

공주 금흥매립지의 중간복토재 및 차수재(논토양)의 중금속 오염과 존재형태 연구

이평구* · 박성원 · 염승준

한국지질자원연구원 환경지질연구부

Contamination and Geochemical Speciation of Heavy Metals in Middle Cover Soils and Clay Liner from the Kumheung Landfill, Gongju City

Pyeong-Koo Lee*, Sung-Won Park and Seung-Jun Youm

Environmental Geology Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejeon 305-350, Korea

The middle cover soils and clay liners collected from the Kumheung landfill in Gongju City were analysed for As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti and Zn concentrations using 0.1N HCl digestion and total/sequential extraction experiments followed by ICP-AES determination. The uncontaminated soil and sediment samples were also analyzed for the comparison. The results of sequential extraction showed that Cu was dominant in the oxidizable fraction, and As, Ni, Sr, Ba, and Mn were in the exchangeable fraction. Zinc and Mn occurred mostly in association with reducible, residual and carbonate fractions. Most of Cd and Pb were bound to the reducible and oxidizable fractions. The main carrier of Co, Cr, Fe and Ti was the residual fraction and another important carrier was the reducible fraction. The percentage of the metals of organically-bound form in the middle cover soils and clay liner was in the order of Cu(48%) > Ti(42%) > Pb(27%) > As(25%) > Cd(20%). As deduced from sequential extraction analysis, potential order of metal mobility in the middle cover soils and clay liner from the landfill was proposed : Cd > Sr > As > Ni > Mn > Ba > Cu > Pb > Zn >> Co > Ti > Fe > Cr. Based on the 'geoaccumulation index' and the 'enrichment factor' normalized to Al, the level of contamination of Cu, Ni and Cr was significant in the samples from Kumheung landfill and surrounding farmland. Their enrichments were attributed partly to anthropogenic pollutions.

Key words : landfill, middle cover soils, clay liner, heavy metal contamination, chemical speciation, assessment

공주시 금흥 생활쓰레기 매립지의 중간복토재와 차수재에서 채취한 시료에 대해 0.1N HCl 용출, 전함량 분석 및 연속추출분석을 실시하여 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti와 Zn 함량을 ICP-AES로 분석하였다. 또한, 비교를 위해 오염되지 않은 토양과 퇴적물 시료를 분석하였다. 연속추출 결과, Cu는 유기물이 용해되는 단계에서 우세하였으며, As, Ni, Sr, Ba와 Mn은 이온교환단계에서 우세하였다. 대부분의 Zn와 Mn은 산화광물, 탄산염광물 및 규산염광물과 수반되었다. Cd와 Pb는 주로 산화광물과 유기물과 수반되었다. Co, Cr, Fe와 Ti의 주요 운반자는 규산염광물이었으며, 다음으로 중요한 운반자는 산화광물이었다. 중간복토재와 차수재 시료에서 유기물과 수반된 금속의 백분율은 Cu(48%) > Ti(42%) > Pb(27%) > As(25%) > Cd(20%)의 순이었다. 연속추출결과를 근거로 추정하면, 중간복토재와 차수재에 함유된 금속의 이동도는 다음과 같이 제시되었다 : Cd > Sr > As > Ni > Mn > Ba > Cu > Pb > Zn >> Co > Ti > Fe > Cr. 'Geoaccumulation index'와 'enrichment factor'에 근거하면, 금흥 매립지와 농경지에서 채취한 시료들은 Cu, Ni와 Cr의 오염수준이 의미가 있었다. 이들 원소의 농집은 오염에 기인하였다.

주요어 : 매립지, 중간복토재, 차수재, 중금속 오염, 화학적 존재형태, 평가

*Corresponding author: pklee@kigam.re.kr

1. 서 언

최근 쓰레기 매립지 주변의 환경오염 문제가 많은 관심을 모으고 있다. 현재 사용이 종료된 매립지의 대부분은 차수시설이 갖추어져 있지 않은 불량매립지이며, 대부분이 농경지, 임야, 주거지역과 상수원 부근에 위치해 있는 경우가 많아 불량매립지로부터 발생하는 침출수는 토양 및 지하수로 침투되어 주변환경을 오염시키고 있다(국회환경포럼, 1999). 중금속 혹은 유기물질에 의해 오염된 토양 및 지하수를 복원시키는 것은 상당한 경제적 비용이 요구되고, 많은 시간을 소비하게 된다. 따라서 현재 사용이 종료된 불량매립지를 빠른 시일내에 찾아내어 오염물질의 종류, 오염정도, 오염원 확산범위 등의 특성을 면밀하게 분석하여 적절한 대책을 수립하는 것이 시급하다. 1997년 2월까지 사용 종료된 매립지는 898개소 7,655천 m^2 이며, 매립된 폐기물량은 177,133 천톤으로 보고되어 있다. 그 중 약 10%인 88개소만이 침출수를 자체처리하고, 8%인 69개소는 하수처리장에서 이송처리 또는 위탁처리되고 있으며, 82%인 741개소는 처리되지 않는 불량 매립지인 것으로 조사되었다. 또한 전국의 사용 종료된 매립지의 실태조사를 위해 20%인 182개소에서 지하수 검사를 실시하였다. 이중 31%에 해당하는 56개소에서 COD, NH_3-N , NO_3-N , 색도, Mn 등의 오염물질이 지하수 수질기준(생활용수기준)을 초과하는 것으로 나타났다(국회환경포럼, 1999).

국내에서 지금까지의 매립지 지역에서의 환경연구는 물리탐사와 주변 지하수 오염에 관한 연구가 주류를 이루고 있다. 매립지의 물리탐사 연구는 서울시 난지도 매립지(이기화와 윤종렬, 1995; 이기화 등, 1996; 이기화와 윤종렬, 1998), 부산시 석대 매립지(이기화와 윤종렬, 1997; 권병두 등, 1998)와 택지개발지역(이재영과 김학수, 1996)에 적용한 연구가 있으며, 지하수 관련 연구는 수리시스템 분석(김윤영 등, 1996; 김윤영 등, 1997)과 지하수오염(장연수와 이광열, 1994; 정상용, 1995; 오석영과 전효택, 1996; 이철효와 한정상, 1996; 정상용 등, 1997; 정상용과 이강근, 1998)에 관한 연구 등이 있다. 그러나, 매립지의 중간복토재와 차수재로 사용되었던 토양과 퇴적물 혹은 매립지 주변 농경지 토양의 중금속오염에 관한 연구 결과(김경웅과 손호웅, 1994; 김동우 등, 2000; 정하익과 김상근, 2000)는 미흡한 실정이다. 특히, 생활쓰레기 매립장의 중간복토재와 차수재로 사용되었던 토양과 퇴적물의 중금속오염은 오염되지 않은 토양의 중금속 함량과 비교할 때 상대적으로 높은 것으로 나타났으나, 국내 토양 환경보전법의 우려기준과 대책기준에 비교할 때 중금속오염의 우려가 없는 경우가 흔하여(김경웅과 손호웅, 1994; 김동우 등, 2000; 정하익과 김상근, 2000), 매립지 중간복토재와 차수재의 중금속 오염평가와 주변 토양의 중금속 오염 확산을 평가하기가 매우 어렵다. 또한, 김경웅과 손호웅(1994)의 대전시 신대동 폐기물매립지 토양오염연구는 토양시료채취를 상부에서 30 cm

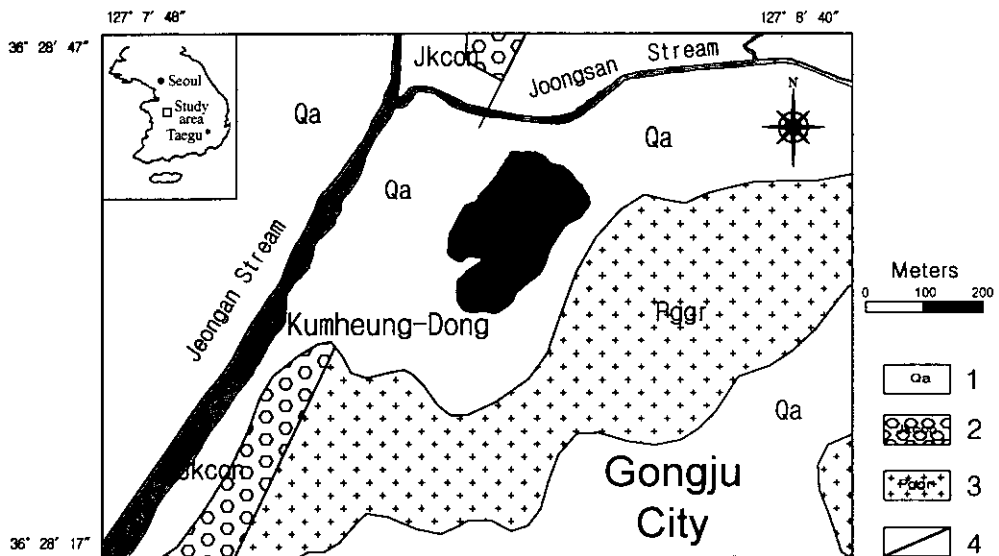


Fig. 1. Geologic map of the Kumheung landfill area (1: Alluvium; 2: Conglomerate; 3: Gneissose granite; 4: Fault).

까지의 시료만을 대상으로 한 경우로, 매립지의 중간 복토재와 차수재의 전반적인 중금속 오염 현황을 조사한 경우는 많지 않다. 그러므로, 이번 연구에서는 시추 보링조사와 포크레인을 이용하여 매립지의 하부까지 시료채취를 실시하여 중금속 오염을 평가하고자 하였다.

이번 연구의 목적은 복원계획에 의해 공사가 진행 중인 공주시 생활쓰레기 매립장의 중간복토재와 매립장 하부 차수재(논 점토)의 중금속 오염 현황을 파악하고, 중금속의 존재형태를 연구하였으며, 오염되지 않은 토양의 중금속함량과 비교하여 매립지 중간복토재와 차수재 및 매립지 인근 농경지의 중금속오염을 평가하고자 하였다.

2. 지형 및 지질

공주도곡(1/5만) 북측에 위치하는 본역은 금강으로 유입되는 서측의 정안천 및 북측의 중산천 사이에 위치하며, 지질은 주로 시대미상의 반상쇄설피면마상화강암, 중생대 역암 및 층적층으로 구성되어 있다(Fig. 1). 본역에 분포된 퇴적암류의 기반을 이루고 있는 반상쇄설피면마상화강암은 매립지 남측에서 동측으로 둘러싸며 발달하고 있으며, 매립지 서측 정안천 변에 분포하는 중생대 역암은 주로 역암으로 구성되어 있으며 호층을 이루는 역질사암, 사암, 셰일 등이 포함되어 있다. 퇴적암류중 하위층인 역암은 반상쇄설피면마상화강암과는 원래 부정합관계에 있으나 후기 2차적으로 단층작용에 의해 매립지 서측 도로변을 따라 N25E 방향으로 단층 접촉하고 있다(김서운 등, 1976). 본역의 넓은 부분은

차지하는 층적층은 매립지를 둘러싸고 있으며, 현재 연구대상 매립지 주위의 층적층은 논과 밭으로 경작 중에 있다. 공주시 금흥매립지는 1983년부터 1999년까지 16년간 공주시에서 발생하는 생활쓰레기를 매립하였다. 이 매립지는 원래 논으로 사용되던 지역에 쓰레기를 매립한 관계로, 매립지 하부에 있는 논점토가 침출수의 오염확산을 방지할 수 있는 천연차수재의 역할을 하고 있다. 그러나, 여름철 장마기간동안에 집중적으로 내리는 비가 매립지로 스며들어, 침출수가 주위 논과 밭으로 넘쳐 흘러 주변 토양과 농작물을 오염시키고 있으며, 매립지 주변 농경지와 식수를 위해 개발한 층적층 지하수가 매립지에서 발생하는 침출수로 오염되어 주민의 민원이 끊임없이 발생되고 있다. 또한, 이 쓰레기 매립지는 개인 사유지로, 택지 개발을 위해 2000년 환경부 복원사업장으로 선정되었으며, 현재 복원사업을 실시하기 위한 정비사업이 진행되고 있다.

3. 시료채취 및 실험

3.1. 시료채취

매립지의 중간복토재와 하부 차수재(논 점토)에 대한 시료채취는 2000년 6월 21일 포크레인과 대형 오거(auger) 시추기를 이용하여(Fig. 2) 매립지 상부 8지점에서, 오염된 것으로 판단되는 논외의 점토가 발견되는 심도까지 시추를 실시하였다(Table 1: 시료번호 1-8; Fig. 3). 이 매립지의 심도는 위치에 따라 다르나 대개 8-11 m 정도의 두께를 갖는다. 또한, 주로 연탄재가 많이 매

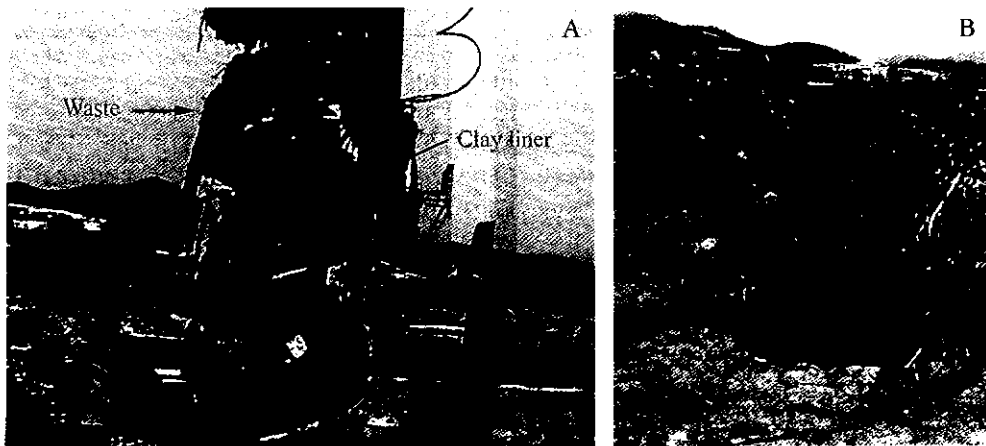


Fig. 2. Excavation view of Kumheung landfill site. A; boundary between waste and clay liner, B; layers of wastes and middle cover soil.

Table 1. Sampling sites and characteristics of the samples from Kumheung landfill site in Gongju.

Sampling site	Maximum drilling depth (m)	Sample No.	type	Sampling depth (m)	Remark
1	12	1-1	middle cover soil	8	
		1-2	middle cover soil	10.5	
		1-3	natural clay liner	11.7	
2	12	2-1	middle cover soil	8	
		2-2	middle cover soil	10	
		2-3	natural clay liner	11.5	
3	7	3-1	middle cover soil	5.6	
		3-2	middle cover soil	6.8	
		3-3	natural clay liner	7	
4	8	4-1	surficial soil	0	
		4-2	middle cover soil	5-7	
		4-3	natural clay liner	8(upper)	
		4-4	natural clay liner	8(lower)	
5	11	5-1	middle cover soil	5-8	
		5-2	natural clay liner	11	
6	11	6-1	middle cover soil	6	
		6-2	middle cover soil	9	
		6-3	natural clay liner	11	
7	6	7-1	waste	5	briquet ash
		7-2	natural clay liner	6(lower)	
8	10	8-1	natural clay liner	10.2(upper)	
		8-2	natural clay liner	10.2(lower)	

립되어 있는 매립지 남측의 상부에서도 시료를 채취 하였다(시료번호 9). 오염되지 않은 주변 토양과 눈점토의 배경값을 설정하기 위해 매립지 주변 야산에서 표토층을 걷어 낸 후, 10-30 cm 심도에서 1개 시료(시료번호 13)와 오염되지 않은 눈 점토로 판단되는 3개 시료(16, 17 및 18번)를 채취하였다(Fig. 3). 장마 기간에는 매립지로부터 넘친 침출수에 의해 주변 농경지의 오염이 심하였던 것으로 알려져 있다(공주시, personal communication). 따라서, 범람된 침출수가 주변 농경지를 오염시킨 정도를 평가하기 위해, 매립지 주위 눈에서 4개 시료(시료번호 10, 11, 12, 및 15번)와 밭에서 1개(시료번호 14번), 등 모두 5개의 시료를 채취하였다(Fig. 3). 또한 주변 하천의 오염을 평가하기 위해 중산천과 정안천의 표사 시료를 5곳(시료번호 19, 20, 21, 22 및 23번)에서 채취하였다(Fig. 3).

채취된 퇴적물은 미리 산용액으로 세척한 고밀도 폴리에틸렌 시료병에 담아 아이스박스에 보관하여 이동하였다. 실험실에서 2 mm 체로 습식으로 여과한 뒤

50°C에서 2일 동안 건조하였다. 건조 후 agate mortar로 분쇄한 시료를 대상으로 구성광물 연구 및 중금속 함량을 분석하였다.

3.2. 화학분석

3.2.1. 전함량분석

전함량분석을 위해 실시하는 전처리 방법은 HF를 사용하여 완전분해하는 경우도 많지만, 이 경우에는 환경오염에 의한 중금속 함량뿐 아니라 광물이 형성될 때 함유하고 있는 중금속의 함량까지 분해되기 때문에 광물형성 이후 오염된 중금속 함량보다 크다(Al-Shukry *et al.*, 1992). 그러므로, 이번 연구에서는 HF를 사용하지 않는 산분해 방법을 선택하여 석영/장석과 같은 규산염광물과 점토광물을 제외한 2차광물(탄산염광물 및 철망간산화광물)과 유기물을 분해하였다. 전처리 방법으로 사용된 산분해 방법은 시료 1g에 HNO₃ 5 ml를 넣은 뒤 온도 110°C에서 완전히 증발시킨 후, HClO₄와 HNO₃(1:5 비율)의 혼합산 10 ml를 넣고 흰색의 연기가 완전히 없어질 때까지 증발

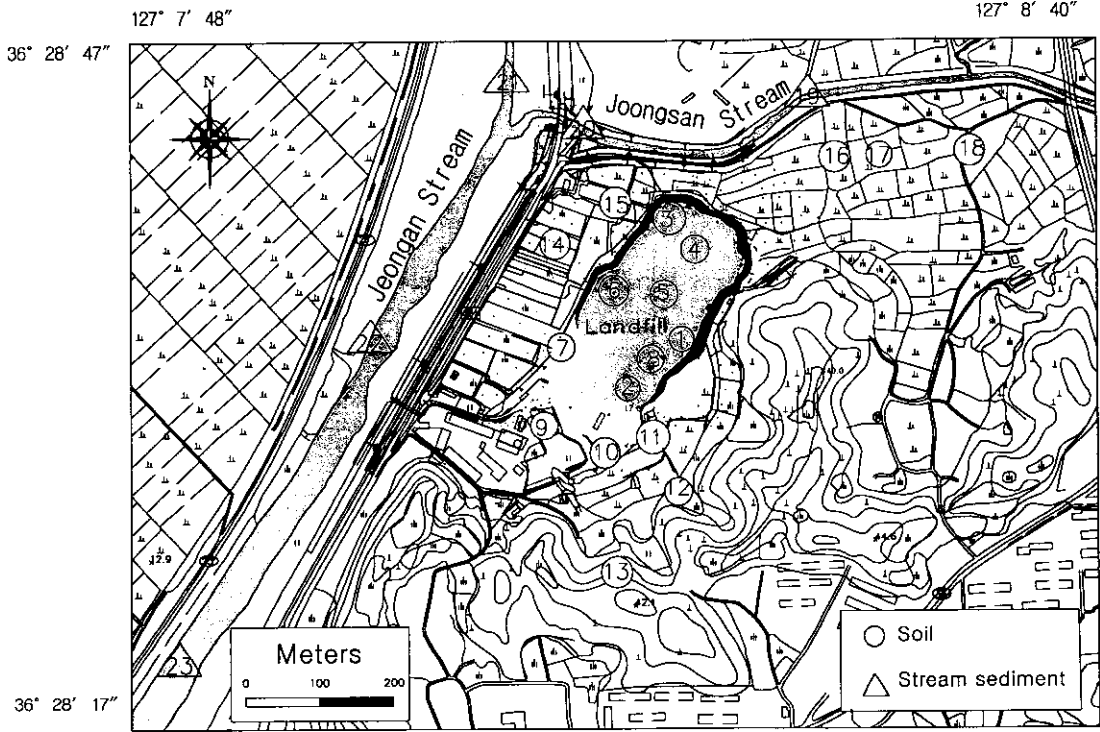


Fig. 3. Sample locations in the Kumheung landfill area.

시킨다. 마지막으로 6N HCl 10 ml를 넣고 30분간 끓인다. 이후, 0.45 μm 로 여과하여 ICP로 분석하였다. 또한, 전함량분석 방법에 의한 결과를 연속추출로 분석한 결과(fraction FI-fraction FV의 총 합계)와 비교하였다.

3.2.2. 연속추출 분석

토양과 퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태(chemical speciation)는 광물표면에 흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물 및 황화광물 등과 공동 침전, 퇴적물 중 유기물과 결합, 기타 규산염광물의 입자격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 것이 일반적이다. 연속추출법은 토양의 여러 구성광물과 수반되는 금속원소의 상대적인 결합세기(binding strength)와 물리화학적 환경의 변화에 따라 발생할 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보를 제공하기 위해 사용되기도 한다. 또한 연속추출법은 산화/환원 환경의 변화시 발생할 수 있는 중금속원소의 상대적인 이동도에 관한 정보를 제공한다. 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 화학적 존재상태를 알기 위한 분석방법으로 많은 연속추출법이 제시되어있다(Tessier *et al.*, 1979; Kersten and Forstner, 1986).

이번 연구에서는 시료 1g을 취하여 Tessier *et al.*, (1979)가 제시한 연속추출법을 이용하였으며, 요약하면 다음과 같다(Fig. 4). 각 단계에서 회수된 슬러지는 다음 단계에서 분석하기에 앞서 deionized water로 세척하여 각 fraction 단계에서의 오염을 최소화하였으며 blank samples로 분석의 정확성을 검증하였다. 연속추출법으로 분석하여 각 단계에서 추출된 중금속 함량을 합하여 전함량분석의 중금속 함량과 비교한 결과, 원소별로 전함량 분석 함량의 82-117%의 회수율을 보였다.

- fraction FI: "exchangeable"; 1M MgCl_2 , pH7,
- fraction FII: "bound to carbonate", 1M CH_3COONa , HOAc로 pH5 조절, 5시간,
- fraction FIII: "bound to amorphous Fe, Mn hydroxides", 0.04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ +25%HOAc, pH2, 96°C, 6시간,
- fraction FIV: "bound to organic matters and sulfides", 30% H_2O_2 + 0.02M HNO_3 , 85°C, 5시간, 3.2M NH_4OAc +20% HNO_3 , 30분,
- fraction FV: "residual", HNO_3 + HClO_4 , 증발, 6N HCl, 30분.

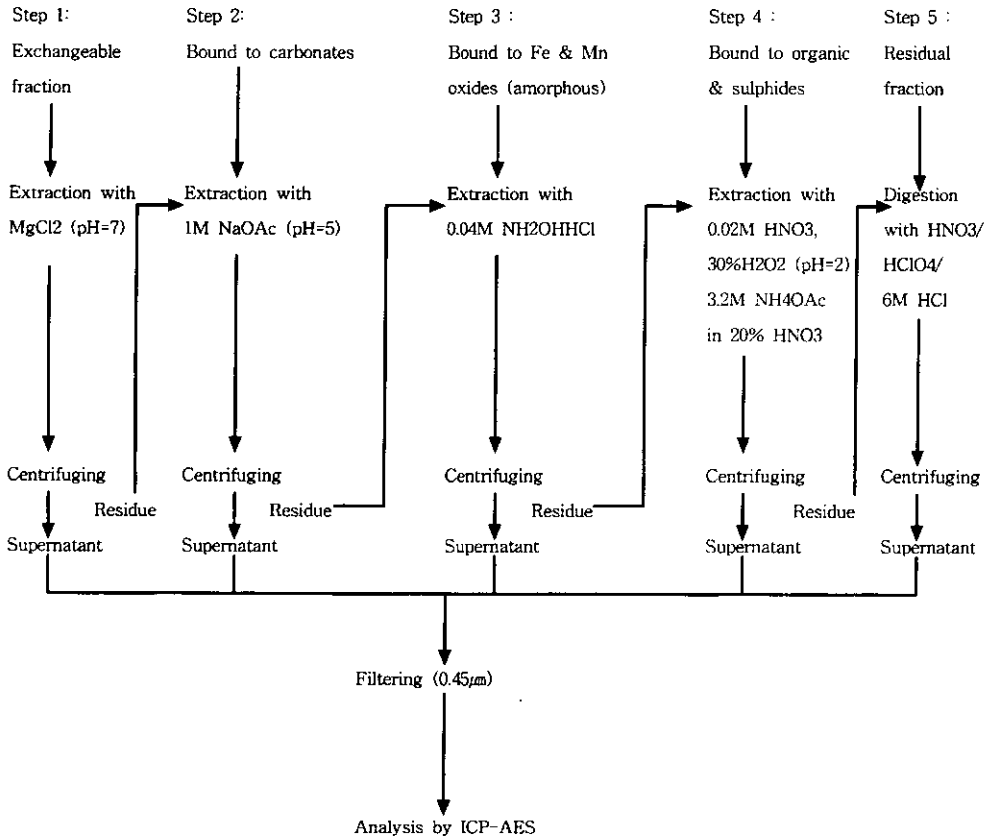


Fig. 4. Flowchart for sequential extraction scheme (Tessier *et al.*, 1979).

3.3.3. 토양환경보전법을 이용한 화학전처리(0.1N과 1.0N HCl)

시료 10 g을 100 ml의 삼각플라스크에 넣고 0.1N 염산용액 50 ml를 넣은 후, 항은 수평진탕기(100회/분, 진폭 10 cm)를 사용하여 30°C를 유지하면서 1시간 동안 진탕시킨 다음, 여과지(0.45 μm)로 거른 뒤 분석하였다. 다만, 비소(As) 함량을 측정하기 위해서는 전처리 시에 염산의 농도(1N)와 진탕시간(30분)을 달리 하였다.

3.3.4. 실험기기

중금속함량의 분석은 ICP-AES(Perkin-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며 분석조건은 RF Power 1300 watt, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min 이었다. 사용된 시약은 analytical grade(Prolabo 또는 Merck)였고, ICP 분석시 사용된 Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, V, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti 및 Zn의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

3.3.5. 광물학적 연구

X-선 회절분석은 용량이 3 Kw인 일본 이학(RIGAKU)사의 D/X-1000 series을 이용하였다. Cu target을 사용하여 3°-70° 도까지 2°/분의 속도와 0.01의 간격으로 분석하였다. 시료는 분말상의 자연 그대로의 시료를 주로 하고, 일부시료에 대하여서는 550°C에서 2 시간동안 가열 처리를 하였다.

4. 결 과

4.1. 매립지 중간복토재 및 차수재(는 점토)의 중금속 오염 특성

4.1.1. 광물조성

매립지 주변토양, 복토재와 매립지 하부 눈점토류는 석영 및 장석류(알카리 장석 및 사장석류)를 주구성광물로 하고 약간의 운모류, 고령토류, 질석류, 녹니석과 각섬석 등이 부구성광물로 산출된다. 상기 두 시료에 비해, 매립지 하부에서 채취한 눈토양은 고령토광물류 및 녹니석류가 좀더 뚜렷하게 나타나는 것

Table 2. Mean concentrations (ppm) in middle cover soil and clay liner from landfill, contaminated sediments and stream sediments compared to those of uncontaminated soil and sediments.

Element	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	V	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
<i>middle cover soils and clay liners from Gongju landfill (22)</i>														
mean	3.1	160.9	0.3	10.5	24.9	37.3	22.7	39235	411	18.5	22.6	33.2	282.1	162.7
max	6.7	292.6	0.9	16.3	62.6	209.1	41.6	52864	974	37.2	83.2	76.9	909.2	1020.2
min	1.4	89.4	n.d.	6.6	10.3	3.4	13.3	24807	74	5.5	7.0	13.2	125.1	57.7
sd	1.6	61.6	0.2	2.8	11.9	48.8	8.1	7522	221	9.1	15.5	18.6	209.7	199.5
<i>contaminated soil and sediments from farmland (5)</i>														
mean	2.9	94.6	0.2	10.7	33.8	11.0	24.3	35195.9	826.0	17.4	16.0	10.1	307.3	67.4
max	3.7	142.0	0.5	14.0	55.1	15.8	32.5	47365.9	2403.0	26.9	21.4	16.8	574.9	89.4
min	1.6	44.8	n.d.	4.0	7.5	0.9	10.8	18058.8	343.1	3.5	6.6	5.8	68.3	30.3
sd	0.9	34.9	0.2	4.4	21.4	6.1	9.8	11149.9	893.1	10.5	5.6	4.8	271.6	23.2
<i>stream sediments (5)</i>														
mean	3.0	90.0	0.4	8.9	32.9	18.3	n.d.	27506	283	17.3	11.6	12.0	368.8	64.1
max	4.5	130.7	0.6	13.9	59.9	23.6	n.d.	38531	376	29.5	17.9	16.1	856.6	86.6
min	2.1	47.8	0.2	4.5	6.3	10.9	n.d.	16437	159	4.5	6.3	6.6	56.1	40.3
sd	1.0	35.7	0.2	3.7	20.9	5.4	n.d.	9323	104	9.7	4.8	4.4	302.5	21.4
<i>uncontaminated soil and sediments (4)</i>														
mean	1.5	66.5	n.d.	4.8	6.7	1.7	11.7	20267	487	4.0	8.6	8.3	107.3	43.5
max	1.8	87.9	n.d.	6.0	9.0	3.5	13.1	25704	790	5.5	10.5	9.3	144.5	57.6
min	1.0	46.1	n.d.	2.8	5.7	0.2	9.1	12723	229	3.1	5.9	6.2	51.2	20.1
sd	0.4	17.8	n.d.	1.4	1.5	1.5	1.9	5444	236	1.1	2.1	1.5	40.6	17.3

() : number of samples

이 특징이다.

4.1.2. 전함량 분석(산분해) 결과

공주매립지의 복토재와 차수재에서 채취한 퇴적물, 매립지에서 누출된 침출수의 범람으로 인해 오염된 논과 밭에서 채취한 시료, 매립지 인근 하천의 표사와 오염되지 않은 토양의 미량원소 함량을 Table 2에 정리하였다.

공주매립지의 복토재와 차수재(논 점토)에서 채취한 시료의 중금속 및 미량원소의 전함량 분석 결과 일부 시료에서 아연함량이 높은 것을 제외하면, 어떤 중금속 함량도 환경적인 측면에서 문제가 되지 않는다. Zn의 전함량은 최소 57.7 ppm에서 최대 1020.2 ppm으로 가장 변화가 심하며, 평균 162.7 ppm이다. Cu의 전함량은 최소 3.4 ppm에서 최대 209.1 ppm이며, 평균은 37.3 ppm이다. Cr의 전함량은 최소 10.3 ppm에서 최대 62.6 ppm이고, 평균 24.9 ppm이다. Pb의 경우 최소 7.0 ppm에서 최대 83.2 ppm으로 비교적 낮은 전함량을 보이고 있으며, 평균은 22.6 ppm이다. Ni와 Co의 전함량은 각각 평균 18.5 ppm(5.5-37.2 ppm)과 10.5 ppm(6.6-16.3 ppm)으로 일반적인 화강암의 평균값과 유사하다. As의 전함량은 평균 3.1 ppm(1.4-6.7 ppm)으로 비교적 낮으며, Cd의 전함량도 평균 0.3 ppm(0.0-0.9

ppm)으로 오염되지 않았다. 이외, Ti, Ba 및 Sr 등의 평균 전함량은 각각 282.1 ppm(125.1-909.2 ppm), 160.9 ppm(89.4-292.6 ppm) 및 33.2 ppm(13.2-76.9 ppm)이었다. 매립지에서 채취한 시료의 Zn, Pb, Cu, Sr 및 Ba 평균전함량은 배경토양, 하천표사의 평균함량보다 2-22 배 정도 높다.

4.1.3. 토양환경보전법(0.1N HCl)을 이용한 전처리 결과

토양환경보전법에서 제시한 중금속 분석방법으로 전처리 후, 배경토양, 매립지에서 채취한 시료, 매립지 주변 오염된 논과 밭에서 채취한 시료와 매립지 인근 하천에서 채취한 표사시료 등의 미량원소 용출함량을 Table 3에 정리하였다. 미량원소 및 중금속 원소의 용출함량을 토양환경보전법의 농경지 우려기준과 비교하여 보면, 각 시료의 용출된 중금속 함량이 토양환경보전법의 우려기준에 크게 못 미치고 있다. 그러므로, 공주 금홍매립지의 중간복토재와 차수재의 중금속 오염은 환경적인 측면에서 오염문제는 없을 것으로 판단되며, 매립지로부터 누출된 침출수로부터 오염이 우려되던 주변 농경지와 인근하천의 중금속 오염은 없을 것으로 판단된다.

Table 3. 0.1N HCl-extractable concentrations (ppm) of trace and heavy metals.

Element	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	V	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
<i>middle cover soil and clay liner from Gongju landfill (22)</i>														
mean	0.3	34.3	0.1	0.8	0.5	3.2	n.d.	989	233	1.1	3.9	18.0	0.2	56.8
max	0.6	110.8	0.2	3.5	1.6	9.8	n.d.	4107	609	3.0	9.0	29.8	0.5	766.1
min	n.d.	3.6	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40	0.3	0.1	8.3	n.d.	0.2
sd	0.2	34.4	0.1	0.7	0.4	2.8	n.d.	968	140	0.8	3.1	6.4	0.1	160.4
<i>contaminated soil and sediments from farmland (5)</i>														
mean	0.43	53.97	0.05	1.56	0.73	4.97	n.d.	869.47	139.50	0.79	5.55	6.52	0.51	4.57
max	0.60	81.54	0.08	2.48	1.25	7.54	n.d.	1417.07	252.61	1.21	7.10	12.38	0.71	6.66
min	0.30	29.12	0.01	0.42	0.23	1.32	n.d.	432.69	32.10	0.38	3.17	2.90	0.31	2.13
sd	0.13	19.44	0.03	0.85	0.42	2.51	n.d.	380.73	85.61	0.37	1.48	3.82	0.18	1.94
<i>stream sediments (5)</i>														
mean	0.37	41.07	0.05	1.13	0.82	9.20	n.d.	900.91	161.23	0.92	3.74	7.95	1.16	7.23
max	0.75	73.46	0.14	2.08	1.42	25.44	n.d.	1085.73	218.48	1.20	5.13	10.90	2.69	18.24
min	0.16	11.49	0.01	0.65	0.41	1.64	n.d.	599.02	73.83	0.45	2.37	4.06	0.55	2.76
sd	0.23	23.19	0.05	0.58	0.37	9.32	n.d.	180.75	59.78	0.28	1.31	2.99	0.87	6.36
<i>uncontaminated soil and sediments (4)</i>														
mean	0.29	48.50	0.04	0.44	0.38	2.04	n.d.	724.69	67.06	0.41	4.09	6.44	0.51	3.58
max	0.44	67.91	0.08	0.57	0.54	3.08	n.d.	1065.44	100.82	0.67	6.33	8.90	0.75	4.92
min	0.21	26.14	0.02	0.29	0.21	0.83	n.d.	219.60	27.75	0.29	3.06	4.00	0.16	2.12
sd	0.10	19.11	0.03	0.13	0.17	0.98	n.d.	358.98	31.48	0.18	1.51	2.01	0.25	1.41

(): number of samples

Table 4. Percentages of trace and heavy metal concentrations within fractions FI to FV for background soil and sediments.

Element	FI(%)	FII(%)	FIII(%)	FIV(%)	FV(%)	recovery(%)
As	93.2 (91.9~95.6)	n.d.	n.d.	2.7 (0~8.0)	4.2 (0~8.1)	82 (74~92)
Ba	24.0 (20.2~28.1)	19.2 (16.2~22.3)	31.4 (27.5~34.4)	6.2 (4.8~7.3)	19.2 (16.6~20.8)	106 (91~118)
Co	11.0 (7.9~15.5)	10.7 (7.6~14.6)	15.9 (13.3~18.3)	3.9 (3.0~5.7)	58.5 (50.7~65.4)	117 (92~120)
Cr	n.d.	n.d.	22.9 (18.9~30.1)	12.7 (10.1~15.8)	64.4 (59.8~68.7)	85 (81~96)
Cu	n.d.	10.0 (2.2~18.0)	46.5 (24.4~75.4)	12.5 (0~20.1)	31.1 (6.7~53.3)	115 (94~122)
Fe	n.d.	0.3 (0.3~0.4)	19.4 (15.4~26.4)	2.2 (1.4~3.2)	78.0 (71.7~82.3)	96 (89~106)
Mn	15.3 (12.9~18.9)	11.3 (9.8~12.4)	27.7 (24.9~31.3)	6.6 (6.2~7.1)	39.1 (37.8~39.8)	93 (86~107)
Ni	86.3 (80.7~89.2)	n.d.	12.1 (9.7~16.6)	1.6 (0.9~2.7)	n.d.	85 (78~113)
Pb	n.d.	1.9 (1.1~2.6)	53.4 (47.7~61.9)	7.8 (0~17.4)	36.9 (33.7~40.7)	92 (82~108)
Sr	57.4 (53.6~62.0)	8.8 (8.0~10.5)	17.4 (12.4~22.1)	0.5 (0~1.2)	15.8 (13.4~17.8)	83 (77~94)
Ti	n.d.	n.d.	0.8 (0.6~1.1)	60.3 (54.7~65.4)	38.8 (33.5~44.6)	94 (89~103)
Zn	n.d.	n.d.	16.6 (13.4~18.7)	2.3 (0~3.6)	81.1 (78.8~83.2)	104 (95~114)

Table 5. Average values and ranges of leaching percentages of trace and heavy metals within fractions FI to FV for middle cover soils and clay liners from landfill.

Element	FI(%)	FII(%)	FIII(%)	FIV(%)	FV(%)	recovery(%)
As	58.8 (7.1~100.0)	n.d.	n.d.	25.1 (0~82.3)	16.0 (0~63.8)	85 (71~95)
Ba	11.6 (7.0~21.8)	18.6 (8.9~26.2)	32.9 (26.6~41.6)	12.7 (5.7~22.2)	24.2 (12.4~39.9)	115 (103~122)
Cd	n.d.	n.d.	80.3 (0~100.0)	19.7 (0~100.0)	n.d.	89 (78~115)
Co	5.0 (3.3~8.7)	7.3 (3.5~10.4)	24.3 (11.1~36.3)	7.7 (4.6~14.1)	55.8 (43.3~72.0)	110 (97~120)
Cr	n.d.	0.1 (0~0.8)	15.2 (7.7~25.4)	15.5 (6.8~48.4)	69.2 (33.6~84.2)	92 (83~103)
Cu	n.d.	3.2 (0~13.3)	23.9 (2.8~65.1)	47.4 (5.7~79.8)	25.4 (7.7~63.6)	108 (95~116)
Fe	n.d.	0.4 (0~1.7)	24.8 (5.4~53.2)	6.1 (1.8~16.0)	68.7 (41.7~91.9)	102 (92~109)
Mn	6.5 ± 3.0 (1.5~11.3)	24.5 (8.6~52.0)	40.5 (27.4~57.0)	7.1 (2.6~13.7)	21.4 (14.4~32.1)	96 (87~108)
Ni	26.3 (0~68.3)	5.9 (0~12.0)	36.7 (15.3~54.5)	10.0 (3.8~35.1)	21.0 (0.1~39.9)	86 (79~115)
Pb	n.d.	2.7 (0~6.7)	41.7 (23.4~59.3)	27.3 (5.2~58.6)	28.4 (18.0~50.9)	93 (88~109)
Sr	25.6 (13.9~45.8)	23.5 (7.9~45.1)	28.0 (20.2~41.2)	9.8 (2.2~20.9)	13.1 (7.0~22.2)	88 (81~101)
Ti	n.d.	0.1 (0~0.2)	1.0 (0.2~1.9)	42.2 (16.9~61.4)	56.7 (37.2~82.9)	95 (88~105)
Zn	n.d.	14.0 (0~33.2)	40.6 (7.9~77.2)	6.6 (0.6~16.6)	38.7 (1.5~86.4)	98 (88~106)

4.2. 미량 중금속의 존재 형태

4.2.1. 원소별 존재형태

매립지 주변에서 채취된 오염되지 않은 토양과 중간 복토제와 차수재에서 채취한 퇴적물을 연속추출방법으로 분석하여 각 연속추출 단계별로 분석된 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti 및 Zn함량을 각각 Table 4와 5에 정리하였다.

As : 오염되지 않은 배경토양을 연속추출한 결과, As의 존재형태는 다른 원소와 매우 다른 화학적 존재형태를 보이고 있다. As의 대부분은 토양의 구성광물에 흡착되어 있어 양이온교환에 의해 쉽게 탈착될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 즉, 전체 As 함량의 91.9-95.6% (평균 93.2%)가 fraction I(exchangeable fraction)에 수반되어 있는 것으로 나타났고, 나머지 전체 As의 4.2%가 규산염광물(fraction V: bound to residual minerals)과 수반되고, As의 2.7%가 유기물(fraction IV: bound to organic matters and sulfides)과 수반되었다. 그외, 탄산염광물(fraction II: bound to carbonates)과 Fe/Mn-산화광물(fraction III: bound to

Fe/Mn-hydroxides)과 수반되어 용해된 As 함량은 0.0%이었다(Table 4).

매립지의 중간복토제와 차수재에서 채취한 시료의 연속추출 결과 오염되지 않은 토양의 경우와 유사한 경향을 보이고 있다. 전체 As 함량의 평균 58.8%가 양이온과 교환되어 용출되는 fraction I과 수반되었으며, 유기물과 수반된 As 함량은 전체 함량의 평균 25.1%이었다. 규산염광물과 수반되는 As 함량은 전체의 평균 16%이고, 탄산염광물과 Fe/Mn-산화광물과 수반되는 As 함량은 없었다(Table 5). 특이한 것은 fraction I에서 100% 수반되는 시료가 전체시료 11개 중에서 5개나 되었으며, fraction I에서 100% 용해되지 않는 시료의 경우 대부분이 유기물이 용해되는 fraction IV 혹은 residual fraction에서 용해되었다. 오염되지 않은 토양과 다른 점은 양이온교환에 의해 용해되는 fraction I과 수반되는 As 함량이 크게 감소(평균 93.2%에서 평균 58.8%로 감소)한 반면에, 유기물과 수반되거나(평균 4.2%가 평균 25.1%로 증가됨) 규산염광물과 수반(평균 2.7%가 평균 16.0%로 증가됨)되는

As 함량의 비율이 증가하였다는 것이다(Table 4, 5).

Ba : 오염되지 않은 토양의 경우, 전체 Ba 함량의 평균 31.4%가 산화철망간광물이 용해되는 fraction III에서 용해되었으며, 탄산염광물 및 규산염광물과 수반되는 fraction II와 V에서 용해된 Ba 함량은 전체의 평균 19.2%가 되었다. 양이온교환에 의해 쉽게 탈착된 Ba 함량(fraction I과 수반된 함량)도 전체의 24.0%가 되었다. 유기물과 수반되어 용해된 Ba 함량은 전체의 6.2%가 되었다(Table 4).

매립지의 중간복토재와 차수재에서 채취한 시료의 연속추출한 결과는 오염되지 않은 토양시료의 화학적 존재형태와 비교적 유사하였다. 전체 Ba 함량의 평균 32.9%가 산화철망간광물과 수반되었고, 규산염광물과 수반된 Ba 함량도 전체의 24.2%가 되었다. 탄산염광물의 형태로 존재하는 Ba 함량도 전체의 18.6%로 약간 증가되었다. 양이온교환에 의해 쉽게 탈착되는 Ba 함량은 전체의 11.6%로 약간 감소하였다. 유기물과 수반된 Ba 함량은 전체함량의 12.7%가 되었다(Table 5).

Cd : 오염되지 않은 토양의 Cd 존재형태를 분석한 결과 농도가 너무 낮아 검출되지 않았다. 매립지의 중간복토재와 차수재에서 채취한 시료의 Cd 존재형태를 분석한 결과, 전체 Cd 함량의 평균 80.0%가 산화철망간광물과 수반되어 산출되고 있고, 나머지 20.0%가 유기물과 수반되어 산출되고 있다(Table 4, 5).

Co : 오염되지 않은 토양을 연속추출방법으로 분석한 결과, 전체 Co 함량의 58.5%가 규산염광물의 형태로 존재하고 있으며, 평균 15.9%는 산화철망간광물 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 전체 Co 함량의 평균 11.0%와 10.7%가 각각 양이온교환에 의해 치환되거나 탄산염광물의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 유기물과 수반되는 Co 함량은 전체함량의 단지 3.9%이었다(Table 4).

매립지의 중간복토재와 차수재에서 채취한 시료의 연속추출결과도 오염되지 않은 토양의 존재형태와 비교적 유사하였다. 규산염광물과 수반된 Co는 전체의 55.8%를 차지하였고, 전체의 24.3%는 산화철망간광물과 수반되었다. 유기물, 탄산염광물 및 양이온교환하는 각각의 단계에서 용해된 Co의 함량은 전체 함량의 7.7%, 7.3% 및 5.0%를 차지하였다(Table 5). 오염되지 않은 토양에 비해 매립지에서 채취한 시료의 Co함량은 산화철망간광물과 수반된 함량이 약간 증가된 상태이다.

Cr : 오염되지 않은 토양시료를 연속추출한 결과, 용해된 Cr 함량의 64.4%는 fraction V와 수반되는 것으

로 나타났고, 전체 Cr 함량의 22.9%는 산화철망간광물과 수반되는 것으로 밝혀졌다. 전체 Cr 함량의 12.7%는 유기물과 수반되고, 탄산염광물과 수반되어 산출되는 Cr의 함량과 양이온에 의해 치환이 가능한 Cr은 없는 것으로 밝혀졌다(Table 4).

매립지에서 채취한 시료를 연속추출한 결과, 오염되지 않은 토양의 Cr 존재형태와 유사하였다. 규산염광물과 수반된 Cr 함량은 전체의 69.2%로 약간 증가되었고, 산화철망간광물 및 유기물과 수반된 Cr 함량은 모두 15%로 같은 비율로 용해되었다. 탄산염광물을 용해시킨 fraction II에서 용출된 Cr 함량과 양이온교환으로 치환이 가능한 Cr 함량은 0.0%이었다(Table 5).

Cu : 오염되지 않은 토양시료의 경우, 전체 Cu 함량의 46.5%가 산화철망간광물을 용해시킨 fraction III과 수반되고, 전체 함량의 31.1%는 규산염광물과 수반되었다. 유기물과 수반된 Cu 함량은 전체의 12.5%이었고, 탄산염광물과 수반된 Cu 함량도 10.0%이었다. 양이온교환에 의해 치환이 가능한 Cu 함량은 전체 Cu 함량의 0.0%로 거의 이온교환이 일어나지 않는 것으로 밝혀졌다(Table 5).

매립지에서 채취한 시료를 연속추출한 결과, 전체 Cu 함량의 47.4%가 유기물과 수반되는 것으로 나타나 오염이 증가될수록 유기물과 수반되는 Cu 함량이 크게 증가되는 것을 지시하고 있다. 규산염광물과 수반된 Cu 함량은 전체의 25.4%를 차지하였고, 산화철망간광물과 수반된 Cu 함량도 전체의 23.9%가 되었다. 탄산염광물과 수반된 Cu 함량은 전체의 3.2%로 적었으며, 양이온교환으로 치환이 가능한 Cu 함량은 없는 것으로 나타났다(Table 5).

Fe : 오염되지 않은 토양의 경우, Fe는 대부분 규산염광물의 형태로 존재하는 것으로 밝혀졌다(전체 Fe 함량의 78.0%). Fe의 19.4%가 fraction III에서 용해되었다. 나머지 2.2%의 Fe가 유기물과 수반되고 있다(Table 4). 매립지에서 채취한 시료에서는 규산염광물과 수반되는 Fe 함량이 약간 줄고(평균 68.7%) fraction III에서 용해된 Fe 함량이 증가되었다(평균 24.8%)(Table 5).

Mn : 오염되지 않은 토양을 연속추출한 결과, 전체 Mn의 약 39.1%가 fraction V에서 용해되었고, 전체 함량의 27.7%가 산화철망간광물이 용해되는 fraction III에서 용해되었다. 또한 양이온교환으로 치환이 가능한 Mn 함량도 전체 함량의 15.3%를 나타내었으며, 전체의 11.3%가 탄산염광물의 형태로 존재하였다. 유기물과 수반된 Mn 함량도 전체의 6.6%가 되었다

(Table 4).

매립지에서 채취한 시료의 연속추출 결과, fraction V(평균 21.4%)와 수반되거나 양이온으로 치환(평균 6.5%)이 가능한 Mn 함량비율은 감소하고 탄산염광물(평균 24.5%) 및 산화광물(평균 40.5%)로 존재하는 Mn 함량이 크게 증가하는 것으로 밝혀졌다(Table 4, 5). 유기물의 형태와 수반된 Mn 함량(평균 7.1%)은 거의 변화가 없었다.

Ni: 오염되지 않은 토양의 연속추출 결과, 대부분의 Ni 함량은 양이온교환에 의해 치환이 되는 것으로 밝혀져 Ni의 이동도가 As와 함께 높았다. 전체 Ni 함량의 86.3%가 양이온교환에 의해 쉽게 치환되었다. 산화광물과 수반되는 Ni 함량은 전체의 12.1%가 되었다. 나머지 1.6%의 Ni 함량만이 유기물과 수반되었고 탄산염광물과 규산염광물(fraction V)과 수반된 Ni 함량은 없었다(Table 4).

매립지의 중간복토재와 차수재에서 채취한 시료를 연속추출로 분석한 결과, 오염되지 않은 토양시료와 현저한 차이를 보여주고 있었다. 이 시료에서 양이온교환으로 치환이 가능한 Ni 함량의 비율이 크게 감소하여, 전체 Ni 함량의 26.3%만 치환되었다. 산화철망간광물과 수반된 Ni 함량은 평균 36.7%로 크게 증가되었다. 즉, 오염이 증가될수록 Ni의 존재형태는 산화광물로 침전이 되거나 또는 산화광물에 흡착되는 것으로 판단된다. 규산염광물과 수반된 Ni 함량도 크게 증가되어 평균 21.0%에 이르며, 탄산염광물과 수반된 Ni 함량도 평균 5.9%가 되었다. 유기물과 수반된 Ni 함량은 약간 증가되었다(Table 5).

Pb: 오염되지 않은 토양을 연속추출한 결과, 전체 Pb 함량의 53.4%가 산화광물의 형태로 존재하며, 전체 Pb 함량의 36.9%는 규산염광물의 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 유기물과 수반되는 Pb 함량은 평균 7.8%이었고, 탄산염광물과 수반되는 Pb 함량은 평균 1.9%이었다. 이온교환으로 치환이 가능한 Pb 함량은 무시할 정도이다(Table 4).

매립지에서 채취한 시료의 경우, 산화광물(평균 41.7%)과 규산염광물(평균 28.4%)의 형태로 존재하는 Pb의 비율이 조금씩 감소하였으며, 유기물(평균 27.3%)과 수반된 Pb의 비율이 상대적으로 크게 증가하였다(Table 4, 5). 이는 오염의 정도가 증가될수록 Pb의 존재형태는 산화광물에 수반되기 보다는 유기물과 수반되는 형태가 증가함을 지시하고 있다. 양이온교환으로 치환이 가능한 Pb 함량은 0.0%로 무시할 정도이다(Table 5).

Sr: 오염되지 않은 토양에 함유된 Sr의 존재형태는 As 및 Ni의 존재형태와 유사한 경향을 갖는다. 전체 Sr함량의 57.4%는 양이온교환에 의해 치환이 되었다. 산화광물 및 규산염광물과 수반되는 Sr함량은 각각 전체 Sr함량의 17.4%와 15.8%이었다. 탄산염광물로 수반되는 Sr함량은 평균 8.8%이었고, 유기물과 수반되는 Sr함량은 매우 미약하였다.

매립지에서 채취한 시료의 연속추출 결과, 양이온교환으로 치환이 가능한 Sr 함량은 크게 감소하여 전체 Sr함량의 25.6%를 차지하고 있다. 그러나, 산화광물 및 탄산염광물과 수반되는 Sr함량은 각각 전체의 28.0%와 23.5%로 증가하였다. 즉 매립지 환경에서 Sr의 존재형태는 fraction I보다는 탄산염광물 및 산화광물의 형태로 존재하는 것이 더 안정한 것으로 판단된다. 유기물과 수반되는 Sr함량(평균 9.8%)도 다소 증가되었다. 규산염광물과 수반된 Sr함량은 변화가 없다(Table 5).

Ti: 오염되지 않은 토양을 연속추출한 결과, 전체 Ti의 60.3%가 유기물과 수반된 형태로 존재하고, 전체의 38.8%는 규산염광물과 수반되고 있다. 전체 Ti의 0.8%는 산화광물의 형태로 존재하고 있었으며, 탄산염광물과 수반되거나 양이온으로 치환이 가능한 Ti 함량은 무시할 정도이었다(Table 4).

매립지에서 채취한 시료의 Ti의 존재형태는 오염되지 않은 토양시료와 차이가 크다. 대부분의 Ti 함량은 규산염광물과 수반된 fraction V(평균 56.7%)에서 용해되었으며, 이 결과는 매립지에서 채취한 시료와 주변 오염되지 않은 토양이 매우 상이한 것을 지시한다. 유기물과 수반되는 Ti 함량은 전체 Ti 함량의 42.2%로 크게 감소하였다. 산화광물과 수반된 Ti 함량은 평균 1.0%로 변화가 없다(Table 5).

Zn: 오염되지 않은 토양의 Zn 존재형태는 주로 규산염광물(평균 81.1%)과 수반되는 것으로 밝혀졌다. 산화광물과 수반되는 Zn 함량은 전체의 16.6%이었고, 유기물과 수반되는 Zn 함량(평균 2.3%)은 매우 미약하였다. 또한, 탄산염광물로 존재하는 Zn 함량과 양이온으로 교환이 가능한 Zn 함량은 0.0%이었다(Table 4).

매립지에서 채취한 시료의 Zn의 존재형태는 오염되지 않은 시료에 비해 크게 변화하였다. 규산염광물과 수반된 Zn 함량의 비율(평균 38.7%)이 크게 감소하였으며, 산화광물과 수반된 Zn 함량(평균 40.6%)과 탄산염광물로 존재하는 Zn 함량(평균 14.0%)이 증가되고 있다. 이 결과는 매립지의 환경에서는 Zn의 존재형태가 산화광물과 탄산염광물의 형태로 변화하는 것을 지시한다. 유기물의 형태와 수반되는 Zn 함량은 평균

6.6%로 미약하였다. 한편, 양이온으로 치환이 가능한 Zn 함량은 무시할 정도이다(Table 5).

4.2.2. 오염되지 않은 토양과 매립지에서 채취한 시료의 중금속 존재형태 비교

오염되지 않은 토양과 매립지에서 채취한 시료의 중금속의 존재형태를 비교해 보면 공통점이 발견된다. 첫째, 매립지에서 채취한 시료의 경우, 이온교환으로 치환되는 As, Ba, Co, Mn, Ni, Sr 함량 비율이 오염되지 않은 토양보다 감소하며, Co, Mn 및 Sr의 경우 탄산염광물과 산화광물과 수반되는 함량이 증가되는 반면에 As, Ba, Ni 등의 원소는 상대적으로 규산염광물과 수반되는 함량이 증가하고 있다. 둘째, 매립지에서 채취한 시료의 경우, 유기물 혹은 황화광물과 수반된 As, Ba, Cu, Ni, Pb 및 Sr 함량비율이 증가된다(Table 6). 이런 결과는, 매립지에서 채취한 시료에서는 오염되지 않은 토양에서보다 fraction I의 역할이 감소하는 반면에 유기물 및 황화광물과 수반된 미량원소의 역할이 중요하게 된다는 것을 지시한다. 즉, 오염되지 않은 토양에 비해 매립지에서 채취한 시료에서는 쓰레기의 분해과정에서 발생한 여러 종류의 유기물과 금속이온이 착화합물의 형태로 존재할 것으로 추정된다(Disnar, 1981; Disnar and Trichet, 1981; Bourg, 1983; Davis, 1984). As, Ba 및 Ni 등은 규산염광물과 수반되는 함량이 증가되는 데, 이 결과는 두가지 가능성이 있다. 먼저, 매립지의 중간복토재로 사용되었던 토양이 매립지 하부 차수재와 매립지 주변 오염되지 않은 토양 혹은 퇴적물과 다른 경우로, 보통 매립지의 중간복토재로 사용되는 토양은 주변 토양을 사용하는 경우도 있으나, 다른 곳에서 가져와 사용하는 것이 일반적이기 때문이다. 두 번째 가능성은 오염되지 않은 토양에서 이들 원소의 존재형태의 결과에서 보는 바와 같이 쉽게 이온교환되거나 용해되는 형태로 존재하기 때문에 매립지환경에서 용해된 이들 원소들이 일부 불용성산화물로 침전되어, 비정질산화광물만 쉽게 용해되는 fraction III에서 용해되지 않고 마지막 fraction V에서 용해되었던 것으로 추정된다(Tessier *et al.*, 1979).

매립지시료에서 탄산염광물과 수반되는 함량비율이 증가되는 원소는 Mn, Ni, Sr 및 Zn이며, 감소하는 원소는 Co와 Cu이다. 오염되지 않은 시료보다 매립지시료에서 산화광물의 형태로 존재하는 함량비율이 증가하는 원소는 Co, Fe, Mn, Ni, Sr 및 Zn이고 감소하는 원소는 Cu와 Pb이다(Table 6). 이 결과는 Mn, Ni, Sr 및 Zn가 매립지환경에서 탄산염 및 산화광물로 존재할 수 있다는 것을 지시한다. 매립지환경에서 산화광물과 수

Table 6. Comparison of changes in chemical speciation of heavy and trace metals between uncontaminated soils and samples from landfill.

	F I	F II	F III	F IV	F V
As	▼	-	-	△	△
Ba	▽	-	-	△	△
Cd	?	?	?	?	?
Co	▽	▽	△	-	-
Cr	-	-	-	-	-
Cu	-	▽	▽	▲	▽
Fe	-	-	△	-	▽
Mn	▽	△	△	-	▽
Ni	▼	△	▲	△	△
Pb	-	-	▽	▲	▽
Sr	▼	△	△	△	-
Ti	-	-	-	▽	△
Zn	-	△	△	-	▼

△: increase; ▲: strongly increase; ▽: decrease; ▼: strongly decrease; -: invariable

반된 Cu와 Pb 함량비율이 감소된 만큼 유기물과 수반된 함량비율이 증가하며(Table 6), 이 결과는 Cu와 Pb가 매립지환경에서 유기물과 착화합물을 형성하는 것으로 추정된다(Disnar, 1981; Disnar and Trichet, 1981; Bourg, 1983; Davis, 1984). 매립지에서 채취한 시료에서, fraction V와 수반되는 Cu, Mn, Fe, Pb 및 Zn 비율이 감소하는 데, 이 결과는 이들 원소의 오염이 증가될수록 fraction I, II, III 및 IV와 수반되는 중금속 함량은 상대적으로 크게 증가되는 데 비해 규산염광물과 수반되는 중금속의 함량은 거의 변화가 없기 때문이다. 즉, 오염정도가 증가될수록 labile fraction (fraction I, II, III 및 IV)에 수반되는 중금속 함량이 증가되는 것으로 판단된다.

5. 고 찰

5.1. 매립지퇴적물의 중금속의 상대적인 이동도

매립지에 매립되는 여러 가지 생활쓰레기에 함유된 중금속 원소는 쓰레기 분해과정에서 발생할 수 있는 용해와 침전반응을 통해 중간복토재로 사용된 토양과 매립지 하부 농토양의 미량원소의 함량과 거동에 직접적으로 영향을 미칠 것으로 생각된다. 매립지에서 채취한 시료에 함유되어 있는 중금속의 이동도를 평가하는 것은 매립지의 특이한 환경에서 미량원소의 거동 예측에 응용될 수 있으며, 매립지환경에서 안정된 형태로 존재하던 중금속이 복원사업 중에 산화환경으로 변화될 때 중금속의 용해 및 침전반응이 주변 지하수의

수질에 미치는 영향을 평가하는 데 있어서도 매우 중요하다 생각된다. 그러나, 지금까지 직접적으로 미량원소의 존재형태와 거동을 설명할 수 있는 화학적인 방법은 알려지지 않았다. 그러나, 일부 연구결과(Maiz *et al.*, 1997; Perin *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1997a, b; Lee and Touray, 1998; Ryssen *et al.*, 1999)에 의하면, 구성광물 성분에 따라 선택적으로 용해시켜 토양과 퇴적물에 오염된 미량원소의 존재형태를 추정함으로써 물리화학적 환경의 변화에 따른 중금속원소의 용해, 흡착과 침전반응을 통한 미량원소의 거동을 추정하는 간접적인 방법이 시도되고 있다. 연속추출방법은 그 중에서 가장 널리 사용되는 방법으로 추출단계의 순서에 따라 미량원소의 이동도가 감소한다고 알려져 있다(Harrison *et al.*, 1981; Lee *et al.*, 1997b, 이평구와 이재호, 1999). 고속도로변의 오염된 토양에 대한 중금속의 존재형태를 연구한 Lee *et al.*(1997a)의 연구결과에 의하면, 이온교환성의 형태로 존재하는 Cd은 전체 함량의 평균 25.1%이었으며, pH를 6.5로 고정시킨 kinetics 실험 결과에 의하면 6일 후 용해된 Cd 함량이 전체 Cd 함량의 20%를 차지하여(Lee and Touray, 1997), 이온교환성으로 존재하는 Cd 함량의 대부분이 pH 6.5의 수계환경에서도 쉽게 용해된다고 하였다. 또한, Lee and Touray(1998)가 산농도 변화(0.0-0.1M HNO₃)에 따른 중금속의 용출실험과 연속추출(Tessier *et al.*, 1979) 결과를 비교 연구한 결과에 따르면, 연속추출방법의 이온교환성 형태, 탄산염광물의 형태 및 산화광물의 형태로 존재하는 중금속의 함량을 합한 값(즉, fraction I에서 fraction III까지 용출된 중금속의 합)이 0.1N의 질산 농도에서 용해된 중금속의 함량과 유사하다는 결과를 얻었다. 그러므로, 연속추출방법으로 추출한 중금속의 함량 중에서 fraction I에서 fraction III까지를 더한 중금속의 함량은 산성환경에서 쉽게 용해되는 함량이 될 것이라고 하였다. 그러나, 이 결과에서 실험시료에 pH를 완충할 수 있는 광물의 함량이 높을수록 두 함량의 차가 커지는 것으로 밝혀져, 오염된 토양과 퇴적물의 구성광물이 중금속의 용해작용에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 알려졌다(Lee and Touray, 1998).

이번에 연구된 연속추출의 결과를 기준으로 매립지 환경에서 발생할 수 있는 중금속 및 미량원소의 상대적인 이동도를 예측하고자 하였다. 물론, 1단계인 이온교환성 형태가 가장 이동도가 높은 것으로 예상되고 있지만, 쓰레기가 매립된 이후 산화환경에서 환원환경으로 변화될 때 발생할 수 있는 유기물과 산화광물의

분해과정에서 발생할 것으로 추정되는 중금속원소의 용해작용과 매립환경에서 안정된 형태로 존재하는 중금속원소가 복원사업이 진행될 경우 산화환경으로 변화되고, 빗물과 같은 지표수의 유입으로 발생할 수 있는 중금속원소의 용해반응은 이온교환성 형태뿐만이 아니라 탄산염광물, 산화광물 및 유기물의 형태로 존재하는 중금속을 용해하여 새로운 용해, 흡착 및 침전반응을 일으키게 되므로 이번 연구에서는 연속추출의 1단계에서 4단계까지의 중금속함량을 모두 합한 것으로 미량원소의 상대적인 이동도를 결정하였다. 이 결과, 공주 금홍동 매립지에서 채취한 중간복토재와 차수재 시료에 존재하는 중금속 및 미량원소 중에서 Cd과 Sr의 이동도가 가장 크다. 연속추출방법으로 분석된 각 원소를 이동도가 감소하는 순서로 나열하면 다음과 같다 : Cd > Sr > As > Ni > Mn > Ba > Cu > Pb > Zn >> Co > Ti > Fe > Cr. Cu와 Pb의 이동도가 Zn보다 일반적으로 낮은 것이 보통인데, 공주매립지에서는 Zn보다 큰 것으로 나타났다. 이 결과는 연속추출방법으로 분석된 결과에서와 같이, 매립지 중간복토재와 차수재에 함유된 Cu와 Pb의 상당량이 유기물과 수반되었기 때문인 것으로 추정된다.

5.2. 매립지 중간복토재, 차수재(논점토) 및 주변토양에 대한 중금속 오염평가

매립지에서 채취한 중간복토재와 차수재는 매립된 쓰레기의 분해과정에서 용해된 중금속에 의해 오염되었을 것으로 추정되며, 매립지 주변 농경지도 우기에 누출된 침출수에 의해 중금속으로 오염되었을 가능성이 매립지 주변 주민에 의해 제기되고 있다. 그러나, 매립지에서 채취한 중간복토재, 차수재 및 매립지 주변 오염된 농경지에서 채취한 시료 등의 중금속 함량이 토양환경보전법의 농경지 토양의 우려기준보다 크게 낮아 중금속 오염의 확산이 우려되지 않는다. 그러므로, 매립지 주변 오염되지 않은 농경지와 산에서 채취한 배경토양의 중금속 함량을 기준으로 매립지에서 채취한 중간복토재와 차수재의 중금속 함량과 비교하여 중금속오염을 평가할 필요가 있었다.

이 평가의 목적은 index of geoaccumulation 및 enrichment factor를 이용하여 매립지에서 채취한 시료의 중금속 함량을 오염되지 않은 매립지 주변 배경토양(시료번호 13, 16, 17과 18번)에서의 값과 비교하여 매립지에서 채취한 시료의 중금속과 미량원소의 오염 정도를 정량화 하고자 하였다.

5.2.1. 평가방법

Table 7. Classement of index of geoaccumulation.

Igeo	Igeo-class	Designation of sediment quality
>5	6	Very strongly polluted
4-5	5	Strongly/very strongly polluted
3-4	4	Strongly polluted
2-3	3	Moderately/Strongly polluted
1-2	2	Moderately polluted
0-1	1	Practically unpolluted/Moderately polluted
0	0	Practically unpolluted

After G.Müller (1979)

Index of geoaccumulation : Index of geoaccumulation(Igeo)은 Müller(1979)에 의해 제시되었으며, 퇴적물의 오염정도를 평가하기 위해 이용되었다(Kemp *et al.*, 1976; Kindler and Servin, 1990; Lee *et al.*, 1997a; 이평구와 이재영 1997). 이 방법은 호수, 강 및 해안의 퇴적물의 중금속 함량을 오염되지 않은 퇴적물의 중금속 함량과 비교하여 정량화하는 방법으로, 오염되지 않은 퇴적물의 기원인 lithologic variation에 따른 중금속 함량의 변화를 보정하기 위해 1.5를 곱하여 주었다. 이 1.5는 실험값으로 사용되고 있는 임의의 상수로 지역적인 특성에 따라 값의 차이가 있을 수 있으므로 해석상의 문제가 발생할 수 있으나, 배경시료와 평가하고자 하는 시료에 모두 적용하는 값이기 때문에 상대적인 비교가 가능하다고 판단된다.

$$Igeo = \log_2 [(M)_{sample} / 1.5X(M)_{background}]$$

여기서 (M)sample은 매립지에서 채취된 시료의 미량금속함량이며 (M)background는 배경토양의 미량금속 함량이다. Igeo값은 index의 값에 따라 7개 등급으로 구분된다(Table 7).

Enrichment factor : Enrichment factor(EF)는 토양과 퇴적물의 구성광물 중에서 점토광물의 구성비율을 고려하여 중금속과 미량원소의 함량을 보정하는 방법이다. 점토광물의 비표면적(specific surface area)은 다른 규산염광물에 비해 상대적으로 넓고, 영구적인 음전하(negative charge)를 띠고 있어 중금속과 미량원소 등과 같은 양이온을 흡착하는 능력이 매우 뛰어난 광물이다. 즉, 토양과 퇴적물중의 점토광물의 구성비율이 증가하면 미량원소의 함량이 상대적으로 많아지게 된다. 그러므로, 환경오염을 평가할 때, 일반적으로 이들 점토광물의 상대적인 비율로 나누어 미량원소 함량을 보정하여 오염정도를 판단한다. 이때, 점토광물의 구성비율을 직접적으로 구하는 방법이 없으므로, 간접적으로 점토광물을 대표할 수 있는 conservative element로 알려진 Al 혹은 Fe 함량으로 나누어 보정을 하는 것이 일반적이다. 매립지에서 채취한 중간복토재와 차수재의 입도의 특성이 주로 점토로 구성된 퇴적물이라는 특성 때문에 점토광물이 갖는 양이온의 흡착능력을 보정하기 위해 enrichment factor를 이용하였으며, 이런 특성 때문에 점토광물의 conservative element로 자주 사용되는 Al 함량을 이용하여 각각의 미량원소 함량을 보정하여, 오염정도를 평가하였다(Kemp *et al.*, 1976; Helz, 1976; Rule 1986; Lee *et al.*, 1997a; 이평구와 이재영 1997).

$$EF = [M/Al]_{sample} / [M/Al]_{background}$$

이때, 보정에 사용된 Al의 값은 비교적 오염에 영향을 적게 받아야 한다. 만일 EF>1이면 매립지 주변 배경토양에 비해 오염된 것을 의미하며, EF<1이면 감소된 것을 의미한다.

Table 8. Calculated indices of geoaccumulation for trace metals.

Element	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	V	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
<i>middle cover soils and clay liners from landfill (22)</i>													
mean	0.3	0.3	0.6	4.0	0.5	1.2	3.0	0.3	1.5	0.6	1.2	0.5	0.9
max	1.2	1.6	1.6	6.5	1.2	2.6	6.4	1.3	2.6	2.7	2.6	2.5	4.0
min	-0.9	-0.7	-0.2	0.6	-0.1	0.0	0.4	-0.4	-0.1	-0.9	0.1	-0.4	-0.2
sd	0.6	0.7	0.5	1.6	0.4	0.6	1.6	0.5	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9
<i>soils from farmland (5)</i>													
mean	0.2	0.3	-0.2	3.0	0.4	1.4	1.6	0.4	1.2	0.2	-0.4	0.3	0.0
max	1.0	0.7	0.5	5.7	1.0	2.4	2.7	0.9	2.2	0.7	0.4	1.8	0.5
min	-0.8	-0.5	-1.2	1.6	-0.8	-0.4	-1.4	-0.7	-0.8	-1.0	-1.1	-1.2	-1.1
sd	0.6	0.5	0.6	1.9	0.8	1.3	1.7	0.7	1.3	0.7	0.7	1.7	0.6

() : number of samples

5.2.2. Geoaccumulation Index와 Enrichment factor에 의한 공주매립지 차수재와 주변 농경지 오염평가 결과

Index of geoaccumulation : 공주매립지에서 채취한 시료와 매립지주변 오염된 논/밭토양에서 채취된 시료에 대해 Igeo값을 계산하여 원소별로 정리하였다(Table 8). 매립지 복토재와 차수재(논점토)에서 채취된 시료의 geoaccumulation indices값을 검토한 결과, 매립지에서 가장 오염된 원소는 Cd와 Cu이며, 각각 평균 4.0(0.6-6.5)과 3.0(0.4-6.4)으로 Strongly polluted와 Moderately/Strongly polluted에 해당된다. Ni(최소 -0.1에서 최대 2.6), Cr(최소 0.0에서 최대 2.6)과 Sr(최소 0.1에서 최대 2.6)의 평균 Igeo값은 각각 1.5, 1.2 및 1.2로 Moderately polluted에 해당된다. 퇴적물의 입도와 점토광물의 함량비를 고려하지 않는다면 공주시 생활쓰레기 매립지의 토양과 퇴적물은 Cd와 Cu오염이 가장 진행된 것으로 판단되며, 이외 Cr, Ni, Sr의 과다농집이 진행되고 있는 것으로 추정된다. Zn(최소 -0.2에서 최대 4.0)와 Pb(최소 -0.9에서 최대 2.7)의 평균 Igeo값은 각각 0.9와 0.6에 해당되어 오염정도는 Practically unpolluted/Moderately polluted에 해당되어 오염문제는 없을 것으로 판단되지만, 일부시료에서 최대 4.0과 2.7에 해당되어 부분적으로 매립지의 복토재와 차수재(매립지 하부 논점토)가 오염된 것으로 추정된다. 이외, As, Ti와 Co의 Igeo값은 0.5이하로 매립지의 생활쓰레기에 기인된 오염은 없을 것으로 판단된다(Table 8). 장마기간에 침출수의 범람으로 환경오염이 문제되는 논과 밭에서 채취한 시료에 대해서도 Igeo값을 계산한 결과, Igeo값이 가장 큰 원소는 매립지에서 채취한 시료와 마찬가지로 Cu인 것으로 나타났다. Cu의 평균

Igeo값은 1.6(최소 -1.4에서 최대 2.7)으로 Moderately polluted에 해당되어, 실제로 침출수에 의해 Cu가 오염되었을 가능성이 있다고 판단된다. 또한, 매립지에서 채취한 시료와 마찬가지로 Cr(최소 -0.4에서 최대 2.4)과 Ni(최소 -0.8에서 최대 2.2)의 평균 Igeo값도 각각 1.4와 1.2에 해당되어 오염정도는 Moderately polluted에 해당된다. 이외, Pb, Zn, As, Co, Sr의 평균 Igeo값은 0.5이하로, 이들 원소에 의한 오염은 없는 것으로 생각된다(Table 8). 이 결과를 보면 매립지의 중간복토재와 차수재에서 채취한 시료의 Cu, Ni, Cr의 오염정도와 매립지 주변 오염된 논과 밭토양의 오염정도는 서로 같은 오염정도를 나타내어 침출수의 범람이 주변 농경지의 중금속 축적과 관련이 매우 깊을 것으로 판단된다.

Enrichment factor : 가장 오염정도가 심한 원소는 Cu로 EF 값이 평균 16.9(최소 0.8에서 최대 128.5)이고, Ni의 평균 EF 값은 2.8(0.6-6.5), Sr의 평균 EF 값은 2.5(0.9-7.9), Zn의 평균 EF 값은 2.4(0.6-15.5), Cr의 평균 EF값은 2.1(0.8-3.6)이었다. 이들 원소는 매립지 주변 오염되지 않은 토양보다 2배 이상 오염되었다는 것을 지시한다. 이외, Pb와 Co의 평균 EF 값이 1.0이상이었다(Table 9). 침출수의 범람으로 오염된 것으로 추정되었던 논과 밭에서 채취한 시료의 경우, Cu의 평균 EF 값이 3.4(0.6-5.3)로 가장 오염이 많이 된 원소로 나타났다. EF 값이 2.0이상인 금속원소는 Cr과 Ni 이었다. 이로써, 매립지 주위의 논과 밭은 매립지의 침출수의 범람에 기인되어 Cu, Cr과 Ni 오염이 주변 농경지 보다 최소 2배 이상인 것으로 추정된다. 이 결과는 index of geoaccumulation과 거의 일치한다. 이외, Pb와 Zn의 농집도 우려되고 있다.

Table 9. Calculated enrichment factor for trace metals.

Element	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	V	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
<i>middle cover soils and clay liners from landfill (22)</i>												
mean	1.3	1.4	0.0	1.2	2.1	16.9	1.1	2.8	1.5	2.5	1.5	2.4
max	3.9	3.0	0.0	2.0	3.6	128.5	2.2	6.5	6.0	7.9	5.3	15.5
min	0.5	0.7	0.0	0.6	0.8	0.8	0.6	0.6	0.5	0.9	0.4	0.6
sd	1.0	0.7	0.0	0.4	0.9	29.3	0.4	1.8	1.2	2.1	1.1	3.2
<i>soils from farmland (5)</i>												
mean	1.2	0.8	0.0	1.3	2.6	3.4	1.1	2.3	1.1	0.7	1.2	0.9
max	1.6	1.0	0.0	1.9	3.8	5.3	1.3	3.3	1.4	1.3	3.1	1.2
min	0.9	0.8	0.0	1.0	1.3	0.6	1.0	1.0	0.9	0.4	0.0	0.7
sd	0.3	0.1	0.0	0.4	1.2	1.8	0.2	1.0	0.2	0.4	1.2	0.2

() : number of samples

6. 요약 및 결론

1. 공주매립지의 복토재와 차수재(논 점토)에서 채취한 시료의 중금속 및 미량원소의 전함량 분석과 토양 환경보전법의 전처리 방법으로 분석한 결과 일부시료에서 아연함량이 높은 것을 제외하면, 어떤 중금속 함량도 환경적인 측면에서 문제가 되지 않는다.

2. 매립지에서 채취한 시료의 경우, fraction I에서 양이온으로 치환되는 As, Ba, Co, Mn, Ni, Sr 함량 비율이 오염되지 않은 토양보다 감소하며, 유기물 혹은 황화광물과 수반된 As, Ba, Cu, Ni, Pb 및 Sr 함량비율은 증가되었다. 이 결과는, 매립지에서 채취한 시료에서는 오염되지 않은 토양에서보다 fraction I의 역할이 감소하는 반면에 fraction IV(유기물 및 황화광물과 수반된 미량원소)의 역할이 매우 중요하게 변화된다는 것을 시사한다.

3. 미량원소의 상대적인 이동도는 Cd과 Sr이 가장 크며, Cr이 가장 안정한 상태로 존재하는 것으로 추정된다 : Cd > Sr > As > Ni > Mn > Ba > Cu > Pb > Zn >> Co > Ti > Fe > Cr. Cu와 Pb의 이동도가 Zn보다 큰 것은 Cu와 Pb의 상당량이 유기물과 수반되기 때문으로, 매립지 환경과 같이 음식물쓰레기가 분해되면서 발생하는 막대한 양의 유기물과 이들 원소가 착화합물을 형성하였던 것으로 예측된다.

4. 매립지 주변지역의 오염되지 않은 토양의 미량원소 함량과 비교하여 매립지에서 채취한 퇴적물의 중금속 오염정도를 평가하기 위해 geoaccumulation index와 enrichment factor를 이용하였으며, 두 방법 모두 평가결과가 거의 일치하였다. 매립지의 복토재와 차수재에서 채취된 시료와 침출수의 범람으로 오염된 밭과 논에서 채취한 시료는 오염되지 않은 배경 시료보다 Cu, Ni, Cr의 농집현상이 매우 뚜렷하게 관찰되었고, 이는 쓰레기 매립장의 침출수에 의한 오염인 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2000년 한국지질자원연구원 기관고유사업(KR-00(B)-07)의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

권병두, 서정희, 오석훈 (1998) 부산시 석대 매립지에서의 중력, 자력, VLF탐사. *자원환경지질*, 31권, p. 59-68.

국회환경포럼 (1999) 토양환경문제 워크샵. 101p.
 김경용, 손호웅 (1994) 대전시 신대동 폐기물매립지 주변 지역에서의 지하수 및 토양의 중금속오염. *지하수환경*, 1권, p. 85-89.
 김동우, 한영수, 이재영 (2000) 불량폐기물 매립지 및 주변토양 오염도에 관한 연구. *한국지하수토양환경학회 추계학술회의 전문집*, p. 310-313.
 김서운, 유환수, 우영균 (1976) 한국지질도 공주도폭 (1:50,000), pp. 29.
 김운영, 이강근, 정상용, 이철효 (1996) 난지도 매립지의 수리지질학적 자료를 이용한 데이터 베이스 구축 및 활용. *지하수환경*, 3권, p. 80-94.
 김운영, 이강근, 정상용, 권해우 (1997) 부산 석대 폐기물 매립지 및 그 주변의 지하수 수리시스템 분석. *지하수환경*, 4권, p. 191-198.
 오석영, 전희택 (1996) 폐기물매립지 주변의 지하수 오염과 오염물질의 지연 특성. *지하수환경*, 1권, p. 37-49.
 이기화, 윤종렬 (1995) 난지도 폐기물 매립장과 그 주변 지역에서의 전기탐사. *지하수환경*, 2권, p. 64-71.
 이기화, 윤종렬 (1997) 부산 석대 폐기물 매립지에서의 전기탐사. *지하수환경*, 4권, p. 185-190.
 이기화, 윤종렬 (1998) 난지도 폐기물 매립장과 그 주변 지역에서의 연간 비저항구조 변화. *지하수환경*, 5권, p. 1-9.
 이기화, 권병두, 정호준 (1996) 난지도 매립장 전기·전자탐사. *지하수환경*, 3권, p. 95-100.
 이재영, 김학수 (1996) 불량쓰레기 매립지에 대한 물리탐사 적용사례 연구 (I). *한국토양환경학회지*, 1권 p. 29-38.
 이철효, 한정상 (1996) 난지도 매립지 주변 지하수환경의 오염 특성에 관한 연구. *지하수환경*, 3권, p. 27-36.
 이평구, 이재영 (1997) 프랑스 A-71고속도로변 Retention pond의 기능 평가. *한국토양환경학회지*, 2권, p. 73-81.
 이평구, 이재호 (1999) 도로변 토양의 오염특성과 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 침출거동에 미치는 pH와 반응시간의 영향. *자원환경지질학회지*, 32권, 1호, p. 341-352.
 장연수, 이광열 (1994) 난지도 매립장 지반을 통한 오염이동 특성과 제어. *지하수환경*, 1권, p. 1-5.
 정상용 (1995) 부산 석대 폐기물 매립장 일대의 지하수 오염. *지하수환경*, 2권, p. 1-8.
 정상용, 권해우, 이강근, 김운영 (1997) 부산 석대 폐기물 매립지 일원의 수질 환경. *지하수환경*, 4권, p. 175-184.
 정상용, 이강근 (1998) 포항 옥명 폐기물 매립지의 지하수 환경. *지하수환경*, 5권, p. 223-232.
 정하익, 김상근 (2000) 폐기물매립지 주변 토양 및 지하수 오염도 조사 및 분석. *한국지하수토양환경학회, 2000년 춘계학술발표회 전문집*, p. 116-119.
 환경부 (1998) 환경통계연감, 581p.
 Al-Shukry R., Serpaud B., Matejka G. and Caullet C. (1992) Sepeiciation des Metaux Lourds dans les Sediments d'un Cours d'Eau en aval d'un Rejet Industriel, *Environmental Technology*, v. 13, p. 129-140.
 Belzile N., Lecomte P. and Tessier A. (1989) Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extraction of Bottom Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 23, p 1015-1020.
 Bourg A. (1983) Modelisation du comportement des metaux traces a l'interface solide-liquide dans les systemes aquatiques. *Documents du B.R.G.M.*, n, 62, pp. 171.
 Davis J.A. (1984) Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.

- 48, p. 679-691.
- Disnar J.-R. (1981) Etude experimentale de la fixation de metaux par un materiau sedimentaire actuel d'origine algairre-II. Fixation 'in vitro' de UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ainsi que de VO_3^- , MoO_4^{2-} et GeO_3^{2-} , *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 45, p. 363-379.
- Disnar J.-R. and Trichet J. (1981) Etude experimentale de la fixation de metaux par un materiau sedimentaire actuel d'origine algairre-I. Isolement, purification et caracterisation de la matiere organique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 45, p. 353-362.
- Harrison R.M., Laxen, D.P. and Wilson S.J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soil. *Environ. Sci. Technol.*, v. 15, p. 1378-1383.
- Helz G.R. (1976) Trace element inventory for the northern Chesapeake Bay with emphasis on the influence of man. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, p. 527-538.
- Kemp A.L.W., Thomas R.L., Dell C.I. and Jaquet J.-M. (1976) Cultural Impact on the Geochemistry of sediment in Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, v. 33, p. 440-462.
- Kersten, M. and U. Forstner (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment. *Water Sci. Technol.*, v. 18, p. 121-130.
- Kheboian, C. and C.F. Bauer (1987) Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic sediment. *Anal. Chem.*, v. 59, p. 1417-1423.
- Kindler F.-M. and Sevin H.E. (1990) Heavy metals in sediment of Turkish river systems. Natural background and anthropogenic effects. In Broekaert J.A.C. (ed), *Metal Speciation in the Environment*, Springer-Verlag, p. 601-611.
- Lee P.K., and Touray J.C. (1997) Mise en solution de metaux lourds (Zn, Cd, Pb) par lessivage de sols et de sediments pollues en domaine autoroutier: approche experimentale, *Hydrogeologie*, p. 3-11.
- Lee P.K. and Touray J.C. (1998) Characteristics of polluted artificial soil localized on a motorway border and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd), *Water Research*. v. 32, no. 11, p. 3425-3435.
- Lee P.K., Baillif P., Touray J.C. and Ildefonse J.P. (1997a) Heavy Metal Contamination of Settling Particles in a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Sci. Total Environ.*, v. 201, p. 1-15.
- Lee P.K., Baillif P. and Touray J.C. (1997b) Geochemical behavior and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, v. 32, p. 142-152.
- Maiz L., Esnaola M.V. and Millan E. (1997) Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, v. 206, p. 107-115.
- Muller G. (1979) Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Verderungen seit. *Umschau*, v. 79, p. 778-783.
- Perin G., Fabris R., Manente S., Wagener A.R., Hamacher C. and Scotto S. (1997) A Five-Year Study on the Heavy-metal Pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and Evaluation of the Metal Bioavailability by means of Geochemical Speciation. *Wat. Res.*, v. 31, p. 3017-3028.
- Rapin F., Tessier A., Campell P.G.C. and Carignan R. (1986) Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in sediment by a Sequential Extraction Procedure. *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 836-840.
- Rule J.H. (1986) Assessment of Trace Element Geochemistry of Hampton Roads Harbor and Lower Chesapeake Bay Area sediment. *Environ. Geol. Water Sci.*, v. 8, p. 209-219.
- Ryssen R. V., Leermakers M. and Baeyens W. (1999) The mobilisation potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification. *Environmental Science & Policy*, v. 2, p. 75-86.
- Tessier A., Campell P.G.C. and Bisson M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-851.
- Tipping E., Hetherington N.B. and Hilton J. (1985) Artifacts in the Use of Selective Chemical Extraction To Determine Distributions of Metals between Oxides of Manganese and Iron. *Anal. Chem.*, v. 57, p. 1944-1946.