

매립지 침출수에 의해 오염된 대수층 내에서의
산화-환원 과정에 대한 고찰

강기훈 · 박희경

한국과학기술원 토목공학과

(1999년 9월 1일 접수, 1999년 10월 22일 채택)

Critical Review of Redox Processes in Aquifers
Contaminated with Landfill Leachate

Kihoon Kang · Heekyung Park

Dept. of Civil Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

Groundwater contamination caused by landfill leachate leads to various changes in aquifer environment according to the characteristics of incoming contaminants and aquifer geochemistry. These changes in aquifer environment are known to contribute to the natural attenuation phenomena of contaminants. The knowledge on changes in aquifer environment is necessary to determine the extent of groundwater pollution, to assess risk of the pollution, and to develop an appropriate remediation technologies.

In this paper, the changes in aquifer environment caused by landfill leachate-development of various redox zones-and the natural attenuation phenomena occurred in each redox zone are reviewed. From this review, an appropriate research direction and control action is presented for the groundwater pollutions caused by unsanitary landfills scattered across the nation.

Key Words : Landfill, Leachate, Groundwater, Redox Zone

요약문

매립지 침출수에 의한 지하수의 오염은 유입 오염물질 및 대수층의 특성에 의해 다양한 대수층의 환경변화를 유발하게 되며, 이러한 대수층 내의 환경변화는 유입 오염물질의 자연정화 현상에 많은 기여를 하는 것으로 알려지고 있다. 이러한 오염에 의한 대수층의 환경변화에 대한 이해는 지하수 오염의 정도와 위해성 평가, 그리고 적절한 복원 및 정화기법의 개발, 선정 및 정화 수준의 결정을 위해 필수적이다. 본고에서는 매립지 침출수에 의한 지하수 오염으로 발생하는 대수층 내의 환경변화, 즉 다양한 산화-환원대(redox zones)가 형성되는 현상과, 각 산화-환원대에서 발생하는 오염물질 저감 현상에 대한 연구 현황에 대해 정리함으로써 현재 전국적으로 산재되어 있는 많은 불량매립지의 오염 복원 및 정화를 위한 적절한 연구 및 대책 방안에 대해 제시하고 있다.

주제어 : 매립지, 침출수, 지하수, 산화-환원대

1. 서론

매립지 침출수에 의한 지하수의 오염은 매립지 하류부의 지표수 및 지하수 오염을 유발하기 때문에 폐기물의 매립처분과 관련한 주요 환경문제가 되고 있다. 특히 국내의 경우 침출수의 지하누출을 방지하기 위한 차수시스템이나 침출수 집수설비 등이 설치되어 있지 않은 매립이 종료된 불량매립지가 전국적으로 약 1,000여 개 정도가 산재되어 있어¹⁾ 그로 인한 지하수의 오염 가능성이 매우 높다고 할 수 있으며, 이의 복원에 매우 많은 비용이 소요되기 때문에 침출수 관리의 중요성은 매우 크다고 할 수 있다.

매립지 침출수에 의해 오염된 대수층 내의 환경은 침출수가 함유하고 있는 다양한 오염물질 및 대수층의 특성에 의해 매우 다양하게 변화하게 되며, 이러한 환경의 변화는 경우에 따라서는 대수층 내의 환경에 악영향을 미칠 수도 있으나, 오염물질을 저감하는 자연정화 효과를 상승시키는 효과를 거두기도 한다. 따라서 침출수로 오염된 대수층 내에서 침출수층의 오염물질 저감을 지배하는 주요 과정에 대한 이해는 지하수로 유입되는 침출수와 관련한 환경 위해성을 평가하기 위해 필수적이며, 이로부터 침출수에 의한 오염대(pollution plume)의 조사를 위해 체계적인 지하수 수질자료의 올바른 해석과 적절한 복원대책의 수립이 가능해진다.

오래된 매립지로부터의 침출수는 그 성상이 매우

다양하며, 고농도의 무기화합물뿐만 아니라 합성 유기화합물질을 포함할 수 있다. 이 중 유기화합물질들은 그것들이 가지고 있는 위해성으로 인해 특히 관심을 가져야 할 오염물질이다. 단일 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등)와 염소치환 탄화수소는 매립지 주변 지하수에서 발견되는 일반적인 화합물질들이다.²⁾

매립지 주변의 침출수에 의한 지하수 오염대에 대한 세부적인 조사를 수행한 몇몇 연구들은 오염대의 혐기성 부분에서 유기오염물질들이 저감되고 있음을 보고하고 있어²⁻¹⁸⁾ 유기물질들의 분해에 의한 자연저감(natural attenuation)을 시사하고 있다. 또한 실험실 내의 회분식 실험과 현장 미생물(in situ microcosm)을 이용한 실험들에서도 혐기성 조건하에서 단일 방향족 화합물과 염소화 지방족 탄화수소의 분해 가능성을 보여주고 있다.^{7-9,15,13)}

매립지 침출수에 의해 오염된 지하수를 정화, 또는 복원하기 위해서 일반적인 오염지하수 복원기술들을 적용할 경우 매립지에 의한 지하수 오염대의 규모나 적용 대상 매립지의 수, 그리고 그것들이 지하수 수질에 미칠 수 있는 영향의 장기성 등으로 인해 비용효율면에서 효과적이지 못하다고 할 수 있다. 따라서 지하환경 내에서의 자연적인 분해능을 이용하는 자연정화기법이나, 이러한 현상들을 촉진시키는 현장(in situ) 처리기법 등을 이용하는 것이 바람직할 것이다.

본고에서는 특히 매립지 침출수에 의해 오염된 지하수 내에서 오염물질에 의한 대수층의 수리지화학(hydrogeochemistry)에 대한 현재의 연구 동향을 평가하는 것을 목적으로 한다. 먼저 오염을 유발하는 주요 오염물질의 특성을 이해하기 위해 침출수 내에 존재하는 주요 오염물질에 대해 간단히 요약한 후, 이들 오염물질에 의한 대수층 내의 환경변화, 즉 다양한 산화-환원대(redox zones)의 형성과 이러한 환경에서의 오염물질 변환(transformation) 과정에 대한 연구 사례들을 분석하여 현재의 연구동향을 파악하고, 이로부터 국내의 불량매립지 복원을 위한 대안을 제시하고자 한다.

현재 선진국에서는 매립종료 불량매립지의 복원을 위한 기초연구로서 매립지 침출수로 오염된 지하수 환경의 변화와 이러한 환경변화가 오염물질의 이동 및 변환에 미치는 영향에 대한 연구가 진행되어 오고 있으나, 국내의 경우 아직 사회적인 관심이 대규모 불량매립지에만 집중되고 있는 실정이라서 점차 증가하게 될 지하수자원의 개발과 이에 따른 오염지하수의 사회문제화에 대비하기 위해서는 국내의 불량매립지에 의한 지하수 오염현황 파악 및 정화, 복원기술에 대한 포괄적인 대책이 마련되어야 하며, 이를 위한 기초 자료로서 본고의 의미를 찾을 수 있을 것이다.

2. 오염 대수층내 형성되는 산화-환원대 이해의 중요성

많은 오염물질들의 지하수 오염대 내에서의 저감 과정은 오염대의 산화-환원 환경에 의해 이루어지게 되

며, 동시에 이러한 산화-환원 환경의 형성에 영향을 미치기도 한다. 지하수 오염대 내의 많은 산화-환원 과정, 특히 메탄 생성, 황산염, 철, 망간 및 질산염 등의 환원과 같은 반응에 의한 유기물의 분해는 미생물의 활동에 기인하는 것으로 알려져 있다.^{20,21)}

대수층으로 유입하는 침출수의 성분과 대수층의 산화-환원 완충능에 의해 일련의 혐기성 산화-환원대가 지하수 오염대 내에 형성되며,^{2,22,23)} 이러한 일련의 산화-환원대는 매립지로부터 누출되는 오염물질의 거동에 직접적인 영향을 미치게 된다.^{5, 4)} 이론적으로 각기 다른 전자 수용체에 의한 유기 탄소의 산화로부터 방출되는 에너지의 차이는 탄소원으로 부터 하류부에 형성되는 다양한 산화-환원 환경의 지배인자가 된다.²⁰⁾ (Table 1 참조)

지질 및 지질화학적 특성의 다양성 역시 지하수의 흐름조건, 가용한 기질, 영양염류, 또는 전자 수용체 등으로 인해 오염대 내에서의 생물학적 산화-환원 과정과 산화-환원 조건에 영향을 미치게 된다.²⁰⁾

이러한 환원조건 하의 혐기성 대수층 내에서 할로젠 유기화합물, 유기 질소화합물, 황산화물(sulf-oxides) 등과 같은 독성 오염물질들(priority pollutants)의 일부는 환원 변환반응(reductive transformation reaction)을 거치게 된다.⁴⁾ 이러한 화합물들은 환원변환을 통해 대개 이동이 보다 용이하고, 미생물에 의한 섭취나 분해가 더 용이하며 덜 유해한 물질로 변환되기도 하나, 경우에 따라서는 그러한 반응산물들이 원래의 화합물보다 더 큰 독성을 가질 수도 있다.⁴⁾ 따라서 이러한 유기오염물질들이 대수층 내에서 환원변환을 일으키는 과정들에 대한 지식은 오염에 의한 위해도의 평가와 오염된 혐기성 대수층의 복원 필요성 평가 및 적절한 복원기법의

Table 1. Electron accepting redox processes and assumed dissolved and solid intermediate and final products from the processes²⁰⁾

Electron Accepting Processes	Intermediate and final products	
	Dissolved species	Solid species
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	CH_4	
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	H_2S, HS^-, S^{2-}, S^0	FeS, FeS_2, S^0
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	Fe^{2+}, Fe^{2+} -complexes	$FeCO_3, FeS, FeS_2, Fe^{2+}$ -ion exchanged
$Mn^{4+} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}$	Mn^{2+}, Mn^{2+} -complexes	$MnCO_3, Mn^{2+}$ -ion exchanged
$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$	NO_2^-, N_2O, N_2	

선정을 위해 필수적이라고 할 수 있다.⁴⁾

그러나 지하수 오염대 내에서 형성되는 다양한 산화-환원대는 앞에서 언급된 여러 가지 인자들에 의해 각각의 오염대마다 독자적인 특성을 가질 수밖에 없으므로 유출 오염물질 및 대상 대수층의 지질화학적 특성을 파악하고, 이로부터 형성되는 산화-환원대와 이러한 산화-환원대 내에서의 오염물질 거동에 대해 정확히 이해함으로써 해당 오염대에 대한 적절한 정화 및 복원방안을 확립할 수 있을 것이다. 특히 매립 폐기물의 대부분이 생활폐기물로 구성되어 있는 불량매립지의 경우에는 누출되는 침출수중에 분해가 용이한 유기물 함량이 높기 때문에 이러한 산화-환원대의 형성이 용이하며, 따라서 이들 유기물 뿐만 아니라 미량 유기오염물질이나 독성을 가지는 무기오염물질들의 변환 및 이동 특성을 이해하기 위해서는 이에 대한 자료가 필수적이라고 할 수 있다.

3. 매립지 침출수중의 오염물질

침출수의 성상은 매립폐기물의 성분, 매립년한, 매립 기술 등에 의해 달라지므로 매립지별로 매우 다양하다. 일반적으로 매립지 침출수 중에 함유되어 있는 오염물질은 다음과 같이 크게 4가지로 구분할 수 있다.²⁾

- 1) COD나 TOC 등으로 표현되는 용존유기물(DOC)-휘발성 유기산이나 메탄, 휴믹물질과 같은 난분해성 화합물질들이 여기에 포함된다.
- 2) 합성유기화합물(Anthropogenic-specific organic compounds)-가정이나 산업체로부터 발생하는 일반폐기물 중에 미량 존재하는 화학물질로부터 기인하는 것으로서 이들은 대개 침출수 중에 1 mg/L 이하의 낮은 농도로 존재하며, 다양한 종류의 방향족 탄화수소나 페놀류, 그리고 염소화 지방족 화합물 등이 여기에 포함된다.
- 3) 무기화합물 - 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+}), 나트륨(Na^+), 칼륨(K^+), 암모니아(NH_4^+), 철(Fe^{2+}), 망간(Mn^{2+}), 염소(Cl^-), 황산염(SO_4^{2-}), 중탄산염(HCO_3^-) 등
- 4) 중금속류 - 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni), 아연(Zn) 등

이들 이외에 붕산염(borate), 아황산염(sulfide), 비산염(arsenate), 셀렌산염(selenate), 바륨(barium), 리튬(lithium), 수은, 코발트 등과 같은 물질들도 침출수 중에 존재하나 대개 매우 낮은 농도로 존재하여 그 중요성이 크지 않다고 할 수 있다.

매립지의 매립 년한에 따라 형성되는 산 생성단계와 메탄 생성단계에서 발생하는 침출수는 각기 독특한 특성을 나타낸다.²⁴⁾ 초기 산 생성단계의 침출수는 낮은 pH 값을 가지며, 많은 화합물들, 특히 휘발성 지방산과 같은 분해가 용이한 유기화합물이 고농도로 존재한다. 특히 유기물의 대부분은 비교적 분자량이 낮은 지방족 및 방향족 카르복실산인 휘발성 유기산으로 이루어져 있다.²⁵⁾ TOC 농도는 일반적으로 20 g C/L 정도로 최고치에 달하게 된다.²⁾ 휘발성 유기산은 TOC의 70% 내지 95% 이상을 차지하게 되며, 이로 인해 침출수의 pH는 대부분의 휘발성 유기산의 pK_a 영역인 4~5 정도가 된다.²⁵⁾ 유기물의 나머지 부분은 페놀류와 미량의 중성 및 염기성 화합물들이 차지하게 된다. 이러한 산 생성단계는 매립지 조건에 따라 1년에서 10년 정도 지속된다.

후기의 메탄 생성단계에서는 매립지 내에서의 메탄생성이 증가하게 되며, 침출수의 pH가 증가하게 된다. 또한 BOD_5/COD 비가 매우 감소하게 되며, 이는 많은 무기물질들에 영향을 미치게 된다. 미생물들은 휘발성 유기산을 분해하면서 에너지를 얻게 되고, 이러한 과정을 통해 메탄을 부산물로서 방출하게 된다.²⁵⁾ 이 결과로서 TOC도 매우 낮아지게 되며, pH는 7 정도로 증가하게 된다. 비교적 난분해성인 고분자물질들이 유기물의 대부분을 이루게 되며, 이러한 물질들의 대부분은 휴믹 또는 풀빅산으로 표현되기도 한다.²⁵⁾

침출수 중의 용존유기물량을 나타내기 위한 지표로서 일반적으로 사용되고 있는 DOC와 같은 지표는 크기가 작은 휘발성산에서부터 난분해성인 휴믹물질에 이르는 다양한 유기분해산물을 모두 포함하는 유기물의 총체적 농도지수(bulk parameter)이다.²⁶⁾ 대수층 내에서의 오염물질 저감과정에 대한 논의는 특정 단일 유기오염물질에 대해서만 가능하나, 매립지 침출수의 유기물 성상에 대한 정보는 매우 미약하며, 현재 주로 사용되고 있는 유기물 농도지수는 그러한 유기물 성상의 차이점을 반영하지 못한다. 가능할 경우 산 생성단계 침출수의 대부분을

차지하는 휘발성 지방산과 메탄 생성단계 침출수의 대부분을 차지하는 난분해성 유기물을 구분하는 것이 바람직하다. Harmsen²⁷⁾은 산 생성단계의 침출수와 메탄 생성단계의 침출수를 분석하여, 산 생성단계의 침출수는 20,000 mg/L의 TOC중 95% 이상이 휘발성 유기산으로, 1,000 이상의 분자량을 가지는 고분자 유기물은 TOC의 1.3%에 불과하다는 것을 확인하였으며, 휘발성 아민류와 알콜류의 존재도 확인하였다. 그러나 메탄 생성단계의 침출수에서는 휘발성산이나 아민류, 알콜류 등을 검출하지 못하였으며, TOC(2,100 mg/L)의 32%가 분자량 1,000 이상의 고분자 유기물로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한 이러한 대부분의 고분자 유기물이 휴믹물질과 유사한 것으로 확인하였으며, 이는 매립지 침출수로부터 유기산을 XAD 레진을 이용하여 분리하여 토양 및 소택지의 물로부터 분리한 것과 비교 평가한 Chian과 DeWalle²⁶⁾ 및 Weis 등²⁸⁾에 의해서도 확인된 바 있다.

매립지 침출수중에 존재하는 오염물질들중 양적으로나, 혹은 환경 위해성 면에서 유기물질이 가장 중요하다고 할 수 있으며, 특히 그것들을 구성하고 있는 세부적인 분석자료가 매우 중요하다고 할 수 있으나 아직은 그러한 자료가 매우 부족한 실정이며, 국내의 경우 분자량 분포 정도의 연구 결과²⁹⁻³¹⁾밖에 없어 이러한 연구가 매우 필요한 실정이다.

4. 매립지 침출수에 의해 오염된 대수층내 형성되는 산화-환원대

유기물을 많이 포함하고 있는 강한 환원상태에 있는 매립지 침출수가 호기성 조건의 대수층으로 유입하게 되면 산화-환원 과정과 생분해, 용존 및 침전, 착화합물의 형성, 이온교환, 흡착 등으로 인해 매우 복잡한 환경을 형성하게 되며, 이로부터 매립지의 하류부에 일련의 산화-환원대를 형성하게 된다. 이러한 산화-환원대는 지하수 오염대에서 오염물질의 저감에 많은 영향을 미치게 된다.

4.1. 산화-환원 과정 (Redox-Processes)

침출수에 의한 지하수 오염대에서 일련의 산화-환

원대를 형성시키는 주된 과정은 가용한 환원제(전자 수용체)에 의한 침출수내 유기물질의 생물학적 분해 과정이다. 침출수 내의 유기물 중 분해 가능한 부분은 다음과 같은 전자수용체를 이용하여 분해된다.

- 1) 지하수내 유리 산소 (free oxygen)
- 2) 지하수내 질산염
- 3) 토양입자에 결합(혹은 흡착)되어 있는 산화된 망간이나 철
- 4) 황산염
- 5) 발효(fermentation)나 이산화탄소의 환원에 의해 생성되는 메탄

Fig. 1은 대수층의 주요 산화-환원 환경과 관련한 반응들을 나열한 것이다.³²⁾ 지속적인 침출수의 유입에 의해 매립지에 인접한 부분에서는 메탄 생성대(methanogenic zone)가 형성되며, 여기에서는 휘발성 유기산과 같은 가장 분해가 용이한 유기물질들이 분해된다. 또한 산화-환원과정의 열역학에 의해 대수층 내에 요구되는 전자 수용체가 존재할 경우 매립지로부터 하류부에 황산염 환원대(sulfate reducing zone), 철 환원대(iron reducing zone), 망간 환원대(manganese reducing zone) 및 질산염 환원대(nitrate reducing zone)의 순으로 다양한 산화-환원대가 형성하게 된다(Fig. 1 참조). 마지막으로 침출수 오염대의 산소 요구량이 지하수내 유리 산소 공급량을 초과하지 않게 되면 오염대는 주변의 대수층과 같은 호기성 조건이 된다.

매립지에서 발생하는 침출수는 일반적으로 강한 환원상태에 있으며, 다량의 유기물을 함유하고 있기 때문에 산화-환원반응에 필요한 전자를 공급할 수 있는 물이 침투(infiltrating)하는 것으로 볼 수 있다.

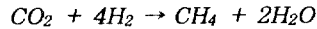
대수층의 화학적 변화는 대수층내 환원가능한 물질들을 소모시키는 일련의 산화-환원 적정으로 풀이될 수도 있다. 즉 높은 환원력을 가지는 침출수는 적정 시료(titrator)가 되고, 본래 주변 대수층 수준의 산화력을 가지는 산화된 대수층내 고형물 및 지하수는 적정제(titrant)로서의 역할을 하게 되는 것이다. 대수층내 고형물 및 지하수의 산화능(oxidation capacity, OXC)은 Barcelona와 Holm³³⁾에 의해 식(1)과 같이 제시되었으며, Heron 등³⁴⁾은 이의 실험실 측정법을 제안하고 있다.

Conversion of organic matter, represented by the model compound CH_2O , in different redox environments may be represented by the following stoichiometric reactions and the corresponding Gibbs free-energy changes at pH equal to 7.

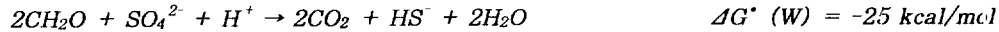
Methanogenic, fermentative:



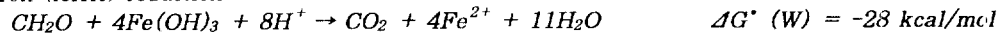
Note: For organic matter deviating from the used model compound, the fermentation will lead to generation of H_2 , which may be oxidized by CO_2 reduction according to:



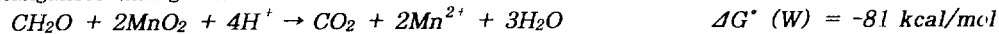
Sulfate reduction:



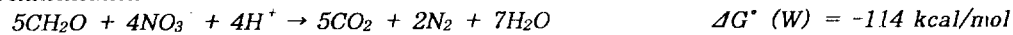
Iron (ferric) reduction:



Manganese (manganic) reduction:



Denitrification:



Aerobic respiration, oxygen reduction:



These processes are microbially mediated.

Fig. 1. Examples of redox reactions involved in degradation of organic matter (expressed as the model compound CH_2O) in different redox environment³²⁾.

$$\begin{aligned} \text{OXC} = & 4[\text{O}_2] + 5[\text{NO}_3^-] + [\text{Fe}(\text{III})_{\text{available}}] \\ & + 2[\text{Mn}(\text{IV})_{\text{available}}] + 8[\text{SO}_4^{2-}] \\ & + 4[\text{CH}_2\text{O}_{\text{available}}] \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 모든 농도단위는 moles/m³이며, 산소, 질산염 및 황산염은 지하수 내에만 존재하며, CH_2O 로서 표현되는 유기물과 철 및 망간류는 대수층내 토양입자와 결합 (혹은 흡착)되어 있다. 대부분의 호기성 대수층에서는 가용한 철의 양이 산화능에 가장 많은 기여를 하게 된다.³⁵⁾

철 및 망간 환원대는 침출수의 회석 정도, 침출수의 환원력, 지하수내 황산염, 질산염 및 산소의 농도, 그리고 대수층내 토양입자의 환원가능한 철 및 망간의 가용한 양에 의해 그 범위가 결정된다. 지하수 오염대 내에서 철 및 망간의 환원속도가 느릴 경우 광범위한 메탄생성대와 황산염 환원대가 형성하게 되며, 반면 철 및 망간의 환원속도가 빠를 경우 이들은 제한적인 범위에 대해서만 형성된다.

또한 토양입자의 철 및 망간의 양이 매우 적은 경우 대수층은 낮은 산화능을 갖게 되어 넓은 범위에

걸쳐 메탄생성대와 황산염 환원대를 형성하게 된다. 따라서 산소와 질산염의 회석 및 황산이 각 환원대의 범위를 결정하게 된다. 반면 많은 양의 철과 망간을 함유하고 있는 대수층은 높은 산화능을 가지게 되어 메탄생성대와 황산염 환원대의 범위가 매우 제한되고 철 및 망간 환원대가 광범위하게 형성된다. 이러한 철 및 망간을 포함한 대수층의 지질화학은 대수층내의 산화-환원대 형성을 이해하기 위해 필수적이다.

4.2. 침출수 오염대 내에서의 산화-환원대

산화-환원대의 확인은 침출수 오염대 내에서의 오염물질 변환과정을 이해하기 위해서 필수적이다. 이를 위해 전기화학적으로 산화-환원 포텐셜을 측정하는 방법은 비교적 용이하나 종종 해석이 어렵거나 경우에 따라서는 잘못된 결과를 낳기도 하는 것이 경험에 의해 확인되었다.³⁶⁾ 따라서 정확한 산화-환원 포텐셜의 결정보다는 용존 유기물에 의해 환원되어지는 전자 수용체를 확인함으로써 주요 산화-환원

과정을 결정해야 하며, 이를 위해 지하수 시료를 채취하여 산화-환원 반응에 민감한 용존성분들의 분포를 분석하여 대수층내 산화-환원 상태를 결정하는 방법이 사용되기 시작하였다.³⁶⁻³⁹⁾ 특히 이 방법은 지하수 오염대 내 산화-환원 조건의 자세한 윤곽을 조사(mapping)하는데는 매우 유용하게 사용될 수 있으며, Lyngkilde와 Christensen³⁶⁾은 덴마크의 Vejen 매립지로부터 발생한 침출수 오염대의 지하수 시료를 조사한 결과를 바탕으로 각 산화-환원대의 결정을 위한 용존성분들의 농도에 대한 기준을 제시하였다. 이를 바탕으로 Bjerg 등³⁷⁾은 덴마크의 다른 매립지인 Grindsted 매립지의 오염대에 대한 조사 결과로부터 Lyngkilde와 Christensen이 제시한 기준을 보완한 Table 2와 같은 기준을 제시하였으며, 다음의 Fig. 2와 Fig. 3은 이를 근거로 하여 (Grindsted 매립지와 Vejen 매립지에서 침출수 오염대에 대한 산화-환원대의 분포를 나타낸 것이다.

이와 같이 산화-환원대와 관련한 많은 자료들은 지하수 시료로부터 측정된 것들이다. 그러나 산화-환원대의 확인을 위해 지하수 시료만을 이용하는 데에는 몇 가지 유의해야 할 제한점들을 가지고 있다. 우선 이 방법은 지하수내의 전자 수용체나 그것들의 변환 결과물의 상태를 나타내기 때문에 주요 산화-환원 환경만을 확인할 수 있고, 동시에 발생하는 산화-환원 과정이나 그것들의 실제 속도는 무시하게 된다. 또한 FeS, FeS₂, 혹은 FeCO₃ 등의 침전 형성은 지하수중의 황이나 철 성분을 고갈시키게 되며, MnCO₃

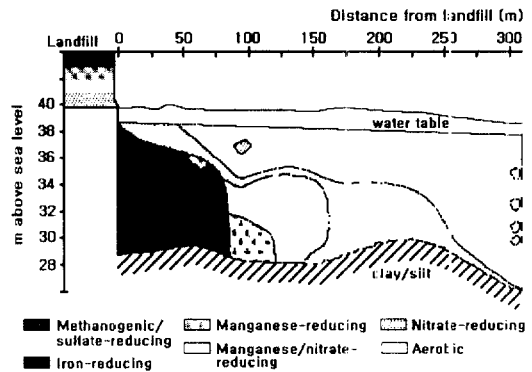


Fig. 2. Distribution of redox zones down-gradient of Grindsted landfill, Denmark³⁷⁾.

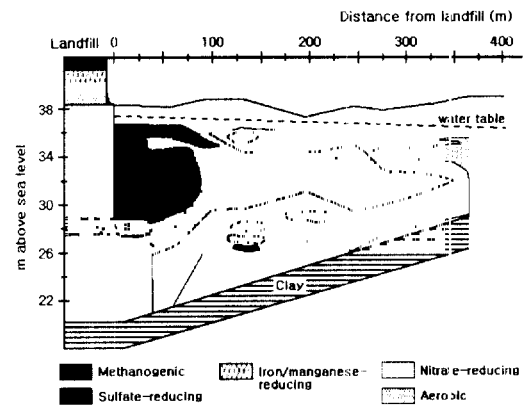


Fig. 3. Distribution of redox zones down-gradient of Vejen landfill, Denmark³⁶⁾.

Table 2. Criteria for redox parameters used for assigning redox status to groundwater samples at the Vejen landfill, Denmark (All values are in mg/L)^{36,37)}

Parameters	Aerobic	Nitrate Reducing	Manganese Reducing	Iron Reducing	Sulfate Reducing	Methanogenic
Oxygen	>1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Nitrate-N	^a	-	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Nitrite-N	<0.1	>0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
N ₂ O	-	>1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Ammonium-N	<1.0	-	-	-	-	-
Mn(II)	<0.2	<0.2	>5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Fe(II)	<1.5	<10	<10	>150	<150	<150
Sulfate	-	-	-	-	-	-
Sulfide	<0.1	<0.1	-	-	>0.1	-
Methane	<1.0	-	-	-	-	>25

^a No criterion in applied

침전의 형성으로부터 지하수내 망간 성분 역시 고갈될 수 있다. 지하수내의 메탄과 같은 용존성분들은 채수지점의 상류부에서 생성되어 이동되어온 것일 수 있으며, 따라서 대수층내의 어떤 지점에서 발생하고 있는 실제 과정을 반영하지 않을 수 있기 때문에 대수층내 특정지점에서의 실제 산화-환원과정을 직접적으로 의미하지 않는다. Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 역시 신속하게 침전되거나 산화, 혹은 이온교환이 되지 않는다면 철이나 망간 환원대 이외의 지역으로 이동될 수 있다. 또한 토양 입자의 철 함량이 적을 경우에는 생성되는 적은 양의 Fe^{2+} 가 토양입자와의 이온교환에 의해 검출이 어려워질 수도 있다.

이러한 단점들을 보완하기 위해 Chapelle 등⁴⁰⁾과 Lovley 등⁴¹⁾은 지하수층의 용존수소 농도를 측정함으로써 산화-환원대를 결정하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 주요 산화-환원 반응을 확인하는데 성공적으로 사용되었으나, 수소농도로부터는 각 과정들의 반응 속도나 동시에 일어나는 여러 반응들에 대한 상대적인 중요성을 결정하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.⁴²⁾

최근에 Ludvigsen 등²⁰⁾은 덴마크의 Gridsted 매립지의 침출수 오염대를 대상으로 오염대의 토양입자 및 지하수를 현장에서의 상태를 그대로 유지하도록 채취한 후 실험실에서 생물정량시험(unamended laboratory bioassay)을 수행함으로써 발생하는 산화-환원반응으로부터 최종 생성물을 측정하여 오염대 내에서 일어나고 있는 산화-환원과정을 결정하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 적은 양의 토양 및 지하수 시료로부터 발생하는 모든 산화-환원반응의 측정이 가능하여 실제 오염대 내의 특정 지점에서 발생하고 있는 산화-환원 과정을 확인할 수 있다. 이 방법에서는 황산염과 철 및 망간의 환원으로부터는 용존성분뿐만 아니라 고형물 상태의 반응산물도 동시에 생성되기 때문에 토양입자에 포함되어 있는 성분의 분석결과도 반응 속도의 결정에 이용하고 있다. 이 실험으로부터 지하수 수질분석으로부터 확인하였던 모든 산화-환원과정들이 실제로 오염대 내에서 발생하고 있음을 확인하였으며, 이러한 반응들은 생물학적인 과정임을 활성도로부터 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 생물정량시험을 이용하는 방법은 많은 노동력을 요구할 뿐만 아니라 실제의 산화-환원 반응을 확인하기 위해서는 3개월 이상의 비교적 긴

배양기간을 필요로 하는 단점을 가지고 있다.

5. 산화-환원 시스템에 의한 오염대의 정화

Lyngkilde와 Christensen¹⁴⁾은 덴마크의 Vejen 매립지 침출수에 의해 형성된 지하수 오염대에 대한 조사로부터 벤젠류 등의 특정 유기오염물질들의 대부분이 형성된 오염대의 100 m 이내에서 사라지는 것을 발견하였으며, Heron과 Christensen⁴³⁾에 의한 실험실 실험으로부터 호기성 조건에서 분해되는 것으로 알려진 제초제의 일종인 Mecoprop만이 오염대의 질산염 환원대 및 호기성 지대인 하류부 250~350 m에서 사라짐을 발견하였다. 이들은 또한 이러한 유기오염물질들이 사라지는 주요 과정을 생물학적 분해라고 판단하였으며, 이를 camphor 화합물의 산화부산물을 검출함으로써 입증하였다.

Nielsen 등^{7,8)}은 동일한 매립지 침출수에 의한 지하수 오염대에 대해 보다 광범위한 유기오염물질의 자연저감능력에 대해 조사하였다. 그들은 현장 미생물(in situ microcosm)을 이용한 실험기법과 실험실 회분식 실험기법을 이용하여 각 산화-환원 조건에서 페놀류 및 방향족 화합물 그리고 염소화 지방족 탄화수소류의 거동에 대해 조사하였다. 메탄생성대에서는 주로 니트로페놀과 염소화 페놀, 니트로벤젠, 염소화 지방족 화합물 등의 화합물들이 변환이 발생하여 농도가 저감되고 있었다. 이들 중 염소화 페놀과 TCE(trichloroethene)을 제외한 1,1,1-TCA(trichloroethane), TCM(tetrachloromethane), PCE(tetrachloroethene) 등의 염소화 지방족 화합물의 변환은 주로 환원탈염소 반응(reductive dechlorination)에 의해 발생되고 있다. 특히 TCM은 질산염 환원대를 제외한 모든 오염대에서 변환이 발생하고 있었다. 매립지로부터 250 m의 TCM 변환이 일어나고 있는 범위에서는 황철광과 Fe(II)가 존재하고 있어, 아황산염, 흑운모(bio:ite), 질석(蛭石, vermiculite), Fe(II) 및 황철광(pyrite)의 존재하에서 비생물학적 변환이 일어난다는 Kriegman-King과 Reinhard의 연구결과¹⁶⁾와 일치하고 있음을 보여주고 있다.

벤젠, *o*-자일렌, 나프탈렌, 비페닐, *o*- 및 *p*-*di*-chlorobenzene 등의 방향족 화합물은 주로 흡착에 의한 농도감소만이 발생하고 있어⁴⁴⁾ 관측된 범위 내에서는 변환이 일어나지 않았다. *o*-크레졸의 경우 조사범위 내에서는 유의할 만한 수준의 변환이 발생하지 않았으며, 페놀은 약 2달 정도의 지체기 후 250~350 m에서 변환이 발생하고 있는 것으로 조사되어 이들 두 물질에 대해 실험실의 회분식 실험을 수행한 다른 연구결과와 다른 결과를 보여주고 있다. 즉 Godsy 등⁴⁵⁾은 메탄생성조건에서의 이들 두 물질의 변환을 보고하고 있으며, Flyvbjerg 등⁴⁶⁾은 탈질조건에서의 변환을 보고하고 있다. 또한 Lovely와 Lonergan⁴⁷⁾은 실험실 실험으로부터 페놀과 *p*-크레졸이 철 환원조건에서 변환되고 있음을 보고하고 있어 오염대 현장에서의 결과와 다른 결과를 보고하고 있다.

톨루엔의 경우도 매립지로부터 250 m 지점의 철 환원대에서 느린 속도의 변환이 발생하고 있는 것으로 조사되었으나, 이 역시 많은 실험결과와 일치하고 있지 않다. 즉 Wilson 등⁹⁾은 메탄생성조건에서의 실험실 실험에서, Hutchins 등¹⁷⁾은 질산염 환원조건의 실험실 실험에서 톨루엔의 변환을 보고하고 있으며, Barbaro 등⁴⁶⁾은 질산염 환원조건의 현장 실험으로부터, Acton과 Barker¹⁵⁾는 메탄생성조건의 현장실험에서 톨루엔의 변환을 보고하고 있다. 이러한 실험결과의 불일치는 오염대 내의 지질화학적 특성의 차이에 기인하는 것으로 판단할 수 있을 것이다.

Bjerg 등³⁾은 Nielsen 등⁷⁾이 사용한 현장 미생물 실험(in situ microcosm) 및 실험실의 회분식 실험을 통해 덴마크의 Grindsted 매립지 침출수로 오염된 지하수 오염대에 대해 방향족 탄화수소류 및 염소화 지방족 탄화수소류의 분해에 대해 조사하였다. 방향족 화합물중 톨루엔과 *o*- 및 *m/p*-자일렌 등은 분해가 되었으나 벤젠, 에틸벤젠, 나프탈렌 등은 분해가 되지 않았다. 염소화 지방족 탄화수소류들은 대부분 분해가 되었으며, 이들 중 TCE와 PCE는 주로 메탄생성대에서 분해가 이루어졌으며,⁴⁹⁾ TCM 및 1,1,1-TCA는 주로 비생물화학적 작용에 의해 분해되었다고 보고하고 있으며, 현장실험보다 용이한 실험실내 회분식 실험(laboratory batch experiment)을 매립지 침출수 오염대의 자연정화능을 조사하는데 있어서 방향족 및 염소화 지방족 탄화수소

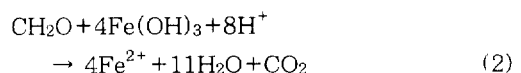
류의 분해성을 결정할 수 있는 유용한 도구로서 사용될 수 있다고 제안하고 있다.

매립지 침출수에 의한 지하수 오염대에 대해 집중적인 연구를 수행한 두 연구결과는 전반적으로 일치하고 있으나, 각 화합물의 변환율이나 변환이 일어나는 산화-환원대의 유형 등에 있어서 약간씩 차이를 보여주고 있다. 이는 오염물질들의 오염대내 변환과정이 대수층의 지질화학적 특성에 의해서도 영향을 받고 있기 때문으로 판단된다.

그러나 두 연구 모두 철 환원대에서의 보다 광범위한 오염물질의 변환 발생을 강조하고 있다. Lyngkilde와 Christensen¹⁴⁾은 매립지로부터 하류부 20~350 m에 걸쳐 가장 광범위하게 존재하는 철 환원대에서 가장 많은 유기물의 분해가 일어나고 있음에 주목하여 철 환원대에서의 유기물 자정능력이 지하수 수질의 위해성과 매립지 정화의 필요성을 감소시킬 수 있다고 결론 내리고 있다.

Rugge 등⁵⁾과 Barker 등¹⁸⁾도 모두 지하수 오염대 내에서의 유기물 제거는 메탄 생성대에서보다는 철 환원대, 혹은 메탄생성대와 철 환원대 사이의 천이대(transition zone)에서 가장 많이 일어나고 있다는 일치하는 연구결과를 보고하고 있다.

Ludvigsen 등²⁰⁾은 각 혐기성 산화-환원 반응의 중요성을 비교하기 위해서 측정된 산화-환원 반응을 탄소 변환율로 환산하여 매립지에 인접한 메탄생성대에서 탄소 변환율이 매우 낮으며(10 g C/m³ or 500 nmol C/g dw/yr), 상대적으로 광범위하게 형성되는 철 환원대에서의 탄소 변환율이 큼을 보여주고 있다. Bjerg 등³⁷⁾도 유기물에 의한 철 환원을 양론적으로 해석하여 유기물의 제거가 철(III)의 환원에 의해서만 발생한다고 가정할 경우 Grindsted 매립지에서 관측된 용존유기탄소(non-volatile organic carbon, NVOC)의 감소량은 8 mmol/L(450 mg/L)의 철(II) 증가를 유발함을 다음 식을 이용하여 구하였다.



이러한 결과는 생성된 철(II) 이온의 일부는 이온교환이나 침전 등에 의해 지하수로부터 제거될 수도 있으므로 관측치(100~300 mg/L)에 비교적 잘 부

합하고 있음을 알 수 있다.

침출수 오염대 내에서의 철 환원대 형성 범위는 유입되는 오염물질의 특성뿐만 아니라 대수층의 지질화학적 특성에 의해서 결정된다. Chappelle과 Lovely⁵⁰⁾는 철 환원반응이 황 환원 및 메탄 생성을 저해한다고 보고하고 있어 철 환원대의 형성이 다른 산화-환원대의 형성 범위에도 영향을 미침을 알 수 있으며, Albrechtsen 등⁵¹⁾은 덴마크의 Vejen 매립지 침출수에 의해 생성된 지하수 오염대의 두 지점(매립지로부터 135 m와 255 m)에서 토양시료를 채취하여 실험하여 생물학적인 철 환원반응은 대수층내 가용한 Fe(III)의 양에 의해 제한됨을 보여주고 있다.

Rugge 등⁴⁾은 다양한 방향족 질소화합물(nitro-aromatic probe compounds)을 사용하여 대수층내에 H_2S/HS^- , Fe(II)_{aq} 환원상태의 유기물 및 미생물 등 다양한 환원제가 존재하고 있음에도 불구하고 (수)산화 철(III)의 표면에 결합되어 있는 철(II)이 전체적인 지하수 오염대에 걸쳐 가장 큰 반응성을 가지는 주요한 환원제로 작용하고 있음을 밝혀냈으며, 이는 할로젠화 용매류나, 질소화합물, 황산화물, 크롬산염 및 비산염(arsenate) 등과 같은 환원성 오염물질의 변환 거동을 결정할 수 있음을 의미한다.

따라서 이러한 오염대내 오염물질 변환에 있어서 철 환원대의 역할은 침출수에 의한 지하수 오염대의 정화 방안 수립에 응용 가능성을 시사하고 있다고 할 수 있다.

6. 침출수로 오염된 지하수의 정화 및 복원

현재 국내 불량매립지의 경우 운영상의 관리 미흡으로 인해 현재 매립되어 있는 폐기물에 대한 상세한 자료가 없는 상태라고 할 수 있으며, 이는 각 매립지별로 발생하는 침출수의 성분이 매우 다양할 수 있음을 의미하는 것이기도 하며, 따라서 이로 인해 오염된 대수층의 환경변화도 매립지별로 매우 다양할 것이다.

혐오시설의 하나인 매립지는 주로 격오지에 위치

하고 있으며, 이러한 지역에서는 대부분 상수도 공급이 되지 않아 주변 계곡수 등의 지표수나 지하수를 간이 상수원으로 이용하고 있다. 따라서 매립지 침출수에 의해 오염되어 다양한 유기오염물질을 포함하고 있는 지하수를 상수원으로 사용하기 위해 염소소독을 수행할 경우의 위해성은 매우 크다고 할 수 있으며, 따라서 침출수에 의한 지하수의 오염을 유발할 수 있는 매립지 주변 지하수의 정화는 보건학적으로 매우 큰 중요성을 가지고 있다고 할 수 있다.

그러나 이러한 전국적으로 산재되어 있는 불량매립지의 수가 매우 많을 뿐만 아니라 매립지는 지하수의 오염원으로서 그 규모가 매우 크며, 그로 인한 영향의 장기성 등으로 인해 기존의 복원 및 정화기술을 이용하기에는 너무 많은 재원을 필요로 할 뿐만 아니라 그 효과면에서도 원하는 목표를 달성하기 어려울 것이다.

따라서 매립지에 의한 지하수 오염을 정화하기 위해서는 각 대상지역에 대한 대수층의 환경변화에 대한 조사를 바탕으로 자연적으로 발생하는 정화현상을 규명함으로써 자연정화(natural attenuation)에 의한 정화 수준을 규명하고, 이러한 자연정화 현상을 응용한 현장(in situ) 처리기법을 이용하거나, 환경위해성 측면에서 정화를 수행해야 할 대상 오염물질을 선정하여 정화에 소요되는 비용을 최소화하면서 최대한의 효과를 기대할 수 있는 기법을 선정해야 할 것이다.

국내 매립지의 경우 많은 양의 음식물 쓰레기 매립으로 인해 침출수 중에 비교적 많은 양의 휴믹물질이 함유되어 있을 것으로 판단되며, 대수층내의 자연정화 현상에 대한 이해나, 자연정화기법을 이용하기 위해선 대수층 내에서 이러한 휴믹 및 풀빅산의 이동 및 변환과 이러한 과정에서 이들이 다른 난분해성이거나 위해성을 가지는 오염물질들과 일으키게 될 상호작용에 대한 이해와 연구가 필요할 것이다.

응용 가능한 현장처리기법으로서는 현재 0가 철을 환원탈염소 반응(reductive dechlorination)의 전자 공여체로 사용하여 염소화 지방족 화합물의 제거를 위해 주로 사용되어지고 있는 반응벽체(permeable reactive barrier) 기법을 현장(in situ) 처리기법의 하나로서 사용할 수 있을 것이다.⁵²⁾ 반응

체벽 기법의 적용을 위해선 침출수의 성분에 대한 보다 구체적인 연구와 이들의 대수층 내에서의 거동이나 제거 기작 등에 대한 충분한 연구 검증을 통해 적절한 반응 매체(reactive media material)를 선정하는 것이 가장 중요하다.

특히 앞에서 언급한 휴믹물질이 다양한 산화-환원 내에서 다른 유기물질들의 이동 및 변환에 미치는 영향을 응용하여 반응매체 선정에 이용할 수 있을 것이다. 휴믹물질이 중금속과 착화합물을 형성하는 특성은 이미 잘 알려진 사실이며, 최근에는 휴믹-금속 착화합물이 염소화 지방족 탄화수소의 환원탈염소 반응이나 니트로벤젠의 환원반응에서 전자 이동의 매개체(mediator)로서 작용하거나^{53,54)} 금속(특히 철)에 의한 펜톤반응으로부터 OH 라디칼을 생성할 수 있다는 연구 결과들이⁵⁵⁾ 보고되고 있어 휴믹물질을 이용한 현장 처리기법의 가능성을 시사해 주고 있다.

7. 결 론

덴마크나 캐나다 등 선진국의 경우 불량매립지 침출수에 의해 오염된 지하수의 정화를 위한 기초 연구로서 오염대에서 일어나는 자연 현상의 규명을 위해 매우 집중적인 연구를 수행해 오고 있으며, 이로부터 오염 대수층에서 일어나는 많은 자연현상, 특히 오염저감 현상에 대한 규명을 해오고 있다. 오염대 내에서 오염물질의 유입에 의한 대수층내 환경변화와 이러한 환경변화가 오염물질의 이동 및 변환에 미치는 영향을 이해함으로써 적절한 오염 지하수 정화기법의 개발이 가능하게 되며, 또한 오염에 의한 정확한 영향을 파악함으로써 위해성 평가와 이를 근거로 한 복원 기법 및 수준을 결정할 수 있게 된다. 미국의 경우도 오염의 복원 및 정화에 과다한 비용이 소요되는 것을 방지하기 위해 오염복원의 정도를 위해성 평가를 바탕으로(risk-based remediation) 결정하고 있는 추세이다.

국내의 경우 매립지 조기 안정화 방안 등의 매립지 복원기술에 대한 연구는 수행되어 오고 있으나, 매립지 침출수에 의한 지하수 오염의 평가와 이의 정화방안에 대한 연구가 매우 부족한 실정이라고 할

수 있다.

현재 전국적으로 산재되어 있는 불량매립지에 의한 오염의 대책을 위해서는 대상 매립지에서 발생하고 있는 침출수의 성상에 대한 보다 구체적인 자료를 확보하는 것이 가장 우선되어야 할 것이다. 이로부터 지하로 유입하게 되는 오염물질의 종류와 그로 인한 환경 위해성의 신속한 평가가 가능해지며, 보다 정확한 오염현황의 조사 및 정화대상 매립지의 우선순위를 결정할 수 있을 것이다. 다음으로는 침출수의 지하 누출로 인한 오염 정도를 파악하기 위해 대수층으로부터 토양 및 지하수 시료 채취를 위한 관측정(monitoring well) 및 채수정(sampling well)을 설치하여 오염에 의한 대수층 내에서의 환경변화에 대한 집중적인 조사를 실시하고, 이로부터 오염에 의한 영향평가 및 적절한 복원 및 정화기법을 개발하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 한국폐기물학회, "사용종료매립지의 적정 사후 관리 방안." 자원재생공사(1995).
2. Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H., Heron, G., Nielsen, P. H., Bjerg, P. L. and Holm, P. E., "Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers," *CRC Critical Reviews in Environ. Sci. & Tech.*, **24**(2), 119~202(1994).
3. Bjerg, P. L., Ruge, K., Cortsen, J., Nielsen, P. H. and Christensen, T. H., "Degradation of Aromatic and Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in the Anaerobic Part of the Grindsted Landfill Leachate Plume: In Situ Microcosm and Laboratory Batch Experiments," *Groundwater* **37**(1), 113~121(1999).
4. Ruge, K., Hofstetter, T. B., Haderlein, S. B., Bjerg, P. L., Knudsen, S., Zraunig, C., Mosbaek, H. and Christensen, T. H., "Characterization of Predominant Reductants in an Anaerobic Leachate-Con-

- taminated Aquifer by Nitroaromatic Probe Compounds," *Env. Sci. & Tech.*, **32**(1), 23~31(1998).
5. Rugge, K., Bjerg, P. L. and Christensen, T. H., "Distribution of Organic Compounds from Municipal Solid Waste in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grinsted, Denmark)," *Environ. Sci. & Tech.*, **29**(5), 1395~1400(1995).
 6. Reinhard, M., Goodman, N. L. and Barker, J. F., "Occurrence and Distribution of Organic Chemicals in Two Landfill Leachate Plumes," *Environ. Sci. & Tech.*, **18**(12), 953~961(1984).
 7. Nielson, P. H., Albrechtsen, H., Heron, G. and Christensen, T. H., "In Situ and Laboratory Studies on the Fate of Specific Organic Compounds in an Anaerobic Landfill Leachate Plume. 1. Experimental Conditions and Fate of Phenolic Compounds," *J. Contam. Hydrol.*, **20**, 27~50 (1995).
 8. Nielson, P. H., Bjarnadottir, H., Winter, P. L. and Christensen, T. H., "In Situ and Laboratory Studies on the Fate of Specific Organic Compounds in an Anaerobic Landfill Leachate Plume. 2. Fate of Aromatic and Chlorinated Aliphatic Compounds," *J. Contam. Hydrol.*, **20**, 51~66(1995).
 9. Wilson, B. H., Smith, G. B. and Rees, J. F., "Biotransformations of Selected Alkylbenzenes and Halogenated Aliphatic Hydrocarbons in Methanogenic Aquifer Material: A Microcosm Study," *Environ. Sci. & Tech.*, **20**(10), 997~1002(1986).
 10. Bouwer, E. J., Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., "Anaerobic Degradation of Halogenated 1- and 2-Carbon Organic Compounds," *Environ. Sci. Tech.*, **15**(5), 596~599(1981).
 11. Kuhn, E. P., Zeyer, J., Eicher, P. and Schwarzenbach, R. P., "Anaerobic Degradation of Alkylated Benzenes in Denitrifying Laboratory Aquifer Columns," *Appl. Environ. Microb.*, **54**(2), 490~496(1988).
 12. Major, D. W., Mayfield, C. I. and Barker, J. F., "Biotransformation of Benzene by Denitrification in Aquifer Sand," *Groundwater*, **26**(1), 8~14(1988).
 13. Devlin, J. F. and Muller, D., "Field and Laboratory Studies of Carbon Tetrachloride Transformation in a Sandy Aquifer under Sulfate Reducing Conditions," *Env. Sci. & Tech.*, **33**(7), 1021~1027(1999).
 14. Lyngkilde, J. and Christensen, T. H., "Fate of Organic Contaminants in the Redox Zones of a Landfill Leachate Pollution Plume (Vejen, Denmark)," *J. Contam. Hydrol.*, **10**, 291~307(1992).
 15. Acton, D. W. and Barker, J. F., "In Situ Biodegradation Potential of Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Groundwaters," *J. Contam. Hydrol.*, **9**, 325~352(1992).
 16. Kriegman-King, M. R. and Reinhard, M., "Transformation of Carbon Tetrachloride in the Presence of Sulfide, Biotite, and Vermiculite," *Env. Sci. & Tech.*, **26**(11), 2198~2206(1992).
 17. Hutchins, S. R., Sewell, G. W., Kovacs, D. A. and Smith, G. A., "Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms under Denitrifying Conditions," *Env. Sci. & Tech.*, **25**(1), 68~76 (1991).
 18. Barker, J. F., Tessmann, J. S., Plotz, P. E. and Reinhard, M., "The Organic Geochemistry of a Sanitary Landfill Leachate Plume," *J. Contam. Hydrol.*, **1**, 171~189 (1986).
 19. Johnston, et al., "Anaerobic Biodegradation of Alkylbenzenes and Trichloroethylene in Aquifer Sediment Downgradient of a Sanitary Landfill," *J. Contam. Hydrol.*, **23**(4), 263~283 (1996).

20. Ludvigsen, L., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Bjerg, P. L. and Christensen, T. H., "Anaerobic Microbial Redox Processes in a Landfill Leachate Contaminated Aquifer (Grindsted, Denmark)," *J. Contam. Hydrol.*, **33**, 273~291(1998).
21. Dyreborg, S., Arvin, E. and Broholm, K., "Biodegradation of NSO-Compounds under Different Redox-Conditions," *J. Contam. Hydrol.*, **25**, 177~197(1997).
22. Kehew, A. E. and Passero, R. N., "pH and Redox Buffering Mechanisms in a Glacial Drift Aquifer Contaminated by Landfill Leachate," *Groundwater*, **28**(5), 728~737 (1990).
23. Heron, G., and Christensen, T. H., "Impact of Sediment-Bound Iron on Redox Buffering in a Landfill Leachate Polluted Aquifer (Vejen, Denmark)," *Environ. Sci. & Tech.*, **29**(1), 187~192(1995).
24. Christensen, T. H. and Kjeldsen, P., "Basic Biochemical Processes in Landfills," in *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*, T. H. Christensen, R. Cossu, and R. Stegmann, (Eds.), Academic Press, London, pp. 29~49(1989).
25. Schroth, B. K. and Sposito, G., "Effect of Landfill Leachate Organic Acids on Trace Metal Adsorption by Kaolinite," *Env. Sci. & Tech.*, **32**(10), 1404~1408(1998).
26. Chian, E. S. K. and Dewalle, F. B., "Characterization of Soluble Organic Matter in Leachate," *Env. Sci. & Tech.*, **11**(2), 158~163(1977).
27. Harmsen, J., "Identification of Organic Compounds in Leachate from a Waste Tip," *Water Res.*, **17**, 699~705(1983).
28. Weis, M., Abbt-Braun, G. and Frimmel, F. H., "Humic-like Substances from Landfill Leachates - Characterization and Comparison with Terrestrial and Aquatic Humic Substances," *The Science of the Total Environment*, **81/82**, 343~352(1989).
29. 배병욱, 정의석, 김유리, 한범수, "침출수 유기물의 분자량 분포특성 및 휴믹물질 함량," 대한환경공학회지, **18**(9), 1073~1080(1996).
30. 윤제용, 조영아, 조순행, "매립지 침출수 유기물 분자량 분포를 위한 GPC 분석의 문제점," 대한환경공학회지, **19**(4), 559~566(1997).
31. 윤제용, 조순행, 조영아, 최영수, 박철휘, 유희찬, "Gel Permeation Chromatography를 이용한 수도권 매립지 침출수 처리공정의 유기물 분자량 분포특성 조사," 대한환경공학회지, **18**(11), 1371~1382(1996).
32. Champ, D. R., Gulens, J. and Jackson, R. E., "Oxidation-Reduction Sequences in Groundwater Flow Systems," *Can. J. Earth Sci.*, **16**, 12(1979).
33. Barcelona, M. J. and Holm, T. R., "Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids," *Environ. Sci. & Tech.*, **25**(9), 1565~1572(1991).
34. Heron, G., Christensen, T. H. and Tjell, J. C., "Oxidation Capacity of Aquifer Sediments," *Environ. Sci. & Tech.*, **28**(1), 153~158(1994).
35. Heron, G., Bjerg, P. L., Gravesen, P., Ludvigsen, L. and Christensen, T. H., "Geology and Sediment Geochemistry of a Landfill Leachate Contaminated Aquifer (Grindsted, Denmark)," *J. Contam. Hydrol.*, **29**, 301~317(1998).
36. Lyngkilde, J. and Christensen, T. H., "Redox Zones of a Landfill Leachate Pollution Plume (Vejen, Denmark)," *J. Contam. Hydrol.*, **10**, 273~289(1992).
37. Bjerg, P. L., Rügge, K., Pedersen, J. K. and Christensen, T. H., "Distribution of Redox-Sensitive Groundwater Quality Parameters Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark)," *Environ. Sci. & Tech.*,

- 29(5), 1387~1394(1995).
38. Nicholson, R. V., Cherry, J. A. and Reardon, E. J., "Migration of Contaminants in Groundwater at a Landfill: A Case Study 6. Hydrogeochemistry," *J. Hydrolysis*, **63**(1/2), 131~176(1983).
 39. Baedeker and Back, "Modern Marine Sediments as a Natural Analog to the Chemically Stressed Environment of a Landfill," *J. Hydrol.*, **43**, 393~414(1979).
 40. Chapelle, F. H., McMahon, P. B., Dubrovsky, N. M., Fujii, R. F., Oaksford, E. T. and Vroblesky, D. A., "Deducing the Distribution of Terminal Electron-Accepting Processes in Hydrologically Diverse Groundwater Systems," *Water Resource Research*, **31**(2), 359~371(1995).
 41. Lovely, D. R., Chapelle, F. H. and Woodward, J. C., "Use of Dissolved H₂ Concentrations to Determine Distribution of Microbially Catalyzed Redox Reactions in Anoxic Groundwater," *Env. Sci. & Tech.*, **28**(7), 1205~1210(1994).
 42. Chapelle, F. H., Haack, S. K., Adriaens, P., Henry, M. A. and Bradley, P. M., "Comparison of E_h and H₂ Measurements for Delineating Redox Processes in a Contaminated Aquifer," *Environ. Sci. & Tech.*, **30**(12), 3565~3569(1996).
 43. Heron, G. and Christensen, T. H., "Degradation of the Herbicide Mecoprop in an Aerobic Aquifer Determined by Laboratory Batch Studies," *Chemosphere*(1992).
 44. Schwarzenbach, R. P. and Westall, J., "Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies," *Env. Sci. & Tech.*, **15**(11), 1360~1367(1981).
 45. Godsy, E. M., Goerlitz, D. F. and Grbic-Galic, D., "Methanogenic Degradation Kinetics of Phenolic Compounds in Aquifer-Derived Microcosms," *Biodegradation*, **2**(4), 211~221(1992).
 46. Flyvbjerg, et al., "Microbial Degradation of Phenols and Aromatic Hydrocarbons in Cresote-Contaminated Groundwater under Nitrate-reducing conditions," *J. Contam. Hydrol.*, **12**, 133~150(1993).
 47. Lovely, D. R. and Lonergan, D. J., "Anaerobic Oxidation of Toluene, Phenol, and p-Cresol by the Dissimilatory Iron-Reducing Organism, GS-15," *Appl. Env. Microbiol.*, **56**(6), 1858~1864(1990).
 48. Barbaro, et al., "Biotransformation of BTEX under anaerobic denitrifying conditions: Field and Laboratory Observations," *J. Contam. Hydrol.*, **11**, 245~272(1992).
 49. Little, C. D., Palumbo, A. V., Herbes, S. E., Lidstorm, M. E., Tyndall, R. L. and Gilmer, P. J., "Trichloroethylene Biodegradation by a Methane-Oxidizing Bacterium," *Appl. Environ. Microb.*, **54**(4), 951~956(1988).
 50. Chapelle, F. H. and Lovely, D. R., "Competitive Exclusion of Sulfate Reduction by Fe(III)-Reducing Bacteria: A Mechanism for Producing Discrete Zones of High-Iron Ground Water," *Groundwater*, **30**(1), 29~36(1992).
 51. Albrechtsen, H., Heron, G. and Christensen, T. H., "Limiting Factors for Microbial Fe(III)-Reduction in a Landfill Leachate Polluted Aquifer (Vejen, Denmark)," *FEMS Microbiology Ecology*, **16**, 233~248(1995).
 52. 이재원, 김재영, 박준범, "매립장 침출수로 오염된 지반정화를 위한 반응체벽 기법의 소개 - 기술 기사," *대한토목학회지*, **47**(3), 33~47(1999).
 53. O'Loughlin, E. J., Burris, D. R. and Delcomyn, C. A., "Reductive Dechlorination of Trichloroethene Mediated by Humic-Metal Complexes," *Environ. Sci. & Tech.*,

- 33**(7), 1145~1147 (1999).
54. Dunnivant, F. M. and Schwarzenbach, R. P., "Reduction of Substituted Nitrobenzenes in Aqueous Solutions Containing Natural Organic Matter," *Environ. Sci. & Tech.*, **26**(11), 2133~2141(1992).
55. Paciolla, M. D., Davies, G. and Jansen, S. A., "Generation of Hydroxyl Radicals from Metal-Loaded Humic Acids," *Environ. Sci. & Tech.*, **33**(11), 1814~1818(1999).