

옥천대 흑색셰일 및 점판암 분포지역 암석-토양-농작물 시스템에서의 As 및 관련 원소들의 분산과 이동

이지민 · 전효택*

서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부

Migration and Enrichment of Arsenic in Rock-Soil-Crop Plant System in Areas Covered with Black Shale and Slates of Okchon Zone

Ji-Min Yi and Hyo-Taek Chon*

School of Civil, Urban & Geosystem Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

The Dukpyung and the Chubu areas were selected to investigate the migration and enrichment of arsenic and other toxic elements in soils and crop plants in areas covered with black shales. Rock and soil samples digested in 4-acid solution (HCl+HNO₃+HF+HClO₄) were analyzed for arsenic and other heavy metals by ICP-AES and ICP-MS, and plant samples by INAA. Mean concentration of As in Okchon black shale is higher than those of both world average values of shale and black shale. Especially high concentration of 23.2 mg/kg As is found in black shale from the Dukpyung area. Mean concentration of As is highly elevated in agricultural soils from the Dukpyung (28.2 mg/kg) and the Chubu areas (32.6 mg/kg). Arsenic is highly elevated in rice stalks and leaves from the Dukpyung (1.14 mg/kg) and the Chubu areas (1.35 mg/kg). The biological absorption coefficient (BAC) of As in plant species decreases in the order of rice leaves>corn leaves>red pepper>soybean leaves=sesame leaves>corn stalks>corn grains.

Key words : Okchon black shale, Rock-soil-crop plant system, Arsenic, biological absorption coefficient(BAC)

옥천대의 흑색셰일 및 점판암이 존재하는 덕평-추부 지역의 암석-토양-작물계에서의 As의 부화정도, 분산양상, 환경 지구화학적 관점에서 판단되는 잠재적 위해도의 평가를 위하여 암석, 토양 및 농작물시료를 채취하여 INAA, ICP-AES, ICP-MS를 이용하여 As를 포함한 잠재적 독성원소의 화학분석을 수행하였다. 암석분석의 결과 덕평 및 추부지역의 흑색셰일에서 As의 평균 함량은 각각 23 mg/kg, 57 mg/kg로 전 세계 셰일 및 흑색셰일의 평균값보다 부화된 값을 나타하였다. 이외에도 Ba, Cr, Mn, Mo, Ni, Se, U 및 V가 매우 부화된 양상을 보였다. 흑색셰일로부터 유래된 토양층의 As는 덕평지역의 밭토양은 28 mg/kg, 추부지역의 밭토양과 논토양은 33 mg/kg와 23 mg/kg로 농작물에 독성을 줄 수 있는 토양층의 잠재적 독성원소들의 최대 허용한계치(tolerable level) 보다도 부화된 값을 나타냈다. 토양시료들에 대한 As의 함량과 Mo, Se, U, Cu, Sb, Tl 간에는 비교적 좋은 양의 상관관계를 보였다. 흑색 셰일 기반암 지역의 토양에서 채배된 농작물 시료에 대한 화학분석 결과, 벼의 줄기와 잎에 As의 축적이 매우 커서 덕평과 추부지역에서 각각 1.14 mg/kg와 1.35 mg/kg의 함량을 보인다. 토양내의 원소 함량과 작물 내로의 흡수정도인 생물학적 흡수계수(BAC, biological absorption coefficient)의 산출결과, As는 벼줄기와 잎>옥수수 잎>고추>콩잎=갯잎>옥수수 줄기>옥수수 열매의 순으로 감소하였으며, As가 열매와 같은 cereal products보다 잎과 식물에 토양으로부터 더 많은 양이 농축된다는 것을 추론할 수 있다.

주요어 : 옥천대, 흑색셰일, 암석-토양-작물계, 비소, 생물학적 흡수계수(BAC)

*Corresponding author: chon@snu.ac.kr

1. 서 론

토양오염은 염기성암 또는 흑색셰일 등과 같이 기반암으로부터 유래되는 독성원소의 부화에 의한 자연적 원인과 광산활동, 산업화 및 도시화에 따른 인간의 활동에 의한 인위적 원인의 두 가지로 요약될 수 있다. 퇴적암 중 점토 광물질을 많이 포함하는 이질암은 환경지구화학적으로 중요한 미량원소들이 농집되어 있으며, 특히 흑색셰일은 지각의 평균 함량보다 잠재적 독성원소들이 수십에서 수백배까지 부화되어 있다. 특히, U, V, As, Se, Mo, Sn, Cu, Cd 등이 지구화학적으로 양호한 수반관계를 보이며 상대적으로 부화되어 있다(Turekian and Wedepohl, 1961). 우리나라 옥천대 내에 존재하는 해수 기원의 흑색셰일, 특히 유기물과 관련된 흑색셰일과 이들로부터 유래된 잔류토양과 이 토양에서 성장하는 식물에 이르는 독성 원소들의 부화와 분산형태에 대한 환경지구화학적 연구가 1990년대에 진행되어 왔다(전효택과 정명채, 1991; Kim and Thornton, 1993; Chon *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 1996; Kim and Chon, 1997; Lee *et al.*, 1998a, 1998b). 특히, 옥천대의 북부지역의 구룡산층, 남부지역의 창리층이 비교적 넓게 분포하고 있는 덕평, 추부지역은 과거 저품위 우라늄 탐사와 관련하여 채굴적이 노출되어 있어 잠재적 독성원소들의 자연적 부화와 함께

인위적인 광산활동에 의한 오염이 더 심화되어 있는 지역이다.

비소(As)는 독성물질과 발암성 물질로서 알려져 있으며, 최근에는 인도, 방글라데시 등의 동남아시아, 미국, 칠레, 아르헨티나 등지에서 식수로 사용되는 지하수내의 오염으로 인한 피부 및 기타 조직의 암의 풍토성 질환의 야기로 전 세계의 시선이 집중되기도 하였다(Burkel and Stoll, 1999; Cerbrian *et al.*, 1983; Dhar *et al.*, 1997; Karim, 2000; Koch *et al.*, 1999; Meranger and Sur'oramanian, 1984). 국내에서는 As에 의한 이러한 풍토성 질환에 대해 알려진 바는 없으나 공업활동, 채광 및 제련활동에 의한 국지적인 As의 오염에 대한 보고가 있으며, 최근에는 금은광산 주변지역에 대한 연구가 집중적으로 수행되고 있다(이찬희 등, 1999; 이철규 등, 2000; 박영석과 김진, 2000; 안주성, 2000).

이 연구에서는 잠재적 독성원소들이 다른 지질학적 물질에 비해 상대적으로 부화되어 있으며 이로 인한 동식물을 비롯한 인간 건강에 영향을 미칠 수 있는 옥천대 덕평, 추부 지역의 암석-토양-농작물 계에서의 As의 부화수준과 분산양상을 조사하며 각 매체 내에서의 As와 다른 잠재적 독성원소들과의 지구화학적 수반형태를 연구하고 이들이 주변환경에 미칠 수 있는 잠재적 독성 영향을 평가하고자 한다.

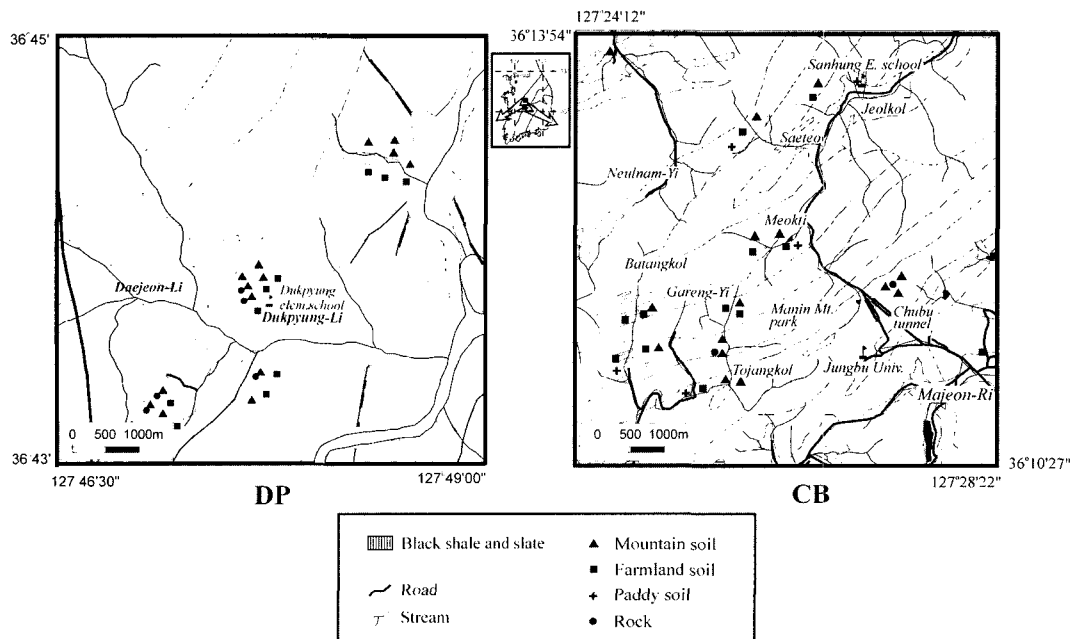


Fig. 1. Geologic map and sampling localities of in the Dukpyung (DP) and Chubu (CB) areas in the Okchon Zone. Lined parts indicate either the Guryongsan (DP) and Changri Formation (CB) which mainly consist of black shales and slates.

2. 연구지역의 지질개요

연구지역인 옥천대는 한반도 중부에 약 80 m의 폭으로 북동 해안에서 남동 해안까지 북동 방향의 주향으로 존재한다(Fig. 1). 옥천대의 북동부는 고생대 지층이 분포하고 중생대 지층은 좁게 나타나며 주로 석회암과 쇄설성 퇴적암으로 구성된다. 중앙부에서 남서부에는 소위 옥천계로 알려진 변성퇴적암류가 분포하며 흑색점판암, 천매암, 녹니석편암, 운모편암과 각섬암으로 구성되어 있어 북동부의 고생대층과 층서, 암상, 변성정도에 있어 큰 차이를 보인다(김옥준, 1982). 옥천대의 함우라늄 흑색셰일층은 충북 증원군 이류면 탄용리에서 충북 괴산군 청천면 덕평리, 보은군 화북면 용수리에 이르고 이곳에서 화강암괴 관입 구역을 지나 다시 충남 금산군 추부면 마전리 부근 추부터널, 복수면 목소리에 이르는 총 90 km에 걸쳐 분포한다(Lee, 1986). 옥천계에서 우라늄을 함유한 암층은 이질원변성 퇴적암이나 이질원암을 주구성암으로 하며 외견상 층서를 달리하는 지층이 여러개 발달되어 있어 이들의 지층면이 도폭에 따라 다르게 명명되고 있다.

연구대상 지역인 덕평지역과 추부지역의 함우라늄 흑색셰일층은 이대성(1974)의 옥천계 분류 중 중앙에 속하는 구룡산층의 암회색 천매암 또는 점판암 중에 협재되어 있으며, 덕평지역에서는 구룡산층, 추부지역

에서는 창리층으로 명명되고 있다. 덕평지역의 구룡산층 내 흑색 셰일 및 점판암에는 우라늄과 저품위 탄층이 배태되어 있어 이 층 내에 탄광이 위치하고 있고, 과거 우라늄 개발을 위한 갱도굴진 및 사면 절단을 한 채굴적이 존재한다. 추부지역의 창리층의 흑색점판암 내에는 2~30 cm의 석탄층이 협재하며 흑연질 또는 탄질 셰일을 수반한다. 또한, 우라늄을 함유하는 흑연질 저질탄이 발달되어 있고 변성도가 낮은 탄질의 점판암 중에 우라늄 광물이 배태되어 있기도 하다(이대성 등, 1986).

3. 시료채취 및 화학분석

암석시료는 주로 흑색셰일 및 점판암이 분포하는 덕평지역의 경우 구룡산층 지역에서 4개의 시료와 추부지역의 경우 창리층에 해당하는 지역에서 2개의 시료를 채취하였다(Fig. 1). 채취한 암석시료는 jaw crusher로 파쇄한 후 -200 mesh로 미분쇄하여 캐나다의 Actlabs(Activation Laboratories Ltd.)에서 4-acid (HCl+HNO₃+HF+HClO₄) digestion을 이용한 유도 결합플라즈마 분광분석기(ICP-AES), 유도 결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS), 중성자활성분석기(INAA)를 이용하여 As와 잠재적 독성원소들에 대한 화학분석을 실시하였다.

Table 1. Range and mean concentrations of trace elements in black shales from the study areas(unit in ppm).

Sample		As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo
Dukpyung (n=4) ^a	Range	10.8-28.2	86-20000	0.2-1.3	35-276	23-45	44-1948	1.7-20.1
	Mean	23.2	7596	0.6	124	34	558	11.4
Chubu (n=2)	Range	9.6-104	860-19000	0.8	137-237	17-453	151-180	6.1-595
	Mean	56.8	9930	0.8	187	234	165	300
Earth crust ^b		2	580	0.1	100	50	1000	2
Avg. shale ^c		13	580	-	90	45	850	3
Avg. Black Shale ^d		-	300	1	100	70	150	10
Sample		Ni	Pb	Se	Th	U	V	Zn
Dukpyung (n=4) ^a	Range	14-53	12-45	1.6-2.3	1.2-21.5	4.3-59.6	256-805	54-117
	Mean	7398	24	1.9	13.3	22.1	474	75
Chubu (n=2)	Range	5-172	28-52	1.5-33.9	9.7-24.5	6.8-589	185-2356	75-135
	Mean	88	40	18	17	298	1270	105
Earth crust ^b		75	150	0.075	10	2.5	150	80
Avg. shale ^c		68	140	0.6	11e	3.7	130	95
Avg. Black Shale ^d		50	-	-	-	-	150	<300

a : number of samples
 b : Rose et al.(1979)
 c : Turekian and Wedepohl(1961)
 d : Vine and Tourtelot(1970)
 e : Govett(1983)

토양시료는 흑색셰일 분포 지역에서 주로 채취하였으며, 토지이용과 위치에 따라 산토양과 밭·논 토양의 시료를 채취하였다(Fig. 1). 시료의 대표성을 높이기 위하여 심도 0~15 cm의 상부토양을 대상으로 15~20개의 부분시료를 합하여 하나의 완전시료로 취하였다. 채취한 토양시료는 자연건조 시킨 후 막자와 유발을 이용해 멍쳐진 부분을 분리시킨 다음 화학분석을 위하여 -80 mesh(<180 μ m) 입도로 체질하여 암석시료와 마찬가지로 캐나다의 Actlabs(Activation Laboratories Ltd.)에서 4-acid(HCl+HNO₃+HF+HClO₄) digestion

을 이용한 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-AES), 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS), 중성자활성분석기(INAA)를 이용하여 As와 잠재적 독성원소들에 대한 화학분석을 실시하였다.

작물시료는 흑색셰일 및 점판암을 기반암으로 하는 농경지 토양에서 주로 채취되었으며 채취한 작물의 종류는 옥수수, 벼, 고추, 콩잎, 깻잎 등으로 식물기관 내의 함량의 비교를 위하여 줄기, 잎, 열매를 구분하여 채취하였다. 시료의 대표성을 높이기 위해 10~20개의 부분시료를 합하여 하나의 완전시료로 만들었다. 채취

Table 2. Range and median concentrations of trace elements in various soils overlying black shale from the study areas(unit in mg/kg).

	Dukpyung		Chubu			Normal soil ^c
	Mountain (n=10) ^a	Farmland (n=7)	Mountain (n=14)	Farmland (n=9)	Paddy (n=4)	
As	39.8 (26.3-187) ^b	28 (11.5-52.7)	30.4 (5.8-123)	33 (16.3-114)	23 (11.1-39.2)	6
Ba	2950 (1200-10000)	1700 (730-3800)	875 (560-37000)	1000 (890-2500)	1040 (910-2400)	
Cd	0.7 (0.3-2.4)	0.5 (0.2-1.8)	0.3 (<0.1-5.7)	0.3 (0.2-1.8)	0.7 (0.3-1.7)	0.35
Co	21 (15-32)	24 (19-30)	25 (10-55)	21 (16-27)	21 (15-26)	30
Cr	142 (92-171)	139 (114-180)	113 (92-205)	107 (68-130)	114 (98-241)	
Cu	92 (59-238)	62 (59-74)	54 (33-320)	51 (33-63)	52 (49-55)	30
Mn	336 (180-756)	589 (339-1057)	799 (420-2136)	617 (407-1377)	528 (365-712)	550 ^d
Mo	35 (9.1-139)	12.7 (7.64-24)	5.3 (1.3-452)	3.9 (1.6-13.4)	4.3 (3.3-10)	1.2
Ni	73 (42-168)	61 (57-84)	56 (27-292)	53 (39.9-138.1)	57 (50-147)	30
Pb	49 (26-162)	27 (18-39)	30 (18-96)	30 (19-45)	31 (27-94)	35
Se	3.3 (1.7-10.2)	1.5 (0.7-3.5)	1.7 (1.3-9.0)	1.5 (0.5-2.4)	1.4 (1.1-2.1)	0.39 ^d
Th	20 (15.8-22.9)	17 (15.1-18.3)	18.7 (14.3-23.9)	17.2 (14.1-19)	16.6 (14.8-17.5)	9
U	33 (6-302)	14.3 (4.5-24.4)	6.5 (3.8-1160)	6.4 (4.3-21.3)	7.9 (5.7-18)	2
V	434 (234-2213)	251 (137-418)	174 (123-2407)	172 (125-373)	173 (140-307)	80 ^d
Zn	159 (95-353)	148 (115-217)	127 (74-120)	118 (85-267)	172 (112-272)	90

a : number of samples

b : range of elements concentrations

c : Bowen(1979)

d : Shacklette and Boerngen(1984)

된 작물시료는 3회 이상 증류수로 깨끗이 세척한 후 실내에서 자연건조 시킨 다음 식물용 분쇄기를 이용하여 미분쇄하여 분말시료로 제작하였다. 미분쇄한 건조 분말시료는 캐나다의 Actlabs(Activation Laboratories Ltd.)에서 중성자활성분석기(INAA)를 이용하여 As를 비롯한 잠재적 독성원소들에 대한 화학분석을 실시하였다.

4. 화학분석 결과 및 고찰

4.1. 암석 및 토양의 지구화학적 특성

덕평과 추부지역에서 채취한 암석의 As를 비롯한 잠재적 독성원소들의 평균함량과 그 범위를 Table 1에 나타내었다. 연구 대상 지역의 흑색세일과 점판암에서 As는 최고 28 mg/kg과 104 mg/kg을 나타내어 이들이 As의 오염원으로 작용하고 있음을 추론할 수 있다. 덕평과 추부의 흑색세일 및 점판암 내의 잠재적 독성원소인 Ba, Cr, Mo, Ni, Se, U와 V의 함량은 세일의 평균함량(Turekian and Wedepohl, 1961)과 흑색세일의 평균함량(Vine and Tourtelot, 1970)보다 높은 값을 보였다. 특히, 추부지역의 흑색세일과 점판암에서 더 높은 As의 부화(9.6~104 mg/kg)를 보였으며 그 외에도 U, Ba, Mo, V과 Zn의 미량원소 역시 덕평지역에 비해 높은 함량을 도시하였다. 그러나, 연구대상 지역의 암석의 Cd, Pb, Zn 등은 흑색세일의 평균 함량보다 다소 낮은 함량을 나타내었다.

Table 2에 나타난 덕평, 추부지역 흑색세일 분포지역에서의 농토양, 밭토양 및 산토양의 화학분석결과를 보면, As를 비롯한 Ba, Cu, Mo, Ni, Se, Th, U, V와 Zn이 부화된 것으로 나타났고, 그 중 As, Cr, Mo, V의 평균 함량값이 Kloke(1979)에 의해 제안된 토양 중 잠재적 독성원소들의 허용한계치(tolerable level) 보다 높게 나타나고 있다. 그러나, Cd와 Pb는 비오염 토양의 평균 함량(Bowen, 1979)과 비슷한 값을 Co와 Mn은 다소 낮은 값을 나타내었다. 특히, 흑색세일의 기반암에 의한 영향을 가장 잘 나타내는 산토양에서는 U를 비롯하여 As, Ba, Mo, Se와 V의 함량이 밭토양과 농토양에서 보다 부화되어 있으며 비오염 토양의 평균함량에 비해 10배 이상 높은 값을 보였다. As의 경우 산토양에서의 최대 함량은 덕평지역에서 187 mg/kg, 추부지역에서 123 mg/kg이었으며, 밭토양 중에서는 추부지역에서 더욱 부화되어 평균함량 33 mg/kg을 나타내는 반면에 덕평지역에서는 28 mg/kg을 나타내었다. 밭토양 시료 중 흑색 세일노두와 인접한 지역의 시료에서는 특

히 최대 114 mg/kg의 함량을 나타내어 경작지 토양 내의 As의 오염의 심화를 보여주었다. 따라서, As의 토양 중의 최대 허용한계치 20 mg/kg을 훨씬 초과하는 토양에서 경작되는 농작물은 섭취하는 동물 및 인간의 건강에 영향을 미칠 수 있을 것으로 추론된다. 또한, 추부지역 밭토양은 As의 함량은 농토양의 23 mg/kg에 비해 높은 값을 보였으나 Cr, Ni, Pb, Zn 원소들은 농토양에서 더욱 부화되어 있다. 토양내의 As는 Mo, Se, U, Cu, Sb 및 Th는 비교적 유의한 양의 상관관계를 보였으며, Ni, Pb, Th와 Zn과의 약한 상관성을 도시하였다(Fig. 2).

기반암에 의한 토양의 부화는 단일원소에 의한 오염 현상보다는 여러원소들이 복합적으로 부화될 가능성이 있으므로 각 토양시료에 대한 종합적인 부화 정도의 평가가 이루어져야 한다. 그러므로 다변수 자료를 단순화시키기 위한 한 방법으로써 각 시료의 자료를 결합해서 부화지수(Enrichment Index; E.I.)를 산출하였다. 부화지수란 옥천대 흑색세일 기반암 지역인 덕평, 추부지역에서 채취한 토양시료의 각 잠재적 독성원소의 함량을 토양내 독성원소들의 최대 허용한계치로 나누어 준 후 합한 값을 계산에 투입된 원소의 수로 나누어 준 값이다. 본 연구에서는 Kloke(1979)가 제시한 농작물에 독성을 줄 수 있는 토양중의 잠재적 독성원소들의 최대 허용한계치(tolerable level)를 이용하여 부화지수를 산출하였으며 계산에 투입한 원소는 As, Ba, Cd, V, Cu, Mo, Pb와 Zn으로 Ba는 허용한계치가 제시되어 있지 않아 오염된 토양에 대해 처리(clean-up)가 필요하다고 판단되는 네덜란드의 기준값(Porter *et al.*, 1995)을 이용하여 다음과 같이 부화지수를 산출하였다.

따라서, 부화지수가 1.0 이상으로 나타나는 지역은 부화지역으로, 1.0 이하로 나타나는 지역은 비부화지역으로 설정할 수 있다. 이렇게 산출된 부화지수를 Fig. 3에 도시하였다. 그 결과 덕평과 추부지역의 흑색세일 기반암 지역의 토양의 부화지수는 각각 0.7~11.6, 0.7~21.1의 범위를 나타내어 대부분이 1.0을 초과하는 값을 보였으나, 비교지역으로 설정하여 시료 채취한 석회암 기반암 지역은 0.5~0.8의 값을 나타내었다. 덕평 지역에서는 과거 우라늄 개발을 위해 갱도굴진 및 사면절단을 한 지역의 토양과 석탄광이 있는 중발 근처 토양에서 높은 부화지수를 산출하였으며, 추부지역에서는 추부터널 부근, 도장골, 목소리 지역으로 특히 과거 우라늄정밀탐사가 진행되었던 도장골 근처의 토양시료에서 21.1의 최대값을 나타내어 국지적으로 오염이 심

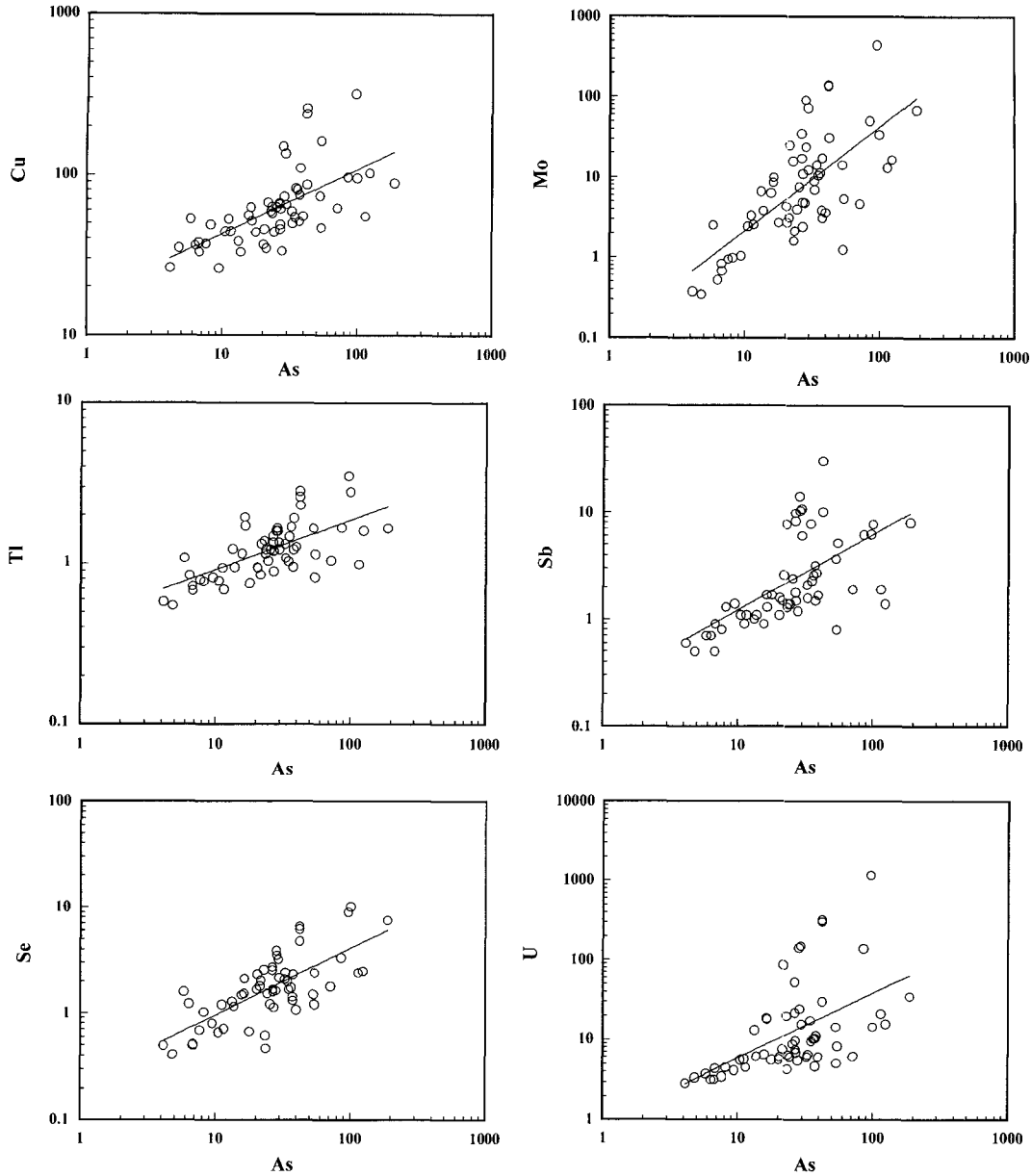


Fig. 2. Relationships between As and other elements in soils from the study areas.

화되어 있음을 보였다. 특히, 두 지역에 대한 선행연구 (Lee *et al.*, 1996)에서 산출한 비슷한 시료 채취지점에서의 토양에 대한 잠재적 독성원소들의 부화지수의 평균값인 덕평지역의 2.7과 추부지역의 1.8에 비해 각각 3.4와 2.1로 부화가 심화되었음을 추론할 수 있다.

4.2. 농작물의 지구화학적 특성

연구 대상지역인 덕평과 추부지역의 흑색세일 기반

암에서 유래한 토양에서 경작된 농작물내의 As와 잠재적 독성원소들의 평균함량과 범위를 Table 3에 나타내었다. 각 작물 내의 As의 평균함량은 벼 줄기(1.28 mg/kg) > 옥수수 잎 (0.35 mg/kg) > 콩잎 (0.19 mg/kg) > 깻잎 (0.17 mg/kg) > 옥수수 줄기(0.08 mg/kg) > 고추(0.04 mg/kg) = 옥수수 열매(0.04 mg/kg)의 순으로 감소하였다. 특히, As는 덕평 지역과 추부지역의 벼줄기에서 각각 1.14 mg/kg과 1.35 mg/kg로 축적되어 높은 평균 함량을

Table 3. Concentrations of As and BAC values of the crop plants from the study areas.

Location	Crop Plants	As concentration (unit in mg/kg dry weight)		BAC(mean)
		Range	Mean	
Dukpyung	Corn	Leaves(n=3) ^a	0.12-0.35	0.008
			0.23	
		Stalks(n=1)	0.08	0.002
	Rice	Leaves(n=6)	0.94-1.70	0.101
			1.14	
	Red pepper	Fruits(n=2)	0.02-0.06	0.010
		0.04		
Sesame	Leaves(n=2)	0.12-0.16	0.006	
		0.14		
Chubu	Corn	Leaves(n=3)	0.23-0.83	0.017
			0.47	
	Rice	Grains(n=3)	0.03-0.04	0.001
			0.04	
	Red pepper	Leaves(n=2)	1.2-1.5	0.060
			1.35	
	Soybean	Fruits(n=1)	0.04	0.001
			0.04	
	Sesame	Leaves(n=2)	0.14-0.23	0.006
			0.19	
	Leaves(n=1)	0.19	0.006	

a : number of samples

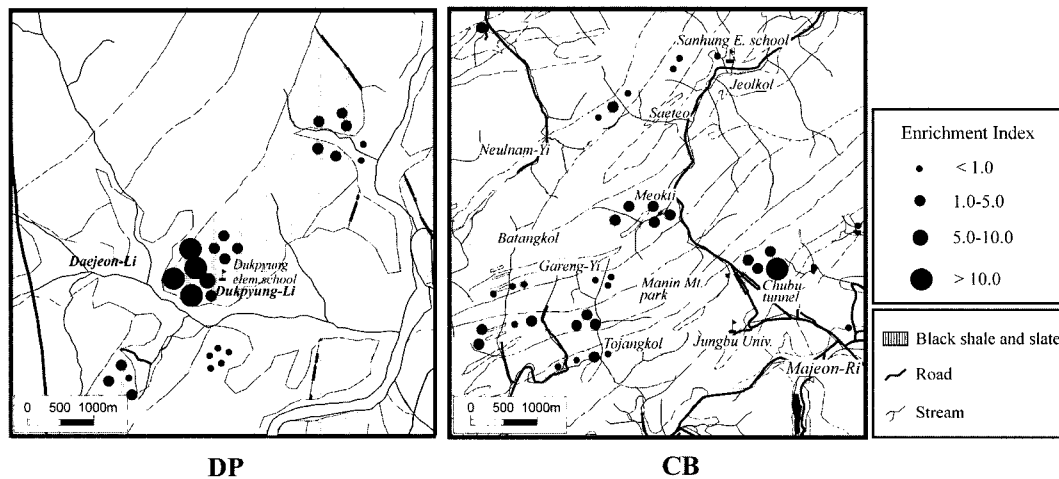


Fig. 3. Enrichment Index(P.I.) of arsenic and other environmental toxic elements in the Dukpyung (DP) and Chubu (CB) areas in The Okchon Zone. Lined parts indicate either the Guryongsan (DP) and Changri Formation (CB) which mainly consist of black shales and slates.

보여 Kabata-Pendias and Pendias(1984)에 의한 비오염 지역의 식물내의 함량범위인 1~1.7 mg/kg내에 포함되는 값으로 나타났다. 따라서, 아직 흑색셰일 기반암 지역인 덕평, 추부지역의 작물내에는 As의 축적은

심화되지 않을 것으로 생각할 수 있으나, 토양내의 함량이 높고 토양내의 As의 함량과 농작물 내의 함량 사이에 유의한 양의 상관관계를 도시하므로 향후 오염이 심화 될 수 있음을 추론할 수 있다(Fig. 4).

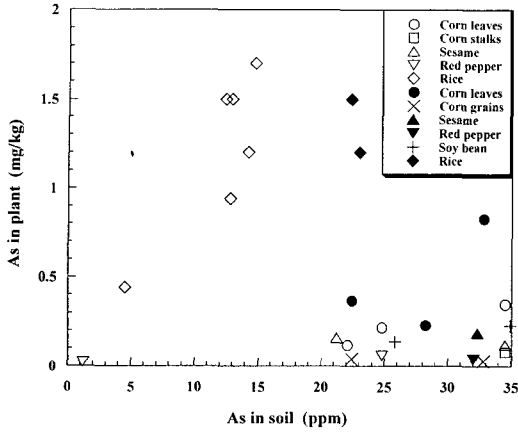


Fig. 4. Arsenic concentration in crop plants and soils from the study areas (crop plants from the Dukpyung area in open symbols and the Chubu area in closed symbols).

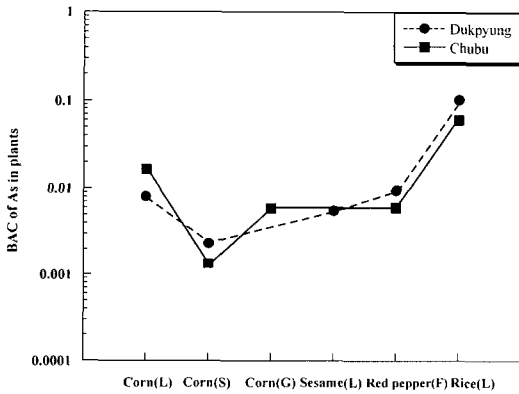


Fig. 5. The comparison of BAC in various crop plants from the study areas(L: leaves, S: stalks, G: grains and F: fruits).

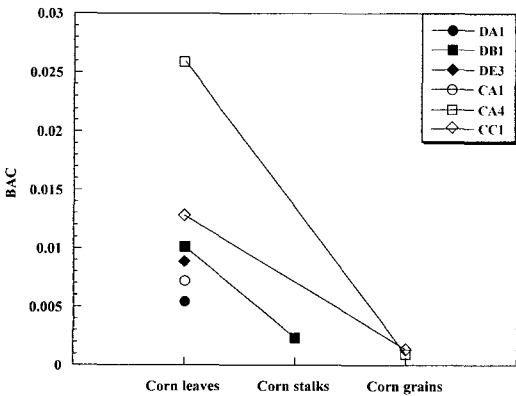


Fig. 6. Biological absorption coefficient(BAC=Cp/Cs) of corn leaves, stalks and grains from the study areas.

토양으로부터 식물이 필요한 원소를 흡수할 때는 토양의 성질과 식물의 종류에 따라 흡수되는 정도가 다

르다. 따라서 식물체내 원소의 흡수정도에 대한 기구를 이해해야 원소에 대한 식물의 농축효과를 효과적으로 해석할 수 있다. 토양의 원소 함량과 이동을 비교하는 방법 중에서 주로 사용되는 토양과 식물내의 원소의 함량비로 정의되는 생물학적 흡수계수인 BAC(Biological Absorption Coefficient)를 적용하면 Table 3과 같이 계산된다. 연구대상 지역에서 생산되는 농작물의 생물학적 흡수계수는 벼(0.081) > 옥수수(0.013) > 콩(0.006) = 갯(0.006) > 고추(0.055) > 옥수수 줄기(0.002) > 옥수수 열매(0.001)의 순으로 감소하는 경향성을 보였다(Fig. 5). 이는 토양으로부터 흡수한 As의 축적은 열매가 아니라 잎에 더 높은 수준으로 축적됨을 지시한다(Adriano, 1986). 동 식물 중에서의 식물 기관에 따른 As의 생물학적 흡수계수는 이를 더욱 명확히 하여 옥수수내의 As의 흡수계수가 잎 > 줄기 > 열매의 순으로 감소함을 보였다(Fig. 6).

5. 결론 및 제언

옥천대 내에 존재하는 해수 기원의 흑색세일, 특히 유기물과 관련된 흑색세일 중의 As 및 잠재적 독성원소들의 부화과 흑색세일 기반암으로부터 유래된 잔류 토양과 이 토양에서 성장하는 식물내의 독성 원소들의 부화 및 분산의 환경영향평가를 위해 덕평 및 추부 지역에 대한 암석, 토양, 식물 시료에 대한 화학분석 결과 요약은 다음과 같다.

(1) 덕평, 추부지역에서 채취된 암석시료들의 As를 비롯한 미량원소들(Ba, Co, Cu, Mo, Pb, U)의 함량은 세일의 평균 함량과 흑색세일의 평균함량보다 높은 값을 보였다. 덕평과 추부지역의 As의 평균함량은 각각 23 mg/kg, 57 mg/kg의 함량을 나타내었다.

(2) 연구대상 지역내의 흑색세일 기반암에서 유래한 토양의 As를 비롯한 주요한 미량원소들의 함량은 자연 토양(normal soil) 내의 함량에 비해 As, Ba, Mo, Th, U은 매우 높아 3~15배까지 부화된 양상을 보이며 Cr, Cu, La, Ni, Zn은 1~3배 정도의 높은 함량을 보였으며 특히 As, Cr, Mo, V의 평균함량은 토양내 허용한계치(tolerable level) 보다 높은 값을 보였다. As의 경우, 추부지역의 발토양은 덕평의 발토양 내의 28 mg/kg에 비해 33 mg/kg으로 더욱 부화되었으며 추부지역내에서는 발토양이 논토양보다 높은 값을 보였다. 토양내에서 As는 Mo, Se, U, Cu, Sb, Tl 간에는 비교적 좋은 양의 상관관계를 보였으며 Ni, Pb, Th, Zn과는 낮은 상관도를 나타내었다.

(3) 부화지수를 도출한 결과, 연구대상 지역의 흑색 셰일 기반암의 대부분의 토양은 1.0 이상으로 나타났으며, 산토양과 심부토양의 평균부화지수는 3.9로 밭토양과 논토양의 1.3보다 부화정도가 심한 것으로 나타났다. 또한 덕평지역이 평균부화지수가 3.4로 추부지역의 2.1에 비해 높은 값을 보였다.

(4) 흑색셰일 기반암 지역의 토양에서 채배된 농작물 시료에 대한 화학분석 결과, As의 함량은 벼(1.25 mg/kg) > 옥수수 잎(0.35 mg/kg) > 콩잎(0.19 mg/kg) > 깻잎(0.16 mg/kg) > 고추(0.04 mg/kg) > 옥수수 줄기(0.08 mg/kg) > 옥수수 열매(0.04 mg/kg)의 순으로 도시되었으며, 특히 벼의 줄기와 잎에 As의 축적이 매우 커서 덕평과 추부지역에서 각각 1.29 mg/kg와 1.35 mg/kg의 함량을 보인다.

(5) 토양내의 원소 함량과 농작물로의 흡수정도의 계수인 생물학적 흡수계수(BAC, biological absorption coefficient)의 산출결과, As는 벼줄기와 잎 > 옥수수 잎 > 고추 > 콩잎 = 깻잎 > 옥수수 줄기 > 옥수수 열매 의 순으로 감소하였으며, As가 열매와 같은 cereal products보다 잎과 식물에 토양으로부터 더 많은 양이 농축된다는 것을 추론할 수 있다.

사 사

본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단 기초과학연구 지원사업(KRF-2001-015-EP0010)의 학술 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

김옥준 (1982) 한국의 지질과 광물자원. 김옥준교수 정년 퇴임기념 논문집, 연세대학교 지질학과 동문회, p. 33-44
 박영석, 김진 (2000) 덕읍광산 선광광미와 주변토양의 중금속에 대한 수평, 수직적인 분산에 관한 연구. 자원환경지질, 33권, p. 91-100.
 안주성 (2000) 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법. 서울대학교 공학박사학위 논문, 171p.
 이대성 (1974) 옥천계 지질시대 결정을 위한 연구. 연세논총, 제11편, p. 229-332.
 이찬희, 이현구, 조예란 (1999) 공주제일광산 수계에 분포하는 지하수, 지표수, 토양 및 퇴적물의 환경지구화학적 특성과 중금속 오염. 자원환경지질, 32권, p. 611-631.
 이철규, 전효택, 정명채 (2000) 다덕광산주변 농경지의 비소 및 중금속 오염과 계절적 변화. 한국자원공학회지, 37권, p. 53-66.
 전효택, 정명채 (1991) 함우리늪 흑색셰일 분포지역에서의

유독성 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 25권, p. 245-260.
 Adriano, D.C. (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York, 533p.
 Bowen, H.J.M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London, 333p.
 Burkel, R.S. and Stoll, R.C. (1999) Naturally occurring arsenic in sandstone aquifer water supply wells of North eastern Wisconsin. Groundwater Monitoring and Remediation, v. 19, p. 114-121.
 Cebrian, M.E., Albores, A., Aguilar, M. and Blakely, E. (1983) Chronic arsenic poisoning in the North of Mexico. Human Toxicology, v. 2, p. 121-133.
 Chon, H.T., Cho, C.H., Kim, K.W. and Moon, H.S. (1996) The occurrence and dispersion of potentially toxic element in areas covered with black shales and slate in Koea. Applied Geochemistry, v. 11, p. 69-76.
 Dhar R.K., Biaswas, B.K. and Samanta, G. (1997) Groundwater arsenic calamity in Bangladsh. Current Science, v. 73, p. 48-59.
 Govett, G.J.S. (1983) Rock geochemistry in mineral exploration. Elsevier Scientific Publishing Company, 461p.
 Karim, M.M. (2000) Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. Water Research, v. 34, p. 304-310.
 Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, 315p.
 Kim, J.S., Chon, H.T. (1997) Enrichment and dispersion of the potentially toxic elements in areas underlain by black shales and slates in the Chubu area, Korea. Journal of Economic and Environmental Geology of Korea, v. 30, p. 89-103.
 Kim, K.W. and Thornton, I. (1993) Influence of Ordovician uraniferous black shales on the trace element composition of soils and food crops, Korea. Appl. Gepchem. Suppl. v. 2, p. 249-255.
 Kloke, A. (1979) Contents of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil. UN-ECE Symposium, Geneva.
 Koch, I., Feldman, J. Wang, L. Andrewes, P. Reimer, K.J. and Cullen, W.R. (1999) Arsenic in the Meager Creek Hot springs environment, British Columbia, Canada. The science of the Total Environments, v. 236, p. 101-117.
 Lee, D.S. (1986) Mineralogy of low-grade uranium ores in the black slate of the Ogcheon Group, Kora. J. Korean Inst. Min. Geol., v. 19, p. 133-146.
 Lee, J.S., Chon, H.T. and Kim, K.W. (1996) Dispersion and enrichment of potentially toxic Elements in th Chungjoo area covered with black shales in Korea, Econ, Environ, Geol., v. 29, 495-508.
 Lee, J.S., Chon, H.T. and Kim, K.W. (1998a) Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of Okchon Zone, Korea. Journal of Geochemical Exploration, v. 65, p. 61-78.
 Lee, J.S., Chon, H.T., Kim, J.S., Kim, K.W. and Moon, H.S. (1998b) Enrichment of potentially toxic elements in areas underlain by black shales and slates in Korea.

- Environ. Geochem. Health, v. 20, p. 135-147.
- Meranger, J.C. and Subramanian, K.S. (1984) Arsenic in Nova Scotian Groundwater. *The Science of the Total Environments*, v. 39, p. 49-55.
- Porter, E.L., Kent, R.A. Anderson, D.E. Keenleyside, K.A. Milne, D. Cureton, P. Smith, S.L. Drouillard, K.G. and MacDonald, D.D. (1995) Development of proposed Canadian environmental quality guidelines for cadmium, *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, p. 205-219
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in mineral exploration*. 2nd(ed.), Academic Press, 657p.
- Shacklette, H.T. and Boerngen, J.G. (1984) "Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States", USGS Prof. Paper, US Government Printing Office, Washington, 1270p.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, v. 72, p. 175-192.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits-a summary report. *Econ. Geology*, v. 65, p. 253-272.

2003년 7월 24일 원고접수, 2003년 8월 19일 게재승인.