제주도 토양의 오염물질 흡착능과 지하수 오염

현해남 (제주대학교)·오상실 (제주도 보건환경 연구원)

I. 서 론

지하수의 수질은 지하수가 함양되는 지역의 토양 오염도에 의해 크게 영향을 받는다. 오염된 토양을 투과한 물은 오염물질을 많이 함유하게 되고 오염되지 않은 토양을 통과한 물은 깨끗한 상태로 지하수로 유입될 가능성이 크기 때문이다. 지하수에 관한한 토양은 인체의 피부와 같은 것이다. 인체의 피부가 약한 곳과 딱딱한 곳이 있듯이 토양도 지하수 오염에 취약한 지역과 저항성이 강한 지역이 혼재되어 있다.

나라와 지역에 따라 토양의 성질은 다르며, 토양에 함유된 성분의 종류와 양에 따라 그곳에서 자라는 작물중의 함량도 달라진다. 그 작물을 섭취하는 사람 또는 동물에게도 토양 성분이 그대로 전달되어 인체의 구성분에 영향을 미치므로 身土不二라는 말이 있다. 지하수의 수질도 토양의 성질과 토양에 함유되어 있는 성분에 따라 수질이 달라지기 때문에 地下水土壤不二라는 말이 같은 개념으로 사용될 수 있을 것이다.

토양은 입자 표면에 대부분 음전하를 갖고 있으며 부분적으로 양전하를 지니고 있다. 토양으로 유입되는 오염물질도 음 또는 양전하를 띄고 있고 일부는 전하를 띄고 있지 않거나 전하적인 성질이 매우 약한 성분도 있다. 중금속류 등은 양전하를 갖고 있는 오염물이다. 따라서 중금속은 토양표면의 음전하에 흡착·여과되어 지하수로 유입되는 양이 줄어든다. 질산성 질소, 염소이온, 인산 등은 음의 전하를 갖고 있어서 이들은 토양의 양전하에 흡착된다. 토양의 양전하는 음전하에 비하여 적기 때문에 음전하를 갖고 있는 오염물질이 흡착되

는 양이 적은 편이며, 쉽게 지하수를 오염시킬 수 있는 요인이 된다. 농약류, 발암성 염소화합물들은 대부분 비극성인 물질이 많다. 따라서 토양에 흡착되는 양이 적고 쉽게 지하수를 오염시킬 수 있다.

토양으로 유입되는 전하를 지닌 오염물질은 토양의 음·양전화와 정전기적으로 반응하여 흡착되며, 전하적 성질이 약한 물질은 물과 함께 하향이동하여 지하수로 유입되게 된다. 또한, 토양이 지니고 있는 오염물질을 흡착할 수 있는 능력의 차이에 따라 비하수 오염의 위험성이 결정된다. 토양은 생성원인과 종류에 따라 전하를 많이 갖고 있는 경우도 있으며, 그렇지 않은 경우도 있다.

제주도 토양은 지역에 따라 토양색의 차이가 많다. 토양색과 토양의 보유전하량과는 직선적인 비례관계가 있는 것은 아니지만 통계적으로 상관관계가 높다. 대체적으로 동부지역에 분포되어 있는 흑색화산회토는 전하량이 매우 큰 토양이며, 서북부 해안지대에 분포되어 있는 암갈색 비화산회토는 낮은 토양에 속한다. 남제주군에 많이 분포되어 있는 농암갈색 화산회토는 흑색화산회토와 암갈색 비화산회토의 중간 정도라고 할 수 있다.

토양이 오염물질을 흡착할 수 있는 정도는 토양의 성질중에서 pH, 유기물 함량, 양이온치환용량, 점토함량 등에 의해서 결정된다. 이들 성질의 차이는 직접적으로 오염물질의 흡착량에 영향을 주며, 흡착현상을 구명하기 위하여 시도되는 Lanmuir, Freundlich, BET 등의 등온흡착식의 요인으로 작용한다.

제주도 토양은 지역적으로 오염물질의 흡착에 관여하는 이들 성질의 차이가 매우 큰 토양이다. 전세계에서 발견되는 모든 토양의 성질이 제주도 토양에서 거의 조사될 정도로 다양성을 지니고 있다. 이것은 동일한 오염물질이라고 하더라도 지역의 토양 특성에 따라 지하수 오염의 위험성이 다르다는 의미가 된다.

제주도 토양에 대하여 지하수 오염 또는 보전의 측면에서 이루어진 연구는 그리 많지 않다. 그것은 제주도의 토양이 작물을 생육하게 하는 배지로서의 측면이 강조되어 왔고, 지하수의 표피로서의 중요성이 인식되지 않아 왔기 때문이다. 그러나, 앞으로 제주도의 토양은 작물의 생육 적정 조건을 찾기 위한 연구보다 지하수를 보전하기 위한 측면에서 많은 학자가 참여하여 연구되어야 할 것이다.

II. 토양의 성질과 오염물질 흡착능

토양의 성질중에서 pH, 유기물함량, 양이온치환용량, 점토함량 등은 오염물질을 여과하는 양과 에너지에 영향을 미친다. 따라서 토양의 이러한 성질들이 차이가 있으면 여과능에 현격한 차이가 생긴다.

제주도에는 그림 II-1과 같이 토양의 성질이 전혀 다른 4개의 토양군이 분포되어 있다. 4개의 토양군은 크게 지역적으로 나눌 수 있으나, 실제는 이웃해 있는 토양 사이에도 성질이 아주 다른 경우가 많다. 제주도에 분포되어 있는 토양들은 전세계의 토양이 모두 집합해 있다고 할 수 있을만큼 토양군 사이의 성질의 차이가 매우 크다.

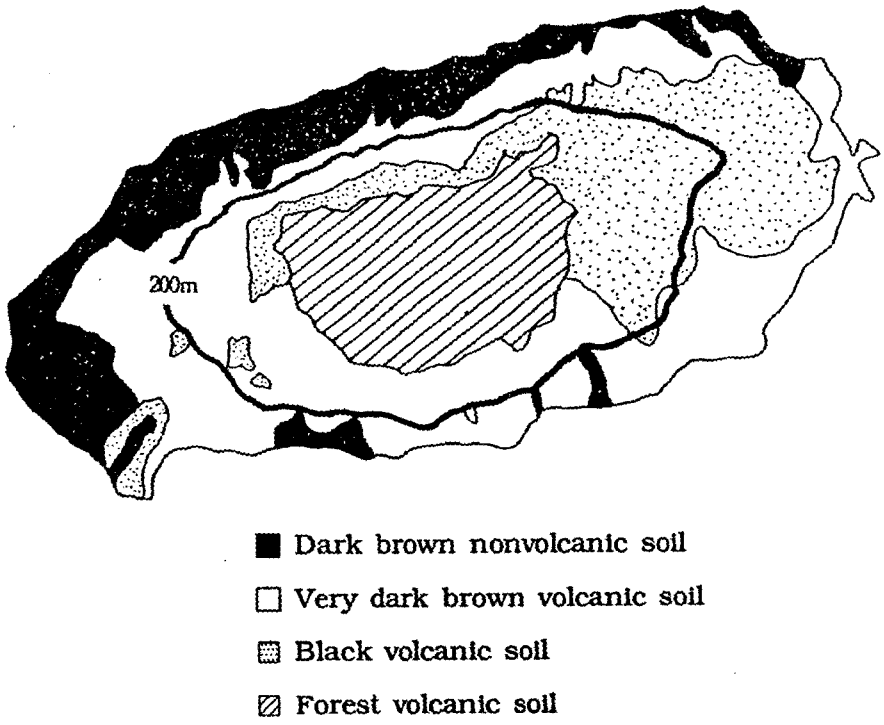

Fig. II-1. Soil map of Cheju island.

다음은 오염물질의 여과능에 영향을 주는 요인에 대한 설명과 각 토양군별로 성질의 차이를 나타낸 것이다.

1. pH

토양의 pH는 작물의 생육에 영향을 미칠 뿐만 아니라 오염물질의 흡착에도 영향을 미친다. 그것은 pH가 토양중의 이온성 물질의 용해도에 직접적으로 영향을 미치기 때문이다. 일반적으로 산성조건일 때는 Cd, Pb, Cu, Zn 등의 중금속의 용해도가 커진다. 반면, 중성이 되면 용해도가 낮아져서 토양입자의 표면에 침전이 형성된다. 중성의 조건앞에서 침전이 형성된 중금속은 쉽게 이동하지 못하며, 토양입자에 흡착이 된다. 따라서 토양을 중성으로 만드는 것은 토양에 의한 중금속의 흡착량을 증가시킬 수 있기 때문에 중금속에 의한 지하수 오염의 위험성이 그만큼 적어진다. 표 II-1은 제주도의 4개 토양군에 대한 pH이다.

Table II-1. pH of soils in Cheju island

	Dark brown nonvolcanic soil	Very dark brown volcanic soil	Black volcanic soil	Upland (main land)
pH	6.2	5.4	5.4	5.5

2. 유기물 함량

유기물은 동·식물의 잔재가 토양으로 유입되어 분해되어 생성된 것으로 토양의 물리화학적 성질에 가장 크게 영향을 미치는 요인의 하나이다. 유기물은 매우 복잡한 유기 복합체를 형성하고 있는데, 주로 -COOH기와 -OH 등의 작용기를 보유하고 있다. 이 작용기들은 토양 조건에 표면에 음전하를 생성하여 오염물질을 흡착·여과하는 역할을 한다. 일반적으로 유기물 함량이 많을수록 중금속류, 유기합성 농약류 등의 흡착량이 많아지며, 지하수 오염에 대한 저항성도 그만큼 커진다.

유기물은 산, 알카리 용해도에 따라 fulvic acid와 humic acid로 분류된다. 토양중의 유기물중에 fulvic acid와 humic acid의 양은 비슷하지만 그 특성은 차이가 있다. humic acid는 분자량이 5 x 10^4 정도이며, fulvic acid는 이보다 현저히 작다. fulvic acid와 humic acid의 차이는 표 II-2에 나타낸 것과 작용기의

양의 차이가 있으며, 이로 인하여 오염물질을 흡착하는 능력도 차이가 있다.

Table II-2. Analysis of typical humic acid and fulvic acid
(modified Schnitzer, 1978)

Elements	Humic acid	Fulvic acid
Total acidty	6.7	10.3
COOH	3.6	8.2
Phenolic OH	3.9	3.0
Alcoholic OH	2.6	6.1
Quinonoid C=O	2.9	2.7
OCH_3	0.6	0.8

금속과 유기물간의 반응은 이온의 종류에 의해서도 결정된다. Mn의 경우 유기물과 outer sphere complex를 형성하여 Mn과 유기물 사이에 물분자가 끼여들어 약한 결합을 형성한다(그림 II-2). 반면, Cu는 유기물과 inner sphere complex를 형성하므로써 강하게 결합되며, 이동성도 느려지게 된다(II-3).

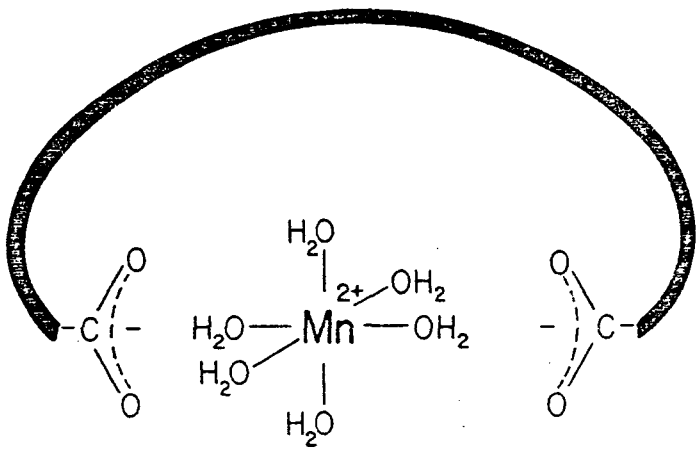

Fig. II-2. Possible binding site for Mn^{2+} in soil organic matter(Bloom,1981).

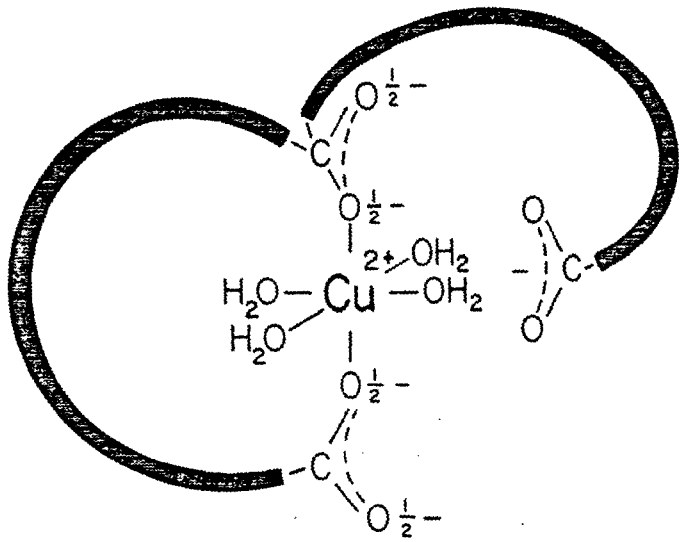

Fig. II-3. Possible binding site for Cu^{2+} in soil organic matter(Bloom,1981).

이와 같이 유기물에 의한 물질의 흡착은 큰 영향을 받는데, 제주도 토양은 토양군에 따라 유기물 함량의 차이가 매우 크다. 대표토양의 유기물함량은 표 II-3과 같다. 흑색화산회토의 유기물 함량은 15.7%로서 다른 토양에 비하여 현저히 높으며, 전세계적으로도 높은 토양에 속한다. 특히, 육지부 일반 토양이 2%를 약간 상회하는 것과 비교하면, 매우 높은 수준임을 알 수 있다.

Table II-3. Soil organic matter content in Cheju island

	Dark brown nonvolcanic soil	Very dark brown volcanic soil	Black volcanic soil	Upland soil
Organic matter content (%)	2.7	9.2	15.7	2.5

따라서, 유기물 함량이 높을수록 오염물질의 흡착·여과능이 큰 것을 감안하면 이와 같은 토양이 분포되어 있는 동부 중산간 지역이 토양으로 유입되는 오염물질을 쉽게 여과하여 지하수가 양질의 수질을 유지할 수 있는 조건을 갖고

있다고 할 수 있다. 실제로 질산성 질소 등의 오염현상이 나타나고 있는 지역은 비교적 유기물 함량이 낮아 토양의 여과능이 작은 서부지역에 주로 나타나며, 동부지역에서는 이러한 현상이 나타나지 않고 있다. 물론, 이것은 서부지역의 중산간에는 질산성 질소의 잠재 오염원이 양돈폐수가 다량 배출되고, 동부지역에는 배출원이 없어서 나타나는 현상이기는 하지만 토양의 오염물질 여과능으로 보아도 동부 중산간 지역이 가장 큰 편이다.

3. 양이온치환용량

양이온치환용량(Cation exchange capacity)은 토양표면의 음전하의 양을 나타내는 것으로 단위는 me/100g (=cmol/kg) 이다. 즉, 양이온치환용량으로부터 토양 100g이 흡착할 수 있는 양이온(Ca, Mg, K, Na 등의 양이온과 Cd, Pb, Cu, Zn 등의 중금속)의 흡착량의 다소를 예상할 수 있다.

양이온치환용량이 큰 토양은 토양표면에 많은 양의 오염물질을 흡착할 수 있어서 지하수로 이동할 수 있는 오염물질의 양이 적어지며, 작은 토양은 흡착능이 적어서 지하수 오염의 위험성이 그만큼 커진다. 일반적으로 토양의 양이온치환용량의 대부분은 유기물에 의해서 나타나는 경우가 많다. 따라서 유기물 함량이 높은 토양은 양이온치환용량이 높으며, 오염물질의 흡착량도 커진다.

표 II-4는 제주도 대표 토양의 양이온치환용량을 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 토양군의 종류에 따라 차이는 매우크다. 암갈색 비화산회토는 14me/100g으로 육지부 일반 토양에 비하여 약간 높은 편이지만 농암갈색 또는 흑색 화산회토에 비해서는 낮은 편이다. 특히, 흑색 화산회토의 양이온치환용량은 35 me/100g 이상으로 육지부 토양에 비하여 3.5배, 서부지역의 암갈색 비화산회토에 비하여 2배 이상 높다. 이와 같은 결과를 보아 흑색 화산회토는 중금속류와 농약류에 대한 흡착·여과능이 매우 큰 것을 알 수 있다. 또한, 흑색 화산회토가 분포되어 있는 지역의 토양은 지하수 보호기능이 매우 높은 토양으로 분류할 수 있다.

Table II-4. Cation exchange capacity of soils in Cheju island

	Dark brown nonvolcanic soil	Very dark brown volcanic soil	Black volcanic soil	Upland soil
Cation exchange capacity (me/100g)	14.3	21.6	36.7	10

4. 토양의 삼상분포와 투수성

토양으로 유입되는 강수는 토양의 공극(孔隙)을 통하여 지하수로 유입되게 된다. 토양을 투수하는 강수의 양과 속도는 공극의 크기와 분포에 의해 결정된다. 강수가 지하수로 유입되기 위해서는 1차적으로 토양층을 통과하여야만 된다. 토양층 밑의 지질구조가 아무리 투수되기에 좋은 조건이라고 할지라도 토양층에서의 투수속도가 느리면 지하수로 유입되는 양이 적어진다.

토양에서의 투수속도는 공극의 크기와 양에 의하여 결정된다. 공극율은 토양중에서 공간이 차지하는 비율을 나타내는 것으로 공극율이 클수록 투수속도가 빠르다. 육지부 토양은 일반적으로 공극율이 비슷하다. 반면, 제주도 토양은 토양군에 따라 공극율이 다르다. 따라서, 제주도 토양에서의 투수속도는 토양군에 따라 다르다고 할 수 있다.

표 II-5는 제주도 토양에서 토양군에 따른 투수속도의 차이를 나타낸 것이다. 화산회토에서의 투수속도가 현저히 크며, 특히 중산간 지대에서의 투수속도가 크다. 화산회토에서의 투수속도는 암갈색 비화산회토와 육지부 토양에서의 투수속도에 비하여 현저히 크다.

Table II-5. Hydraulic conductivity of soils in Cheju island

	Dark brown nonvolcanic soil	Very dark brown volcanic soil	Black volcanic soil	Forest volcanic soil	Upland soil (main land)
Hydraulic conductivity (cm/day)	50 이하	200~300	100~200	500	50 이하

따라서, 제주도에서의 총강수량중 지하수로 함양되는 양은 육지부에 비하여 매우 높을 수 있는 토양학적인 조건을 갖고 있다.

실제로 강우총량도 많고 투수속도도 큰 동부지역의 흑색 화산회토 지역의 함양율이 높고, 암갈색 비화산회토가 분포되어 있는 북부 지역이 낮은 것으로 조사되고 있다.

6. 토양의 단면적 특성

토양단면은 오염물질이 지하수로 유입될 수 있는지를 판정하는데 좋은 기준이 된다. 단면이 깊을수록 오염물질은 토양입자 사이의 좁은 공극을 통하여 긴 거리를 이동하게 된다. 이동하는 과정중에 토양입자의 특성에 따라 흡착되어 여과되기도 하고 하향이동하기도 한다.

대부분 해안지역의 토심은 1m 이상으로 깊으나, 중산간 지역은 토심이 매우 얕고 자갈 함량이 많은 편이어서 투수속도가 클 뿐만 아니라 오염물질의 여과능도 낮은 편이다.

III. 토양에 의한 오염물질의 흡착과 이동성

가. 흡착특성

토양에서 토양용액과 토양입자 사이의 반응을 표시하는데 가장 많이 사용되는 식이 Linear, Languir, Freundlich, BET 등온 흡착식이다. 이 식들은 오염물질이 토양에 흡착되는 최대의 양, 반응에 관여하는 상수, 반응 에너지 등을 기술할 수 있다. 이 상수들은 토양의 오염물질의 흡착·여과능을 평가하는데 직접적으로 사용된다.

이 식들을 간단히 소개하면 다음과 같다.

Linear 등온흡착식은 용액내의 용질의 농도와 토양에 의하여 흡착된 양과의 비를 나타낸다.

$$x/m = Kd\ C \quad \text{(식 1)}$$

여기서, x/m은 토양 단위중량(m)당 흡착된 오염물질의 양(x), Kd는 평형상태에서의 용액내 용질의 농도와 토양 단위 중량당 흡착된 오염물질의 양과의 비를 나타내는 distribution coefficient이다. Kd 값이 클수록 토양에 의한 흡착량이 많은 것을 의미하며, 지하수의 오염 위험성이 낮음을 나타낸다.

식 1은 농도가 높아짐에 따라 곡선의 형태를 나타내는 경우가 있으며, 이 때는 Freundlich 등온흡착식으로 나타내며, 식 2와 같다.

$$\log(x/m) = (1/n)\log C + \log K \quad \text{(식 2)}$$

여기서, K와 1/n은 Freundlich 상수로서 K는 단위농도에서 농약과 토양 사이의 상대적인 친화성을 나타내는 지표이며, 1/n은 흡착된 양과 평형농도 사이의 상대적인 직선성의 정도를 나타낸다.

Langmuir 등온흡착식은 식 3과 같다. Langmuir 식은 토양 표면에 오염물질이 단분자층으로 흡착될 때에 적용하는 식으로 최대흡착량(Q)과 흡착상수(b)를 구할 수 있다.

$$C/(x/m) = 1/(Qb) + C/Q \quad \text{(식 3)}$$

이들 식을 이용하여 토양의 흡착 여과량을 예상할 수 있으며, 오염물질의 지하수로의 이동 가능성을 비교할 수 있다. 그러나, 이 식들은 실내실험에서 토양이 오염물질을 최대로 흡착·여과할 수 있도록 조건을 조절한 것이므로 실제 야외에서의 흡착능과는 차이가 있다. 그러나, 토양의 오염물질 여과능을 비교하기에는 매우 적절한 방법이다.

나. 이동성 실험

오염물질의 이동성은 흡착량과 반비례한다. 이동성에 관한 연구는 야외에서 수행되기도 하며, miscible displacement technique를 사용하여 실내실험으로 수

행하여 토주를 통과한 오염물질의 breakthrough curve로 부터 이동성을 비교하기도 한다(그림 III-1).

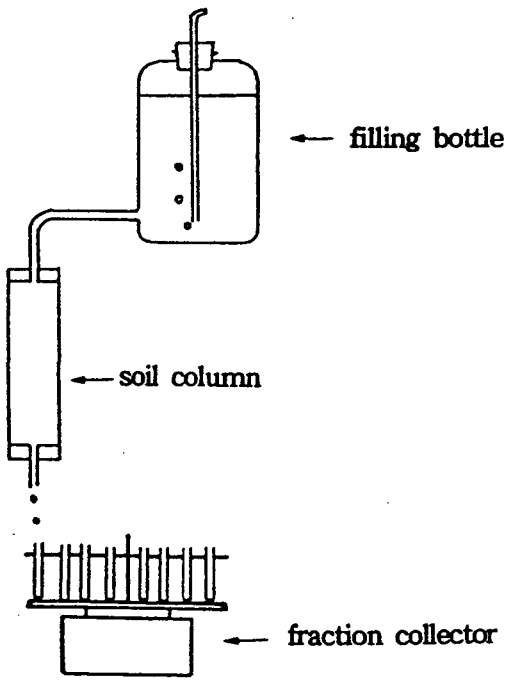

Fig. III-1. Schematic diagram of experimental set-up for pollutants movement in soil column.

야외에서의 이동성을 비교하는 것이 지하수 오염의 위험성을 평가하는데 적절하나 실험의 복잡성과 요인에 대한 분석의 어려움 때문에 실내실험으로 수행하여 비교하는 경우도 많다.

IV. 제주도 토양에서 농약, TCE, PCE, NO_3-N의 흡착특성과 이동성의 비교

제주도 지하수에서 오염현상의 심화가 우려되는 성분은 NO_3-N, 발암성 물질인 trichloroethylene(TCE), tetrachloroethylene(PCE) 등이 있으며, 아직 검출된 적은 없으나 잠재적 요인으로는 농약류가 있다. NO_3-N, TCE, PCE, 농약중 alalchlor, chlorothalonil 및 중금속에 관하여 본 연구실에서 진행되고 있는 연구를 소개한 것이다.

1. 제초제 alachlor와 살균제 chlorothalonil의 흡착과 이동성

제주도에서 농약 사용량은 연 약 280억원으로 전국에서 단위면적당 농약 사용량이 가장 많다. 농약의 사용량이 많은 만큼 지하수의 오염 위험성도높은 편이다. 유기합성 농약은 대부분 시간이 경과함에 따라 분해되어 약효가 낮아진다. 유기염소계 살충제와 같이 잔류성이 긴 농약의 사용은 제한을 받고 있다. 토양내에서의 농약은 미생물에 의해 분해되거나 산화, 용해, 가수분해 등의 화학반응에 의해 약효가 반감된다.

그러나, 지하수로 유입된 농약은 쉽게 분해되지 않고 반감기가 훨씬 길어져서 그만큼 위해성이 커진다. 토양으로 유입되는 농약은 토양의 성질에 따라 흡착과 이동성이 영향을 받으므로 제주도와 같이 토양의 성질이 다른 지역에서는 지역에 따라 지하수에 미칠 수 있는 영향도 다르게 된다. 다음은 제주도 지역별 토양의 농약 흡착력과 이동성을 검토한 것이다.

(1) 흡착 특성

흡착실험에 사용한 토양의 화학적 성질은 표 IV-1과 같다. 남원통은 흑색화산회토로서 pH, 유기탄소함량 및 양이온치환용량이 암갈색 비화산회토인 무릉통과 농암갈색 화산회토인 제주통에 비하여 현저히 높았다.

Table IV-1. Chemical properties of the soils

Soils	pH	Organic carbon content (%)	Cation exchange capacity (cmol/kg)	Soil classification
Namwon S.	5.3	16.5	31.3	Black vol.
Jeju S.	5.9	6.3	15.2	V.D.B. vol
Mureung S.	5.7	1.0	7.3	D.B. nonvol.

Black vol. : 흑색화산회토 (동부지역에 분포)

V.D.B. vol : 농암갈색 화산회토 (남부, 동부를 제외한 중산간에 분표)

D.B. nonvol. : 서북부 해안지대에 분포

alachlor의 흡착실험의 결과는 그림 IV-1에 나타낸 것과 같이 linear equation과 Freundlich 등온흡착식으로 나타낼 수 있었으며(그림 IV-1-a,c), Langmuir 등온흡착식에는 적합하지 않았다(그림 IV-1-b). 그림 IV-1-a에서 일정 평형농도에서의 흡착량은 남원통, 제주통, 무릉통의 순서로 높았다. alachlor의 흡착이 S-자 모양으로 일어나는 것으로 보아 물이 alachlor에 비하여 토양과의 친화도가 커서 토양과 흡착된 alachlor 사이에 물분자가 끼어드는 outer sphere complex를 형성하는 것으로 생각된다(Weber와 Peter, 1982).

chlorothalonil의 흡착은 alachlor와 같이 linear equation과 Freundlich 등온흡착식으로 나타낼 수 있었으며(그림 IV-2-a, c), Langmuir 등온흡착식에는 적합하지 않았다(그림 IV-2-b). Chlorothalonil의 흡착은 L-자 모양으로서 토양입자와의 높은 친화성을 갖고 있는 것으로 생각된다(Weber와 Peter, 1982). 동일 농도에서의 흡착량은 chlorothalonil이 alachlor에 비하여 현저히 높은 편이었다.

표 IV-2는 alachlor와 chlorothalonil의 Freundlich 등온흡착식의 상수와 distribution coefficient를 나타낸 것이다. K 값과 Kd 값은 chlorotahlonil이 alachlor에 비하여 현저히 컸으며, chlorothalonil이 alachlor에 비하여 흡착량이 많았다. 두 약제의 K 값은 남원통, 제주통, 무릉통의 순서로 컸으며, 남원통은 다른 통에 비하여 흡착량이 현저히 큰 것으로 나타났다. 토양통별 1/n 값의 크

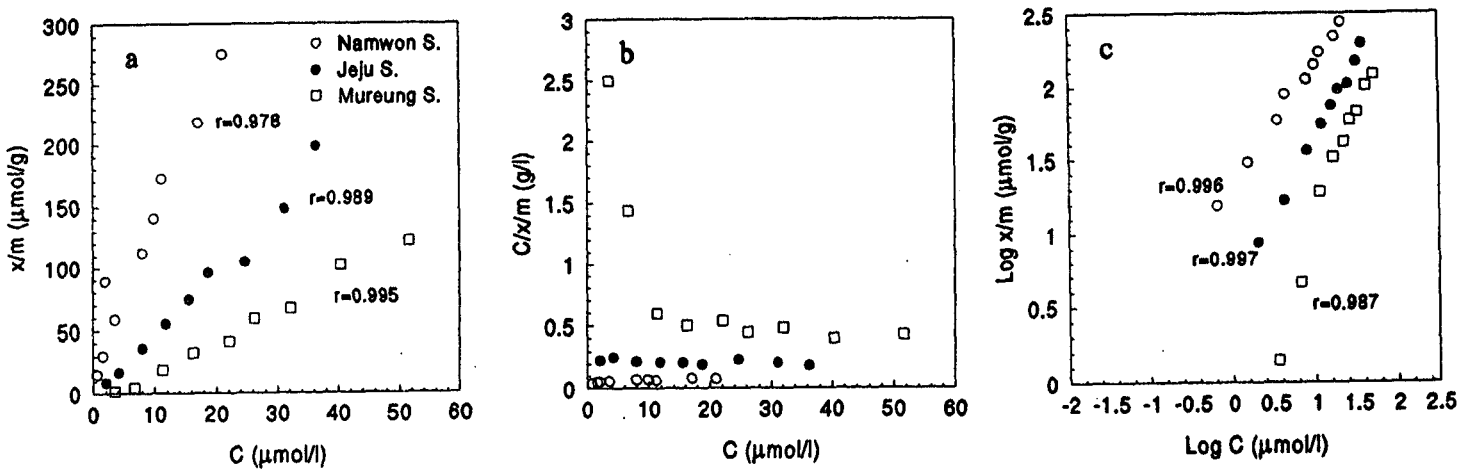

Fig. IV-1. Linear(a), Langmuir(b), and Freundlich adsorption isotherms of alachlor for Namwon, Jeju, and Mureung soils(Hyun et al, 1993).

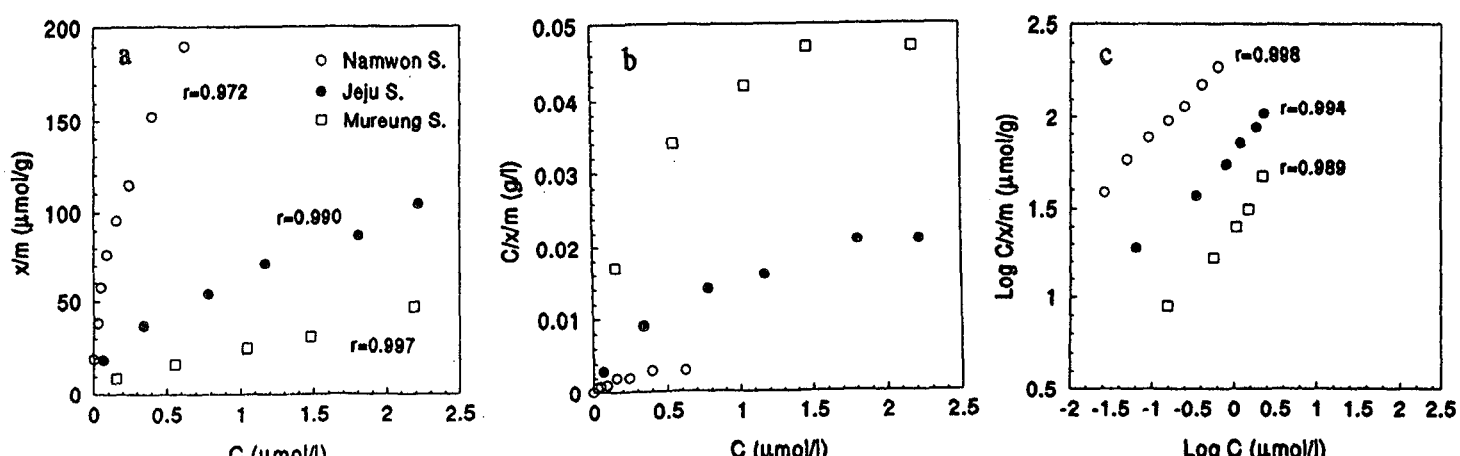

Fig. IV-2. Linear(a), Langmuir(b), and Freundlich adsorption isotherms of chlorothalonil for Namwon, Jeju, and Mureung soils(Hyun et al, 1993).

기는 K 값과 반대의 경향이었으며, chlorothalonil의 1/n 값이 alachlor에 비하여 약 반정도이었다. chlorothalonil의 1/n 값이 1 보다 낮은 것으로 보아 용액중 농도가 증가함에 따라 흡착되는 비율은 낮아지는 것으로 생각된다. 따라서 남원통에서 alalchlor와 chlorothalonil의 흡착능은 다른 토양에 비하여 현저히 큰 것으로 평가되었다.

Table IV-2. Freundlich and distribution coefficients for alachlor and Chlorothalonil(Hyun et al, 1993)

	Alachlor			Chlorothalonil		
	K	1/n	Kd	K	1/n	Kd
Namwon S.	21.38	0.83	12.40	239.88	0.488	243.0
Jeju S.	3.94	1.06	5.17	66.07	0.475	38.0
Mureung S.	0.22	1.67	2.60	18.30	0.607	25.7

(2) distribution coefficient

분배계수는 흡착 특성이 직선을 유지할 때에 사용할 수 있는 것으로서 Kd로서 표시하며, Kd 값이 클수록 토양에 의한 흡착량이 큰 것을 의미한다.

Kd 값과 토양의 화학적 성질과의 관계를 밝히기 위하여 제주도 전지역 65개 토양통에서 토양 시료를 채취하였다. 토양의 성질은 표 IV-3과 같다. 토양의 pH는 일부 토양을 제외하고 산성 토양이었으며, 화산회토 성질이 강한 pH(NaF) 9.4 이상이 66%이었다. 유기탄소의 함량은 0.3 - 16%의 분포를 나타내었으며, 유효인산은 100mg/kg 이하가 75% 이상이었다. 양이온치환용량은 8cmol/kg에서 30cmol/kg까지 다양하였다. 염기포화도는 대부분 낮은 편이었으며, 치환성 Ca, Mg 및 K은 각각 3, 1.5 및 1cmol/kg이 대부분이었다.

Table IV-3. Chemical properties of the soils

	pH (H_2O)	pH (NaF)	Org. C content (%)	Av. P (mg/kg)	CEC	Exch. cations		
						Ca	Mg	K
					(cmol/kg)			
Min.	4.23	7.6	0.3	3.6	8.2	0.6	0.2	0.3
Max.	6.29	11.3	15.4	555.0	31.3	12.2	5.8	2.8
Mean	4.97	9.7	6.1	98.7	14.9	2.9	1.1	1.1

	Base sat. (%)	EDTA ext.			
		Fe	Mn	Zn	Cu
		(mg/kg)			
Min.	10.5	31.8	6.6	0.5	0.1
Max.	77.9	163.2	70.0	18.4	18.0
Mean	33.7	70.2	20.8	2.8	2.2

그림 IV-3는 시험 토양에 대한 alachlor와 chlorothalonil의 distribution coefficient를 비교한 것으로 일부 토양을 제외하고는 chlorothalonil의 distribution이 alachlor에 비하여 약 20배 정도 높은 편이었다. 이것은 chlorothalonil이 alalchlor에 비하여 약 20배 토양에 의해 흡착이 잘 일어난다는 것을 의미하는 것으로서 alalchlor가 chlorothalonil에 비하여 지하수 오염의 위험성이 더 큰 것으로 해석된다. 특히, alalchlor는 제초제로서 토양에 직접 살포하는 경우가 많은 것을 감안하면 지하수 오염의 위험성이 매우 크다고 할 수 있을 것이다.

또한, distribution coefficient는 alachlor가 1.2 ~ 10.7, chlorthalonil이 16.9 ~ 181로서 토양에 따라 차이가 컸는데, 이것은 시료로 사용한 제주도 토양의 성질이 매우 다양하여 각 토양마다 distribution coefficient에 미치는 영향이 달랐기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

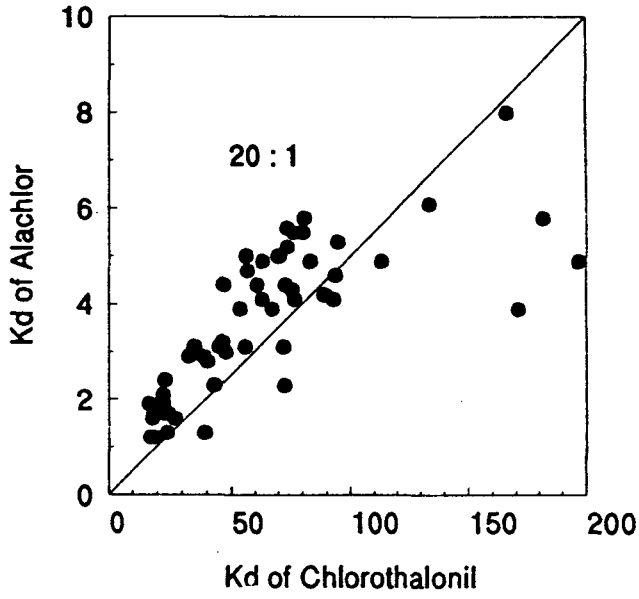

Fig. IV-3. Relationship between distribution coefficients of chlorothalonil and those of alachlor(Hyun et al, 1993).

그림 IV-4는 pH(NaF)와 distribution과의 관계를 나타낸 것으로 pH(NaF)가 높을수록 distribution coefficient도 높아졌다. pH(NaF)는 화산회토와 비화산회토를 구분할 때 이용하는 것으로 pH(NaF) 9.4 이상은 화산회토로 분류하고 있다. pH(NaF)가 높아질수록 distribution coefficient가 직선적으로 높아지는 것으로 보아 화산회토의 성질을 강하게 가진 토양일수록 흡착량이 많을 것으로 생각된다. 제주도에서 비화산회토는 주로 서북부 해안변에 분포되어 있으며, 제주도 전체 면적의 17%를 차지하고 있다(농촌진흥청, 1976).

토양 유기탄소 함량과 distribution coefficient와의 관계는 그림 IV-5와 같이 조사한 토양 화학적 성질 중에서 상관성이 가장 컸으며, 흡착량이 증가되는 경향은 pH(NaF)와의 관계와 유사하였다. 제주도 토양에서 유기물함량은 화산회토와 비화산회토간에 차이가 크다. 화산회토의 성질을 가진 토양일수록 난분해성 유기물이 집적되어 다량의 유기물을 함유하고 있으며pH(NaF)가 높아진다(Shin,

1978; 류와 송, 1984). 본 연구에 사용한 토양 시료도 유기탄소 함량과 pH(NaF)는 곡선적인 정의 상관관계가 있는데, 유기탄소 함량과 pH(NaF)가 높은 동부지역의 흑색 화산회토가 다른 지역에 비하여 두 약제의 distribution coefficient가 클 것으로 생각된다.

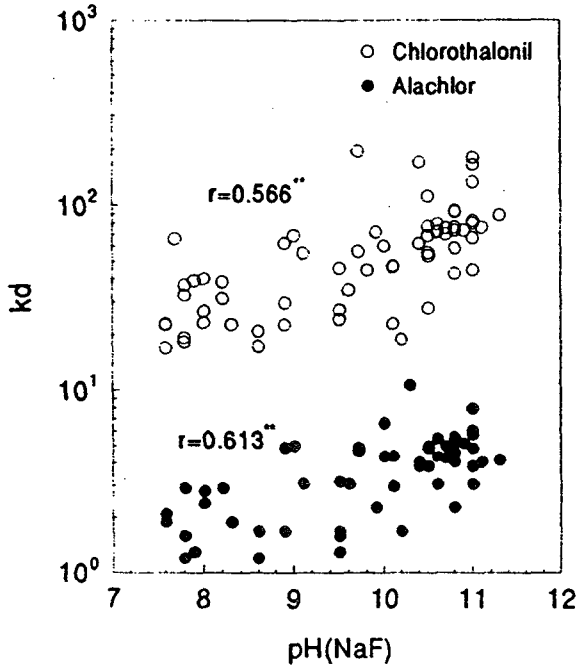

Fig. IV-4. Relationship between pH(NaF) in Cheju soil and distribution coefficients of alachor and chlorothalonil(Hyun et al, 1993).

양이온치환용량과 distribution coefficient와의 관계는 그림 IV-6과 같이 유의성 있는 상관관계가 있었다. 일반적으로 유기합성 농약의 흡착량은 양이온치환용량이 클수록 많아지는 것으로 알려져 있으며(임과 봉, 1992), 제주도 토양에서 양이온치환용량이 주로 유기물에 의해 기인되는 것으로 보고되었다(박 등, 1985).

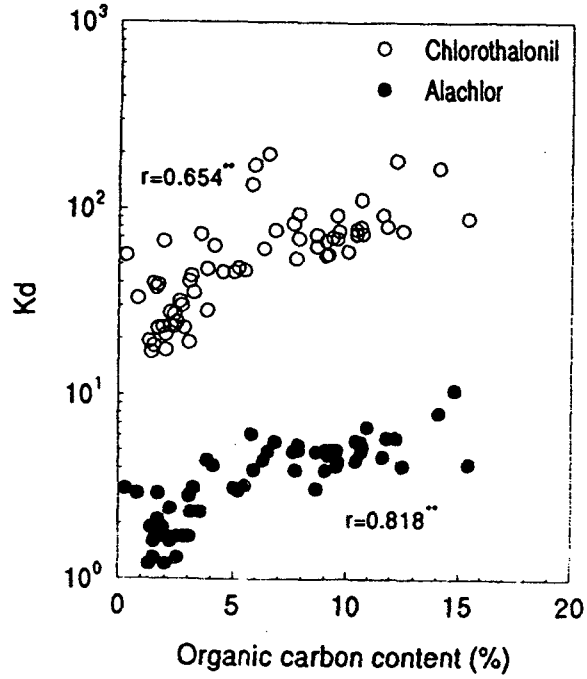

Fig. IV-5. Relationship between organic cabon content of Cheju soil and distribution coefficients of alachlor and chlorothalonil

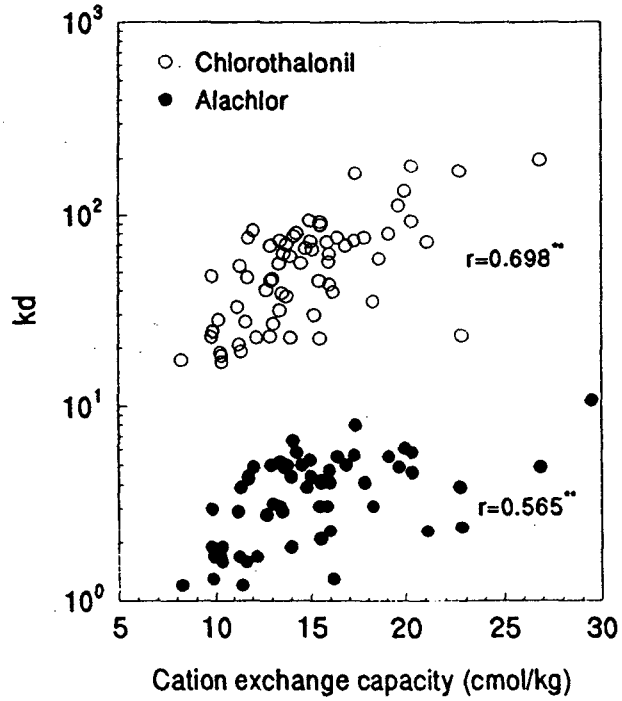

Fig. IV-6. Relationship between cation exchange capacity of Cheju soil and distribution coefficients of alachlor and chlorothalonil

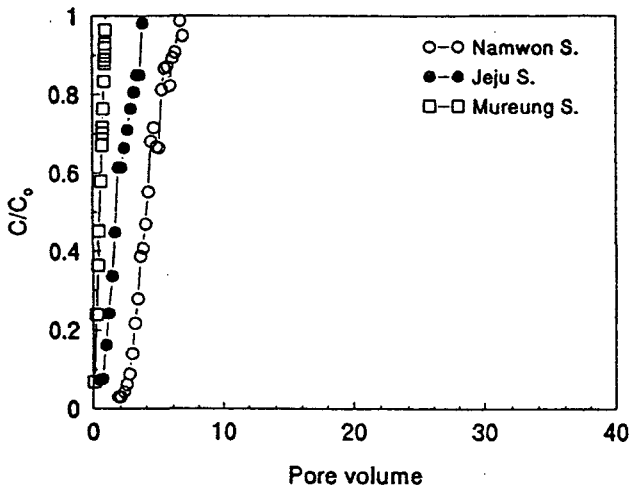

Fig. IV-7. Breakthrough curves of alachlor in Namwon, Jeju, and Mureung soil columns(Hyun et al, 1993).

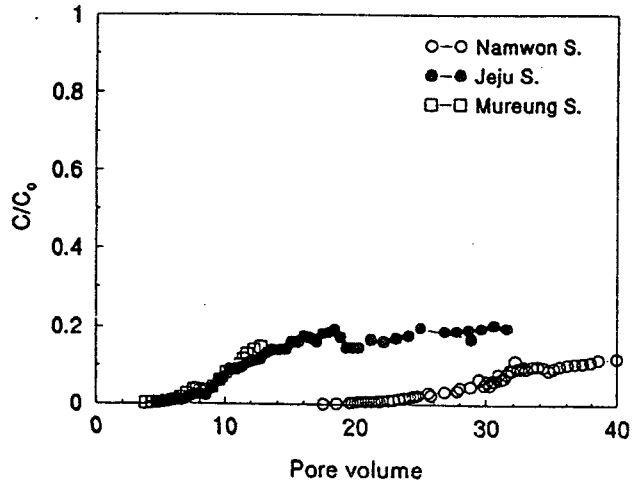

Fig. IV-8. Breakthrough curves of chlorothalonil in Namwon, Jeju, and Mureung soil columns(Hyun et al, 1993).

그림 IV-9와 IV-10은 무릉통, 제주통 및 남원통에서 alachlor의 초기농도와 유출액중의 농도비인 C/C_o=0.5가 되는 pore volume 및 chlorothalonil의 C/C_o=0.05가 되는 pore volume과 분배계수값과의 관계를 나타낸 것으로 서로 직선적인 정의 상관관계가 있었다. 이 결과로 보아 분배계수 값은 토양내 약제의 이동성을 예측하는데 중요하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

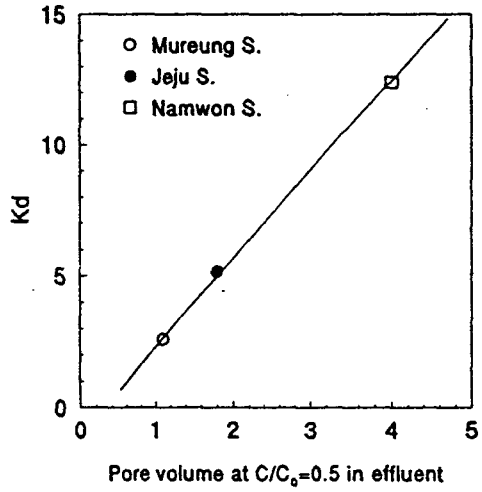

Fig. IV-9. Reltaionship between pore volume of C/C_o=0.5 concentration in effluent of soil column and Kd of alachlor(Hyun et al, 1993).

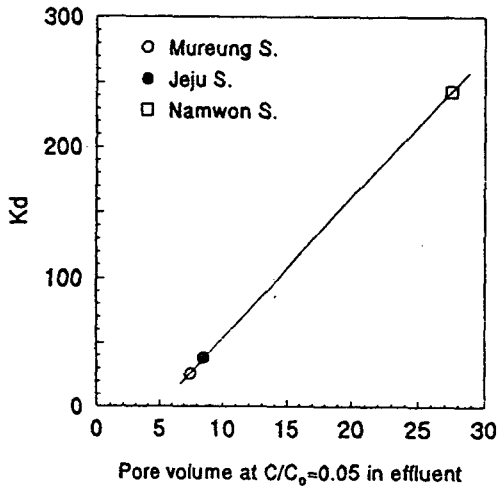

Fig. IV-10.Reltaionship between pore volume of C/C_o=0.5 concentration in effluent of soil column and Kd of chlorothalonil(Hyun et al, 1993).

2. TCE와 PCE의 토양내 이동성

지하수에서 검출 빈도가 높은 발암성 유기염소화합물은 trichloroethylene (TCE)과 tetrachloroethylene(PCE)이다. 이 물질은 분자량이 적은 휘발성 유기염소 화합물로서 주로 세탁소의 용제로 사용된다. 극소량으로도 인체에 치명적인 해를 미칠 수 있다. 제주도에서 TCE와 PCE의 공업적 이용은 거의 없으며, 일부 주로 특급 호텔에서 dry-cleaning용으로 사용되고 있다.

미국에서 TCE와 PCE는 지하수중에서 검출빈도가 가장 큰 물질중의 하나로 보고되었으며, 일본에서는 1984년부터 1986년까지 10,000개 이상의 지하수중의 TCE와 PCE를 측정하여 일본 환경기준치를 초과하는 지하수가 평균 3.3%와 3.6%가 되는 것으로 보고되었다.

우리나라에서도 전국 60개 정수장 수도물중의 오염실태를 조사하여 11개 정수장에서 0.2 ~ 1.7μg/l을 검출되었다. 그 후 전국 35개 정수장에서 4회 시료를 채취하여 TCE를 분석하여 9개 정수장에서 1회 이상 검출되었으며, 농도 범위는 0.2 ~ 9.7μg/l이었다고 하였다. 또한, PCE도 6개 정수장에서 1회 이상 검출되었으며, 농도 범위는 0.6 ~ 3.4μg/l 이었다. 이들 정수장 중에서 TCE와 PCE가 동시에 검출된 곳은 2개 정수장이었으며, 제주도의 별도봉 정수장은 두 성분이 동시에 검출되었다고 하였다.

제주도의 일부 특급호텔에서는 '포클로'라는 상품명으로 판매되는 TCE와 PCE를 dry-cleaning용으로 사용하고 있으며, 사용후 정화과정을 거치지 않고 하수구로 방류하고 있다. 따라서 TCE와 PCE를 함유한 폐수는 하수구의 균열된 틈을 통하여 누수되어 얕은 토양층을 통과하여 지하수로 이동될 가능성을 내포하고 있다.

실제로 제주시의 특급호텔인 G, O, R 호텔에서 극소량이 검출되고 있으며, 중문관광 단지의 S, H 호텔 지하수에서도 검출되고 있다. 현재의 농도는 수질기준치에 비해 매우 낮으나 현재와 같은 속도로 오염이 된다면 머지않아 제주도 지하수의 주오염물질로 나타날 것으로 예측된다.

TCE와 PCE의 토양내에서 이동성은 매우 빠르며, 강우가 토양내 이동하는 속도와 거의 유사한 것으로 보고있다. 제주도 토양에서의 이동성을 보더라도 앞에서 본 alachlor와 유사하게 빠른 속도로 토양층을 통과하는 것으로 나타났다.

3. 중금속의 흡착 특성과 이동성

제주도에는 중금속 배출업소가 없기 때문에 중금속에 의한 토양과 지하수 오염의 위험성이 적은 편에 속한다. 그러나, 용성인비, 고토석회 등의 비료에는 소량의 중금속이 함유되어 있으며, Zineb, Maneb 등의 농약 등에도 Zn과 Cu 등이 함유되어 있다.

표 IV-4는 제주도 동부지역의 교래통과 육지부에 많이 분포되어 있는 본량 사양토의 흡착 특성을 비교한 것이다. 이 결과는 Langmuir 등온흡착식으로 해석한 것으로 교래통의 Cd, Zn, Cu의 최대 흡착량이 본량통에 비하여 약 0.5, 3, 0.5배 높은 것으로 조사되었다.

따라서, 동부지역의 흑색 화산회토가 분포되어 있는 지역은 토양의 중금속 흡착력이 매우 강할 것으로 예상된다.

Table IV-4. Langmuir coefficients of Cd, Zn, and Cu for Gyorae and Bonryang soils(Yoo and Hyun, 1985 a).

Heavy metal	Soil	Slop	Intercept	Adsorption maxima (mg/kg)
Cd	Bonryang S.	0.99	2.47	1.01
	Gyorae S.	0.68	1.89	1.47
Zn	Bonryang S.	1.79	2.29	0.56
	Gyorae S.	1.15	9.59	0.87
Cu	Bonryang S.	1.56	0.87	0.64
	Gyorae S.	0.95	0.50	1.05

또한, 이와 관련된 이동실험에서도 화산회토인 교래통에서 이동되는 양도 육지부의 본량통에 비하여 약 10배 정도 적게 용출되는 것으로 조사되었다. 특히, 교래통에서는 Cu의 이동성이 매우 느려 거의 토양을 통과하지 못하는 것으로 생각된다.

4. NO_3-N의 이동성

비화산회토와 화산회토의 대표 토양인 남원통과 무릉통의 밭토양에서 토양시료를 채취하여 토주를 만들어 일정 수두차에서 증류수를 흘려보내면서 용출액중의 음이온의 breakthrough curve의 차이로부터 이온간 이동성을 비교하였다.

남원통에서 음이온의 breakthrough curve는 그림 IV-11과 같다. 전체적으로 양상은 Cl과 NO_3 은 출현양상이 비슷하였으며, SO_4에 비하여 먼저 출현하였다. 인산은 실험기간 동안 출현하지 않았다. 초기 10ml가 용출되었을 때 Cl, NO_3 및 SO_4의 농도는 각각 19.8, 2.85 및 28 mg/l 이었으며, 용출량이 많아짐에 따라 농도가 증가하였는데 Cl과 NO_3는 32.7 ml를 흘려보냈을 때 최고 농도인 71.7 mg/l 및 39.4 mg/l에 도달한 후 다시 낮아졌다. SO_4는 94 ml 부터 170 ml 가 용출되는 사이에 최고농도인 80 mg/l에 도달하였으며, 그 이후 다시 낮아졌다. PO_4는 실험기간 동안 출현하지 않았다.

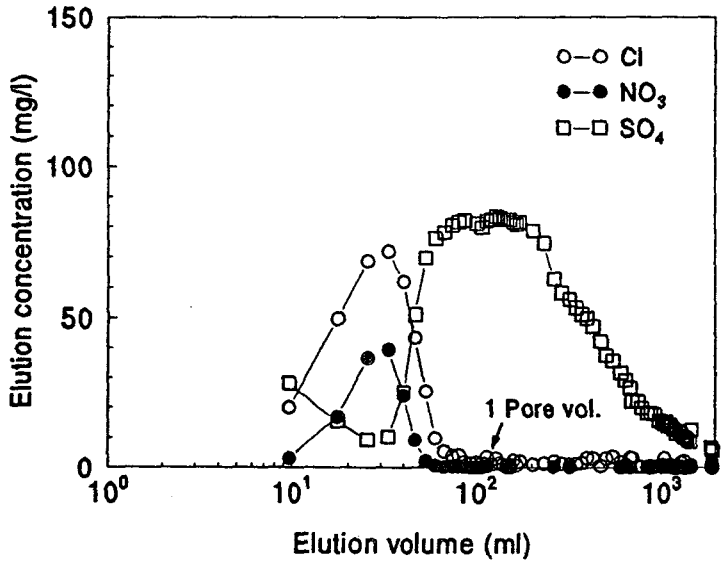

Fig. IV-11. Breakthrough curves of Cl, NO_3, and SO_4 through Namwon soil colum leached with deionized water(Hyun and Koh, 1994)

Cl과 NO_3는 각각 138 ml와 87 ml 이상이 용출되었을 때 농도가 1 mg/l 이

하로 낮아진 것으로 보아 column내 토양의 1 pore volumn인 104 ml를 용탈시켰을 때 토주내 Cl과 NO_3의 대부분이 용탈되는 것으로 보인다. SO_4는 2200 ml가 용출되는 동안에도 5 mg/l 이상의 농도로 용출되었다. 밭토양에서 NO_3는 토양표면의 양전하와 비특이적 흡착기작에 의하여 흡착되어 (Mott, 1981; Hingston, 1972) 흡착력이 약하므로 특이적 흡착을 하는 인산에 비하여 현저히 빠르게 이동한다. 토주에 일정량의 Cl과 NO_3를 처리한 후 증류수로 용탈시킬 때 출현 순서는 NO_3와 Cl이 비슷하거나 NO_3가 빨리 용탈되며, 거의 물의 용탈속도와 비슷하다(Misra와 Mishra, 1977). 반면, 출현액중에서 검출되지 않은 인산은 토양과 배위자 결합을 하여 강하게 결합되기 때문에 이동되지 않은 것으로 보인다.

무릉통에서의 breakthrough curve는 그림 IV-12에서 보는 바와 같이 남원통과 약간 차이가 있었다. 용액의 출현시점인 15.5 ml가 출현될 때 Cl과 NO_3의 농도는 65.8 및 146 mg/l로서 최고농도를 나타내었으며, 그 이후의 농도는 직선적으로 감소하여 58 ml가 용출되었을 때 1 mg/l 이하를 나타낸 것으로 보아 무릉통의 1 pore volumn인 83 ml를 용탈 시켰을 때 토주내 대부분의 Cl과 NO_3가

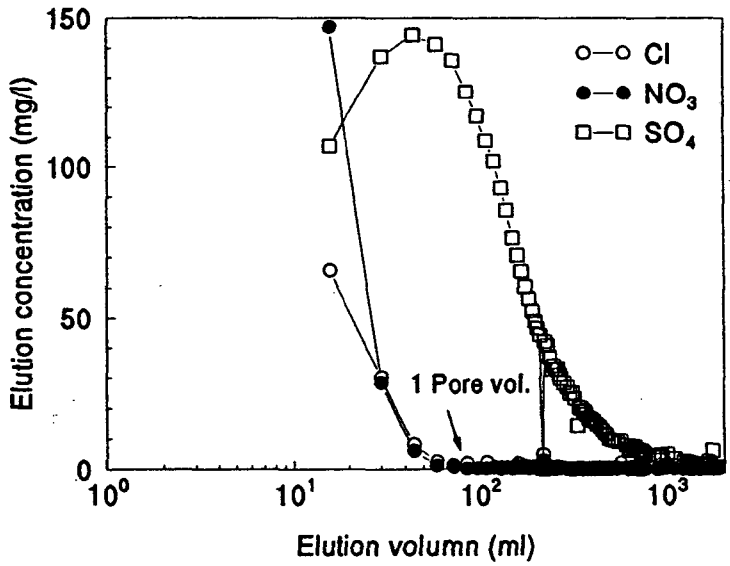

Fig. IV-12. Breakthrough curves of Cl, NO_3, and SO_4 through Mureung soil colum leached with deionized water(Hyun and Koh, 1994)

용탈되는 것으로 나타났다. SO_4는 출현시점에서는 106 mg/l이었으며, 용출량이

많아짐에 따라 점차 증가하여 44 ml가 용출되었을 때 최고 농도인 144.3 mg/l가 용출되었고 그 이후 농도가 점차 낮아졌다.

이와 같은 출현 양상은 무릉통이 남원통에 비하여 NO_3, Cl 및 SO_4의 이동속도가 현저히 느린 것을 나타내는 것으로 흑색 화산회토인 남원통이 암갈색 비화산회토인 무릉통에 비하여 이들 이온을 강하게 흡착하여 이동속도를 느리게 하는 것으로 보인다.

Cl과 NO_3-N은 SO_4와 PO_4에 비하여 현저히 빠른 속도로 하향이동하기 때문에 지하수의 오염 위험성이 크며, 특히, 비화산회토인 무릉통이 흑색 화산회토인 남원통에서 비하여 현저히 빠르게 이동하여 지하수 오염의 위험성이 그만큼 클 것으로 예상된다.

이와 같이 제주도에서 흑색화산 회토가 분포되어 있는 지역인 동부지역의 토양은 농약, TCE와 PCE 등의 유기염소화합물, NO_3-N, 중금속등의 흡착량이 많으며, 강하게 결합되어 토양내 이동성이 매우 느린 것으로 조사되었다. 그러나, 이와 같은 결과는 실험실내에서 조사된 것으로 실제 포장에서의 토양단면을 통과하면서 흡착되는 정도를 조사하여야 지역별로 토양의 오염물질 여과능에 대한 평가를 할 수 있을 것이다.

V. 요 약 및 결 론

토양은 지하수에 관한한 인체의 피부와 같은 역할을 한다고 할 수 있다. 피부가 약하면 쉽게 상처를 받을 수 있듯이 토양이 오염물질 흡착·여과능이 약하거나 토양이 오염되면 그만큼 지하수의 오염 가능성이 커진다. 그러나, 이러한 중요성에 비하여 그동안 지하수를 보전하기 위한 연구에서 토양학적인 연구가 등한시 되어 왔다.

제주도는 다른 지역과는 달리 지역에 따라 오염물질을 흡착하는 능력이 차이가 매우 커서 약 20배의 흡착량의 차이를 보이는 지역도 있다. 이것은 토양의 오염물질 여과능에 관여하는 pH, 유기물함량, 양이온치환용량의 차이가 크기 때문이다.

동부지역의 흑색 화산회토는 북서부 지역의 비화산회토에 비하여 유기물함

량이 10배, 양이온치환용량이 3 ~ 5배 이상 크기 때문에 alalchlor, chlorothalonil와 같은 농약류, trichloroethylene, tetrachloroethylene과 같은 발암성 유기염소계 화합물, Cd, Zn, Cu와 같은 중금속류, 일부지역에서 오염현상이 나타나는 NO_3-N 등의 흡착량이 커서 지하수 오염의 위험성이 그만큼 적을 것으로 분석된다. 따라서 동부 지역은 정수제로 사용하는 활성탄에 비하여도 손색이 없는 강한 오염물질 흡착력과 이동이 느린 장점을 활용하여 잘 보전한다면 양질의 수질을 지속적으로 유지할 수 있는 좋은 여건을 갖고 있다.

도시 및 양돈단지 주변 지하수에서 NO_3-N에 의한 지하수의 오염현상이 심화되고 있고, 일부 대형 호텔 주변 지하수에서 극미량의 발암성 TCE와 PCE가 검출되고 있다. 그러나, 이와 같은 현상은 당연한 것으로서 인간활동에 의한 자연 오염현상이며 누구에게도 그 탓을 돌릴 수가 없다. 왜냐하면 어느 동네의 한 주민이 자기 울타리 안의 우물에 자기 자신이 쓰레기를 부어 놓고는 우물의 오염 책임을 동네 리장에 물을 수 없듯이 오염의 행위자는 지하수 주변의 주민이기 때문이다.

VI. 인용문헌

Schnitzer, M. 1978. Some observations on the chemistry of humic substances. Agrochem. 22:216-225.

Shin, J. S. 1978. Composition and genesis of volcanic ash soils derived from basaltic materials in Jeju Island(Korea). Ph D. thesis. Gent Univ.

Weber, J. B. and C. J. Peter. 1982. Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor. Weed Sci. 30:14-20.

류순호, 송관철. 1984. 제주도 토양의 화학적 특성 조사 연구. III. 감귤원 토양에서의 알루미늄 특성 변화. 한국토양비료학회지. 17:167-172.

류순호, 현해남. 1985 a. 토양내 Cd, Zn 및 Cu의 행동에 미치는 영향. I. 한국농화학회지. 28:68-75.

류순호, 현해남. 1985 b. 토양내 Cd, Zn 및 Cu의 행동에 미치는 영향. I. 한국농화학회지. 28:75-81.

현해남, 고승학, 오상실. 1993. 지하수 충전지대 토양에서 오염물질의 행동에 관한 연구. I. 오염물질의 행동에 영향을 미칠 수 있는 중산간 지대 토양의 특성. '93 한국환경농학회 학술발표 p.106

현해남, 고용구, 김성홍, 오상실. 1993. 지하수 충전지대 토양에서 오염물질의 행동에 관한 연구. II. alalchlor와 chlorothalonil의 흡착과 이동. '93 한국환경농학회 학술발표 p.107

현해남, 고용구, 김성홍, 오상실, 고승학. 1993. 지하수 충전지대 토양에서 오염물질의 행동에 관한 연구. III. trichloroethylene과 tetrachloroethylene의 토양내 이동성과 지하수중의 농도. '93 한국환경농학회 학술발표 p.108

현해남, 고용구, 김성홍, 오상실. 1993. 지하수 충전지대 토양에서 오염물질의 행동에 관한 연구. IV. NO_3-N의 토양내 이동성과 지하수중 농도. '93 한국환경농학회 학술발표 p.109

현해남, 고승학. 1994. 제주도 대표토양에서 NO_3-N의 이동성. 미발표