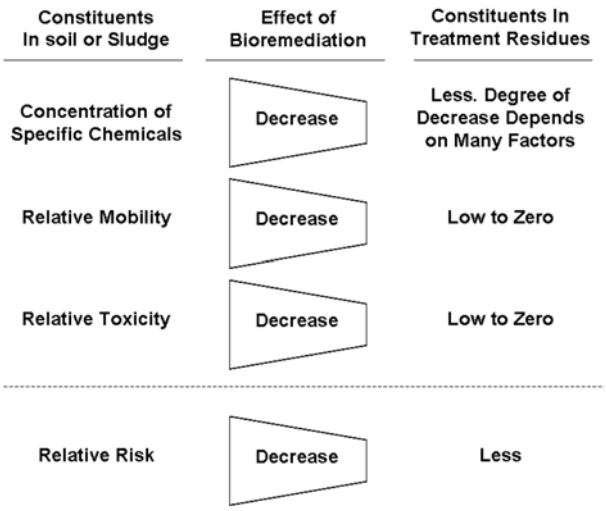

Fig. 40. 생물정화 처리 후의 토양 내의 오염물질의 농도와 이동성, 독성의 변화.

시간에 따른 토양 내 오염물질의 화학적, 생물학적 변화를 요약하여 나타내면 Fig. 38와 같다.

예를 들어 규제 기준을 초과하는 농도로 오염된 5개의 오염 site가 있다고 가정해보자. 5개의 site 중 remediation의 우선 순위는 노출농도 뿐 아니라 실제 농도(actual concentration)를 함께 고려해야 하며 이 두 농도가 위해도를 평가하는 기준이 되어야 한다. 또한 이 5개의 토양이 각기 다른 생물이용도를 갖고 있다면 그에 따라 위해를 미칠 수 있는 농도(hazardous concentration)도 달라질 것이므로 이를 고려해야 한다(Fig. 39).

3. 처리 후의 오염물질의 이용성, 이동성, 독성의 변화

3.1. 개 론

오염 지역의 생물정화 처리 후의 오염물질의 특성의 변화를 요약하면 다음과 같다(Fig. 40). 토양이 석유계 탄화수소나 기타 오염물질로 오염이 되었을 때 이는 인간이나 환경에 악영향을 미칠 것임은 자명한 일이다. 그러나 이러한 오염으로 인해 얼마만큼의 위해가 생기며 이를 정화하기 위한 기준은 어느 정도로 해야 하는지에 대한 파악은 필요하다. 화학물질에 대한 위해성 평가 방법이 가장 보편적으로 받아들여지고 있는 것은 NRC에 의해 고안된 유해성 확인(hazard identification), 노출평가(exposure assessment), 용량-반응 평가(dose-response assessment) 및 위해도 결정(risk characterization)의 주요 4 단계이다(Fig. 41). 위해성 평가를 하기 위한 첫 단계인 유해성 확

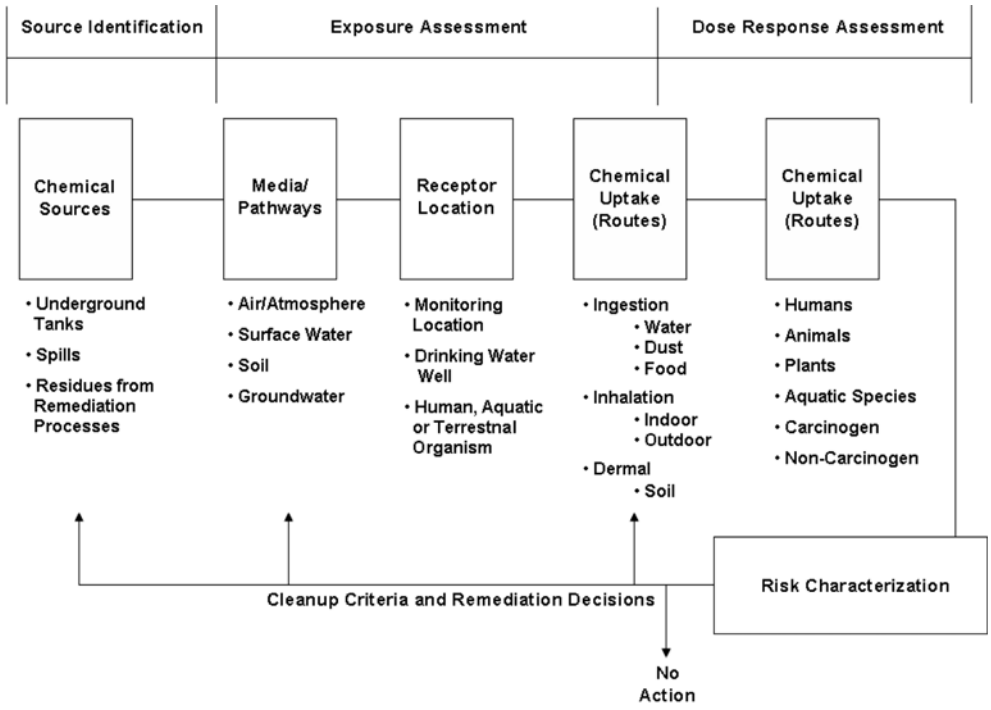

Fig. 41. 위해성 평가의 단계.

인 과정은 사람이 어떤 화학물질에 노출되었을 경우에, 과연 유해한 영향을 유발시키는가를 결정하는 단계로서, 그 물질에 대한 모든 동물 실험자료 및 사람에 대한 자료(역학 연구)를 토대로 유해성의 여부 정도를 확인하는 과정이다. 유해성 확인과정에서 화학물질의 건강영향이 지적되었다면 그 다음에는 용량과 반응관계에 대한 평가가 이루어져야 한다. 즉, "용량반응평가"라 함은 인체가 유해물질의 특정용량에 노출되었을 경우, 유해한 영향이 발생할 확률이 어느 정도인가를 추정하는 과정이라고 정의할 수 있다. 또한, 사람이 다양한 환경매체(공기, 음용수, 식품, 토양 등)를 통해 유해성이 확인된 유해물질에 과연 얼마나 노출되는가를 결정하는 노출평가과정을 거쳐 용량-반응 평가에서 도출된 정보를 통합하여 특정오염물질의 특정농도에 노출되었을 경우, 개인이나 인구집단에서 유해영향(예; 암)이 발생할 확률을 결정한다. 4가지 과정 중 유해성 확인은 정성적 위해성 평가(qualitative risk assessment)에 속하고 용량-반응 평가, 노출평가, 위해도 결정은 정량적 위해성 평가(quantitative risk assessment)에 속한다.

유해성 확인(hazard identification), 노출평가(exposure assessment), 용량-반응 평가(dose-response assessment) 및 위해도 결정(risk characterization)의 주요 4단계이다 (Fig. 41-42).

3.2. 농도 감소

3.2.1. 농도 변화 경향

생물정화법은 광범위하게 오염된 토양이나 슬러지를 정화하는데 적합한 방법이다. 일반적으로 저장소로부터의 유출로 인한 오염은 초기에는 빠른 속도로 분해되나 시간이 지날수록 그 속도가 느려지며 총 제거량은 토양이나 슬러지의 특성에 따라 달라진다. 많은 연구결과에 의하면 생물정화법은 토양 내의 탄화수소를 완전 감소시키지는 못한다. 생물정화에 의한 농도 감소의 경향을 MGP (manufactured gas plant) site에서의 연구 결과를 바탕으로 살펴보면 PAH의 농도는 시간이 경과하여도 0까지 감소하지 않았다(Fig. 43). 이는 전형적인 PAH로 오염된 토양이나 슬러지의 생물정화의 결과에서 관찰되는 경향인데 총 PAH의 농도가 줄어드는 속도는 시간에 따라 감소하였으며 Fig. 43에서 보듯 2, 3, 4개의 링을 갖고 있는 화합물의 경우는 대부분 사라졌으나 5, 6개의 링을 갖고 있는 화합물은 그 분해 속도가 느리고 분해양도 적었다. 이 지역의 초기 총 PAH 오염도는 3265 mg/kg이었으나 처리 후는 377 mg/kg으로 약 89%가 감소하였다. 화합물의 구성 비율을 보면 초기에는 링의 수가 5, 6개를 가진 화합물이 8% 이하로 적은 비율을 차지하였으나 생물정화 처리 후에는 68% 이상을 이 화합물들이 차지하였다.

또한 BTEX 화합물의 경우도 마찬가지로 처리 전후의

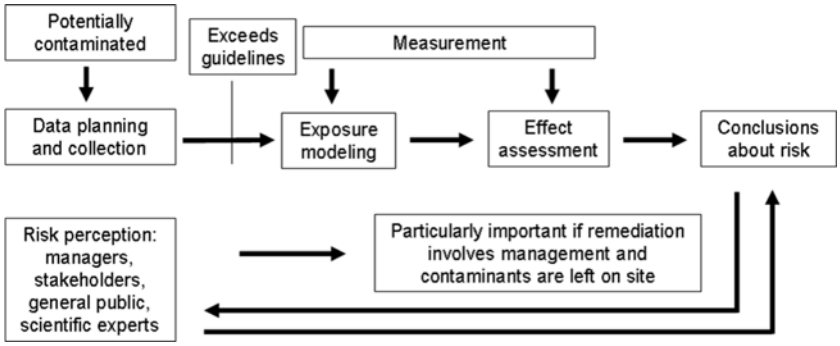

Fig. 42. Risk assessment 개통도 (adopted from Linkov et al., 2006).

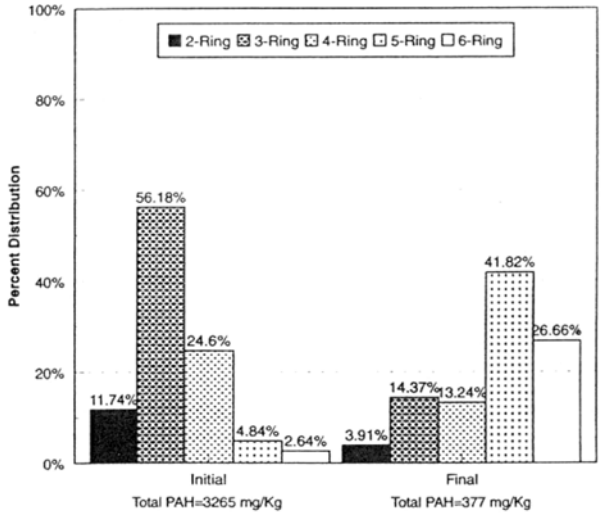

Fig. 43. 처리 전 · 후의 PAH ring distribution

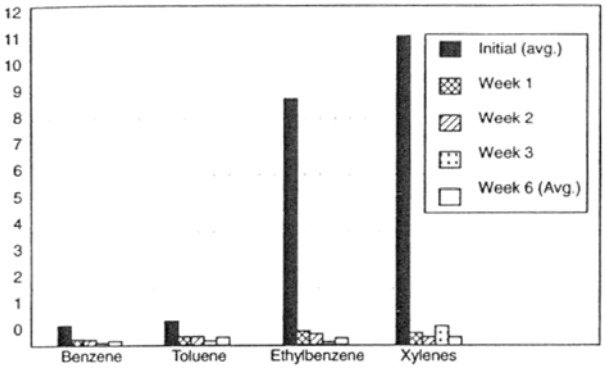

Fig. 44. MPG site에서 정화 처리 전 · 후의 BTEX 농도 변화.

결과를 비교했을 때 완전 감소가 일어나지 않음을 볼 수 있다 (Fig. 44).

3.2.2 농도변화에 영향을 주는 요소

1) 폐기물 종류의 영향

Waste 타입에 따른 농도 감소의 영향을 알아보기 위해

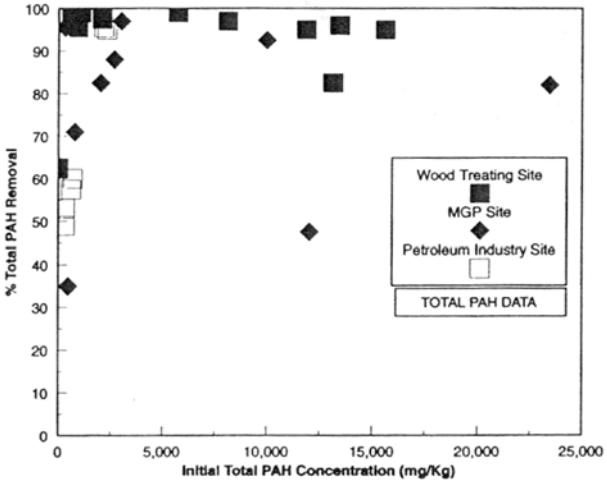

Fig. 45. Slurry phase 처리에서 초기 농도에 따른 처리효율.

wood treating site, MGP, petroleum industry site의 3가지 site에서 slurry phase와 solid phase에서의 처리 효율을 비교해보았다.

Fig. 45와 Fig. 46에서 보듯이 3가지 site에서의 생물정화 효율은 특이한 경향을 나타내지 않았으며, wood treating site와 MGP site의 경우 비슷한 양상을 나타내었는데 이는 두 지역에서 토양과 화학물질간의 상호작용이 비슷하게 이루어지기 때문이라 여겨진다.

2) 농도의 영향

오염의 초기 농도가 생물정화율에 미치는 정도를 알아보기 위하여 많은 연구가 이루어졌는데 오염물의 초기 농도가 높을수록 처리 후의 농도가 급격히 높은 경향을 보였다. Slurry phase와 solid phase에서 PAH 화합물의 처리 후 농도를 각각 로그 scale로 나타내었을 때 초기농도와 최종 농도가 선형적인 정비례 관계를 나타내었다(Fig. 47, 48).

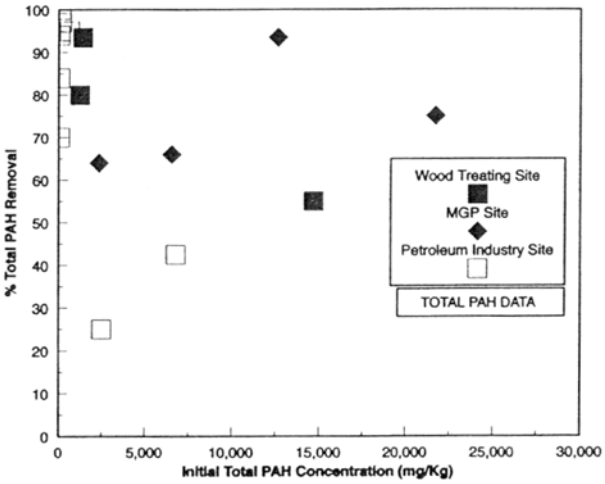

Fig. 46. Solid phase 처리에서 초기 농도에 따른 처리효율.

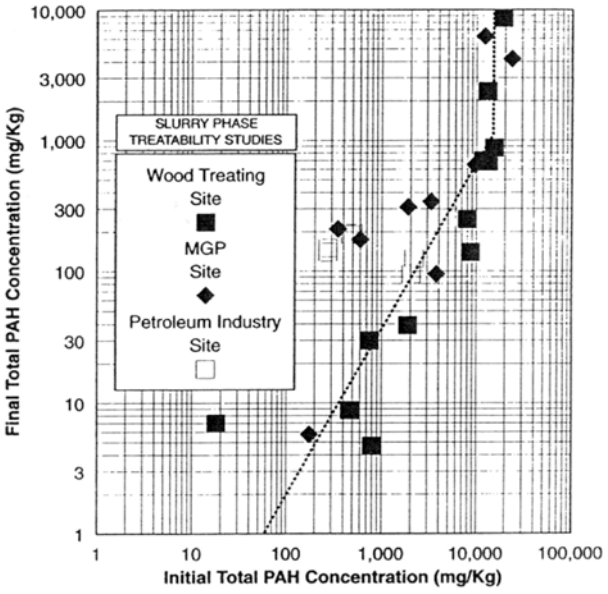

Fig. 47. Slurry phase 처리에서 초기농도와 최종농도의 관계.

3) 공정 종류에 의한 영향

생물정화를 위한 공정으로 크게 3가지 방법이 고려되었는데 ① laboratory scale의 liquid/solid slurry reactor, ② laboratory scale의 solid phase reactor(microcosms, pan reactors, columns), ③ field scale의 solid phase reactor이다.

일반적으로 생물정화에 있어 주요한 인자는 산소와 영양분 공급, pH, 활성을 갖고 있는 미생물 군집의 유무, 생물 군집에 무독한 조건의 형성 등이 있다. 각각의 3가지 공정은 이러한 조건들에 대한 각기 다른 기준을 필요로 하므로 그에 따른 결과도 다르다. 3가지 공정에 따른

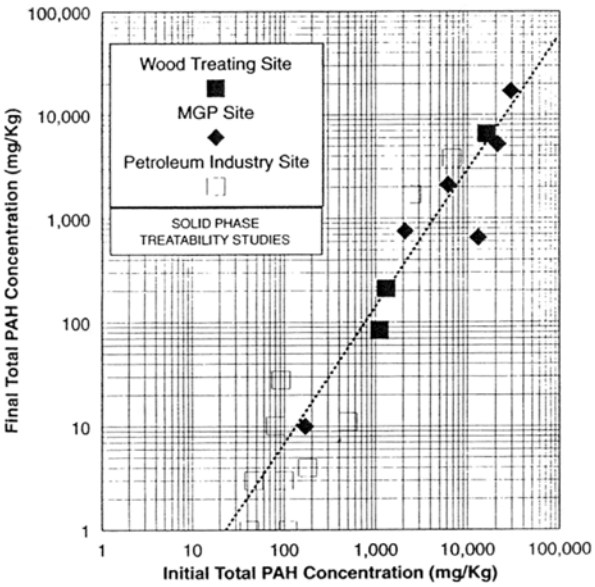

Fig. 48. Solid phase 처리에서 초기농도와 최종농도의 관계.

처리율의 차이는 일정한 경향을 보이지 않지만 일부 연구결과에 의하면 slurry reactor의 경우가 약간 우세함을 보이기도 하였으나 일정하지는 않았다.

4) 화학물질의 첨가와 aging의 영향

토양에 화학물질을 spike한 경우와 오랜 시간 오염에 노출되어 있을 경우의 상반된 조건에서 제거율을 비교해 본 연구들을 살펴보면 오염 초기 토양에서 생이용성이 우수한 경향을 보였다. 이는 오염 후 일정 기간이 경과하면 오염물질과 토양의 접촉시간이 길어져 수착, 탈착의 과정을 거쳐 생물 이용성이 감소하기 때문이다.

Fig. 49에 나타난 연구 결과는 일정 농도로 이미 오염된 토양에 새로 phenanthrene을 투입하여 생물정화를 한 결과인데 새로 spike한 물질은 모두 분해가 되었으나 이미 존재하고 있던 농도 이하로는 분해가 일어나지 않았다.

Wild와 Jones의 1993년 연구에 의하면 에이징된 토양의 경우 반감기가 몇 배가 증가하는 것으로 나타났는데 그 정도는 물질에 따른 차이를 보였다(Table 12).

5) 토양 특성의 영향

(1) Silt/clay 함량의 영향

토양의 구성성분인 sand, silt, clay의 비율은 생물정화 공정에 영향을 미치는데 보통 silt와 clay는 토양의 aggregate를 형성하기 때문에 이들의 비율이 높은 토양은 유기 화합물이 수체로 이동하는 것을 저해하여 생물 분해

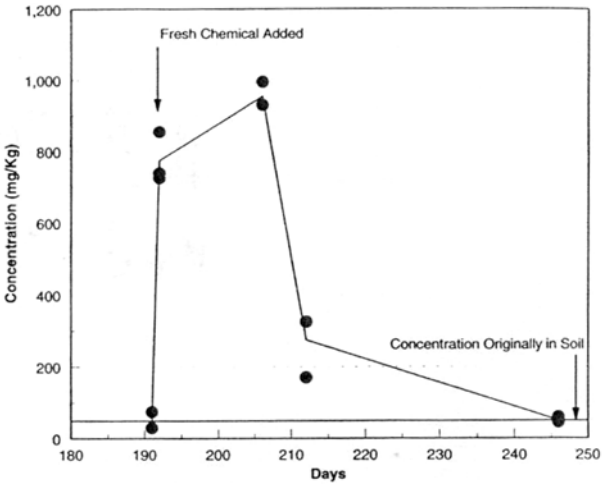

Fig. 49. Phenanthrene의 첨가가 생물 정화에 미치는 영향.

Table 12. Sludge amended soil 과 spiked soil 에서 PAH 화합물의 반감기

Compound	Half-life (days)	
	Sludge amended soil	Spiked soil
Naphthalene	33	15
Accenaphthene/fluorene	74	28
Phenanthrene	108	14
Anthracene	48	48
Fluoranthene	110	16
Pyrene	285	51
Benzathracene/chrysene	199	84
Benzo (b) fluoranthene	135	334
Benzo (k) fluoranthene	350	55
Benzo (a) pyrene	120	112
Benzo (g, h, i) perylene	460	282
Coronene	2030	789
ΣPAHs	146	124

능이 떨어진다. Silt와 clay의 함량이 PAH의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 slurry phase 처리에 대하여 연구한 결과 이들 함량과 PAH 제거율과는 상관관계가 매우 낮았다(Fig. 50).

(2) 토양 유기물 함량의 영향

토양 내의 유기물 함량은 오염물질의 수착과 관계가 깊은데 1991년 Manilal과 Alexander의 연구에 의하면 유기물의 함량이 높은 토양일수록 phenanthrene이 수중에 존재하는 양이 적었다(Fig. 51). 이는 토양 내의 유기물

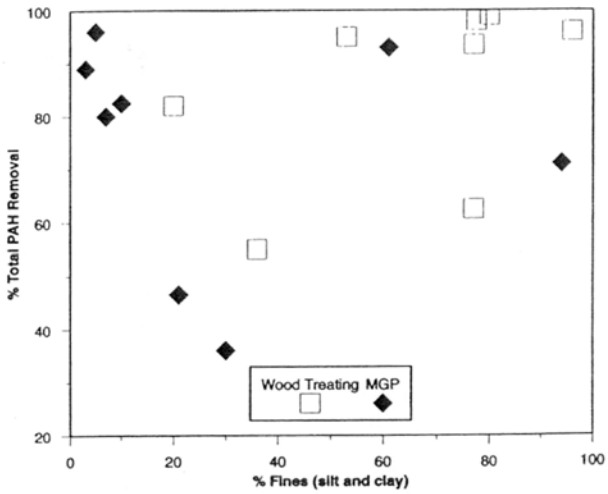

Fig. 50. MGP site remediation에서 토양 내 fine particle의 함량과 PAH 제거율의 관계.

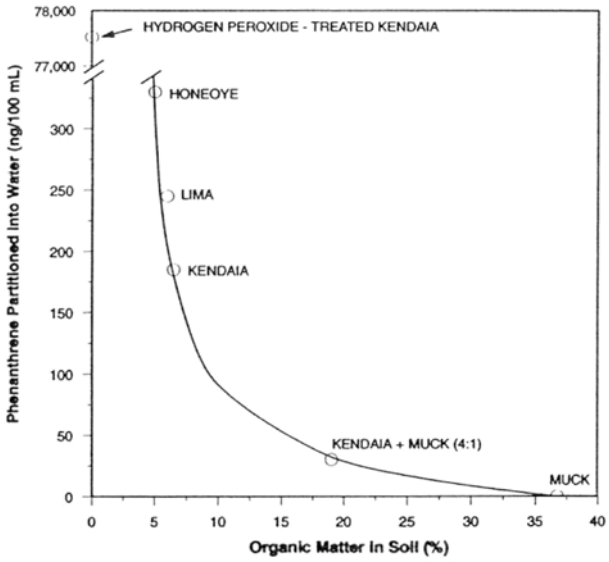

Fig. 51. 토양 유기물 함량과 phenanthrene의 partitioning의 관계.

의 함량이 높을수록 토양에 수착되어 있는 phenanthrene의 양이 많기 때문에 생물에 의한 정화가 불가능함을 의미한다.

(3) 토양 pH의 영향

Martinez와 Mcbride(2000)는 aging 시간이 용해가능한 Cu의 농도에 미치는 영향을 살펴보았는데 pH 6에서는 aging에 따라 용해가능한 Cu의 농도가 빠르게 감소하였으나 pH 7.0에서는 느리게 감소하는 부분도 관찰되었다. 이와 같이 pH는 용해가능한 Cu의 농도에 큰 영향을 미치고 있다.

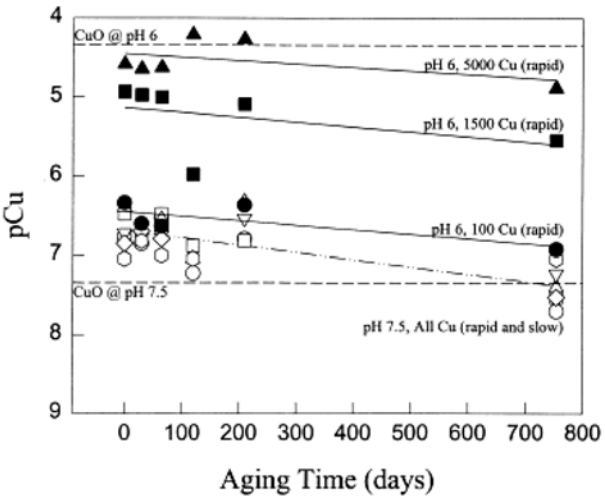

Fig. 52. Aging 시간에 따른 용해 가능한 Cu의 농도 (pCu) 변화 (Martinez and Mcbride, 2000).

3.3. 농도, 독성, 이동성의 상관관계

3.3.1. 독성과 이동성의 측정

독성 테스트는 박테리아에서부터 물고기, 쥐와 같이 여러 trophic level, size, complexity를 가진 생물을 이용하는데 1) 용액상/elutriate sample, 2) bulk soil or sludge sample을 측정할 수 있다. 독성 테스트에 이용되는 생물은 다음과 같다(Table 13).

토양 내의 화학물질의 이동성을 측정하는 방법에도 여러 가지가 있는데 미국 EPA의 Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP)는 산 용액을 이용한 추출법이고, 이와 비슷하게 Synthetic Precipitation Leaching Procedure(SPLP)는 산성비의 영향을 알아보기 위해서 고안된 방법이다. 이 밖에도 여러 가지 이동성 테스트 방법이 있는데 Table 14에 정리되어 있다.

3.3.2. 오염물질의 농도와 독성의 관계

일반적으로 토양의 cleanup standard는 토양에 존재하는 화합물의 농도가 수용체(receptor)에 미치는 상대적 위해도와 비례한다는 가정을 근거로 하여 세워진다. 그러나 많은 연구 결과에 의하면 농도와 독성 사이에 일정한 경향을 나타내지 않았으며 생물정화 후의 농도와 독성 사이에도 일정한 관계를 찾을 수 없었다.

지렁이를 이용한 여러 MGP site에서의 독성테스트(Technical report R1, 1992)의 연구 결과에 의하면 총 PAH의 농도와 지렁이의 LC_{50}과의 관계는 농도가 높을 경우 더 높은 독성을 나타내기는 하였으나 항상 비례 관계를 갖지는 않았다(Fig. 53).

Table 13. 독성 측정에 이용되는 assay 종류

Exposure	Organism
Aqueous	Microtox
	Daphnia magna (water flea)
	Selenastrum capricornutum (alga)
	Pimephales promela (fathead minnow)
Terrestrial	Earthworm
	Seed Germination
	Plant growth and Bioaccumulation

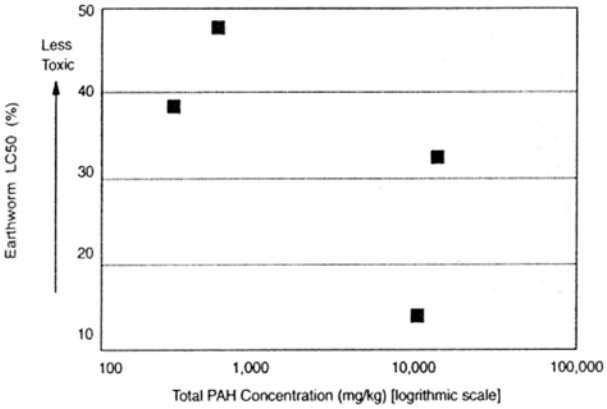

Fig. 53. MPG site에서 PAH 농도에 따른 지렁이 독성.

Table 14. 화학물질의 이동성 측정

Type of Measure	Examples
Acidic Extraction	Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)
	Synthetic Precipitation Leaching Precedure (SPLP)
Water Soluble Fraction (WSF) Analysis	Centrifugation
	Filtration
	Water Extraction
Actual Leachate/Drainage Data	Land Treatment Unit Leachate Collection
	Soil Column Effluent

Table 15. 4 가지 MGP site 에서 PAH 농도에 따른 독성 비교

Soil	Total PAH concentration (mg/kg)	Earthworm toxicity : LC_{50} (%)	Microtox toxicity : EC_{50} (%)
Coal gas plant	9,653	14	0.026
Tar products plant	11,936	31	0.198
Water gas plant	342	38	0.018
Harbor sediment	607	47	0.017

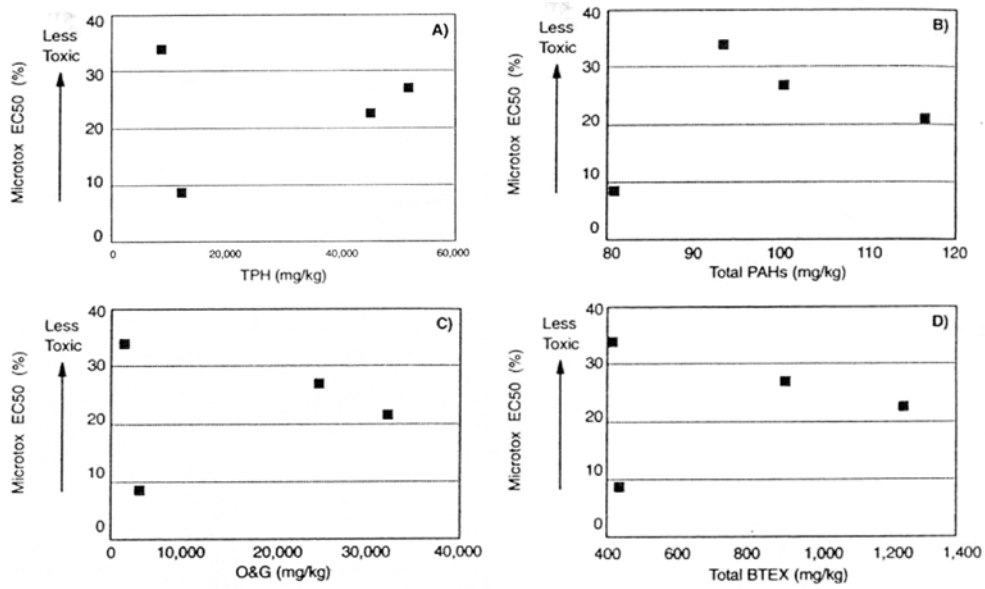

Fig. 54. 오염물질 농도별 독성.

Microtox™ analysis EC_{50}의 값을 비교하였을 때 결과는 Table 15에서 보듯이 water gas plant와 harbor sediment가 높은 독성을 갖고 있으며 가장 높은 농도의 PAH로 오염된 토양이 가장 높은 독성을 갖지 않았다.

또한 technical report R25(1993)의 결과에 의하면 각 오염물질별로 독성과의 일정한 결과를 보이지 않았으며 (Fig. 54) soil pan microcosms과 biopile microcosms를 이용한 생물정화 후에 독성과 농도를 비교하였을 때 4가지 경우 모두 생물에 독성은 없는 수준으로 나타났으나 잔류하는 오염물질의 농도는 그 범위가 매우 넓었다(Table 16, Table 17).

3.3.3. 오염물질의 농도와 이동성의 관계

이동성이란 토양의 화학물질이 수체로 빠져나오는 능력을 말하는데 이동성의 측정은 water soluble fraction (WSF), aqueous extraction procedure, actual leachate and drainage data, desorption study 등을 통하여 예측이 가능하다.

오염물질의 농도와 이동성에 관한 연구는 많이 이루어졌는데 토양이나 슬러지 내에 존재하는 아주 적은 비율의 화학물질만이 이동이 자유로우며 이는 처리 전이나 생물정화 후의 토양이나 슬러지의 경우 모두 그러했다.

예를 들어 산 용액을 이용하여 추출하는 방법인 TCLP를 이용한 연구 결과에 의하면 PAH 화합물 중 용해도가 낮고 분자량이 큰 물질의 TCLP 농도가 검출한계 이하였으며 나프탈렌의 경우 약 18%의 질량이 추출되었다. 또한 이를 생물 정화한 후 다시 TCLP 분석한 결과 1% 이하만이 leaching 되었다. 총 PAH 화합물의 생물처리 전후의 추출양은 6% 이하였다(technical report R16, 1992, Fig. 55).

시간에 따른 TCLP의 변화는 Fig. 56에서 보듯이 초기에는 약 5.5%의 총 PAH가 leaching 되었으나 생물정화의 기간을 거친 후 약 9개월 후에는 그 비율이 1% 이하로 감소하고 시간이 지날수록 더 줄어들었다.

또한 PAH 농도에 따른 TCLP 추출 정도는 토양 내의 PAH 농도와 관계가 없으며 추출 정도는 토양의 농도에 비해 매우 낮아 아주 적은 비율만이 이동성을 갖는 것으로 여겨진다(Fig. 57).

Table 16. 처리 전의 오염 농도와 독성 (농도 단위 = mg/kg dry weight)

Measure	Soil A pan	Soil A biopile	Soil B pan	Soil B biopile
TPH	10,675	12,148	51,150	46,150
Total PAH	9208	81	101	116
O&G	2060	3465	24,050	31,450
BTEX	412.5	432	907	1229
Microtox EC50 (%)	33.7	8.5	25.8	20.4

Table 17. 처리 후의 농도와 독성 (농도 단위 = mg/kg dry weight)

Measure	Soil A pan	Soil A biopile	Soil B pan	Soil B biopile
TPH	780	1250	15,150	13,900
Total PAH	28	12.7	3	ND
O&G	608	552	17,700	23,500
BTEX	0.60	0.43	0.66	10.9
Microtox EC_{50} (%)	> 100	> 100	> 100	> 100

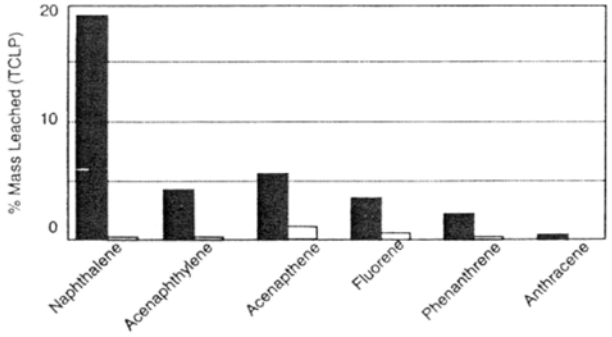

Fig. 55. 여러 가지 PAH화합물의 TCLP 추출량 (■은 처리 전, □는 생물 처리 후).

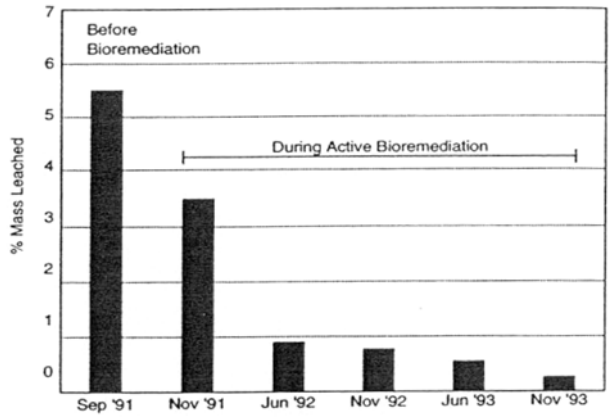

Fig. 56. 생물 정화 처리 중의 TCLP 추출양 변화.

중금속(납)으로 오염된 토양을 인산염을 이용하여 처리한 후 TCLP(Fig. 58) 또는 PBET(Fig. 59) 추출 결과

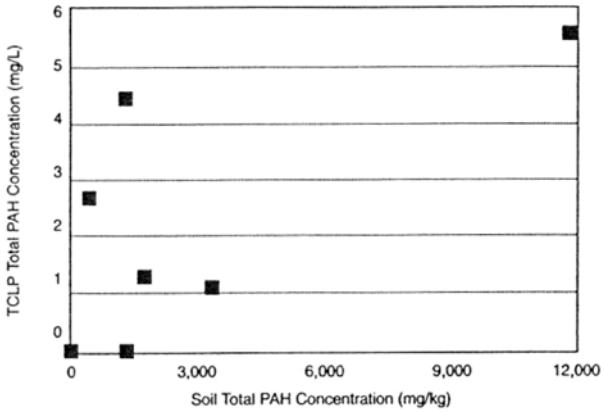

Fig. 57. 토양 내 총 PAH 화합물의 농도와 TCLP 추출 농도.

납의 농도는 토양의 농도에 비해 매우 낮아 납의 이동성은 매우 낮다.

3.3.4. 독성과 이동성

독성과 이동성의 관계는 측정법에 사용되는 각 변수에 따라 달라진다. 수중 독성 평가(aqueous toxicity test)는 수용액상의 화학물질이 생물체에 미치는 영향을 측정하는 것인 반면 이동성 평가는 수용액 중의 농도를 측정하는 것이다. 그러므로 수중 독성 평가와 이동성 평가는 모두 현재 수용액 중에 존재하는 농도를 기준으로 이루어진다.

Weissenfels 등의 1992년 연구에 의하면 오염물질의 독성과 이동성은 토양 내의 유기물의 함량과 관계가 있는데

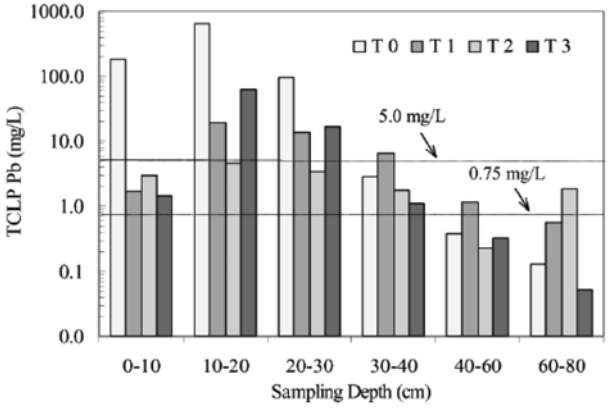

Fig. 58. 인을 이용한 납오염 토양의 고정화 처리 후 (220일) TCLP로 용출된 납의 농도 (Chen et al., 2003).

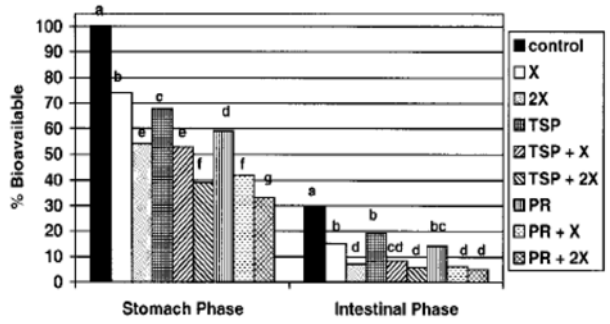

Fig. 59. 인과 망간산화물을 이용한 납오염 토양의 고정화 후 (4주) PBET에 의해 측정한 생이용 가능한 납의 농도 (Hettiarachchi et al., 2000).

유기물의 함량을 다르게 하기 위하여 활성탄을 섞어 조절하였다. 그 결과 유기물의 함량이 높을수록 화학물질의 이동성과 독성이 적어졌다. 그러나 같은 유기물 함량을 가진 경우라도 토양의 종류에 따라 독성과 이동성의 정도가 다르게 나타났다(Fig. 60). 그러나 한 가지 유의해야 할 점은 수용액 상에서의 측정법인 수중 독성 평가와 달리 토양이나 슬러지에서의 잠재적인 독성을 평가하기 위해서는 terrestrial toxicity test를 실시하는데 이는 불확실한 점이 많고 이동성과의 관계도 일정치 않다는 것이다.

또한 페놀화합물의 생분해에 관한 Dasappa와 Loehr (1991)의 연구에 의하면 WSF Microtox toxicity의 반감기는 WSF chemical loss의 반감기와 비례하였다. 즉 Microtox toxicity는 토양 내 화합물의 mobile한 비율과 비례하였다(Fig. 61).

3.3.5. 생물정화 후의 독성과 이동성의 변화

Griest 등(1993)년 연구에 의하면 soil/compost에서의 TNT 농도는 Ames mutagenicity와 관계가 없었으며

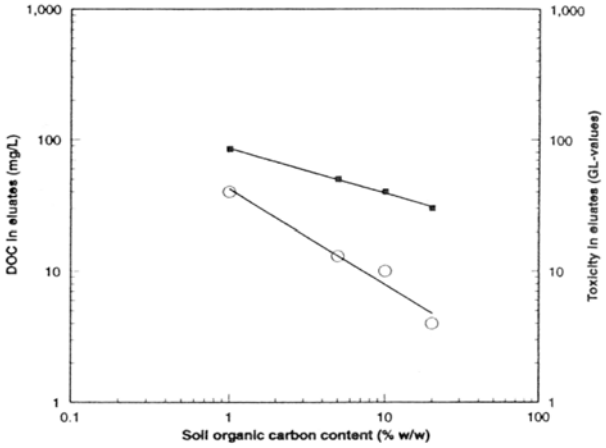

Fig. 60. 토양 유기물 함량에 따른 이동성과 독성 변화.

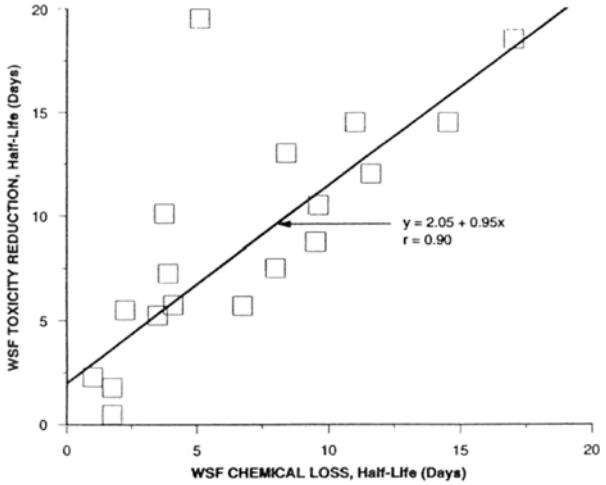

Fig. 61. WSF chemical loss 반감기와 WSF toxicity reduction 반감기의 관계.

*Ceriodaphnia dubia*에 대한 독성과도 관계가 없었다. Fig. 62에 의하면 퇴비화 시간에 따른 영향을 살펴보면 퇴비화 시간이 증가할수록 돌연변이 발생율(mutagenicity)은 감소하였으며 독성도 감소하였다. 또한 wood treating site에서의 생물정화 후 TCLP에 의한 PAH의 농도도 시간에 따라 감소하였다(Fig. 63). 이상의 결과를 종합해 볼 때 생물 정화 후 이동성과 독성은 감소하는 것으로 나타났다.

3.4. 독성 감소

3.4.1. 독성 측정

Bioassay는 생물정화 후 잔류 농도의 잠정적 역효과를 평가하는데 경제적이고 시간 소요도 적은 좋은 방법이다. 독성시험은 site와 위험지역을 선별하고 생물정화 처리 전후의 변화 혹은 시간에 따른 변화를 모니터링하는데 이는 위해성 평가를 뒤받침하고, 인간이나 환경을 보호할 수 있

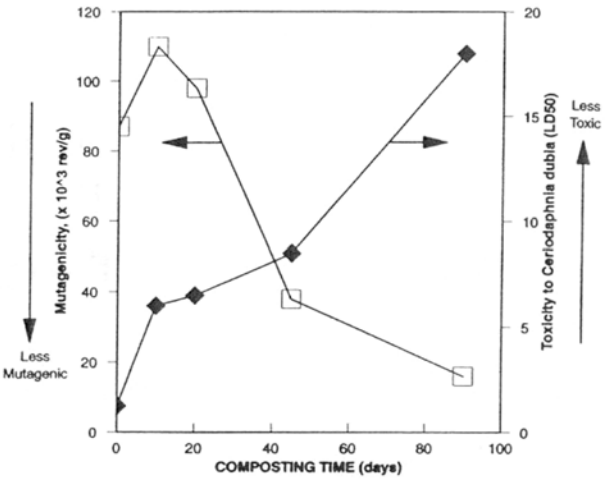

Fig. 62. 퇴비화 시간에 따른 돌연변이 발생율과 독성 변화.

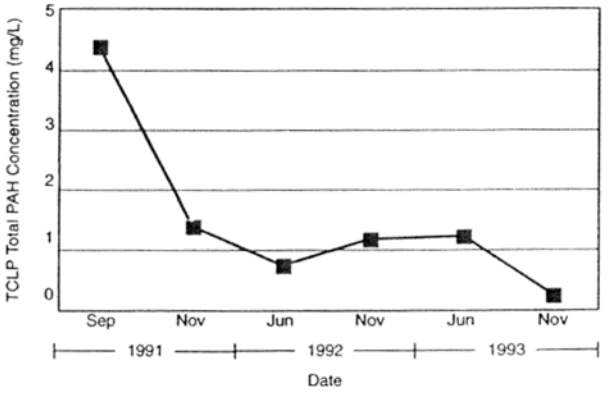

Fig. 63. 생물정화 처리에서 시간에 따른 PAH의 TCLP 추출 농도.

는 적절한 기준을 선택하기 위하여 필요하다.

독성 평가는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 수용액 혹은 토양이나 슬러지의 elutriate를 분석하는 법과 토양이나 슬러지 자체를 분석하는 법이 있다. 오염물질이 어떤 노출 경로로 전달되느냐에 따라 두 가지 중 적절한 것을 택하게 된다.

1) 수용액/soil elutriate 평가

이는 지하수 내에서의 이동이나 식물 뿌리에 의한 uptake와 같이 수용액의 경로로 오염물이 이동하여 생물체에 영향을 미칠 때 사용되는 방법이다.

수용액 평가의 대표적인 방법은 Microtox test인데 최근에는 토양 sample에도 적용하는 방법으로 이 방법의 장점은 적은 양의 샘플로 측정이 가능하며 반응이 빠르다는 것을 들 수 있다. 또한 비용이 적게들며 비교적 쉬운 방법이다. 그러나 이 방법은 실제 생물체 내에서의 독성을 대표할 수 있는 방법이 아니기 때문에 생물체나 인간에 대한 악영향을 직접 평가하지 못한다.

Soil elutriate test는 여러 가지 생물을 이용하여 그 생물들의 생존, 성장, 감소 등을 모니터링 함으로써 측정하는 법이다. 이 방법은 여러 가지 화합물에 대해 민감한 결과를 얻을 수 있고 이미 그 방법들이 많이 정립되어 있다. 그러나 용해도가 낮은 물질에는 정확도가 떨어지며 실제 site에서 육상생물에 대한 영향을 예측하기에 어려움이 있다.

2) Bulk soil test

Bulk soil test는 토양 내에 존재하는 생물체에 화학물질에 미치는 실제적인 영향을 예측하기에 적절한 방법이다. Bulk soil test에는 earthworm toxicity test, seed germination test, plant bioaccumulation test가 있다.

Earthworm toxicity test는 토양 혹은 수중의 오염물질이 지렁이의 피부를 통해 접촉하여 흡수되거나 혹은 토양물질을 섭취한 후의 개체수의 변화 측정이나 생체량 변화의 측정을 통해서 평가하는 방법이다. 따라서 단일물질에 의한 오염이 아닐 경우에는 여러 화학종에 따른 민감한 결과를 얻기는 어렵다.

Seed germination test는 상추나 콩, 보리 종자를 오염토양에 심어서 그 발아정도를 모니터링하여 독성을 측정하는 방법이다. 따라서 오염되지 않은 토양에 발아시킨 대조군이 필요하다.

Plant bioaccumulation test는 먹이 연쇄를 통하여 토양에서 식물체로 이동한 화학물질의 양을 측정하는 것으로 식물체 내의 화학물질은 먹이 연쇄를 통하여 더 상위의 생물체에게 더 강한 독성을 나타낼 수 있다.

3.4.2. 생물 정화에 의한 독성의 변화

1) Laboratory study

(1) Soils with added (spiked) chemicals

Symons와 Sims (1988)의 연구에 의하면 2종류의 토양에서 회분식 반응기에서 토양을 생물 정화시킨 결과 시간에 따라 독성이 감소하였으며 grease loading의 영향은 grease의 농도가 높을수록 독성이 큰 것으로 나타났다 (Fig. 64).

(2) Field soils

Technical report R25(1993)에 의하면 soil pan과 biopile을 이용한 petroleum industry site의 생물 정화 결과 4가지 경우 정화 처리 후 무독한 수준(EC50 > 100%)

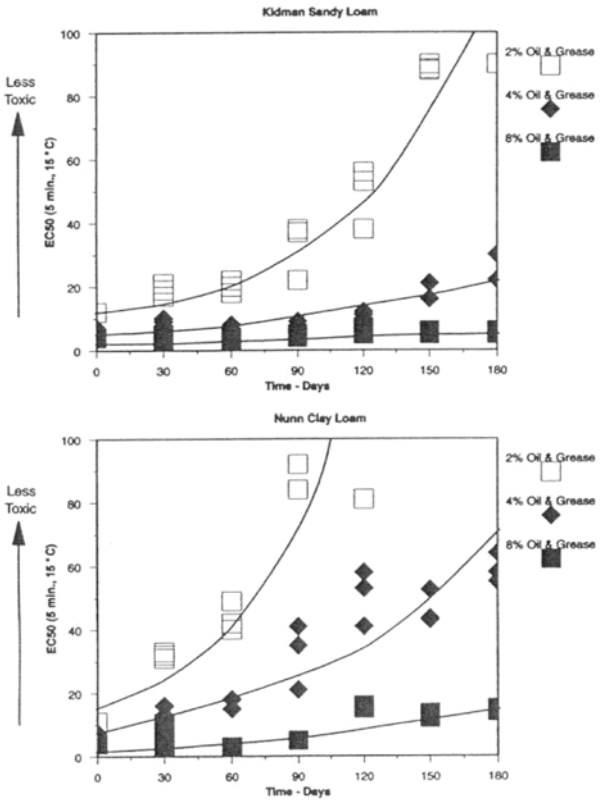

Fig. 64. 회분식 반응기에서 grease loading에 따른 microtox toxicity 변화.

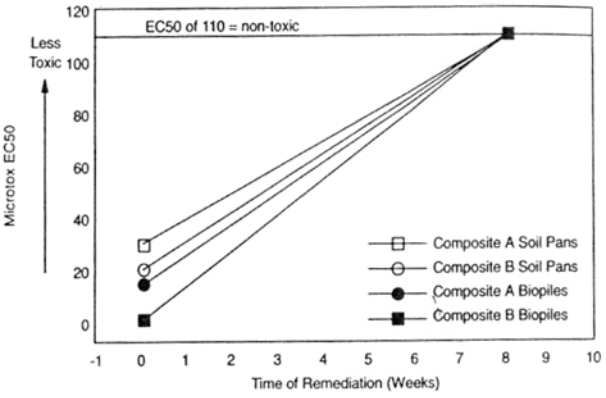

Fig. 65. soil pan과 biopile을 이용한 처리 결과.

에 이르렀다(Fig. 65).

2) Pilot/field scale study

(1) Soils with added (spiked) chemicals

Wang 외의 1990년 연구를 보면 디젤로 오염된 지역에서 생물 정화를 한 결과 ames mutagenicity는 증가하고 microtox toxicity는 감소하여 독성이 적이진 결과를 보였다(Fig. 66).

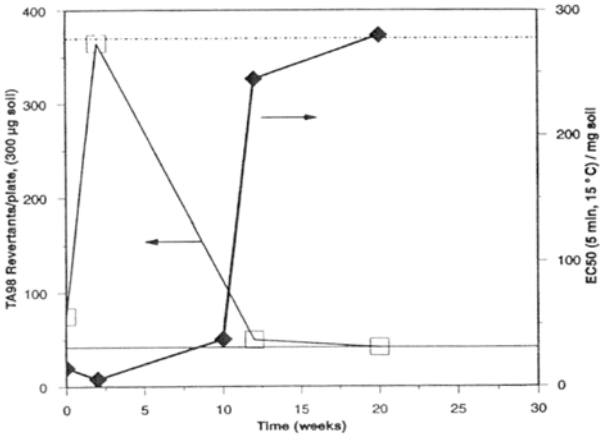

Fig. 66. 디젤 오염 토양의 생물 정화로 인한 Ames mutagenicity와 Microtox toxicity의 변화.

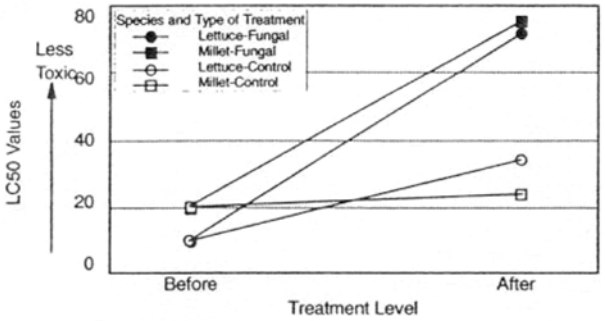

Fig. 67. 유해물질 오염지역의 생물 정화 처리 전후의 seed germination test 결과.

(2) Field soils

Fungi를 이용한 유해물질 오염 지역을 정화 처리한 후 4가지 종류의 seed germination test를 실시한 결과 모두 LC50 값이 증가하여 독성이 감소하는 결과를 나타내었다(Fig. 67).

3.4.3. 독성 변화에 영향을 미치는 인자

1) 독성 측정 방법

같은 지역의 오염 토양이라도 어떤 독성 측정 방법을 사용하느냐에 따라 그 결과는 다르게 나타날 수 있다. 예를 들어 MGP site 4곳을 earthworm toxicity test와 microtox toxicity test를 이용하여 독성 분석을 했을 때 그 결과가 상이했다(technical report R1, 1992, Table 18).

2) 농도의 영향

많은 연구 결과에 의하면 농도와 독성 사이에 일정한 경향을 나타내지 않았으며 생물정화 후의 농도와 독성 사이에도 일정한 관계를 찾을 수 없었다. 따라서 생물 정화

Table 18. 4 가지 MGP site 에서 독성 측정 방법에 따른 독성 결과 (괄호안은 독성 순위)

Soil	Earthworm toxicity: LC_{50} (%)	Microtox toxicity: EC_{50} (%)
Coal gas plant	14(1)	0.026(3)
Tar products plant	31(2)	0.198(4)
Water gas plant	38(3)	0.018(2)
Harbor sediment	47(4)	0.018(1)

의 최종 목표 농도가 독성에 대한 고려 없이 단지 화학물질의 농도만이 기준이 되어서는 안 된다.

3) 폐기물/토양 특성의 영향

폐기물이나 토양의 특성 중 특히 유기물질 함량은 독성에 영향을 미치는데 이는 유기물이 오염물질의 mobile fraction을 감소시키기 때문이며 따라서 유기물 함량이 적은 토양에서 독성이 더 높게 나타난다.

3.5. 이동성의 감소

화학물질로 오염된 토양이나 슬러지는 화학물질의 이동성이 위험요소로 작용하고 있다. 토양 내에서의 상호작용으로 인해 화학물질들이 수체로 퍼져나갈 수 있기 때문이다.

많은 연구 결과들을 살펴보면 토양이나 슬러지에서의 화학물질의 유동성에 대한 경향은 다음과 같다. TCLP에 의한 분석, WSF에 의한 분석이나 컬럼 실험에 따르면 낮은 분자량의 PAH 물질들은 높은 분자량의 PAH 물질보다 용액 내에 고농도로 존재하기 쉽다. 잠재적 발암물질로 알려진 높은 분자량의 PAH들은 토양이나 슬러지에서 TCLP 추출법으로는 detection limits 이상 발견되어지지 않는다. 또한 유기 화합물들 내에서의 mobile fraction은 생물 정화를 통해 주로 감소된다.

3.5.1. 이동성 감소

몇몇 연구에서는 mobile fraction에서의 화학적 감소비율은 토양 내의 총 감소보다 크다고 알려져 있으며 Dasappa와 Loehr(1991)도 9개의 페놀물질을 대상으로 한 연구에서 비슷한 결과를 얻었다. Fig. 68에서 보듯이 토양에서의 화학물질의 반감기는 WSF 화학물질의 반감기보다 1.5배 정도 크며 이는 WSF 화학물질이 약 1.5배 빠르게 감소하는 것을 의미한다. 이 결과는 화학물질들의 이동성이 더 향상되지는 않는다는 것을 나타내는 것이다.

Land treatments system에서 화학물질들의 이동성은 널리 연구되어졌다. Soil core와 배출수에서의 모니터링과

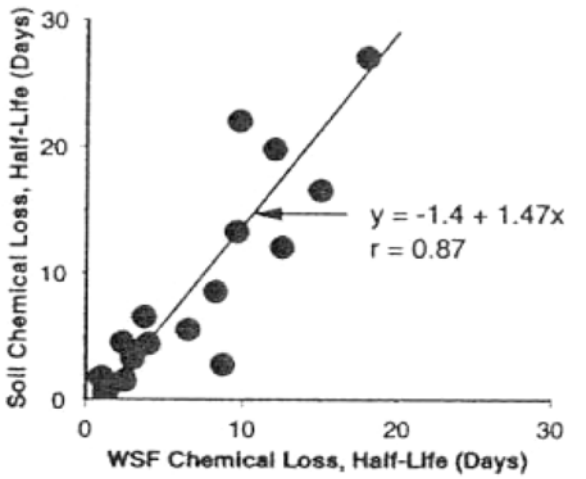

Fig. 68. 여러 가지 페놀 화합물의 WSF chemical loss와 soil chemical loss.

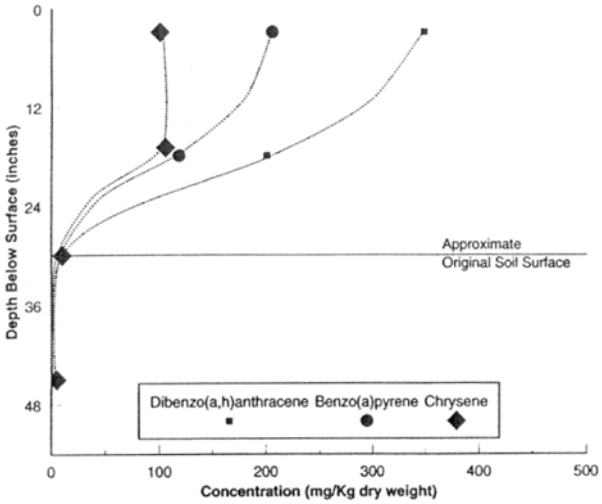

Fig. 69. 석유산업시설 지역에서 토양 깊이별 PAH 농도.

분석을 통해 화학물질의 이동성은 제한적임이 밝혀졌다. Land treatments zone에서 유기화합물이 존재할 때도 incorporation zone 아래의 수 feet내로부터의 토양 시료에서는 미량의 화학물질들만이 측정되었다. 따라서 land treatments를 통한 생물정화법은 토양과 슬러지에 유기화합물이 고정되어있을 때 매우 효과적이다(Fig. 69).

3.5.2. 이동성 감소에 영향을 미치는 인자

1) 화학물질의 토양으로의 흡수

수용액에 존재하는 화학물질은 수착에 의해 제한되어질 수 있는데 토양 내에서의 화학물질의 농도와 수용액에서의 농도와의 관계는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_s = K_p \cdot C_w \quad (11)$$

Table 19. 여러 정화 site 에서의 PAH 화합물의 제거율 (* 는 정화 후의 농도가 초기 농도보다 높은 경우)

study	2-ring	3-ring	4-ring	5-ring	6-ring
R17- wood treating	96	75	*	*	14
R5- MGP	96	97	94	0	*
R3- MGP	89	91	94	24	*
R2- wood treating	–	98	75	6	34
R2- petroleum #1	–	100	51	40	80
R2- petroleum #2	88	91	58	5	*
R14 Clay	96	98	97	65	17
R14 Black	98	99	99	8	*
R14 Soil/clay	98	99	99	77	8

이 때 K_p는 분배계수(partitioning coefficient)로 K_p가 클수록 토양으로부터 다시 탈착되는 것을 억제한다.

화학물질과 토양의 접촉시간을 증가시킬수록 화학물질이 토양내 잔류하는 경향이 증가하며 따라서 오염물질의 이동성은 감소하게 된다. K_p는 토양내의 유기 탄소와 직접적으로 관련되는데 유기탄소를 함량이 큰 토양일수록 유기화학물질의 수착량이 증가하며 화학물질들의 잠재적 이동을 제한할 수 있다.

2) PAH의 특징

토양이나 슬러지가 PAH 화합물로 오염되는 경우는 매우 많은데 PAH 화합물의 분해양상은 몇 가지 특성들을 가지고 있다. 생물 정화는 낮은 분자량의 PAH 화합물을 높은 분자량의 PAH 화합물보다 쉽게 감소시킨다. 일반적으로 링의 수가 2, 3, 4개인 화합물의 분해는 빠르고 분해율도 높으나 링의 수가 5, 6개인 화합물의 분해율은 낮다(Table 19). 따라서 주로 높은 분자량의 PAH만을 잔류하게 하게 되고, 이러한 물질들은 토양에 강하게 흡착되어 유동성이 적어지므로 결과적으로는 유동성을 더욱 떨어지는 결과를 갖게 한다.

참 고 문 헌

김영규, 토양내 소수성 유기화합물의 흡착·탈착거동 및 생물학적 이용성, 경북대학교 석사학위 논문, 2002.

남경필, 김재영, 2002, 생물학적 이용성과 aging이 오염토양의 정화수준 결정에 미치는 영향, 대한환경공학회지, **24**, 1975-2000.

박준형, 인산염계 화합물과 개질점토를 이용한 중금속 오염토양의 고정화, 금오공과대학교, 석사학위논문, 2005.

환경부, 토양오염 해성 평가방안 마련을 위한 연구용역: 위해성에 근거한 토양복원전략 모색, 한국지하수토양환경학회, 2003. pp. 324.

Ainsworth, C.C., Pilon, J.L., and Gassman, P.L., 1994, Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron-oxide-residence time effect, *Soil Sci. Soc. Am J.*, **58**, 1615-1623.

Alexander, M., 2000, Ageing, bioavailability, overestimation of risk from environmental pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4259-4265.

Berti, W.R. and Cunningham, S.D., 1997, In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1359-1364.

Bonaccorsi, A., di Domenico, A., Fanelli, R., Merli, F., Vanzate, R., and Zapponi, G.A., 1984. The influence of soil particle adsorption on 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin biological uptake in the rabbit. *Arch. Toxicol.* Suppl. **7**, 431-434.

Bouchard, D.C., 2003, Cosolvent effects of phenanthrene sorption-desorption on a freshwater sediment, *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 736-740.

Chen, M., Ma, K.Q., Singh, A.P., Cao, R.X., and Melamed, R., 2003, Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments, *Adv. Env. Res.*, **8**, 93-102.

Chiou, C.T. and Kile, D.E., 1998, Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 338-343.

Conder, J.M. and Lanno, R.P., 2000, Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*, *Chemosphere*, **41**, 1659-1668.

Comans, R.N.J., 1987, Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite-evidence for complete reversibility, *Wat. Res.*, **21**, 1573-1576.

Cornellison, G., Rigterink, H., Ferdinandy M.M.A., and van Noort, P.C.M., 1998, Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation, *Environ. Sci. Technol.,* **32**, 966-970.

Dasappa, S.M. and Loehr, R.C., 1991, Toxicity reduction in contaminated soil bioremediation processes, *Wat. Res.*, **25**, 1121-1130.

Davis, B.N.K., 1971, Laboratory studies on the uptake of aldrin and dieldrin by earthworms, *Soil Biol. Biochem.*, **3**, 221-233.

Decker, G.C., Bruce, W.N., and Bigger, J.H., 1965, The accumulation and dissipation of residues resulting from the use of aldrin in soils, *J. Econ. Entomol*., **58**, 266-271.

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1990, Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley, New York.

Edwards, C.A., Beck, S.D., and Lichtenstein, E.P., 1957, Bioassay of aldrin and lindane in soil, *J. Econ. Entomol*., **50**, 622-626.

Eick, M.J., Naprstek, B.R., and Brady, P.V., 2001, Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: Residence time effects, *Soil Sci*., **166**, 11-17.

Eick, M.J., Peak, J.D., Brady, P.V., and Pesek, J.D., 1999, Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: Residence time effect, *Soil Sci*., **164**, 28-39.

Ford, R.G., Scheinost, A.C., Scheckel, K.G., and Sparks, D.L., 1999, The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3140-3144.

Ford, R.G., Scheinost, A.C., and Sparks, D.L., 2001, Frontiers in metal sorptin/precipitation mechanism on soil mineral surfaces, *Adv. Agron*., **74**, 41-62.

Griest, W.H., Stewart, A.J., Tyndall, R.L., Caton, J.E., Ho, C.H., Ironside, K.S., Caldwell, W.M., and Tan, E., 1993, Chemical and toxicological testing of composted and explosives-contaminated soil, *Environ. Toxicol. Chem*., **12**, 1105-1116.

Harper, M.P., Davidson, W., Zhang, H., and Tych, W., 1998, Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes, *Geochim. Cosmochim. Acta,* **62**, 2757-2770.

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.

Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., and Ransom, M.D., 2000, In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide, *Environ. Sci. Technol.,* **34**, 4614-4619.

Huang, W.L., Yu. H., and Weber. W.J., 1998, Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments-1. A comparative analysis of experimental protocols, *J. Contam. Hydrol*., **31**, 129-148.

Hulzebos, E.M., Adema, D.M.M., Dirven van Breemen, E.M.L., Henzen, L., van Dis, W.A., Herbold. H.A., Hoekstra, J.A., Baerselman, R., and van Gestel. C.A.M., 1993. Phytotoxicity studies with lettuce (*Lactuca sativa*) in soil and nutrient solution, *Environ. Toxicol. Chem*., **12**, 1079-1094.

Kalucheva, I. and Paskaleva, K., 1967, Electron-microscope study of micropores in certain soil type (In Bulgarian), *Pochvoznanie i Arokhimiya*, **2**, 3-16.

Kan, A.T., Fu., G., and Hunter, M.A., 1997, Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments, *Environ. Sci. Technol*., **31**, 2176-2185.

Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M.A., Chen, W., Ward, C.H., and Tomson, M.B., 1998, Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 892-902.

Kottler, B.D. and Alexander, M., 2001, Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil, *Env. Poll.*, **113**, 293-298.

Krauss, M. and Wilcke, W., 2001, Biomimetic Extraction of PAHs and PCBs from Soil with octadecyl-modified silica disks to predict their availability to earthworms, *Environ. Sci. Technol*., **35**, 3931-3935.

Krauss, M., Wilcke, W., and Zech, W., 2000, Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban Soils, *Environ Sci. Technol.*, **34**, 4335-4340.

La Force, M.J., Hansel, C.M., and Fendorf, S., 2000, Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland, *Environ. Sci. Technol.,* **34**, 3937-3943.

Lei, L., Bagchi, R., Khodadoust, A.P., Suidan, M.T., and Tabak, H.H., 2006, Bioavailability prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons in field-contaminated sediment by mild extractions, *J. Env. Eng.*, **132**, 384-391.

Lei, L., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., and Tabak, H.H., 2004, Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1786-1793.

Li, A. and Liu, X., 2005, Combined effects of aging and cosolvents on sequestration of phenanthrene in soils, *J. Env. Eng*., **131**, 1068-1072.

Linkov, I., Satterstrom, F.K., Kiker, G., Batchelor, C., Bridges, T., and Ferguson, E., 2006, From comparative risk assessment to multi-criteria decision analysis and adaptive management: Recent developments and applications, *Environ. Int.,* **32**, 1072-1093.

Linz, D.G. and Nakles, D.V. (editor) 1997. Environmentally Acceptable Endpoints in Soil. American Academy of Environmental Engineers, pp. 630.

Liste H. and Alexander, M., 2002, Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil, *Chemosphere*, **46**, 1011-1017.

Lock, K. and Janssen, C.R., 2003, Influence of ageing on znc bioavailability in soils, *Env. Poll*., **126**, 371-374.

Luan, T.G., Yu, K.S.H., Zhong, Y., Zhou, H.W., Lan, C.Y., and

Tam, N.F.Y., 2006, Study of metabolites from the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by bacterial consortium enriched from mangrove sediments, *Chemosphere,* **65**, 2289-2296.

Ma, Y.B. and Uren, N.C., 1998, Transformations of heavy metals added to added to soil-application of a new sequential extraction procedure, *Geoderma*, **84**, 157-168.

Ma, Y., Lombi, E., Oliver, I.W., Nolan, A.L., and McLaughlin, M.J., 2006, Long-term aging of copper added to soils, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6310-6317.

Macleod, C.J.A. and Semple, K.T., 2000, Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4952-4957.

Manilal, V.B. and Alexander, M., 1991. Factor affecting the microbial degradation of phenanthrene in soil, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 401-405.

Martinez, C.E. and Mcbride, M.B., 2000, Aging of coprecipitated Cu in alumina changes in structural location, chemical form, and solubility, *Geochim Cosmochim Acta*, **64**, 1729-1736.

Mattson, A.M., Kahrs, R.A., and Murphy, R.T., 1970, Quantitative determination of triazine herbicides in soils by chemical analysis, *Residue Rev.*, **32**, 371-390.

McCall, P.J. and Agin, P.L., 1985, Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, **4**, 37-44.

McCloskey, W.B. and Bayer. D.E., 1987, Thermodynamics of fluridone adsorption and desorption in three California soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 605-612.

McGowen, S.L., Basta, N.T., and Brown, G.O., 2000, Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil, *J. Environ. Qual.*, **30**, 493-500.

McGroddy, S.E., Farrington, J.W., and Gschwend. P.M., 1996, Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 172-177.

McLaren, R.G., Backes, C.A., Rate, A.W., and Swift, R.S., 1998, Cadmium and cobalt desorption knetics from soil clays: Effect of sorption period, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 332-337.

Mingelgrin, U. and Gerstl, Z., 1993, A unified approach to the interaction of small molecules with macrospecies. In: A.J. Beck, K.C. Jones, M.H.B. Hayes, and U. Mingelgrin, eds., Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and their Influence on Contaminant Behaviour, p. 102-127. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.

Mossop, K.F. and Davidson, C.M., 2003, Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments, *Anal. Chim. Acta*, **478**, 111-118.

Nachtegaal, M. and Sparks, D.L., 2003, Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 529-534.

Northcott, G.L. and Jones. K.C., 2001, Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration, *Environ. Sci. Technol.,* **35**, 1103-1110.

O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., and Sparks, D.L., 2001, Residence time effect on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 67-77.

Opdyke, D.R. and Loehr, R.C., 1999, Determination of chemical release rates from soils: Experimental design, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1193-1199.

Opdyke, D.R. and Loehr, R.C., 1999, Statistical analysis of chemical release rates from soils, *J. Soil Contam.*, **8**, 541-558.

Oste, L.A., Dolfing, J., Ma, W.C., and Lexmond, T.M., 2001, Cadmium uptake by earthworms as related to the availability in the soil and the intestine, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 785-1791.

Parrish, Z.D., Banks, M.K., and Schwab, A.P., 2005, Assessment of contaminant lability during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impacted soil, *Env. Poll.*, **137**, 187-197.

Peijnenburg, W.J.G.M., Baerselman, R., de Groot, A.C., Jager, T., Posthuma, L., and Van Veen, R.P.M., 1999, Relating environmental availability to bioavailability soil-type-dependent metal accumulation in the oligochaete *Eisenia andrei*, *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, **44**, 294-310.

Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., and Semple, K.T., 2000, HPCD extraction for the evaluation of PAH bioavailability, *Environ. Sci. Technol.*, **34,** 3174-3179.

Scheckel, K.G. and Sparks, D.l., 2001, Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces, *Sol. Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 685-694.

Scheidegger, A.M. and Sparks, D.L., 1996, Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite, *Chem. Geol.*, **132**, 157-164.

Seaman, J.C., Arey, J.S., and Bertsch, P.M., 2001, Immobilization of nikel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition, *J. Environ. Qual.*, **30**, 460-469.

Sparks, D.L., 2003, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, 2nd ed., pp. 350.

Steinberg, S.M., Pignatello, J.J., and Sawhney. B.L., 1987, Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: entrapment in intraparticle micropores, *Environ. Sci. Technol.*, **21,** 1201-1208.

Strawn, D.G. and Sparks, D.L., 2000, Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and

desorption in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 144-156.

Strawn, D.G., Scheidegger, A.M., and Sparks, D.L., 1998, Kinetics and mechanism of Pb(II) sorption and desorption at the aluminium oxide-water interface, *Environ. Sci. Technol.,* **32,** 2596-2601.

Stuer-Lauridsen, F., 2005, Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment, *Env. Poll*., **136**, 503-524.

Sun, H.W. and Li, J.G., 2005, Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, butanol extraction and SFE, *Water Air Soil Poll.*, **166**, 353-365.

Symons, B.D. and Sims, R.C., 1998, Assessing detoxification of a complex hazardous waste using the microtox bioassay, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **17**, 497-505.

Technical Report R1. 1992, Feasibility study for the remediatino of surface contamination at an MGP site. Draft from consulting firm, September 29.

Technical Report R16a. 1994. operations report : (wood treating site). Consulting firm, April.

Technical Report R16b. 1992. Treatability evaluation to determine the feasibility of in-situ flushing at a wood preserving site. Laboratory Progress Report, Consulting firm, October.

Technical Report R25. 1993. Results of bench-scale biotreatability testing of petroleum hydrocarbons in soils at the petroleum products plant. Consulting firm, November.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem*., **51**, 884-851.

van der Wal, L., Jager, T., Fleuren, R.H.L.J., Barendregt, A., Sinnige, T.L., Van Gestel, C.A.M., and Hermens, J.L.M., 2004, Solid-phase microextraction to predict bioavailability and accumulation of organic micropollutants in terrestrial organisms after exposure to a field-contaminated soil, *Environ. Sci. Technol*., **38**, 4842-4848.

Verbruggen, E.M.J., Vaes, W.H., Parkerton, T.F., and Hermens, J.L.M., 2000, Polyacrylate-coated SPME fibers as a tool to simulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 324-331.

Vinturella, A.E., Burgess, R.M., Coull, B.A., Thompson, K.M., and Shine, J.P., 2004, Use of passive samplers to mimic uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by benthic polychaetes, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1154-1160.

Vig., K., Megharaj, M., Sethunathan, N., and Naidu, R., 2003, Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: A review, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 121-135.

Wang, X., Yu, X., and Bartha, R., 1990, Effect of bioremediation on polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1086-1089.

Weber, J.B. and Weed, S.B., 1974, Effects of soil on the biological activity of pesticides, In: W.D. Guenzi, ed., Pesticides in Soil and Water, pp. 223-253. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, USA.

Weber, W.J. and Huang. W.L., 1996, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 881-888.

Weissenfels, W.D., Klewer, H.J., and Langhoff, J., 1992, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 689-696.

Wild, S.R. and Jones, K.C., 1993, Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge, *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, 5-12.

Williamson, D.G., Loehr, R.C., and Kimura, Y., 1998, Release of chemicals from contaminated soils, *J. Soil Contam.*, **7**, 543-558.

Wood, W.W., Kraemer, T.F., and Hearn, P.P.Jr., 1990, Intragranular diffusion: an important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers, *Science*, **247**, 1569-1572.

Xing, B.S. and Pignatello. J.J., 1996, Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism, *Environ. Toxicol. Chem*., **15**, 1282-1288.

You, J., Landrum, P.F., and Lydy, M.J., 2006, Comparison of chemical approaches for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants, *Environ. Sci. Technol*., **40**, 6348-6353.

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. Acta*, **59**, 4181-4192.