

ORIGINAL ARTICLE

## 제주도 토양 중 중금속의 화학적 형태

현성수 · 김세라 · 이민규<sup>1)</sup> · 감상규<sup>2)\*</sup>

제주특별자치도 보건환경연구원, <sup>1)</sup>부경대학교 화학공학과, <sup>2)</sup>제주대학교 환경공학과

## Chemical Speciation of Heavy Metals in Soils of Jeju Island, Korea

Sung-Su Hyun, Se-Ra Kim, Min-Gyu Lee<sup>1)</sup>, Sang-Kyu Kam<sup>2)\*</sup>

Research Institute of Health & Environment, Jeju Special Self-Governing Province, Jeju 63142, Korea

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48657, Korea

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

### Abstract

For 26 soil series distributed more than 1% among 63 soil series in Jeju Island, natural uncultivated soil samples were collected. For these soils, the chemical speciation of eight heavy metals (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, and Zn) was examined. Further, the Plant Bioavailability (PB) and Mobility Factor (MF) of these heavy metals were evaluated using Tessier's 5-step sequential extraction method (exchangeable, carbonate, reducible (bound to Fe/Mn oxides), oxidizable (bound to organic matter), and residual fraction). The main form present was residual fraction for Cd and Zn; residual and oxidizable fractions for Cr, Cu, Ni, and Pb; reducible fraction for Mn; and carbonate fraction for V. The average plant availability and average mobility factor were found to be V (57.37%) > Zn (12.49%) > Cd (11.76%) > Cu (11.19%) > Pb (9.37%) > Cr (9.09%) > Mn (3.13%) > Ni (2.63%), and Mn (61.04%) > V (59.94%) > Zn (31.54%) > Cd (17.65%) > Cr (15.66%) > Ni (13.89%) > Pb (13.80%) > Cu (13.53%), respectively.

**Key words** : Chemical speciation, Sequential extraction, Heavy metals, Soils of Jeju Island, Plant bioavailability, Mobility factor

### 1. 서론

토양은 중금속 및 미량 금속 등을 포함하여 많은 해로운, 기본적인 그리고 생물학적인 구성요소의 집합체이다(Cottenie and Verloo, 1984). 이 중 중금속에 의한 토양오염은 과거 수십년동안 커다란 관심을 불러 일으켰다(Rodriguez, 2009; Shaheen et al., 2014). 토양 중 중금속은 모암자체로부터 파생된 중금속의

배경농도를 나타내는 자연적인 지구화학적 유입원과 광산활동, 폐기물, 화학비료, 오수슬러지 또는 대기오염물질의 강하 등의 인위적인 오염원 등 크게 2가지 유입원에 의해 분포하고 있다. 자연적인 유입원으로 화산회 토양은 Cu, Cr, Ni, Zn 등의 중금속 농도가 높은 것으로 알려져 있으며(Burt et al., 2003; Takeda et al., 2004; Doelsch et al., 2006), 제주도의 화산회 토양 내 Ni의 자연함유량이 높아 토양오염우려기준을

Received 13 June, 2017; Revised 7 July, 2017;

Accepted 13 July, 2017

\*Corresponding author: Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea  
Phone : +82-64-754-3444  
E-mail : sakyukam@jejunu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초과하는 사례가 나타났다고 보고되었다(Ministry of Environment, 2006).

토양 중 중금속 오염의 위해성은 일반적으로 총농도에 의해 평가하고 있으나 토양 중 구성요소와 중금속이 다양한 화학적 형태로 결합하고 있고, 화학적 결합 형태에 따라 생물학적 이용률, 잠재적 독성, 토양단면에서 이동성 등의 중금속 거동에 크게 영향을 미친다(Alloway, 1995). 중금속의 생물학적 이용률의 측면에서 보면 중금속의 다양한 화학적 형태는 다른 어떠한 요인보다도 중요하다(Nelson and Donkin, 1985). 토양단면에서 중금속과 토양의 결합력이 약하여 이동성이 크면 식물체로의 흡수가 증가되어 심각한 독성을 유발할 수 있으며, 반대로 토양 중의 중금속이 유기물 및 광물에 강하게 결합되어 있으면 토양수중으로 용출되지 않아 식물에 축적될 가능성은 낮아져 식물에 미치는 위해성은 감소될 것이다(Ratuzny et al., 2009; Singh and Kalamdhad, 2013). Alloway et al.(1988)은 영국에서 광산활동이 왕성한 Shipham 지역에서 토양 중에서 Cd의 농도는 수백  $\mu\text{g/g}$ 으로 높은 농도를 보였지만 인근지역의 식물에서는 각각 0.8  $\mu\text{g/g}$  이하로 매우 낮은 농도를 보였는데 이는 토양 중의 중금속이 유기물과 강하게 결합되어 있어 토양으로부터 중금속을 흡수하기 어렵기 때문이라고 보고하였다. 또한 상기에서 언급한 바와 같이 화산회 토양에서 Ni 등 일부 중금속은 자연적으로 유입된 것으로 이들 중금속이 쉽게 용출되어 식물중으로 유입된다면 심각한 문제를 초래하여 화산회 토양에서는 식물이 자랄 수 없을 것이다. 따라서 토양 중의 중금속 오염에 의한 평가는 중금속 농도와 함께 토양 중의 결합형태(화학적 형태)를 함께 검토하는 것이 필요하다.

토양 중의 중금속의 화학적 형태는 추출시약의 비선택성(non-selectivity), 용탈 후 재흡착 등을 포함한 문제점을 가지고 있지만 연속추출법(sequential extraction techniques)이 실제적으로 오염된 토양에서 정량적인 중금속의 화학적 형태를 평가하는데 이용되고 있으며(Ure and Davidson, 2002), 연속추출법도 많은 연구자에 의해 다양한 방법이 제시되고 있지만 보편적으로 Tessier et al.(1979)에 의해 제시된 5단계 연속추출법이 금속과 토양과의 화학적 형태를 파악하는데 적용되고 있다(Jung, 1994; Zimmerman and

Weindorf, 2010).

제주도 토양 중 중금속에 대한 체계적인 연구는 제주도에 분포하고 있는 63개통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양에 대해 중금속 전처리방법에 따른 중금속 농도 비교·검토, 분포하고 있는 중금속간의 상관성 및 중금속과 토양의 물리화학적 성질과의 상관성에 대해 검토하였다(Kim et al., 2015). 그러나 중금속의 생물학적 이용률 측면에서 중요한 토양 중 중금속의 화학적 형태에 대해서는 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 제주도에 분포하고 있는 63개 토양통 중 1% 이상으로 분포하고 있는 토양통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양을 채취하여 연속추출법을 통한 제주도 토양 중의 중금속의 화학적 형태를 검토하여 용탈가능성 및 식물에의 위해성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취 및 전처리

본 연구에서는 전보(Kim et al., 2015)에서 수행된 63개 토양통 중 1% 이상을 차지하는 26개 토양통을 채취하여 연구를 수행하였다. 제주도 토양통과 토지 이용도를 검토하여 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 토양을 대상으로 현장에서 확인 후 시료채취를 하였으며, 일부 토양통은 거의 모든 지역이 경작지 등으로 이용되고 있어 경작지내의 개간하지 않은 곳에서 시료채취를 하였다. 시료채취는 GPS(GARMIN, GPSmap 60CSx)를 이용하여 시료채취 지점을 확인하고, 이 지점을 중심으로 약 5 m 거리로 동서남북 각 방향에서 시료를 채취하여 총 5개의 부시료를 하나의 혼합시료로 하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 시료채취 지점을, Table 1은 시료채취지점의 토양통과 면적 그리고 토지이용도를 보여주고 있다.

채취한 시료는 폴리에틸렌봉지에 보관하여 실험실로 운반하여 전처리를 실시하였다. 실험실로 운반된 토양시료는 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘되게 헤쳐 놓고 풍건시킨 다음, 나무망치로 분쇄하여 눈금간격 0.15 mm의 표준체(100 mesh)로 체걸은 것을 분석용 시료로 하였다.

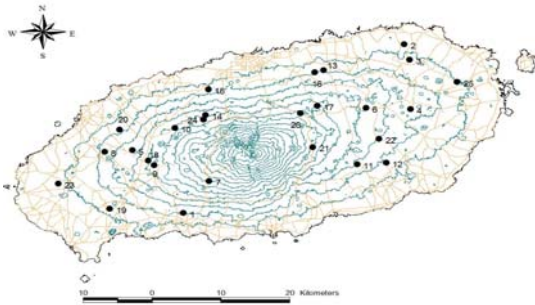


Fig. 1. Sampling sites used for chemical speciation of heavy metals in soils of Jeju Island.

2.2. 실험 방법

채취한 토양 중의 물리화학적 성질을 파악하기 위

해 토양 pH(H<sub>2</sub>O), 토양 pH(NaF), 토양 유기물함량 및 토양색을 분석하였으며, 토양 pH(H<sub>2</sub>O)는 토양:물 = 1:5법, 화산회토 여부를 확인하는 토양 pH(NaF)는 Calhoun et al.(1972)의 방법, 토양 유기물 함량은 Walkley & Black법(1934), 토양색은 Munsell color법에 따라 수행하였다.

토양 중 중금속 농도는 국내에서 중금속 오염물질로 지정되어 있는 Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn 등 6개 항목과 토양 중의 화학적 형태 검토를 위해 많이 연구되고 있는 Mn (Liu et al., 2016) 및 최근 제주도 토양으로부터 지하수내 산출 특성으로 연구되고 있는 V (Hyun et al., 2016a; 2016b) 등 8가지 항목에 대해서, 토양환경보전법에 적용하고 있는 원수 분해법을 적용하여

Table 1. Soil series, area and land use of each sampling site

Soil No	Soil series	Area		Land use
		(m <sup>2</sup> )	(%)	
1	Gueom	32,171,890	1.75	shrubby beside roads
2	Gujwa	136,421,125	7.42	grassland and shrubby
3	Gimyeong	51,312,125	2.79	pasture
4	Namweon	30,965,923	1.68	plantation beside pasture
5	Noro	63,739,666	3.47	forest
6	Nogsan	19,678,837	1.07	plantation
7	Nongo	20,168,297	1.10	shrubby
8	Mudeung	26,896,317	1.46	eulalia and grassland
9	Miag	48,921,050	2.66	plantation near oreum climbing way
10	Songdang	39,461,578	2.15	shrubby
11	Songag	23,351,162	1.27	forest
12	Sineom	18,687,715	1.02	forest
13	Ara	59,261,003	3.22	weedland
14	Ora	139,856,382	7.61	hybrid land of weed and shrubby
15	Yongheung	31,417,593	1.71	hybrid land of weed and shrubby
16	Ido	18,483,158	1.01	forest composed of pine trees
17	Jeogag	27,311,907	1.49	forest
18	Jeju	122,678,028	6.68	grassland
19	Jungmun	141,637,042	7.71	eulalia land
20	Jungeom	70,370,029	3.83	forest composed of pine trees
21	Tosan	24,787,583	1.35	forest
22	Pyeongdae	87,657,194	4.77	grassland and hybrid land
23	Haweon	27,679,410	1.51	natural glassland
24	Hanrim	19,673,313	1.07	shrubby
25	Haengweon	44,742,085	2.43	hybrid land of weed and shrubby
26	Heunag	116,497,990	6.34	forest

전처리하였고, 중금속 분석은 ICP-OES (Optima 5300DV, PE)를 사용하여 분석하였다.

토양 중 중금속은 토양의 조건이나 중금속의 성격에 따라 여러 가지 형태로 존재할 수 있다. 이러한 토양 중에 존재하는 중금속의 화학적 형태를 알기 위한 방법으로 Tessier et al.(1979)에 의해 제안된 5단계 연속추출법, 3단계 연속추출법인 European Community Bureau of Reference (BCR) 변법(Rauret et al., 1999) 등을 포함하여 다양한 연속추출법이 제시되고 있으나 본 연구에서는 다양한 연속추출법 중 보편적으로 사용되고 있는 Tessier et al.(1979)이 제안한 방법 중에서 중금속 분석에 대해서만 제안된 원자흡광광도법(AAS) 대신 ICP-OES로 분석하였다. 즉, 토양 중 중금속의 화학적 형태는 Fig. 2와 같이 교환성 형태(Exchangeable fraction), 탄산염 형태(Bound to carbonate fraction), 환원성 형태(Bound to Fe-Mn oxide fraction), 산화성 형태(Bound to organic and sulfides fraction) 및 잔류성 형태(Residual

fraction) 등 5단계로 연속추출하였으며, 이를 세부적으로 추출과정을 살펴 보면 다음과 같다. ① 교환성 형태 : 건조된 토양시료 1 g에 pH 7로 조절된 0.5 M  $MgCl_2$  8 mL를 넣고 10분간 교반하였다. ② 탄산염 형태 : ①단계 후 남은 토양시료에 pH 5로 조절된 1 M NaOAc 8 mL를 넣고 5시간동안 교반하였다. ③ 환원성 형태 : ②단계 후 남은 토양시료에 HOAc 25%가 들어있는 0.04 M  $NH_2OH \cdot HCl$  20 mL를 넣고 heating block에서 96°C로 매 시간마다 흔들어 주면서 6시간 동안 가열하였다. ④ 산화성 형태 : ③단계에서 남은 토양시료에 0.02 M  $HNO_3$  3 mL와 pH 2로 조절된 30%  $H_2O_2$  5 mL를 넣고 heating block에서 85°C로 2시간 가열, 냉각 후 30%  $H_2O_2$  (pH=2) 3 mL를 더 넣고 heating block에서 85°C로 3시간 가열, 냉각 후 20%  $HNO_3$ 가 들어있는 3.2 M  $NH_4OAc$  5 mL를 넣고 증류수를 이용해 최종 부피 20 mL로 맞추고 30분간 교반하였다. ⑤ 잔류성 형태 : ④단계에서 남은 토양시료에  $HNO_3$  4 mL,  $HClO_4$  2 mL, HF 15 mL를 넣고

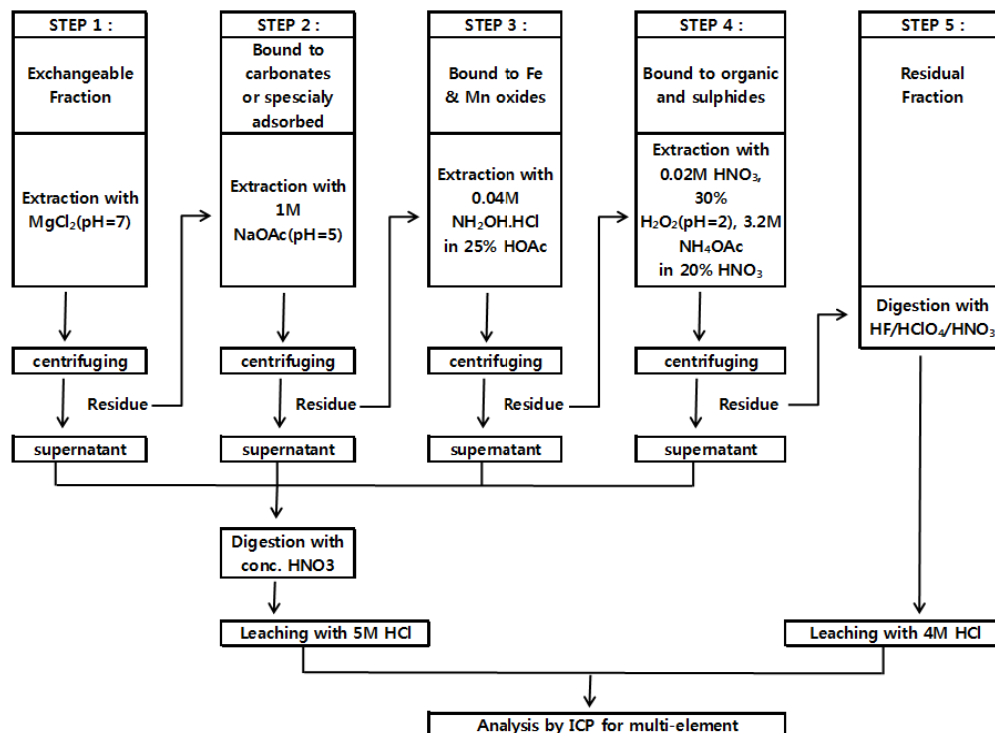


Fig. 2. Sequential extraction schemes of heavy metals proposed by Tessier et al.(1979) used in this study.

heating block에서 90℃에서 9시간, 140℃에서 3시간, 190℃에서 10시간 가열하여 완전 건조시키고 냉각 후 4 M HCl 4 mL를 넣고 70℃로 1시간동안 중금속을 용출시키고 0.3 M HCl으로 최종부피가 25 mL가 되도록 채웠다.

각 추출과정 후에 20분 동안 2,000 rpm으로 원심분리하여 용액과 시료를 분리하였고, 분리된 상징액에 HNO<sub>3</sub> 1 mL를 넣고 heating block에서 120℃로 4시간 가열 후 150℃에서 완전 증발시키고, 냉각시킨 후 5 M HCl 2 mL를 넣고 70℃로 가열시켜 중금속을 용출한 후 증류수 8 mL를 넣어 polystyrene tube로 옮겨 중금속 농도를 측정하였다. 연속추출법은 각 단계마다 추출을 끝낸 시료를 분리시킬 때 또는 세척한 후 부유용액을 버릴 때 토양시료가 변할 수 있으므로 각 시료를 3회 반복 분석하여 그 결과가 2% 이내로 차이가 없음을 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 채취 토양의 물리화학적 특성

본 연구에 사용된 토양의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. 전체토양 및 아래의 pH(NaF)로 분류된 화산회토 및 비화산회토의 pH(H<sub>2</sub>O)의 범위(평균)은 각각 4.7~6.0(5.2), 4.7~5.8(5.2), 4.8~6.0(5.3)으로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 토양측정망 및 실태조사 결과값인 6.6(Ministry of Environment, 2005)보다 상대적으로 낮은 값을 보였다.

본 연구에 사용된 토양 중 화산회토/비화산회토의 분류 방법으로 화산회토의 경우 NaF 용액을 첨가하면 활성 Al에 결합하고 있는 수산기(OH)와 F와의 교환반응이 일어나 높은 pH를 나타내는 allophane test 반응을 이용하여 미국 농무성 Soil Taxonomy Andepts의 중요한 기준(pH(NaF)>9.4)으로 되어 있다 (Calhoun et al., 1972). 본 연구에 사용된 전체 토양의 pH(NaF)는 7.7~11.6 범위(평균 10.5)에 있으며, pH(NaF)>9.4를 화산회토의 분류기준 적용하면 채취 토양 중 화산회토는 20개(9.8~11.6, 평균 11.2), 비화산회토는 6개(7.7~8.9, 평균 8.2)로 분류되었다.

토양 중 유기물 함량은 토양의 물리화학적 성질에 가장 크게 영향을 미치는 요인의 하나이다. 유기물 함

량이 많을수록 중금속과의 결합력이 증가하여 중금속이 흡착량이 많아지며, 따라서 중금속의 농도도 높게 나타난다. 본 연구에서 사용된 전체 토양의 유기물 함량은 3.2~17.3%(평균 10.0%), pH(NaF)로 분류한 화산회토 및 비화산회토의 유기물 함량은 각각 4.8~17.3%(평균 11.8%), 3.2~4.8%(평균 3.9%)로 비화산회토의 경우에는 비슷한 값을 보였으나 화산회토의 경우에는 비교적 큰 차이를 보였으며, 화산회토의 평균농도는 비화산회토에 비해 약 3배 높은 농도를 보임을 알 수 있다. 또한 육지부 일반토양의 유기물이 2%를 약간 상회하는 것과 비교하면 매우 높은 수준임을 알 수 있다.

토양의 색은 모암, 유기물의 함량, 함수율 등에 따라 다양하게 나타나며 'Munsell Color Chart'를 이용하여 토양색을 측정한 결과 채취된 토양의 토색은 흑색 17개, 농암회색 3개, 암갈색 4개, 농암회갈색 1개, 갈색 1개를 나타내었으며, 대체적으로 유기물 함량이 높은 토양일수록 흑색, 농암회색을 띠었다.

#### 3.2. 토양 중 중금속의 화학적 형태

토양과 퇴적물에 존재하는 중금속의 화학적 형태는 광물표면에 흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물 및 황화광물 등과 공동 침전, 퇴적물 중 유기물과 결합, 기타 규산염광물의 결정구조내에 존재하는 것이 일반적이다. 연속추출법은 토양의 여러 구성광물과 수반되는 중금속의 상태적인 결합체기와 물리화학적 환경의 변화에 따라 발생할 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보와 산화/환원 환경의 변화 시 발생할 수 있는 중금속원소의 상대적인 이동도에 관한 정보를 제공한다(Tessier et al., 1979).

토양 및 퇴적물 중의 중금속의 화학적 형태를 알기 위한 방법으로 다양한 방법이 제시되고 있으나 보편적으로 Tessier et al.(1979)이 제시한 교환성 형태(Exchangeable fraction, F I), 탄산염 형태(Bound to carbonate or specially adsorbed fraction, F II), 환원성 형태(Bound to Fe and Mn oxides fraction, F III), 산화성 형태(Bound to organic and sulfide fraction, F IV), 잔류성 형태(Residual fraction, F V)의 5단계 연속추출법이 사용되고 있다. 교환성 형태(F I)은 비교적 약한 정전기적 인력에 의해 토양 또는 퇴적물의

**Table 2.** Physicochemical properties of natural soils used in this study

Soil No	Soil series	pH		Organic matter (%)	Soil color (Munsell color)	
		H <sub>2</sub> O	NaF			
1	Gueom <sup>2</sup>	5.1	10.5	4.8	black	10 YR 2/1
2	Gujwa <sup>2</sup>	5.3	11.6	5.3	black	10 YR 2/1
3	Gimyeong <sup>2</sup>	5.6	11.2	6.4	very dark gray	10 YR 3/2
4	Namweon <sup>2</sup>	4.9	11.5	12.8	black	10 YR 2/1
5	Noro <sup>2</sup>	4.7	10.9	11.5	black	5 YR 2.5/1
6	Nogsan <sup>2</sup>	5.7	11.5	6.4	black	5 YR 2.5/1
7	Nongo <sup>2</sup>	4.8	11.3	4.8	black	10 YR 2/1
8	Mudeung <sup>1</sup>	6.0	8.0	3.2	dark brown	7.5 YR 3/2
9	Miag <sup>2</sup>	5.6	11.2	16.1	black	10 YR 2/1
10	Songdang <sup>2</sup>	5.4	11.6	12.3	black	10 YR 2/1
11	Songag <sup>2</sup>	4.9	11.5	16.8	black	10 YR 2/1
12	Sineom <sup>2</sup>	4.9	11.3	17.3	black	10 YR 2/1
13	Ara <sup>2</sup>	5.7	11.3	16.8	black	10 YR 2/1
14	Ora <sup>1</sup>	5.7	7.9	4.1	brown	10 YR 4/3
15	Yongheung <sup>1</sup>	4.8	7.7	3.4	very dark grayish brown	10 YR 3/2
16	Ido <sup>2</sup>	4.8	9.8	9.9	very dark gray	10 YR 3/1
17	Jeogag <sup>2</sup>	5.5	11.4	11.0	very dark gray	10 YR 3/1
18	Jeju <sup>2</sup>	5.2	11.6	13.2	black	10 YR 2/1
19	Jungmun <sup>1</sup>	5.1	7.9	3.5	dark brown	7.5 YR 3/2
20	Jungeom <sup>1</sup>	4.8	8.5	4.8	dark brown	7.5 YR 3/2
21	Tosan <sup>2</sup>	5.8	11.0	15.8	black	10 YR 2/1
22	Pyeongdae <sup>2</sup>	4.8	11.3	14.0	black	10 YR 2/1
23	Haweon <sup>1</sup>	5.1	8.9	4.1	dark brown	7.5 YR 3/2
24	Hanrim <sup>2</sup>	5.2	11.4	15.5	black	10 YR 2/1
25	Haengweon <sup>2</sup>	5.3	11.5	12.5	black	10 YR 2/1
26	Heunag <sup>2</sup>	5.2	10.7	12.5	black	10 YR 2/1
Total soil	Range (average)	4.7~6.0 (5.2)	7.7~11.6 (10.5)	3.2~17.3 (10.0)	-	-
Volcanic soil	Range (average)	4.7~5.8 (5.2)	9.8~11.6 (11.2)	4.8~17.3 (11.8)	-	-
non-volcanic soil	Range (average)	4.8~6.0 (5.3)	7.7~8.9 (8.2)	3.2~4.8 (3.9)	-	-

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

표면에서 유지되는 것으로 흡·탈착 반응 또는 낮은 pH에서 쉽게 환경중으로 방출되며(Narwal et al., 1999), 탄산염 형태(F II)도 교환성 형태와 마찬가지로 약하게 결합되어 있는 부분으로 pH와 같은 환경변화에 매우 민감하여 일반적으로 pH가 5 부근으로 되면 이 형태에 결합되어 있는 중금속은 쉽게 용출된다고 알려져 있다(Gleyzes et al., 2002). 환원성 형태(F III)의 산화물에 의한 결합은 광물 표면에서의 도포 또

는 미세한 분리된 입자로서 존재하고, 이것은 침전, 흡착, 황산 착체형성 및 이온교환의 복합적인 작용에 의해 일어날 수 있으며(Hall and Pelchat, 1999), 여기에 결합된 중금속은 특히 무산소(환원) 조건에 민감한 것으로 알려져 있다. 산화성 형태(FIV)에 결합된 중금속은 토양중에 더 오랜기간 동안 잔류할 수 있으며, 이 과정동안 유기물의 분해는 이 성분에 결합되어 있는 미량 중금속의 용출을 초래한다(Kennedy et al.,

**Table 3.** Concentrations and fractions of heavy metals in soils used in this study by 5 step sequential extraction

Heavy metals	F I		F II		F III		F IV		F V		Total (mg/kg)	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%		
Cd	Min.	0.00	0.00	0.01	2.52	0.01	1.64	0.00	0.00	0.16	51.47	0.21
	Max.	0.06	14.31	0.09	16.00	0.11	17.65	0.15	22.88	0.69	89.04	0.81
	Mean	0.03	5.29	0.03	6.74	0.03	6.35	0.05	9.76	0.36	71.87	0.51
Cr	Min.	0.06	0.05	0.40	0.37	0.56	1.50	4.20	10.19	9.99	35.52	19.41
	Max.	9.48	10.02	53.52	46.82	28.00	14.93	79.60	50.80	82.21	73.33	187.57
	Mean	0.69	0.79	7.96	9.07	6.24	6.03	33.02	33.67	47.19	50.45	95.11
Cu	Min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.18	2.95	17.59	5.15	23.43	13.00
	Max.	1.33	3.11	4.22	23.58	2.95	10.25	30.85	64.31	34.04	62.98	54.81
	Mean	0.16	0.54	3.10	12.18	0.68	2.13	13.30	44.78	11.88	40.36	29.13
Mn	Min.	5.58	0.71	1.39	0.19	76.06	22.70	26.88	3.38	66.57	5.51	335.09
	Max.	52.33	6.26	27.94	3.34	1,559.96	86.00	355.46	35.51	455.21	66.07	2,022.77
	Mean	16.43	2.29	7.42	1.00	441.59	54.97	147.31	19.73	149.82	22.01	762.57
Ni	Min.	0.02	0.08	0.08	0.18	1.01	2.21	4.33	11.38	7.89	26.27	18.35
	Max.	3.11	6.07	4.16	9.12	22.48	30.01	41.51	64.25	43.99	79.79	89.63
	Mean	0.31	0.72	0.90	2.22	5.19	10.46	17.74	37.52	21.94	49.07	46.09
Pb	Min.	0.00	0.00	0.15	0.70	0.07	0.34	0.64	2.93	5.43	26.60	10.39
	Max.	2.31	10.53	4.66	23.78	3.82	20.18	16.27	67.88	18.40	76.12	28.50
	Mean	0.22	1.09	1.60	8.20	0.86	4.40	5.84	29.90	10.91	56.41	19.42
V	Min.	3.38	2.26	61.52	44.86	0.03	0.03	2.03	1.62	29.13	28.71	99.02
	Max.	6.56	5.38	85.21	63.26	12.70	8.55	11.00	8.45	83.60	44.01	189.96
	Mean	4.04	3.34	66.29	54.48	3.15	2.46	4.68	3.86	44.42	35.87	122.58
Zn	Min.	0.56	2.88	0.80	0.99	1.18	7.46	1.60	3.45	5.57	30.00	12.65
	Max.	8.47	14.48	17.59	25.71	27.49	33.36	39.84	46.75	47.71	66.77	106.85
	Mean	3.99	7.94	2.53	4.63	9.95	17.42	9.32	18.15	26.44	51.87	52.22

1997). 그러나 이 조건에서는 안정한 고분자 휴믹물질과 관련되므로 매우 느린 속도로 미량의 중금속을 용출시키며 용출되는 중금속은 생물학적으로 이용되지 않는다고 보고하였다(Filgueiras et al., 2002). 잔류성 형태(FV)는 생물권으로 유입되는 중금속 또는 독성 금속의 장기간의 잠재 위험성을 평가하는데 유용한 도구로서 작용하고 있다. 염산과 질산같은 강산 또는 실리카 매질을 용해시키지 않은 왕수 하에서 분해는 토양 또는 퇴적물에서 잔류성 형태에 결합되어 있는 난분해성의 금속을 분리하는데 사용되고, 잔류성 형태는 환경조건의 변화로 잠재적으로 이동할 수 있는 최대 원소양의 척도이다. 토양 중금속의 다양한 화학적 형태에서 교환성 형태 및 탄산염 형태와 같이 생물학적 이용가능성이 높은 중금속은 커다란 환경위해성

을 나타내나 토양유기물(FIV) 및 광물(FV)에 강하게 결합된 중금속은 토양수에 용출되어 식물에 축적될 위험성은 매우 낮은 것으로 알려져 있다(Rodriguez et al., 2009; Singh and Kalamdhad, 2013).

본 연구에서 토양통의 면적 비율이 1% 이상인 26개 토양통의 토양에 대해 Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn 등 8개 중금속을 대상으로 2.2의 실험방법에 따라 5단계로 추출하였으며, 그 결과를 Table 3 및 Fig. 3에 나타내었다.

Cd는 잔류성 형태(FV)가 전체 함량의 평균 71.87(51.47~89.04)%로 대부분을 차지하고 있었으며, 다음으로는 산화성 형태(FIV) 평균 9.76(0.00~22.88)% > 탄산염 형태(FII) 평균 6.74(2.52~16.00)% > 환원성 형태(FIII) 평균 6.35(1.64~17.65)% > 교환성

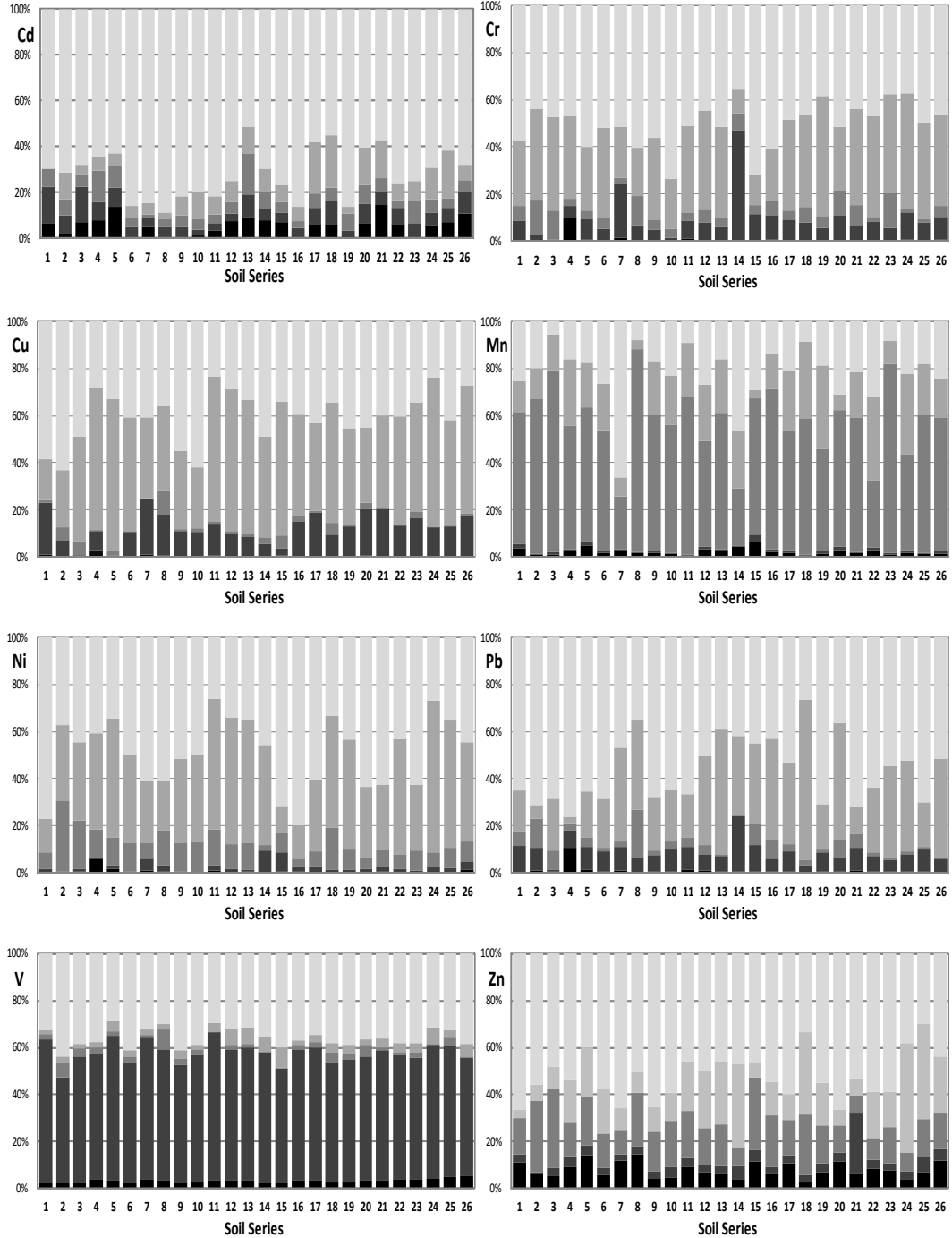


Fig. 3. Heavy metal fractions in soils used in this study by 5 step sequential extraction (■, F I: exchangeable; ■, F II: bound to carbonate or specially adsorbed fraction; ■, F III: bound to Fe and Mn oxides fraction; ■, F IV: bound to organic and sulfide; ■, F V: residual).



형태(F I) 평균 5.29(0.00~14.31)% 순으로 나타났다. Cr은 잔류성 형태(F V) (평균 50.45(35.52~73.33)%) 및 산화성 형태(F IV) (평균 33.67(10.19~50.80)%)가 평균 약 84%로 대부분을 차지하였으며, 다음으로 탄산염 형태(F II) 평균 9.07(0.37~46.82)% > 환원성 형태(F III) 평균 6.03(1.50~14.93)% > 교환성 형태(F I) 평균 0.79(0.05~10.02)% 순으로 나타났다.

Cu는 산화성 형태(F IV)가 평균 44.78(17.59~64.31)%로 가장 높게 나타나고 있으며, 다음으로는 잔류성 형태(F V)가 40.36(23.43~62.98)%으로 이들 2가지 형태가 평균 약 85%로 대부분을 차지하고 있으며, 다음으로 탄산염 형태(F II) 평균 12.18%, 환원성 형태(F III), 교환성 형태(F I)는 매우 낮게 조사되었다.

Mn은 다른 중금속과 달리 환원성 형태(F III)가 54.97(22.70~86.00)%로 존재하고 있으며, 이외에는 잔류성 형태(F V) 및 산화성 형태(F IV)가 각각 20% 정도로 존재하고 있다. 특히, 교환성 형태(F I), 탄산염 형태(F II)가 매우 낮고, 환원성 형태(F III)가 높아 토양 내 공극이 혐기성 조건이 되면 산화환원 환경과 밀접한 관계를 가지고 있는 환원성 형태가 토양 생태계로 이동할 가능성이 매우 높아진다(Tessier et al., 1979). 특히, 토양 중의 Mn의 농도가 높은 점을 고려하면 이동 가능성도 상대적으로 높아 지하수 등에 높은 농도를 나타낼 가능성이 많다.

Ni는 잔류성 형태(F V) 평균 49.07(26.27~79.79)% > 산화성 형태(F IV) 평균 37.52(11.38~64.25)% > 환원성 형태(F III) 평균 10.46(2.21~30.01)% > 탄산염 형태(F II) > 교환성 형태(F I)가 순으로 나타났으며, Cd, Cr 및 Cu와 마찬가지로 잔류성 형태(F V) 및 산화성 형태(F IV)가 평균 약 87%로 대부분을 차지하고 있었다.

Pb는 잔류성 형태(F V) 평균 56.41(26.60~76.12)% > 산화성 형태(F IV) 평균 29.90(2.93~67.88)% > 탄산염 형태(F II) 평균 8.20(0.70~23.78)% > 환원성 형태(F III) > 교환성 형태(F I)가 순으로 나타났으며, Cd, Cr, Cu 및 Ni과 마찬가지로 잔류성 형태(F V) 및 산화성 형태(F IV)가 평균 약 86%로 대부분을 차지하고 있었다.

V은 탄산염 형태(F II)가 평균 54.48(44.86~

63.26)%로 대부분 존재하고 있으며, 이외에는 잔류성 형태(F V)가 평균 35.87(28.71~44.01)%로 존재하고 있다. 나머지 산화성 형태(F IV), 교환성 형태(F I) 및 환원성 형태(F III)는 5% 이하로 매우 낮게 조사되었다. 따라서 V은 토양 표면 및 토양내 공극수가 조건변화에 의해 pH가 낮아지거나 혐기성 상황이 되면 탄산염 형태(F II)가 이동하여 토양 생태계에 영향을 줄 것으로 예측된다(Tessier et al., 1979).

Zn은 잔류성 형태(F V)가 평균 51.87(30.00~66.77)%으로 대부분 이 형태로 존재하고 있었으며, 다음으로 산화성 형태(F IV) 평균 18.15(3.45~46.75)% > 환원성 형태(F III) 평균 17.42(7.46~33.36)% > 교환성 형태(F I) 평균 7.94(2.88~14.48)% > 탄산염 형태(F II) 평균 4.63(0.99~25.71)%가 순으로 나타났다.

상기 결과로부터 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb 등은 토양 및 퇴적물로부터 중금속의 용출을 어렵게 하는 산화성 형태(F IV) 및 잔류성 형태(F V)가 80% 이상으로 일반적인 자연 상태에서는 쉽게 용출되지 않아 식물에 대한 농축이나 지하수로의 유입이 어려우며, Zn은 산화성 형태(F IV) 및 잔류성 형태(F V)가 70% 정도이며, Mn은 환원성 형태(F III)가 54.97%로 환원 환경하에서는 용출이 용이할 것이며, V은 탄산염 형태(F II)가 평균 54.48%로 환경중으로 쉽게 용출되어 식물 또는 지하수로의 유입이 용이할 것으로 사료된다.

### 3.3. 토양 중 중금속의 생물학적 이용률 및 이동성 평가

토양 중 중금속이 미치는 잠재적인 위해도를 결정하기 위해서는 토양 내 존재하는 중금속의 생물학적 이용률 및 이동 가능성에 대한 평가가 수반되어야 하며, 이는 토양 중 연속추출법에 의한 중금속의 화학적 형태로 평가할 수 있다(Jeong et al., 2011).

토양에서 식물로의 중금속의 생물학적 이용률을 예측하는 연구를 수행한 결과, 5단계의 연속추출법에서 교환성 형태(F I), 탄산염 형태(F II)에 해당되는 농도가 생물학적 이용성을 가지며, 환원성 형태(F III), 산화성 형태(F IV) 및 잔류성 형태(F V)는 식물로의 전이가 거의 되지 않는다고 보고하였다(Li et al., 2007; Zheljzakov et al., 2008; Hong et al., 2009). 따라서 토양 중 중금속의 식물로의 생물학적 이용률(Plant Bioavailability, PB)은 식(1)과 같이 표현할 수 있다

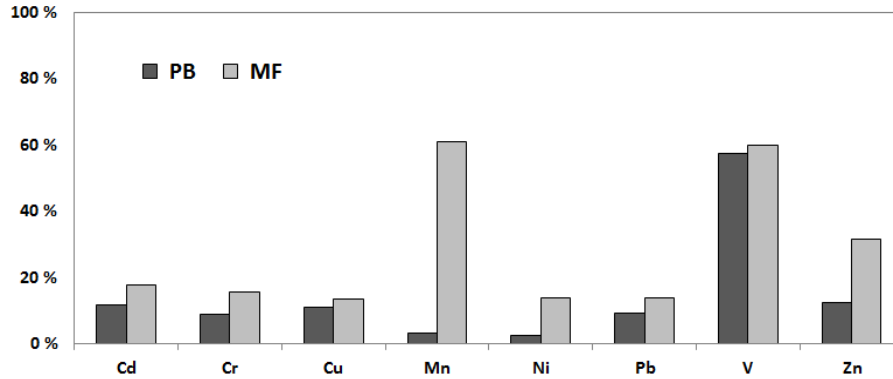


Fig. 4. Average Plant Bioavailability (PB) and Mobility Factor (MF) in soils used in this study.

(Jeong et al., 2011).

또한 환원성 형태(FIII)는 교환성 형태(FI)와 탄산염 형태(FII)에 비하여 이동 가능성은 상대적으로 매우 작지만, 환원조건에서는 쉽게 용출될 수 있는 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2005). 토양 중 중금속의 이동성은 5가지의 화학적 형태 중 교환성 형태(FI), 탄산염 형태(FII) 및 환원성 형태(FIII)의 비율로서, 이동성 계수(Mobility Factor, MF)로 표현되며(Bülent, 2016; 식(2)), 높은 이동성 계수는 토양 중 중금속의 상대적으로 불안정성 및 생물학적 이용 가능성이 높은 것으로 해석될 수 있다(Soon et al., 1990). 특히, 제주는 농업용수 뿐만 아니라 먹는물 대부분을 지하수에 의존하고 있으므로 토양 중 중금속의 식물로의 생물학적 이용률과 더불어 이동성 평가를 통해 지하수로의 이동가능성을 예측하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

#### Plant Bioavailability (PB)

$$= \frac{(F_I + F_{II})}{(F_I + F_{II} + F_{III} + F_{IV} + F_V)} \times 100 \quad (1)$$

#### Mobility Factor (MF)

$$= \frac{(F_I + F_{II} + F_{III})}{(F_I + F_{II} + F_{III} + F_{IV} + F_V)} \times 100 \quad (2)$$

토양 중 8가지의 중금속에 대한 생물학적 이용률(PB) 및 이동성 계수(MF)의 평균값을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PB는 V이 57.37%

로 가장 높은 비율로 나타났으며, 다음으로 Zn 12.49% > Cd 11.76% > Cu 11.19% > Pb 9.37% > Cr 9.09% > Mn 3.13% > Ni 2.63% 순으로 조사되었다. 따라서 제주도의 화산지역이라는 지역적 특성으로 높은 농도로 분포하고 있는 Ni은 식물로의 생물학적 이용률이 매우 낮은 것으로 나타나 Ni로 인한 식물에의 위해성은 낮은 것으로 판단된다. 그리고 MF는 Mn이 61.04%, V이 59.94%로 매우 높은 이동성을 보였으며, 다음으로 Zn 31.54% > Cd 17.65% > Cr 15.66% > Ni 13.89% > Pb 13.80% > Cu 13.53% 순으로 나타났다. V은 탄산염 형태(FII)가 높은 반면, Mn은 환원성 형태(FIII)가 높아 이러한 결과를 보였다. 또한 이러한 결과는 Bülent(2016)가 수행한 온실지역의 토양오염에 미치는 중금속의 이동성 평가에서의 연구결과와 유사함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

제주도에 분포하고 있는 63개 토양통 중 1% 이상으로 분포하고 있는 26개 토양통에 대해 자연적인 지구화학적 유입원으로 사료되는 비경작지 토양을 채취하여 이들 토양의 물리화학적 성질을 살펴 보았고, Tessier et al.(1979)에 의해 제시된 5단계 연속추출법을 통한 제주도 토양 중 8가지 중금속(Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn)의 화학적 형태 및 이를 통한 중금속의 식물로의 생물학적 이용률과 이동성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

채취된 토양의 물리화학적 특성은 pH(H<sub>2</sub>O)는 4.7~6.0의 범위로 평균 5.2을 보였으며, pH(NaF)는 7.7~11.6 범위(평균 10.5)에 있으며, pH(NaF)>9.4를 화산회토의 분류기준 적용하면 채취토양 중 화산회토는 20개, 비화산회토는 6개로 분류되었다. 유기물 함량은 전체 토양에서 3.2~17.3%(평균 10.0%), pH(NaF)로 분류한 화산회토 및 비화산회토의 유기물 함량은 각각 4.8~17.3%(평균 11.8%), 3.2~4.8%(평균 3.9%)이었다. 토색은 'Munsell Color Chart'를 이용하여 분석한 결과 흑색 17개, 농암회색 3개, 암갈색 4개, 농암회갈색 1개, 갈색 1개로 나타났다.

중금속의 화학적 형태를 교환성 형태, 탄산염 형태, 환원성 형태, 산화성 형태, 잔류성 형태 등의 평균 비율로 평가한 주형태는 Cd는 잔류성 형태(약 72%), Cr, Cu, Ni 및 Pb는 잔류성 형태 및 산화성 형태(80% 이상), Mn은 환원성 형태(약 55%), V은 탄산염 형태(약 55%), Zn은 잔류성 형태(약 52%) 이었다.

중금속의 식물로의 생물학적 이용률(PB)는 V 57.37% > Zn 12.49% > Cd 11.76% > Cu 11.19% > Pb 9.37% > Cr 9.09% > Mn 3.13% > Ni 2.63% 순으로 V이 가장 높은 비율을 보였으며, 이동성 지수(MF)는 Mn 61.04% > V 59.94% > Zn 31.54% > Cd 17.65% > Cr 15.66% > Ni 13.89% > Pb 13.80% > Cu 13.53% 순으로, Mn과 V은 환경중으로 이동성이 높은 것으로 나타났다.

### 감사의 글

이 논문은 2016학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

- Alloway, B. J., 1990, Heavy metals in soils, Blackie and Son, Glasgow.
- Alloway, B. J., 1995, The origin of heavy metals in soils, in: Alloway, B. J. (ed.), Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, London, UK, 38-57.
- Alloway, B. J., Thornton, I., Smart, G. A., Sherlock, J. C., Quinn, M. J., 1988, Metal availability, special issue (the Shipham report): An Investigation into cadmium contamination and its implications for human health, *Sci. Total Environ.*, 75, 41-69.
- Büilent, T., 2016, Heavy metal mobility and bioavailability on soil pollution and environmental risks in greenhouse areas, *Int. J. Adv. Agric. Environ. Eng.*, 3, 208-213.
- Burt, R., Wilson, M. A., Mays, M. D., Lee, C. W., 2003, Major and trace elements of selected pedons in the USA, *J. Environ. Qual.*, 32, 2109-2121.
- Calhoun, F. G., Carlisle, V. W., Luna, C., 1972, Properties and genesis of selected Columbian Andosols, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 480-485.
- Cottenie, A., Verloo, M., 1984, Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 317, 389-393.
- Doelsch, E., Macary, H. S., de Kerchove, V. V., 2006, Sources of very high metal content in soils of volcanic island (La Reunion), *J. Geochem. Explor.*, 88, 194-197.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002, Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *J. Environ. Monit.*, 4, 823-857.
- Gleyzes, C., Tellier, S. M., Astruc, M., 2002, Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A Review of sequential extraction procedure, *Trend Anal. Chem.*, 21, 451-467.
- Hall, G. E. M., Pelchat, P., 1999, Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of element forms in soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 112, 41-53.
- Hong, C. O., Gutierrez, J., Yun, S. W., Lee, Y. B., Yu, C., 2009, Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, 190-200.
- Hyun, I. K., Yang, C. S., Yun, S. T., Kim, H., Lee, M. G., Kam, S. K., 2016a, Characteristics of vanadium leaching from basaltic soils of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci. Int.*, 25, 1541-1554.
- Hyun, I. K., Yun, S. T., Kim, H., Kam, S. K., 2016b, Occurrence of vanadium in groundwater of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci. Int.*, 25, 1563-1573.
- Jeong, S. K., An, J. S., Kim, Y. J., Kim, G. H., Choi, S. I., Nam, K. P., 2011, Study on heavy metal contamination

- characteristics and bioavailability for soils in the Janghang smelter area, *J. Soil & Groundwater Environ.*, 16, 42-50.
- Jung, M. C., 1994, Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study, *Ecol. Environ. Geol.*, 27, 469-477.
- Kennedy, H., Sanchez, A. L., Oughton, D. H., Rowland, A. P., 1997, Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake, *Analyst*, 122, 89-100.
- Kim, S. R., Hyun, S. S., Song, S. T., Lee, M. G., Kam, S. K., 2015, Concentration of heavy metals in natural soils of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(2), 175-188.
- Lee, B. K., Koh, I. H., Kim, H. A., 2005, The partitioning characteristics of heavy metals in soil of Ulsan by sequential extraction procedures, *Korean Soc. Environ. Eng. Res.*, 27, 25-35.
- Li, J. X., Yang, X. E., He, Z. L., Jilani, G., Sun, C. Y., Chen, S. M., 2007, Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants, *Geoderma*, 141, 174-180.
- Liu, G., Wang, J., Zhang, E., Hou, J., Liu, X., 2016, Heavy metal speciation and risk assessment in dry land and paddy soils near mining areas at Southern China, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 8709-8720.
- Ministry of Environment, 2005, Soil measuring network and results of research on the actual condition in 2004.
- Ministry of Environment, 2006, Results of detailed research for the areas exceeding soil contamination warning standards in 2005.
- Narwal, R. P., Singh, B. R., Salbu, B., 1999, Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions, *Communications in Soil Sci. Plant Anal.*, 30, 1209-1230.
- Nelson, A., Donkin, P., 1985, Processes of bioaccumulation: The importance of chemical speciation, *Mar. Pollut. Bull.*, 16, 164-169.
- Ratuzny, T., Gong, Z., Wilke, B. M., 2009, Total concentrations and speciation of heavy metals in soils of Shenyang Zhangshi Irrigation Area, China, *Environ. Monitor. Assess.*, 156, 171-180.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the centrifugation of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monitor.*, 1, 57-61.
- Rodriguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., Rincon, J., 2009, Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain, *J. Environ. Manage.*, 90, 1106-1116.
- Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Rupp, H., Meissner, R., 2014, Temporal dynamics of pore water concentrations of Cd, Co, Cu, Ni, and Zn and their controlling factors in a contaminated floodplain soil assessed by undisturbed groundwater lysimeters, *Environ. Pollut.*, 191, 223-231.
- Singh, J., Kalamdhad, A. S., 2013, Chemical speciation of heavy metals in compost and compost amended soil-A Review, *Int. J. Environ. Eng. Res.*, 2, 27-37.
- Soon, Y. K., Abboud, S., 1990, Trace elements in agricultural soils of North-western Alberta, *Can. J. Soil Sci.*, 70, 277-288.
- Takeda, A., Kimura, K., Yamasaki, S., 2004, Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference in soil group and agriculture use, *Geoderma*, 119, 291-307.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Ure, A. M., Davidson, C. M., 2002, Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction, in: Ure, A. M., Davidson, C. M. (eds.), *Chemical Speciation in the Environment*, Blackwell, Oxford, 265-300.
- Walkley, A., Black, I. A., 1934, An Examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, 37, 29-38.
- Zheljazkov, A., Jeliakova, E. A., Kovacheva, N., Dzhurmanski, A., 2008, Metal uptake by medicinal plant species grown in soils contaminated by a smelter, *Environ. Exp. Bot.*, 64, 207-216.
- Zimmerman, A. J., Weindorf, D. C., 2010, Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A Review of procedures, *Int. J. Anal. Chem.*, 2010, 1-7.