

PC10) 제주도 자연토양 중 중금속의 농도 분포

현성수*, 김세라, 현근탁, 송상택, 감상규¹, 이민규²

제주도 환경자원연구원, ¹제주대학교 토목환경공학전공,

²부경대학교 화학공학부

1. 서 론

제주도는 수차례의 용기작용과 신생대 제3기말부터 제4기초까지 화산폭발로 형성된 원추형의 화산도로서, 토양의 주 모암은 현무암이고, 일부 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되었으며, 이들 모암이 화산활동시 화산회, 화산사 등으로 분출되어 퇴적된 화산회토가 제주도 토양의 대부분을 차지하고 있으며(Shin과 Stoop, 1988), 제주도 토양의 정밀조사에 의하면(농업기술연구소, 1976), 제주도 토양은 4개 토양군과 63개 토양통으로 구분되며 약 80%가 전형적인 화산회토(Andisols)의 특성을 지니고 있다.

토양 중 중금속은 모암자체로부터 파생된 것으로 중금속의 배경농도를 나타내는 자연적인 지구화학적 유입원과 축분퇴비 등의 폐기물, 화학비료, compost, 오수슬러지 또는 대기오염물질의 강하 등의 인위적인 오염원 등 크게 2가지 유입원에 의해 분포하고 있다. 자연적인 유입원으로 화산회 토양은 자체적으로 중금속 농도가 높은 것으로 알려져 있으며, 제주도의 경우에도 토양오염측정망 운영결과 Ni 함량이 토양오염우려기준을 초과하는 사례가 나타나며 이에 대한 정밀조사에서 화산회 토양 내 자연함유량이 높기 때문인 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 제주도에 분포하고 있는 63개통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양을 채취하여 이들의 물리화학적 성질 및 중금속 농도를 살펴보고, 통계분석에 의한 중금속의 분포 및 중금속간의 상관성 및 중금속과 토양의 물리화학적 성질과의 상관성을 검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

제주도 자연토양 중의 중금속 농도 조사를 위해 제주도에 분포하고 있는 63개 토양통에 대해 토지이용도를 검토하여 2007년 6-7월 자연농도를 대표할 수 있는 토양을 대상으로 현장에서 확인 후 시료채취를 하였고, 채취한 시료는 폴리에틸렌봉지에 보관하여 실험실로 운반하여 풍건시킨 다음, 나무망치로 분쇄하여 눈금간격 0.15 mm의 표준체(100 mesh)로 체걸음 한 것을 분석용 시료로 하였다.

채취한 토양의 물리화학적 성질을 파악하기 위해 pH(H₂O), pH(NaF), 유기물 함량, 토양색을 측정하였으며, 토양 중 중금속 함량은 국내에서 중금속 토양오염물질로 지정되어 있는 As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn 등 8개 항목 외에 국외에서 지정되어 있는 Ag, Ba, Be, Co, Mo, Mn, Se, Sb, Sn, Tl, V 등 11개 항목을 포함하여 총 19개 항목에 대해서, 토

양 중 중금속의 전함량분석의 전처리 방법으로 적용되고 있는 HF 및 HNO₃와 마이크로웨이브 분해장치를 이용하는 US EPA Method 3052 방법을 사용하였으며, 중금속 분석은 Ba, Cr, Mn, Ni, Zn 에 대해서는 ICP-OES(optima 5300DV, PE)를, Ag, Be, Cd, Co, Mo, Cu, Pb, Sb, Sn, Tl, V 에 대해서는 ICP-MS(Elan DRC-e, PE)를, As 및 Se에 대해서는 ICP-OES Hydride(Vista-pro, Varian)기기를 수은(Hg)은 Hg analyzer(DMA-80, Milestone)를 이용해 분석하였다.

각 중금속 농도는 매우 넓은 분포값을 보이므로 측정된 값에 대해 산술평균, 기하평균, 10% 절사평균(TM 10), 20% 절사평균(TM 20), 중앙값(median), 표준편차(SD, standard deviation), 변동계수(CV, coefficient of variation)을 계산하여 제주도 토양에서 각 중금속의 분포 및 농도구배 등을 평가하였고, 또한 각 중금속 농도에 미치는 영향을 검토하기 위해 토양의 물리화학적 성질과 중금속간 그리고 중금속 사이의 간단한 상관분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 채취 토양의 물리화학적 특성

채취토양 전체 및 pH(NaF)로 분류된 화산회토 및 비화산회토의 pH(H₂O)의 범위(평균)은 각각 4.6~8.3(5.5), 4.6~7.6(5.4), 4.8~8.3(5.7)으로 큰 차이를 보이지 않았다. 미국 농무성 Soil Taxonomy Andepts의 화산회토의 분류기준으로 적용되고 있는 pH(NaF)(>9.4는 화산회토)는 전체 토양에서 7.5~11.7 범위(평균 10.0)에 있으며, 이를 적용하면 화산회토는 42개(9.4~11.7, 평균 10.9), 비화산회토는 21개(7.5~9.3, 평균 8.2)로 분류되었다.

유기물은 이의 함량이 높을수록 중금속의 흡착량이 많아지며, 따라서 중금속의 농도도 높게 나타난다. 본 연구에서 사용된 전체 토양의 유기물 함량은 1.6~17.6%(평균 8.1%), pH(NaF)로 분류한 화산회토 및 비화산회토의 유기물 함량은 각각 2.3~17.6%(평균 10.4%), 1.6~5.8%(평균 3.6%)로 화산회토의 경우에는 비슷한 값을 보였으나 비화산회토의 경우에는 약간 높은 값을 보였으며, 화산회토의 평균농도는 비화산회토에 비해 약 3배 높은 농도를 보임을 알 수 있다.

토양색은 'Munsell Color Chart'를 이용하여 토양색을 측정된 결과 흑색 29개, 농암회색 13개, 암갈색 11개, 농암회갈색 3개, 갈색 2개, 농암갈색, 농적갈색, 적흑색이 각각 1개를 나타내었으며, 2개 토양은 사질토로 토양과 모래가 혼합되어 있는 상태로 판정하기가 어려웠다. 대체적으로 유기물 함량이 높은 토양일수록 흑색, 농암회색을 띄었다.

3.2. 제주도 토양 중 중금속 농도

각 중금속은 토양 종류에 관계없이 넓은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었고, 산술평균값으로 본 연구에서 조사된 제주도 전체 토양 중 가장 높은 농도로 분포하고 있는 중금속은 Mn(730 mg/kg), Ba(493 mg/kg)이었고 Hg(0.146 mg/kg)과 Tl(0.096 mg/kg)은 가장 낮은 농도로 분포하고 있었으며, 산술평균값으로 중금속 사이에서는 Mn(730 mg/kg) > Ba(493 mg/kg) > V(87 mg/kg) > Cr(73 mg/kg), Zn(71 mg/kg) > Ni (52 mg/kg) >

Co(36 mg/kg) > Cu(20 mg/kg) > Pb(14 mg/kg) > Sb(9 mg/kg) > As(6.14 mg/kg) > Sn(1.15 mg/kg), Ag(1.12 mg/kg) > Mo(0.527 mg/kg), Se(0.529 mg/kg) > Be(0.345 mg/kg) > Cd(0.238 mg/kg) > Hg(0.146 mg/kg) > Tl(0.096 mg/kg)의 순이었다. 산술평균값으로 화산회토와 비화산회토 사이의 중금속 농도를 비교하면 Ba(1.6배), Cr(1.2배), Zn(1.2배), Ni(1.2배), Cu(1.2배), As(1.3배), Ag(1.4배), Se(1.6배), Hg(2.4배)은 화산회토에 높은 농도로, Mn(1.2배) 및 Tl(1.7배)은 비화산회토에 높은 농도로 그리고 V, Co, Pb, Sb, Sn, Mo, Be, Cd 등은 비슷한 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 본 연구결과를 일본 토양과 비교하여 보면, 대부분의 중금속에서 상이한 결과를 보임을 알 수 있는데, 이러한 결과는 비록 화산회토, 비화산회토라도 토양의 모암, 풍화작용, 화산활동의 시기 등에 따른 토양의 물리화학적 성질에 따른 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

본 연구에서 넓게 분포하고 있는 각 중금속에 대해 중앙값을 산술평균, 기하평균, 10% 절사평균(TM 10) 및 20% 절사평균(TM 20)과 비교하면, 대부분의 중금속이 산술평균, 절사평균보다 기하평균에 근접하는 것을 알 수 있는데, 이는 측정값이 양의 비대칭도를 나타내는 것을 의미한다. 변동계수(CV, Coefficient of Variation)는 표준편차를 평균값으로 나눈 값으로 전체 토양, 화산회토, 비화산회토에 대해 각각 0.299~0.940, 0.234~0.974, 0.319~1.018 범위였고, 각 중금속에 대한 변동계수를 보면 전체 토양에 대해 As > Tl > Sn > Mo, Ag > Se > Be, Ba > Cu, Ni > Hg > Cr, Co, Mn > Zn > Cd > Sb > V > Pb 순으로, 화산회토에 대해 Sn > Tl > Ag > As, Mo > Be > Ni > Cu, Ba > Se > Cr > Mn > Co, Hg > Zn > Cd, Sb > V > Pb 순으로, 비화산회토에 대해 Se, Mo > As > Ag > Tl > Sn > Ba, Cu > Ni > Be > Co > Hg > Cd, Pb > Mn > Zn, Sb > V > Cr 순으로 제주도 토양내 중금속의 공간적 농도구배가 큰 것으로 나타났다.

3.3. 중금속 농도의 토양통별에 따른 비교

각 중금속 농도를 제주도 토양통별로 비교하여 살펴 보면 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 중금속 평균 농도가 10 mg/kg 이상인 중금속에 대해 각 토양통별로 살펴 보면, 화산회토에서는 Mn의 경우, 김녕통에서 가장 높은 농도를(1,895 mg/kg), 감산통, 군산통, 노로통, 논고통, 신엄통, 송악통, 한림통에서는 400 mg/kg 미만으로 가장 낮았다. Ba의 경우, 논고통 및 송악통에서 가장 높은 농도를 보였으며(> 1,000 mg/kg), 구업통, 구좌통, 낙천통, 남원통, 노로통, 민악통, 온평통, 표선통에서는 100 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 분포하고 있었다. V의 경우, 구좌통에서 가장 높은 농도를 보였으며(183 mg/g), 감산통, 한경통, 한림통에서는 60 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Cr의 경우, V과 마찬가지로 구좌통에서 가장 높은 농도를 보였으며(181 mg/g), 논고통, 지산통에서는 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Zn의 경우, 아라통 및 조천통에서 가장 높은 농도를(>160 mg/kg), 낙천통, 대평통, 송악통, 표선통에서는 50 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Ni의 경우, 온평통에서 가장 높은 농도를 보였으며(167 mg/g), 대평통, 지산통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Co의 경우, 낙천통이 가장 높은 농도를 보였으며(71 mg/g), 감산통, 논고통, 대평통, 행원통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은

농도를 보였다. Cu의 경우, 조천통, 토평통에서 60 mg/kg 이상으로 가장 높은 농도를, 논고통, 대흘통, 온평통에서는 10 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Pb의 경우, 군산통, 토산통, 구엄통에서 20 mg/kg 이상으로 가장 높은 농도를, 감산통, 낙천통, 적악통에서 10 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다.

비화산회토에서는 Mn의 경우, 용수통에서 가장 높은 농도를(1,575 mg/kg), 오라통, 용당통에서 400 mg/kg 이하로 가장 낮았다. Ba의 경우, 중엄통에서 가장 높은 농도를 보였으며(729 mg/kg), 하원통, 해안통에서 50 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 분포하고 있었다. V의 경우, 산방통에서 가장 높은 농도를 보였으며(174 mg/g), 가파통, 사라통, 중엄통에서는 60 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Cr의 경우, 석토통에서 가장 높은 농도를 보였으며(108 mg/g), 산방통에서는 30 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Zn의 경우, 산방통에서 가장 높은 농도를(140 mg/kg), 무등통에서 27 mg/kg 으로 가장 낮은 농도를 보였다. Ni의 경우, 이호통, 하원통에서 가장 높은 농도를 보였으며(>120 mg/g), 용당통, 용수통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Co의 경우, 산방통이 가장 높은 농도를 보였으며(83 mg/g), 사라통, 오라통, 중엄통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Cu의 경우, 가파통에서 56 mg/kg으로 가장 높은 농도를, 대정통, 무등통, 용수통, 월평통, 이호통에서 10 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를, 기타 토양통에서는 10~30 mg/kg의 농도범위를 나타내었다. Pb의 경우, 강정통에서 39 mg/kg으로 가장 높은 농도를, 기타 토양통에서는 10~20 mg/kg으로 비슷한 농도를 나타내었다.

3.4. 제주도 토양과 외국 토양과의 중금속 농도 비교

본 연구에서 조사된 화산회토 및 비화산회토의 자연토양에 대해 측정된 중금속 농도를 보고된 외국 토양의 화산회토 또는 비화산회토 자연토양 중의 중금속 농도와 비교한 결과, 토양 중의 전처리 방법에 차이가 있지만 화산회토, 비화산회토의 자연토양일지라도 지역에 따라 중금속 종류에 따라 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 산술평균값으로 비교하면, 본 지역에서 채취한 화산회토의 경우, 그리스의 Susaki 지역의 토양과 비교하였을 때 As 0.3배, Cr 0.08배, Ni 0.06배, Pb 0.42배, Zn 0.79배, Co 0.69배, Mn 0.82배로 낮은 농도를 보였으나 Ba, V은 각각 4.5배, 1.92배로 높은 농도를 보였고, Cu는 비슷한 농도를 나타내었다. 노르웨이의 오슬로 지역의 토양과 비교하면, Cd 0.6배, Cu 0.7배, Hg 0.95배, Pb 0.24배, Zn 0.46배로 낮은 농도를 보였으나 As 1.2배, Cr은 2.5배, Ni 2배 높은 농도를 보임을 알 수 있다. 인도양의 Reunion 지역의 토양과 비교하면, Cu 0.36배, Cr 0.26배, Ni 0.27배, Zn 0.46배 낮은 농도를 보였으나 Hg은 비슷한 농도를 나타내었다. 뉴질랜드 오클랜드지역의 토양과 비교하면 이 지역의 평균농도가 제시되지 않아 명확히 알 수는 없지만 대체적으로 Cu, Pb, Zn, Be, Co은 낮은 농도를, Cr, Ba,는 높은 농도를, As, Cd, Sn은 비슷한 농도로 분포하고 있다고 사료된다.

본 조사지역의 비화산회토의 경우, 스페인의 Sant Climent 지역의 토양과 비교하였을 때 Cu는 0.6배, Pb 0.27배로 낮은 농도를 보였으나 Cr 1.5배, Ba 1.2배로 높은 농도를 나타내었고 Ni, Zn, V은 비슷한 농도를 보였다. 미국 캘리포니아 지역의 토양과 비교하면, Cd,

Cu 0.6배, Cr 0.54배, Hg 0.3배, Ni 0.82배, Pb 0.31배, Zn 0.43배, Ba 0.7배, Be 0.29배, Tl 0.23배, V 0.75배로 낮은 농도를, As 1.5배, Co 2.3배, Mn 1.3배, Mo 1.7배, Se 6.6배, Sb 15.3배로 높은 농도를, Ag, Sn은 비슷한 농도를 보였다.

본 연구결과로부터 각 지역의 토양의 특성에 따라 중금속 농도는 큰 차이를 보였으며, 이는 토양의 모암, 풍화작용, 화산활동의 시기 등의 차이 때문인 것으로 사료된다.

3.5. 토양의 물리화학적 성질과 중금속 및 중금속간의 상관성

본 연구에서 조사된 전체토양에 대해 이들 토양의 물리화학적 성질(pH(H₂O), pH(NaF), 유기물 함량)과 중금속간의 상관성을 검토한 결과, pH(H₂O)와 중금속간에는 Hg, Ni, Co, Se과 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보여주고 있다. 그러나 pH(H₂O)와 Ni, Co는 양의 상관성을, Hg, Se와는 음의 상관성을 보였다. 그리고 pH(H₂O)와 Mn은 유의수준 0.05 수준에서 유의한 양의 상관성을 보여주고 있다. pH(NaF)와 중금속간에는 Hg, Ba, Se, Tl과 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보여주고 있으며, Hg, Ba, Se와는 양의 상관성을 Tl과는 음의 상관성을 나타냈다. 유기물과 중금속간의 상관성은 Hg, Tl, Se 순으로 상관성이 높게 나타났으며, Hg, Tl과는 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보여주었고, Se는 유의수준 0.05 수준에서 유의한 값을 보였다. 그리고 Hg, Se는 양의 상관관계를 Tl과는 음의 상관관계를 보였다.

중금속사이의 상관성은 전체 토양에 대해서는 총 171개의 상관계수 중에서 유의수준 0.01 수준에서 상관관계를 갖는 것이 22개이고, 모두가 양의 상관관계를 보였다. Sb-V간의 상관계수(r)가 0.878로 가장 높게 나타내고 있으며, Mo-Sn(r=0.867), Co-V(r=0.654), Co-Sb(r=0.648), Be-Sn(r=0.546), Sn-Tl(r=0.528) 순으로 나타났고, 나머지 상관계수는 0.5 이하로 나타났다. 유의수준 0.05 수준에서 상관관계를 갖는 것이 11개였다. 이들 중 As-Ni(-0.264), Ni-Be(-0.283), Be-Mn(-0.286)이 음의 상관관계를 나타냈고, 나머지는 양의 상관관계를 나타내었다.

4. 결 론

제주도에 분포하고 있는 63개 토양통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양(자연 토양)을 채취하여 이들의 물리화학적 성질을 살펴보고, 중금속의 전함량 전처리방법으로 US EPA 3052법을 적용하여 국내외서 토양오염기준으로 적용하고 있는 19가지의 중금속 농도를 분석하였고, 토양의 물리화학적 성질과 중금속 및 중금속 사이의 상관성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 채취된 토양의 물리화학적 특성은 pH(H₂O)는 4.6~8.3의 범위로 평균 5.5을 보였으며, pH(NaF)는 7.5~11.7 범위(평균 10.0)에 있으며, pH(NaF)>9.4를 화산회토의 분류기준 적용하면 채취토양 중 화산회토는 42개, 비화산회토는 21개로 분류되었다. 유기물 함량은 전체 토양에서 1.6~17.6%(평균 8.1%), pH(NaF)로 분류한 화산회토 및 비화산회토의 유기물 함량은 각각 2.3~17.6%(평균 10.4%), 1.6~5.8%(평균 3.6%)이었다.

2) 본 연구에서 조사된 제주도 전체 토양 중 가장 높은 농도로 분포하고 있는 중금속은

Mn, Ba이었고 Hg과 Tl은 가장 낮은 농도로 분포하고 있었으며, 산술평균값으로 중금속 사이에서는 Mn(730 mg/kg) > Ba(493 mg/kg) > V(87 mg/kg) > Cr(73 mg/kg), Zn(71 mg/kg) > Ni (52 mg/kg) > Co(36 mg/kg) > Cu(20 mg/kg) > Pb(14 mg/kg) > Sb(9 mg/kg) > As(6.14 mg/kg) > Sn(1.15 mg/kg), Ag(1.12 mg/kg) > Mo(0.527 mg/kg), Se(0.529 mg/kg) > Be(0.345 mg/kg) > Cd(0.238 mg/kg) > Hg(0.146 mg/kg) > Tl(0.096 mg/kg)의 순이었다. 산술평균값으로 화산회토와 비화산회토 사이의 중금속 농도를 비교하면 Ba(1.6배), Cr(1.2배), Zn(1.2배), Ni(1.2배), Cu(1.2배), As(1.3배), Ag(1.4배), Se(1.6배), Hg(2.4배)은 화산회토에 높은 농도로, Mn(1.2배) 및 Tl(1.7배)은 비화산회토에 높은 농도로 그리고 V, Co, Pb, Sb, Sn, Mo, Be, Cd 등은 비슷한 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

3) 제주도 자연 화산회토 및 비화산회토 중의 중금속 농도는 외국의 토양과 비교하였을 때 각 지역의 토양의 특성에 따라 중금속 농도는 큰 차이를 보였으며, 이는 토양의 모암, 풍화작용, 화산활동의 시기 등의 차이 때문인 것으로 사료된다.

4) 제주도 토양 전체에 대해 토양의 물리화학적 특성과 중금속과의 상관성을 검토한 결과, pH(H₂O)와 중금속사이에서는 Hg, Ni, Co, Se, pH(NaF)와 중금속사이에서는 Hg, Ba, Se, Tl, 유기물과 중금속사이에서는 Hg, Tl 이 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보였으며, pH(H₂O)와 Mn, 유기물과 Se는 유의수준 0.05 수준에서 유의한 양의 상관성을 나타내었다. 중금속 사이의 상관성을 검토한 결과, 유의수준 0.01 수준에서 상관관계를 갖는 것이 22개이고, 모두가 양의 상관관계를 보였다. Sb-V간의 상관계수(r)가 0.878로 가장 높게 나타내고 있으며, Mo-Sn(r=0.867), Co-V(r=0.654), Co-Sb(r=0.648), Be-Sn(r=0.546), Sn-Tl(r=0.528) 순으로 나타났고, 나머지 상관계수는 0.5 이하로 나타났다. 유의수준 0.05 수준에서 상관관계를 갖는 것이 11개였으며, 이들 중 As-Ni(-0.264), Ni-Be(-0.283), Be-Mn(-0.286)이 음의 상관관계를 나타냈고, 나머지는 양의 상관관계를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 제주지역환경기술개발센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 농업기술연구소, 1976, 제주도 정밀토양도.
 Shin, J. S., Stoops, G., 1988, Composition and genesis of volcanic ash soils in Jeju Island 1. Physico-chemical and macro-micromorphological properties, J. Mineral. Soc. Korea, 1, 32-39.