

碩士學位論文

제주도 토양 중 중금속의 농도 및  
화학적 형태



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金世羅

2008年8月

碩士學位論文

제주도 토양 중 중금속의 농도 및  
화학적 형태



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金世羅

2008年8月

# 제주도 토양 중 중금속의 농도 및 화학적 형태

指導教授 甘 相 奎

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2008 年 8 月

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

環境工學專攻

金 世 羅

金世羅의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2008 年 8 月

審査委員長 李 容 斗 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 甘 相 奎 印

# 목 차

I. 서론 .....	1
II. 이론적 고찰 .....	4
1. 제주도의 토양 특성 .....	4
2. 토양 중 중금속 .....	6
1) 토양 중 중금속의 오염원 .....	6
2) 토양 중 중금속의 전처리방법 .....	7
3) 토양 중 중금속의 화학적 형태 .....	10
III. 재료 및 방법 .....	13
1. 시료채취 및 전처리 .....	13
2. 분석방법 .....	18
IV. 결과 및 고찰 .....	21
1. 채취 토양의 물리화학적 특성 .....	21
2. 제주도 토양 중 중금속의 농도 및 외국 토양과의 비교 .....	26
1) 제주도 토양 중 중금속의 농도 .....	26
2) 토양통별에 따른 중금속의 농도 .....	32
3) 제주도 토양과 외국 토양과의 중금속 농도 비교 .....	33
3. 토양 전처리방법에 따른 중금속 농도 비교 .....	37
4. 토양 특성과 중금속 및 중금속 사이의 상관성 .....	39
5. 중금속의 화학적 형태 .....	46
V. 결론 .....	51
VI. 참고문헌 .....	54
Appendix 1 .....	61

## List of Figures

Fig. 1. Soil map of Jeju Island .....	5
Fig. 2. Sampling sites by soil series in Jeju Island .....	14
Fig. 3. Comparison of heavy metal concentrations with pretreatment method for the soils used in this study .....	39
Fig. 4. Percentage contribution of heavy metals in extracted fractions of 26 natural soil series with distribution area of above 1% in soils of Jeju Island (■, exchangeable, ▨, bound to carbonate or specially adsorbed fraction, ▩, bound to Fe and Mn oxides fraction; ▪, bound to organic and sulfide, ▫, residual). .....	48

## List of Tables

Table 1. Comparison of pretreatment methods of heavy metals in soils among Korea and several foreign countries .....	9
Table 2. The methodology of a sequential chemical extraction scheme suggested by various researchers .....	12
Table 3. Area of soil series, and location and land use of sampling site at each soil series .....	15
Table 4. Physico-chemical properties of natural soil series collected in this study .....	23
Table 5. Concentrations of heavy metals in total natural soils of Jeju Island ..	29
Table 6. Concentrations of heavy metals in natural volcanic soils of Jeju Island .....	30
Table 7. Concentrations of heavy metals in natural non-volcanic soils of Jeju Island .....	31
Table 8. Comparison of heavy metal concentrations in natural soils in this study with those in foreign countries .....	35
Table 9. Comparison among pretreatment methods extracting heavy metals from soils and their conditions .....	38
Table 10. Correlation coefficient (r) of heavy metal concentrations with soil properties in natural total soils of Jeju Island .....	42
Table 11. Correlation coefficient (r) of heavy metal concentrations with soil properties in natural volcanic soils of Jeju Island .....	42
Table 12. Correlation coefficient (r) of heavy metal concentrations with soil properties in natural non-volcanic soils of Jeju Island .....	42
Table 13. Correlation coefficients (r) among heavy metals in total natural soils of Jeju Island .....	43
Table 14. Correlation coefficients (r) among heavy metals in volcanic soils of Jeju Island .....	44
Table 15. Correlation coefficients (r) among heavy metals in non-volcanic soils of Jeju Island .....	45

# Concentrations and Chemical Speciation of Heavy Metals in Soils of Jeju Island

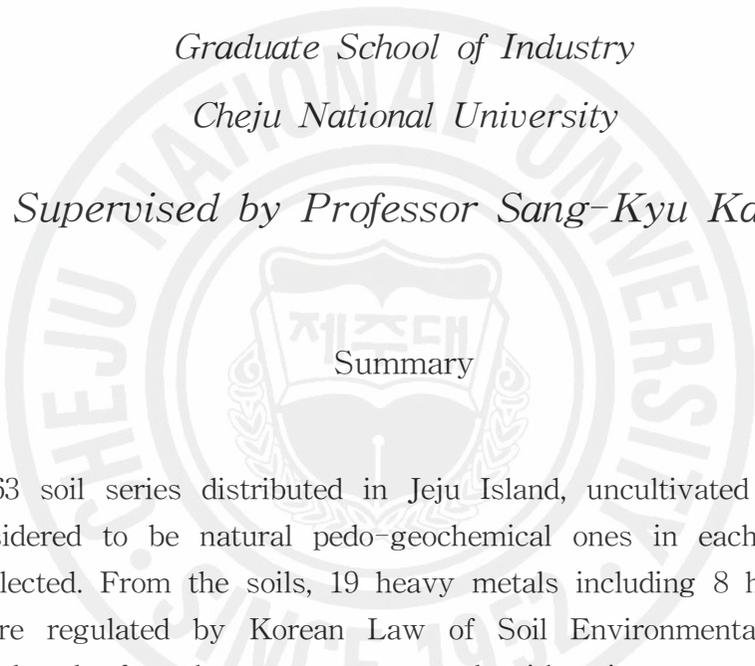
Se-Ra Kim

*Department of Construction and Environmental Engineering*

*Graduate School of Industry*

*Cheju National University*

*Supervised by Professor Sang-Kyu Kam*



## Summary

For 63 soil series distributed in Jeju Island, uncultivated soils which are considered to be natural pedo-geochemical ones in each soil series, were collected. From the soils, 19 heavy metals including 8 heavy metals which are regulated by Korean Law of Soil Environmental Protection, were analyzed after they were pretreated with microwave assisted acid (HF/HNO<sub>3</sub>) digestion (US EPA 3052 method). The pH(H<sub>2</sub>O), pH(NaF) and organic matter content in soils which are major parameters of their physico-chemical properties, were analyzed. From the results analyzed, the concentrations of heavy metals distributed in soils of Jeju Island, were examined and compared with those in foreign countries. In addition, the correlation between heavy metal

concentrations and the parameters of physico-chemical properties in soils and among the heavy metals in soils of Jeju Island as analyzed. The concentrations of heavy metals extracted with microwave assisted acid digestion used in this study were compared with those extracted with 0.1 N HCl and with those digested with an aqua regia proposed as the pretreatment methods by Korean Law of Soil Environmental Protection, in order to evaluate the extent of those extraction in soils. Moreover, the five-step chemical extraction procedure was carried out to fractionate heavy metal chemical forms in order to examine their retention in soils or their mobility in water. The results obtained in this study were summarized as follows:

1. The studied soils were acidic, with 89% of the total soils having a pH(H<sub>2</sub>O) of less than 6.0. The soil pH(NaF), which can be indicative of amorphous material (volcanic ash soil) (>9.4), were in the range of 7.5-11.7. and by classification of volcanic ash soils with the value, the soils of Jeju Island comprised of 42 volcanic ash soils and 21 non-volcanic ash soils. The organic matter content was in the range of 1.6-17.6% (mean 8.1%) in total soils, 2.3-17.6% (mean 10.4%) in volcanic ash soils and 1.6-5.8% (mean 3.6%) in non-volcanic ash soils. By the Munsell Color Chart, the soils of Jeju Island comprised of 29 black soils, 13 very dark grey soils, 11 dark brown soils, 3 very dark grayish brown soils, 2 brown soils, 1 very dark brown soil, 1 dark reddish brown soil, reddish black soil, etc.
2. In total natural soils used in this study, the heavy metals which were distributed in the highest concentrations and the lowest concentrations were Mn and Ba, Hg and Tl, respectively. The concentrations (mg/kg) of heavy metals decreased in the following sequences with arithmetic mean value: Mn(730)>

Ba(493)> V(87)> Cr(73), Zn(71)> Ni (52)> Co(36)> Cu(20)> Pb(14)> Sb(9)> As(6.14)> Sn(1.15), Ag(1.12)> Mo(0.527), Se(0.529)> Be(0.345)> Cd(0.238)> Hg(0.146)> Tl(0.096). Comparing them between volcanic and non-volcanic ash soils with arithmetic mean value, the concentrations of Ba, Cr, Zn, Ni, Cu, As, Ag, Se and Hg, were higher in the former with 1.6 times, 1.2 times, 1.2 times, 1.2 times, 1.3 times 1.4 times, 1.6 times, 2.4 times, respectively, those of Mn and Tl were higher in the latter with 1.2 times, 1.7 times, respectively, and those of V, Co, Pb, Sb, Sn, Mo, Be and Cd were similar in both soils.

3. The coefficients of variation(CV), indicating the higher the values are, the greater difference of their concentrations in spatial distribution is, were in the range of 0.299~0.940 in total soils, 0.234~0.974 in volcanic ash soils, 0.319~1.018 non-volcanic ash soils. The values among the heavy metals decreased in the order of As> Tl> Sn> Mo, Ag> Se> Be, Ba> Cu, Ni> Hg> Cr, Co, Mn> Zn> Cd> Sb> V> Pb in total soils, Sn> Tl> Ag> As, Mo> Be> Ni> Cu, Ba> Se> Cr> Mn> Co, Hg> Zn> Cd, Sb> V> Pb in volcanic ash soils, and Mo> As> Ag> Tl> Sn> Ba, Cu> Ni> Be> Co> Hg> Cd, Pb> Mn> Zn, Sb> V> Cr in non-volcanic ash soils.
4. When the concentrations of heavy metals in volcanic ash soils and non-volcanic ash soils were compared with those in foreign countries, they were highly different with soil properties, which is considered to be due to the difference in parent rock, weathering process, and the time of volcanic activity, etc.
5. The concentrations extracted with US EPA3052 method used in this study were higher with tens to thousands times and 1.2-2.2 times than those extracted with 0.1 N HCl and with aqua regia,

respectively.

6. It could be found that the correlations of pH(H<sub>2</sub>O) and heavy metals (Hg, Ni, Co, Se), pH(NaF) and heavy metals (Hg, Ba, Se, Tl), and organic matter content and heavy metals (Hg, Tl) were significant at the 0.05 level, and those of pH(H<sub>2</sub>O) and Mn, organic matter content and Se were significant at the 0.05 level. It could be found that from the correlation analysis among the heavy metal, there were 22 where there were significant at the 0.01 level and they showed positive correlation. The correlation coefficients were the highest in Sb-V(0.878), decreased in the order of 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). The other values were below 0.5. There were 11 where there were significant at the 0.05 level, the correlations of As-Ni(-0.264), Ni-Be(-0.283), Be-Mn(-0.286) were negative, and those of the others were positive.
7. With the results of five-step chemical extraction, the heavy metals (Mn, Zn, Ni, Co) were present in oxidizable, reducible and residual forms (>90%) in most cases in soils and so they were not easily extracted in natural system. Although the heavy metals (Cr, Cu, Pb) were present in reducible and residual forms with the values of above 80%, they were present in carbonate form with the values of 10%, indicating that they have the possibility to be extracted to natural system. Most of V was present in carbonate and residual forms, indicating that this metal was extracted to natural system easily and influxed into the vegetables and groundwater.

# I. 서 론

토양은 모암(parent rocks)의 풍화작용에 의해 만들어지며, 풍화와 풍화물의 운반 및 장구한 시간에 걸친 용탈과 집적 등의 토양생성작용을 받아서 많이 변질되기도 하지만 산(山)토양이나 곡간, 선상지 등 풍화물의 운반거리가 짧거나 잔적토인 경우에는 모암의 영향이 크게 반영되어 있다(농촌진흥청, 2003).

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 있다(엄 등, 1978; Shin과 Stoop, 1988). 화산회토는 모재인 화산회의 영향을 지배적으로 받는 간대성(間帶性) 토양으로서 그 형태나 성질에 있어서 일반토양과 비교하여 특이한 점이 많다(유와 송, 1984). 대부분의 화산회는 제주도 중앙의 한라산 분출에 의한 낙진에 기인하지만 360 여개의 소형 기생화산인 분석구(cinder cones)에 의한 화산회 낙진과 중첩되어 존재하기 때문에 그 기원을 밝히는 것은 매우 어렵다(안 등, 2006). 또한 화산의 폭발시기가 다르고 고도에 따른 기후와 식생의 변화가 커서 화산회에서 유래된 토양일지라도 토양 특성이 다양하게 나타나고 있다(송과 유, 1991).

제주도 토양의 정밀조사에 의하면(농업기술연구소, 1976; NAIST, 2000) 제주도 토양은 4개 토양군(토양색에 의한 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 암갈색 비화산회토, 갈색 산림토)과 63개 토양통으로 구분되며 약 80%가 전형적인 화산회토(Andisols)의 특성을 지니고 있다. 이들 토양은 입도와 구조, 조직 등의 특이성 때문에 다량의 염기가 용탈됨에 따라 산성이 강해지고 탈규산작용이 진행되어 비정질 점토광물인 알로판(allophane)이 형성되며, 이 알로판이 토양 pH의 변화에 따라 Al이 유리되어 활성화되는 성질(반토성)이 강하므로 Al 형태가  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$  등으로 존재하여 타 점토광물에 비해 음이온의 흡착력이 커서 인산고정력이 강하고, 유기물의 함량은 높으나 유기물과의 결합이 강하여 난분해성의 유기물이 집적되어 토색은 농암갈색 또는 흑색의 암색을 띠며, 양이온 치환용량은 높으나 침투성이 과다하여 염

기 용탈이 쉬운 특성을 지니고 있다. 물리적 특성으로는 가볍고 영성하며 토성은 양토 내지 미사질 양토이며 토심은 매우 불균일하여 20~150 cm 정도지만 토양공극률이 70~80%이어서 투수성과 통기성은 양호하다. 또한 친수성과 보수력이 커서 유효수분 보유력이 일반 토양에 비해 2~3배 크다(농업기술연구소, 1976; 유와 송, 1984).

토양 중 중금속은 미량으로 존재 시 식물의 생육에 유익하게 작용하나 과잉으로 토양 중에 존재하면 식물의 생육을 저해할 뿐 아니라 식물연쇄에 의해 인축에 영향을 미치고(Gil 등, 2004) 미생물의 활성을 저해시키며 토양이 지니고 있는 다양한 기능을 저해시키는 요인이 된다. 토양 중의 중금속은 모암자체로부터 파생된 것으로 중금속의 배경농도를 나타내는 자연적인 지구화학적 유입원(Baize와 Sterckeman, 2001)와 축분퇴비 등의 폐기물(Xue 등, 2003), 화학비료(Gray 등, 1999), compost(Pinamonti 등, 1997), 오수슬러지(Cornu 등, 2001) 또는 대기오염물질의 강하(Hernandez 등, 2003) 등의 인위적인 오염원 등 크게 2가지 유입원에 의해 분포하고 있다. 자연적인 유입원으로 화산회 토양은 자체적으로 중금속 농도가 높은 것으로 알려져 있다. 일본(Takeda 등, 2004), 미국 하와이(Burt 등, 2003), 프랑스의 La Reunion(Doelsch 등, 2006a, 2006b) 등지의 화산회 토양에서 Cu, Cr, Ni, Zn 등의 중금속 함량이 일반 토양에 비해 부화된 것으로 나타나고 있으며, 제주도의 경우에도 토양오염측정망 운영 결과 Ni 함량이 토양오염우려기준을 초과하는 사례가 나타나며 이에 대한 정밀조사에서 화산회 토양 내 자연함유량이 높기 때문인 것으로 보고되었다(환경부, 2006a, 2006b). 이와 같이 현무암질 용암 또는 화산회를 모재로 하는 토양에서는 지구화학적 수반관계가 있는 Cr, Ni, Zn 등의 중금속 함량이 높을 것으로 예상되며 이에 대한 면밀한 조사가 필요하다고 판단된다.

토양 중의 중금속 농도는 이의 전처리 방법에 따라 큰 차이를 보이는데, 국내 및 일본 등에서 일부 중금속에 적용되고 있는 0.1 N 또는 1 N HCl을 이용한 산가용법은 전함량 전처리법으로 대부분의 국가에서 제시되고 있으며 많은 연구자에 의해 수행되고 있는 왕수 분해법(ISO/CD 11466) (Tume 등, 2006), HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF의 혼합산 분해법(ISO 14869-1) (Kelepertsis 등, 2001; Takeda 등, 2004; Doelsch 등, 2006) 또는 HF-HNO<sub>3</sub> 혼합산과 마이크로파를 이용한 분해법(US EPA 3052) (Adamo 등, 2003)에 비해 매우 낮은 농도로 조사되어(Oh 등, 2001), 어떤 지역의 토양 중금속 농도를 타 지역과 비교 또는 토양오염기준을 설정하기 위해서는 많은 국가 또는 연구

자에 의해 수행되고 있는 적절한 전함량 전처리 방법이 요구된다.

토양 중의 중금속 축적은 유기물, 무기물 구성성분의 다양성에 따른 토양의 성질에 의해 크게 영향을 받는다(Alloway, 1995). 특히 제주도 토양과 같이 비정질의 알루미늄 노실리케이트와 유기물-미네랄 화합물이 풍부한 화산회 토양은 중금속에 대해 높은 결합능을 가지고 있다(Tanneberg 등, 2001). 즉, 화산회 토양은 가수산화물(hydrous oxides) 및 산소수산화물(oxyhydroxides) 표면의 특이 흡착과 유기물 착체에 의해 중금속을 보유할 수 있고(Denaix 등, 1999), 이와 같이 토양 중에 강하게 결합된 중금속은 용탈이 어려워 식물에 흡수되기 어렵다(Tanneberg 등, 2001).

토양 중의 중금속 오염에 의한 위해성은 일반적으로 중금속 총농도에 의해 평가하고 있으나 중금속은 다양한 형태로 결합하고 있고, 이들의 화학적 형태는 생물학적 이용률, 잠재적 독성, 토양단면에서 이동성 등에 의해 표현되는 중금속 거동에 크게 영향을 미친다(Alloway, 1995). 따라서 토양 중의 중금속 오염에 의한 평가는 중금속 농도와 함께 토양 중의 결합형태(화학적 형태)를 함께 검토하는 것이 필요하다. 토양 중의 중금속의 화학적 형태는 추출시약의 비선택성(non-selectivity), 용탈 후 재흡착 등을 포함한 문제점을 가지고 있지만 연속추출법(sequential extraction techniques)이 실제적으로 오염된 토양에서 정량적인 중금속의 화학적 형태를 평가하는데 이용되고 있으며(Ure와 Davidson, 2002), 연속추출법도 많은 연구자에 의해 다양한 방법이 제시되고 있지만 보편적으로 5단계 연속추출법이 금속과 토양과의 화학적 형태를 파악하는데 적용되고 있다.

제주도 토양은 상기에 언급한 바와 같이 대부분 토양은 화산회토이고 자연적인 지구화학적 유입원에 의해 일부 중금속의 농도가 높은 것으로 사료되나 이에 대한 체계적인 연구가 수행되지 않았다. 본 연구의 목적은 제주도의 토양, 특히 자연토양 중의 중금속의 농도를 살펴보기 위해 제주도에 분포하고 있는 63개통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양을 채취하여 이들의 농도를 살펴보고, 본 연구에 적용된 토양 중 중금속 전처리방법과 국내 토양환경보전법의 전처리방법에 따른 중금속 농도 비교·검토, 분포하고 있는 중금속간의 상관성 및 중금속과 토양의 물리화학적 성질과의 상관성, 그리고 연속추출법을 통한 제주도 토양 중의 각 중금속의 화학적 형태를 검토하여 용탈가능성을 평가하는 것이다.

## 2. 이론적 고찰

### 1. 제주도의 토양 특성

제주도에서 토양조사는 농촌진흥청이 1962년 전국토양 개략조사의 일환으로 시작되었다. 이 조사는 정밀토양조사를 위한 기초 자료를 얻기 위해 개략 조사사업을 시작한 것이며, 1969년도에 중산간지역 일부와 서귀포시를 대상으로 진행되었다. 본격적인 정밀토양조사는 1974년에 시작되어 해발 400m 이하의 토양을 대상으로 조사하였고, 1975년도에 해발 700m 이상인 산악지를 대상으로 정밀토양조사를 실시하였다. 이 조사에서 제주도 토양을 63개 토양통, 71개 토양구, 169개 토양상으로 분류하였다. 그 후 농촌진흥청 농업과학기술원이 추가 조사를 통해 부분적으로 토양통의 추가와 기존 토양에 대한 해설이 조금씩 수정되고 있다(현, 2006).

제주에 주로 분포하고 있는 주요암석은 현무암 및 조면암 이고 그 외 안산암이 약간 분포되어 있다. 일부 한경면 고산리, 대정읍 사계리, 서귀포 및 성산읍 성산리에 퇴적암인 사질응회암질 역암(sandy tuff Conglomerate)이 약간 분포되어 있다. 따라서 제주도 대부분의 토양은 화산회토로 분류되고 있다.

제주도 토양은 토색에 따라 Fig. 1과 같이 크게 4개의 토양군으로 분류된다. 암갈색 비화산회토는 북부와 서북부의 일주도로변에, 산악지 화산회토인 갈색토는 한라산을 중심으로 분포되어 있다. 흑색화산회토는 동부지역에, 농암갈색 화산회토는 남부의 일주도로변과 중산간 지역에 분포되어 있다(농진청, 1976). 암갈색토를 비화산회토라고 하며, 나머지 3개의 토양군을 화산회토로 분류한다(송, 1989). 4개의 토양군으로 나누고는 있지만, 실제로는 이웃해 있는 토양 사이에도 성질이 아주 다른 경우가 많다. 제주도에 분포되어 있는 토양들은 전세계의 토양이 모두 집합해 있다고 할 수 있을 만큼 토양군 사이의 성질의 차이가 매우 크다(현과 오 등, 1994).

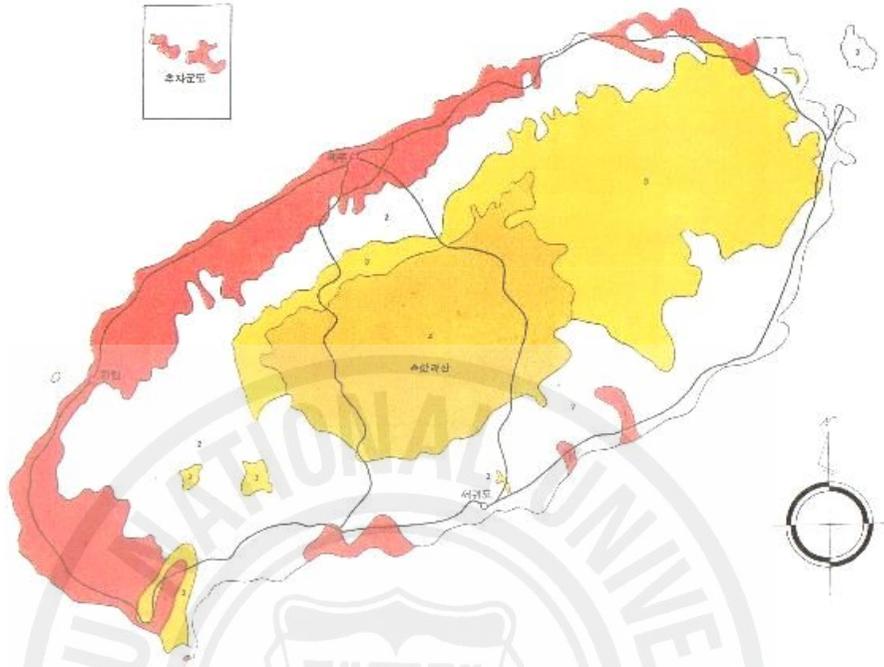


Fig. 1. Soil map of Jeju Island.

화산회토양에서는 유기물함량이 매우 높거나 크기별 분리가 잘 안되어 토성을 정확하게 구분하기조차 어려운 것이 많다. 이는 알루미늄이나 철이 토양유기물과 강하게 결합되어 분해가 잘 안되면서 마치 토양알갱이처럼 행동하기 때문이므로, 국제적으로도 화산회토양은 토성을 표시하지 않고 철·알루미늄 함량, 용적밀도, 인산흡착계수 등으로 구분하고 있다.

철·알루미늄-유기물 복합체나 구조가 영성한 알로판 점토광물이 많아서 그만큼 일반토양에 비하여 공극이 훨씬 높기 때문에 화산회토양에서는 수분이 보유되거나 이동되는 모습이 일반적인 토양과 많이 다르게 된다. 화산회토양이 수분을 보유할 수 있는 능력은 일반토양에 비하여 크며, 이는 유기물함량이 커질수록 커지나 유기물함량이 너무 많을 경우에는 오히려 줄어드는 모습을 보이고 있다.

점토의 종류에는 여러 가지가 있으나 육지는 일반적으로 고령토라고 불리는 단단한 형태의 점토가 많은데 화산회토양에서는 알로판, 할로사이트 등 약간 성긴 형태

의 점토들이 많이 있어 식물의 양분이 되는 인산을 강하게 흡착하는 등 토양 성질이 매우 다르다.

한편 화산회토양 지역에는 무기물인 점토와 다른 유기물 복합체(알루미늄, 철)가 많이 분포하고 있다. 이것은 크기가 매우 작고, 화산분출물이 풍화되어 녹아나온 알루미늄, 철 등이 유기물과 단단하게 결합하여 복합체를 형성하고 있어 미생물이 잘 분해하지 못하게 되고 마치 토양(점토)처럼 토양특성을 좌우하고 있다. 따라서 화산회토양은 유기물 함량이 높은 것이 많으며 이러한 복합체는 육지토양에는 거의 없고 제주남부, 동부나 한라산의 표토에 많이 분포하고 있다(문, 2007).

## 2. 토양 중 중금속

### 1) 토양 중 중금속의 오염원

토양 중 중금속은 미량으로 존재 시 식물의 생육에 유익하게 작용하나 과잉으로 토양 중에 존재하면 식물의 생육을 저해할 뿐 아니라 식물연쇄에 의해 인축에 영향을 미치고 미생물의 활성을 저해시키며 토양이 지니고 있는 다양한 기능을 저해시키는 요인이 된다.

토양 중의 중금속의 오염원으로는 모암자체로부터 파생된 것으로 중금속의 배경농도를 나타내는 자연적인 지구화학적 유입원(Baize와 Sterckeman, 2001; hamon 등, 2004; Horckmans 등, 2005)과 광재(鑛滓) 또는 제련소의 먼지 등 폐기물의 토양에 직접적인 침전, 축분퇴비 등의 폐기물(Xue 등, 2003), 화학비료(Gray 등, 1999), compost(Pinamonti 등, 1997), 오수슬러지(Cornu 등, 2001) 또는 대기오염물질의 강하(Hernandez 등, 2003) 등의 인위적인 오염원 등 크게 2가지 유입원에 의해 분포하고 있다. 자연적인 유입원으로 화산회 토양은 자체적으로 중금속 농도가 높은 것으로 알려져 있다. 일본(Takeda 등, 2004), 미국 하와이(Burt 등, 2003), 프랑스의 La Reunion(Doelsch 등, 2006a, 2006b) 등지의 화산회 토양에서 Cu, Cr, Ni, Zn 등의 중금속 함량이 일반 토양에 비해 부화된 것으로 나타나고 있다. 이와 같이 화산회를 모재로 하는 토양에서는 지구화학적 수반관계가 있는 Cr, Ni, Zn 등의 중금속 함량이

높을 것으로 예상되며 이에 대한 면밀한 조사가 필요하다고 판단된다.

## 2) 토양 중 중금속의 전처리방법

토양 중 중금속의 농도 측정의 중요성에도 불구하고, 과거에 많은 연구자들에 의해 발표된 기존 측정 자료를 동일한 기준에서 비교하는 데는 많은 어려움이 따른다.

현재 우리나라의 토양 중 중금속 전처리 방법은 산가용성 시험법을 적용하고 있는데 2002년 토양환경보전법이 개정되면서 Zn과 Ni이 기준에 추가되었다. 이때 Zn과 Ni의 전처리방법은 전함량 시험법(왕수)을 적용하게 되어 현재 우리나라의 토양환경보전법상 토양전처리 방법은 산가용성시험과 전함량시험법이 병행하게 되었다. 산가용법은 토양 입자표면에 존재하고 있는 중금속에 산을 가하여 용출시켜 이때의 농도를 측정하는 것을 말한다. 이러한 산가용법은 2차광물인 산화광물과 유기물에 흡착된 중금속을 대부분 분리해 내지 못하며 Carbonate등과 같이  $[H^+]$ 을 소모하는 물질이 있을 때는 pH가 증가해 실제 산농도가 0.1N이 유지되지 않아 용출되는 중금속 양이 줄어들 수 있다. 반면 외국의 경우는 전함량 시험법을 사용하고 있는데, 이것은 토양 입자에 존재하고 있는 모든 오염물질을 추출하여 분석하는 방법이다. 그래서 전함량 시험법은 산가용성법에 비해서 오염물질의 농도가 높게 나타난다(Oh 등, 2001). 이처럼 외국의 배경농도 및 기준과 비교하기 위해서는 토양오염물질을 분석하는 방법간의 상관관계를 알아야 한다.

현재 우리나라에서 사용하고 있는 오염물질의 산가용법은 그 효용성에 대한 장단점이 있다. 예를 들면 0.1 N 또는 1 N 염산을 이용한 오염물질의 용출방법은 농산물 생산에 주요 관점을 두고 있는 경우에는 그 오염물질이 식물에 흡수가능한 양을 강조하는 관점에서 효용성이 있다. 그러나 다음과 같은 문제점이 있다. 첫째, 중금속 등의 용출방법이 외국과 상이함에 따라 외국과 인체위해성 등에 근거한 토양질 기준을 직접 비교할 수 없다는 문제점이 있다. 둘째, 산가용에 의한 중금속 용출법은 중금속의 황화물 형태를 충분히 용출하지 못하며 장기적인 환경조건 변화에 따른 토양내 중금속 함량을 일관성 있게 추출하지 못하고 있다는 문제점이 있다(Ahn과 Kim, 2003).

Table 1은 우리나라 및 외국의 토양 중 중금속의 전처리 방법을 비교한 것이다. 일본은 토지의 용도나 지역에 따라 용출시험법에 의한 기준과 전함량을 참고하고 있다.

농경지에 사용하는 용출법은 우리나라 현행의 0.1N 또는 1.0N 염산용출법과 동일하나, 비농경지의 경우 일본공업규격(JIS)에 따른 물용출법과 산분해법을 사용하고 있다. 단, 지정구역에 한해서는 물용출법(용출기준적용)과 염산용출법(함유기준적용)을 사용하고 있다.

미국은 토양을 산분해법(EPA method 3050A)이나 산과 마이크로파를 이용한 분해법(EPA method 3051, 3050)으로 전처리한 후 분석성분의 종류 및 함량에 따라 중금속 성분들을 flame AAS, GFAAS, ICP-OES 및 ICP-MS 법 등으로 분석하고 있다. 미국의 토양분석법은 산류를 이용한 강산 분해법으로 대부분 대기압 하에서 직접 분해한다. 한편 산과 마이크로파를 이용한 분해법은 산분해법에 비해 소량의 시료를 질산과 함께 가압 하에서 초단파를 이용하여 신속하게 분해시킬 수 있으므로 휘발성 금속성분을 포함하는 시료의 분해에 적합하며 여러 개의 시료를 동시에 분해시킬 수 있는 장점을 가지고 있어 최근에 많이 활용되고 있다(김 등, 2004).

독일 및 네델란드는 강산분해법을 채택하고 있으며, 독일표준방법 DIN 38414인 왕수추출법을 사용하고 있으며, 현재 ISO(국제표준규격)과 KS(한국공업규격)에서 동일한 방법을 적용하고 있다. 이 방법은 슬러지나 토양의 중금속 성분의 함량에 가까운 분석방법으로 사용되고 있으며 현재 우리나라 토양오염공정시험방법 중 Zn, Ni 시험에 적용되고 있다(윤 등, 1998).

같은 오염물질이지만 분석방법의 차이로 인해 나오는 결과는 상당한 차이를 보이고 있다. 국제기구에서도 중금속의 분석방법을 단일화하여 운영하는 상황에서 우리나라도 이에 맞춰 동일한 분석방법을 준수한다면 국제적 관계에 있어서 여러 국가와의 토양오염 현황의 분석 및 평가가 체계적으로 이루어 질 것이고, 우리나라에서도 이들의 결과를 토대로 한 충분한 자료수집과 제도발전에 관여할 것이다(김, 1999).

Table 1. Comparison of pretreatment methods of heavy metals in soils among Korea and several foreign countries

Country	Pretreatment method								
	Cu	Cd	Pb	As	Zn	Ni	Hg	Cr <sup>+6</sup>	
Japan	Extraction with HCl (0.1-1.0 N)	Extraction with water (pH 5.8-6.3) containing 0.1 N-HCl			-	-	Extraction with water (pH 5.8-6.3) containing 0.1 N-HCl (Hg) or 0.005 mol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Cr <sup>6+</sup> )		
USA (Federal Government, Massachusetts, New Jersey, Maryland, Texas, California)	Digestion with a mixture of HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> or Microwave assisted acid digestion					Digestion with aqua regia or a mixture of HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Alkali digestion (NaOH+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (SW846 method 3060)	
Netherland	Digestion with aqua regia			HNO <sub>3</sub> digestion, followed by HCl digestion	Digestion with aqua regia		-	Digestion with aqua regia (total Cr)	
United Kingdom	-	Digestion with aqua regia and HF (for the residues which are not digested with aqua regia)			-	-	Digestion with a mixture of HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , and KMnO <sub>4</sub>		Digestion with aqua regia and HF (for the residues which are not digested with aqua regia)
Germany	Digestion with NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (farmland, land for edible vegetables, grassland)	Digestion with aqua regia /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (farmland, land for edible vegetables, grassland)		Digestion with aqua regia	Digestion with NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (farmland, land for edible vegetables, grassland)		igestion with aqua regia	Digestion with aqua regia /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (farmland, land for edible vegetables, grassland)	
Denmark	Digestion with 50% HNO <sub>3</sub>								
Australia	Digestion with aqua regia/HNO <sub>3</sub> /microwave assisted acid digestion				Digestion with aqua regia/a mixture of HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /microwave assisted acid digestion		Digestion with aqua regia/a mixture of HNO <sub>3</sub> and HCl		Digestion with aqua regia/a mixture of HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /microwave assisted acid digestion

<Table 1 continued>

Country	Pretreatment method							
	Cu	Cd	Pb	As	Zn	Ni	Hg	Cr <sup>6+</sup>
Sweden	Digestion with aqua regia							
Canada	Digestion with a mixture of HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> or Microwave assisted acid digestion							
Korea	Extraction with 0.1 N HCl		Extract-ion with 1 N HCl		Digestion with aqua regia		Digestion with HNO <sub>3</sub> , followed urea and KMnO <sub>4</sub>	Extraction with 0.1 N HCl
ISO	Digestion with aqua regia							

### 3) 토양 중 중금속의 화학적 형태

토양 중 중금속을 식물이 흡수하는 메카니즘을 이해하기 위해서는 식물의 금속흡수에 영향을 주는 인자들 즉 토양인자(토양의 금속함량, pH, 유기물함량, 양이온교환능력 및 토양의 조직 등)와 식물인자(식물의 종류, 부분, 연령 등) 그리고 기온, 강수량과 같은 기후인자들에 대한 정확한 이해가 필요하다. 일반적으로 식물내의 금속함량을 결정하는 가장 중요한 요소는 토양내의 금속 함량이지만(Alloway 등, 1990) 토양내의 금속 함량이 매우 높은 오염지역에서 자라고 있는 식물 내에서도 환경조건에 따라 금속의 함량이 비교적 낮을 수도 있다. 예를 들면, 영국에서 비교적 광산활동이 활발했던 Shipham 지역의 경우, 토양 내에서는 높은 Cd(134~365 mg/kg)과 Pb(2,780~4,980 mg/kg)을 함유하지만, 식물내의 함량들은 식물의 종류에 따라 차이는 있지만 0.8 mg/kg 이하의 Cd과 1.3 mg/kg 이하의 Pb 함량으로 비슷한 토양내의 중금속함량을 갖는 다른 오염지역에 비해 식물내의 원소함량은 매우 낮다. 이는 토양의 pH가 높고(7.5~7.8), 토양내의 금속들이 철·망간 산화물이나 유기물과 결합되어 있어 토양으로부터 식물이 금속을 흡수하기가 어렵기 때문이다(Alloway 등, 1988).

그러므로 그동안 많은 학자들은 토양내의 함량 중에서 식물이 흡수 가능한 정도를 고찰하기 위하여 DTPA(diethylene triamine pentaacetic acid), EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid), TEA(triethanolamine), NH<sub>4</sub>OAc(ammonium acetate) 등과

같은 다양한 추출용매를 이용하였다(Korcak과 Fanning, 1978; Miles와 Parker, 1979; Haq 등, 1983; Browne 등 1984; Liang 등 1991). 그러나 이러한 연구방법은 단일원소에 대한 토양과 식물의 관계를 이해하는 데는 유용하지만 다양한 원소에 적합한 추출방법은 아니다. 그러므로 토양내의 금속의 존재형태를 알아내기 위하여 여러 학자들이 연속추출법의 이용을 제안한 바 있다. 이러한 연속추출법을 통해 토양으로부터 식물이 흡수할 수 있는 금속의 함량을 예측하고, 금속이 토양에서 식물로 이동되는 경로를 추적하여 장기적인 오염원의 처리에 유용한 정보를 얻고자 하였다(정, 1994).

물론 단계별 추출법이 갖고 있는 한계 즉 시료처리가 어렵다, 많은 시간이 소요된다, 각 단계에서 중복되어 추출되거나 금속의 재분포가 일어날 수 있다, 분석기기의 정확도, 정밀도 및 작동범위 등 따위의 영향을 받는다. 각 단계의 추출용액이 모든 원소에 적합하지 못한 단점들이 있지만, 이 방법을 통하여 토양과 식물의 관계를 효과적으로 규명할 수 있기 때문에 그동안 많은 연구 및 방법들이 소개되었다(정, 1994).

Table 2는 연속추출방법들 중에서 비교적 많이 사용되고 있는 몇 가지 방법을 간략하게 정리한 것이다. 이들 방법 중에서 Tessier 등(1979)의 방법이 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 하상퇴적물(Hickey and Kittrick, 1984)의 연속추출뿐만 아니라 광산폐석(Clevenger, 1990), 도로변의 먼지와 토양(Karrison 등, 1981) 등에도 적용되었다. Tessier 등(1979)이 제안한 연속추출방법은 교환성 형태(Exchangeable), 탄산염 형태(Bound to carbonate or specially adsorbed fraction), 환원성 형태(Bound to Fe and Mn oxides fraction), 산화성 형태(Bound to organic and sulfide), 잔류성 형태(Residual)의 5단계로 추출하는 방법이다.

물론 이 방법 역시 몇 가지 문제점이 제시되었다. 즉 각 단계의 추출용매가 다른 단계에 영향을 줄 수 있다는 점, 예를 들면 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 85°C로 가열하여 유기물과 결합된 금속을 추출할 때, 점토광물이 파괴되거나 망간 산화물이 추출될 수도 있다. 그리고 한 단계에서 추출된 금속이 각 단계에서 완전히 제거되지 않으면 시간이 지나면서 토양 내에 존재하는 금속들의 재분포가 일어날 수 있다(Kim 과 Fergusson, 1991). 그러나 현재까지 발표된 방법 중에서는 가장 적합한 방법으로 많은 연구자들이 이를 기초로 하여 수정 발전시키고 있다.

Table 2. The methodology of a sequential chemical extraction scheme suggested by various researchers

Fractions	Chemical extractants	Ref.
Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH=7)	Shuman (1979)
Organic	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Hydrous Fe oxides	0.2 M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH=3)+0.2M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Residuals	1M HNO <sub>3</sub>	
Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH=7)or 1M NaOAc(pH=8.2)	Tessier et al, (1979)
Carbonates	1 M NaOAc(pH=5)	
Fe-Mn oxides	0.3 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0.175 M Na-citrate + 0.025 M H-citrate or 0.04M NH <sub>2</sub> OH · HCl in 25% HOAc	
Organics	0.02 M HNO <sub>3</sub> +30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2)+3.2 M NH <sub>2</sub> OAc in 20% HNO <sub>3</sub>	
Residuals	HF+HClO <sub>4</sub>	
Water soluble	directly measured after centrifuging & filtering	Khalid et al. (1981)
Exchangeable	1M NaOAc adjusted to sediment suspension pH	
Reducible	0.15 M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0.25 M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
DTPA-extractable	0.05 M DTPA+0.2 M NaOAc(pH=7)	
Insoluble Organic	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +1 M NaOAc(pH=2.5)	
Easily/freely; exchangeable	1 M NH <sub>4</sub> OAc+0.5 M MgOAc(pH=7)	Baddri & Aston (1983)
Oxidisable organic	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +1 M NH <sub>4</sub> OAc(pH=3.5)	
Acid-reducible	0.25 M NH <sub>2</sub> OH · HCl(pH=2) in HNO <sub>3</sub>	
Residuals	HNO <sub>3</sub> +HF+HClO <sub>4</sub>	
Water soluble	H <sub>2</sub> O	Miller et al., (1983)
Exchangeable	1 M KNO <sub>3</sub>	
Organic bound	1 M Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
Carbonate/noncrystalline	0.1 M EDTA	
Fe occluded	0.1 M NH <sub>2</sub> OH · HCl+0.01 M HNO <sub>3</sub>	
Mn oxide occluded		
Crystalline	0.27 M Na-citrate+0.1M NaHCO <sub>3</sub> +0.25M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Fe occluded		
Sulphides	1 M HNO <sub>3</sub>	
Residuals	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Exchangeable	1 M NH <sub>4</sub> OAc(pH=7)	Gibson & Farmer (1986)
Carbonates	1 M NaOAc(pH=5)	
Easily reducible	0.1 M NH <sub>2</sub> OH · HCl+0.01 M HNO <sub>3</sub>	
Moderately reducible	1 M NH <sub>2</sub> OH · HCl+25% HOAc	
Organics	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +0.02 M HNO <sub>3</sub>	
Residuals	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Exchangeable	1 M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pH=7)	Domingues & Silva (1990)
Organics	0.7 M NaOCl(pH=8.5)	
Mn oxide	0.1 M NH <sub>2</sub> OH · HCl(pH=2)	
Amorphous Fe oxides	0.2 M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O+0.2 M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH=3)	
Crystalline Fe oxides	0.1 M ascorbic acid	

### Ⅲ. 재료 및 방법

#### 1. 시료채취 및 전처리

제주도 자연토양 중의 중금속 농도 조사를 위해 토양통과 토지이용도를 검토하여 2007년 6-7월 자연농도를 대표할 수 있는 토양을 대상으로 현장에서 확인 후 시료채취를 하였다. 그러나 일부 토양통은 거의 모든 지역이 경작지 등으로 이용되고 있어 경작지내의 개간하지 않은 곳에서 시료채취를 하였다. Fig. 2는 시료채취 지점을 보여주고 있다.

시료채취는 GPS(GARMIN, GPSmap 60CSx)로 시료채취 지점을 확인하고, 중간지점과 약 5m 거리로 동서남북 각 방향에서 시료를 채취하여 총 5개의 부시료를 하나의 혼합시료로 하는 방법을 이용하였다. 시료는 표면의 잡초, 유기물 등의 이물질을 제거하고 15 cm 내외의 지표층을 대상으로 시료채취를 하였다. 시료채취는 간단한 작업이지만 수직으로나 수평적으로 균일하지 않으므로 채취한 시료가 대상지역의 토양을 대표할 수 있는 지점을 충분히 고려하여 채취하였다. 채취한 시료는 폴리에틸렌봉지에 보관하여 실험실로 운반하여 전처리를 실시하였다.

Table 3는 토양통 별 면적분포 및 시료채취 지점의 GPS로 측정한 위·경도, 고도 및 현황을 나타내고 있다. 실험실로 운반된 토양시료는 스테인레스제 바트(vat)위에 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘되게 헤쳐 놓고 풍건시킨 다음, 나무망치로 분쇄하여 눈금간격 0.15 mm의 표준체(100 mesh)로 체걸음 한 것을 분석용 시료로 하였다.

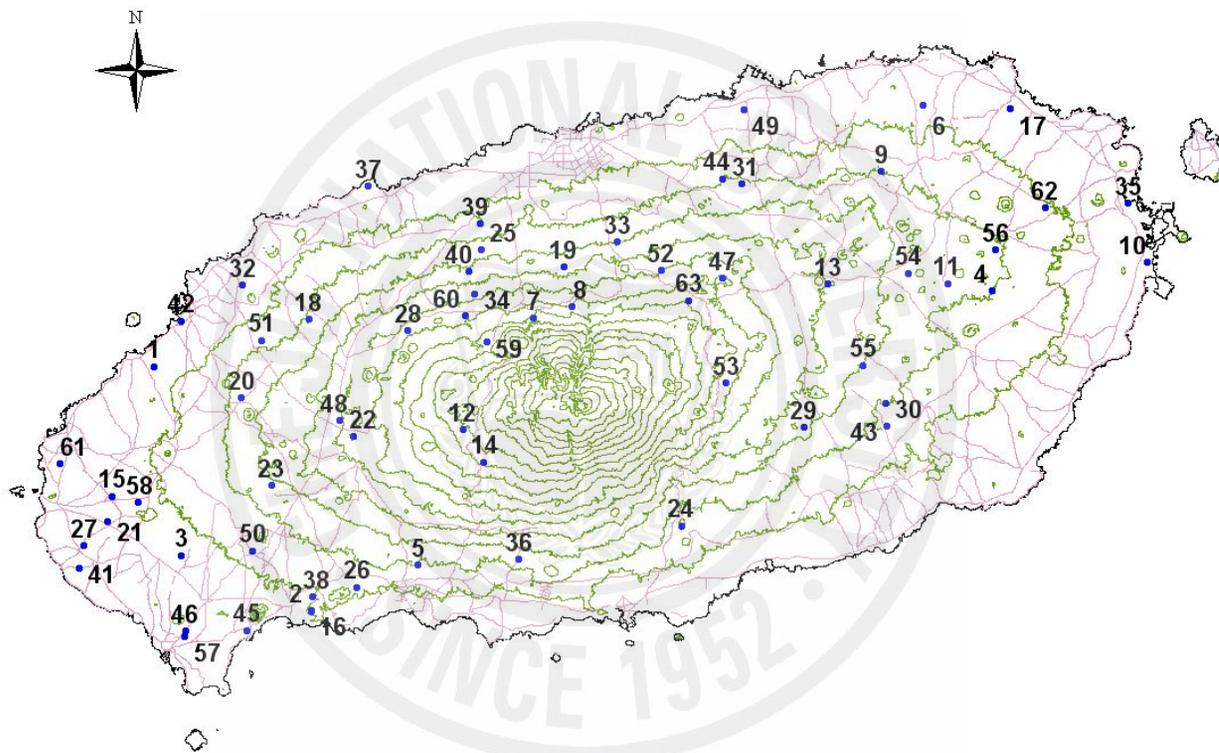


Fig. 2. Sampling sites by soil series in Jeju Island.

Table 3. Area of soil series, and location and land use of sampling site at each soil series

Symbol	Soil series	Area		Sampling site			Land use
		(m <sup>2</sup> )	(%)	Longitude	Latitude	Altitude (m)	
1	Gapa series	13,746,338	0.75	126.14.30.22	33.22.51.04	22	shrubbery
2	Gamsan series	9,096,637	0.49	126.21.05.26	33.14.26.32	200	shrubbery
3	Gangjeong series	9,013,767	0.49	126.15.54.1	33.16.16.1	59	hybrid land of weed and shrubbery
4	Gyora series	13,132,440	0.71	126.48.53.0	33.25.27.6	191	grassland
5	Gueom series	32,171,890	1.75	126.25.34.8	33.16.06.2	174	shrubbery beside roads
6	Gujwa series	136,421,125	7.42	126.46.08.4	33.31.46.5	91	grassland and shrubbery
7	Gunsan series	16,950,731	0.92	126.24.35.7	33.24.35.7	770	forest
8	Geumag series	7,255,814	0.39	126.31.28.7	33.25.11.0	569	forest
9	Gimyeong series	51,312,125	2.79	126.46.08.4	33.31.46.5	166	pasture
10	Nagcheon series	847,224	0.05	126.55.16.4	33.26.22.6	10	hybrid land of weed and shrubbery
11	Namweon series	30,965,923	1.68	126.46.44.1	33.25.46.8	238	plantation beside pasture
12	Noro series	63,739,666	3.47	126.20.46.0	33.21.53.0	986	forest
13	Nogsan series	19,678,837	1.07	126.42.34.7	33.25.53.1	373	plantation
14	Nongo series	20,168,297	1.10	126.27.57.1	33.19.05.2	771	shrubbery
15	Daejeong series	3,231,242	0.18	126.12.59.0	33.18.14.2	76	pine tree among the fields
16	Daepyeong series						forest
17	Daeheul series	91,018,355	4.95	126.49.45.1	33.31.42.5	35	pine tree among the fields
18	Donggui series	15,274,121	0.83	126.20.29.4	33.24.42.8	159	forest
19	Donghong series	6,428	0.00	126.31.24.1	33.26.13.4	403	hybrid land of weed and shrubbery
20	Mudeung series	26,896,317	1.46	126.18.11.8	33.21.43.5	223	eulalia and grassland
21	Mureung series	15,803,263	0.86	126.12.49.8	33.17.21.5	55	hybrid land of weed and shrubbery

&lt;Table 3 continued&gt;

Symbol	Soil series	Area		Sampling site			Land use
		(m <sup>2</sup> )	(%)	Longitude	Latitude	Altitude (m)	
22	Miag series	48,921,050	2.66	126.22.50.1	33.20.30.5	565	plantation near oreum climbing way
23	Minag series	2,665,132	0.15	126.19.27.3	33.18.42.0	264	pasture
24	Byeongag series	17,192,604	0.94	126.36.00.9	33.17.39.8	279	forest at the top of oreum
25	Sara series	-	0.00	126.28.04.8	33.26.46.5	300	hybrid land of weed and shrubbery
26	Sanbang series	6,226,052	0.34	126.22.55.9	33.15.18.2	166	weedland near oreum
27	Seogto series	12,136	0.00	126.11.50.5	33.16.36.8	47	natural grassland
28	Songdang series	39,461,578	2.15	126.24.43.0	33.23.58.3	580	shrubbery
29	Songag series	23,351,162	1.27	126.41.45.5	33.20.40.7	262	forest
30	Sineom series	18,687,715	1.02	126.44.29.5	33.20.49.0	168	forest
31	Ara series	59,261,003	3.22	126.38.35.8	33.29.21.8	210	weedland
32	Aeweol series	3,462,833	0.19	126.18.15.3	33.25.29.1	53	eulalia and shrubbery
33	Yeongrag series	2,358,986	0.13	126.33.30.2	33.27.26.0	291	forest
34	Ora series	139,856,382	7.61	126.27.35.8	33.25.10.7	519	hybrid land of weed and shrubbery
35	Onpyeong series	3,875,263	0.21	126.54.25.8	33.28.25.4	10	grassland
36	Yonggang series	1,226,762	0.07	126.29.37.5	33.16.16.8	235	shrubbery
37	Yongdang series	1,461,662	0.08	126.23.20.33	33.28.53.9	21	natural grassland
38	Yongsu series	1,528,541	0.08	126.21.10.1	33.14.49.5	138	pine tree near fields
39	Yongheung series	31,417,593	1.71	126.27.51.0	33.27.32.8	166	hybrid land of weed and shrubbery
40	Udo series	8,700,824	0.47	126.27.21.4	33.26.01.3	375	shrubbery
41	Weolryeong series	1,280,839	0.07	126.11.38.4	33.15.42.0	25	shrubbery among the fields
42	Weolpyeong series	1,796,157	0.10	126.15.40.1	33.24.17.6	8	reed and wild grass

&lt;Table 3 continued&gt;

Symbol	Soil series	AREA		Sampling site			
		(m <sup>2</sup> )	(%)	Longitude	Latitude	Altitude (m)	Land use
43	Wuimi series	15,910,268	0.87	126.44.23.1	33.21.24.2	186	forest
44	Ido series	18,483,158	1.01	126.37.45.9	33.29.11.3	212	forest composed of pine trees
45	Iho series	441,089	0.02	126.18.31.8	33.13.45.7	11	weedland near the seashore
46	Inseong series	6,988,618	0.38	126.16.57.7	33.14.23.1	37	grassland
47	Jeogag series	27,311,907	1.49	126.38.01.6	33.26.03.4	533	forest
48	Jeju series	122,678,028	6.68	126.22.15.0	33.20.55.5	506	grassland
49	Jocheon series	16,300,323	0.89	126.38.37.0	33.31.32.6	38	hybrid land of weed and shrubbery
50	Jungmun series	141,637,042	7.71	126.18.42.6	33.16.27.8	182	eulalia land
51	Jungeom series	70,370,029	3.83	126.19.34.8	33.23.48.5	168	forest composed of pine trees
52	Jisan series	68,392	0.00	126.34.44.4	33.26.27.7	454	grassland
53	Tosan series	24,787,583	1.35	126.37.37.3	33.22.15.6	642	forest
54	Topyeong series	9,713,863	0.53	126.45.40.3	33.26.03.8	255	forest
55	Pyeongdae series	87,657,194	4.77	126.43.48.6	33.23.01.5	284	grassland and hybrid land
56	Pyoseon series	5,480,173	0.30	126.49.15.8	33.26.37.1	194	hybrid land of weed and shrubbery
57	Hamo series	7,079,621	0.39	126.16.02.5	33.13.32.2	52	grassland
58	Haweon series	27,679,410	1.51	126.13.53.3	33.18.46.7	81	natural glassland
59	Hangyeong series	5,800,983	0.32	126.29.02.1	33.24.58.2	580	pasture
60	Hanrim series	19,673,313	1.07	126.27.24.0	33.24.44.3	578	shrubby
61	Haeon series	1,693,381	0.09	126.10.48.4	33.19.25.1	19	hybrid land of weed and shrubbery
62	Haengweon series	44,742,085	2.43	126.51.05.5	33.28.18.0	115	hybrid land of weed and shrubbery
63	Heunag series	116,497,990	6.34	126.36.28.0	33.25.22.0	642	forest

## 2. 분석방법

### 1) pH(H<sub>2</sub>O) 및 pH(NaF)

토양 pH(H<sub>2</sub>O)는 토양오염공정시험방법에 의해 분석용 시료 5 g을 정밀하게 취하여 50 mL 비이커에 넣고 25 mL 증류수를 가해 때때로 저어주면서 1시간 방치한 후 pH meter(Mettler S47-X)를 이용하여 측정하였다.

토양 pH(NaF)는 삼각 flask에 토양 0.5 g을 취해 pH 7.0으로 맞춘 1 N NaF 용액 25 mL를 넣고 2분간 진탕 후 pH meter(Mettler S47-X)로 측정했다. pH(NaF)가 9.4 이상이면 화산회토로 분류된다(Calhoun 등, 1972; Shin, 1978; 庄子, 1984).

### 2) 토양 중 유기물 함량

토양 유기물 함량은 Walkley and Black method(1934)를 이용하여 분석하였다. 즉, 토양시료 1.0 g에 10 mL의 1 N-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 넣어 흔들여 준 후 20 mL c-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 넣어 섞고 30분간 방치 후 초순수 200 mL를 가하고 10 mL의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%)과 0.2 g의 NH<sub>4</sub>F을 섞은 후 지시약 3-4방울을 가하여 0.5 N-FeSO<sub>4</sub>로 적정하였다. 붉은색으로 변하면 종말점으로 하였다.

### 3) 토양 중 중금속 함량

토양 내 중금속은 1차 광물과 2차 광물, 유기물 내에 함유되어 있거나 광물들의 표면에 흡착되어있다. 1차 광물의 경우 대부분이 규소, 알루미늄을 포함한 규산염 광물이기 때문에 분해가 어려워 불산을 이용해 분해하지 않는 한 추출이 어렵다. 2차 광물은 1차 광물에 비해 쉽게 분해되고 광물들의 표면에 흡착된 중금속은 2차 광물보다 더 쉽게 추출된다. 2차 광물은 질산, 염산을 사용하여 분해할 수 있고 유기물 내에 있는 중금속은 과염소산이나 왕수로 유기물을 분해하여 추출 할 수 있다.

본 연구에서는 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, 토양 중 중금속 전처리 방법으로 적용 될 수 있는 US EPA Method 3052 방법을 사용하였다. 즉, 시

료 1.0 g에 HF(38%) 3 mL, HNO<sub>3</sub>(68%) 9 mL를 넣고 마이크로웨이브 분해장치를 이용하여 15분 동안 분해한 후 5B여과지로 여과 후 초순수로 25 mL 부피를 맞춰 최종 시료용액으로 하였다. 또한 전처리 방법에 따른 토양 중 중금속 함량을 비교하기 위해 Cd, Cr, Cu, Ni, Zn 및 Zn 등 6개 항목에 대해 국내 토양환경보전법에 적용하고 있는 0.1 N-HCl 가용법 및 왕수 분해법을 함께 수행하여 그 결과를 비교하였다. 중금속 분석은 Ba, Cr, Mn, Ni, Zn 에 대해서는 ICP-OES(optima 5300DV, PE)를, Ag, Be, Cd, Co, 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 사용하여 분석하였으며, 수은(Hg)은 토양 시료 1 g을 취하여 Hg analyzer(DMA-80, Milestone)를 이용해 분석하였다.

#### 4) 토양 중 중금속의 화학적 형태 분석

토양 내 미량 원소의 존재형태를 알기위해 실시한 연속추출법(Sequential extraction method)은 Tessier 등(1979)의 방법을 기초로 수정·보완된 방법으로 다음과 같이 5단계로 분석하였다.

① 교환성 형태(Exchangeable Fraction) : 건조된 토양시료 1 g에 pH 7로 조절된 0.5 M MgCl<sub>2</sub> 8 mL를 넣고 10분간 교반

② 탄산염 형태(Bound to carbonate fraction) : ①단계 후 남은 토양시료에 pH 5로 조절된 1 M NaOAc 8 mL를 넣고 5시간동안 교반

③ 환원성 형태(Bound to Fe-Mn oxide fraction) : ②단계 후 남은 토양시료에 HOAc 25%가 들어있는 0.04 M NH<sub>2</sub>OH · HCl 20 mL를 넣고 heating block에서 96°C로 매 시간마다 흔들어 주면서 6시간 동안 가열

④ 산화성 형태(Bound to organic and sulfides fraction) : ③단계에서 남은 토양시료에 0.02 M HNO<sub>3</sub> 3 mL와 pH 2로 조절된 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mL를 넣고 heating block에서 85°C로 2시간 가열. 냉각 후 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH=2) 3 mL를 더 넣고 heating block에서 85°C로 3시간 가열. 냉각 후 20% HNO<sub>3</sub>가 들어있는 3.2M NH<sub>4</sub>OAc 5mL를 넣고 증류수를 이용해 최종 부피 20 mL로 맞추고 30분간 교반

⑤ 잔류성 형태(Residual fraction) : ④단계에서 남은 토양시료에 4 mL HNO<sub>3</sub>, 2 mL HClO<sub>4</sub>, 15 mL HF를 넣고 heating block에서 90°C에서 9시간, 140°C에서 3시간,

190℃에서 10시간 가열하여 완전 건조시킴. 냉각 후 4 M HCl 4 mL를 넣고 70℃로 1시간동안 금속용출. 0.3 M HCl으로 최종부피가 25 mL가 되도록 채움

각 추출과정 후에 20분 동안 2,000 rpm으로 원심분리 하여 용액과 시료를 분리하였고, 분리된 상층액은 1 mL HNO<sub>3</sub>을 넣고 heating block에서 120℃로 4시간 가열 후 150℃에서 완전 증발시킴. 냉각 시킨 후 5 M HCl 2 mL를 넣고 70℃로 가열시켜 금속을 용출 후 8 mL 증류수를 넣어 polystyrene tube로 옮겨 중금속 농도를 ICP-OES (Optima 5300DV, PE) 로 측정하였다.

#### 5) 데이터 처리

각 중금속 농도는 건조토양에 대한 농도로 나타내었다. 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 제시하였다.

상관분석은 하나의 요인이 다른 요인에 반응하여 어떻게 변화하는지를 명확히 보여주므로 미량 원소 분석에 널리 사용되고 있다(Lottermoser, 1997; Tume 등, 2006). 토양의 물리화학적 성질과 중금속간 그리고 중금속 사이의 간단한 상관분석이 사용되었다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 채취 토양의 물리화학적 특성

채취한 토양의 물리화학적 특성을 Table 4에 나타내었다.

대부분의 중금속들은 산성 환경에서는 이동도가 큰 반면, 알칼리성 환경에서는 이동도가 좋아 광물 상태로 침전되거나 음이온들과 착물을 형성하여 침전되므로 환경 지구화학에서 pH의 측정은 중요한 의미를 가진다(Fortescue, 1980). 채취토양 전체 및 아래의 pH(NaF)로 분류된 화산회토 및 비화산회토의 pH(H<sub>2</sub>O)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. 이를 현과 오(1994)가 보고한 제주도 토양의 평균 pH(암갈색 비화산회토 6.2, 농암갈색 화산회토 5.4, 흑색 화산회토 5.4, 갈색토 5.5)와 비교하면 화산회토의 경우에는 동일한 값을 보이나 비화산회토의 경우에는 현과 오의 보고(1994)보다 약간 낮은 값을 보이며, 또한 토양측정망 및 실태조사 결과 값인 6.6(환경부, 2005) 보다 상대적으로 낮은 값을 보였다.

화산회토는 다량의 활성 Al이 함유되어 있다. 이 때문에 화산회토는 NaF 용액을 첨가하면 활성 Al에 결합하고 있는 수산기(OH)와 F와의 교환반응이 일어나 높은 pH를 나타내게 된다. 이 반응은 allophane test로서 이용되어 미국 농무성 Soil Taxonomy Andepts의 중요한 기준(pH(NaF)>9.4)으로 되어 있다(庄子, 1984). 본 연구에 사용된 전체 토양의 pH(NaF)는 7.5~11.7 범위(평균 10.0)에 있으며, pH(NaF)>9.4를 화산회토의 분류기준 적용하면 채취토양 중 화산회토는 42개(9.4~11.7, 평균 10.9), 비화산회토는 21개(7.5~9.3, 평균 8.2)로 분류되었다.

유기물은 동식물의 잔재가 토양으로 유입되어 분해되어 생성된 것으로 토양의 물리화학적 성질에 가장 크게 영향을 미치는 요인의 하나이다. 유기물 함량이 많을수록 중금속의 흡착량이 많아지며, 따라서 중금속의 농도도 높게 나타난다. 제주도 토양은 토양군에 따라 유기물 함량의 차이가 매우 크다. 비화산회토 유기물 함량 평균은

2.7%이고, 화산회토는 토색별로 평균 2.5%~15.7% 까지 분포하고 있다(현과 오, 1994). 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. 또한 육지부 일반토양의 유기물이 2%를 약간 상회하는 것과 비교하면 매우 높은 수준임을 알 수 있다.

토양의 색은 모암, 유기물의 함량, 함수율 등에 따라 다양하게 나타나며 'Munsell Color Chart'를 이용하여 토양색을 측정된 결과 채취된 토양의 토색은 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.

Table 4. Physico-chemical properties of natural soil series collected in this study

Symbol	Soil series	pH		Organic matter(%)	Soil color (Munsell color)	
		H <sub>2</sub> O	NaF			
1	Gapa series <sup>1</sup>	7.8	8.9	4.5	-	-
2	Gamsan series <sup>2</sup>	5.8	9.6	4.8	reddish black	2.5 YR 2.5/1
3	Gangjeong series <sup>1</sup>	5.3	7.6	3.7	dark brown	7.5 YR 3/2
4	Gyora series <sup>2</sup>	5.0	11.5	7.1	black	10 YR 2/1
5	Gueom series <sup>2</sup>	5.1	10.5	4.8	"	"
6	Gujwa series <sup>2</sup>	5.3	11.6	5.3	"	"
7	Gunsan series <sup>2</sup>	4.7	9.6	5.3	"	"
8	Geumag series <sup>2</sup>	5.1	9.9	8.0	"	"
9	Gimyeong series <sup>2</sup>	5.6	11.2	6.4	very dark gray	10 YR 3/2
10	Nagcheon series <sup>2</sup>	7.6	9.4	6.9	"	5 YR 3/1
11	Namweon series <sup>2</sup>	4.9	11.5	12.8	black	10 YR 2/1
12	Noro series <sup>2</sup>	4.7	10.9	11.5	"	5 YR 2.5/1
13	Nogsan series <sup>2</sup>	5.7	11.5	6.4	"	"
14	Nongo series <sup>2</sup>	4.8	11.3	4.8	"	10 YR 2/1
15	Daejeong series <sup>1</sup>	5.7	8.2	3.3	dark brown	7.5 YR 3/2
16	Daepyeong series <sup>2</sup>	5.1	10.7	8.0	black	2.5 Y 2.5/1
17	Daeheul series <sup>2</sup>	7.6	10.2	6.6	very dark gray	7.5 YR 3/1
18	Donggui series <sup>2</sup>	5.6	10.2	4.8	black	5 YR 2.5/1
19	Donghong series <sup>2</sup>	5.4	11.4	2.3	dark reddish brown	5 YR 3/2
20	Mudeung series <sup>1</sup>	6.0	8.0	3.2	dark brown	7.5 YR 3/2
21	Mureung series <sup>1</sup>	5.4	9.3	3.4	very dark gray	10 YR 3/1
22	Miag series <sup>2</sup>	5.6	11.2	16.1	black	10 YR 2/1
23	Minag series <sup>2</sup>	5.7	11.3	8.5	"	"
24	Byeongag series <sup>2</sup>	5.3	11.5	13.8	very dark brown	10 YR 2/2

<sup>1, 2</sup> represent non-volcanic soil and volcanic soil by means of classification of pH (NaF), respectively.

&lt;Table 4 continued&gt;

Symbol	Soil series	pH		Organic matter(%)	Soil color (Munsell color)	
		H <sub>2</sub> O	NaF			
25	Sara series <sup>1</sup>	4.9	8.7	1.6	dark brown	7.5 YR 3/2
26	Sanbang series <sup>1</sup>	5.8	8.8	3.9	very dark gray	7.5 YR 3/1
27	Seogto series <sup>1</sup>	5.2	8.0	3.9	"	7.5 YR 3/2
28	Songdang series <sup>2</sup>	5.4	11.6	12.3	black	10 YR 2/1
29	Songag series <sup>2</sup>	4.9	11.5	16.8	"	"
30	Sineom series <sup>2</sup>	4.9	11.3	17.3	"	"
31	Ara series <sup>2</sup>	5.7	11.3	16.8	"	"
32	Aeweol series <sup>1</sup>	5.9	8.1	2.1	dark brown	7.5 YR 3/2
33	Yeongrag series <sup>1</sup>	5.2	8.4	3.7	"	"
34	Ora series <sup>1</sup>	5.7	7.9	4.1	brown	10 YR 4/3
35	Onpyeong series <sup>2</sup>	7.5	10.1	9.4	very dark gray	10 YR 3/1
36	Yonggang series <sup>2</sup>	5.2	11.5	11.9	"	"
37	Yongdang series <sup>1</sup>	5.2	7.5	3.5	dark grayish brown	10 YR 4/2
38	Yongsu series <sup>1</sup>	5.6	7.6	5.8	very dark grayish brown	10 YR 3/2
39	Yongheung series <sup>1</sup>	4.8	7.7	3.4	"	"
40	Udo series <sup>2</sup>	5.7	9.9	6.9	"	"
41	Weolryeong series <sup>1</sup>	5.4	7.5	3.3	dark brown	7.5 YR 3/2
42	Weolpyeong series <sup>1</sup>	6.2	7.9	3.5	"	"
43	Wuimi series <sup>2</sup>	5.2	11.3	11.4	black	10 YR 2/1
44	Ido series <sup>2</sup>	4.8	9.8	9.9	very dark gray	10 YR 3/1
45	Iho series <sup>1</sup>	8.3	8.5	3.0	-	-
46	Inseong series <sup>2</sup>	5.3	9.5	7.4	black	7.5 YR 2.5/1
47	Jeogag series <sup>2</sup>	5.5	11.4	11.0	very dark gray	10 YR 3/1
48	Jeju series <sup>2</sup>	5.2	11.6	13.2	black	10 YR 2/1

<sup>1, 2</sup> represent non-volcanic soil and volcanic soil by means of classification of pH (NaF), respectively.

<Table 4 continued>

Symbol	Soil series	pH		Organic matter(%)	Soil color (Munsell color)	
		H <sub>2</sub> O	NaF			
49	Jocheon series <sup>2</sup>	5.3	10.1	11.4	"	"
50	Jungmun series <sup>1</sup>	5.1	7.9	3.5	dark brown	7.5 YR 3/2
51	Jungeom series <sup>1</sup>	4.8	8.5	4.8	"	"
52	Jisan series <sup>2</sup>	5.2	11.6	10.3	very dark gray	10 YR 3/1
53	Tosan series <sup>2</sup>	5.8	11.0	15.8	black	10 YR 2/1
54	Topyeong series <sup>2</sup>	5.1	11.7	16.9	"	"
55	Pyeongdae series <sup>2</sup>	4.8	11.3	14.0	"	"
56	Pyoseon series <sup>2</sup>	4.6	10.7	17.6	"	"
57	Hamo series <sup>2</sup>	5.8	10.9	9.6	very dark gray	10 YR 3/1
58	Haweon series <sup>1</sup>	5.1	8.9	4.1	dark brown	7.5 YR 3/2
59	Hangyeong series <sup>2</sup>	5.4	11.5	12.5	black	10 YR 2/1
60	Hanrim series <sup>2</sup>	5.2	11.4	15.5	"	"
61	Haean series <sup>1</sup>	6.6	7.7	2.3	brown	10 YR 4/3
62	Haengweon series <sup>2</sup>	5.3	11.5	12.5	black	10 YR 2/1
63	Heunag series <sup>2</sup>	5.2	10.7	12.5	"	"
	Range (average) <sup>3</sup>	4.6~8.3 (5.5)	7.5~11.7 (10.0)	1.6~17.6 (8.1)	-	-
	Range (average) <sup>4</sup>	4.6~7.6 (5.4)	9.4~11.7 (10.9)	2.3~17.6 (10.4)	-	-
	Range (average) <sup>5</sup>	4.8~8.3 (5.7)	7.5~9.3 (8.2)	1.6~5.8 (3.6)	-	-

<sup>1, 2</sup> represent non-volcanic soil and volcanic soil by means of classification of pH (NaF), respectively. <sup>3, 4, 5</sup> are the values for total soils, volcanic soils and non-volcanic soils, respectively.

## 2. 제주도 토양 중 중금속의 농도 및 외국 토양과의 비교

### 1) 제주도 토양 중 중금속의 농도

우리나라의 토양환경보전법에서 규제하고 있는 토양오염물질 중 중금속은 8개 항목을 규정하고 있으며, 외국에서는 많게는 20개의 중금속을 토양오염물질로 규정하여 관리하고 있다. 본 연구에서는 채취한 제주도 자연토양 63개통에 대해 III. 2에 언급한 19개 중금속에 대해 이들의 농도를 측정하였으며, 그 결과를 Appendix 1 및 Table 5, 6 및 7에 나타내었다.

전체토양, 화산회토, 비화산회토에 대해 각 중금속의 농도 범위(단위 mg/kg)는 As의 경우 각각 0.44~29.87, 0.49~29.87, 0.44~20.3, Cd의 경우 각각 0.120~0.450, 0.125~0.450, 0.120~0.425, Cu의 경우 각각 3.7~65.8, 3.7~65.8, 5.0~55.6, Cr의 경우 각각 17.3~181.0, 17.3~181.0, 28.3~108.1, Hg의 경우 각각 0.010~0.374, 0.028~0.374, 0.010~0.143, Ni의 경우 각각 8.8~166.9, 13.9~166.9, 8.8~128.4, Pb의 경우 각각 6.9~38.6, 6.9~24.1, 10.1~38.6, Zn의 경우 각각 26.6~161.9, 26.6~161.9, 27.0~140.3, Ag의 경우 각각 0.03~3.61, 0.03~3.61, 0.11~2.49, Ba의 경우 각각 17.2~1053.0, 20.7~1053.0, 17.2~729.0, Be의 경우 각각 0.001~0.768, 0.001~0.768, 0.056~0.684, Co의 경우 각각 14.6~82.5, 14.6~70.5, 14.7~82.5, Mn의 경우 각각 275~1895, 275~1895, 388~1575, Mo의 경우 각각 0.005~2.290, 0.005~1.801, 0.059~2.290, Se의 경우 각각 0.019~1.677, 0.045~1.316, 0.019~1.677, Sb의 경우 각각 3.20~19.60, 3.20~16.28, 4.63~19.60, Sn의 경우 각각 0.04~4.38, 0.04~4.38, 0.16~2.95, Tl의 경우 각각 0.003~0.478, 0.003~0.317, 0.013~0.478, V의 경우 각각 27.6~182.9, 27.6~182.9, 45.6~174.0 으로 각 중금속은 토양 종류에 관계없이 넓은 농도로 분포하고 있다. 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.

Takeda 등(2004)은 일본 토양에서 화산회토 중의 중금속 농도는 비화산회토에 비해 산술평균값으로 V는 1.9~2.3배, Zn은 1.0~1.4배, Co는 1.7~2.6배, Cd는 1.0~2.3배, Cu는 2.1~3.3배 높게 나타났으며, Cr은 0.81~0.94배로 낮게 나타났고, Be, Cd, Ni, Pb 등은 비슷한 농도로 나타났다고 보고하였다. 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(Tume 등, 2006).

변동계수(CV, Coefficient of Variation)는 표준편차를 평균값으로 나눈 값으로 평균이 다른 표준편차를 비교해서 산포도의 정도를 비교하기가 곤란한 경우에 사용되는 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.

기하평균과 변동계수를 비교한 결과 변동계수가 작을수록 기하평균은 산술평균 혹

은 절사평균에 근접한 값을 보였다. 그러나 변동계수가 클수록 기하평균은 산술평균 값과 많은 차이를 보여주고 있고 이는 산술평균이 비교적 크거나 작은 수치가 다발적으로 존재할 경우 이런 극단적인 수치에 대한 영향을 받는 것을 막기 위해 절사평균과 마찬가지로 기하평균을 사용해야 할 것으로 판단된다. 따라서 일부 중금속 농도들이 상대적으로 변동이 매우 크게 존재하였으며 이는 제주도 토양 중 중금속의 농도 분포가 다양하게 나타날 것으로 사료된다.



Table 5. Concentrations of heavy metals in total natural soils of Jeju Island  
(unit : mg/kg)

Heavy Metal	Range	AM <sup>1</sup> ±SD <sup>2</sup>	GM <sup>3</sup>	TM <sup>4</sup> 10	TM20	Median	CV <sup>5</sup>
As	0.44~29.87	6.14±5.77	4.23	5.40	5.11	5.07	0.940
Cd	0.120~0.450	0.238±0.081	0.225	0.235	0.233	0.225	0.340
Cu	3.7~65.8	20.1±12.4	16.9	18.8	18.4	18.5	0.617
Cr	17.3~181.0	73.4±30.9	67.0	71.7	70.9	67.1	0.421
Hg	0.010~0.374	0.146±0.077	0.123	0.144	0.142	0.147	0.528
Ni	8.8~166.9	52.3±32.1	44.8	49.4	46.9	44.6	0.614
Pb	6.9~38.6	14.4±4.3	13.9	14.0	13.9	13.8	0.299
Zn	26.6~161.9	33.3±27.1	67.0	69.0	67.3	68.2	0.380
Ag	0.03~3.61	1.12±0.99	0.66	1.07	1.02	0.78	0.884
Ba	17.2~1053.0	492.7±315.7	315.5	490.3	491.4	530.0	0.641
Be	0.001~0.768	0.345±0.223	0.221	0.342	0.340	0.350	0.641
Co	14.6~82.5	36.0±15.0	33.1	35.2	34.8	33.5	0.417
Mn	275.0~1895.0	729.5±300.6	675.4	705.7	701.5	690.0	0.412
Mo	0.005~2.290	0.537±0.477	0.340	0.490	0.465	0.384	0.888
Se	0.019~1.677	0.529±0.364	0.389	0.507	0.497	0.429	0.688
Sb	3.20~19.60	8.99±2.92	8.54	8.84	8.81	8.90	0.325
Sn	0.04~4.38	1.15±1.05	0.74	1.07	1.00	0.79	0.913
Tl	0.003~0.478	0.096±0.089	0.061	0.086	0.080	0.073	0.927
V	27.6~182.9	87.0±27.5	82.9	85.4	85.1	83.5	0.316

<sup>1</sup>arithmetic mean; <sup>2</sup>standard deviation; <sup>3</sup>geometric mean; <sup>4</sup>trimmed mean; <sup>5</sup>coefficient of variation.

Table 6. Concentrations of heavy metals in natural volcanic soils of Jeju Island  
(unit: mg/kg)

Heavy Metal	Range	AM <sup>1</sup> ±SD <sup>2</sup>	GM <sup>3</sup>	TM <sup>4</sup> 10	TM20	Median	CV <sup>5</sup>
As	0.49~29.87	6.61±5.52	4.73	5.78	5.47	5.52	0.835
Cd	0.125~0.450	0.247±0.076	0.236	0.245	0.243	0.250	0.308
Cu	3.7~65.8	21.4±12.3	18.5	20.1	19.9	20.5	0.575
Cr	17.3~181.0	77.1±34.4	69.4	75.6	74.4	69.1	0.446
Hg	0.028~0.374	0.181±0.069	0.165	0.180	0.180	0.177	0.381
Ni	13.9~166.9	55.3±32.4	48.2	52.0	49.7	48.6	0.586
Pb	6.9~24.1	14.1±3.3	13.7	14.0	13.8	13.8	0.234
Zn	26.6~161.9	75.2±27.1	70.9	72.8	71.2	69.4	0.360
Ag	0.03~3.61	1.24±1.08	0.70	1.19	1.14	0.88	0.871
Ba	20.7~1053.0	561.4±323.1	362.3	564.6	573.9	602.5	0.576
Be	0.001~0.768	0.333±0.240	0.188	0.328	0.325	0.289	0.721
Co	14.6~70.5	37.0±14.1	34.3	36.4	36.1	34.6	0.381
Mn	275.0~1895.0	677±290.1	627.4	654.3	647.6	622.5	0.428
Mo	0.005~1.801	0.545±0.456	0.327	0.509	0.484	0.411	0.837
Se	0.045~1.316	0.602±0.333	0.595	0.589	0.589	0.589	0.553
Sb	3.20~16.28	8.91±2.69	8.48	8.86	8.86	9.19	0.302
Sn	0.04~4.38	1.17±1.14	0.70	1.08	1.00	0.79	0.974
Tl	0.003~0.317	0.078±0.075	0.049	0.070	0.064	0.058	0.962
V	27.6~182.9	88.5±26.4	84.4	87.8	88.2	91.3	0.298

<sup>1</sup>arithmetic mean; <sup>2</sup>standard deviation; <sup>3</sup>geometric mean; <sup>4</sup>trimmed mean; <sup>5</sup>coefficient of variation.

Table 7. Concentrations of heavy metals in natural non-volcanic soils of Jeju Island

(unit: mg/kg)

Heavy Metal	Range	AM <sup>1</sup> ±SD <sup>2</sup>	GM <sup>3</sup>	TM <sup>4</sup> 10	TM20	Median	CV <sup>5</sup>
As	0.44~20.30	5.20±4.94	3.38	4.66	4.36	4.21	0.950
Cd	0.120~0.425	0.221±0.089	0.205	0.215	0.211	0.180	0.403
Cu	5.0~55.6	17.5±12.6	14.2	16.2	15.3	13.2	0.720
Cr	28.3~108.1	65.9±21.0	62.4	65.7	66.0	63.1	0.319
Hg	0.010~0.143	0.077±0.033	0.068	0.077	0.076	0.077	0.429
Ni	8.8~128.4	46.5±31.2	38.7	44.1	41.1	35.8	0.671
Pb	10.1~38.6	14.9±6.0	14.2	13.9	13.8	13.9	0.403
Zn	27.0~140.3	63.5±23.5	59.9	61.3	60.5	59.5	0.370
Ag	0.11~2.49	0.89±0.77	0.57	0.85	0.81	0.60	0.865
Ba	17.2~729.0	355.3±255.5	239.3	353.4	350.6	252.0	0.720
Be	0.056~0.684	0.368±0.187	0.303	0.368	0.373	0.394	0.508
Co	14.7~82.5	34.2±16.9	30.9	32.7	32.2	27.2	0.494
Mn	387.5~1575.0	833.1±301.0	782.8	817.5	811.6	755.0	0.361
Mo	0.059~2.290	0.521±0.528	0.365	0.452	0.421	0.336	1.013
Se	0.019~1.677	0.381±0.388	0.250	0.332	0.310	0.253	1.018
Sb	4.63~19.60	9.17±3.40	8.68	8.86	8.72	8.15	0.370
Sn	0.16~2.95	1.11±0.89	0.82	1.07	1.01	0.78	0.802
Tl	0.013~0.478	0.131±0.107	0.097	0.118	0.113	0.106	0.817
V	45.6~174.0	84.0±30.0	79.9	81.3	79.8	75.8	0.358

<sup>1</sup>arithmetic mean; <sup>2</sup>standard deviation; <sup>3</sup>geometric mean; <sup>4</sup>trimmed mean; <sup>5</sup>coefficient of variation.

## 2) 토양통별에 따른 중금속의 농도

제주도 토양은 토양의 형태적 특성 즉, 토성, 경사, 토심, 침식정도, 분석의 함량, 석력의 함량, 토양배수등급정도, 토양반응 등에 따라 63개통으로 분류하였다(농업기술연구소, 1976). 각 토양통은 이와 같은 분류에 따라 물리화학적 및 생물학적 성질이 다르고 풍화작용의 차이에 따라 각 토양통에 분포하고 있는 중금속의 농도에 큰 차이가 있을 것으로 사료된다.

제주도 토양통별로 각 중금속 농도를 살펴 보면(Appendix 1) 토양통별로 각 중금속의 농도는 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), 적악통, 토산통, 토평통에서도 1,000 mg/kg 이상의 높은 농도를, 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), 대평통, 대흘통, 동귀통, 동홍통, 미악통, 신엄통, 위미통, 적악통, 행원통에서 800~1,000 mg/g, 구엄통, 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), 교래통, 구엄통, 김녕통, 남원통, 녹산통, 동홍통, 미악통, 민악통, 병악통, 신엄통, 아라통, 우도통, 위미통, 인성통에서 100 mg/kg 이상을, 감산통, 한경통, 한림통에서는 60 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Cr의 경우, V과 마찬가지로 구좌통에서 가장 높은 농도를 보였으며(181 mg/g), 남원통, 미악통, 신엄통, 아라통, 온평통, 인성통에서 100 mg/kg 이상을, 논고통, 지산통에서는 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Zn의 경우, 아라통 및 조천통에서 가장 높은 농도를(>160 mg/kg), 금악통, 동귀통, 행원통에서 100 mg/kg 이상을, 낙천통, 대평통, 송악통, 표선통에서는 50 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Ni의 경우, 온평통에서 가장 높은 농도를 보였으며(167 mg/g), 구좌통, 낙천통, 미악통에서 100 mg/kg 이상을, 대평통, 지산통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Co의 경우, 낙천통이 가장 높은 농도를 보였으며(71 mg/g), 구좌통, 온평통에서 60 mg/kg 이상을, 감산통, 논고통, 대평통, 행원통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Cu의 경우, 조천통, 토평통에서 60 mg/kg 이상으로 가장 높은 농도를, 구좌통, 김녕통, 남원통에서 30 mg/kg 이상을,

논고통, 대흘통, 은평통에서는 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), 대정통, 무등통, 하원통에서 1,000 mg/kg 이상의 높은 농도를, 오라통, 용당통에서 400 mg/kg 이하로 가장 낮았다. Ba의 경우, 중엄통에서 가장 높은 농도를 보였으며(729 mg/kg), 영락통, 용수통, 이호통에서 600 mg/g 이상의 높은 농도를, 하원통, 해안통에서 50 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 분포하고 있었다. V의 경우, 산방통에서 가장 높은 농도를 보였으며(174 mg/g), 애월통, 영락통, 월평통에서 100 mg/kg 이상을, 가파통, 사라통, 중엄통에서는 60 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Cr의 경우, 석토통에서 가장 높은 농도를 보였으며(108 mg/g), 영락통, 월평통, 해안통에서 90 mg/kg 이상을, 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 보였으며, 기타 토양통에서는 40~80 mg/kg의 범위를 보였다. Ni의 경우, 이호통, 하원통에서 가장 높은 농도를 보였으며(>120 mg/g), 하원통에서 88 mg/kg 으로 비교적 높은 농도를 용당통, 용수통에서 20 mg/kg 미만으로 가장 낮은 농도를 보였다. Co의 경우, 산방통이 가장 높은 농도를 보였으며(83 mg/g), 애월통, 이호통, 해안통에서 50 mg/kg 이상을, 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) 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 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8에서 알 수 있는 바와 같이 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.

Table 8. Comparison of heavy metal concentrations in natural soils in this study with those in foreign countries

Region (Country)	Concentration (mg/kg), Range(arithmetic mean)										Pretreatment method	Ref.	
	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba			
Jeju Island	1	0.44-29.87 (6.14)	0.120-0.450 (0.238)	3.7-65.8 (20.1)	17.3-181.0 (73.4)	0.010-0.374 (0.146)	8.8-166.9 (52.3)	6.9-38.6 (14.4)	26.6-161.9 (71.3)	0.03-3.61 (1.12)	17.2-1053 (493)	Microwave assisted acid(HNO <sub>3</sub> /HF) digestion	This study
	2	0.49-29.87 (6.61)	0.125-0.450 (0.247)	3.7-65.8 (21.4)	17.3-181.0 (77.1)	0.028-0.374 (0.181)	13.9-166.9 (55.3)	6.9-24.1 (14.1)	26.6-161.9 (75.2)	0.03-3.61 (1.24)	20.7-1053 (561)		
	3	0.44-20.30 (5.20)	0.120-0.425 (0.221)	5.0-55.6 (17.5)	28.3-108.1 (65.9)	0.010-0.143 (0.077)	8.8-128.4 (46.5)	10.1-38.6 (14.9)	27.0-140.3 (63.5)	0.11-2.49 (0.89)	17.2-729 (355)		
Susaki (Greece)	2	5-104 (22)	-	11-63 (23)	163-2346 (920)	-	183-2665 (994)	5-256 (33)	21-604 (95)	-	48-218 (125)	Digestion with a mixture of HF, HNO <sub>3</sub> , HCl and HClO <sub>4</sub>	Keleper- tsis et al.(2001)
Reunion (Indian Ocean)	2	-	-	6.5-164 (58)	35-1108 (300)	0.03-0.81 (0.19)	15-1038 (206)	-	57-398 (162)	-	-	Digestion with a mixture of HF, HNO <sub>3</sub> and HClO <sub>4</sub>	Doelsch et al. (2006)
Sant Climent (Spain)	3	-	-	17.6-110 (37.7)	20.1-342.8 (51)	-	18.8-272.2 (50)	7.8-143.3 (52)	7.2-276.8 (69)	-	174.2-606 (305)	Digestion with aqua regia	Tume et al.(2006)
Auckland (New Zealand)	2	0.4-12	<0.1-0.65	20-90	3-125	<0.03-0.45	4-320	<1.5-65	54-1160	-	8-350	Microwave digestion (US EPA 3051a)	Auckland Regional Council (2001)
	3			1-45	2-55		0.9-35		9-180				
Oslo (Norway)	2	<3-69.6 (5.38)	0.06-3.10 (0.42)	4.76-43.7 (32.3)	2.85-224 (31.4)	<0.01-2.30 (0.136)	2.23-232 (27.6)	5-1000 (58.1)	22.9-1150 (162)	-	-	Extraction with HNO <sub>3</sub> and digestion with autoclave	Tijhuis et al.(2002)
California (USA)	3	0.6-11.0 (3.5)	0.05-1.70 (0.36)	9.1-96.4 (28.7)	23-1579 (122)	0.10-0.90 (0.26)	9-509 (57)	14.3-107.9 (48.5)	88-236 (149)	0.10-8.30 (0.80)	33-1400 (509)	Digestion with a mixture of HF, HNO <sub>3</sub> and HCl	Bradford et al. (1996)

<sup>1</sup>Concentrations of heavy metals in total natural soils of Jeju Island collected in this study; <sup>2,3</sup>Concentrations of heavy metals in natural volcanic and non-volcanic soils of Jeju Island collected in this study or foreign countries, respectively.

<Table 8 continued>

Region (Country)	Concentration (mg/kg), Range(arithmetic mean)									Pretreatment method	Ref.	
	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V			
Jeju Island	1	0.001-0.768 (0.345)	14.6-82.5 (36.0)	275-1895 (730)	0.005-2.290 (0.537)	0.019-1.677 (0.529)	3.20-19.60 (8.99)	0.04-4.38 (1.15)	0.003-0.478 (0.096)	27.6-182.9 (87.0)	Microwave assisted acid(HNO <sub>3</sub> /HF) digestion	This study
	2	0.001-0.768 (0.333)	14.6-70.5 (37.0)	275-1895 (678)	0.005-1.801 (0.545)	0.045-1.316 (0.602)	3.20-16.28 (8.91)	0.04-4.38 (1.17)	0.003-0.317 (0.078)	27.6-182.9 (88.5)		
	3	0.056-0.684 (0.368)	14.7-82.5 (34.2)	388-1575 (833)	0.059-2.290 (0.521)	0.019-1.677 (0.381)	4.63-19.60 (9.17)	0.16-2.95 (1.11)	0.013-0.478 (0.131)	45.6-174.0 (84)		
Susaki (Greece)	2	-	12-124 (54)	456-1434 (831)	-	-	-	-	-	21-84 (46)	Digestion with a mixture of HF, HNO <sub>3</sub> , HCl and HClO <sub>4</sub>	Kelepertsis et al.(2001)
Sant Climent (Spain)	3	-	-	-	-	-	-	-	-	7.2-276.8 (84.5)	Digestion with aqua regia	Tume et al.(2006)
Auckland (New Zealand)	2	-	10-170	-	-	-	-	-	-	15-370	Microwave digestion (US EPA 3051a)	Auckland Regional Council (2001)
	3	0.4-12	0.2-35	10-2500	-	-	-	<0.7-4	-	8-160		
Califonia (USA)	3	0.25-2.70 (1.28)	2.7-46.9 (14.9)	253-1687 (646)	0.1-9.6 (1.3)	0.015-0.430 (0.058)	0.15-1.95 (0.60)	0.25-2.44 (1.11)	0.17-1.10 (0.56)	39-288 (112)	Digestion with a mixture of HF, HNO <sub>3</sub> and HCl	Bradford et al. (1996)

<sup>1</sup>Concentrations of heavy metals in total natural soils of Jeju Island collected in this study; <sup>2,3</sup>Concentrations of heavy metals in natural volcanic and non-volcanic soils of Jeju Island collected in this study or foreign countries, respectively.

### 3. 토양 전처리방법에 따른 중금속 농도비교

토양 중 중금속 함량의 정량적 평가를 위하여 각 나라마다 공정시험방법을 마련하여 각각의 중금속에 대한 오염기준을 만들어 토양오염에 대처를 해나가고 있다. 국외에서는 대부분 토양의 중금속 오염도를 측정하기 위하여 전처리방법으로 산가용법보다 더 많은 중금속이 추출되는 왕수를 이용한 산분해법, 산과 마이크로파를 이용한 분해법을 사용하고 있다(EPA, 1992; 독일표준방법, 1995). 이에 반해 국내 토양오염공정시험방법에서는 0.1 N 또는 1 N HCl을 이용한 산가용성 시험법을 적용하고 있었는데, 2002년 토양환경보전법이 개정되면서 Zn, Ni이 기준에 추가되면서 전처리 방법으로 왕수를 이용한 분해법을 적용하였다. 이와 같이 국내 토양오염 평가는 일부 중금속에 대해서는 상대적으로 중금속이 적게 추출되는 산가용법을 사용하고 있음에도 불구하고 이들 중금속에 대한 기준치는 중금속이 상대적으로 많이 추출되는 산분해법을 사용하는 국가의 기준치와 비슷하거나 높게 책정된 문제점을 갖고 있다(오, 1997; 오 등, 2001).

본 연구에서 토양 중의 전체 중금속 전처리 방법으로 사용된 US EPA 3052법(HF/HNO<sub>3</sub>와 마이크로파를 이용한 방법)과 국내 토양환경보전법의 산가용성법, 왕수분해법을 비교하여 Table 9에 나타내었다. 우리나라 공정시험방법 중 산가용성법은 다른 시험방법에 비해 산농도가 상대적으로 낮은 조건에서 용출시키는 방법이며, 왕수분해법은 EPA3052(마이크로파분해법)에 비해 전처리 방법이 어렵고, 시간이 많이 소요된다. 마이크로파분해법은 소량의 시료를 HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO, HF 등과 함께 가압하에서 초단파를 이용하여 신속하게 분해시킬 수 있으므로 휘발성 금속성분을 포함하는 시료의 분해에 적합하며, 여러 개의 시료를 동시에 분해시킬 수 있는 장점을 가지고 있어 최근에 많이 활용되고 있다(김 등, 2004).

토양오염공정시험방법 중 가용성법(0.1N-HCl), 왕수분해법 및 HF/HNO<sub>3</sub>와 마이크로파를 이용한 방법(US EPA3052법)의 용출정도를 알아보기 위해 본 연구에서 채취한 63개통에 대해 6개 중금속(Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Cd)의 용출량을 분석하여 각 전처리 방법에 따른 중금속의 평균값을 Fig. 3에 나타내었다. HF/HNO<sub>3</sub>와 마이크로파를 이용한 방법(US EPA3052법)은 가용성법(0.1N-HCl), 왕수분해법에 비해 Cd은 각각

Table 9. Comparison among pretreatment methods extracting heavy metals from soils and their conditions

Condition	Pretreatment method		
	Acid dissolution method	Digestion with aqua regia	US EPA 3052
Sample amount	10.0 g	3.0 g	1.0 g
Reagent	0.1 N-HCl	HCl 21 mL HNO <sub>3</sub> 7 mL	HNO <sub>3</sub> 9 mL HF 3 mL
Method Process	30°C, 1 hr stirring	2 hr at room Temp. 2 hr heating	175°C
Apparatus	Shaker	Reflux	Microwave
Process time	1hr	5hr	1hr

2.1~50배(평균 17.3배), 1.1~4.5배(평균 2.2배), Cr은 각각 223~19680배(평균 2237배), 0.7~1.8배(평균 1.2배), Cu는 각각 각각 1.8~1236배(평균 158배), 0.7~10.7배(평균 1.8배), Ni은 각각 각각 2.8~12960배(평균 453배), 0.8~14.4배(평균 1.3배), Pb는 각각 4.5~3225배(평균 165배), 0.7~2.1배(평균 1.4배), Zn은 각각 3.7~131배(평균 33배), 0.9~1.7배(평균 1.2배)로 토양의 물리화학적 성질, 중금속의 종류에 따라 큰 차이를 보이나 본 연구의 모든 중금속의 전처리 방법으로 사용된 US EPA3052법은 산술평균값으로 산가용성법에 비해 수십배~수천배 높은 농도로 추출되었으며, 왕수분해법에 비해서는 1.2~2.2배 수준으로 추출됨을 알 수 있었다. 왕수분해법에 비해 본 전처리방법이 다소 높게 추출되는 이유는 사용된 HF가 토양 결정내에 결합된 중금속을 추출해내기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 왕수분해법도 본 전처리 방법과 큰 차이를 보이지 않고 규산염광물과 결합된 일부 원소를 제외한 대부분의 원소를 분해할 수 있으므로(Alloway, 1990), 토양 중의 중금속 전처리 방법으로 충분히 적용할 수 있으며, 국내의 많은 연구자들이 이 방법을 사용하고 있다.

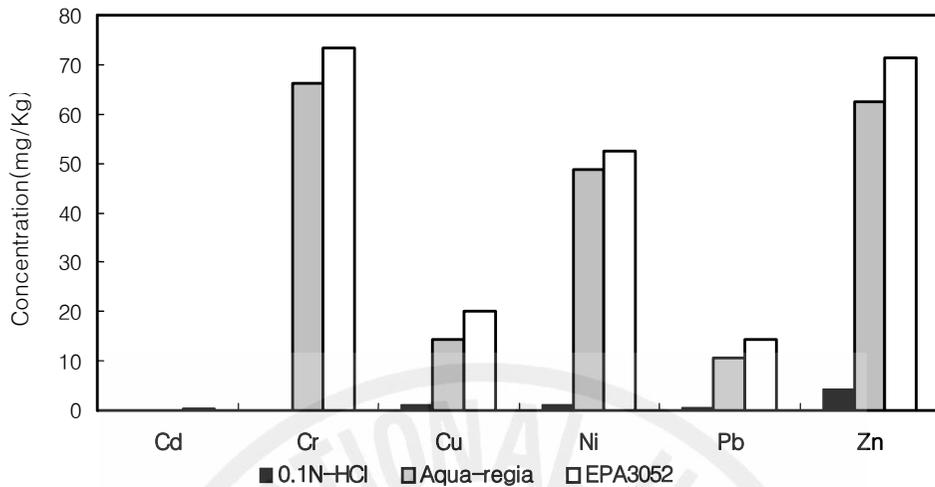


Fig. 3. Comparison of heavy metal concentrations with pretreatment method for the soils used in this study.

#### 4. 토양 특성과 중금속 및 중금속 사이의 상관성

본 연구에 사용된 제주도 자연토양 중의 중금속간에 존재하는 관련성은 그들의 모체로부터 기원하고 있으며, 풍화작용, 화산활동 및 그 시기 등에 의해 영향을 받는다. 중금속과 토양 파라미터 사이의 상관성을 이해하는 것은 토양 중의 중금속의 거동을 명확히 이해하는데 도움이 될 것이다. 제주도 토양의 물리화학적 성질(pH(H<sub>2</sub>O), pH(NaF), organic matter content)과 중금속과의 상관성 및 중금속 사이의 상관성을 분석하였다.

##### 1) 토양특성과 중금속과의 상관성

전체 토양의 물리화학적 특성인 pH(H<sub>2</sub>O), pH(NaF), 유기물과 중금속과의 상관계수를 Table 10에 나타내었다. pH(H<sub>2</sub>O)와 중금속간에는 Hg, Ni, Co, Se과 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보여주고 있다. 그러나 pH(H<sub>2</sub>O)와 Ni, Co는 양의 상관성을, Hg, Se와는 음의 상관성을 보였다. 그리고 pH(H<sub>2</sub>O)와 Mn은 유의수준 0.05 수준

에서 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, Tl 과는 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보여주었고, Se는 유의수준 0.05 수준에서 유의한 값을 보였다. 그리고 Hg, Se는 양의 상관관계를 Tl과는 음의 상관관계를 보였다.

화산회토 및 비화산회토로 분류한 토양의 물리화학적 특성인 pH(H<sub>2</sub>O), pH(NaF), 유기물과 중금속과의 상관계수는 Table 11 및 Table 12에 나타내었다. pH(H<sub>2</sub>O)는 화산회토에서는 Ni, Co, Se과 비화산회토에서는 Hg과 유의수준 0.01 수준에서 유의한 값을 보여주고 있으며, Ni, Co와는 양의 상관성을 Se, Hg와는 음의 상관성을 보였다. 그리고, 화산회토에서 Pb, Mn 비화산회토에서 Ni, Co, Sn과는 유의수준 0.05 수준에서 유의한 값을 보이고, 모두 양의 상관성이 있었다.

pH(NaF)는 화산회토에서 Se, Sn, Tl과 유의수준 0.01 수준에서 상관성이 있었으며, Se와는 양의 상관성을 Sn, Tl과는 음의 상관성을 나타냈다. 그리고 비화산회토의 Tl과는 유의수준 0.05 수준에서 음의 상관성을 나타내었다.

유기물과 중금속간의 상관관계를 보면 대부분의 중금속과 상관관계가 낮게 나타나고 있으며, 비화산회토의 As와 유의수준 0.05 수준에서 음의 상관관계를 보였다.

## 2) 중금속사이의 상관성

본 연구에서 조사된 전체 토양 중의 중금속에 대해 이들 사이의 상관성을 검토한 결과를 Table 13에 나타내었다. 그 결과 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.

화산회토와 비화산회토로 분류한 토양의 중금속간의 상관관계를 분석한 값을 Table 14 및 Table 15에 나타내었다. 그 결과 총 171개의 상관계수 중에서 유의수준 0.01 수준에서 상관관계를 갖는 것이 화산회토에서는 24개이고, 비화산회토는 9개 였으며, 모두가 양의 상관관계를 보였다. 유의수준 0.05 수준에서 상관관계를 갖는 것은 화산회토에서 8개이고, 비화산회토는 8개였다.

유의확률 p값이 0.05 이하이면 그 결과는 통계적으로 유의하나 통계적 유의성은 자료 집합의 수가 증가함에 따라 유의확률 p값을 작게 산출하려는 경향을 가지고 있기 때문에 실제적으로 반드시 유의하다고 의미하는 것은 아니다. 따라서 화산회토와 비화산회토의 시료수가 각각 42개, 21개로 차이가 있어 비화산회토에서 상관계수가 높지만 유의성이 낮게 나오는 경향이 있다.



Table 10. Correlation coefficient (r) of heavy metal concentrations with soil properties in natural total soils of Jeju Island

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
pH(H <sub>2</sub> O)	-0.016	0.114	-0.055	0.048	-0.359**	0.523**	-0.243	-0.165	0.026	-0.136	-0.042	0.499**	0.249*	0.007	-0.434**	-0.007	0.083	-0.082	-0.103
pH(NaF)	0.103	0.091	0.232	0.121	0.666**	0.097	-0.116	0.191	0.064	0.329**	-0.136	0.066	-0.203	-0.072	0.403**	0.046	-0.105	-0.419**	0.157
Organic Matter(%)	0.036	0.163	0.231	0.134	0.425**	0.044	-0.085	0.229	0.057	0.221	-0.152	-0.069	-0.120	-0.080	0.264*	-0.092	-0.106	-0.351**	-0.062

Table 11. Correlation coefficient (r) of heavy metal concentrations with soil properties in natural volcanic soils of Jeju Island

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
pH(H <sub>2</sub> O)	0.048	0.212	-0.266	0.240	-0.265	0.634**	-0.315*	-0.063	-0.044	-0.095	-0.053	0.601**	0.337*	-0.187	-0.459**	-0.111	-0.112	-0.116	-0.107
pH(NaF)	-0.023	-0.040	0.238	-0.025	0.272	-0.179	-0.080	-0.070	-0.174	0.150	-0.162	-0.088	-0.018	-0.288	0.381**	0.276	-0.344**	-0.387**	0.249
Organic Matter(%)	-0.029	0.049	0.212	0.049	-0.047	-0.063	-0.033	0.147	-0.088	-0.001	-0.161	-0.211	0.052	-0.174	0.109	-0.129	-0.190	-0.302	-0.188

Table 12. Correlation coefficient (r) of heavy metal concentrations with soil properties in natural non-volcanic soils of Jeju Island

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
pH(H <sub>2</sub> O)	-0.070	0.066	0.331	-0.287	-0.596**	0.472*	-0.229	-0.264	0.293	-0.061	-0.073	0.435*	0.031	0.275	-0.332	0.098	0.493*	-0.175	-0.067
pH(NaF)	0.068	-0.284	0.186	-0.302	0.220	0.339	-0.121	0.304	-0.249	0.024	-0.130	0.109	0.190	-0.033	0.255	0.010	-0.102	-0.467*	0.087
Organic Matter(%)	-0.480*	0.415	0.104	-0.364	0.285	-0.143	-0.131	-0.025	-0.016	0.174	0.010	-0.188	0.310	0.015	0.113	0.099	-0.096	-0.171	-0.131

\*Correlation is significant at the 0.05 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level

Table 13. Correlation coefficients (r) among heavy metals in total natural soils of Jeju Island

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
<b>As</b>	1.000																		
<b>Cd</b>	-0.081	1.000																	
<b>Cu</b>	-0.086	0.315*	1.000																
<b>Cr</b>	-0.069	0.115	0.056	1.000															
<b>Hg</b>	0.029	0.137	0.216	-0.010	1.000														
<b>Ni</b>	-0.283*	0.099	0.038	0.459**	-0.095	1.000													
<b>Pb</b>	-0.019	0.109	-0.036	0.000	0.112	-0.143	1.000												
<b>Zn</b>	0.146	0.022	0.375**	0.006	0.252*	-0.094	-0.005	1.000											
<b>Ag</b>	-0.286*	0.047	0.029	-0.112	0.068	-0.052	0.122	0.061	1.000										
<b>Ba</b>	0.404**	-0.056	-0.045	-0.087	0.166	-0.264*	-0.125	0.154	-0.040	1.000									
<b>Be</b>	-0.063	-0.063	0.099	0.123	-0.035	-0.104	-0.113	0.003	0.295*	0.064	1.000								
<b>Co</b>	-0.063	-0.041	0.191	0.316*	-0.067	0.495**	-0.181	0.236	-0.008	-0.069	0.209	1.000							
<b>Mn</b>	0.040	0.029	0.063	-0.068	-0.066	0.015	-0.104	0.142	-0.199	0.008	-0.002	0.259*	1.000						
<b>Mo</b>	-0.221	0.058	0.127	0.073	0.008	0.164	0.022	-0.090	0.377**	-0.136	0.458**	0.103	-0.125	1.000					
<b>Se</b>	-0.064	0.032	0.194	-0.024	0.458**	-0.136	0.087	0.197	-0.029	0.124	0.037	0.132	-0.118	0.156	1.000				
<b>Sb</b>	0.085	-0.049	0.332**	0.224	0.100	-0.074	0.033	0.292*	-0.062	0.119	0.439**	0.648**	0.241	0.114	0.419**	1.000			
<b>Sn</b>	-0.170	0.056	0.231	0.031	-0.001	0.153	-0.024	-0.006	0.482**	-0.072	0.546**	0.129	-0.081	0.867**	0.009	0.109	1.000		
<b>Tl</b>	-0.055	0.005	-0.128	0.127	-0.245	-0.112	0.161	-0.243	0.190	-0.168	0.452**	-0.209	-0.162	0.385**	-0.241	-0.021	0.528**	1.000	
<b>V</b>	0.012	-0.070	0.294*	0.395**	0.200	0.096	0.073	0.280*	-0.048	0.047	0.401**	0.654**	0.095	0.217	0.463**	0.878**	0.165	0.011	1.000

\*Correlation is significant at the 0.05 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level

Table 14. Correlation coefficients (r) among heavy metals in volcanic soils of Jeju Island

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
<b>As</b>	1.000																		
<b>Cd</b>	0.007	1.000																	
<b>Cu</b>	-0.103	0.219	1.000																
<b>Cr</b>	-0.091	0.235	0.132	1.000															
<b>Hg</b>	-0.067	-0.002	0.219	-0.191	1.000														
<b>Ni</b>	-0.291	0.273	0.057	0.566**	-0.272	1.000													
<b>Pb</b>	-0.014	0.139	0.055	0.059	0.306*	-0.277	1.000												
<b>Zn</b>	0.134	0.118	0.465**	0.038	0.203	-0.091	0.140	1.000											
<b>Ag</b>	-0.256	-0.058	-0.030	-0.185	-0.041	-0.212	0.240	0.138	1.000										
<b>Ba</b>	0.400**	-0.071	-0.065	-0.114	-0.051	-0.336*	0.009	0.011	-0.020	1.000									
<b>Be</b>	-0.108	-0.189	0.081	0.175	0.050	0.069	0.087	-0.060	0.471**	0.014	1.000								
<b>Co</b>	-0.157	0.148	0.284	0.473**	-0.064	0.682**	-0.101	0.116	-0.040	-0.299	0.220	1.000							
<b>Mn</b>	0.003	0.032	0.257	0.052	0.121	0.141	-0.050	0.205	-0.081	0.064	-0.072	0.324*	1.000						
<b>Mo</b>	-0.196	-0.108	0.182	0.174	0.030	0.147	0.048	-0.047	0.342*	-0.152	0.644**	0.118	-0.060	1.000					
<b>Se</b>	-0.152	0.164	0.336*	0.000	0.499**	-0.179	0.190	-0.051	-0.104	-0.055	0.092	-0.033	-0.137	0.118	1.000				
<b>Sb</b>	0.019	0.017	0.481**	0.409**	0.336*	0.090	0.262	0.223	0.036	0.009	0.461**	0.571**	0.128	0.261	0.451**	1.000			
<b>Sn</b>	-0.148	-0.063	0.267	0.060	0.028	0.127	0.014	0.108	0.452**	-0.078	0.644**	0.128	0.032	0.911**	0.028	0.211	1.000		
<b>Tl</b>	0.002	-0.075	-0.106	0.160	-0.092	0.087	0.131	-0.112	0.262	-0.084	0.539**	-0.117	-0.100	0.737**	-0.151	0.038	0.737**	1.000	
<b>V</b>	-0.056	0.076	0.452**	0.527**	0.326*	0.218	0.249	0.125	-0.016	-0.102	0.441**	0.542**	0.070	0.362*	0.425**	0.908**	0.276	0.199	1.000

\*Correlation is significant at the 0.05 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level

Table 15. Correlation coefficients (r) among heavy metals in non-volcanic natural soils of Jeju Island

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
<b>As</b>	1.000																		
<b>Cd</b>	-0.340	1.000																	
<b>Cu</b>	-0.114	0.436*	1.000																
<b>Cr</b>	-0.095	-0.311	-0.296	1.000															
<b>Hg</b>	-0.034	0.242	-0.053	0.046	1.000														
<b>Ni</b>	-0.337	-0.270	-0.061	0.068	-0.126	1.000													
<b>Pb</b>	-0.004	0.116	-0.113	-0.063	0.154	0.022	1.000												
<b>Zn</b>	0.100	-0.280	0.099	-0.305	-0.042	-0.212	-0.157	1.000											
<b>Ag</b>	-0.513*	0.221	0.101	0.045	-0.120	0.332	0.013	-0.353	1.000										
<b>Ba</b>	0.358	-0.206	-0.183	-0.309	-0.030	-0.294	-0.286	0.361	-0.383	1.000									
<b>Be</b>	0.116	0.255	0.191	-0.018	-0.157	-0.543*	-0.449*	0.264	-0.270	0.350	1.000								
<b>Co</b>	0.100	-0.355	0.009	-0.108	-0.570**	0.154	-0.253	0.455*	0.018	0.320	0.223	1.000							
<b>Mn</b>	0.241	0.135	-0.192	-0.284	0.170	-0.140	-0.226	0.202	-0.409	0.164	0.109	0.237	1.000						
<b>Mo</b>	-0.300	0.302	0.028	-0.219	-0.162	0.193	0.002	-0.206	0.502*	-0.155	0.071	0.077	-0.231	1.000					
<b>Se</b>	0.001	-0.282	-0.144	-0.316	0.022	-0.192	0.051	0.571**	-0.029	0.247	-0.003	0.325	0.094	0.213	1.000				
<b>Sb</b>	0.241	-0.125	0.127	-0.179	-0.339	-0.338	-0.180	0.490*	-0.271	0.416	0.423	0.770**	0.412	-0.088	0.453†	1.000			
<b>Sn</b>	-0.260	0.316	0.138	-0.116	-0.314	0.217	-0.077	-0.386	0.603**	-0.106	0.235	0.133	-0.354	0.814**	-0.060	-0.091	1.000		
<b>Tl</b>	-0.072	0.205	-0.073	0.292	-0.123	-0.331	0.155	-0.363	0.265	-0.110	0.341	-0.286	-0.460*	0.007	-0.205	-0.116	0.298	1.000	
<b>V</b>	0.134	-0.328	-0.003	0.039	-0.222	-0.158	-0.084	0.597**	-0.182	0.313	0.356	0.819**	0.201	-0.012	0.519†	0.854**	-0.088	-0.174	1.000

\*Correlation is significant at the 0.05 level; \*\*Correlation is significant at the 0.01 level

#### 4. 중금속의 화학적 형태

토양 중 중금속 원소는 물리·화학적 환경의 변화에 따라서 안정화 되어 있거나, 또는 재용출 될 수 있어 중요한 오염원으로 작용할 수 있다. 그러므로 토양에 존재하는 중금속이 흡착된 상태로 존재하는지, 광물형태(탄산염광물, 산화광물, 황산염광물 및 황화광물)로 존재하는지, 산화환경 혹은 환원환경에서 안정한 다른 광물의 결정 내에 치환된 형태로 존재하는 지를 규명하는 것은 물리화학적 환경변화에 따른 중금속의 거동(즉 흡착반응, 탈착반응, 용해반응, 침전반응)을 예측할 수 있는 매우 유용한 평가방법이라고 할 수 있다. 따라서 토양 내 함유된 중금속 원소의 존재형태를 화학적으로 안정한 형태인 잔류성 형태, 혹은 불안정한 형태(즉, 표면에 흡착되거나 용해가 가능한 형태의 침전 또는 공침)인가에 따라 중금속 오염원으로서 환경에 미치는 영향의 차이가 있을 수 있다. 즉, 불안정한 형태로 존재하는 중금속의 존재 비율이 클수록 오염원으로서 위험성은 증가하게 될 것이다(환경지질자원연구원, 2002).

따라서 본 연구에서는 토양통의 면적 비율이 1% 이상인 26개 토양통의 토양으로 Mn, Zn, V, Cr, Ni, Co, Cu, Pb 중금속에 대해서 교환성 형태(Exchangeable fraction, F I), 탄산염 형태(Bound to carbonate or specially adsorbed fraction, F II), 환원성 형태(Bound to Fe and Mn oxides fraction, F III), 산화성 형태(Bound to organic and sulfide fraction, F IV), 잔류성 형태(Residual fraction, F V)의 5단계로 추출하였다.

각 단계별 중금속의 화학적 존재형태를 비교하기 위하여 추출된 중금속 함량에 대한 백분율을 Fig. 4에 나타내었다.

Mn은 50%이상이 산화철망간 형태(F III)로 존재하고 있으며, 이외에는 산화성 형태(F IV) 및 잔류성 형태(F V)가 각각 20% 정도로 존재하고 있다. 대부분 쉽게 용출되지 않을 것으로 사료된다. 그러나 자연계에서 이동성을 가지는 교환성 형태 및 탄산염 형태로 존재하는 비율은 극히 적지만 Mn의 농도가 높은 점을 고려하면 수십 mg/kg이 산성환경에서 용출될 가능성이 있다.

Zn은 잔류형태로 존재하는 함량이 50% 정도를 나타내고 있으며, 환원성 형태, 산화성형태로 각각 18.9, 17.6%로 존재하고 있다. 그러나 양이온 교환의 형태로 존재하

는 비율도 8.7%를 보이고 있으며, 탄산염 형태도 4.9%를 나타내고 있다. 이처럼 Zn은 상당부분이 용출되지 않지만 일부 토양에서는 용출되어 이동이 가능할 것이다.

V는 32.8%는 잔류성 형태로 존재하지만 탄산염 형태로도 56.3%를 보이고 있어 산성 환경에서는 자연계로 쉽게 용출되어 지하로 이동 될 가능성이 높게 나타나고 있다. 이처럼 일부 토양에서 V의 용출이 쉽게 일어날 수 있어 제주지역에 V가 높게 나타나는 지하수가 존재하고 있는 것으로 사료된다.

Cr은 잔류성 및 유기물 형태로 80% 정도의 비율로 존재하고 있어 쉽게 용출되지 않을 뿐만 아니라 이온교환 형태로 존재하는 비율도 낮아 생물학적 흡수도도 낮은 것으로 사료된다.

Ni은 주로 환원, 산화 및 잔류성 결합형이 96% 이상을 나타내고 있어 생태계로 쉽게 용출 되지 않는 금속으로 판단된다. 따라서 식물에 대한 농축이나, 지하수로의 이동이 쉽게 발생되지 않을 것이다. 농업과학기술원(2006)의 보고에 의하면 제주도 농경지에서 생산된 주요 농작물(감자, 양파, 마늘, 당근)의 Ni 평균함량은 0.05~0.391 mg/kg으로 내륙지방의 0.126~0.508 mg/kg과 비교해서 크게 높지 않아 이는 토양중의 니켈함량이 농작물의 니켈함량에 절대적인 영향을 미치지 않는다는 결과와 부합된다.

Co 또한 Ni과 마찬가지로 환원, 산화 및 잔류성 결합 비율이 97%로 나타나고 있으며, 양이온교환 형태는 무시할 정도로 낮게 나타나고 있다.

Cu는 환원성 형태 및 잔류성이 각각 43.6, 38.9%로 존재하지만 이외에도 탄산염 형태도 14.8%나 되어 Cu의 일부는 용출될 가능성을 가지고 있다.

Pb는 환원성 형태 및 잔류성 형태가 각각 30.0, 54.3%를 나타내고 있으며, 탄산염 형태도 10.1%를 나타내고 있어 Cu와 비슷한 존재비율을 나타내고 있다.

토양통 별로 살펴보면 남원통이 다른 통과 다른 특징을 보여주고 있는데, Cr, Ni, Co, Cu, Pb 등의 중금속에서 이온교환 형태가 다른 통에 비해 높은 비율로 존재하고 있다. 따라서 남원통 토양은 중금속의 용출이 쉽게 이루어질 것으로 사료된다.

위의 결과로부터 다음과 같은 결과를 도출할 수 있다. Mn, Zn, Ni, Co 등은 주로 산화성, 환원성 및 잔류성 형태로 존재하여(>90%) 일반적인 자연 상태에서는 쉽게 용출되지 않아 식물에 대한 농축이나 지하수로의 유입이 어려우며, Cr, Cu, Pb 등은 환원성 및 잔류성 형태가 80% 이상이지만 탄산염 형태도 10% 이상 존재하고 있어

자연계로의 이동 가능성이 있으며, V은 주로 탄산염 형태와 잔류성 형태를 보이고 있어 자연계로 용출되어 식물 또는 지하수로의 유입이 용이할 것으로 사료된다.

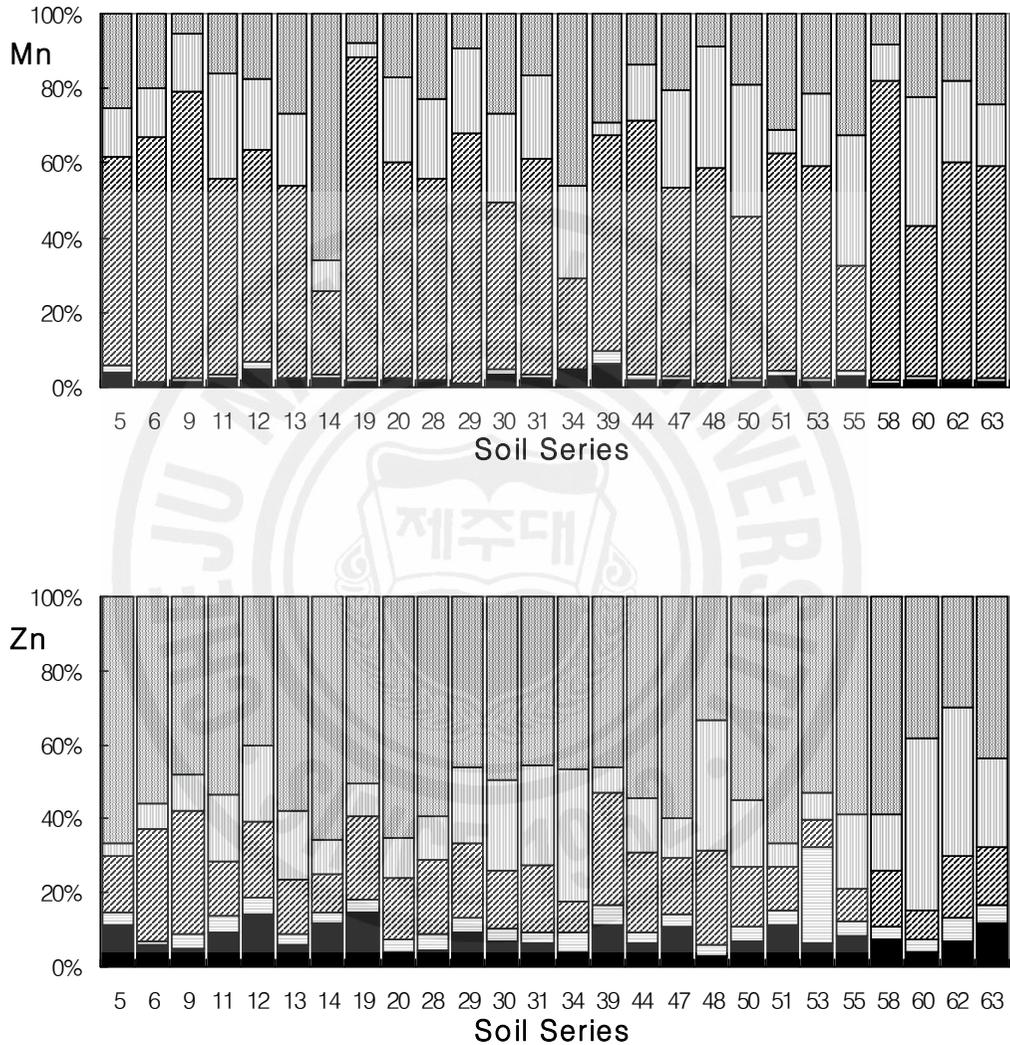


Fig. 4. Percentage contribution of heavy metals in extracted fractions of 26 natural soil series with distribution area of above 1% in soils of Jeju Island (■, exchangeable, □, bound to carbonate or specially adsorbed fraction, ▨, bound to Fe and Mn oxides fraction; ▩, bound to organic and sulfide, ▤, residual).

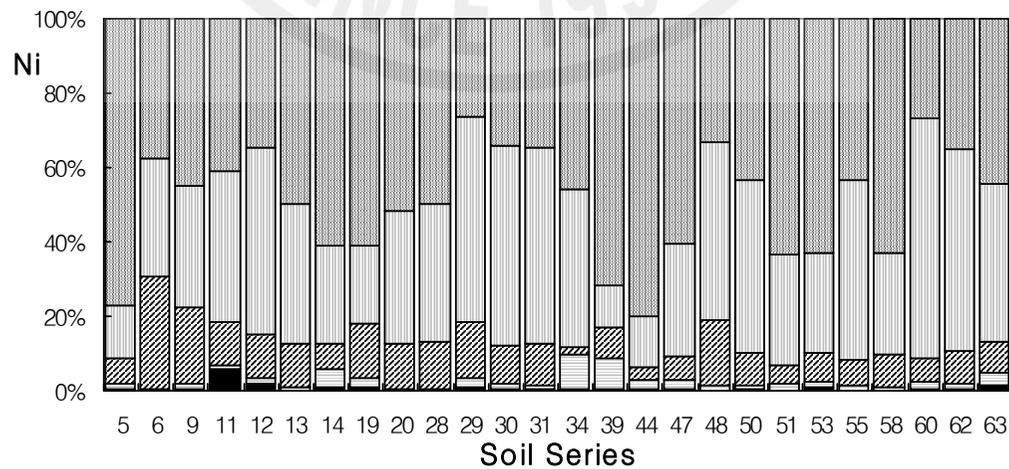
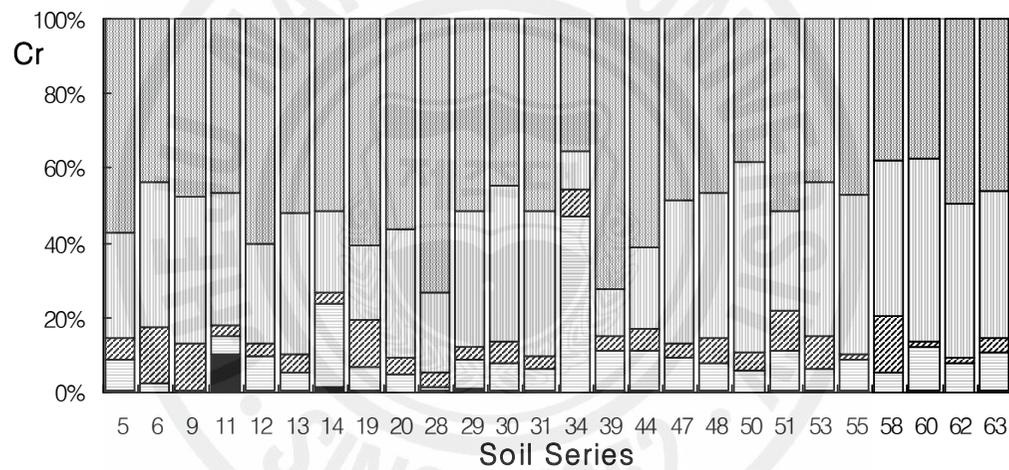
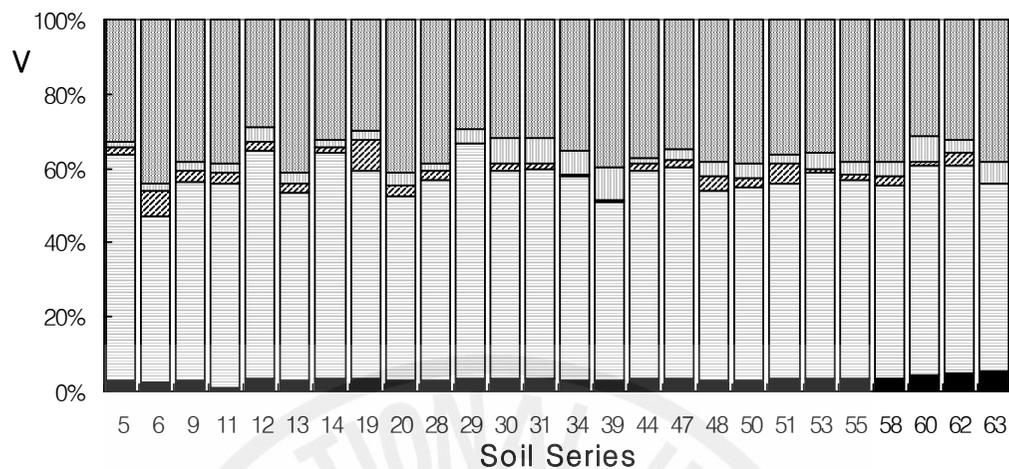


Fig. 4 (continued).

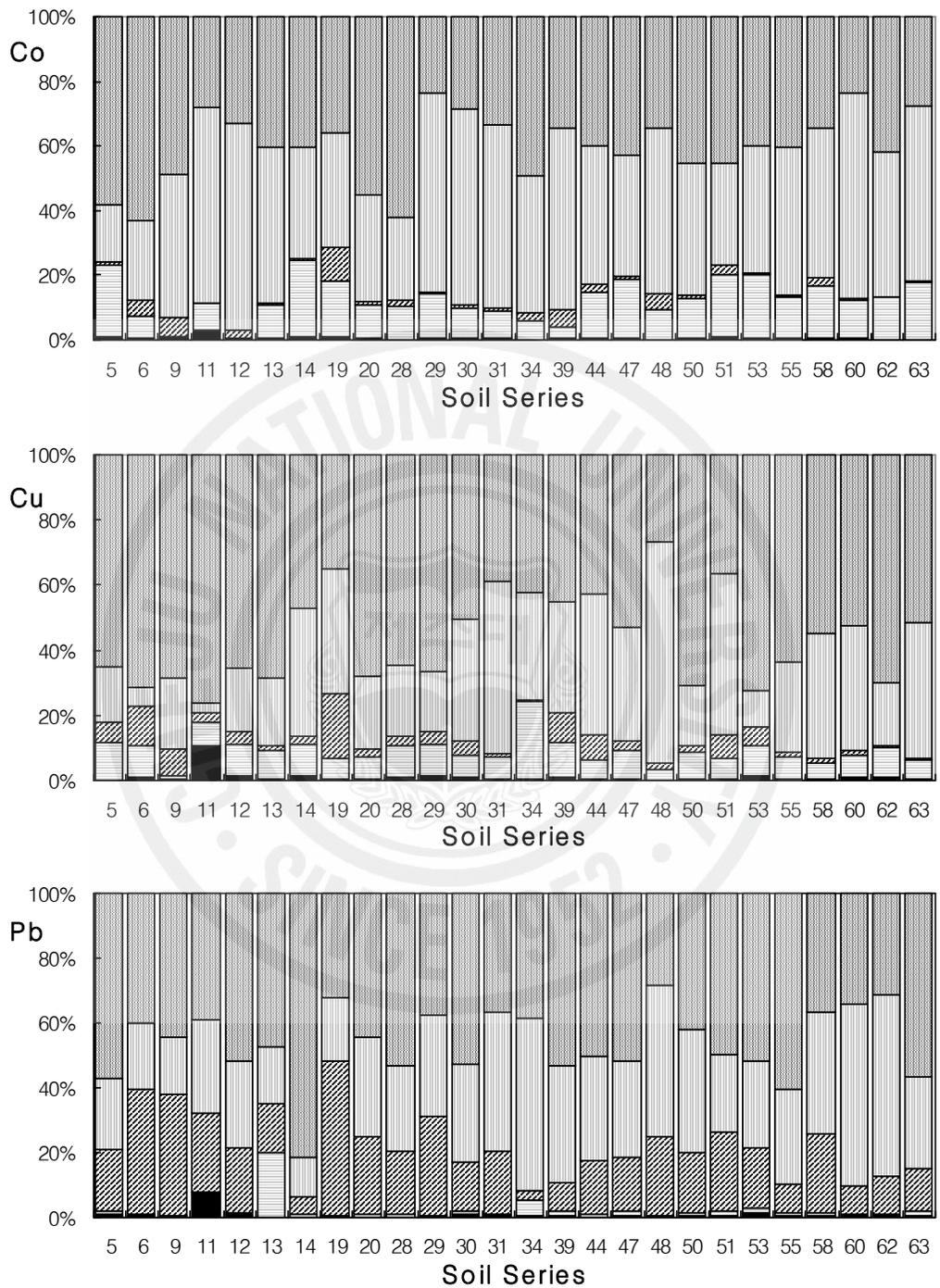


Fig. 4 (continued).

## V. 결 론

제주도에 분포하고 있는 63개 토양통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양을 채취하여 이들의 농도를 살펴보고, 본 연구에 적용된 토양 중 중금속 전처리방법(US EPA 3052법)과 국내 토양환경보전법의 전처리방법에 따른 중금속 농도 비교·검토, 토양의 물리화학적 성질과 중금속 및 중금속 사이의 상관성 및 연속추출법을 통한 제주도 토양 중의 각 중금속의 화학적 형태를 검토하여 용탈 가능성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 채취된 토양의 물리화학적 특성은 pH(H<sub>2</sub>O)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. 토색은 'Munsell Color Chart'를 이용하여 분석한 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.
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. 변동계수(CV, Coefficient of Variation)는 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.
4. 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.
5. 본 연구의 모든 중금속의 전처리 방법으로 사용된 US EPA3052법은 산술평균값으로 산가용성법에 비해 수십배~수천배 높은 농도로 추출되었으며, 왕수분해법에 비해서는 1.2~2.2배 수준으로 추출되었다.
6. 제주도 토양 전체에 대해 토양의 물리화학적 특성과 중금속과의 상관성을 검토한 결과, pH(H<sub>2</sub>O)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(H<sub>2</sub>O)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.

7. 5단계 연속추출법에 의한 토양 중의 중금속의 화학적 형태를 검토한 결과, Mn, Zn, Ni, Co 등은 주로 산화성, 환원성 및 잔류성 형태로 존재하여(>90%) 일반적인 자연 상태에서는 쉽게 용출되지 않으며, Cr, Cu, Pb 등은 환원성 및 잔류성 형태가 80% 이상이지만 탄산염 형태도 10% 이상 존재하고 있어 자연계로의 이동 가능성이 있으며, V은 주로 탄산염 형태와 잔류성 형태를 보이고 있어 자연계로 용출되어 식물 또는 지하수로의 유입이 용이할 것으로 사료되었다.

## VI. 참고문헌

- 김경숙, 1999, 우리나라 토양오염기준의 평가분석 및 발전방안에 관한 연구, 연세대학교 석사논문.
- 김태승, 윤정기, 김동호, 전성환, 정일록, 김혁, 김종하, 2004, 토양오염기준 평가 및 확립에 관한 연구(I). 국립환경연구원.
- 농업과학기술원 난지농업연구소, 2006, 농경지 토양의 니켈 배경치와 기준설정 연구, 농촌진흥청.
- 농촌진흥청, 2003, 토양조사 이론과 실무기술, 농촌진흥청 호남시험장, 300pp.
- 농업기술연구소, 1976, 제주도 정밀토양도.
- 독일표준방법, 1995, Digestion using aqua regia for subsequent determination of the acid · soluble proton of metals(S7), DIN 38414 part 7, 4pp.
- 문경환, 2007, 제주의 토양 이야기- 화산회토양의 물리 · 화학적 특징, 난지농업연구.
- 박대우, 2006, 곤양지역 하상퇴적물에 대한 지구화학적 특성, 조선대학교 대학원 석사학위논문, 13pp.
- 송관철. 1989, 제주도 대표토양의 Andic Properties에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사학위논문.
- 송관철, 유순호, 1991, 제주도 대표토양의 Andic 특성에 관한 연구 1. 선택적 유출방법에 의한 화산회토의 특성 규명, 한토비지, 24(2), 86~94.
- 송상택, 2008, 제주지역 토양오염기준 설정을 위한 연구, 제주지역환경기술개발센터, 67pp.
- 안주성, 전철민, 김구영, 고경석, 박기화, 2006, 제주도 일부 화산회토양의 지화학적 특성 및 중금속원소 분포, 한국지구시스템공학회지, 43(6), 602~614.
- 엄기태, 주영희, 이경수, 신용화, 1978, 제주도 종합개발계획을 위한 토양특성의 연구, 농시연보, 19, 1~18.

- 오상실, 1999, 제주 감귤원 토양의 농약 흡착특성 및 용탈잠재성, 제주대학교 박사논문, 113pp.
- 오종기, 1997, 폐광산 오염평가 및 광미 활용방안. 휴·폐광산의 환경오염복구 및 활용방안에 관한 심포지엄, pp. 15~51.
- 오창환, 유연희, 이평구, 박성원, 이영엽, 2001, 국내 토양오염공정시험방법 중 중금속 관련 오염평가의 문제점과 개선책, 한국지하수토양환경학회지, 6(1), 63~83.
- 윤양희, 김선태, 1998, 중금속분석용 용출시험방법의 개선을 위한 제안, 오염토양분석 워크샵, 133~147.
- 유순호, 송관철, 1984, 입지토양의 특성, 아열대농업연구(제주대학교 아열대연구소), 1, 73~102.
- 정명채, 1994, 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구, 자원환경지질, 27(5), 469~477.
- 정문식, 박석환, 1997, 환경생태학, 신광문화사, 112~116.
- 현해남, 2006, 한라산천연보호구역의 토양, 한라산천연보호구역 학술조사보고서, 제주특별자치도한라산연구소.
- 현해남, 오상실, 제주도 토양의 오염물질 흡착능과 지하수 오염, 제주도 지하수자원의 환경학적 보전과 개발 이용, 대한지하수환경학회, 전략광물자원 연구센터.
- 환경부, 2005, 2004년도 토양 측정망 및 실태조사 결과.
- 환경부, 2006a, 2005년도 토양측정망 및 실태조사결과.
- 환경부, 2006b, 2005 토양오염우려기준 초과지역 정밀조사결과.
- 庄子貞雄, 1984, 日本東北地方의 火山灰土壤, 아열대농업연구(제주대학교 아열대연구소), 1, 47~59.
- Adamo, P., L. Denaix, F. Terribile and M. Zampella, 2003, Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy), Geoderma, 117, 347~366.
- Alloway, B. J., 1990, Heavy Metals in Soils, Blackie and Son.
- Alloway, B. J., 1995, The origin of heavy metals in soils, In: Alloway, B. J.(ed.), Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, London, UK, pp. 38~57.

- Alloway, B. J., A. P. Jackson and H. Morgan, 1990, The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources, *The Science of The Total Environment*, 91, 223~236.
- Alloway, B. J., I. Thornton, G. A. Smart, J. C. Sherlock and M. J. Quinn, 1988, Metal Availability. Special issue : the Shipham report : an investigation into cadmium contamination and its implication for human health, *The Science of The Total Environment*, 75, 41~69.
- Auckland Regional Council, 2001, TPI Background concentrations of inorganic elements in soils from the Auckland regions, ARC Technical Publication, No. 153.
- Badri, M. A. and S. R. Aston, 1983, Observations on heavy metal geochemical associations in polluted and non-polluted estuarine sediments, *Environ. Pollut. Ser. B.*, 6, 181~193.
- Baize, D. and T. Sterckeman, 2001, Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements, *The Science of The Total Environment*, 264(1-2), 127~139.
- Bradford, G. R., A. C. Change, A. L. Page, D. Bakhtar, J. A. Frampton and H. Wright, 1996, Background concentrations of trace and major elements in California soils, Kearney Foundation Special Report, 32pp.
- Browne, C. L., Y. M. Wong and D. R. Buhler, 1984, A predictive model for the accumulation of cadmium by container-grown plants. *J. Environ. Qual.*, 13, 184~188.
- Burt, R., M. A. Wilson, M. D. Mays and C. W. Lee, 2003, Major and trace elements of selected pedons in the USA, *J. Environ. Qual.*, 32, 2109~2121.
- Calhoun, F. G., V. W. Carlisle and C. Luna, 1972, Properties and genesis of selected Columbian Andosols, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 480~485.
- Clevenger, T. E., 1990, Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes, *Water, Air, Soil Poll.*, 50, 241~254.

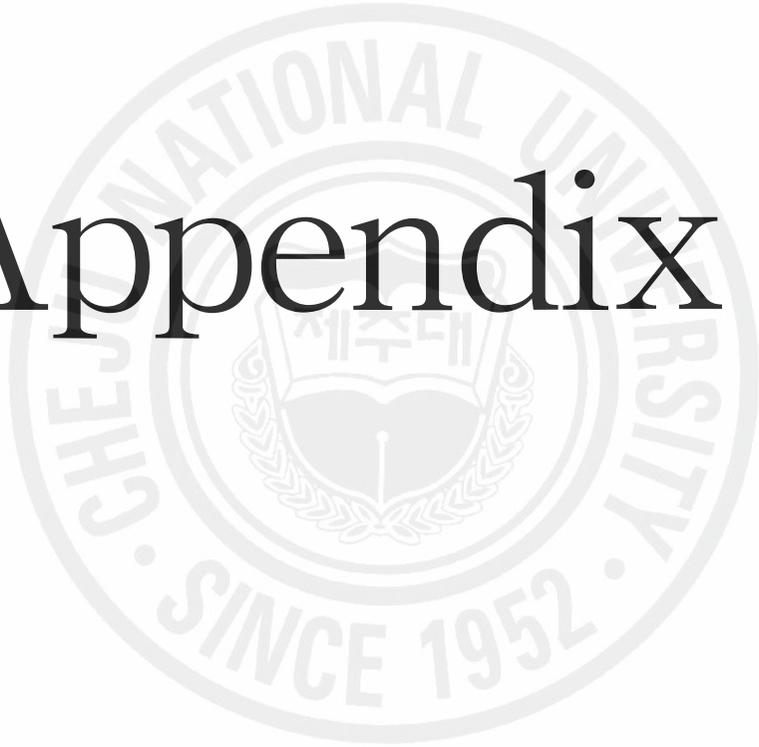
- Cornu, S. et al., 2001, The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferrasols (Sao Paulo, Brazil), *The Science of The Total Environment*, 271, 27~48.
- Denaix, L., I. Lamy and J. Y. Bottero, 1999, Structure and affinity towards  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158, 315~325.
- Doelsch, E., V. Van de Kerchove and H. Saint Macary, 2006a, Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean), *Geoderma*, 134, 119~134.
- Doelsch, E., H. Saint Macary and V. Van de Kerchove, 2006b, Sources of very high metal content in soils of volcanic island (La Reunion), *J. Geochem. Explor.*, 88, 194~197.
- Domingues, H. and J. M. V. Silva, 1990, Copper and zinc in sandy, granitic and schist soils, *Environ. Technol.*, 11, 463~468.
- EPA, U.S.A., 1992, Acid digestion of sediments, sludge and soils, Method 3050A, 10pp.
- Gibson, M. J. and J. G. Farmer, 1986, Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils, *Environ. Pollut. Ser. B*, 11, 117~135.
- Gil, C., R. Boluda and J. Ramos, 2004, Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain), *Chemosphere*, 55, 1027~1034.
- Gray, C. W., R. G. McLaren, A. H. C. Roberts and L. M. Condron, 1999, The effect of long-term phosphatic fertilizer applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 54(3), 267~277.
- Haq, A. U., T. E. Bates and Y. K. Soon, 1980, Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated soils, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 44, 772~777.

- Harrison, R. M., D. P. H. Laxenn and S. J. Wilson, 1981, Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soil, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1378~1383.
- Hernandez, L., A. Probst, J. L. Probst and E. Ulrich, 2003, Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination, *The Science of The Total Environment*, 312(1-3), 195~219.
- Hickey, M. G. and J. A. Kittrick, 1984, Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals, *J. Environ. Qual.*, 13, 372~376.
- Kelepertsis, A., D. Alexakis and I. Kita, 2001, Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos, Greece, *Environ. Geochem. Health*, 23, 117~135.
- Khalid, R. A., R. P. Gambrell and W. H. Patrick, Jr., 1981, Chemical availability of cadmium in Mississippi River sediments, *J. Environ. Qual.*, 10, 523~528.
- Kim, N. D. and J. E. Fergusson, 1991. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *The Science of The Total Environment*, 105, 191~209.
- Korcak, R. E. and D. S. Fanning, 1978. Extractability of cadmium, copper, nickel and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive levels, *J. Environ. Qual.*, 7, 506~512.
- Liang, J., J. W. B. Stewart and R. E. Karamanos, 1991, Distribution and plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan, *Can. J. Soil Sci.*, 71, 89~99.
- Lottermoser, B. G., 1997, Natural enrichment of topsoils with chromium and other heavy metals, Port Macquaire, New South Wales, Australia, *Aust. J. Soil Res.*, 35, 1165~1176.
- Miles, I. J. and G. R. Parker, 1979, DTPA soil extractable and plant heavy metal concentrations with soil-added Cd treatments, *Plant and Soil*, 51, 59~68.

- Miller, W. P., W. W. McFee and J. M. Kelly, 1983, Mobility and retention of heavy metals in sandy soils, *J. Environ. Qual.*, 12, 579~584.
- NAIST, 2000, Taxonomical classification of Korean Soils, National Institute of Agricultural Science & Technology.
- Oh, C. W., Y. H. Yu, P. K. Lee, S. W. Park and Y. Y. Lee, 2001, The controversial points and a remedy on evaluation of heavy metal contamination in standard method for examination of soil in Korea, *J. Korean Soc. Soil & Ground Water Environ.*, 6(1), 63~83.
- Pinimonti, F., G. Stringari, F. Gasperi and G. Zorzi, 1997, The use of compost: its effects on the heavy metal levels in soil and plants, *Resources, Conservation and Recycling*, 21(2), 129~143.
- Shuman, L. M., 1979, Zinc, manganese, and copper in soil fractions, *Soil Sci.*, 127, 10~17.
- Shin, J. S., 1978, Composition and genesis of volcanic ash soils from basaltic materials in Jeju Island (Korea), Ph.D. Thesis, State Univ. of Ghent, Belgium.
- Shin, J. S. and G. Stoops, 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.
- Takeda, A., K. Kimura and S. Yamasaki, 2004, Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special referene in soil group and agriculture use, *Geoderma*, 119, 291~307.
- Tanneberg, H., R. Jahn, E. L. Meijer and M. Kleber, 2001, Sorption (kinetic and capacity) and desorption of trace elements in volcanic soils of Italy and the Azores, COST Action 622, Soil Resources of European Volcanic Systems, Volcanic Soils: Properties, Processes and Land Use, Abstracts of International Workshop, 3-7 October, Ponta Delgada (S. Miguel), Azores, Portugal, pp. 58~59.

- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson, 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51(7), 844~851.
- Tijhuis, L., B. Brattli and O. M. Saether, 2002, A geochemical survey of topsoil in the city of Oslo, Norway, *Environ. Geochem. Health*, 24, 67~94.
- Tume, P., J. bech, L. Longan, L. Tume, F. Reverter and B. Sepulveda, 2006, Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain), *Ecol. Eng.*, 27, 145~152.
- Ure, A. M. and C. M. Davidson, 2002, Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction, In: Ure, A. M. and C. M. Davidson (eds.), *Chemical Speciation in the Environment*, Blackwell, Oxford, pp. 265~300.
- Walkley, A. and I. A. Black, 1934, An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, 37, 29~38.
- Xue, H., P. H. Nhat, R. Gachter and P. S. Hooda, 2003, The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment, *Advances in Environmental Research*, 8(1), 69~76.

# Appendix 1



Appendix 1. Heavy metal concentrations in each soil series of Jeju Island(unit : mg/kg)

Soil Series	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
1 GAPA	1.56	0.425	55.6	31.9	0.081	58.8	11.8	43.9	1.73	77.0	0.350	28.5	995.0	0.790	0.063	8.90	2.15	0.099	45.6
2 GAMSAN	14.10	0.150	10.8	50.1	0.132	40.3	8.8	78.0	0.05	697.0	0.001	18.2	392.5	0.005	0.063	3.20	0.04	0.097	27.6
3 GANGJEONG	2.53	0.300	13.2	62.3	0.086	45.2	38.6	42.8	0.89	180.0	0.129	20.6	517.5	0.420	0.207	7.43	1.18	0.237	72.5
4 GYORAE	3.92	0.280	31.9	91.8	0.146	59.3	15.9	68.7	0.69	601.0	0.181	48.8	462.5	0.466	0.676	10.68	1.10	0.120	108.7
5 GUEOM	2.02	0.225	21.4	77.6	0.188	37.0	19.9	65.8	2.19	40.7	0.674	43.0	440.0	0.681	0.937	10.63	1.54	0.087	110.4
6 GUJWA	1.92	0.250	36.0	181.0	0.246	120.0	16.5	85.7	0.69	26.7	0.199	65.4	460.0	0.885	1.021	16.28	1.58	0.089	182.9
7 GUNSAN	5.07	0.330	20.5	65.6	0.252	44.6	24.1	75.2	1.35	639.0	0.150	26.5	275.0	0.700	0.799	9.30	1.25	0.142	96.9
8 GEUMAG	2.30	0.280	22.9	80.5	0.197	48.3	13.3	127.3	0.45	340.0	0.203	26.1	877.5	0.407	0.501	7.53	0.97	0.113	86.1
9 GIMYEONG	4.90	0.250	30.7	88.1	0.296	50.1	13.7	75.0	0.47	604.0	0.159	40.4	1895.0	0.531	0.989	10.20	0.79	0.090	111.3
10 NAGCHEON	2.64	0.200	7.1	74.7	0.028	149.5	6.9	45.0	0.20	20.7	0.042	70.5	870.0	0.384	0.184	4.28	1.06	0.019	48.2
11 NAMWEON	1.30	0.275	36.2	100.6	0.168	62.8	12.2	65.3	1.92	23.9	0.664	42.2	472.5	0.768	1.183	10.50	1.55	0.086	111.8
12 NORO	1.15	0.340	23.2	70.4	0.209	35.9	15.0	65.9	1.76	24.3	0.507	34.5	367.5	0.676	1.282	11.15	1.49	0.094	90.6
13 NOGSAN	12.19	0.380	22.2	89.7	0.190	45.5	11.7	61.7	0.43	924.0	0.198	32.8	557.5	0.502	0.685	9.08	0.70	0.076	111.3
14 NONGO	10.83	0.350	3.7	17.3	0.198	23.3	12.8	49.5	0.26	1053.0	0.124	14.6	315.0	0.339	1.090	6.83	0.50	0.055	62.9
15 DAEJEONG	10.96	0.180	7.0	83.3	0.086	28.0	16.0	46.8	0.35	217.0	0.177	32.7	1335.0	0.216	0.427	12.13	0.46	0.076	88.4
16 DAEPEONG	29.87	0.25	9.30	41.0	0.192	16.7	17.0	42.73	0.190	875.0	0.205	17.3	552.5	0.268	0.589	6.70	0.42	0.062	62.05

<Appendix 1 continued>

	Soil Series	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
17	DAEHEUL	7.30	0.360	8.3	98.4	0.173	83.6	16.1	69.2	3.30	928.0	0.615	52.1	832.5	0.236	0.381	10.33	1.17	0.126	96.9
18	DONGGUI	5.91	0.160	21.0	64.6	0.102	50.2	17.4	115.0	3.03	938.0	0.748	54.5	910.0	0.439	0.217	12.28	1.41	0.045	98.2
19	DONGHONG	7.30	0.140	23.2	54.9	0.209	35.4	13.8	65.3	2.25	818.0	0.594	47.6	497.5	0.414	0.274	11.33	1.03	0.051	112.1
20	MUDEUNG	10.52	0.230	5.7	59.0	0.071	31.7	16.0	27.0	0.60	205.0	0.311	27.2	1095.0	0.281	0.260	7.60	0.62	0.197	63.6
21	MUREUNG	2.32	0.180	17.0	73.7	0.084	52.3	16.6	64.5	0.31	313.0	0.466	25.0	755.0	0.428	0.375	7.40	0.84	0.156	84.2
22	MIAG	5.56	0.250	24.7	110.7	0.157	115.3	16.9	57.9	0.27	905.0	0.455	45.8	880.0	0.380	0.720	10.30	0.68	0.055	106.3
23	MINAG	0.49	0.200	26.3	66.4	0.374	58.0	14.1	69.5	0.27	40.0	0.491	51.3	757.5	0.624	0.513	11.53	0.72	0.023	104.2
24	BYEONGAG	14.42	0.250	29.6	65.0	0.189	48.9	10.5	64.4	0.29	446.0	0.438	52.5	582.5	0.564	1.316	13.78	0.79	0.040	122.1
25	SARA	13.77	0.150	12.3	60.2	0.097	21.8	15.7	96.8	0.17	249.0	0.461	17.5	750.0	0.336	0.382	4.63	0.78	0.146	58.6
26	SANBANG	5.07	0.120	22.9	28.3	0.029	24.0	13.8	140.3	0.23	714.0	0.502	82.5	1075.0	0.427	1.677	19.60	0.55	0.013	174.0
27	SEOGTO	3.37	0.150	10.2	108.1	0.059	40.6	11.1	57.3	0.11	252.0	0.308	27.2	702.5	0.161	0.171	8.15	0.29	0.106	70.0
28	SONGDANG	5.29	0.175	14.4	129.0	0.147	56.9	13.3	26.6	0.28	939.0	0.352	25.7	727.5	0.268	0.776	9.45	0.27	0.052	75.1
29	SONGAG	5.86	0.225	20.5	93.8	0.128	40.7	11.5	74.1	0.07	1027.0	0.326	22.8	335.0	0.254	0.651	7.98	0.24	0.033	83.5
30	SINEOM	5.87	0.275	29.5	148.1	0.178	64.5	13.5	76.7	0.15	953.0	0.381	36.0	612.5	0.298	0.813	9.53	0.73	0.037	100.2
31	ARA	27.25	0.250	29.1	119.0	0.160	43.4	15.5	161.9	0.20	608.0	0.253	52.5	922.5	0.170	0.372	13.50	0.10	0.021	117.4
32	AEWEOL	20.30	0.150	26.5	63.1	0.055	35.8	15.9	69.0	0.16	648.0	0.487	55.7	930.0	0.223	0.253	14.63	0.90	0.099	125.5

<Appendix 1 continued>

	Soil Series	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
33	YEONGRAG	5.14	0.200	13.0	91.6	0.136	38.5	10.5	71.6	0.26	699.0	0.567	46.3	977.5	0.279	0.289	12.43	0.62	0.132	131.7
34	ORA	4.41	0.200	41.8	65.5	0.062	35.5	12.9	65.6	0.20	234.0	0.394	17.6	400.0	0.244	0.172	8.15	0.33	0.110	70.8
35	ONPYEONG	1.97	0.450	6.6	142.7	0.100	166.9	9.7	57.3	0.03	31.9	0.180	65.8	690.0	0.366	0.137	6.13	0.18	0.019	73.0
36	YONGGANG	2.28	0.125	22.3	30.6	0.297	64.8	12.3	97.5	0.17	566.0	0.443	33.0	632.5	0.332	0.893	10.10	0.45	0.047	93.6
37	YONGDANG	2.63	0.275	21.3	74.5	0.062	16.4	12.5	59.5	1.87	399.0	0.553	25.6	387.5	0.239	0.134	9.50	1.54	0.478	75.8
38	YONGSU	4.21	0.325	5.0	34.7	0.077	8.8	10.1	77.3	0.37	649.0	0.554	34.3	1575.0	0.373	0.189	11.45	0.45	0.066	76.5
39	YONGHEUNG	4.51	0.370	22.8	61.3	0.103	31.3	13.9	76.0	0.17	596.0	0.478	19.7	982.5	0.253	0.221	6.90	0.48	0.077	61.3
40	UDO	16.81	0.200	19.5	90.1	0.176	61.1	12.7	73.4	1.02	455.0	0.701	34.7	757.5	1.299	0.045	8.95	3.81	0.317	105.2
41	WEOLRYEONG	3.77	0.180	5.2	90.6	0.050	34.6	11.1	40.4	1.55	417.0	0.580	33.5	655.0	0.749	0.704	9.55	2.36	0.315	79.7
42	WEOLPYEONG	0.44	0.325	27.6	79.2	0.071	44.6	11.2	55.7	1.59	65.3	0.684	48.2	780.0	1.307	0.124	9.95	2.95	0.121	112.5
43	WUIMI	3.98	0.170	24.8	77.0	0.138	65.3	12.5	48.6	1.43	842.0	0.589	33.5	492.5	1.801	0.767	9.45	3.14	0.147	100.5
44	IDO	3.18	0.150	13.3	74.1	0.152	43.9	15.2	70.8	1.75	407.0	0.587	19.7	660.0	1.504	0.559	6.53	3.60	0.227	70.9
45	IHO	5.31	0.125	6.8	48.3	0.010	123.2	10.5	43.8	1.16	694.0	0.262	53.5	620.0	1.285	0.019	7.18	2.86	0.070	63.6
46	INSEONG	4.88	0.200	16.2	125.6	0.056	52.2	14.7	53.0	2.17	705.0	0.768	44.3	725.0	1.732	0.173	10.23	3.18	0.245	102.6
47	JEONGAG	5.47	0.200	24.0	50.4	0.252	58.1	8.2	70.3	2.42	899.0	0.568	49.2	1072.5	0.992	0.547	10.98	3.05	0.070	92.0
48	JEJU	3.13	0.275	11.4	67.1	0.162	91.0	15.2	70.3	2.49	209.0	0.549	27.5	572.5	1.112	0.284	6.58	2.96	0.295	81.8

<Appendix 1 continued>

	Soil Series	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Ag	Ba	Be	Co	Mn	Mo	Se	Sb	Sn	Tl	V
49	JOCHEON	5.74	0.375	65.8	51.3	0.261	59.0	13.6	160.4	2.56	685.0	0.427	45.6	885.0	1.272	0.995	10.48	4.38	0.065	93.9
50	JUNGMUN	0.77	0.300	12.9	57.9	0.087	55.3	19.0	57.2	2.18	66.3	0.239	26.3	612.5	2.290	0.983	7.73	2.43	0.129	85.7
51	JUNGEOM	6.17	0.175	14.6	48.2	0.143	32.5	14.6	59.4	1.52	729.0	0.104	14.7	595.0	0.457	0.806	5.48	0.91	0.035	57.2
52	JISAN	5.67	0.125	18.5	17.9	0.231	13.9	14.3	59.1	1.28	648.0	0.077	34.1	785.0	0.243	0.859	8.05	0.59	0.016	83.2
53	TOSAN	5.99	0.300	17.5	67.8	0.275	25.8	22.5	82.8	0.78	556.0	0.038	38.1	1115.0	0.068	0.640	7.75	0.16	0.004	67.9
54	TOPYEONG	5.12	0.375	59.7	59.9	0.095	68.8	13.8	82.9	0.38	511.0	0.020	35.8	1070.0	0.045	0.277	7.30	0.30	0.003	70.9
55	PYEONGDAE	4.62	0.225	10.2	42.7	0.164	25.8	14.0	44.3	0.29	530.0	0.019	27.4	717.5	0.032	0.412	7.93	0.04	0.005	80.6
56	PYOSEON	0.60	0.200	17.5	52.1	0.190	32.6	16.8	74.4	2.95	43.0	0.214	22.1	480.0	0.816	0.589	5.98	0.98	0.061	62.6
57	HAMO	5.88	0.250	14.5	46.6	0.050	31.4	12.2	64.2	2.83	495.0	0.139	29.5	842.5	0.137	0.209	7.20	0.33	0.033	62.3
58	HAWEON	0.65	0.150	10.4	68.7	0.125	128.4	16.0	69.9	0.87	17.2	0.069	26.3	1100.0	0.059	0.466	6.28	0.16	0.019	73.3
59	HANGYEONG	6.20	0.225	10.7	58.8	0.188	33.0	12.1	96.3	0.98	498.0	0.050	18.5	565.0	0.006	0.405	4.55	0.11	0.008	54.7
60	HANRIM	6.13	0.175	19.1	47.9	0.147	33.7	11.0	68.8	1.86	514.0	0.075	20.6	387.5	0.044	0.388	4.95	0.22	0.013	51.0
61	HAEAN	0.83	0.125	16.3	94.3	0.040	88.3	14.6	68.2	2.49	40.9	0.056	55.1	655.0	0.124	0.084	7.55	0.53	0.062	94.6
62	HAENGWEON	5.95	0.250	15.8	91.8	0.173	38.9	15.3	130.8	2.30	824.0	0.001	31.2	592.5	0.251	0.429	7.93	0.54	0.021	61.9
63	HEUGAG	6.71	0.275	10.5	65.0	0.243	26.0	15.5	66.7	3.61	690.0	0.587	20.5	425.0	0.570	0.664	6.75	1.19	0.073	80.4

## 감사의 글

대학원 생활을 시작하고 이 논문이 완성되기까지 참으로 멀고 오랜 길이었지만 많은 분들의 관심과 아낌없는 도움으로 이렇게 소중한 결실을 맺을 수 있지 않나 생각해봅니다. 먼저 부족함이 많은 저에게 관심과 애정으로 고박 밤을 지새우며 지도해 주신 감상규 교수님께 존경과 사랑의 마음으로 깊은 감사를 드립니다. 바쁘신 가운데도 검토와 지도로 많은 조언을 해주신 이용두 교수님, 조은일 교수님에게도 감사드립니다. 대학원 생활 열정적인 가르침과 관심을 가져주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님 그리고 오윤근 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 논문을 완성할 수 있도록 배려해 주신 환경자원연구원장님을 비롯한 모든 직원들에게 감사를 드리며 이번에 같이 결실을 맺는 좌달희 부장님과 항상 관심으로 염려해 주신 김성홍 부장님 그리고 양철신 과장님, 조인숙 과장님, 김영주 과장님, 이창환 과장님, 김수정 과장님께도 감사드립니다. 논문 쓰다며 업무에 소홀했지만 옆에서 격려해주신 송상택 과장님, 현근탁 선생님께 고마운 마음을 전하며 무엇보다도 내게 가장 많은 도움을 준 현성수 선생님에게도 감사의 마음을 드립니다. 토양과 관련된 좋은 자료를 주신 오상실 과장님과 수질보전과 선생님들 그리고 논문은 잘되어 가냐며 관심을 가져 주신 김형철, 김태현, 김길성, 김수미, 최후란 선생님과 발표 자료 만들 때 도와준 진숙이랑 여러 자료를 챙겨준 형건이, 실험하며 고생한 봉협이에게도 고맙다는 말을 전합니다. 힘든 대학원 과정을 즐거움과 웃음을 주며 늘 함께했던 김종우 선생님과 은아 언니, 수미에게 지면을 빌려 고맙다는 말을 전합니다. 만날 때 마다 ‘박사님’ 하며 농담하던 삼팔회 모임 친구들과 전화로 걱정을 많이 해준 오랜 친구들에게도 감사의 말을 하고 싶습니다.

마지막으로 끊임없는 사랑과 격려로 지켜봐주시고 뒷바라지 해주신 부모님께 정말 감사드립니다. 멀리 떨어져 있지만 항상 용기를 북돋아 준 동생들 도영, 세원, 도한아 항상 고맙고 사랑하는 정협이랑 송이, 정협아빠 모두모두 고맙습니다. 여기서 멈추지 않고 앞으로 더 나은 발걸음을 내딛도록 발전하는 모습을 보이도록 노력하겠습니다. 다시 한번 관심을 가져주신 모든 분들께 머리 숙여 깊은 감사를 드립니다.

2008년 7월