

## 크롬산화환원반응을 이용한 제주도 화산회토양 내 토양산화환원능 평가

### Evaluation of Soil Redox Capacity using Chromium Oxidation-reduction Reactions in Volcanic Ash Soils in Jeju Island

전 철 민 (Chul-Min Chon)\* · 안 주 성 (Joo Sung Ahn) · 김 구 영 (Kue-Young Kim) ·  
박 기 화 (Ki-Hwa Park)

한국지질자원연구원 지하수지열연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Groundwater & Geothermal Resources Division)

요약 : 제주도 화산회 기원 토양시료들은 전형적인 안디졸에 해당하는데 낮은 pH, 높은 수분함량, 높은 유기물함량, 식질-미사질 토성을 보여주었다. 결정질 광물 중 현무암 기원의 감람석, 휘석 등의 철 고토광물과 자철석 및 적철석 등의 산화철이 주구성광물로 관찰되며 이차광물인 킵사이트가 일부 심토에서 나타나는 것이 특징이다. 그밖에 제주도 화산회 토양은 비정질 알로판 광물과 ferrihydrite 등의 결정도가 낮은 광물을 상당량 포함하고 있다. 주성분원소는 비화산회토양에 비해 상대적으로 낮은 SiO<sub>2</sub> 함량과 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 보이는데 이는 전형적인 화산회토의 특성을 반영한다. 토양 내 중금속 함량 중에서 Zn, Ni, Co, Cr은 각각 84~198, 56~414, 38~150, 132~1164 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 보여 일반적인 세계 토양 내 함량범위를 초과하는 것으로 나타났다. 특히 Cr의 경우 1,000 ppm 이상의 함량을 가지는 토양 시료도 존재하는 등 제주도 화산회 토양은 높은 Cr 함량을 보이는 것이 특징이다. 제주도 토양의 환원능은 평균 6.53 mg L<sup>-1</sup> reduced Cr(VI)로서 내륙의 비화산회토양에 비해 5.1배 이상 큰 것으로 나타났다. 비화산회토양의 경우 토양 환원능은 토양의 이화학적 인자 중 총 탄소함량과 매우 좋은 상관관계(R = 0.90)를 보이고 있는 것으로 보고되었으나, 총 탄소함량이 일반 토양에 비해 20배 이상 큰 제주도 화산회 토양의 경우 환원능은 탄소함량과는 오히려 약한 음의 상관관계를 보여주고 있다(R = -0.469). 이러한 결과는 제주도 화산회 토양의 환원능을 제어하는 인자가 탄소함량뿐만 아니라 또 다른 토양 이화학적 인자에 있음을 지시한다. 주성분 원소조성과 환원능의 상관관계 분석결과 화산회토 특성을 반영하는 Al과 Fe 원소와 정의 상관관계(R = 0.793, R = 0.626)를 보여주었다. 또한 중금속 원소 중 Ni, Co, Cr 등은 제주도 화산회 토양의 환원능과 정의 상관관계(R = 0.538, R = 0.647, R = 0.468)를 보이고 있다. 산화환원전위에 민감한 Cr 원소의 경우 제주도 화산회토양의 높은 환원능으로 인해 유해하고 이동성이 높은 6가 크롬의 생성 및 이동이 매우 제한될 것으로 판단된다. 또한 제주도 화산회 토양의 환원능을 제어하는 인자는 비정질인 알로판 광물 및 ferrihydrite 등의 화산회토 특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

주요어 : 화산회토, 크롬, 토양산화환원능, 반토성, 제주도

**ABSTRACT:** The soil developed from volcanic ash in Jeju Island, Korea, were classified as typical Andisols. The soils had acidic pH, high water contents, high organic matters and clay-silty textures. The crystalline minerals of the samples were mainly composed of ferromagnesian minerals such as olivine and pyroxene, and iron oxides such as magnetite and hematite derived from basaltic materials.

\*교신저자: femini@kigam.re.kr

A large amount of gibbsite was found at the subsurface horizon as a secondary product from the migration of excessive aluminum. In addition, our study has shown that considerable amounts of poorly ordered minerals like allophane and ferrihydrite were present in Jeju soils. The contents of  $\text{SiO}_2$  were lower than those of other soil orders, but  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents were higher. These results are some of the important chemical properties of Andisols. The contents of heavy metals were in the range of 84~198 for Zn, 56~414 for Ni, 38~150 for Co, 132~1164  $\text{mg kg}^{-1}$  for Cr, which are higher than the worldwide values in most of the soils. Some soil samples contained relatively high levels of Cr exceeding 1000  $\text{mg/kg}$ . Mean reduction capacity of the Jeju soils was 6.53  $\text{mg L}^{-1}$  reduced Cr(VI), 5.1 times higher than that of the non-volcanic ash soils from inland of Korea. The soil reduction capacity of the inland soils had a good correlation with total carbon content ( $R = 0.90$ ). However, in spite of 20 times higher total carbon contents in the Jeju soils, there was a weak negative correlation between the reduction capacity and the carbon content ( $R = -0.469$ ), suggesting that the reduction capacity of Jeju soils is not mainly controlled by the carbon content and affected by other soil properties. Correlations of the reduction capacity with major elements showed that Al and Fe were closely connected with the reduction capacity in Jeju soil ( $R = 0.793$ ;  $R = 0.626$  respectively). Moreover, the amounts of Ni, Co and Cr had considerable correlations with the reduction capacity ( $R = 0.538$ ;  $R = 0.647$ ;  $R = 0.468$  respectively). In particular, in relation to the behavior of redox-sensitive Cr, the oxidation of the trivalent chromium to mobile and toxic hexavalent chromium can be restricted by the high reduction capacity in Jeju soil. The factors controlling the reduction capacity in Jeju soils may have a close relation with the andic soil properties explained by the presence of considerable allophane and ferrihydrite in the soils.

**Key words** : Andisols, chromium, soil redox capacity, andic soil properties, Jeju island

## 서 론

첨가된 Cr(III)를 산화시키는 토양의 능력(표준 크롬산화시험, the standard Cr net oxidation test)을 최초로 소개한 이는 Bartlett와 James (1979)이다. 표준크롬산화시험은 토양의 환원상 물질을 산화시키거나 반대로 산화상 물질을 환원하는 토양의 잠재력을 추정하는데 유용하게 사용될 수 있다. 이 시험은 토양에 의한 환원과 산화의 복합결과라는 점에서 종합적인 토양산환환원측정 방법이 될 수 있다. 그러나 실제 크롬산화시험은 환원량을 초과하는 만큼의 산화량만을 지시해준다(Bartlett & James, 1996). 토양에 의해 산화된 Cr(III)의 산화정도는 토양 내 단순환원상(easily reduced) Mn의 양과 관련이 있음이 보고되었다(Kim & Dixon, 2002). Chon *et al.* (2007) 역시 우리나라의 토양에서 토양 Mn이 토양의 산화능을 조절하는 주 요소임을 확인하였다.

토양에서 Cr(VI)이 Cr(III)로 환원될 잠재력은 그 토양의 물리·화학적 성질에 따라서 달라진다. 이러한 성질 중에서 가장 중요한 두 가지 변수는 pH와 Eh로서 토양의 산화환원 상태의 주요한 지배 인자이다. Cr의 산화환원 평형에 비해

그 영향은 작지만 용해-침전 및 흡착-탈착간의 상대적 평형 역시 그 토양에서 Cr 화학종의 상대적 분포를 종합적으로 결정한다. 이러한 평형 관계와 연관이 있는 또 다른 요소는 유기 및 무기화합물과 복합된 많은 Cr(III) 화합물의 성질이다. 지표환경에서 6가 크롬은 자연적으로 3가 크롬으로 환원되기도 한다. 이러한 토양에서 Cr(VI)의 자연저감(natural attenuation)은 Cr(III)의 전이가 발생하는 지점에 충분한 전자 공급체가 있고 크롬 환원의 반응속도가 그 지점에서 충분히 빠르다면 가능한 현상이다. 전자의 공급원으로서 광물표면(예, 황철석이나 함철규산염광물)의  $\text{Fe}^{2+}$ 나 수용성  $\text{Fe}^{2+}$  이온, 그리고 토양유기탄소(Palmer and Puls, 1994) 등의 예를 들 수 있다. 이와 더불어, 크롬-환원 박테리아는 크롬 환원을 위한 전자 공급체로서 다양한 유기화합물을 이용하기도 한다.

제주도는 화산폭발시 형성된 화산도로서 그 토양은 화산회를 모체로 생성되었다. 제주도 정밀토양 조사(농업기술연구소, 1976; National Institute of Agricultural Science and Technology, 2000)에 의하면 토양은 4개 토양군과 63개 토양통으로 구분되며 약 80%가 전형적인 화산회토

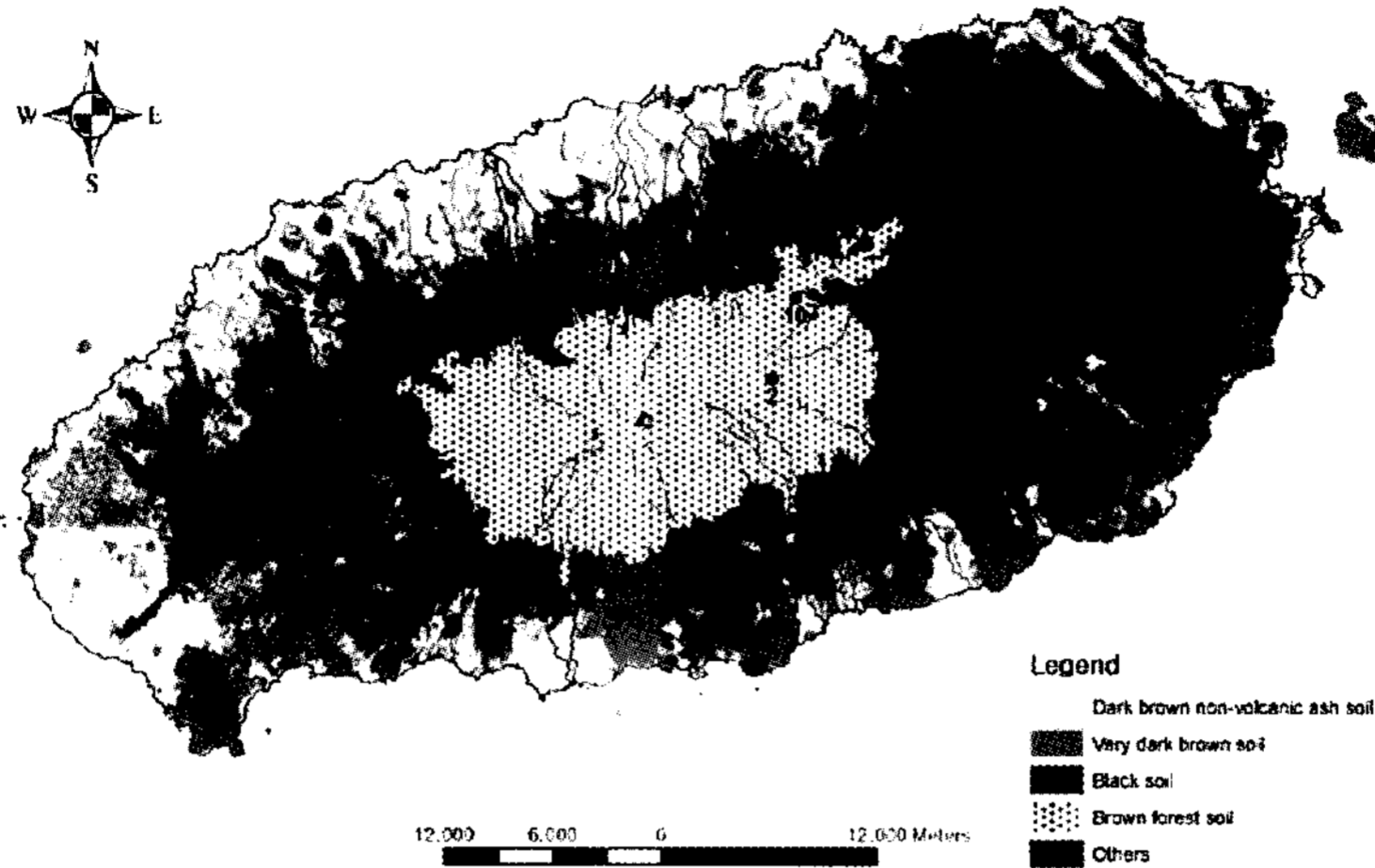


Fig. 1. General soil association map and the locations of the soil sampling sites in Jeju island, Korea.

(Andisols)의 특성을 지니고 있다. 이들 토양의 특성은 농암갈색 혹은 흑색이며 가볍고 영성하고 인산고정력이 강하며 염기 용탈이 쉽게 일어나는 특성을 갖고 있는데 이는 주 점토광물이 무정형인 알로판이기 때문에 반토성(토양광물로부터 알루미늄이 유리되어 활성화하는 성질)이 강하여 알루미늄 형태가 수산화 알루미늄 형태인  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$  등으로 존재하여 인산고정의 원인이 된다. 또한 유기물함량이 높으나 유기물과의 결합력이 매우 강하여 암색을 띠며 타 점토광물에 비하여 음이온의 흡착력이 큰 특성이 있기 때문에 인산고정력이 크고 염기의 흡착력이 약하다(농촌진흥청, 2003). 일반적으로 화산회토양은 높은 중금속 함량을 보이는데 일본 (Takeda *et al.*, 2004), 미국 하와이(Burt *et al.*, 2003) 등지의 화산회토양에서 Cu, Cr, Ni, Zn 등의 중금속 함량이 일반토양에 비해 부화된 것으로 보고되고 있다. 제주도의 경우에도 토양오염 측정망 운영결과 Ni 함량이 우려기준을 초과하는 사례가 나타나며 이는 자연함유량이 높기 때문으로 보고되었다(환경부, 2007). 또한 Cr의 경우 초염기성암 또는 이 암석을 모재로 발달된 토양에서 크롬철석, 크롬함유 적철석/자철석 등의 크롬광물이 많이 존재하여 지하수 환경으로 Cr(VI) 함량이 부화된 양상이 멕시코, 뉴칼레도니아 등에서 보고된 바 있다(Robles-Camacho and Armienta, 2000; Becquer *et al.*, 2003).

토양에서 중금속의 이동에 영향을 주는 많은 인자들 중에서 산화환원전위는 토양 pH와 더불어

어 매우 중요한 요소로 평가되며 이는 중금속의 용해도와 밀접한 관련이 있기 때문이다(Chuan *et al.*, 1996). 많은 선행 연구에서 중금속의 거동에 관련된 토양의 산화환원조건 및 범위의 중요도에 대하여 지적하고 토의한 바 있다(Alloway, 1990; Farrell *et al.*, 1991; Risser and Bailey, 1992; Heron *et al.*, 1994). 특별히 산화환원전위에 민감한 As, Cr, U 등의 원소들은 그 화학적 존재상과도 밀접한 관계가 있다. 따라서 본 연구에서는 제주도 토양의 산화환원 능력을 정량적으로 산출하고 우리나라 내륙 비화산회 토양의 산화환원 능력과 비교 평가하고자 하였다. 또한 기타 토양의 물리화학적 성질 및 광물, 주원소 및 중금속 원소 함량과 같은 지화학적 특성 등의 토양 이화학성과의 상호 연관성을 파악하고자 하였다.

## 연구방법

### 시료

제주도 화산회 토양시료는 많은 면적을 차지하는 대표 토양통(Typic soil series)을 위주로 선정하여 채취되었으며 지역적 시료채취 분포를 고려하였다. 토양단면이 드러난 도로절개면이나 사면에서는 현장에서 토색 및 육안관찰을 통하여 위치별 층위를 구별하였으며, 단면채취가 불가능한 지역에서는 토양오거를 이용하여 시료를 채취하였다. 토양습도 유지가 필요한 토양시료는 이중 비닐팩을 이용하여 습윤시료 상태로 채취하였다.

총 22지점에서 토양층위에 따라 채취된 총 46개의 시료를 대상으로 하였다(그림 1). 토양은 또한 내륙 토양의 크롬환원능 평가 및 총 탄소함량분석을 위하여 지질특성을 고려한 7지점에서 토양층위로 구분하여 채취된 총 25개의 시료가 이용되었다. 수집된 토양은 대기상태에서 자연건조한 후 토양시험을 위한 입도인 2 mm 이하로 체질하여 분석에 이용하였다. 주원소분석, 주구성광물분석, 연속추출분석 등에 이용할 토양시료는 미분기(pulverizer)로 150 mesh 이하 입도까지 분쇄하였다.

#### 토양의 이화학성 및 지구화학적 분석

자연건조한 후 2 mm 이하로 체질된 제주도 화산회 토양시료를 이용하여, 토양 pH (토양 : 증류수 = 5 g : 25 ml, 1 시간 교반) 및 입도분포를 분석하였다. 수분함량측정을 위한 시료는 100°C에서 16시간 가열 후 건조한 후 데시케이터에서 방냉하여 무게를 측정함으로써 수분함량을 측정하였다. 유기물함량을 간접적으로 유추하기 위하여 400°C와 950°C에서 각각 16시간과 2시간씩 시료를 강렬하여 방냉한 후 강열감량(loss on ignition, LOI)을 측정하였다. 총 유기탄소함량(Total C)은 미국 레코(LECO)사의 'CHN-900'을 이용하여 연소-검출방법으로 측정하였다. 주성분 원소 및 주구성광물 분석을 위하여 X-선형광분석기 및 X-선회절분석기를 이용하였다. 토양 시료 내 중금속 함량은 불산을 사용하는 완전분해 방식의 총함량 분석으로 실시하였다. 또한 제주도 화산회 토양의 비정질 광물조성을 분석하기 위하여 일부 시료에 대해 연속추출분석을 적용하였다(Bertsch and Bloom, 1996; Loeppert and Inskeep, 1996).

내륙토양의 경우 토양의 이화학적 특성 및 광물 조성 등은 기존 문헌자료(Chon *et al.*, 2007)를 이용하였으며, 이 문헌에서 분석되지 않은 총 유기탄소함량(Total C)은 동일 시료군에 대하여 미국 레코(LECO)사의 'CHN-900'을 이용하여 연소-검출방법으로 측정하였다.

#### 토양의 산화환원능 평가

제주도 화산회 토양의 산화능 및 환원능은 표준크롬산화시험(standard Cr net oxidation test)과 6가 크롬환원능(available reducing capacity for

chromium(VI)) 측정을 통하여 산출되었다. 또한 토양 내 잔류된 수용성/교환성 6가 크롬분석을 실시하였다. 내륙 토양의 경우 Chon *et al.* (2007)의 연구에서 분석하지 않은 6가 크롬환원능 항목을 동일 시료군에 대하여 본 연구에서 측정하였다. 분석 방법에 대한 자세한 내용은 다음과 같다.

6가크롬유�효환원능(Available reducing capacity for chromium(VI); Barlett & James, 1996)

토양의 환원잠재력을 지시하는 척도로 사용될 수 있는 6가 크롬유�효환원능을 측정하기 위해서 먼저 2.5 g의 건조 토양시료에 대하여 초기농도를 각각 0.1, 0.5, 5, 10 mM  $K_2Cr_2O_7$  용액(용매는 10 mM  $H_3PO_4$ ) 25 mL와 18시간 동안 반응시켰다(저농도(0.1 mM)부터 시작하여 Cr(VI)이 완전히 소모되었을 경우 다음 농도로 실험 진행하며 본 실험에서는 0.1 mM이 사용됨). 반응 후 혼탁액을 원심분리하여 상등액을 취한 후에 0.45  $\mu$ m 멤브레인 필터를 통과하여 최종 분석용 용액으로 보관하였다. 용액 속에 남아있는 6가 크롬은 HACH사의 UV-VIS 분광기(DR/2400)를 이용하여 s-diphenyl carbazide 방법으로 분석되었다. 초기 Cr(VI) 농도에서 용액에 남아있는 Cr(VI)농도를 제함으로써 토양시료에 의해 환원된 6가 크롬(reduced Cr(VI))이 측정되었으며 6가 크롬유�효환원능의 값으로 사용되었다.

표준크롬산화시험(Barlett & James, 1996)

2.5 g의 건조시료를 25 mL 0.001 M  $CrCl_3$ 와 함께 15분간(실험 시 2시간) 교반시키고 인산염 완충제(1 M pH 7.2의 phosphate 용액 0.25 mL)를 첨가하여 흡착된 Cr(VI)를 제거한 후(15초간 교반), 원심분리기로 용액을 분리한 상등액(0.45  $\mu$ m 멤브레인 필터를 통과) 내의 Cr(VI) 함량을 s-diphenyl carbazide 이용 방법으로 분석하였다.

수용성/교환성 6가크롬분석

시료 15 g에 pH 7.2로 완충된 10 mM  $K_2HPO_4$  /  $KH_2PO_4$  용액을 30 mL 혼합하고 2시간 진탕하여 반응시킨 후 원심분리기로 고상과 액상을 분리하였다. 상등액을 0.45  $\mu$ m 멤브레인 필터에 통과시켜 분석용 용액을 준비하였다(James and Bartlett, 1983). 분석용 용액 속에 남아있는 6가 크롬은 UV-VIS 분광기를 이용하여 s-diphenyl carbazide 방법으로 분석하였다.

결과 및 토의

토양시료의 이화학적 특성

제주도의 토양 개황은 그림 1의 토양 개황도에 구분된 것과 같이 4개의 토양군으로 크게 나누어지는데 지역별 또는 토색별 토양특성이 매우 다양하다. 이 토양군은 토색에 따라 암갈색토(동귀-구엄-용흥 토양군), 농암갈색토(중문-오라-구좌 토양군), 흑색토(평대-대원-민악 토양군), 갈색삼림토(흑악-노로-적악 토양군)로 분류되는데

일반적으로 암갈색토는 비화산회토이며 나머지 3개 토양은 화산회토로 구분된다(농업기술연구소, 1976). 지역별 분포는 비화산회토인 암갈색토가 주로 북·서부해안지역에 많이 분포되어 있는 반면에 화산회토는 한라산 주변 및 제주도 동남부 대부분의 지역에 분포되어 있다. 본 연구를 위하여 채취된 제주도 화산회 토양시료의 토양통, 층위, 현장토색 등에 대한 정보는 표 1에 제시하였다. 우리나라의 토양분류(농촌진흥청, 2003)에 의하면 채취된 시료는 모두 화산회에서 기원한 전형적 화산회토양(Andisol)에 해당한다.

**Table 1.** Details of each soil sampling location, including soil series, elevation, horizon, depth and color

Site#	Soil series/sub group	Elevation (m)	No.	Sample ID (horizon)	Depth (cm)	Field color	Munsell color
site#01	Pyeongdae series, Typic Melaundands	330	1	JS-A	0-45	black	10 YR 3/1
			2	JS-B	45-120	brown	7.5 YR 3/2
			3	JS-C	120-	red brown	5 YR 3/2
site#02	Heugag series, Typic Fulvudands	860	4	SP-A	0-20	red brown	7.5 YR 2/1
			5	SP-B	55-	light brown	10 YR 3/2
site#03	Nongo series, Typic Hapludands	580	6	BG-A	0-30	red	2.5 YR 3/2
site#04	Gimyeong series, Lithic Melanundands	330	7	NJ-A	0-15	dark gray	7.5 YR 3/1
site#05	Gujwa series, Lithic Fulvudands	55	8	BC-A	0-10	dark gray	5 YR 3/1
site#06	Gimyeong series, Lithic Melanundands	123	9	GS-A	0-25	gray	7.5 YR 3/2
site#07	Minag series, Typic Melaundands	151	10	MG-A	0-15	black	10 YR 2/1
			11	MG-B1	15-30	gray	7.5 YR 3/2
			12	MG-B2	30-50	dark gray	7.5 YR 3/2
			13	MG-B3	50-70	gray	7.5 YR 3/2
site#08	Pyeongdae series, Typic Melaundands	435	14	GR-A	0-33	red brown	7.5 YR 3/3
			15	GR-B	33-60	red brown	5 YR 3/3
site#09	Pyeongdae series, Typic Melaundands	261	16	DC-A	0-20	dark gray	7.5 YR 2/2
			17	DC-C	20-70	red brown	7.5 YR 3/2
site#10	Noro series, Typic Hapludands	622	18	NR-A	0-20	black	7.5 YR 2/1
			19	NR-B	20-40	dark gray	7.5 YR 3/1
			20	NR-C	40-	red	5 YR 3/1
site#11	Topyeong series, Typic Melanudands	39	21	11-A1	0-20	black	10 YR 2/1
			22	11-A2	20-40	black	10 YR 2/1
			23	11-B	40-60	black	10 YR 2/1



Table 1. Continued

Site#	Soil series/sub group	Elevation (m)	No.	Sample ID (horizon)	Depth (cm)	Field color	Munsell color
site#12	Gimyeong series, Lithic Melanundands	180	24	12-A	0-20	dark gray	7.5 YR 3/1
			25	12-B	20-40	gray	7.5 YR 3/1
site#13	Hanrim series, Typic Hapludands	125	26	13-A	0-20	dark gray	7.5 YR 3/1
			27	13-B	20-40	dark gray	7.5 YR 3/1
site#14	Yongheung series, Typic Hapludalfs	131	28	14-A1	0-20	dark gray	7.5 YR 3/1
			29	14-A2	20-40	dark gray	7.5 YR 3/1
			30	14-B	40-80	gray	7.5 YR 3/2
site#15	Wuimi series, Typic Melanudands	179	31	15-A	0-20	black	5 YR 2/1
			32	15-B	20-40	black	5 YR 2/1
site#16	Jungmun series, Typic Hapludands	155	33	16-A	0-20	black	7.5 YR 3/1
			34	16-B	20-40	black	7.5 YR 3/1
site#17	Jeju series, Typic Hapludands	127	35	17-A	0-20	black	10 YR 2/1
			36	17-B	20-40	black	10 YR 3/1
site#18	Ora series, Andic Utrudepts	169	37	18-A	0-20	black	5 YR 2/1
			38	18-B	20-40	black	7.5 YR 3/1
site#19	Ora series, Andic Utrudepts	89	39	19-A	0-20	black	7.5 YR 3/1
			40	19-B	20-40	black	7.5 YR 3/1
site#20	Hanrim series, Typic Hapludands	243	41	20-A	0-20	black	10 YR 2/1
			42	20-B	20-40	gray	7.5 YR 3/1
site#21	Sara series, Typic Udifluvents	146	43	21-A	0-20	black	7.5 YR 3/1
			44	21-B	20-40	gray	7.5 YR 3/1
site#22	Ora series, Andic Ultudepts	332	45	22-A	0-20	black	10 YR 3/1
			46	22-B	20-40	gray	10 YR 3/1

현장에서 토양시료 채취시 토색은 갈색, 회색, 적갈색, 흑색 등으로 다양하게 나타나며 표토의 토색은 대부분 높은 유기물 함량으로 인해 짙은 흑색 또는 흑갈색을 띠었다.

제주도 화산회 토양시료의 기본적인 물리화학적 특성과 광물조성은 표 2에 제시하였다. 토양 pH는 4.52~6.37 범위를 가지며 평균 5.30으로서 산성을 띤다. 일반적으로 토양 pH는 표토에서 낮은 경향을 보이며 수분함량은 22.35~60.45%로 일반토양에 비해 크게 높은 값을 가진다. 총유기탄소 및 LOI는 A 층위에서 상대적

으로 매우 큰 값을 보이는데 이는 높은 유기물 함량과 관련이 있다. 총유기탄소 함량의 경우 표토에서 최대 12.01%로 높게 나타난다. 입도분포는 실트질이 우세하여 대부분의 토성은 미사토에서 미사질양토(silty loam)로 결정되었다. 그 밖의 시료 역시 미사질식양토(silt clay loam), 미사질식토(silt clay), 식토(clay) 등으로서 분류되어 세립질 토성을 보이고 있는 것이 제주도 화산회 토양 시료의 토성이 갖는 특징이다.

XRD 결과를 통해 분석된 토양에서 구성광물의 특징은 현무암질 모재 기원임을 보여주는 철

**Table 2.** Physical, chemical and mineralogical characteristics of the soil samples at Jeju island, Korea

No	Sample ID	pH	Moisture content (%)	LOI (400°C)	LOI (950°C)	OH related LOI	TOC	Mineralogy
1	JS-A	5.38	52.78	22.48	24.69	2.21	7.52	<i>Q, Chl</i> , Pl, Il, En, Ac, Mag
2	JS-B	5.41	42.43	11.53	13.69	2.16	1.36	<i>Q, Il, Pl, Gib</i> , Chl, Kf, Tr, Mag
3	JS-C	5.41	43.43	12.74	14.64	1.90	1.10	<i>Gib, Q, Fo</i> , Pl, Mag, Kf, K
4	SP-A	4.84	60.47	26.08	27.81	1.73	10.65	<i>Q, Kf</i> , Pl, Chl, Il, Mag, Cr
5	SP-B	5.14	54.25	16.89	19.31	2.42	2.26	<i>Q, Kf, Gib, Chl</i> , Il, Pl, Mag, Cr
6	BG-A	5.34	47.68	16.92	18.55	1.63	3.56	<i>Gib, Fo</i> , Mag, Q
7	NJ-A	5.30	46.73	26.97	28.68	1.71	9.50	<i>Pl, Q</i> , En, Mag, Il, K, H
8	BC-A	5.40	28.04	27.69	29.29	1.61	11.21	<i>Pl, Q, Di</i> , Chl, Il, Ac, Cal
9	GS-A	5.35	40.60	20.46	22.87	2.40	5.10	<i>Q, Pl, Kf</i> , Chl, Il, Mag, En, Cr
10	MG-A	5.19	47.10	27.46	29.23	1.76	10.41	<i>Q, Kf, Pl, Chl</i> , Ac, Mag, En, Il
11	MG-B1	5.38	46.62	16.23	18.24	2.01	3.51	<i>Q, Pl, Kf</i> , Chl, Il, Gib, Ac, Mag
12	MG-B2	5.40	44.66	14.02	16.27	2.25	2.53	<i>Q, Pl, Chl</i> , Kf, Ac, Il, Mag, Gib
13	MG-B3	5.52	38.29	9.77	12.07	2.31	1.48	<i>Q, Kf, Pl, Chl</i> , Il, Gib, Mag
14	GR-A	5.82	40.65	11.80	13.73	1.93	1.24	<i>Gib, Pl, Q</i> , Chl, En, Fo, Mag, H, Il
15	GR-B	5.92	47.13	11.89	13.76	1.86	0.96	<i>Gib, Q, Kf, Pl</i> , Chl, Il, H
16	DC-A	5.48	34.39	18.15	21.32	3.16	4.91	<i>K, Q</i> , Pl, Mag
17	DC-C	5.71	34.40	9.88	14.51	4.63	1.09	<i>K</i> , Gib, Mag, Q
18	NR-A	5.15	55.23	30.33	31.91	1.58	12.01	<i>Q, Gib, Pl</i> , Chl, Il, En, Mag, Fo
19	NR-B	5.43	54.08	22.65	24.09	1.44	4.46	<i>Gib, Pl, En</i> , Q, Mag, Si
20	NR-C	5.64	32.72	7.69	8.42	0.73	1.00	<i>Pl, Gib, Au</i> , Fo, Al, Mag, En, Q
21	11-A1	5.50	33.90	22.94	24.73	1.78	9.27	<i>Q</i> , Kf, Pl, Au, Mag, Il, K
22	11-A2	5.87	33.67	21.91	24.06	2.15	8.61	<i>Q</i> , Pl, Au, H, En, Cr
23	11-B	6.37	41.12	26.78	28.77	1.98	11.16	<i>Q</i> , En, Pl, Kf, Au, Mag, Il, K
24	12-A	5.98	42.52	29.61	31.55	1.94	11.32	<i>Q, En, Pl</i> , Au, Di, Mag, Il, K
25	12-B	5.44	56.98	31.61	33.42	1.81	11.28	<i>Q</i> , Kf, Pl, Au, Mag, K
26	13-A	5.08	35.77	17.29	18.96	1.67	6.84	<i>Q, Pl, En, Mag, Au</i> , H, Il, K, P
27	13-B	5.02	40.69	15.98	18.12	2.14	4.43	<i>Q, Mag, En, Au, Pl</i> , H, Il
28	14-A1	4.79	28.86	10.08	11.70	1.61	3.37	<i>Q</i> , En, Pl, Kf, Au, H, Il
29	14-A2	4.86	27.79	8.47	10.22	1.75	2.72	<i>Q</i> , Pl, H, Au, En, K, Chl, Il
30	14-B	5.32	22.35	3.75	5.49	1.75	0.61	<i>Q</i> , Pl, Kf, Chl, Il
31	15-A	5.43	46.47	26.67	28.50	1.83	10.54	<i>Q, H, En</i> , Pl, Kf, Au, Chl, Il
32	15-B	5.22	40.45	25.31	27.23	1.92	9.65	<i>Q, H, En</i> , Kf, Pl, Di, Chl, Il
33	16-A	5.34	36.58	22.67	26.77	4.10	9.36	<i>Q, Mag, Kf</i> , K, Chl, Il
34	16-B	5.16	44.02	16.28	20.29	4.01	5.69	<i>Q, Mag, Kf</i> , K, Chl, Il
35	17-A	5.37	40.78	25.69	29.21	3.52	11.91	<i>Q, Mag, Pl</i> , K
36	17-B	5.21	34.17	11.86	15.40	3.53	3.10	<i>Q, Mag, Pl, Kf, Au</i> , Di
37	18-A	5.46	37.23	18.54	22.26	3.72	8.08	<i>Q, Mag, Kf, Pl, Au</i> , K, Chl
38	18-B	5.27	38.39	15.78	17.56	1.78	4.95	<i>Q, Mag, Gib, Di, Au</i> , Pl, O, H, K, Chl
39	19-A	5.11	34.57	25.63	29.19	3.56	10.79	<i>Q, Mag</i> , Au, H, Di, Pl, Kf, K, Chl
40	19-B	4.90	41.44	20.60	24.20	3.61	7.99	<i>Q, Mag, H</i> , En, Pl, K, Chl
41	20-A	5.01	41.89	28.07	29.86	1.79	11.90	<i>Q, Mag, Gib, En</i> , Pl, Kf, K, Chl
42	20-B	4.83	44.10	15.41	19.48	4.07	4.76	<i>Q, Mag, Gib, En</i> , Au, K, Il, Chl
43	21-A	4.96	34.32	16.53	20.30	3.77	6.32	<i>Q, H, Au, Kf, Pl, Di</i> , K, Il
44	21-B	4.97	41.12	15.47	19.19	3.72	5.32	<i>Q, H, Au, Kf, Pl, Di</i> , Chl, K, Il
45	22-A	4.52	42.46	25.62	29.34	3.72	11.48	<i>Q, Mag, En, Pl</i> , Kf, Chl, K, Il
46	22-B	4.62	37.33	22.69	26.77	4.07	10.25	<i>Q, Mag, En, Au, Kf</i> , Pl, Chl

Note: TOC is total organic carbon. Major minerals are bold and italic.

Abbreviations: Q; quartz, Pl; plagioclase, Ac; actinolite, En; enstatite, Mag; magnetite, Chl; chlorite, Il; illite, Gib; gibbsite, Kf; K-feldspar, Tr; tremolite, Fo; fosterite, Cr; cristobalite, H; hematite, Di; diopside, Cal; calcite, K; kaolin, Si; siderite, Al; aluminite, Au; augite, P; pyrite, O; olivine

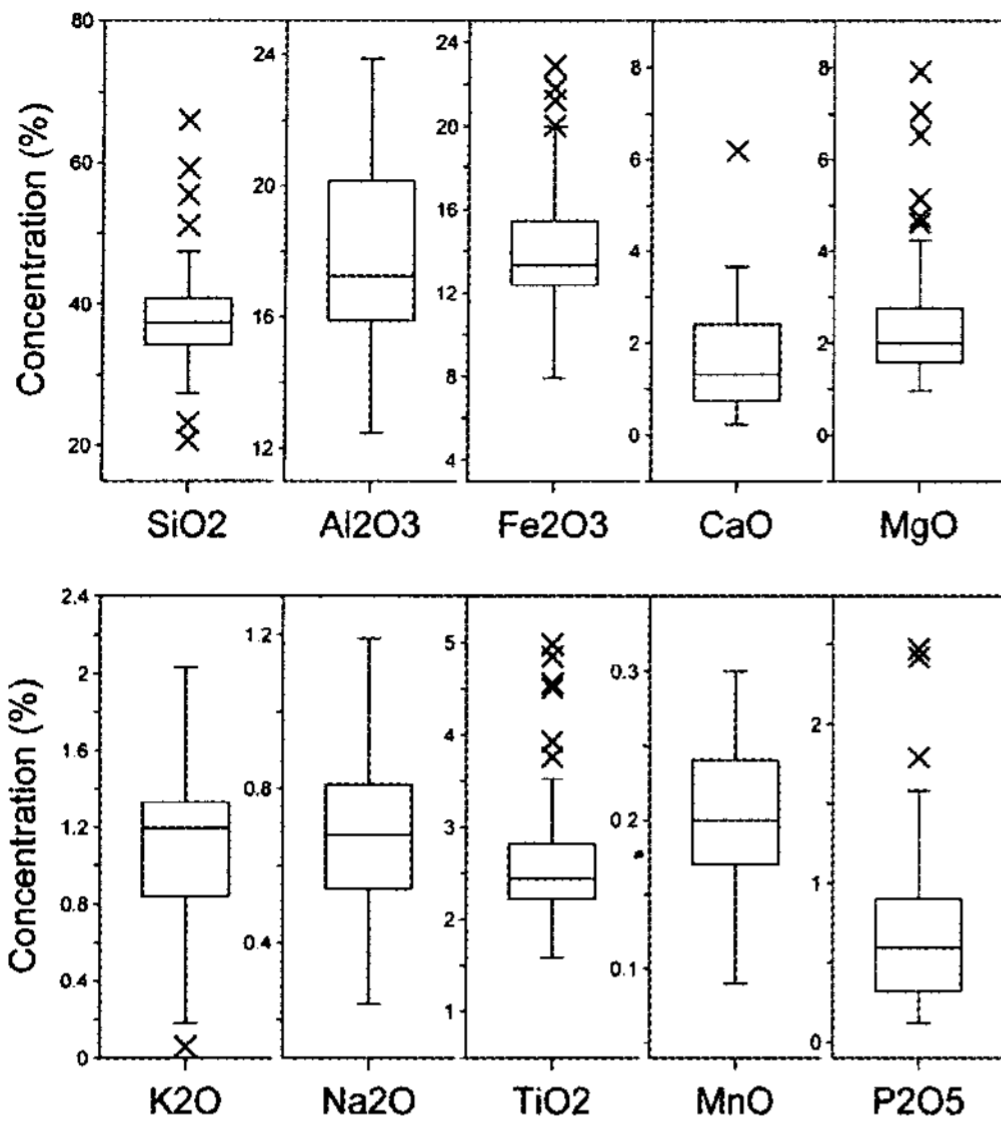


Fig. 2. Boxplot graphs for total concentrations of major elements in the soil samples at Jeju island, Korea.

고토(ferromagnesian) 광물들(olivine, augite, enstatite, actinolite)과 자철석 및 적철석 등의 산화철이 주로 관찰된다는 점이며, 이와 더불어 표토에서는 산성 화산분출물의 낙진 기원으로 추정되는 석영 및 운모류 등의 산성광물들도 일부시료에서 인지되었다. 또한 대부분의 심토 및 일부 표토에서는 김사이트가 관찰되는 것이 특징이며 이는 표토에서 생성된 잉여 알루미늄이 간극을 통하여 수분이동과 함께 하부로 이동하여 이차적으로 생성집적된 것으로 판단된다(Shin and Tavernier, 1988). 그밖에 알로판 혹은 프로토-이모골라이트와 같이 결정도가 낮은 광물에 대한 화학적용매(Sodium pyrophosphate와 Acid ammonium oxalate)를 이용한 정량 및 정성 분석결과 상당량의 비정질 알로판 광물이 존재함을 확인하였으며 이에 대한 자세한 결과와 토의는 마지막 절에서 기술하였다. Shin and Tavernier (1988)은 제주도 화산회 토양을 대상으로 입도별 광물조성의 특성에 관한 연구를 심도 있게 연구한 바 있으며 본 연구의 결과 역시 기존 연구결과와 크게 다르지 않았다.

X-선형광분석기를 이용하여 분석된 제주도 화산회 토양시료의 주성분원소의 결과는 그림 2에 제시하였다. 토양시료의 SiO<sub>2</sub> 함량은 평균 38.3%로서 20.7~66.1%의 범위를, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 평균 17.8%로서 12.5~23.9%의 범위를, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은

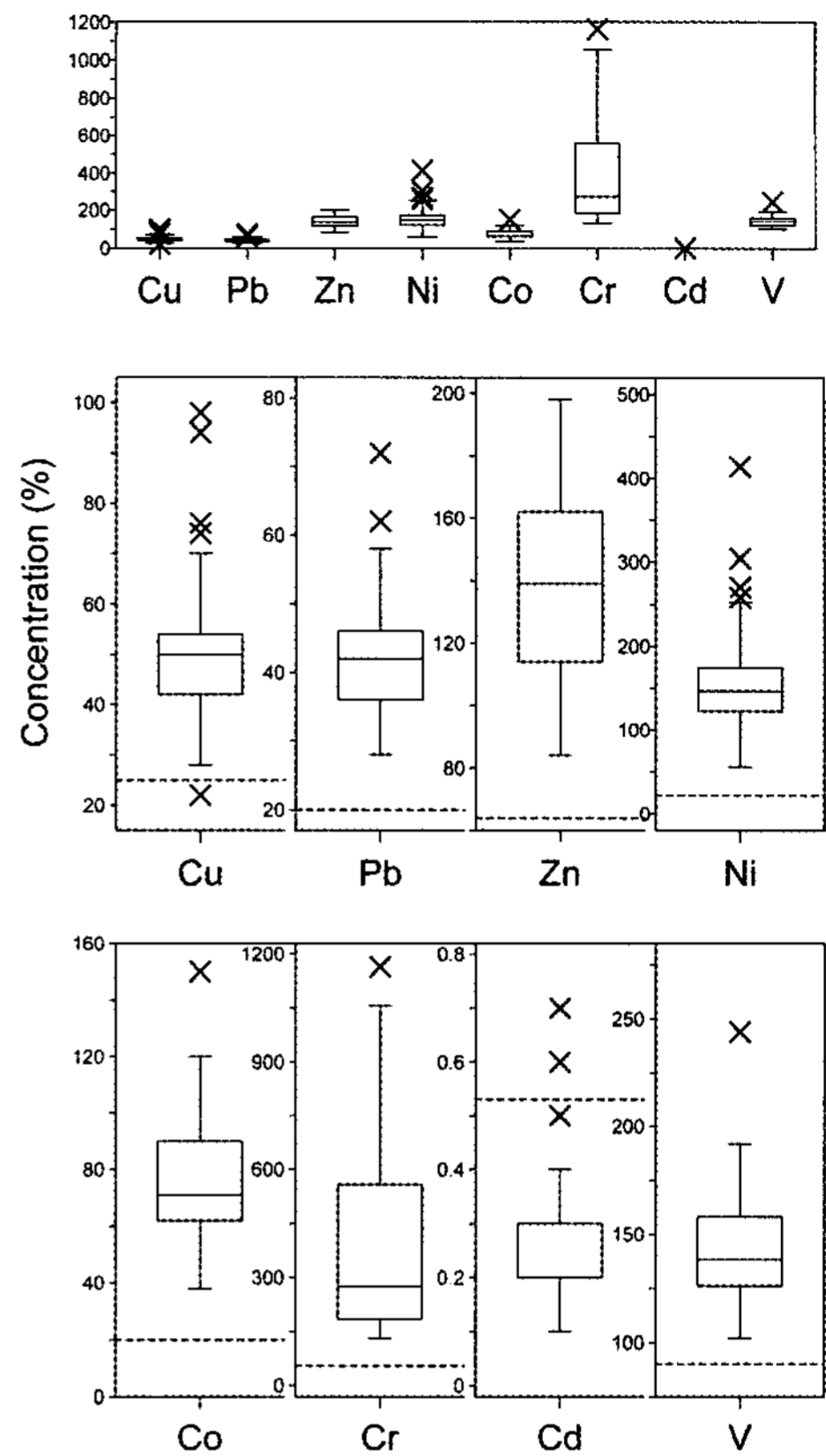


Fig. 3. Boxplot graphs for the concentration of heavy metals in the soil samples at Jeju island, Korea. The dashed lines present the world average trace element concentrations (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

평균 14.2%로서 7.9~22.9%의 범위를 보인다. 제주도 화산회 토양은 일반토양에 비해 상대적으로 낮은 SiO<sub>2</sub> 함량과 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 보이는데 이는 전형적인 화산회토의 특성을 반영한다. 일반적으로 표토보다 하부 층위에서 Si, Al, Fe의 함량이 증가하는 경향을 보이는데 이는 풍화과정에서 용탈된 이 원소들이 하부 층위에 집적되었기 때문이다. 또한 표토에서 Ca, Mg, K, Na 등의 염기용탈도 심하게 일어난 것으로 판단된다.

#### 중금속 원소의 분포 특성

제주도 화산회 토양 내에 존재하는 Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, V 등의 중금속 8개 원소에 대한 함량 분석 결과는 그림 3에 제시하였다. 토



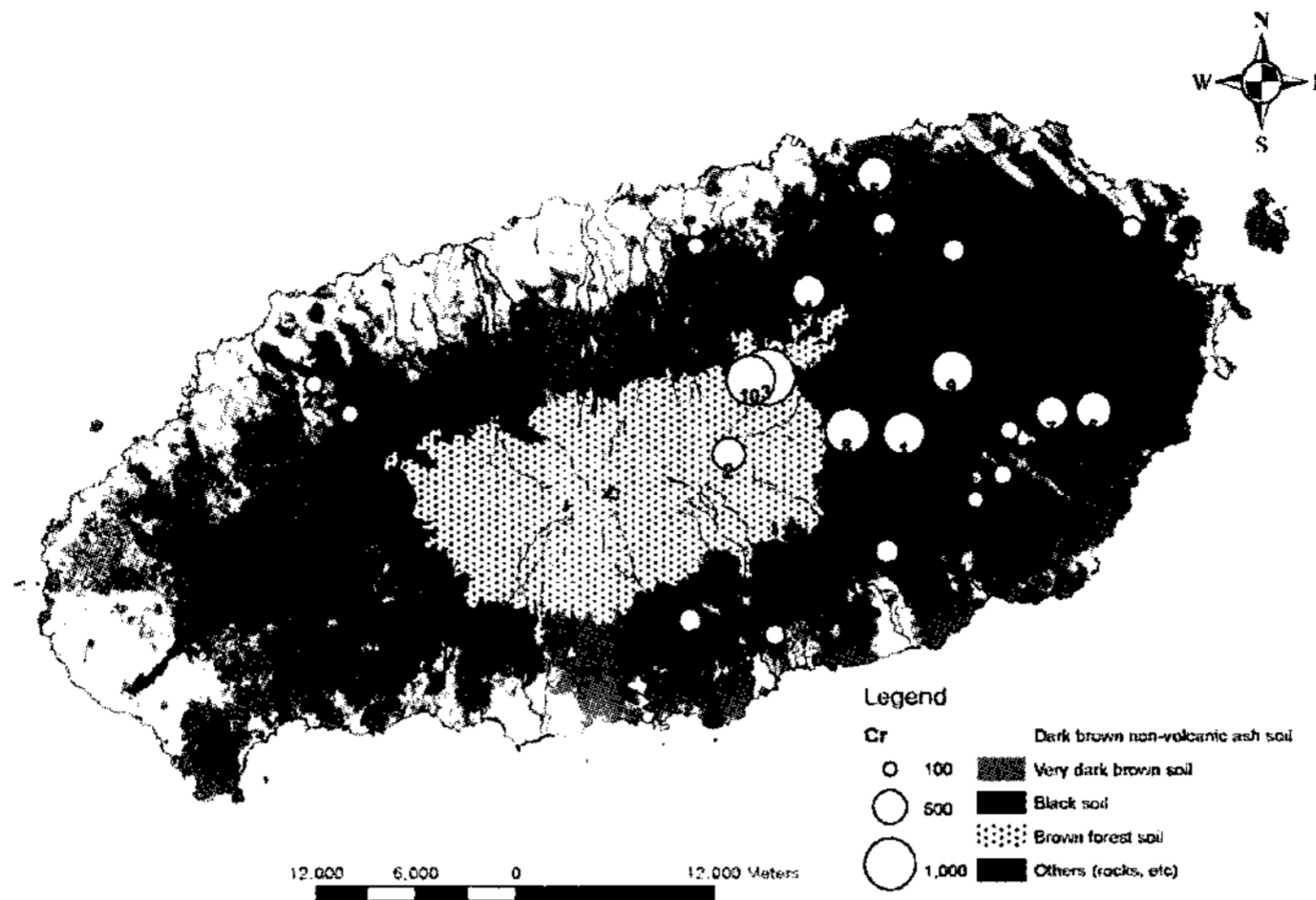


Fig. 4. Abundance distribution map of total chromium in the soil samples at Jeju island, Korea.

양 내 중금속 전함량 분석결과에서 Zn, Ni, Co, Cr는 각각 84~198, 56~414, 38~150, 132~1164 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 보여 일반적인 세계 토양 내 함량범위(Kabata-Pendias and Pendias, 2001)를 초과하는 것으로 나타났다. 특히 Cr의 경우 1,000 ppm 이상의 함량을 가지는 토양 시료도 존재하는 등 제주도 화산회 토양은 높은 Cr 함량을 보이며 흑색토양 및 중산간 지역의 토양이 저지대 토양에 비해 Cr 함량이 높은 특징을 보이고 있다(그림 4). 그 외 Cu, Pb 및 V 등도 각각 22~98, 28~72, 102~244 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 보여 일반토양에 비해 다소 높은 함량을 보인다. 토양 내 Cr의 기원광물을 추정할 때 초염기성암에서 흔히 나타나는 크롬철석은 모든 시료에서 관찰되지 않으므로 Cr이 풍부한 일차 철고토광물(ferromanesian minerals)로의 존재와 적철석 또는 자철석 등에 Cr이 치환된 상태로 추론된다. 일반적으로 Ni은 초염기성암에서 유래한 토양에서 함량이 높으며 사문석 계열 광물(크리소타일 등)이나 활석(talc) 등의 이차 층상 규산염광물 외에 휘석, 감람석, 흑운모, 녹니석 등 철고토광물의 Fe 및 Mg을 치환하여 일부 존재하거나 풍화과정에 유출되어 주로 철 및 망간 산화물에 공침되어 존재는 것으로 보고되고 있다(Massoura *et al.*, 2006). 기타 Zn, Co 등도 염기성 기반암(현무암) 또는 화산회에서 유래한 토양내 풍부한 철산화물(적철석, 자철석 등) 또는 규산염광물에 치환된 양상이거나 풍화과정으로 유출된 후 이들 광물과 공침되어 존재하는 것으

로 예상된다. 연구지역의 경우 중금속 함량이 상대적으로 낮아 XRD 분석으로 그 기원광물을 파악하기에는 어려움이 있으며 뉴칼레도니아 지역의 초염기성암에서 유래한 반철질토(Ferralsol)에 대한 중금속의 기원광물 평가(Becquer *et al.*, 2006)에서 위와 같은 사례를 찾을 수 있다. 토양 오염 공정시험법에 의한 6가 크롬에 대한 분석에서는 모든 시료에서 검출한계 이하로 나타났으며 토양 내 Cr은 3가 형태로 존재하는 것으로 판단된다.

#### 제주도 화산회 토양의 산화환원능 특성

제주도 토양시료 내 수용성/교환성 6가 크롬 함량, 토양에 의해 산화된 6가 크롬 및 환원된 6가 크롬 분석 결과는 표 3에 제시하였다. 분석결과 토양 내 잔류된 수용성/교환성 크롬은 검출되지 않았으며 표준크롬산화시험 역시 검출한계 이하로 나타났다. 우리나라 내륙 비화산회 토양의 경우 산화능은 기반암 지질의 종류에 따라 다양하게 나타나는데, 그 산화능은 0.00~0.47 mmol kg<sup>-1</sup> oxidized Cr(VI) 범위의 값을 가지고 있으며 이 시료들의 Mn 함량은 116~4848 mg kg<sup>-1</sup> 범위의 값을 보여주는 것으로 보고되었다(Chon *et al.*, 2007). 이러한 결과는 일반적으로 크롬산화능을 제어하는 인자로 알려진 Mn의 총함량이 697~2324 ppm 정도로 충분히 존재함에도 불구하고 제주도 토양 시료의 산화능이 거의 없음을 의미한다. 또한 제주도 토양의 산화능을 크게 초과하

**Table 3.** The amount of soluble/exchangeable Cr(VI), oxidized Cr(VI) and reduced Cr(VI) in the soil samples at Jeju island, Korea

No	Sample ID	Soluble/exchangeable Cr(VI) (mg/kg)	Oxidized Cr(VI) (mmol/kg)	Reduced Cr(VI) (mg/L)	(%)
1	JS-A	n.d.	n.d.	6.80	65.4
2	JS-B	n.d.	n.d.	8.95	86.1
3	JS-C	n.d.	n.d.	9.98	95.9
4	SP-A	n.d.	n.d.	3.30	31.7
5	SP-B	n.d.	n.d.	8.40	80.8
6	BG-A	n.d.	n.d.	9.20	88.5
7	NJ-A	n.d.	n.d.	5.95	57.2
8	BC-A	n.d.	n.d.	6.35	61.1
9	GS-A	n.d.	n.d.	7.50	72.1
10	MG-A	n.d.	n.d.	4.30	41.3
11	MG-B1	n.d.	n.d.	7.30	70.2
12	MG-B2	n.d.	n.d.	6.75	64.9
13	MG-B3	n.d.	n.d.	7.85	75.5
14	DC-A	n.d.	n.d.	8.50	81.7
15	DC-C	n.d.	n.d.	9.45	90.9
16	GR-A	n.d.	n.d.	5.95	57.2
17	GR-B	n.d.	n.d.	8.15	78.4
18	NR-A	n.d.	n.d.	4.60	44.2
19	NR-B	n.d.	n.d.	8.40	80.8
20	NR-C	n.d.	n.d.	9.20	88.5
21	11-A1	n.d.	n.d.	3.90	37.5
22	11-A2	n.d.	n.d.	4.40	42.3
23	11-B	n.d.	n.d.	5.20	50.0
24	12-A	n.d.	n.d.	6.55	63.0
25	12-B	n.d.	n.d.	8.05	77.4
26	13-A	n.d.	n.d.	2.70	26.0
27	13-B	n.d.	n.d.	6.95	66.8
28	14-A1	n.d.	n.d.	2.40	23.1
29	14-A2	n.d.	n.d.	4.90	47.1
30	14-B	n.d.	n.d.	5.00	48.1
31	15-A	n.d.	n.d.	4.70	45.2
32	15-B	n.d.	n.d.	7.45	71.6
33	16-A	n.d.	n.d.	5.35	51.4
34	16-B	n.d.	n.d.	9.05	87.0
35	17-A	n.d.	n.d.	4.45	42.8
36	17-B	n.d.	n.d.	7.30	70.2
37	18-A	n.d.	n.d.	4.30	41.3
38	18-B	n.d.	n.d.	6.25	60.1
39	19-A	n.d.	n.d.	6.50	62.5
40	19-B	n.d.	n.d.	7.00	67.3
41	20-A	n.d.	n.d.	5.10	49.0
42	20-B	n.d.	n.d.	8.00	76.9
43	21-A	n.d.	n.d.	6.50	62.5
44	21-B	n.d.	n.d.	6.95	66.8
45	22-A	n.d.	n.d.	7.25	69.7
46	22-B	n.d.	n.d.	7.50	72.1

**Table 4.** Physical, chemical and mineralogical characteristics of the several inland soil samples (non-volcanic ash soils) in Korea (Chon *et al.*, 2007), and their contents of total carbon and reduced Cr(VI) in the soil samples

ID	Soil	Horizon	Depth (cm)	Moisture (%)	Clay (%)	LOI (%)	CEC (cmolc kg <sup>-1</sup> )	pH	EC (μS cm <sup>-1</sup> )	Mineralogy	Total C (%)	Reduced Cr(VI) (mg L <sup>-1</sup> )
DJ-A1	DJ	A1	2~7	10.82	3.28	2.51	6.5	4.52	32.9	Q, F, M, K	1.38	4.16
DJ-A2		A2	7~37	11.04	2.64	1.46	5.7	6.07	25.0	Q, F, M, K	0.21	1.44
DJ-A3		A3	37~54	10.64	2.63	1.30	7.0	4.96	9.5	Q, F, M, K	0.15	0.77
DJ-C1		C1	54~114	13.42	2.90	1.58	8.1	5.62	7.2	Q, F, M, K, V	0.05	0.31
DJ-C2		C2	114~	13.07	2.66	0.71	8.8	5.45	6.6	Q, F, M, K, V	0.06	0.33
SH-A1	SH	A1	2~12	17.56	10.34	5.40	7.1	4.74	27.5	Q, K, M, F, V	1.37	3.12
SH-A2		A2	12~74	16.03	7.12	3.60	7.6	4.93	31.0	Q, K, M, F, V	0.51	1.25
SH-A3		A3	74~122	18.43	11.42	3.71	7.7	6.41	20.2	Q, K, M, F, V	0.41	1.41
SH-C		C	122~	16.66	12.61	2.89	6.9	6.58	11.9	Q, K, M, F, V	0.37	0.99
TG-1	TG	†OB1	0~30	15.69	13.38	1.58	8.5	5.70	29.8	Q, F, M, K	0.33	0.57
TG-2		OB2	30~60	15.52	6.80	2.55	7.6	4.89	25.1	Q, F, M, K,	0.45	1.92
TG-3		†PS	60~75	20.24	10.05	2.78	11.0	5.06	38.5	Q, F, M, K	0.81	2.23
TG-4		C	75~80	22.73	9.39	1.39	8.1	4.76	34.4	Q, F, M, K	0.15	0.57
TG-5		R	80~	0.80	8.55	1.02	10.3	5.62	22.7	Q, F, M, K	0.08	0.33
US-A	US	A	1~10	18.98	27.48	3.98	10.6	6.18	29.9	Q, M, H	0.24	1.55
US-B		B	10~20	21.64	25.20	2.83	11.5	5.59	7.3	Q, M, H	0.53	1.17
US-C		C	20~	20.84	23.89	2.91	11.5	5.90	6.2	Q, M, H	0.16	1.42
US-SA	US1	A	0~20	25.20	4.33	3.02	41.9	5.75	10.5	Ch, T, A, V, E, Mh, S	0.20	0.75

는 환원능의 인자가 존재하고 있음을 암시한다.

제주도 토양의 환원능은 평균 6.53(2.40~9.98) mg L<sup>-1</sup> reduced Cr(VI)로서 내륙의 비화산회토양 (표 4)의 1.28(0.31~4.16) mg L<sup>-1</sup> reduced Cr(VI)에 비해 5.1배 이상 큰 것으로 나타났다. 우리나라 내륙의 비화산회토양의 경우 토양 환원능은 토양의 이화학적 인자 중 총 탄소함량과 매우 좋은 상관관계( $r = 0.90$ )를 보이고 있다. 그러나 제주도 화산회 토양의 경우 총 유기탄소함량이 내륙 비화산회 토양에 비해 수-수십배 이상 큼에도 불구하고 환원능은 탄소함량과 오히려 약한 음의 상관관계( $R = -0.469$ )를 보이고 있다(그림 5). 이러한 결과는 제주도 화산회 토양이 일반토양과는 달리 토양의 환원능을 제어하는 인자가 탄소함량 뿐만 아니라 또 다른 토양 이화학적 성에 있음을 지시한다. 주성분 원소조성과 환원능의 상관관계 분석결과 제주도 토양의 환원능은 Al과 Fe 원소와 정의 상관관계를 보여주었다(그림 6). 일반적으로 화산회 물질의 풍화과정에서 Si은 용출, 제거되며 Al 및 Fe은 잔류, 집적되는 것으로 보고

되고 있다(Nanzyo, 2003). 따라서 이러한 결과는 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 보이는 화산회토의 특성이 뚜렷할수록 토양의 환원능이 증가하는 것을 의미한다. 특히 알루미늄과의 상관관계는 주로 비정질 알로판 점토광물에 기인하는 반토성 (토양광물로부터 알루미늄이 유리되어 활성화하는 성질)과 제주도 토양의 환원능이 밀접한 관련이 있음을 보여준다. 또한 중금속 원소 중 Ni, Co, Cr 등은 제주도 화산회 토양의 환원능과 정의 상관관계를 보이고 있다(그림 7). 산화환원전위에 민감한 Cr 원소의 경우 제주도 화산회토양과 같이 환원능이 큰 토양에서는 높은 총 크롬함량이 존재하더라도 유해하고 이동성이 높은 6가 크롬의 생성 및 이동이 매우 제한될 것으로 판단된다.

6가 크롬환원능을 크게 하는 일반적인 토양 특성인 탄소함량 이외의 토양 인자로는 표면이 양으로 대전되어 음이온 흡착력이 큰 알로판 점토광물과 ferrihydrite 등의 비정질광물과 2가 철을 함유한 자철석과 휘석 등의 함철광물의 존재

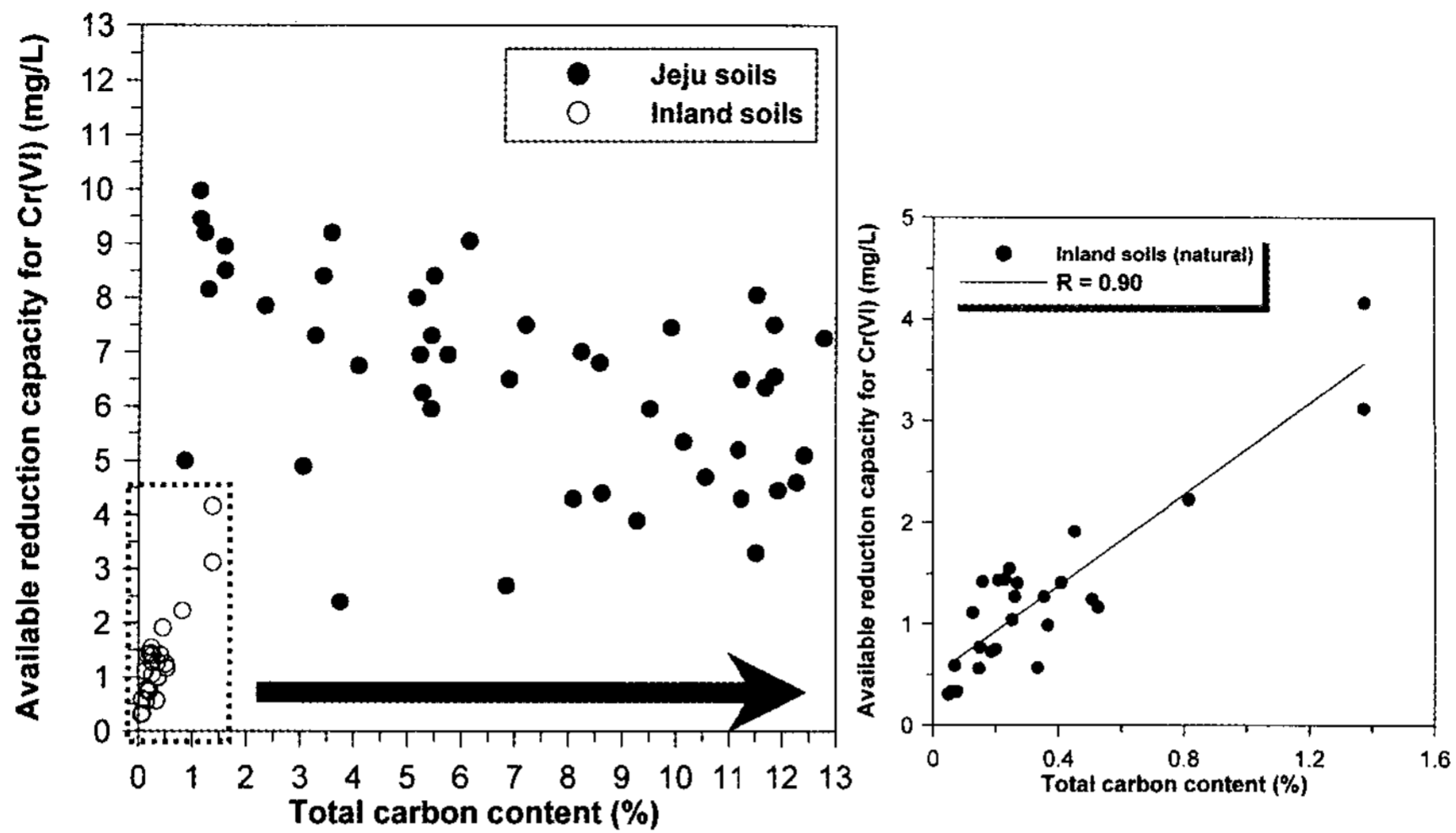


Fig. 5. Relationship between available reduction capacity for Cr(VI) and total carbon content of the volcanic ash soils (Jeju soils) and other soils (inland soils).

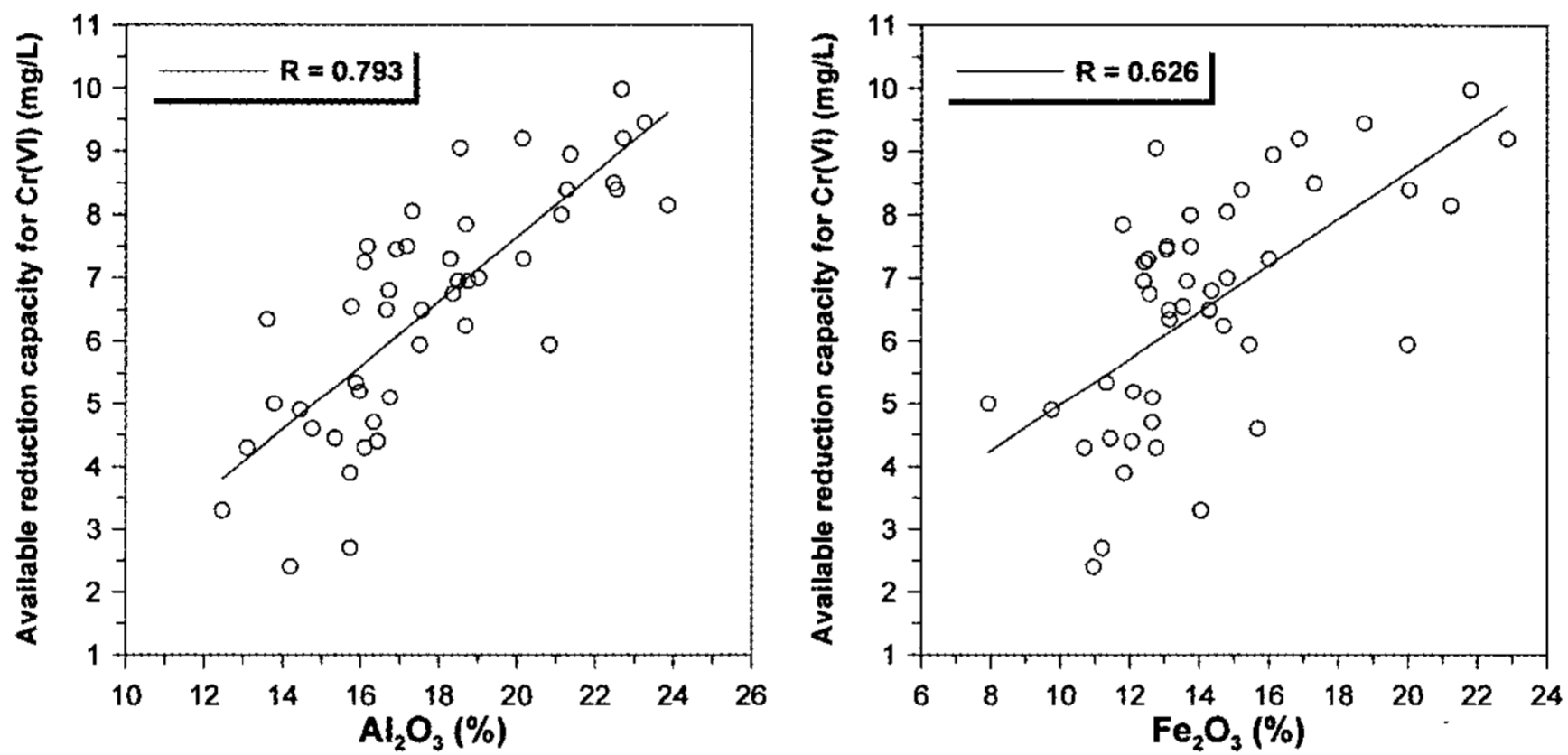


Fig. 6. Correlations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content for available reduction capacity for Cr(VI) in the soil samples at Jeju island, Korea.

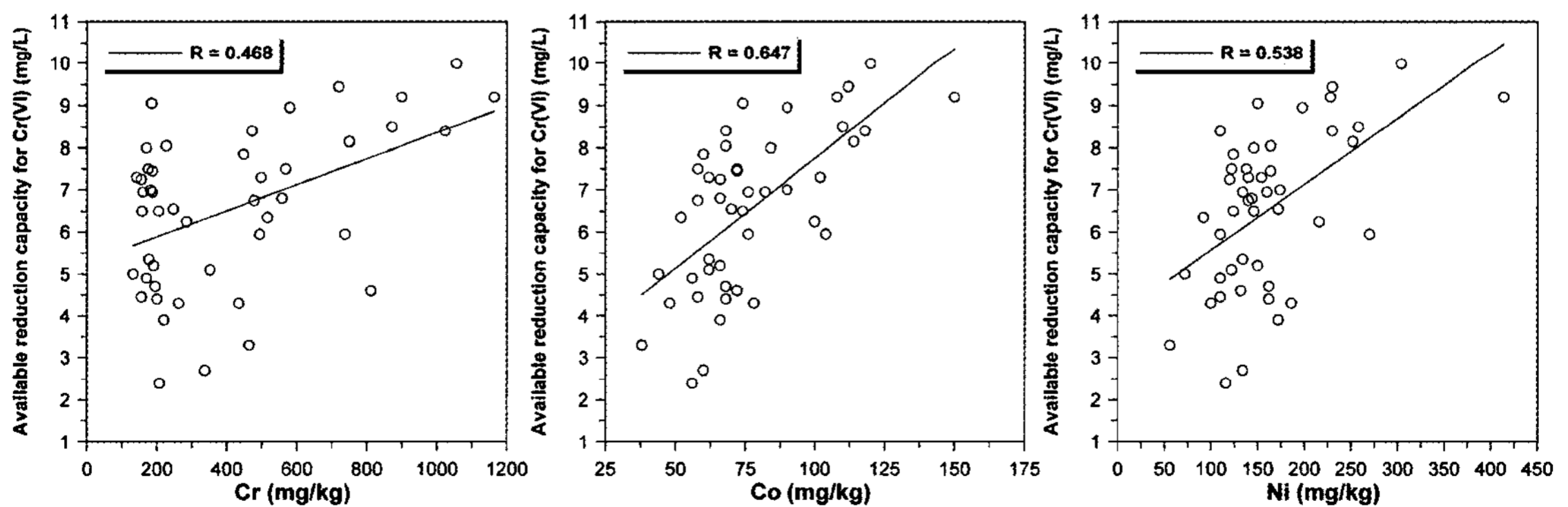


Fig. 7. Correlations of representative heavy metals content for available reduction capacity for Cr(VI) in the soil samples at Jeju island, Korea.

**Table 5.** The sequential extraction scheme for the quantification of allophane and ferrihydrite

Fraction	Extractant	Target phase	Ref.
KCl	1.0 M KCl, 1 h, room temp.	salt-exchangeable	Bertsch and Bloom (1996)
SPP (Sodium pyrophosphate)	0.1 M Na <sub>4</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O, pH 10, 16 h, room temp.	associated with organic matter	Bertsch and Bloom (1996)
AAO (Acid ammonium oxalate)	0.2 M ammonium oxalate/oxalic acid, pH 3, 2 h, room temp., in dark (wrapped in Al foil)	associated with amorphous Fe oxyhydroxides, and noncrystalline Al hydrous oxides	Loeppert and Inskeep (1996)
DCB (Dithionite citrate bicarbonate)	0.3 M Na-citrate/1.0 M Na-bicarbonate/Na-dithionite	associated with crystalline Fe hydroxides	Loeppert and Inskeep (1996)

**Table 6.** Results of sequential extraction for Al, Si, and Fe of soil samples

Sample No.	Metals	Sequential extraction method				Sum	Total value (XRF, ppm)	Recovery (%)
		KCl	SPP*	AAO*	DCB*			
#3	Al	102.40	3642.00	50718.00	6168.50	60630.90	60008.82	101.04
	Si	297.60	611.40	57561.00	5986.50	64456.50	127633.33	50.50
	Fe	18.60	398.40	34677.00	30426.50	65520.50	76300.00	85.87
#6	Al	101.40	5202.00	36315.00	4530.50	46148.90	60114.71	76.77
	Si	344.80	876.00	41073.00	6077.50	48371.30	96600.00	50.07
	Fe	36.00	2460.00	41688.00	30247.75	74431.75	79975.00	93.07
#19	Al	127.80	10956.00	35469.00	4117.75	50670.55	56302.94	90.00
	Si	311.20	1647.00	35700.00	2554.50	40212.70	108173.33	37.17
	Fe	52.00	8013.00	34683.00	16149.25	58897.25	70105.00	84.01
#26	Al	336.40	13677.00	11466.00	1953.25	27432.65	41638.24	65.88
	Si	92.40	2769.00	12564.00	3432.00	18857.40	204586.67	9.22
	Fe	70.00	8769.00	10173.00	8034.00	27046.00	39200.00	68.99
#38	Al	478.40	10977.00	21492.00	2255.50	35202.90	49447.06	71.19
	Si	148.40	2412.00	21018.00	2570.75	26149.15	179293.33	14.58
	Fe	76.20	6825.00	19041.00	7575.75	33517.95	51415.00	65.19
#41	Al	470.20	22425.00	10032.00	2453.75	35380.95	44338.24	79.80
	Si	94.40	4410.00	7218.00	2382.25	14104.65	162073.33	8.70
	Fe	79.80	15657.00	11415.00	10263.50	37415.30	44240.00	84.57

\* Abbreviations are the same as in Table 5.

여부이다. 이들 광물의 존재 여부 및 함량은 연속추출용해법과 X-선 회절분석을 이용하여 확인할 수 있다. 본 연구에서는 XRD를 이용한 광물조성분석을 통하여 자철석 및 휘석과 같은 함철광물의 존재를 확인할 수 있었다. 화산회 토

양의 반토성 특징과 매우 밀접한 관련이 있는 알로판 점토광물과 ferrihydrite의 정량 및 정성분석을 위해 Cr의 총함량이 높은 6개 시료를 선정하여 대한 연속추출법을 수행하였다(표 5). 이 결과(표 6)를 이용하여 Parfitt와 Wilson (1985)에 의해 제



안된 방법으로 알로판 점토광물 함량을 계산하였으며, ferrihydrite의 존재 및 함량은 Childs (1985)에 의해 제안된 식  $1.7 \times Fe_o$  (%)를 이용하여 추정하였다. 그 결과 제주도 토양 내 5.66~26.17%의 알로판 광물과 3.23~7.51%의 ferrihydrite가 존재함을 확인할 수 있었다(표 7). 이러한 결과는 제주도 화산회 토양의 큰 환원능을 좌우하는 토양 특성이 높은 함량의 비정질 알로판 광물과 ferrihydrite에 있음을 암시한다.

향후 진행될 연구에서는 제주도 화산회 토양의 주 점토구성광물인 알로페인을 비롯한 점토광물 및 ferrihydrite 등의 비정질 물질에 대한 특성 파악 및 선택적 용해법(selective dissolution method)를 이용한 비정질 광물의 정량적 분석과 중금속원소별 화학적 형태 파악을 위한 연속추출분석을 확대 수행하여 해석함으로써, 중금속원소의 존재상 및 관련 토양인자를 직접적으로 규명하고 제주도 화산회토 특성이 크롬환원능에 미치는 영향을 명확히 규명할 수 있을 것으로 기대한다. 이러한 연구를 통하여 제주도 지하수 환경으로의 중금속 이동성 평가를 위한 기초자료 생산이 기대된다.

## 결 론

본 연구에서는 제주도 토양의 산화환원 능력을 정량적으로 산출하고 기타 토양특성과의 상호연관성을 파악하였다. 또한 우리나라 내륙 비화산회 토양의 산화환원 능력과 비교 평가함으로써 제주도 토양에서 산화환원능을 제어하는 주요 인자의 특성을 규명하고자 하였다.

제주도 화산회 기원 토양의 주성분원소는 비화산회토양에 비해 상대적으로 낮은  $SiO_2$  함량과 높은  $Al_2O_3$  및  $Fe_2O_3$  함량을 보이는데 이는 전형적인 화산회토의 특성이다. 토양 내 중금속 함량 중에서 Zn, Ni, Co, Cr은 각각 84~198, 56~414, 38~150, 132~1164  $mg\ kg^{-1}$ 의 범위를 보여 일반적인 세계 토양 내 함량범위를 초과하는 것으로 나타났다. 특히 Cr의 경우 1,000  $mg\ kg^{-1}$  이상의 함량을 가지는 토양 시료도 존재하는 등 높은 크롬함량을 보여주었다.

제주도 토양의 환원능은 평균 6.53  $mg\ L^{-1}$  reduced Cr(VI)로서 내륙의 비화산회토양에 비해 5.1배 이상 큰 것으로 나타났다. 비화산회토양의 경우 토양 환원능은 토양의 이화학적 인자 중 총 탄소함량과 매우 좋은 상관관계를 보이고 있는

것으로 보고되었으나, 총 탄소함량이 일반 토양에 비해 20배 이상 큰 제주도 화산회 토양의 경우 환원능은 탄소함량과는 오히려 약한 음의 상관관계를 보여주었다. 주성분 원소조성과 환원능의 상관관계 분석결과 화산회토 특성을 반영하는 Al과 Fe 원소와 정의 상관관계를 보여주었다. 또한 중금속 원소 중 Ni, Co, Cr 등은 제주도 화산회 토양의 환원능과 정의 상관관계를 보이고 있다. 산화환원전위에 민감한 Cr 원소의 경우 제주도 화산회토양의 높은 환원능으로 인해 유해하고 이동성이 높은 6가 크롬의 생성 및 이동이 매우 제한될 것으로 판단된다. 제주도 화산회 토양의 환원능을 제어하는 인자는 비정질 알로판 점토광물 및 ferrihydrite 등의 화산회토 특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘청정 대용량 지하수자원 확보 기술개발(07-3211)’ 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 부족한 원고에 대하여 세심한 심사와 더불어 건설적 비평을 해주신 심사위원께 감사드립니다.

## 참고문헌

- 농업기술연구소 (1976) 제주도 정밀토양도.
- 농촌진흥청 (2003) 토양조사 이론과 실무기술, 농촌진흥청 호남농업시험장, p. 300.
- 환경부 (2007) 2006년 토양측정망 및 실태조사 결과.
- Alloway, B.J. (1990) Heavy Metals in Soils, Blackie Press, Glasgow, London, p. 350.
- Bartlett, R.J. and James B.R. (1979) Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. J. Environ. Qual., 8, 31-35.
- Bartlett, R.J. and James B.R. (1996) Chromium. In: Sparks, D.L. (eds), Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods, Soil Sci. Soc. Am. Book Series 5, SSSA, Madison, WI, 683-701.
- Becquer, T., Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., and Herbillon, A.J. (2006) Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. European Journal of Soil Science, 57, 200-213.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., and Boudot, J.P. (2003) Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. Sci. Tot. Environ., 301, 251-261.
- Bertsch, P.M. and Bloom, P.R. (1996) Aluminium. In:

- Sparks, D.L. (eds), Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 517-550.
- Burt, R., Wilson, M.A., Mays, M.D., and Lee, C.W. (2003) Major and trace elements of selected pedons in the USA. *J. Environ. Qual.*, 32, 2109-2121.
- Childs, C.W. (1985) Towards understanding soil mineralogy. II. Notes on ferrihydrite. NZ Soil Bureau Laboratory Report CM7. Lower Hutt, NZ.
- Chon, C.-M., Kim, J.G., Lee, G.H., and Kim, T.H. (2007) Influence of extractable soil manganese on oxidation capacity of different soils in Korea. *Environmental Geology*, online print.
- Chuan, M.C., Shu, G.Y., and Liu, J.C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90, 543-556.
- Farrell, R.E., Swerhone, G.D.W., and Van Kessel, C. (1991) Construction and evaluation of a reference electrode assembly for use in monitoring in situ soil redox potentials. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22, 1059-1068.
- Heron, G., Christensen, T.H., and Tjell, J.C. (1994) Oxidation capacity of aquifer sediments. *Environmental Science and Technology*, 28, 153-158.
- James, B.R. and Bartlett, R.J. (1983) Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *J. Environ. Qual.*, 12, 177-181.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca raton, Fla. 413p.
- Kim, J.G. and Dixon, J.B. (2002) Oxidation and Fate of Chromium in Soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 48, 483-490.
- Loeppert, R.H. and Inskeep, W.P. (1996) Iron. In: Sparks, D.L. (eds), Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 639-664.
- Massoura, S.T., Echevarria, G., Becquer, T., Ghanbaja, J., Leclerc-Cessac, E., and Morel, J.L. (2006) Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, 136, 28-37.
- Nanzyo, M. (2003) Unique properties of volcanic ash soils. *Global Environmental Research*, 6, 99-112.
- National Institute of Agricultural Science and Technology (2000) Taxonomical Classification of Korean Soils, NIAST, Suwon, Korea.
- Palmer, C.D. and Puls, R.W. (1994) Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils. EPA/540/S-94/505.
- Parfitt, R. L. and Wilson, A. D. (1985) Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. In *Volcanic Soils, Weathering and Landscape Relationships of Soils on Tephra and Basalt*. E. Fernandez-Caldas and D.H. Yaalon (eds.). ISSS-AISS-IBG, Cremlingen. *Catena Suppl.* 7, 1-8.
- Parfitt, R.L. (1990) Allophane in New Zealand - a review. *Aust. J. Soil Res.*, 28, 343-360.
- Risser, J.A. and Bailey, G.W. (1992) Spectroscopic study of surface redox reactions with manganese oxides. *Soil Sci. Soc. An. J.*, 56, 82-88.
- Robles-Camacho, J. and Armienta, M.A. (2000) Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. *J. Geochem. Explor.*, 68, 167-181.
- Shin, J.S. and Tavernier, R. (1988) Composition and Genesis of Volcanic Ash Soils in Jeju Island .II. Mineralogy of sand, silt and clay fractions. *한국광물학회지*, 1, 40-47.
- Takeda, A., Kimura, K., and Yamasaki, S. (2004) Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agriculture use. *Geoderma*, 119, 291-307.

---

접수일(2008년 3월 7일), 수정일(1차 : 2008년 3월 17일, 2차 : 2008년 5월 3일), 게재확정일(2008년 5월 6일)