

## 보은지역 흑색셰일 분포지역에서의 암석-토양-식물계내 잠재적 독성원소들의 분산과 이동

이진수\* · 전효택\* · 김경웅\*\*

### Dispersion and Migration of Potentially Toxic Elements in the Rock-Soil-Plant System from the Boeun Area Underlain by Black Shales, Korea

Jin-Soo Lee\*, Hyo-Taek Chon\* and Kyoung-Woong Kim\*\*

**ABSTRACT** : This study had three purposes: (1) to investigate the enrichment levels and dispersion patterns of potentially toxic elements in the rock-soil-plant system; (2) to evaluate the uptake ratios of heavy metals from soils into plants and (3) to assess the chemical speciation of heavy metals in soils. Rock, surface soil and plant samples were collected in the Boeun area underlain by black shales of the Okchon Zone. These samples were analyzed for multi-elements using INAA, ICP-AES and AAS. The maximum abundance of U in black shales is 16 mg/kg and radioactivity counts up to 300 cpm. In particular, Mo, V, Ba, Cd, Pb and U are enriched in black shales. Most of soils derived from black shales show high concentrations of U, As, Mo, Ba, Cu, Cd, Pb, Zn and mean concentrations of As and Mo in soils (20 mg/kg of As and 6.6 mg/kg of Mo) are higher than the permissible level suggested by Kloke (1979). Enrichment index values of soils are calculated and higher than 1.0 in the black shale area with the highest value of 6.4. Mean concentration of Cd in plants is higher than those of Cu, Pb and Zn. The concentration of Cd in plant species decreases in the order of chinese cabbage > red pepper > soybean=sesame > rice stalk > corn > rice grain. The biological absorption coefficients (BAC) in plants are in the order of Cd > Zn=Cu > Pb, which suggests that Cd is more bioavailable to plants than Cu, Pb and Zn. From the results of sequential extraction analysis of soils, relatively high proportion of Cu, Pb and Zn are present as residual fractions whereas that of Cd as non-residual fractions. Cadmium occurs predominantly as exchangeable/water-acid soluble phase in soils, and Cd is more mobile and bioavailable than Cu, Pb and Zn.

## 서 론

최근들어 환경지구화학 분야의 연구가 활발하게 진행되고 있으나 외국에 비해 국내에서의 연구는 아직 초기단계에 해당되며, 주로 광산과 제련활동에 의한 오염영향과 산업화 및 도시화에 따른 중금속오염 등에 대한 연구가 수행되었다 (전효택, 최완주, 1992; 김상현, 전효택, 1993; 김주용, 전효택, 1993; 박천영 등, 1995; 전효택, 안주성,

1996). 그러나 토양오염의 원인중 하나인 기반암으로부터 유래되는 독성원소의 부화에 관한 연구분야는 미약하다. 지금까지 국내 옥천대의 함우라늄 흑색셰일에 관한 연구는 주로 저품위 우라늄의 탐사와 관련된 광물·광상학적 성인 연구와 지구화학적 연구가 대부분이다 (김옥배, 전용원, 1980; 이민성, 전효택, 1980; 김종환 등, 1982; 이동진, 1986; Kim, 1989).

또한 흑색셰일로부터 기원된 방사성원소 및 중금속원소 등 잠재적 독성원소들의 분포형태 및 분산특성에 관한 환경지구화학적 연구는 최근에 우라늄 부화대로 알려진 일부 지역에서 이루어진 바 있다 (전효택, 정명채, 1991; Kim, Thornton, 1993; Chon *et al.*, 1996; 이진수 등, 1996; 김종신, 전효택, 1997; 이찬희, 이현구, 1997). 앞으로는 흑색셰일이 분포하는 지구화학적 환경에서 암석의 자연적 풍화에

\* 서울대학교 자원공학과 (Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

\*\* 광주과학기술원 환경공학과 (Department of Environmental Science Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 506-712, Korea)

의해 독성원소들의 산출상태를 암석-토양-식물계에서 체계적으로 해석하고 환경지구화학적 관점에서 잠재적 위험성을 평가할 수 있는 연구가 필요할 것이다.

퇴적암중 점토광물을 많이 포함하는 이질암은 환경지구화학적으로 중요한 미량원소들이 농집되어 있으며, 특히 흑색셰일은 지각의 평균 함량보다 잠재적 독성원소들이 수십에서 수백배까지 부화되어 있다. 특히 U, V, As, Se, Mo, Zn, Cu, Cd 등이 지구화학적으로 양호한 수반관계를 보이며 상대적으로 부화되어 있다 (Turekian, Wedepohl, 1961). 흑색셰일로부터 유래된 잔류토양에는 독성원소들이 점토, 유기물질 및 함유속 유기화합물에 흡착되거나 침전되어 농집되므로 이러한 토양에서 성장하는 식물은 잠재적인 독성을 지니게 되고 이를 섭취하는 인간은 독성에 노출되게 된다 (Thornton, 1983).

따라서 본 연구에서는 잠재적 독성원소들이 다른 지질학적 물질에 비해 상대적으로 부화되어 있는 옥천대 흑색셰일이 분포하고 있는 충북 보은군 회북면 일대를 대상으로 암석, 토양, 식물 (벼, 배추, 고추, 깨, 콩, 옥수수)을 채취하여 옥천대의 자연적·지구화학적 환경에서 기대되는 잠재적 독성원소들의 평균함량 또는 배경값을 설정하고, 원소들간의 상관성 조사 및 분포 특성을 조사하여 토양중의 잠재적 독성원소들의 분산양상 및 부화정도를 규명하고자 하였다. 또한 흑색셰일 분포지역에서 유래된 토양으

로부터 식물로 이동되는 중금속원소의 흡수비 (uptake ratio)를 조사하여 이를 소비하는 지역 주민에 미칠 수 있는 영향을 평가하고자 하였다. 또한 연속추출분석을 이용하여 토양내 중금속원소의 산출형태 (chemical speciation)를 밝혀 이들 잠재적 독성원소들이 주변환경에 미치는 영향을 종합적으로 평가하였다.

### 지질개요

옥천대는 한반도 중부에 약 80 km의 폭을 가지고 북동해안에서 남서 해안까지 북동방향의 주향으로 연장되어 있다. 옥천대의 함우라늄 흑색셰일층은 이대성 (1974)의 분류중 중부 옥천대에 속하는 구룡산층의 암회색 천매암 혹은 점판암층에 협재되어 있다. 이 층은 북부에서는 서창리층, 중부지역은 구룡산층, 남부지역에서는 창리층으로 명명되어 있다. 본 연구지역은 구룡산층의 남서방향의 연장선상인 창리층에 해당되는 지역이다.

본 연구지역은 미원도폭 (이종혁 등, 1980)과 보은도폭 (김옥준 등, 1977)에 걸쳐 분포하고 있는데 두 도폭의 지층순서가 불일치하고 있다. 김옥준 (1982)에 의하면 옥천계는 북동-남서로 연장 분포하고 있고 지층은 대체로 북서로 경사하고 있어 남동에서 북서 방향으로의 순서를 정상위로 보고 있다. 따라서 본 지역의 지질을 이 기준에 의해 기술

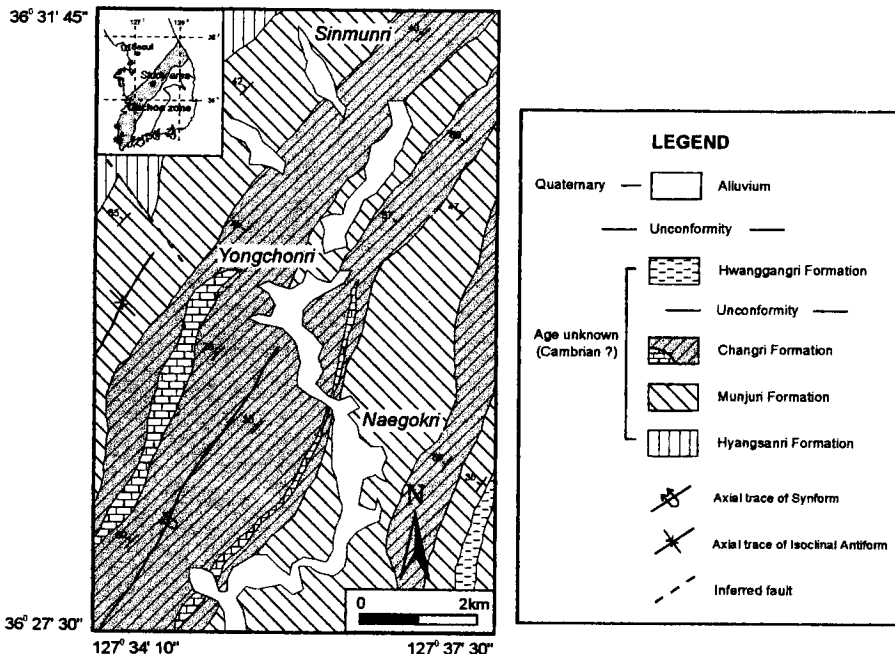


Fig. 1. Geologic map of the Boeun area (Modified from Kim et al. 1977).

하면, 하부로부터 시대미상의 하부 변성암층군과 옥천누층군을 이루는 변성퇴적암류, 고생대 초기의 해성퇴적암류, 고생대 후기의 육성퇴적층과 이를 관입한 주리기의 화강암류 및 시대미상의 맥암류로 분류되고 이를 부정합으로 덮는 층적층이 하천을 따라 발달되어 있다 (Fig. 1). 하부 변성암층군은 소규모로 분포되어 있으며 주로 흑색 내지 흑갈색 흑운모편암 및 편마암으로 구성되어 있고 백색 내지 암회색 괴상결정질 석회암이 협재되어 있다.

시대미상의 옥천누층군은 하부로부터 향산리층 (규암층, 흑운모편암), 문주리층 (천매암), 창리층 (흑색점판암 및 세일), 마전리층 (층상석회암)과 이를 부정합으로 덮는 황강리층 (함력석회질암)으로 분류된다 (김옥준 등, 1977; 김옥준, 1982). 향산리층은 하부변성암층군 위에 관계미상으로 놓이며 비교적 좁은 대상을 이루며 남서쪽은 습곡으로 인하여 심하게 굴곡하면서 남서-북동 방향으로 발달 분포하고 있고, 주로 규암층과 흑운모편암으로 구성되어 있다. 문주리층은 향산리층 위에 놓이며 서쪽에 넓게 분포되는데 이는 향사구조에 의하여 창리층을 사이에 두고 두번 노출되어 있다. 본층의 암석은 주로 녹색 내지 암회색을 띠는 천매암으로 구성되고, 흑색점판암, 녹색회색전운모편암, 규암 등이 수반된다.

본 연구지역의 주대상 지층인 창리층은 문주리층 상부에 정합으로 놓이며 마전리층에 의해 정합적으로 피복되어 있다. 회북면 중앙리에서 용곡리를 지나 회남면 산수리에 이르는 지역에서는 습곡의 향사부를 따라 비교적 넓게 분포되어 있다. 본층은 주로 흑색점판암 및 세일로 구성되어 있고 판상석회질세일, 수매의 두께를 달리하는 암회색 내지 담회색결정질석회암 및 청회색호상석회암이 협재되어 있고 이에 얇은 흑연질 및 탄질세일이 수반된다 (김옥준 등, 1977).

## 시료채취 및 분석

연구지역은 행정구역상 충북 보은군 회북면 일대로 북위 36°27'30"~36°31'45", 동경 127°34'10"~127°37'30"에 위치하고 있으며, 흑색세일이 노출되어 있는 지역중 용촌리 입구 도로변 흑색세일에서 풍화가 진행되어 황화물이 2차적으로 침전된 형태로 나타나 있었으며, 가이거 계수기로 측정된 방사능값은 최고 300 cpm으로 나타났다. 본 지역의 소하천들은 남남서 또는 북북동으로 흘러 금강으로 유입된다 (김옥준 등, 1977).

암석시료는 주로 구룡산층과 창리층을 중심으로 보은 서부 회북면 일대 지역에서 총 5개의 흑색세일을 채취하였다 (Fig. 2). 채취한 암석 시료는 암석파쇄기로 파쇄한 후

-200 mesh로 미분쇄하여 캐나다의 Activation Laboratories Ltd. (ACTLAB)에 의뢰하여 중성자활성분석기 (INAA)로 29개 원소 (Au, As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Ta, Th, Tb, U, W, Yb), 다원소 유도분극 아르곤플라즈마 분광광도계 (ICP-AES)로 19개 원소 (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Y, Zn) 등 총 48개 원소를 대상으로 전암분석을 실시하였다.

토양시료는 흑색세일이 분포하는 구룡산층 및 창리층에서 주로 채취하였으며, 비교지역인 그 주변 지층에서도 시료를 채취하였다. 시료의 대표성을 높이기 위하여 심도 0~15 cm의 상부토양을 대상으로 16~20개의 부분시료를 합하여 1개의 완전시료로 만들었다. 구룡산층 및 창리층에서 채취한 토양시료는 흑색세일 노두가 관찰되는 주변 사면에서 산토양 12개, 흑색세일이 분포하는 주변 경작지에서 논토양 15개와 밭토양 37개를 채취하였으며, 그 주변 지층에서 채취한 토양시료는 산토양 3개, 논토양 4개, 밭토양 13개로 총 84개의 시료를 채취하였다 (Fig. 2). 채취한 토양 시료는 대기중에 자연건조시킨 후 막자와 유발을 이용해 멩쳐진 부분을 분리시킨 다음 -10 mesh (<2 mm) 입도로 체질한 후 화학분석을 위하여 이 시료들은 축분법을 이용하여 취한 시료를 다시 -80 mesh (<180 μm) 입도로 체질하였다. 화학분석은 암석시료와 같이 캐나다의 ACTLAB에서 INAA와 ICP-AES를 이용하여 35개 원소를, 원자흡광분광광도계 (AAS)를 이용하여 3개 원소 (Cd, Cu, Pb)를 부분분석하였으며, 연속추출분석은 Davidson *et al.* (1994)이 제안한 방법으로 AAS를 이용하여 Cu, Pb, Zn, Cd를 분석하였다.

식물시료는 본 연구지역의 토양에서 채배되고 있는 벼줄기, 벼이삭 및 발작물을 채취하였다. 시료의 대표성을 높이기 위하여 9~16개의 부분시료를 합하여 1개의 완전시료로 만들었으며, 식물의 하부에는 토양이 붙어 있을 수 있으므로 가능한 지표에서 5 cm 상부를 가위로 잘라 채취하였다. 식물시료는 토양을 채취한 동일 지점에서 벼 11개, 고추 7개, 배추 2개, 깨 6개, 콩 3개, 옥수수 2개 등 총 31개를 채취하였다 (Fig. 2). 채취한 식물 시료는 3~4회 이상 증류수로 깨끗이 세척한 후 실내에서 자연건조시킨 다음 식물용 분쇄기 (food processor)를 이용하여 미분쇄하여 분말시료를 제작하였다. 미분쇄한 건조분말시료는 질산과 과염소산으로 분해하여 AAS를 이용하여 Cu, Pb, Zn, Cd 등 4개 원소에 대해 화학분석을 실시하였다.

본 연구에서 암석, 토양, 식물에 대한 화학분석 결과는 분석과정에 필수적인 신뢰도 측정 (quality control system)을 이용하여 평가되었다 (Ramsey *et al.*, 1987), 중

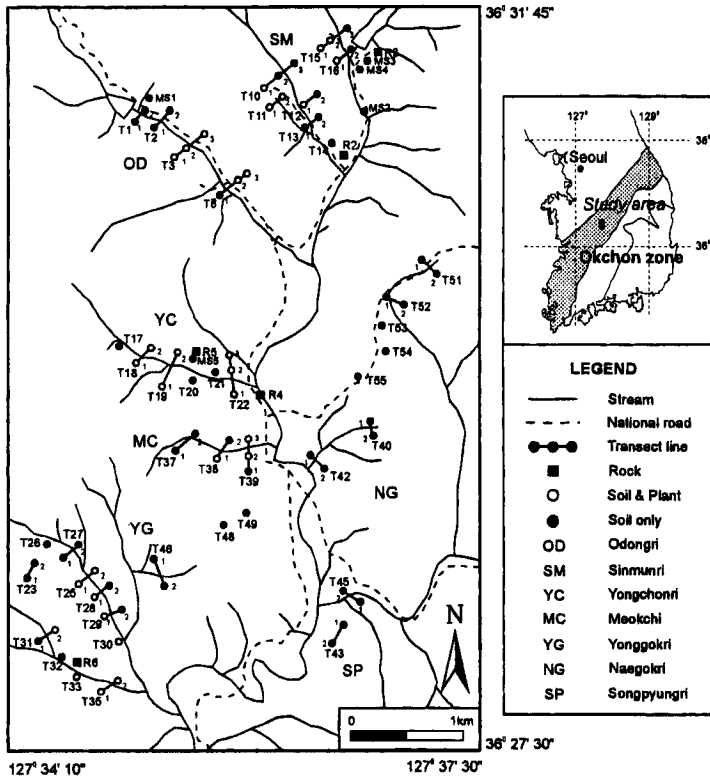


Fig. 2. Location map of rock, soil and plant samples in the Boeun area.

복시료와 참고시료를 이용하여 평가한 정확도와 정밀도는 10% 미만으로 계산되어 수용할만한 결과를 얻었다.

### 분석 결과

#### 암 석

암석시료에 대한 가이거 계수기 (Geiger Counter)로 측정된 방사능 값과 화학분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 가이거 계수기로 측정된 보은 서부 일대에 분포하는 흑색셰일의 방사능 값은 최고 300 cpm (count per minute)으로 나타났으며, 이는 충주지역 흑색셰일의 방사능 값인 240 cpm (최고값)과 유사한 함량을 갖는다 (이진수 등, 1996). 주성분 및 부성분 원소중 Al, Na, Ti, Mn는 문헌상의 흑색셰일 (Vine, Tourtelot, 1970)내 평균함량에 비해 다소 높거나 비슷한 함량을, Ca, P는 낮은 함량을 보이나, Fe, K, Mg, Ba는 높은 함량을 보여 덕평리 흑색셰일과 탄질셰일에서의 양상과 유사하게 나타나고 있다 (전효택, 정명채, 1991; Chon *et al.*, 1996).

미량성분중 U, Cd, Mo, V, Pb 등을 문헌상의 흑색셰일

과 비교할 때 본 지역의 흑색셰일에서 높은 함량을 나타냈으며, 특히 용촌리 부근에서 채취한 흑색셰일 (R5)에서 미량원소들이 최대값을 보인다 (Table 1). U 함량은 16 mg/kg으로 함우라늄 흑색셰일의 기준치 (Swanson, 1960)인 20 mg/kg에 근접하는 값을 나타내 본 지역도 이미 밝혀진 충주지역, 덕평지역 및 추부지역 (이동진, 1986, 전효택, 정명채, 1991; 이진수 등, 1996)과 함께 우라늄 부화대의 연장선상으로 사료된다. 그러나 미량원소 중 Co, Cr, Cu, Ni, Zn 등은 문헌상의 흑색셰일에서의 평균함량과 비교하여 낮거나 유사한 함량을 나타내었다.

보은지역 흑색셰일내의 잠재적 독성 원소들의 부화정도를 육천대 덕평지역 및 외국의 셰일과 비교하기 위하여 부화계수 (enrichment factor)를 구하여 Fig. 3에 나타내었다. 부화계수는 흑색셰일내 원소들의 함량을 Turekian, Wedepohl (1961)이 제시한 평균셰일 (average shale)내 원소함량으로 나눈 값으로써 보은지역 흑색셰일내 U, Ba, Cd, Mo 등이 평균셰일내 원소함량보다 각각 3, 5, 10, 10배 정도로 부화되어 있으며, 이외에도 Cr, Cu, Pb, V, Zn 등은 1~3배로 부화되어 있는 것으로 나타났다.

또한 보은지역의 흑색셰일이 갖는 부화계수는 육천대

**Table 1.** Radioactivity and element concentrations in black shales (unit in mg/kg).

Sample No.	Radio.*	Al(%)	Fe(%)	Ca(%)	Na(%)	K(%)	Mg(%)	Ti	P	Mn	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	U	V	Zn
R02	130	7.13	4.49	0.88	0.96	2.61	1.56	2000	340	339	0.5	2000	2.8	18	100	78	14	53	56	8.2	135	117
R03	120	6.79	1.30	0.51	1.01	2.61	1.29	1900	250	130	0.5	4900	3.8	4	130	31	40	12	44	11.0	161	58
R04	240	7.05	2.22	0.71	1.21	2.60	1.41	1900	570	214	2.9	2200	3.0	15	100	72	25	68	46	12.0	179	56
R05	300	9.14	3.05	0.34	1.13	3.42	1.66	2800	460	280	9.4	3200	2.9	15	140	66	27	57	66	16.0	255	179
R06	150	7.27	2.58	0.10	0.53	2.96	1.44	1600	120	199	0.5	2500	2.3	3	120	46	30	13	51	3.4	188	79
AVG.	180	7.48	2.73	0.51	0.97	2.84	1.47	2040	348	232	3.0	2960	3.0	11	118	59	27	41	53	10.0	184	98
DP <sup>1)</sup>	-	6.79	0.92	0.11	0.10	2.91	1.33	2630	375	56	11.6	18730	0.8	10	145	236	31	55	203	18.0	1455	128
Avg. SH <sup>2)</sup>	-	8.00	4.72	2.21	0.95	2.66	1.50	4600	2700	850	13.0	580	0.3	19	90	45	3	68	20	3.7	130	95
Avg. BS <sup>3)</sup>	-	7.00	2.00	1.50	0.70	2.00	0.70	2000	-	150	-	300	1.0	10	100	70	10	50	20	-	150	<300

\* Radio.; Radioactivity determined by Geiger Counter (cpm), <sup>1)</sup> DP; Dukpyung area (Chon et al., 1996), <sup>2)</sup> Avg. SH; Average Shale (Turekian, Wedepohl, 1961),  
<sup>3)</sup> Avg. BS; Average Black shale (Vine, Tourtelot, 1970)

덕평지역 및 스웨덴의 Alum 셰일, 미국의 Chattanooga 셰일의 부화계수와 유사한 패턴을 보이고 있다. 이들 셰일내 공통적으로 부화된 원소는 Ba, Cd, Cu, Mo, Pb, U, V, Zn 등이며, 특히 Cd, Mo, U가 다른 원소에 비해 상대적으로 높게 부화되어 있다 (Fig. 3). 따라서 국내 옥천대에 존재하는 흑색셰일은 Alum 셰일 또는 Chattanooga 셰일과 매우 유사한 지구화학적 특징을 갖는다.

토 양

보은 서부지역 흑색셰일 분포지역에서의 논토양, 밭토양 및 산토양의 화학분석결과와 그 주변지역에서의 논토양, 밭토양 및 산토양의 화학분석결과를 Table 2에 나타내었다.

본 연구지역의 전반적인 토양의 특징을 Bowen (1979)이 제시한 자연토양 (normal soil)내 원소함량과 비교해 보면 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, U, Zn 등 대부분의 원소들이 보은서부 지역 회북면 일대 토양내 부화되어 있다. 특히 흑색셰일이 분포하는 지역의 상부토양내

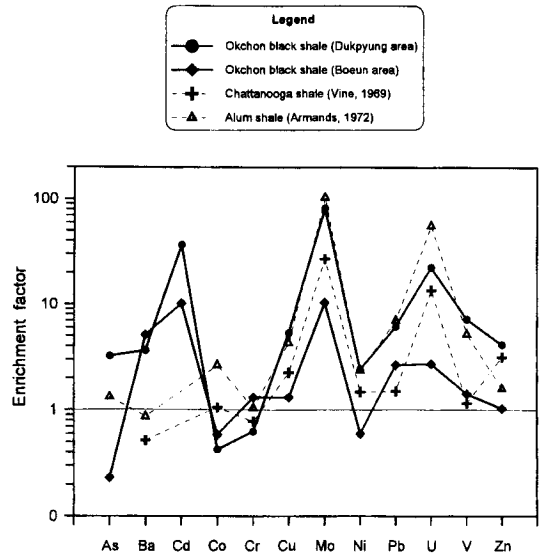


Fig. 3. Enrichment factor in black shales from the Dukpyung and Boeun areas normalized by element contents in average shale (Turekian, Wedepohl, 1961).

Table 2. Element concentrations in soils (unit in mg/kg).

Soil type (N**)			As	Ba	Cd*	Co	Cr	Cu*	Fe (%)	Mo	Na (%)	Ni	Pb*	U	Zn
Overlying black shale (64)	Paddy soil (15)	Avg.	15.7	982	1.7	18	84	41	4.10	3.5	0.30	50	31	5.4	147
		Median	15.0	900	1.6	16	82	40	4.00	4.0	0.30	27	31	5.1	152
		Min.	8.3	540	1.2	14	69	31	3.44	1.0	0.20	24	24	4.0	50
		Max.	32.0	1500	2.6	26	99	52	5.28	10.0	0.56	160	50	9.0	203
	Farmland soil (37)	Avg.	18.6	1288	1.9	21	96	50	4.80	5.7	0.40	36	36	6.1	183
		Median	16.0	1300	1.8	21	93	50	4.40	5.0	0.40	27	32	6.2	178
		Min.	6.3	490	1.4	9	68	28	3.07	1.0	0.14	23	22	2.5	50
		Max.	61.0	2300	3.2	56	150	115	7.85	14.0	1.15	170	86	13.0	323
	Mountain soil (12)	Avg.	29.7	1408	1.9	30	104	72	5.60	14.0	0.50	61	37	8.2	191
		Median	18.0	1300	1.9	27	98	67	5.10	14.0	0.40	39	40	8.2	190
		Min.	2.8	890	1.3	11	87	36	3.34	1.0	0.26	27	25	2.6	108
		Max.	93.0	2000	2.7	60	160	127	9.68	30.0	1.02	150	47	11.0	303
Overlying phyllite, schist and limestone (20)	Paddy soil (4)	Avg.	6.9	778	2.6	23	117	29	5.90	1.8	0.20	28	27	3.6	174
		Median	4.3	770	3.1	26	125	30	4.08	1.5	0.20	28	27	3.6	173
		Min.	3.0	740	0.5	14	86	25	6.67	1.0	0.19	26	24	2.7	165
		Max.	16.0	830	3.9	27	130	30	6.40	3.0	0.29	30	28	4.5	186
	Farmland soil (13)	Avg.	9.6	772	1.3	25	120	29	6.30	2.6	0.30	62	25	3.9	192
		Median	9.4	760	1.4	28	130	30	7.10	1.0	0.30	29	24	3.9	206
		Min.	0.6	530	0.7	9	54	15	2.32	1.0	0.11	26	20	2.7	112
		Max.	23.0	1000	1.6	31	160	36	8.27	7.0	0.41	180	33	5.1	274
	Mountain soil (3)	Avg.	12.3	693	1.3	24	111	34	5.80	5.0	0.40	75	29	3.5	210
		Median	7.3	660	1.2	26	120	34	6.50	1.0	0.40	36	27	3.1	231
		Min.	0.5	630	1.2	19	84	33	4.26	1.0	0.08	28	25	1.6	162
		Max.	29.0	790	1.5	28	130	34	6.65	13.0	0.89	160	34	5.9	237
Normal soil†		Median	6.0	500	0.4	8	70	30	4.00	1.2	0.50	50	35	2.0	90

\* Concentrations analyzed by AAS, \*\* N; number of samples, † Bowen (1979)

As, Ba, Cd, Cu, Mo, U 등의 원소들은 천매암, 편암 및 점판암이 분포하는 지역에서보다 높은 함량을 나타내었으나, Co, Ni, Cr 등은 천매암 및 점판암이 분포하는 지역에서 약간 높은 함량을 나타내었다 (Fig. 4).

흑색세일 분포지역의 토양내 부화된 원소들의 최대값이 Kloke (1979)가 제시한 농작물에 독성을 줄 수 있는 토양중의 잠재적 독성원소들의 최대 허용한계치 (permissible level)를 초과하고 있으며, 특히 As과 Mo은 대부분의 토양시료에서 이 허용한계치인 20 mg/kg과 5 mg/kg을 넘고 있어 본 지역은 As과 Mo에 의한 토양 부화가 심화되어 있는 것으로 사료된다. 이는 옥천대 흑색세일이 분포하는 충주, 덕평 및 추부지역의 토양내 원소들의 부화양상과 동일하게 나타나고 있다 (Kim, 1993; Chon *et al.*, 1996; 이진수 등, 1996).

흑색세일이 분포하는 지역에서 토양 종류별 원소들의 함량 차이 및 분산 특성을 규명하기 위하여 다변수분산 분석을 실시한 결과, 산토양에서 As, Ba, Cu, Mo, U, Zn 등의 대부분의 원소들의 중앙값이 가장 높았으며, Pb, Cr, Ni 등의 원소에서는 토양별 함량 차이의 통계적 유의성이 없었다 (Fig. 5). 산토양에서 분산이 큰 원소들은 As, Mo, Cu, Zn인 반면 이동성이 불량한 Pb는 토양

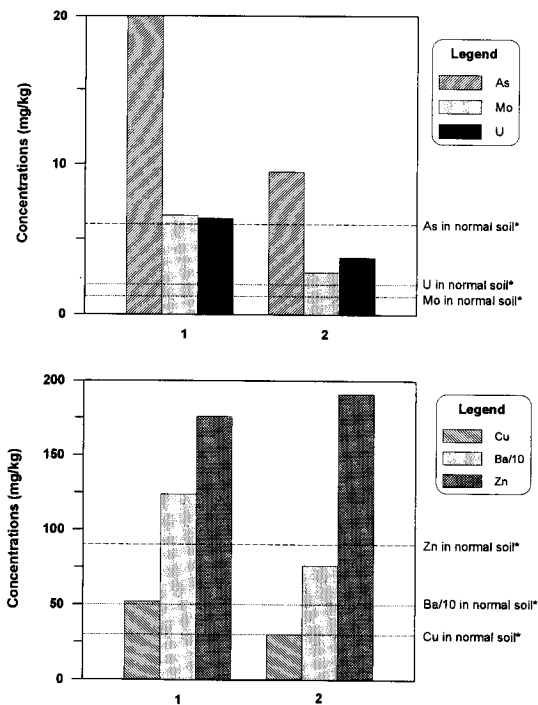


Fig. 4. Comparison of element concentrations in soils from the Boeun area (Bowen, 1979). 1; soil overlying black shale, 2; soil overlying phyllite, schist and limestone.

별 분산폭이 동일하게 나타났다. 밭토양에서는 Ba의 분산폭이 크게 나타났으나, 논토양에서는 대부분의 원소들이 분산 범위가 좁게 나타나고 있다. 결론적으로 흑색세일 지역의 토양에서 잠재적 독성원소의 함량이 산토양 > 밭토양 > 논토양 순으로 높게 나타나고 있어 산토양이 기반암에 의한 잠재적 독성원소들의 영향을 가장 잘 반영하고 있다.

흑색세일에서 유래된 토양내 원소들의 분산양상을 규명하기 위해 이들 원소들간의 상관관계를 조사하여 분산도표 (scatter diagram)로 나타내었다 (Fig. 6). U와 As, Mo, Ba, Cu, Zn 등의 원소들은 유의한 양의 상관성을 보이고 있으며, 특히 Mo ( $r=0.69$ ) 및 Cu ( $r=0.80$ ) 간의 상관관계수가 0.7 이상으로 매우 높게 나타났다. 이외에도 Mo는 As, Cu, Zn 등과, Cu는 As, Ba, Pb, Zn 등과, As는 Pb, Zn 등과 유의한 양의 상관관계를 갖는다 (Fig. 6). 그러므로 흑색세일로부터 유래된 토양내 U-Mo-Cu-As-Ba-Pb-Zn 원소들간의 유의한 양의 상관관계는 지구화학적

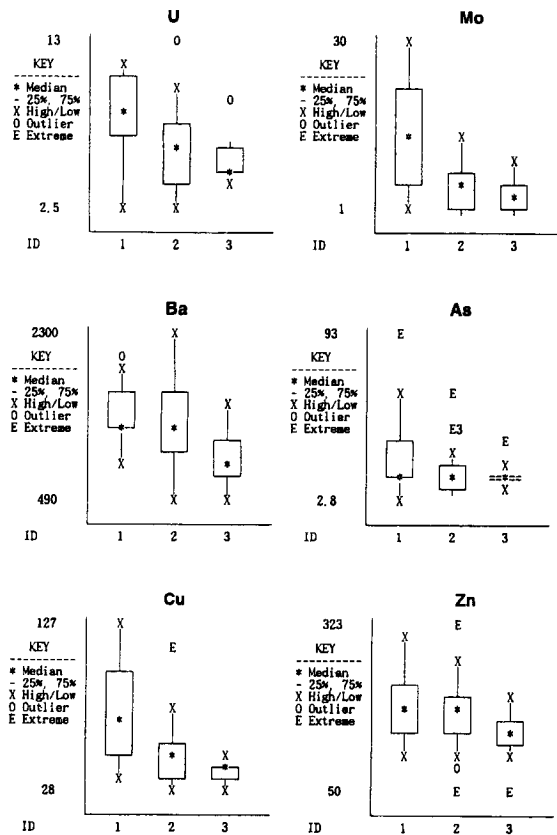


Fig. 5. Abundance of elements in various soils from the Boeun area. ID : 1; mountain soil, 2; farmland soil, 3; paddy soil.

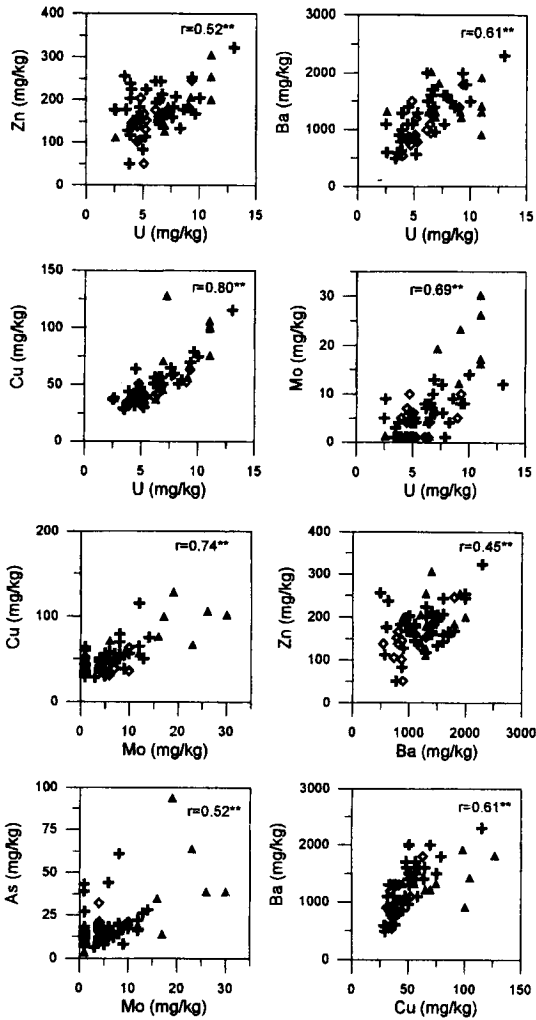


Fig. 6. Scatter diagrams for element concentrations in soils derived from black shales from the Boeun area (\*\*significant at  $p < 0.01$ ). ▲; mountain soil, ⊕; farmland soil, ◆; paddy soil.

로 수반관계가 양호함을 보여준다.

## 식물

### 벼이삭과 벼줄기

보은지역의 논토양에서 재배되고 있는 벼이삭과 벼줄기의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 평균함량과 범위를 건조무게 기준으로 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 비오염지역에서 재배된 벼이삭(쌀알)에는 3.0 mg/kg Cu, 0.02 mg/kg Pb, 13.7 mg/kg Zn, 0.02 mg/kg Cd를 함유하고 있다 (Masironi *et al.*, 1977; Watanabe *et al.*, 1989). 또한 국

내 현미중의 중금속의 자연함유량 (Yoo *et al.*, 1992)은 2.3 mg/kg Cu, 0.44 mg/kg Pb, 16.6 mg/kg Zn, 0.06 mg/kg Cd로 이를 보은지역의 벼이삭내 중금속함량과 비교하면, Cu와 Zn는 자연함유량보다 다소 높거나 비슷한 함량을 나타내었으나, Pb와 Cd 함량은 자연함유량보다 2~3배 부화되어 있는 것으로 나타났다.

한편 인위적인 광산활동에 의한 오염지역중의 하나인 삼보 연-아연 광산 직하부의 논토양에서 자란 벼이삭내 Cu의 평균함량은 3.0 mg/kg, Pb의 경우 0.22 mg/kg, Zn의 경우 25.2 mg/kg, Cd의 경우 0.2 mg/kg으로 나타났다 (Jung, Thornton, 1996). 이러한 광산 주변지역에서 성장하는 벼이삭내 중금속함량보다 자연적·지구화학적 물질인 흑색셰일 지역에서 성장하는 벼이삭내 중금속 함량이 필수원소인 Zn을 제외하고 다소 높게 나타나 기반암에 의한 식물내 독성중금속원소의 부화가 심화되어 있는 것으로 사료된다.

논토양에서 재배되고 있는 벼줄기의 Cu, Pb, Zn 함량은 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 비오염지역의 식물내 평균함량의 상한값인 30 mg/kg Cu, 10 mg/kg Pb, 150 mg/kg Zn보다 낮은 것으로 나타났으나, Cd의 경우 벼줄기내 평균함량이 0.5 mg/kg으로 그 상한값인 0.2 mg/kg을 넘는 것으로 나타났으며 일부시료에서는 1.0 mg/kg 이상의 Cd를 함유하고 있다 (Table 3). 따라서 본 연구지역의 벼줄기내 Cu, Pb 및 Zn 등은 부화되어 있지 않으나, Cd만이 부화되어 있는 것으로 나타나 이 지역의 토양에서 재배되고 있는 벼는 우선 토양으로부터 벼줄기로 Cd가 흡수된 후 벼이삭으로 이동·축적될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

## 밭작물

보은지역의 밭토양에서 재배되고 있는 농작물의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 평균함량과 범위를 건조무게 기준으로 Table 4에 나타내었다. 이들 지역의 식물내 Cu, Pb, Zn의 함량은 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 비오염지역의 식물내의 평균함량의 상한값보다 낮은 것으로 나타났으나, Cd의 경우 모든 식물에서 그 상한값인 0.2 mg/kg을 훨씬 넘는 것으로 나타났다. 특히 배추와 고추내 Cd의 평균함량이 각각 1.6 mg/kg과 1.4 mg/kg으로 나타나 이들 지역의 농작물에 Cd의 축적이 진행되고 있음을 알 수 있다.

밭작물의 종류에 따른 중금속원소의 함량을 비교하기 위해 Fig. 7에 도시하였다. 밭작물의 중금속함량은 식물의 필수원소인 Zn과 Cu에서는 식물종에 따라 함량 차이가 크지 않으나, 독성원소인 Cd와 Pb의 경우는 식물종에



**Table 3.** Ranges and means of Cu, Pb, Zn and Cd concentrations in rice grains and stalks (mg/kg, dry weight).

Rice		Cu	Pb	Zn	Cd
Rice grain (N*=11)	Range	2.5~6.2	0.15~1.40	12.2~19.4	0.13~0.25
	Mean	3.4	0.82	15.6	0.18
Rice stalk (N*=11)	Range	4.2~7.4	2.60~4.30	24.7~45.4	0.24~1.04
	Mean	5.7	3.40	35.8	0.49
Normal value	Rice grain <sup>1)</sup> Mean	3.0~4.0	0.02	14.0~16.0	0.02
	Rice grain <sup>2)</sup> Mean	2.3	0.44	16.6	0.06

\* N; number of samples, <sup>1)</sup> Yoo *et al.* (1992), <sup>2)</sup> Masironi *et al.* (1977) and Watanabe *et al.* (1989)

**Table 4.** Ranges and means of Cu, Pb, Zn and Cd concentrations in crop plants (mg/kg, dry weight).

Crop plant		Cu	Pb	Zn	Cd
Chinese cabbage (N*=2)	Range	13.6~14.8	7.90~8.50	46.6~52.7	1.46~1.70
	Mean	14.2	8.20	49.7	1.58
Sesame (N*=6)	Range	12.2~22.4	4.70~7.20	31.6~48.3	0.50~0.56
	Mean	18.5	5.77	41.9	0.53
Soybean (N*=3)	Range	11.9~19.5	5.20~7.10	24.6~60.5	0.44~0.58
	Mean	15.0	5.93	47.3	0.53
Red pepper (N*=7)	Range	5.8~27.6	3.70~6.90	20.6~49.7	0.71~2.30
	Mean	14.5	5.09	30.4	1.40
Corn (N*=2)	Range	9.2~13.6	3.30~3.40	23.2~29.1	0.31~0.36
	Mean	11.4	3.35	26.2	0.34
Normal plant <sup>1)</sup>		5~30	5~10	27~150	0.05~0.2

\* N; number of samples, <sup>1)</sup> Kabata-Pendias, Pendias (1984)

따라 함량 차이가 크게 나타났으며 배추에서 그 함량이 가장 높고 옥수수에서 가장 낮게 나타났다. 그러나 식물 내의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 절대함량은 식물의 종류에 관계 없이 Zn > Cu > Pb > Cd 순으로 감소하고 있다 (Fig. 7).

또한 Kim (1993)의 연구에 의하면 덕평지역의 상추, 담배, 고추내 Cd 평균함량이 각각 2.3 mg/kg, 2.6 mg/kg, 1.9 mg/kg으로 나타나 고추보다는 잎과식물인 상추나 담배내에 Cd가 축적되는 것으로 나타났다. 이 결과는 본 연

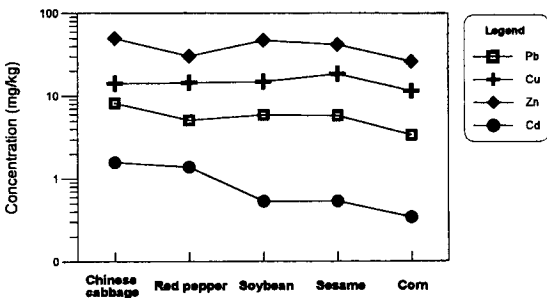
구지역인 보은지역의 발작물에서도 동일한 양상으로 나타나므로 결론적으로 배추, 상추, 담배 등의 잎과식물이 독성중금속원소의 축적이 높은 것으로 판단된다.

### 독성원소들의 분산 및 부화

#### 토 양

##### 분산양상

보은 서부일대의 흑색세일로부터 유래된 토양에서의 독성원소별 분산양상을 조사하기 위하여 지구화학적 수반성이 좋은 U, Mo, As, Ba, Cd, Zn 등의 원소에 대해 등함량도를 작성하였다 (Fig. 8). U, Mo, As, Ba의 분산이 거의 동일한 양상 (패턴)을 보이고 있으며, 그 분산방향은 흑색세일이 배태되어 있는 지층의 주향방향과 일치한다. 그러나 이동성이 좋은 원소로 알려진 Zn의 경우는 흑색세일 분포지역뿐만 아니라 그 주변 지층까지 넓게 분산된 형태를 보여주고 있으며, Zn과 수반성은 좋지만 산성 산화환경에서 이동성이 적은 Cd는 좁은 분산 형태를 보이고 있다.



**Fig. 7.** Heavy metal concentrations in crop plants from the Boeun area.

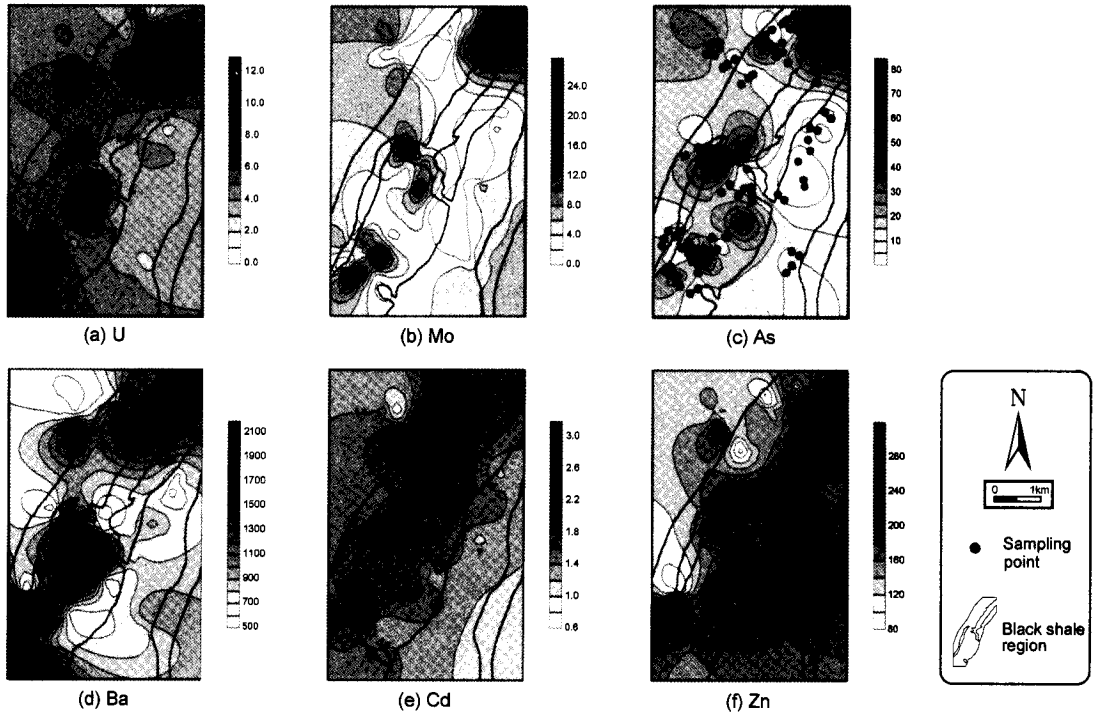


Fig. 8. Contour maps of U, Mo, As, Ba, Cd and Zn in soils overlying overlying black shales from the Boeun area (number of samples=84, unit in mg/kg).

Mo는 흑색셰일이 분포하는 대부분의 지역에서 Kloke (1979)가 제시한 농작물에 독성을 줄 수 있는 토양중의 As의 최대 허용한계치인 5 mg/kg을 초과하고 있으며, 특히 용춘리와 용곡리 지역의 시료가 23 mg/kg과 30 mg/kg으로 높은 함량을 나타내고 있어 그 주변지역으로 Mo가 분산되고 있음을 보여주고 있다 (Fig. 8b). As도 흑색셰일이 분포하는 대부분의 지역에서 최대 허용한계치인 20 mg/kg을 초과하고 있으며, 특히 쌍암리 지역의 시료가 93 mg/kg으로 높은 함량을 나타내고 있어 그 주변지역으로 As이 분산되고 있음을 보여주고 있다 (Fig. 8c). U는 용춘리와 용곡리 지역에서 10 mg/kg을 초과하고 있으며, Ba도 U의 분산 양상과 동일하다 (Fig. 8a, d).

**부화특성**

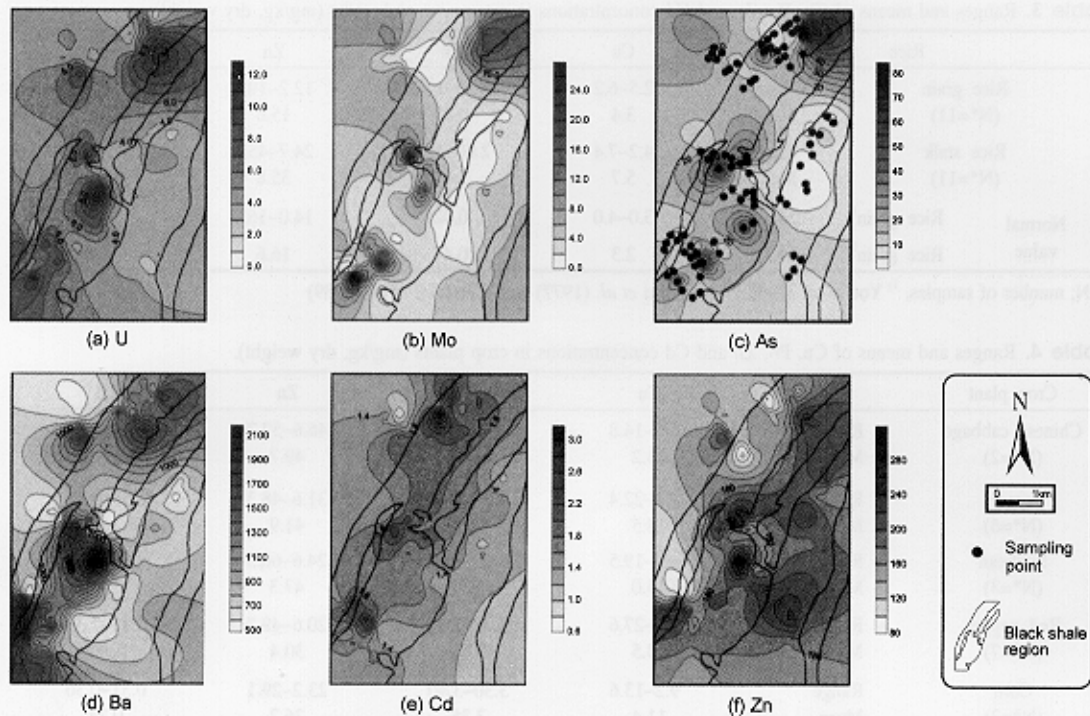
토양의 부화는 단일원소에 의한 오염현상보다는 여러 원소들이 복합적으로 부화될 가능성이 있으므로 각 토양 시료에 대한 종합적인 부화 정도의 평가가 이루어져야 한다. 그러므로 다변수 자료를 단순화시키기 위한 한 방법으로 각 시료의 자료를 결합해서 부화지수 (Enrichment Index; E. I.)를 산출하였다. 부화지수란 보은 서부일대에서 채취한 각각의 토양에 포함되어 있는 각 잠재

적 독성원소의 함량을 Bowen (1979)이 제시한 자연토양 내 원소의 평균함량 (중앙값)으로 나누어 준 후 이들을 산술적으로 평균한 값으로 지수가 1.0 이상은 부화지역으로, 1.0 이하는 비부화지역으로 설정할 수 있다.

본 연구지역의 토양내 잠재적 독성원소인 As, Ba, Cd, Cu, Mo, Pb, U, Zn 등 8개 원소를 대상으로 다음과 같은 식으로 부화지수를 산출하였다.

$$E.I. = \frac{\frac{As}{6.0} + \frac{Ba}{500} + \frac{Cd}{0.35} + \frac{Cu}{30} + \frac{Mo}{1.2} + \frac{Pb}{35} + \frac{U}{2.0} + \frac{Zn}{90}}{8}$$

위의 식으로 구한 토양의 부화지수를 Fig. 9에 도시하였다. 그 결과 흑색셰일이 분포하고 있는 지역의 부화지수는 평균 3.1, 그 주변 지층의 부화지수는 평균 1.9로 나타나 보은서부 회북면 일대의 토양내 잠재적 독성원소가 부화되어 있음을 알 수 있다. 특히 흑색셰일이 분포하는 지역중 쌍암리, 용춘리, 용곡리 지역의 토양의 부화지수가 6.0 이상으로 잠재적 독성원소의 부화가 심화되어 있다. 흑색셰일 분포지역의 토양종류별 평균부화지수는 논토양과 밭토양이 각각 2.4와 3.0으로 부화정도가 약한 반면, 산토양의 평균부화지수는 4.3으로 논·밭토양보다 부화



**Fig. 8.** Contour maps of U, Mo, As, Ba, Cd and Zn in soils overlying overlying black shales from the Bocun area (number of samples=84, unit in mg/kg).

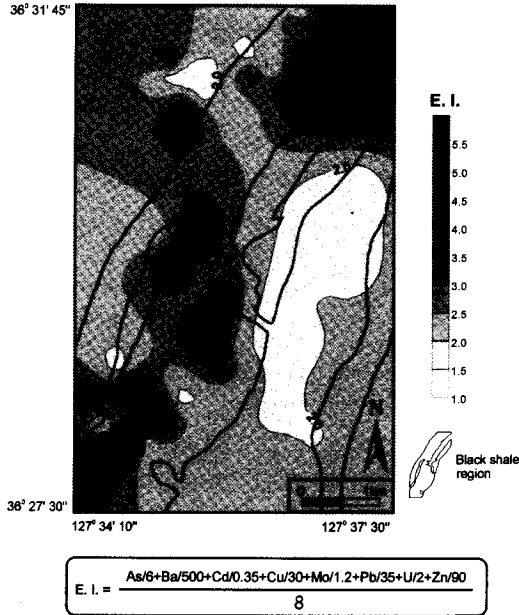


Fig. 9. Enrichment index of soils in the Boeun area.

정도가 심한 것으로 나타났다. 따라서 이들 산토양으로부터 주변 경작지 토양으로의 잠재적 독성원소들이 분산·이동되어 유입될 가능성이 크다.

식물

논토양-벼이삭-벼줄기의 상호관계

보은지역의 논토양에서 채취한 동일 지점에서 일부 벼 줄기와 벼이삭을 채취하였다. 이들 지역의 논토양과 벼(벼줄기와 벼이삭)내 상호관계를 규명하기 위하여 논토양의 중금속함량과 이들 토양에서 재배되는 벼내 중금속함량을 Fig. 10에 도시하였다. 식물의 성장을 돕는 필수원소인 Zn과 Cu의 경우는 논토양내 이들 함량이 증가할수록 벼줄기내 함량이 증가하는 유의한 양의 상관관계를 나타내고 있으나, 식물에 있어 독성원소인 Pb와 Cd의 경우는 논토양과 벼줄기내 유의한 상관성이 없는 것으로 나타났다. 이는 식물성장에 필수적인 원소에 대해서는 흡수능력이 높고 성장에 적거나 유해한 원소는 일정한 수준까지는 원소의 흡수가 제한되기 때문이다 (Bowie, Thornton, 1984).

한편 벼이삭과 논토양간의 관계에 있어서는 유의한 상관성이 없는 것으로 나타났으며, 벼이삭의 중금속함량이 전반적으로 벼줄기의 중금속함량보다 낮은 값을 보이고 있다 (Fig. 10). 이러한 결과는 식물의 줄기에 비해 이삭

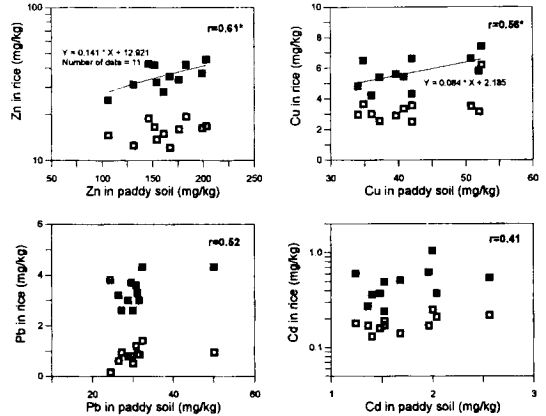


Fig. 10. Relationships between element concentrations in paddy soils and rich grains and stalks from the Boeun area (\*significant at p=0.10). □; rice grain, ■; rice stalk.

과 같은 열매에 중금속원소의 흡수가 낮다는 연구와도 잘 일치한다 (Adriano, 1986; Jung, 1995).

밭토양-밭작물의 상호관계

보은지역의 밭토양과 식물간의 상호관계를 규명하기 위하여 밭토양의 중금속함량과 이들 토양에서 재배되는 식물내 중금속함량을 Fig. 11에 도시하였다. 밭토양내 Cu, Zn Cd의 함량이 증가할수록 식물내 이들 함량이 증가하는 유의한 양의 상관관계를 나타내고 있으나, Pb의 경우는 밭토양과 식물간의 유의한 상관성이 없는 것으로 나타났다. 특히 식물의 성장을 돕는 필수원소인 Zn과 Cu는 식물의 종류에 따라 식물로 흡수되는 정도가 비슷하나, Pb와 Cd에 있어서는 그 양상이 식물의 종류에 따라 매우 다르게 나타나고 있다.

밭토양의 Pb 함량은 비슷하나 배추에서 Pb 함량이 가장 높고, 콩과 깨는 중간 정도의 함량을, 옥수수는 가장 낮은 함량을 보이고 있으며, 고추는 그 함량 범위가 넓게 나타나고 있어 토양의 Pb 함량보다는 식물종에 따라 Pb의 흡수 정도가 지배받고 있다 (Fig. 11). 또한 Cd의 경우도 밭토양의 Cd 함량은 비슷하나 배추에서 Cd 함량은 가장 높으며, 콩, 깨, 옥수수 등은 낮은 함량을 보이고 있으나, 고추의 경우 밭토양내 함량이 높을수록 고추내 함량이 높아지는 좋은 양의 상관관계를 보이고 있다 (Fig. 11).

식물종에 따른 중금속원소의 흡수비

토양으로부터 식물이 필요한 원소를 흡수할 때는 토양의 성질과 식물의 종류에 따라 흡수되는 정도가 다르다. 따라서 식물체내 원소의 흡수정도에 대한 기구 (mechanism)를 이해해야 원소에 대한 식물의 농축효과를 효과적으로

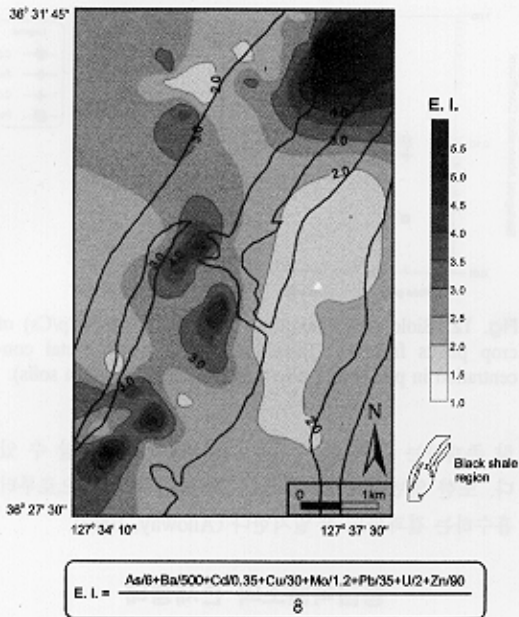


Fig. 9. Enrichment index of soils in the Boeun area.

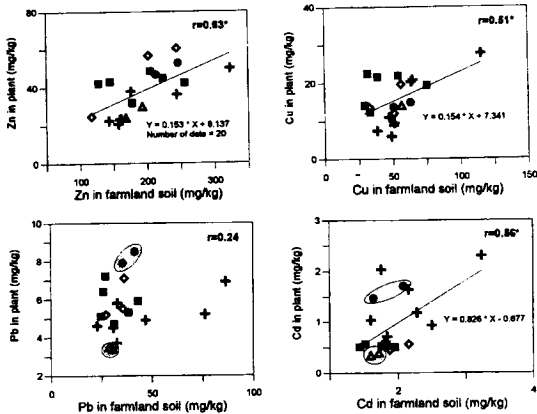


Fig. 11. Relationships between element concentrations in farmland soils and crop plants cultivated farmland soils in the Boeun area (\*significant at p=0.05). ●; Chinese cabbage, ■; Sesame, ⊕; Red pepper, ◇; Soybean, △; Corn.

해석할 수 있다. 토양의 원소함량과 그 토양에서 자라는 식물의 원소함량과의 관계를 비교하는 방법 중에서 주로 사용되는 생물학적 흡수계수인 BAC (Biological Absorption Coefficient)는

$$BAC = C_p / C_s$$

로 정의된다. 여기서  $C_p$ 는 식물을 450~550°C의 고온으로 회화시켜 얻은 회분 (ash)을 화학분석 하여 구한값이며 (본 논문에서는 건식분석을 기준으로 함),  $C_s$ 는 기질 (주로 토양)의 원소함량을 나타낸다. 따라서 생물학적 흡수계수는 식물내의 원소함량을 토양내의 원소함량으로 나눈 값으로 토양으로부터 식물로 이동되는 중금속원소들의 흡수비 (uptake ratio)를 나타낸다 (Brooks, 1983).

보은지역의 토양으로부터 식물로 이동되는 중금속원소들의 흡수비, 즉 생물학적 흡수계수를 식물종에 따라 Fig. 12에 도시하였다. 식물의 원소 함량을 토양의 원소 함량으로 나눈 비 (생물학적 흡수 계수)는 식물종에 따라 배추 > 고추 > 비둘기 > 비이삭의 순서로 감소하고 있다. 이는 식물의 종류에 따라 원소를 흡수하는 정도가 달라서 일반적으로 주로 넓은 잎을 가진 식물인 상추, 배추, 담배 등이 옥수수, 쌀, 보리 등에 비해 상대적으로 많은 양의 미량원소 특히 Cd 등을 흡수하기 때문이다 (Adriano, 1986). 한편 벼내 (벼이삭과 벼줄기)에 원소별 흡수비는  $Cd > Zn > Cu > Pb$ 의 순서로 감소하였으며, 고추와 배추에서는  $Cd > Cu > Zn > Pb$ 의 순서로 감소하였다. 이러한 결과는 여러 중금속원소가 함께 부화된 토양에서 자란 식물에서 Cd의 흡수정도가 가장 커 식물내 Cd의 축적이 가장 심화되어 있는 것으로 판단되며, 이들 토양내에서 미

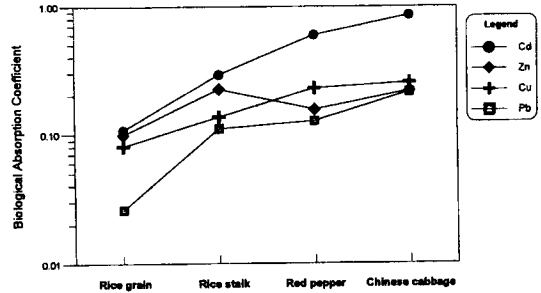


Fig. 12. Biological absorption coefficient (BAC= $C_p/C_s$ ) of crop plants from the Boeun area ( $C_p$ ; heavy metal concentration in plants,  $C_s$ ; heavy metal concentration in soils).

량 존재하는 Cd가 쉽게 식물로 이동, 농축됨을 알 수 있다. 또한 일반적으로 식물은 소량의 Pb를 토양으로부터 흡수하는 결과와도 잘 일치한다 (Alloway, 1990).

### 중금속원소의 존재형태

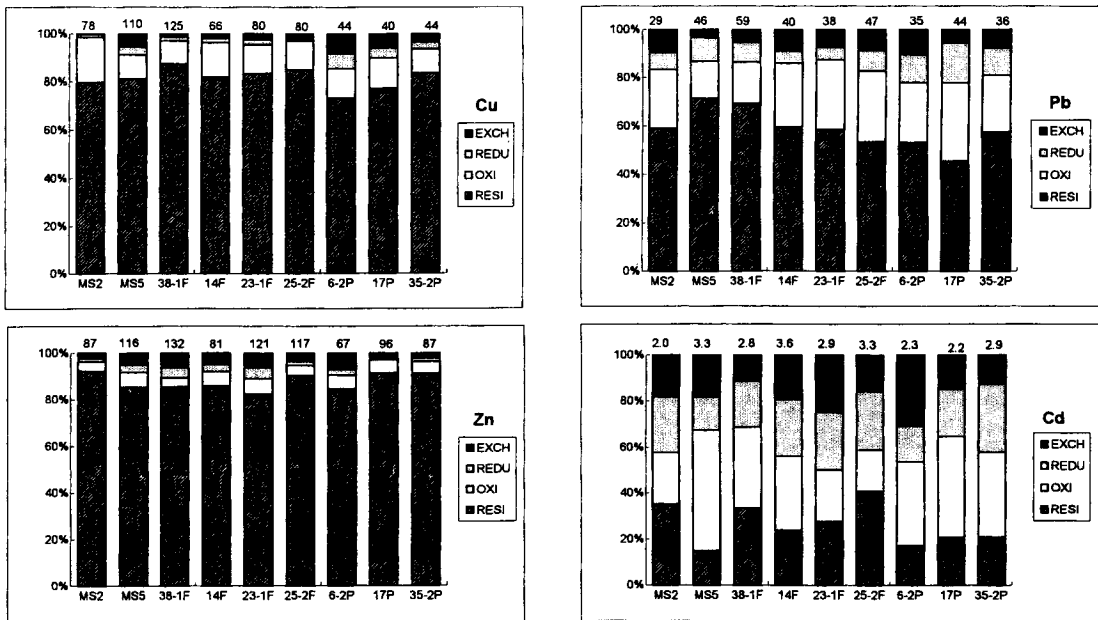
대상지역의 토양중 높은 중금속함량은 인간과 동식물에 잠재적으로 독성을 떨 수 있으며, 특히 그 토양에서 재배되는 농작물에 흡입될 가능성이 크다. 그러나 토양에 존재하는 중금속원소의 총함량이 높다고 해서 그것이 모두 동식물에 흡수되는 것은 아니므로 식물흡수도 (bio-availability)와 중금속원소의 이동도 (mobility)를 확인하기 위해서는 중금속원소가 어떤 화학적 형태로 존재하는가를 규명할 필요가 있다. 고형으로 존재하는 금속의 화학적 형태는 금속의 침출과 그 이동에 중요한 영향을 미치며 이를 유추함으로써 그 생물학적 흡수가능성도를 결정할 수 있다 (Fergusson, 1990). 따라서 이를 대신하는 방법으로 연속추출법 (sequential extraction method)이 제시되었다. 본 실험에서는 Davidson *et al.* (1994)이 제시한 연속추출법을 응용하여 중금속함량이 높은 시료중 대표적인 토양시료에 대해 Cu, Pb, Zn, Cd의 존재형태를 조사하였다. 토양은 모두 9개로 산토양 2개 (MS2, MS5), 논토양 3개 (6-2P, 17P, 35-2P) 및 밭토양 4개 (14F, 23-1F, 25-2F, 38-1F)을 선정하여 분석하였다.

대표적인 토양시료 9개에 대한 연속추출 결과가 Table 5에 나타나 있으며, 각 시료의 원소별 함량 백분율을 Fig. 13에 도시하였다. Table 5에서 1단계는 교환성·수용성 형태 (이온교환성 형태와 탄산염과 결합한 형태), 2단계는 환원성 형태 (철/망간산화물과 결합한 형태), 3단계는 산화성 형태 (유기물 및 황화물과 결합한 형태), 그리고 4단계는 잔류상 형태로 존재하는 것을 의미한다 (Davidson *et al.*, 1994). 전반적으로 Cu, Pb, Zn는 산, 밭 및 논토양

**Table 5.** Results of sequential extraction for soils (unit in mg/kg).

Element	Step	Mountain soil		Farmland soil				Paddy soil		
		MS2	MS5	14F	23-1F	25-2F	38-1F	6-2P	17P	35-2P
Cu	1st	0.4	6.0	1.2	2.0	1.6	1.6	3.6	2.4	1.6
	2nd	0.8	3.6	1.2	1.6	0.8	2.0	2.8	1.6	1.2
	3rd	14.5	11.0	9.5	9.5	9.5	12.0	5.5	5.0	4.5
	4th	62.5	89.5	54.5	66.5	68.0	109.0	32.5	30.5	37.0
	sum	78.2	110.1	66.4	79.6	79.9	124.6	44.4	39.5	44.3
Pb	1st	2.8	1.6	3.6	2.8	4.0	3.2	3.6	2.4	2.8
	2nd	2.0	4.4	2.0	2.0	4.0	4.8	4.0	7.2	4.0
	3rd	7.0	7.0	10.5	11.0	13.5	10.0	8.5	14.0	8.5
	4th	17.0	32.5	24.0	22.5	25.0	41.0	18.5	20.0	21.0
	sum	28.8	45.5	40.1	38.3	46.5	59.0	34.6	43.6	36.3
Zn	1st	2.0	6.0	4.0	7.6	4.4	8.4	4.8	2.0	2.0
	2nd	1.2	3.6	2.4	5.6	2.0	5.6	1.6	0.8	1.2
	3rd	3.5	7.5	5.0	8.0	5.0	5.0	4.0	5.5	4.5
	4th	80.5	99.0	69.5	99.5	106.0	113.0	57.0	87.5	79.0
	sum	87.2	116.1	80.9	120.7	117.4	132.0	67.4	95.8	86.7
Cd	1st	0.36	0.60	0.68	0.72	0.52	0.32	0.72	0.32	0.36
	2nd	0.48	0.48	0.88	0.72	0.84	0.56	0.36	0.44	0.84
	3rd	0.45	1.75	1.15	0.65	0.60	1.00	0.85	0.95	1.05
	4th	0.70	0.50	0.85	0.80	1.35	0.95	0.40	0.45	0.60
	sum	1.99	3.33	3.56	2.89	3.31	2.83	2.33	2.16	2.85

1st; Exchangeable/water and acid soluble fraction, 2nd; Reducible fraction, 3rd; Oxidizable fraction, 4th; Residual fraction.



**Fig. 13.** Partitionings of sequential extracted metal concentrations in soils from the Boeun area. Numbers on the column the total metal concentrations (mg/kg).

모두에서 잔류상 형태로 존재하는 비율이 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 교환성·수용성 형태로 존재하는 비

율은 적은 부분을 차지하고 있다. 이는 인위적인 오염원에 의해 영향을 받은 토양에서 나타나는 양상 (전동진 등,

1995; 전효택, 안주성, 1996)과는 상이한 형태로 주로 기반암의 영향으로 광물 격자내에 존재하고 있다. 그러나 Pb의 경우, 산화성 형태가 논토양, 밭토양, 산토양에서 각각 평균 27%, 25%, 20%로 많은 부분을 차지하는데 이는 Pb가 토양에서 주로 황화물이나 유기물과 결합하는 형태로 존재한다는 결과와 잘 일치한다 (Alloway, 1995). Cd의 경우는 Cu, Pb, Zn 보다 비잔류상으로 존재하는 비율이 월등히 많은 부분을 차지하고 있으며, 생물흡수도와 이동도가 가장 용이한 형태인 교환성·수용성 형태가 11~31%의 범위를 가지며, 평균 18.4%로 매우 우세하게 나타났다.

따라서 중금속원소의 이동도와 생물흡수도 관점에서 볼 때, Cd의 경우 교환성·수용성 형태가 월등히 높게 나타나므로 가장 이동도와 식물흡수도가 높을 것으로 예상되며, Pb는 환원성, 산화성 형태가 Cu와 Zn보다 우세하게 나타나므로 중간 정도의 이동도와 생물흡수도를 보일 것으로 판단된다.

특히 비잔류상 형태로 존재하는 비율이 많은 부분을 차지하는 Cd의 산출상태를 토양종류별로 비교해 보면, 논토양의 경우 교환성·수용성 형태가 20%, 환원성과 산화성 형태가 61%, 산토양의 경우 각각 18%, 57%, 밭토양의 경우 각각 18%, 51%로 나타나 논토양내 Cd는 산토양과 밭토양에서보다 이동도와 생물흡수도가 높을 것으로 예상된다. 따라서 논토양은 관개용수로 인하여 물이 고여있는 기간이 길기 때문에 수중으로 중금속 원소들이 재용출되어 논토양에서 경작되는 벼로 이들 중금속원소들이 흡수될 가능성이 높다.

## 결 론

1. 보은 서부 회북면 일대 흑색셰일의 지구화학적 특징은 U 함량이 최고 16 mg/kg, 방사능값이 최고 300 cpm을 나타내었으며, U, Cd, Mo, V, Ba, Pb 등의 함량은 문헌상의 흑색셰일과 비교하여 높은 함량을 나타내었다. 보은지역의 흑색셰일은 스웨덴의 Alum 셰일과 미국의 Chattanooga 셰일과 같이 공통적으로 부화된 원소는 As, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn 등이며, 특히 U, Cd, Mo가 다른 원소에 비해 상대적으로 높게 부화되어 있어 매우 유사한 지구화학적 특징을 갖는다.

2. 토양중의 U, As, Ba, Mo, Cu, Cd, Ni, Cr, Pb, Zn 등의 원소가 자연토양에 비해 부화되어 있으며, 특히 As와 Mo는 Kloke (1979)에 의해 제시된 농작물에 독성을 줄 수 있는 토양중의 최대 허용한계치보다도 높게 나타났다. 또한 토양종류에 따른 다변수분산분석결과, U, Mo, As, Ba, Cu, Cd, Zn 등 대부분의 잠재적 독성원소들의 함량은

산토양>밭토양>논토양 순으로 높게 나타나고 있다.

3. 벼이삭, 벼줄기, 배추, 고추 등의 농작물내 Cd의 부화정도가 Cu, Pb, Zn 보다 매우 높게 나타났으며, Cu와 Zn의 경우 토양내 이들 함량이 증가할수록 식물내의 함량이 증가하는 양의 상관관계를 나타내었다. 식물중에 따른 중금속함량은 배추 > 콩>깨 > 고추 > 벼줄기 > 옥수수 > 벼이삭의 순으로 감소하고 있어 잎과식물이 중금속을 잘 흡수함을 알 수 있다. 토양으로부터 식물로 이동되는 중금속원소의 생물학적 흡수계수는 벼의 경우 Cd > Zn > Cu > Pb의 순서를, 고추와 배추의 경우 Cd > Cu > Zn > Pb의 순서를 보여 토양중에 미량으로 존재하는 Cd가 식물로 가장 쉽게 이동되어 축적되고 있다.

4. 토양내 잠재적 독성원소중 U, Mo, As, Ba의 분산이 거의 동일한 양상을 보이고 있으며, 분산방향은 흑색셰일이 배태되어 있는 지층의 주향방향과 일치한다. 그러나 Zn의 경우는 흑색셰일 분포지역뿐만 아니라 주변 지층까지 넓게 분산된 형태를 보여주고 있으며, Cd는 좁은 분산 형태를 나타내고 있다. 흑색셰일이 분포하고 있는 지역의 토양에 대한 부화지수는 평균 3.1, 주변 지층의 부화지수는 평균 1.9로 나타나, 보은 서부 회북면 일대 대부분의 토양은 잠재적 독성원소들이 부화되어 있다. 특히 쌍암리, 용촌리, 용곡리 지역 토양의 부화지수가 6.0 이상으로 독성원소의 부화가 심화되어 있으며, 토양종류별 평균부화지수는 산토양의 경우 4.3으로 나타나 논토양·밭토양에서 보다 높게 나타났다.

5. 토양내 Cu, Pb 및 Zn 모두에서 잔류상 형태로 존재하는 비율이 가장 많은 부분을 차지하고 있는 반면, Cd는 비잔류상으로 존재하는 비율이 상당히 많은 부분을 차지하고 있다. Cd는 비잔류상 형태중 교환성·수용성 형태가 11~31% 범위로 매우 우세하게 나타나 생물흡수도와 이동도가 가장 용이할 것으로 판단된다. 이러한 결과는 식물내 Cd의 흡수비 (생물학적 흡수계수)가 가장 높게 나타난 결과와 잘 일치한다.

## 사 사

이 연구는 교육부 기초과학연구소 육성사업에 의한 '육천대의 지질환경학적 연구 III (과제번호 BSRI-96-5415)'의 학술연구조성비와 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

김상현, 전효택 (1993) 삼보 연-이연-중정석 광산주변 토양에서의 중금속 오염 연구. 한국자원공학회지, 30권, p.



- 228-237.
- 김옥배, 전용원 (1980) 옥천계 합우라늄 탄층중에 존재하는 우라늄의 성인에 관한 연구. 대한광산학회지, 17권, p. 57-66.
- 김옥준, 이대성, 이하영 (1977) 한국지질도 보은도폭. 국립지질조사소.
- 김옥준 (1982) 김옥준교수 정년퇴임기념, 한국의 지질과 광물자원-옥천지향사대. 연세대학교 지질학과 동문회, p. 33-44.
- 김종신, 전효택 (1997) 추부지역 흑색셰일 및 점판암 분포지역에서의 잠재적 독성원소들의 분산과 부화, 자원환경지질, 30권, p. 89-103.
- 김중환, 박종권, 김정택, 김대업, 임현철 (1982) 충주서남부지역 우라늄광상 조사연구. 한국동력자원연구소, 제13호, p. 7-44.
- 김주용, 전효택 (1993) 서울지역 토양과 분진층의 Cu, Pb, Zn, Cd의 지구화학적 분산. 한국자원공학회지, 30권, p. 163-176.
- 박천영, 박영석, 정연중 (1995) 광양광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 연구. 한국자원공학회지, 32권, p. 163-174.
- 이대성 (1974) 옥천계 지질시대 결정을 위한 연구. 연세논총, 제11권, p. 229-332.
- 이동진 (1986) 옥천계 흑색슬레이트내 부존하는 저품위 우라늄광석에 대한 광물학적 연구. 광산지질, 19권, p. 133-146.
- 이민성, 전효택 (1980) 옥천대 합우라늄 지층중의 U과 타성 분과의 상관관계. 광산지질, 13권, p. 241-246.
- 이종혁, 이민성, 박봉순 (1980) 한국지질도 미원도폭, 자원개발연구소.
- 이진수, 전효택, 김경용 (1996) 충주지역 흑색셰일 분포지역에서의 잠재적 독성원소들의 분산과 부화. 자원환경지질, 29권, p. 495-508.
- 이찬희, 이현구 (1997) 대청호 상류, 회남일대에 분포하는 탄질 변성니질암과 하상퇴적물의 환경유해원소에 관한 지화학적 거동, 분산 및 부화. 자원환경지질, 30권, p. 209-222.
- 전동진, 전효택, 전용원 (1995) 신예미 Pb-Zn-Fe광산과 거동 Cu-Fe 광산 주변 토양. 하상퇴적물 및 하천수의 중금속 오염. 한국자원공학회지, 32권, p. 409-423.
- 전효택, 안주성 (1996) 수도권 위성도시의 토양과 분진의 중금속 오염에 대한 연구. 자원환경지질, 29권, p. 87-100.
- 전효택, 정명채 (1991) 합우라늄 흑색셰일 분포지역에서의 유독성 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 25권, p. 245-260.
- 전효택, 최완주 (1992) 도시 및 산업환경 분진 및 토양중의 중금속 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 25권, p. 317-336.
- Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, 533p.
- Alloway, B.J. (1990) Heavy metal in soils. Blackie and Son, Glasgow.
- Alloway, B.J. (1995) Heavy metal in soils. 2nd ed., Glasgow, Chapman and Hall, 368p.
- Armands, G. (1972) Geochemical studies of uranium and vanadium in a Swedish alum shale. Stockholm Contribution in Geology, No. 27, p. 1-148.
- Bowen, H.J.M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London.
- Bowie, S.H.U. and Thornton, I. (1984) Environmental geochemistry and health. D. Reidal Pub. Co. Dordrecht, 140p.
- Brooks, R.R. (1983) Biological methods of prospecting for minerals. John Wiley and Sons, 321p.
- Chon, H.T., Cho, C.H., Kim, K.W. and Moon, H.S. (1996) The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. Applied Geochem., v. 11, p. 69-76.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., Mcvey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D. and Ure, A.M. (1994) Evaluation of sequential extraction procedure for the speciation of heavy metal in sediments. Analytica Chimica Acta, v. 291, p. 277-286.
- Fergusson, J.E. (1990) The heavy elements: chemistry environmental impact and health effects. Pergamon, Oxford, 614p.
- Jung, M.C. (1995) Heavy metal contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of metaliferous mines in Korea. Ph.D thesis, University of London, 455p.
- Jung, M.C. and Thornton, I. (1996) Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. Applied Geochem., v. 11, p. 53-59.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., 315p.
- Kim, J.H. (1989) Geochemistry and genesis of the Guryongsan (Ogcheon) uraniferous black slate. Jour. Korean Inst. Mining Geol., v. 22, p. 35-63.
- Kim, K.W. (1993) Influence of uraniferous black shales on trace elements in soils and crops in Korea. Ph.D thesis, University of London, 410p.
- Kim, K.W. and Thornton, I. (1993) Influence of Ordovician uraniferous black shales on trace element composition of soils and food crops in Korea. Applied Geochem., Suppl. Issue No. 2, p. 249-255.
- Kloke, A. (1979) Contents of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil. UN-ECE Symposium.
- Masironi, R., Koirtyohann, S.R. and Pierce, J.O. (1977) Zinc, copper, cadmium in the polished and unpolished rice. Sci. Tot. Environ., v. 7, p. 23-43.
- Ramsey, M.H., Thompson, M. and Banerjee, E.K. (1987) Realistic assessment of analytical data quality from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Proc., v. 24, p. 260-265.
- Swanson, V.E. (1960) Oil yield and uranium content of black shales. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 356-a, p. 1-44.
- Thornton, I. (1983) Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 501p.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. Amer. Bull., v. 72, p. 175-192.
- Vine, J.D. (1969) Element distribution in some Paleozoic black shales and associated rocks. U.S. Geol. Surv. Bull., v. 1214, p. 1-32.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits - a summary report. Econ. Geol., v. 65, p. 253-272.
- Watanabe, T., Nakatsuka, H. and Ikeda, M. (1989) Cadmium and lead in rice available in various areas of Asia. Sci. Tot. Environ., v. 80, p. 175-184.
- Yoo, I.S., Lee, J.S. and Soh, C.T. (1992) Study on heavy metals in soil and agricultural products along Mangyeong river system. Jour. Korean Pub. Health Assoc., v. 18, p. 77-87.