

박사학위논문

제주도 화산회토양의 니켈

자연함유량과 생물유효도



제주대학교 대학원

농화학과

임 한 철

2008년 12월

제주도 화산회토양의 니켈 자연함유량과 생물유효도

지도교수 현 해 남

임 한 철

이 논문을 농학박사학위 논문으로 제출함

2008년 12월

임한철의 농학박사학위 논문으로 인준함

심사위원장	김 계 훈	(인)
위 원	양 재 의	(인)
위 원	권 해 남	(인)
위 원	고 분 환	(인)
위 원	오 상 실	(인)

제주대학교 대학원

2008년 12월

Pedo-geochemical Natural Abundance of Nickel and
Bioavailability in Volcanic Ash Soils in Jeju Island

Han-Cheol Lim

(Supervised by Professor Hae-Nam Hyun)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF AGRICULTURE

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

December, 2008

목 차

목 차	i
SUMMARY	iv
I. 서 론	1
II. 연구사	3
Chapter I. 제주도 화산회토양에서 니켈의 자연함유량 특성	5
1. 서 론	5
2. 재료 및 방법	6
1) 시료채취	6
2) 시료조제 및 분석	11
3) 토양 Ni, Cu 및 Zn 분석방법	11
3. 결과 및 고찰	11
1) 토양색별 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교	12
2) 토양목별 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교	15
3) 토양채취지점 모암(자갈)의 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교	18
4) 모암(자갈)과 토양의 Ni, Cu 및 Zn 함량 관계	19
5) 토지이용에 따른 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교	20
4. 요약	23
5. 인용문헌	24

Chapter II. 제주화산회토의 니켈함량에 기여하는 주요인 분석	27
1. 서 론	27
2. 재료 및 방법	28
1) 분석시료	28
2) 시료조제 및 분석	28
3) 토양 Ni, Cu 및 Zn 분석방법	29
4) 주성분 분석	29
3. 결과 및 고찰	29
1) 토양특성 간 상관분석	29
2) 토양화학특성을 이용한 주성분 분석	30
4. 요약	38
5. 인용문헌	38
Chapter III. 제주 화산회토양의 중금속 분획 및 생물유효도	51
1. 서 론	51
2. 재료 및 방법	52
1) 토양시료 채취	52
2) Ni, Zn, Cu 연속침출	53
3) 식물체 흡수시험	54
4) 토양 및 식물체 분석	54

3. 결과 및 고찰	54
1) Ni, Cu 및 Zn의 연속침출 특성	54
2) Ni, Cu 및 Zn의 작물흡수 특성	57
4. 요약	60
5. 인용문헌	61
Ⅲ. 종합결론	63



SUMMARY

This study was carried out to find out the cause of high nickel(Ni) content in the volcanic ash soils of Jeju Island, including copper(Cu) and zinc(Zn), which is presented at Chapter I. The principal component analysis with chemical components of soil and rock samples and their correlation between the components were conducted at Chapter II. Finally, the transfer of Ni, Cu, and Zn within plant according to their adsorption to soil was studied.

For Chapter I, soil samples were collected from 4 series of Alfisols, 35 series of Andisols, 9 series of Entisols, 16 series of Inceptisols, and 1 series of Ultisols. Parent material (gravel) samples were also collected from the same sites where soil samples were taken. Both soil and parent material samples, rocks were analyzed for Ni, Cu, and Zn, including other chemical components.

The average Ni content of all soil samples was 79.2 mg kg^{-1} , which exceeded the warning standard of Ni specified in the Soil Environment Conservation Act of Korea. But the Cu content was 108 mg kg^{-1} on average, which was a third lower than the criteria.

By soil orders, the Ni contents were largest as 109.5 mg kg^{-1} in Entisols, but the other soils except Ultisols having just one sample ranged from 68.7 to 78.4 mg kg^{-1} . Especially, Andisols occupying 76.6% of Jeju soil area contented Ni 78.4 mg kg^{-1} as Ni which was twice as much as the criteria for good agricultural practice(GAP). However, the contents of Cu and Zn in the soil samples were similar, regardless of soil order.

For the rocks including gravel, nickel contents in Seongsan Formation(SSF), Cinder cone(C) and acicular Feldspar Olivine Basalt(FOB) were high, while those in Feldspar Basalt(FB) and Trachy Andesite lava(TA) were low. In addition, the subsoil Ni content tended to be 5.4 ~50.5% higher than that of top soil. On the contrary, Cu contents were low as 28.0 mg kg^{-1} for the

Entisols, compared to the range of 38.9 ~ 42.8 mg kg⁻¹ for the other soils orders. The topsoil/subsoil ratios for Ni content in all the soil samples excluding Entisols were 1.14 ~1.63, indicating that the Ni have derived from the parent rocks.

By soil colors, the soil having the largest Ni was from black cinder cone which was as much as 128.1 mg kg⁻¹, compared to other soils soils, being twice as much as the very dark brown volcanic ash soils. The Ni contents of the black cinder cone soil was three times larger than the prevntive criteria, and being larger than the enforcement criteria 100 mg kg⁻¹. In addition, the Ni contents for the mountain soil, black volcanic soil, very dark brown volcanic soil, and red-yellow non-volcanic soil were also larger than the preventative criteria. In total, the Ni average contents of the subsoil were larger than those of the topsoil. Furthermore, in the red-yellow non-volcanic soil the contents of subsoil was surveyed to be 25% larger than that of topsoil.

By land use patterns, the topsoil/subsoil ratios for Ni content were 0.95 which the subsoil contents were larger, irrespective of land use pattern. Those of Cu in mandarin orchard averaged 1.23, indicating the clear accumulation in the topsoil, but those of the other soils were similar. Furthermore, those of Zn in mandarin orchard averaged 2.28, indicating the clearer accumulation in the topsoil, but the forest and grass soils contented larger amount in the subsoil.

For Chapter II, using the principal component analysis with chemical component contents of soil and rock samples collected on 65 locations, author tried to investigate the origin of soil Ni in Jeju island. The chemical property variables could be reduced from 14 variables to 4 principal components which can explain 73.9 % of total variation. We can get a regression equation constituted 3 principal components by backward stepwise regression analysis. The result shows soil Ni content is related to rock Ni, soil Mg, Fe and Mn contents significantly.

Chapter III was conducted to elucidate the residual patterns of Ni, Cu and Zn, in the soils and their bioavailability to Pakchai (*Brassica campestris* var. *chinensis*) in volcanic ash soils in Jeju Island employing the sequential extraction scheme. Fractionation patterns of their components by sequential extraction method were various according to soil types, which made it possible to distinguish each soil type.

In case of cultivating Pakchai in the several soils having various heavy metals, the Cu, and Zn were transferred from root to shoot, but the Ni was not detected in the shoot, indicating different transfer properties from Cu and Zn. There were a little significant correlation coefficients between fractional contents in soil and in plants of trace elements except exchangeable Zn. It is needed to develop novel methods for the assessment soil Ni in relation to plant uptake because of poor correlation.

With a view to risk assessment relating to metal component absorption, two steps of soil to plant and plant to human body have to be examined, because the uncertainty for the each step exists, preferably establishing the criteria for the plant rather than that of each step, soil and plant, is suggested to be a solution.

On conclusion, the cause of larger Ni content in Jeju volcanic ash soil is to be derived from parent material, rock. Moreover, the Ni content was studied not to be transferred and absorbed into shoot of plant Pakchoi. Therefore, in order to certify the quality of environment friendly agricultural products and GAP, it requires to be reviewed to apply the warning standard of Ni specified in the Soil Environment Conservation Act of Korea.

I. 서론

토양의 중금속 함량에 대한 관리기준은 나라별로 목적에 따라 다르게 적용하고 있다. 우리나라에서 친환경농산물 인증기준 및 GAP 농산물 인증기준은 환경부의 토양환경보전법 제4조의 토양오염우려기준을 적용시키고 있다.

하지만, 제주도 화산회토양 중 Ni의 전함량이 다른 지역의 토양에 비하여 일반적으로 높게 보고되고 있으며(Ahn et al., 2006), 제주지역은 현무암으로 구성된 암석과 화산재로 구성된 토양으로 육지부의 화강암 유래 토양과 자연함유량이 다를 수 있기 때문에 친환경농산물 및 GAP 농산물 인증기준을 그대로 적용시키는데 한계가 있는 것으로 지적되어 왔다(Lim et al., 2008).

또한 우리나라의 GAP 농산물인증 기준으로 정한 Ni의 40 mg kg^{-1} 은 미국 뉴저지 주거지 기준 250 mg kg^{-1} , 영국의 작물재배지 70 mg kg^{-1} , EU의 75 mg kg^{-1} 에 비해 2~4배 높은 편으로서(WHO, 2004; WHO, 2005), 제주도 화산회토에 높게 분포되고 있는 Ni 함량이 모암에서 기인된 자연함유량인지, 인위적인 활동에 의해 오염된 것인지, 아니면 토양의 다른 특성과의 관련이 된 것인지를 밝힐 필요성이 있다.

Ahn et al.(2006)은 제주지역 토양의 Ni, Cu, Zn 등 중금속 함량을 조사한 후 그 중 Ni의 평균함량이 183 mg kg^{-1} 로 세계 토양의 평균함량보다 높다고 보고하였고, 이는 우리나라의 토양오염우려기준을 4배 이상 초과한 것이다. 화산회토 지역의 토양 중 Ni 함량이 높다는 연구결과는 프랑스, 이탈리아 등에서도 보고된 바 있다(Emmanuel et al., 2006; Paola et al., 2003).

토양 중의 중금속이 실제로 작물 및 인체에 미치는 영향에 관한 연구가 국내외에서 많이 수행되고 있다. 일반적으로 토양의 중금속 전 함량과 식물체 중의 함량과는 상관관계가 낮게 나타나므로 전 함량은 토양오염의 지표로만 활용되고 생물유효도의 지표는 될 수 없다고 평가되고 있다(Chojnacka et al., 2005; Feng et al., 2005; Yang et al., 2001).

한편, 식물체 내에서도 뿌리와 지상부 등 분석부위에 따라 미량원소의 함량을 분석하여 생물유효성을 평가하기도 한다. 하지만 중금속에 따라 이동성이 다르고

식물체의 유기물질과의 반응성도 다양하기 때문에 특정부위의 중금속 농도를 기준으로 중금속의 생물유효성을 평가하는 데는 어려움이 따르고 있다(Brun et al., 2001).

따라서 본 연구는 제주지역 화산회토양에서 Cu와 Zn을 포함하여 Ni의 자연 함유량이 높은 이유를 토양목, 토양색, 토지이용, 모암 등으로 구분하여 분석하고, 그 요인을 토양특성 간 상관분석을 통하여 주 요인을 찾아내고, 토양 중에 중금속의 수용태, 치환태, 유기복합태, 탄산염태 및 황화물/잔류태 함량 등과 관련하여 식물체에 얼마나 흡수 이동하는지를 밝혀 친환경농산물의 인증기준 및 GAP 농산물을 선정하는데 필요한 자료를 얻고자 수행하였다.



II. 연구사

제주도 토양에 대한 체계적인 분류는 1964년 개략토양조사사업이 시행되어 토양의 생성 및 형태적 특성에 따라 8개의 대토양군 또는 13개의 토양군(추자군도 포함)으로 분류된 이후 Um et al.(1977)이 1974년 정밀토양조사결과를 바탕으로 신분류 기준에 의거 5목 11아목 13대군 63통(추자군도 포함)으로 분류하였고, 토색별로 흑색토, 농암갈색토, 암갈색토, 갈황색토, 회갈색토, 회색 및 청회색토 등 6개군으로 구분하여 제시하였다(NIAST, 1976).

화산회토양은 태평양연안의 일본, 필리핀, 뉴질랜드, 칠레를 비롯하여 지중해의 이태리 그리고 아프리카에도 분포하고 있고, 우리나라에서는 제주도이외에 백두산과 울릉도에 분포하고 있다고 알려져 있다(Shin and Kim, 1975).

Yoo and Song(1984)은 제주도 토지이용에 따른 화학적 변화에서 경작연대가 오래된 해안지방 토양일수록 pH, 염기포화도, 유효인산, 치환성 Ca, Mg, 및 K함량이 높으며, 유기물 함량 및 양이온 치환용량은 낮아진다고 보고하였다.

Ahn et al.(2006)은 일반토양과는 상이한 특성을 가지고 있는 제주도 화산회토양을 대상으로 지화학적 및 광물학적 특성에서 Zn, Ni, Co, Cr 원소의 평균함량은 각각 127, 183, 84, 677 mg kg⁻¹으로서 일반적인 세계 토양내 평균함량을 크게 초과한다고 하였다.

또한 화산회토 지역의 토양 중 Ni 함량이 높다는 연구결과는 프랑스, 이탈리아 등에서도 보고된 바 있다(Emmanuel et al., 2006; Paola et al., 2003). Kim et al.(1995)은 우리나라 논토양 중 0.1N-HCl 가용성 중금속의 평균함량은 Cd 0.133(0-0.90), Cu 4.52(0-60.80), Pb 4.62(0-18.27), Zn 3.90(0.3-43.03), Ni 1.38(0-4.14)mg kg⁻¹이라고 했으며, Yang et al.(2001)은 강원도의 광미에 대해 분석한 결과 pH는 7.3~7.9였고, 총 질고와 유기물 함량은 각각 3.2~5.5% 및 1.3~9.1%의 범위였고, 중금속별 총함량은 Zn > Cu > Pb > Ni > Cd순으로 이들의 농도는 토양환경보전법에서 지정한 산업지역의 대책기준을 상회한다고 하였다.

중금속이 자연함량은 산지토양이 높았음에도 불구하고, 인간활동에 의해 유입된 중금속이 경작지토양의 표층에 축적된 것으로 판단하였고, 그들의 흡착 강도는 Cu >

Zn> Pb> Cd의 순으로 감소하여 경작지토양에서의 중금속 분포특성은 그들의 복잡한 이동특성 및 토지이용의 중요성 때문에 더욱 자세한 연구가 요구된다고 하였다 (Choi et al. 2002).

토양 중 니켈에 관한 연구는 환경적인 측면에서는 중금속의 하나로, 반면 식물생리학적 측면에서는 미량원소의 하나로 간주되면서 수행되어 왔다. 농경지에서 유해 중금속에 의한 위해성은 작물피해와 흡수이행, 축적문제로 볼 수 있는데, 첫째는 토양내 불용성의 중금속 함량분포가 높아 식물체로의 이행성이 낮거나 식물이 한계량이상 흡수할 경우 생육장해를 일으키는 직접적인 피해로 Cu, As, Zn, Pb, Cr 등이 이에 속한다. 둘째는 작물생육에는 비교적 피해가 적지만 식물체로의 이행성이 높아 농작물이 유해한 수준까지 오염되기 때문에 사람과 가축에 영향을 주는 간접적인 피해로 Cd, Hg, Se 등이 이에 속한다. 따라서 전자보다 후자의 경우가 만성적인 중독현상을 일으켜 더 큰 문제를 야기 시키고 있다(Jung et al. 2004).

니켈은 원자량 58과 60인 동위원소가 94%를 차지하고 있는 중금속 계열의 원소로 산업적으로는 니켈합금 형태로 많이 이용되는데 주위에서 흔히 볼 수 있는 스테인리스 제품들에 가장 많이 이용되고, 기타 주화의 제조, 촉매제, 전지 등의 원료로도 이용되고 있다. 약 8%의 니켈이 주방 등 가정용품의 제조에 이용되고 있다고 추정되고 있으며 식품첨가물로도 이용되고 있다(WHO, 2005).

농업생태계 내에 존재하는 미량원소는 자연적인 것과 인위적인 것에서 유래한다고 할 수 있으며, 자연적인 것으로는 모암이 풍화되면서 토양 중에 존재하는 것이 주요인이 된다. 특이한 토양은 특정 원소들을 함유하는 경우가 많으며, 암석 중의 니켈함량도 암석의 생성요인에 따라 분포가 매우 다양하게 나타나고 있다고 알려져 있다(Hea et al., 2005). 지표수나 토양 중의 니켈은 지각물질의 풍화나 유실 등 자연적인 현상이나 채광, 야금, 합금제조, 화석연료 소각이나 쓰레기 등 인위적 원인에 의해 유입될 수 있다(Nieboer, 2001).

토양 중 니켈의 기준은 국가에 따라 상이한데 유럽지역에서는 독일이 민감지역에 50 mg kg^{-1} , 영국이 식물재배지에 70 mg kg^{-1} , EU가 농경지에 75 mg kg^{-1} 의 기준을 적용하여 비교적 엄격하게 규정하고 있는 반면, 캐나다와 미국은 국가 전체의 기준은 없고 뉴저지 주에서만 주거지 니켈기준을 250 mg kg^{-1} 를 정하여 비교적 느슨하게 규정하고 있다(NIAST, 2005).

Chapter I . 제주도 화산회토양에서 니켈의 자연함유량 특성

1. 서론

토양의 중금속 함량에 대한 관리기준은 나라별로 목적에 따라 다르게 적용하고 있다. 우리나라에서 친환경농산물 인증기준 및 GAP 농산물 인증기준은 환경부의 토양환경보전법 제4조의 토양오염우려기준을 적용시키고 있다. 이 기준 중에서 As, Cd, Cu, Pb 및 Cr은 농촌진흥청의 분석방법을 적용하여 0.1N HCl로 침출되는 양을 기준으로 하고 있으며, 2005년에 환경부에서 기준에 추가시킨 Zn 및 Ni은 왕수로 분해시킨 전함량을 기준으로 하고 있다. 그러나 제주지역은 현무암으로 구성된 암석과 화산재로 구성된 토양으로 육지부의 화강암 유래 토양과 자연함유량이 다를 수 있기 때문에 친환경농산물 및 GAP 농산물 인증기준을 그대로 적용시키는데 한계가 있는 것으로 지적되어 왔다.

일반적으로 화산회토로 구성된 토양에서의 Ni 함량은 다른 토양에 비해 자연함유량이 높은 것으로 보고되었다. Ahn et al.(2006)은 제주지역 토양의 Ni 함량이 평균 183 mg kg⁻¹으로 국내 토양 우려기준인 40 mg kg⁻¹에 비해 4배 이상 높으며, 이와 관련된 추가연구의 필요성을 보고하였다. 이와 같은 제주토양의 Ni 함량은 우리나라 중부지역 Ni 함량이 토양오염우려기준에 비해 1/3인(Jung et al., 2004) 것과 비교하여 매우 높은 농도이다.

토양의 Ni 함량은 모재의 종류에 따라 함량이 다양하게 나타난다. 현무암의 Ni 함량은 45 ~ 410 mg kg⁻¹으로 화강암의 2 ~ 20 mg kg⁻¹ 및 석회암의 20 mg kg⁻¹에 비해 현저히 높으며, 다른 중금속에 비해 모재의 영향을 크게 받는 것으로 보고했고, 특히 프랑스 La Reunion 지역 화산회토양의 Ni, Cu 및 Zn 평균함량은 각각 206, 58 및 162 mg kg⁻¹으로 보고되었다(Emmanuel et al., 2006). 이외에도 프랑스 Solofrana river 계곡 화산회토양, 이탈리아 등에서도 토양 Ni 함량이 매우 높은 것으로 보고되었다(Paola et al., 2003). 우리나라의 GAP 농산물인증 기준으로 정한 Ni의 40 mg kg⁻¹은 미국 뉴저지 거주지 기준 250 mg

kg-1, 영국의 작물재배지 70 mg kg-1, EU의 75 mg kg-1에 비해 낮은 편이며 (WHO, 2004; WHO, 2005), 이는 중국 토양 평균 함량인 35 mg kg-1과 세계평균 함량인 40 mg kg-1과 유사한 함량이다. 따라서 화강암과 같이 모재의 Ni 함량이 적은 암석에서 유래된 토양과 생성과정이 다른 제주지역 화산회토양에 40 mg kg-1을 적용하는 것은 개선할 필요가 있다.

제주지역에는 주로 화산회토 특성을 갖고 있는 Andisols가 76.7% 분포되어 있으며, 이 외에 Inceptisols, Entisols 등이 11.3% 분포되어 있고 육지부와 유사한 Alfisols와 Ultisols는 5.7%에 불과하다(Jang, et al., 2008). 따라서 Ni 자연함유량이 일반 육지부 토양에 비해 현저하게 높을 가능성을 배제할 수 없다. 또한, 앞으로 Cu와 Zn도 GAP 농산물인증에 문제점으로 대두될 가능성이 있다.

따라서 본 연구는 제주지역 토양에서 Cu와 Zn을 포함하여 Ni의 자연함유량이 높은 이유를 밝히기 위한 연구로서 제주도 토양을 대표할 수 있는 65개 토양통을 채취하여 토양 색과 신 토양분류체계의 토양분류가 자연함유량에 미치는 영향을 조사하고 토지 이용형태에 따라 인위적인 요인에 의한 함량 증가의 가능성을 밝히며, 모암이 토양함량에 미치는 영향을 밝히기 위해 수행되었다.

2. 재료 및 방법

1) 시료채취

토양시료는 2006년 8월부터 9월까지 제주도 전 지역에서 지역, 표고, 토양분류, 토양색 및 경작지와 비경작지가 골고루 포함될 수 있도록 채취지점을 선정하여 채취하였다. 채취지점은 Fig. 1과 같이 51개 토양통 65지점에서 표토(0 ~ 20 cm)와 심토(20 ~ 40 cm)로 구분하여 채취하였으며, 표고는 해발 11 m에서 706m의 토양을 채취하였다. 각 채취토양의 위치 및 토양분류는 Table 1과 같다.

Table 1. Descriptions of soil samples and sampling locations.

soil orders	soil series	soil color ⁺	land use	altitude (m)	latitude	longitude	sample ID
Alfisols	Mureung	RYS	upland	69	33°17'09"N	126°13'05"E	10
	Gangjeong	RYS	upland	20	33°16'46"N	126°10'38"E	11
	Donghong	RYS	upland	34	33°31'19"N	126°36'46"E	14
	Yongheung	RYS	orchard	58	33°14'19"N	126°29'01"E	30
Andisols	Hanrim	VDBVS	herbaceous	11	33°14'01"N	126°14'05"E	20
	Inseong	VDBVS	upland	33	33°14'15"N	126°17'02"E	21
	Ara	VDBVS	orchard	196	33°15'46"N	126°27'58"E	34
	Gujwa	VDBVS	forests	239	33°28'50"N	126°42'20"E	43
	Jeju	VDBVS	herbaceous	347	33°26'22"N	126°28'29"E	44
	Jungeom	VDBVS	herbaceous	352	33°20'24"N	126°19'54"E	45
	Jungmun	VDBVS	forests	431	33°17'27"N	126°26'04"E	46
	Sineom	VDBVS	herbaceous	221	33°17'41"N	126°20'00"E	47
	Gimryeong	BVS	herbaceous	264	33°28'00"N	126°44'31"E	49
	Wuimi II	BVS	orchard	57	33°19'05"N	126°48'06"E	35
	Namweon	BVS	orchard	99	33°15'38"N	126°35'11"E	36
	Hangyeong	BVS	herbaceous	705	33°24'10"N	126°28'37"E	51
	Songdang	BVS	herbaceous	377	33°26'37"N	126°43'18"E	52
	Pyeongdae I	BVS	herbaceous	332	33°25'49"N	126°43'37"E	53
	Pyeongdae II	BVS	herbaceous	425	33°25'54"N	126°41'03"E	54
	Minag	BVS	forests	187	33°23'21"N	126°47'28"E	55
Hamo	BVS	upland	14	33°12'46"N	126°17'25"E	23	

soil orders	soil series	soil color [†]	land use	altitude (m)	latitude	longitude	sample ID
Andisols	Haengweon I	BVS	upland	174	33°29'25"N	126°39'58"E	24
	Haengweon II	BVS	herbaceous	190	33°29'23"N	126°40'24"E	25
	Songdang	BVS	upland	157	33°29'08"N	126°49'25"E	26
	Pyoseon	BVS	upland	203	33°27'08"N	126°49'04"E	27
	Topyeong	BVS	upland	69	33°28'37"N	126.52'29"E	28
	Wuimi I	BVS	upland	65	33°19'16"N	126.48'00"E	29
	Nogsan	BCS	herbaceous	276	33°26'30"N	126°45'40"E	56
	Geumag	BCS	herbaceous	207	33°29'34"N	126°42'33"E	48
	Byeongag I	BCS	forests	146	33°19'54"N	126°15'01"E	58
	Byeongag II	BCS	forests	141	33°19'49"N	126°15'02"E	59
	Songag	BCS	forests	363	33°28'03"N	126°40'14"E	60
	Gamsan	BCS	forests	104	33°18'44"N	126°48'55"E	61
	Jeogag	BFS	forests	687	33°18'14"N	126°27'16"E	62
	Sanbang	BFS	herbaceous	26	33°18'16"N	126°10'05"E	42
	Noro	BFS	forests	620	33°21'02"N	126°37'27"E	63
	Tosan I	BFS	forests	634	33°22'01"N	126°37'39"E	64
Heugag	BFS	herbaceous	205	33°18'13"N	126°37'12"E	57	
Tosan II	BFS	forests	706	33°23'59"N	126°37'25"E	65	
Entisols	Sara	RYS	upland	30	33°29'26"N	126°27'28"E	1
	Jocheon I	RYS	upland	17	33°29'40"N	126°26'51"E	2
	Weolryeong	RYS	upland	28	33°15'54"N	126°11'14"E	12
	Daeheul	RYS	upland	32	33°31'03"N	126°35'22"E	13
	Jocheon II	RYS	upland	22	33°32'20"N	126°38'33"E	15

soil orders	soil series	soil color [†]	land use	altitude (m)	latitude	longitude	sample ID
Entisols	Nagcheon	RYS	the others	9	33°29'20"N	126°54'10"E	39
	Onpyeng	BVS	the others	14	33°27'09"N	126°55'45"E	40
	Gapa	RYS	the others	6	33°25'36"N	126°55'42"E	41
	Miag	BCS	herbaceous	371	33°21'43"N	126°20'07"E	50
Inceptisols	Weolpyeong I	RYS	upland	11	33°28'50"N	126°24'22"E	3
	Yonggang	RYS	upland	28	33°28'48"N	126°23'20"E	4
	Aeweol	RYS	upland	36	33°28'08"N	126°22'36"E	5
	Ido	RYS	upland	22	33°27'32"N	126°20'13"E	6
	Donggui	RYS	upland	26	33°26'41"N	126°18'48"E	7
	Yongdang I	RYS	upland	24	33°17'49"N	126°10'39"E	8
	Yongdang II	RYS	upland	24	33°17'43"N	126°10'33"E	9
	Gueom I	RYS	upland	24	33°32'08"N	126°39'06"E	16
	Gueom II	RYS	upland	22	33°32'09"N	126°39'09"E	17
	Weolpyeong II	RYS	paddy	13	33°13'28"N	126°28'26"E	19
	Gyoraе I	RYS	upland	150	33°29'22"N	126°35'32"E	22
	Gyoraе II	RYS	orchard	129	33°29'29"N	126°35'41"E	31
	Weolpyeong III	RYS	paddy	18	33°28'27"N	126°23'10"E	37
	Yongdang	RYS	paddy	7	33°13'48"N	126°30'03"E	38
	Ora I	VDBVS	orchard	98	33°29'47"N	126°36'24"E	32
	Ora II	VDBVS	orchard	102	33°29'52"N	126°36'37"E	33
Ultisols	Haweon	RYS	upland	91	33°16'26"N	126°17'03"E	18

† BVS(black volcanic soil), VDBVS(very dark brown volcanic soil),
RYS(red yellow soil), BFS(brown forest soil), and BCS(black cindercone soil)

2) 시료조제 및 분석

채취한 토양은 그늘에서 풍건하여 분쇄한 후에 2 mm(10 mesh) 표준체로 통과시킨 토양시료를 다시 0.15 mm(100 mesh)로 체를 통과시켜 분석용 시료로 사용하였다. 모암(자갈)은 막자사발을 이용하여 잘게 분쇄한 후 토양시료와 같은 방법으로 체를 통과시켜 분석용 시료로 사용하였다.

3) 토양 Ni, Cu 및 Zn 분석방법

토양시료 및 모암(자갈)의 Ni, Cu, Zn 전함량은 시료 0.5 g 내외를 마이크로웨이브(Model MARS 5, CEM co) Vessel에 취하여 U.S.A. EPA. Method 3051(1996)에 준하여 왕수(질산 3 ml + 염산 9 ml) 12 ml를 가한 후 최적화된 전처리 조건으로 분해한 후 분해액을 여과 희석하여 ICP(Model GBC, Australia)로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

제주도 토양은 토양색에 따른 분류와 신토양분류법을 병행하여 사용하고 있다. 토양색은 적황색, 암갈색, 농암갈색 및 흑색 등으로 나타내며, 화산재의 영향을 많이 받을수록 검은색이 짙어진다. 이는 유기물과 화산재에서 유래된 알루미늄의 결합에 의해 유기물의 집적으로 나타나는 색이며 토양의 물리화학적 성질을 예측하는데 중요한 지표로 이용된다(Yoo and Song, 1984).

신토양분류법에 따른 제주도 토양은 Entisols, Inceptisols, Alfisols, Ultisols, Histosols 및 Andisols이 분포되어 있으며, Andisols, Entisols 및 Inceptisols가 88.0%로 대부분을 차지하고 있다. 제주도 토양에서 토양색과 신토양분류법은 일치하지 않으나 매우 유사성이 높다. 채취한 시료 중에 적황색 비화산회토는 모두 Alfisols에 속하였으며, Andisols에 속한 토양은 농암갈색 및 흑색 화산회토로 분류되었고 표고가 높은 지역에서는 산악지 토양으로 분류되었다. Entisols와 Inceptisols는 적황색 비화산회토 및 흑색 신더콘 토양으로 분류되었다.

1) 토양색별 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교

제주도 토양을 토양 색에 따라 흑색 화산회토양, 농암갈색 화산회토양, 적황색 비화산회토양, 농암갈색 산악지토양 및 흑색신더콘 토양으로 분류한 토양 모두에서 Ni 평균함량은 토양환경보전법 토양오염우려기준 가지역의 기준인 40mg kg^{-1} 을 초과하였다(Fig. 2). 전체적으로 심토의 Ni 평균함량이 표토에 비해 많았으며, 적황색 비화산회토에서는 심토가 표토에 비해 약 25% 많은 것으로 조사되었다. Ni 함량이 가장 많은 토양은 흑색 신더콘 토양으로 평균 128.1 mg kg^{-1} 으로 다른 색의 토양에 비해 많았으며, 함량이 가장 낮은 농암갈색 화산회토에 비해 약 2배 많았다. 흑색 신더콘 토양의 Ni 함량은 토양오염기준의 4배 이상 높은 것이며, 대책지역 기준인 100 mg kg^{-1} 에 비해서도 높았다. 이 외에 산악지토양, 흑색 화산회토양, 농암갈색 화산회토양, 적황색 비화산회토양의 Ni 함량도 우려기준에 비해 높았다.

조사지역 토양의 Ni 함량은 국내 과수원의 평균함량인 16.09 mg kg^{-1} (Jung et al., 2004)에 비해 매우 높은 것이며, 세계 평균 함량인 22 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias and Pendias, 2001)에 비해서도 매우 높았다. 제주도와 유사한 화산회토가 분포된 일본과 하와이 토양에서도 Ni, Cu 및 Zn 함량이 높다고 보고된 바가 있다(Takeda et al., 2004; Burt et al., 2003). 제주 토양 Ni 함량이 국내 다른 지역 토양에 비해 높은 조사결과는 Ahn et. al.(2006)에 의해서도 보고되었으며, Jung et. al.(2004)의 국내 토양에 비해서도 매우 높았다. 그러나 Kim et al.(1997)이 광천과 홍성의 사문암 풍화토의 Ni 함량이 1,490 및 $1,470\text{ mg kg}^{-1}$ 이라고 보고한 것에 비해서는 현저하게 낮은 편이었다.

제주도 토양은 개략적으로 토양 색에 따라 물리화학적 성질이 다르며, 토양 색이 검은색일수록 화산재의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있는데(Yoo and Song, 1984), 토양형성이 거의 이루어지지 않은 흑색 신더콘 토양을 제외하고 화산재의 영향을 많이 받은 흑색 화산회토와 암갈색 비화산회토의 Ni 함량의 차이가 없는 것으로 보아 토양 색에 영향을 거의 받지 않는 것으로 생각된다. 특히, 토양색을 기준으로 비화산회토로 분류하는 적황색 비화산회토의 Ni 함량이 화강암 유래 토양인 육지부 토양에 비해 현저히 높은 경향이였다.

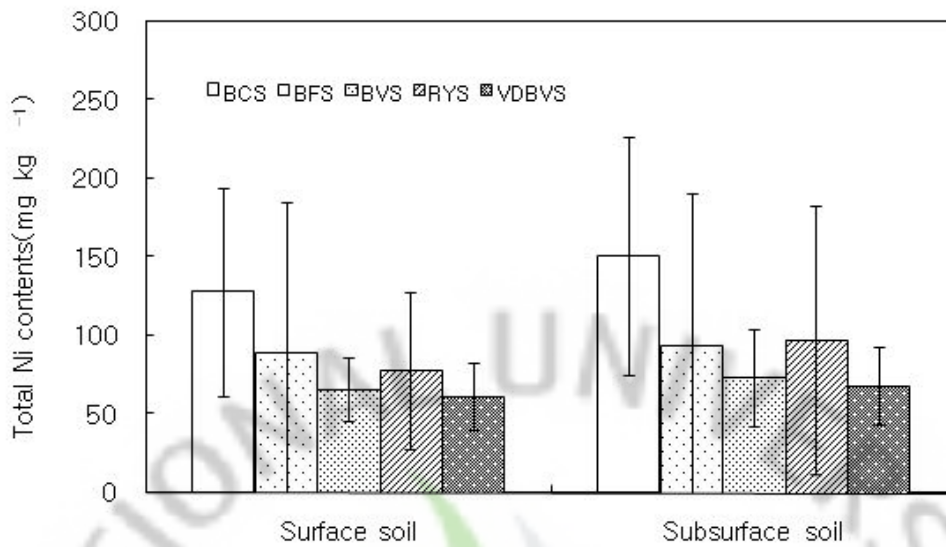


Fig. 2. Comparison of total Ni contents according to soil color in surface soils and subsurface soils.

† BCS(black cindercone soil), BFS(brown forest soil), BVS(black volcanic soil), VDBVS(very dark brown volcanic soil), RYS(red yellow soil)

Cu 전함량은 모두 40 mg kg^{-1} 내외였으며, 토양색에 따른 함량차이가 거의 없었다. GAP 농산물 재배기준이 Cu는 0.1N HCl 침출농도로 50 mg kg^{-1} 을 감안하면 Cu 함량은 GAP 농산물을 재배하는데 장애요소로 작용하지 않을 것으로 생각된다.

일반적으로 현무암 중의 Cu 함량은 $30 \sim 160 \text{ mg kg}^{-1}$ 이며, 세계 평균 토양함량이 20 mg kg^{-1} 으로 보고되었는데((Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Zhenli et al., 2005), 이와 유사한 함량을 나타내었다. 또한, 국내 농경지 토양의 $6.45 \sim 17.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 에 비해서는 약간 높은 편이었으며(Choi et al., 2002), 중부 과수원 토양에서 조사된 결과에 비해서도 약간 높은 편이었다(Jung et al., 2004).

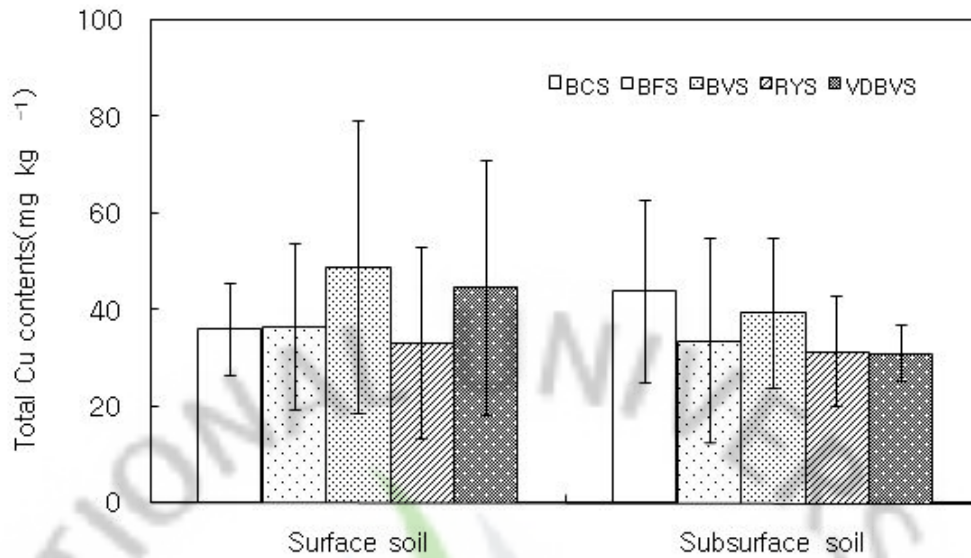


Fig. 3. Comparison of total Cu contents according to soil color in surface soils and subsurface soils.

† BCS(black cindercone soil), BFS(brown forest soil), BVS(black volcanic soil), VDBVS(very dark brown volcanic soil), RYS(red yellow soil)

Zn 전함량은 표토에서 94.3 ~ 119.6 mg kg⁻¹, 심토에서 100.4 ~ 126.5 mg kg⁻¹으로 토양색에 따른 차이가 거의 없었으며, GAP 농산물 재배기준인 300 mg kg⁻¹에 비해 1/3 수준이었다. 따라서 Ni 함량은 화산재의 영향 또는 알루미늄과 유기물 복합체 등 화산회토양의 특성에 의해 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

화산회토 유래 농경지 토양에서 Zn 함량은 48 ~ 240 mg kg⁻¹범위에 있는데 (Zhenli et al., 2005), 이와 비교하여 중간 수준에 있었으며, Jung et al.(2004)이 중부지역 과수원 토양에서 조사한 78.9 mg kg⁻¹에 비해 약간 높은 편이었다.

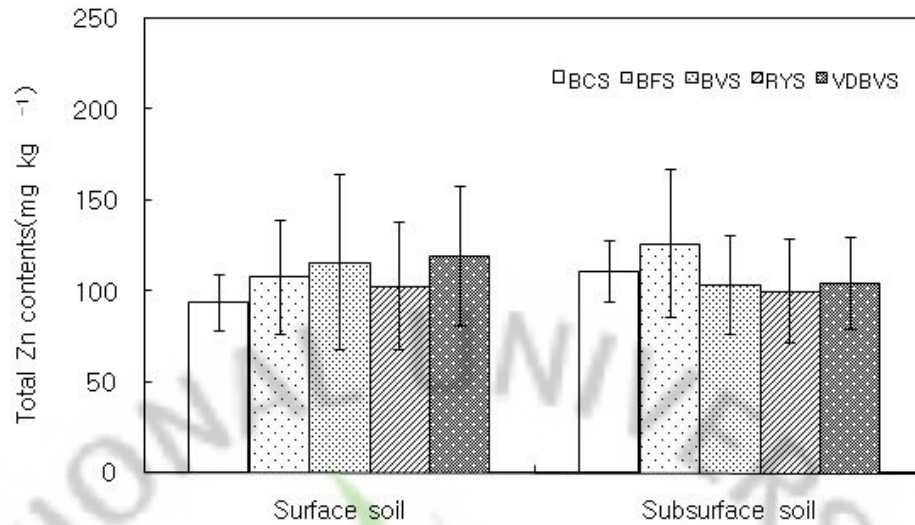


Fig. 4. Comparison of total Zn contents according to soil color in surface soils and subsurface soils.

† BCS(black cindercone soil), BFS(brown forest soil), BVS(black volcanic soil), VDBVS(very dark brown volcanic soil), RYS(red yellow soil)

2) 토양목별 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교

제주도 토양을 토양 색에 따라 분류하는 방법은 화산회토가 별도의 토양목으로 분류하기 이전에 많이 사용했으며, 화산회토가 별도의 Andisols로 분류된 후에는 토양목별로 특성을 많이 비교한다.

토양목별 Ni 함량은 Entisols에서 109.5 mg kg⁻¹으로 다른 토양목에 비해 특이하게 높았으며, 토양시료가 1개에 불과한 Ultisols를 제외한 다른 토양목은 68.7 ~ 78.4 mg kg⁻¹으로 낮았다. 또한 심토가 표토에 비해 5.4 ~ 50.5% 높은 편이었다. 제주도 토양의 76.6%를 차지하고 있는 Andisols는 78.4 mg kg⁻¹으로 GAP 농산물 기준보다 약 2배 높은 것이었다.

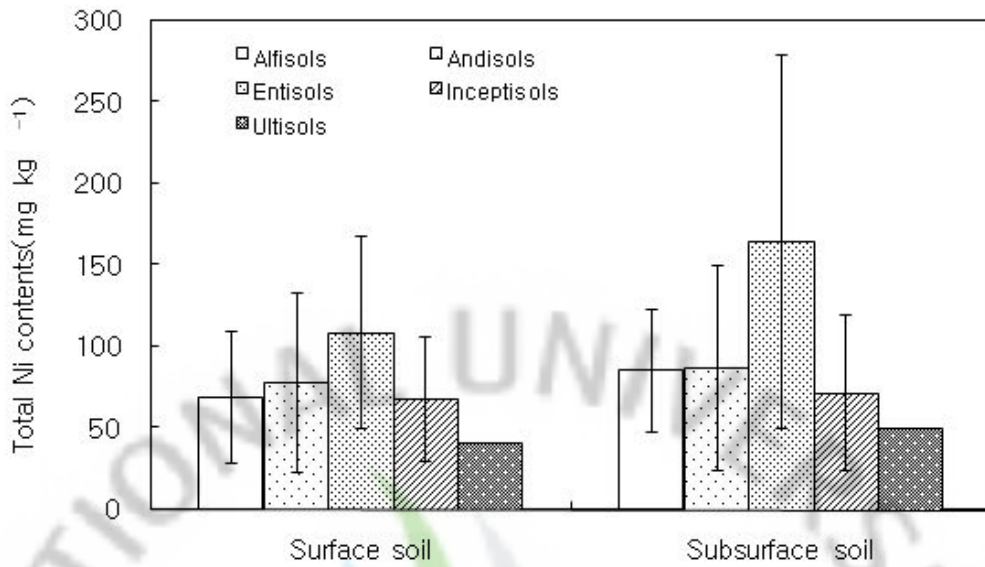


Fig. 5. Comparison of total Ni according to soil order in surface soils and subsurface soils.

그러나 Cu 함량은 Ni과는 반대로 Entisols에서 28.0 mg kg^{-1} 으로 다른 토양목의 $38.9 \sim 42.8 \text{ mg kg}^{-1}$ 에 비해 낮았다. Entisols를 제외한 Cu의 심토/표토비는 $61.3 \sim 87.6\%$ 로 표토가 심토에 비해 많았다. 이 현상은 Ni의 경우와 다른 것이었다.

각 토양목별 Cu 농도는 경작지와 산지토양의 $6.45 \sim 17.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 에 비해 높았으나(Choi et al., 2005), 중부지역 16개 과수원의 토양 Cu 함량이 29.9 mg kg^{-1} 이라고 보고한 것과 비슷하였다(Jung et al., 2004).

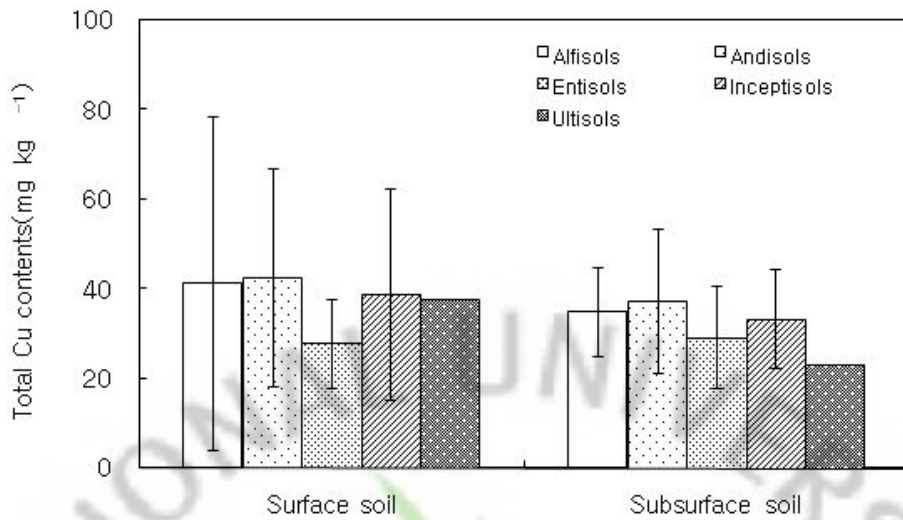


Fig. 6. Comparison of total Cu according to soil order in surface soils and subsurface soils.

조사 토양의 Zn 함량은 토양목별 함량 차이가 거의 없었으며, 시료가 1개인 Ultisols를 제외한 다른 토양의 Zn 함량은 102.8 ~ 109.4 mg kg⁻¹이었다. Zn의 심토/표토비도 92.7 ~ 99.7로 표토와 심토간 차이도 거의 없었다.

중부지역 과수원 토양의 Zn 함량은 78.9 mg kg⁻¹으로 보고되었으며, 이는 본 연구의 결과와 비슷하였다. 그러나 정읍 지역의 39.4 ~ 59.4 mg kg⁻¹에 비해서는 높은 편이었다(Choi et al., 2004). 특히 본 조사의 결과는 현무암 유래 세계평균 Zn 함량이 48 ~ 240 mg kg⁻¹의 범위에 속하였다.

따라서 Ni은 국내 토양함량에 비해 4배 이상 높고 토양 우려기준에 비해 약 2배 높았으나 Cu와 Zn 전함량은 국내 과수원과 정읍 농경지와 비슷한 함량을 나타내었다.

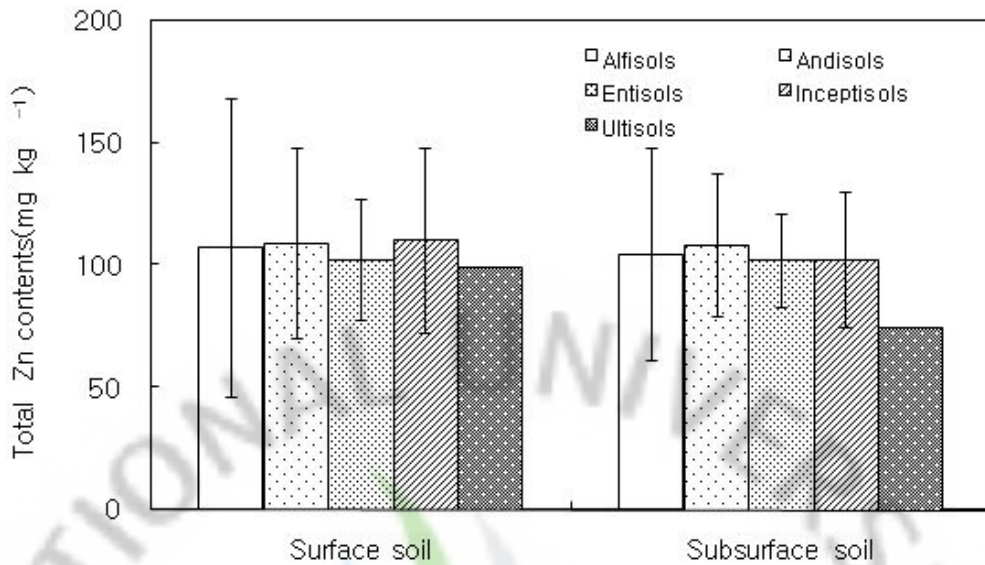


Fig. 7. Comparison of total Zn according to soil order in surface soils and subsurface soils.

3) 토양채취 지점 모암(자갈)의 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교

토양별 Ni, Cu 및 Zn 함량 차이가 많은 이유가 지질학적인 요인에서 기인하는 지를 확인하기 위해 토양을 채취한 지점에서 모암(자갈)을 채취하여 토양과 모암의 함량을 비교하였다.

Ni 함량이 많은 암석은 성산층, 신더콘 및 침상장석 감람석현무암로서 평균함량은 각각 141.3, 130.3 및 117.3 mg kg⁻¹이었으며, 장석현무암 및 조면 안산암은 40.0 및 19 mg kg⁻¹으로 가장 낮은 편이었다. 특이하게 Ni 함량이 낮은 장석현무암 및 조면 안산암에서 Zn 함량이 높은 편이었다. 전체적으로 암석의 Cu 함량이 Zn에 비해 약 1/3 수준이었으며, Cu와 Zn은 암석간 함량 차이가 크지 않았으나, Ni은 암석 간 함량 차이가 큰 편이었다.

일반적으로 현무암 계통 암석의 Ni 함량은 높은 편에 속하며, 45 ~ 410 mg kg⁻¹범위에 있다(Zhenli et al., 2005). 따라서 제주도에 분포된 암석의 Ni 함량은 Zhenli et al.(2005)가 보고한 결과와 유사하였으며, Ni, Cu 및 Cu의 함량비도 비슷한 경향을 나타내었다. 반면에 사문암의 Ni 함량이 2,397 mg kg⁻¹에 비해서는 낮았으며, Zn 함량 47 mg kg⁻¹에 비해서는 낮은 편이었다(Kim et al., 1997). 따라서

제주지역 토양의 Ni 함량이 높은 이유가 지질학적인 특성에 기인할 가능성이 매우 높을 것으로 생각된다.

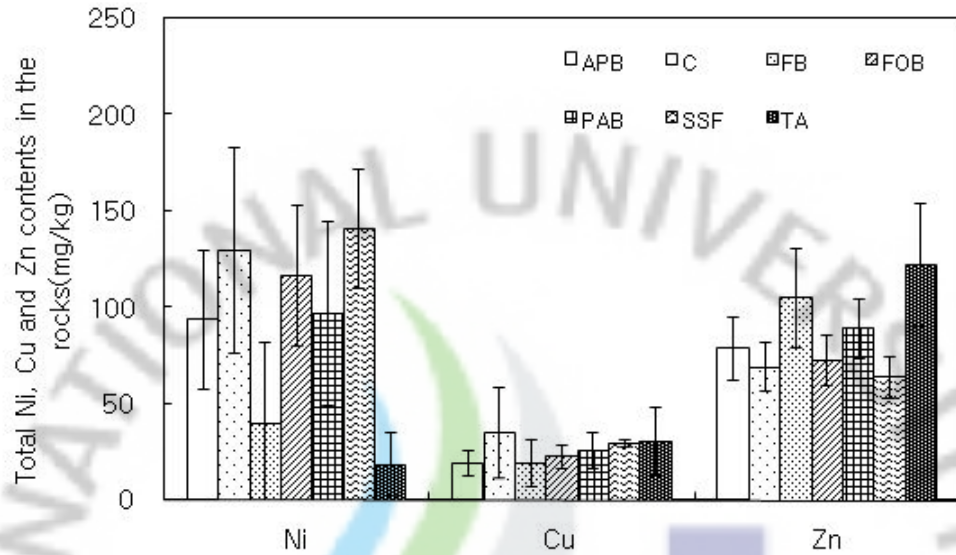


Fig. 8. Comparison of total Ni, Cu and Zn contents according to kinds of parent rock materials.

† APB(Aphanitic Basalt), C(Cinder cone), FB(Feldspar Basalt), FOB(acicular Feldspar Olivine Basalt), PAB(Porphyry Augite Basalt), SSF(Seongsan Formation), TA(Trachy Andesite lava).

4) 모암(자갈)과 토양의 Ni, Cu 및 Zn 함량 관계

제주도 토양에 높은 함량으로 존재하는 Ni, Cu 및 Zn의 원인을 밝히기 위해 토양과 토양시료 채취지점에서 채취한 자갈중의 함량을 비교하였다(Fig. 5). Ni은 토양과 자갈함량 사이에 정의 상관관계가 있었으나, Cu와 Zn은 상관성이 낮았다. 따라서 Ni은 함량이 높은 원인이 주로 모암에 기인했을 가능성이 큰 반면에 Cu와 Zn은 모암 외에 다른 요인이 영향을 주었을 것으로 생각된다.

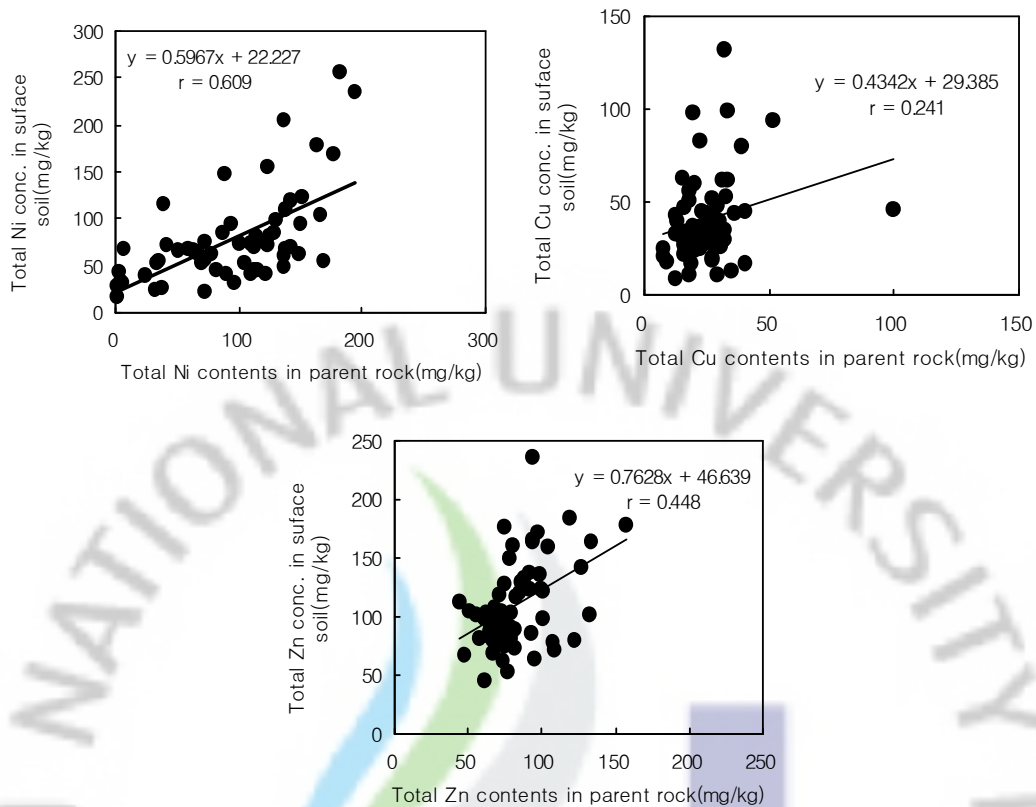


Fig. 9. Relationship between soil and parent rock for total Ni, Cu and Zn contents.

5) 토지이용에 따른 Ni, Cu 및 Zn 함량 비교

Ni, Cu 및 Zn이 토양 내 이동성이 매우 느리며 인위적인 요인에 의해 집적되었을 때 표토에 함량이 높아지는 특성을 고려 표토 집적 여부를 확인하기 위하여 표토/심토 비를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 것과 같이 Ni은 특이한 결과를 나타내는 4개의 시료를 제외하고 대부분 표토/심토비가 1 또는 그 이하를 나타내어 심토가 표토에 비해 함량이 많은 것을 의미하였다. 감골원에서 표토/심토비는 1개 시료를 제외하고 0.95 내외를 나타냈으며, 일반 밭토양에서는 0.8 내외인 토양이 많았다. 농경행위가 거의 없는 초지에서도 평균 0.87로 심토가 함량이 많았으며, 산림지에서도 1개 특이한 결과를 제외하고 평균 0.83으로 심토가 함량이 많았다. 따라서 제주도양에서 Ni은 몇 개의 시료를 제외하고 모두 심토가 5 ~ 20% 많은 것으로 나타났다.

중부지역 사과, 배, 포도 과수원 토양에서 Ni 함량은 표토/심토비가 0.99로 표토와 심토간 함량차이가 거의 없는 보고(Jung et al., 2004)와는 차이가 있었다. 따라서 제주토양의 Ni 함량은 심토가 표토에 비해 많은 것으로 보아 인위적인 경작 요인에 의해 함량이 높아졌을 가능성이 거의 없는 것으로 생각된다.

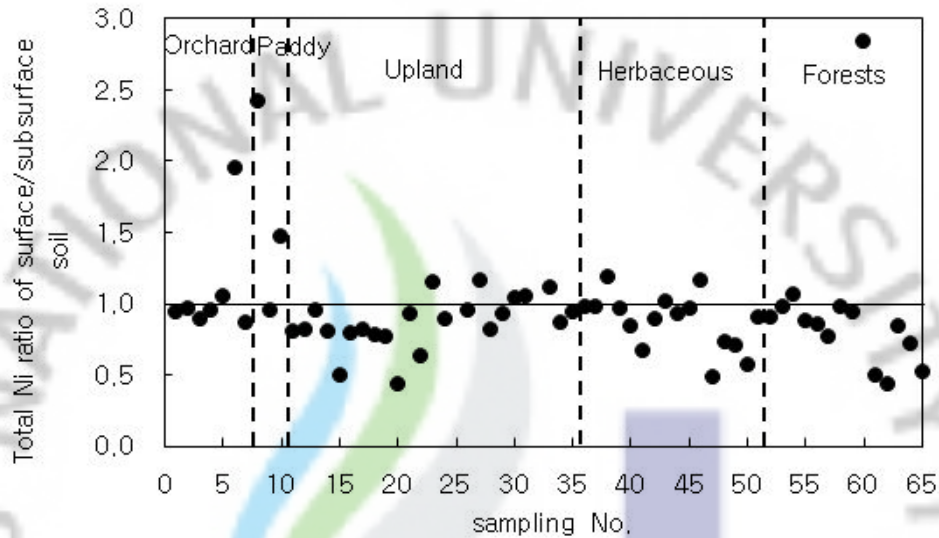


Fig. 10. The ratio of surface/subsurface of total Ni concentration with land use type.

Cu의 표토/심토비는 0.59 ~ 1.82로 토지이용형태에 따라 다양하였다. 감귤의 토양의 표토/심토비는 평균 1.23으로 표토에 함량이 많았으며, 심토가 많은 토양은 조사되지 않았다. 밭토양의 표토/심토비는 0.68 ~ 1.33 범위에 있었으나 평균 1.03으로 표토와 심토의 함량이 비슷한 것으로 조사되었다. 초지 토양의 표토/심토비는 0.61 ~ 1.15 범위에 있었으며(특이 조사결과 1점 제외), 평균 0.92로 심토의 Cu 함량이 더 높았다. 산림지 토양은 초지 토양과 비슷한 경향을 나타내었다.

따라서 감귤원 토양에 Cu가 집적되는 현상이 뚜렷하였으며, 그 외의 밭토양, 산림지 및 초지토양에서는 표토와 심토의 함량이 비슷하거나 심토가 높은 것으로 조사되었다. 이와 같은 결과는 농경지 토양에서는 표토의 구리함량이 높지만 비경작지인 산림토양에서는 심토에서 함량이 높다는 Choi et al.(2002)의 보고와

같은 결과이었다. 이와 같이 감귤원 토양 표토에서 Cu 함량이 높은 이유는 제주 지역에서 많이 사용해 온 퇴비, 석회보르도액, oxine copper, cuprous oxide, dithianone, copper hydroxide, 황산동에 함유된 Cu에 의해 표토에 집적되는 것으로 생각된다.

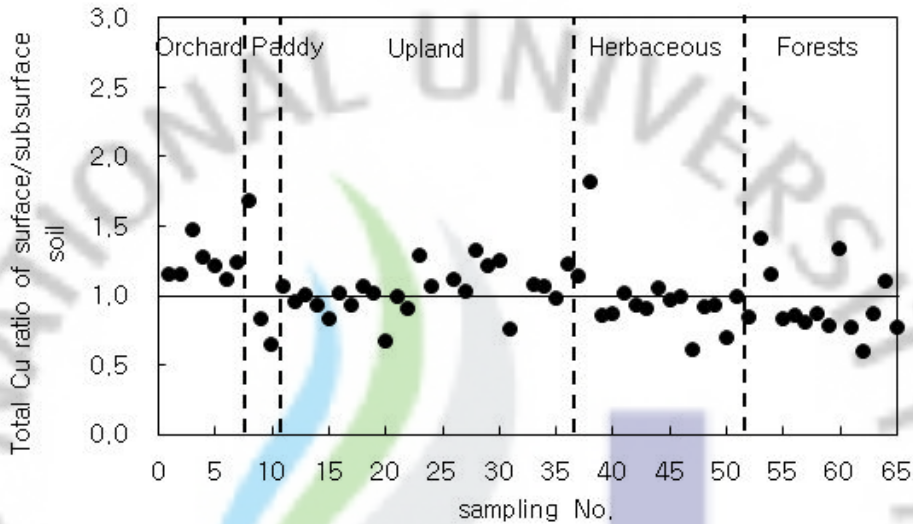


Fig. 11. The ratio of surface/subsurface of total Cu concentration with land use type.

Zn의 표토/심토비는 0.36 ~ 3.05로 토양이용형태별 차이가 매우 컸다. 감귤원 토양의 표토/심토비는 평균 2.28로 Zn이 표토에 집적되는 현상이 매우 뚜렷하게 나타났으며, 밭토양에서는 표토가 심토보다 많은 경우와 낮은 경우가 비슷하였다. 그러나 산림토양과 초지토양의 표토/심토비는 특이 토양을 제외하고 대부분 심토가 많은 편이었다.

그러나 이와 같은 결과는 Choi et al.(2002)이 경작지와 산악지 토양 모두에서 표토와 심토의 함량의 차이가 없다는 보고와는 차이가 있었다. 이와 같은 차이는 제주도 감귤원 농경지에 많은 양의 Zineb 등의 Zn가 함유된 농약과 퇴비사용에 의한 것으로 생각된다.

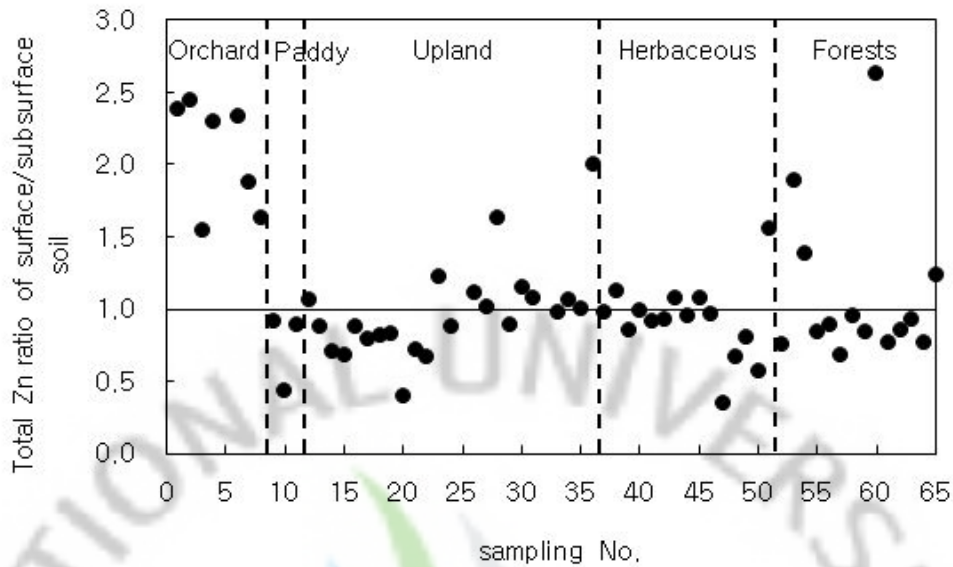


Fig. 12. The ratio of surface/subsurface of total Zn concentration with land use type.

4. 요약

본 연구는 제주지역 토양에서 Ni 함량이 높은 원인을 밝히고 인위적인 함량 증가가 우려되는 Cu와 Zn의 함량 특성을 구명하기 위해 수행되었다. 토양시료는 Alfisols 4개통, Andisols 35개통, Endisols 9개통, Inceptisols 16개통, Ultisols 1개통에서 채취하였으며, 동일한 지점에서 모암(자갈) 시료를 채취하였다.

Ni 평균함량은 79.2 mg kg^{-1} 으로 토양오염 우려기준의 2배이었으며, Zn 평균함량은 108 mg kg^{-1} 으로 기준의 1/3 수준이었다. 토양목별 Ni 함량은 Entisols에서 109.5 mg kg^{-1} 으로 가장 높았으며, 그 외의 토양목에서는 비슷한 함량을 보였다. Cu와 Zn은 토양목과 무관하게 비슷한 경향을 나타내었다. 암석중 Ni 함량은 성산층, 신더어콘 및 침상장석 감람석현무암에서 높았으며, 장석현무암 및 조면질 안산암에서 낮았다.

토지이용형태별 표토/심토비는 Ni이 0.95로 경작 여부와 무관하게 심토가 많았다. Cu의 표토/심토비는 감귤원 농경지에서 평균 1.23으로 표토 집적현상이

뚜렷하였으며, 그 외의 토양에서는 표토/심토비가 비슷하였다. Zn의 표토/심토비는 감귤원 농경지에서 평균 2.28로 표토에 집적되는 현상이 현저했으며, 산림 토양과 초지토양에서는 심토가 많았다.

5. 인용문헌

- Ahn, J. S., C. M. Chon, K. Y. Kim, K. S. Ko, and K. H. Park. 2006. Geochemical Characteristics and Heavy Metal Distribution in Selected Volcanic Ash Soils in Jeju Island. *Korean J. Earth Sci. Soc.* 43(6):602-614.
- Anderson, M. K, A. Refsgaard, K. Raulund-Rasmussem, B. W. Strobel, and C. B. Hansen. 2002. Content, distribution, and solubility of cadmium in arable and forest soils. *Soil Soc. Am. J.* 66 : 1829-1835.
- Burt, R., M. A. Wilson, M. D. Mays, and C. W. Lee. 2003. Major and Trace Elements of Selected Pedons in the USA, *J. Environ. Qual.*, 32 : 2109-2121.
- Choi, I. S., J. Y. Park, and J. M. Oh. 2002. The Distribution Characteristics of Heavy Metals at Field and Upland Soils. *Korean J. Earth Sci. Soc.* 23(5):406-415.
- Emmanuel D., H. S. Macary, and V. van de Kerchove. 2006. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island(La Reunion). *Jour. of geochemical Exploration* 88 : p194-197.
- Hea, Z. L., X. E. Yanga, and P. J. Stoffella. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19 : 125-140.
- Jang B. C., Y. S. Zhang, K. C. Song, S. Y. Hong, S. J. Jung, B. K. Hyun, Y. K. Son, C. W. Park, Y. H. Kim, E. Y. Choe, H. C. Lim, K. H. Moon, J. S. No, K. S. Kim, S. C. Lee and H. N. Nam. 2008. p. 1-68. Afield study for explanation, classification and survey of cheju soils. Rural Development Administration. Sangrokssa publication.
- Jung, K. Y., S. I. Kwon, G. B. Jung, W. I. Kim, and Y. G. Jeong. 1997. Effect of long term application of sewage shudge on distribution and availability

- of heavy metals in soil-plant system. Fourth International Conference, East and Southeast Asia Fertilizer of Soil Science Societies. 335-347.
- Jung, G. B., K. Y. Jung, G. H. Cho, B. K. Jung, and K. S. Kim. 1998. Heavy metal contents in soils and vegetables in the plastic house. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert* 30 : 152-160.
- Jung, G. B., W. I. Kim, J. S. Lee, J. D. Shin, J. H. Kim, and S. G. Yun. 2004. Assessment on the Content of Heavy Metal in Orchard Soils in Middle Part of Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 23(1) : 15-21.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Fla. 413.
- Kim, B. Y., B. K. Jung, J. W. Choi, E. S. Yun, and S. Choi. 1995. Heavy Metals in Paddy Soils of Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert*. 28(4):295-300.
- Kim, M. H., E. S. Min, and S. H. Song. 1997. Heavy Metal Contents of *Gypsophila oldhamiana* Growing on Soil Derived from Serpentine. *Korean J. Earth Sci. Soc*. 20(5):385-391.
- Ma, L. Q., F. Tan, and W. G. Harris. 1997. Concentrations and distribution of eleven metals in Florida soils. *J. Environ. Qual.* 26 : 769-775.
- NIAST. 1976. Detailed Soil Map(Jejudo).
- NIAST. 2000. Taxonomical Classification of Korean Soils. RDA. Korea.
- NIAST. 2005. <http://www.niast.go.kr>
- Paola A., F. T. Laurence Denaix, and Z. Mariavittoria. 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley(southern Italy). *Geoderma* 117:347-366.
- Shin, Y. H., H. J. Kim, and S. H. Jun. 2001. Fractionation and Pollution Index of Heavy Metals in the Sangdong Tungsten Mine Tailings. *Korean J. Soil Sci. Fert.*,34(1):33-41.
- Shin, J. S. and G. Stoops. 1988. Composition and Genesis of Volcanic Ash Soils in Jeju Island. I. Physico-Chemical and Macro-Micromorphological Propertis. *The Mineralogical Society of Korea*(1) : 32-39.

- Song, K. C., S. J. Jung, B. K. Hyun, Y. K. Sonn, and H. K. Kwak. 2005. Characteristics and classification system of Korean soils. p 35-107.
- Scheckel, et. al., 2001. Dissolution Kinetics of Nickel Surface Precipitates on Clay Mineral and Oxide Surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65 : 685-694.
- Takeda, A., K. kimura, and S. Yamasaki. 2004. Analysis of 57 Elements in Japanese Soils, with Special Reference to Soil Group and Agriculture Use, *Geoderma* 119:291-307.
- Um, K. T., Y. H. Joo, K. S. Lee, and Y. H. Shin. 1977. Studies on the Soil Characteristics for Development Planning of Jejudo. *Res. Rep. Office Rural Devel.*19:1-20.
- U.S.A. EPA. 1996. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. Method 3051.
- WHO, 2004. Guidelines for Drinking-water Quality. Vol. 1:3rd ed.
- WHO, 2005. Nickel in Drinking-water. Background document for development of WHO Guideline Values for Drinking-water Quality(WHO/SDE/WSH/05.08/55).
- Yang, J. E., H. J. Kim, and S. H. Jun. 2001. Fractionation and Pollution Index of Heavy Metals in the Sangdong Tungsten Mine Tailings. *Korean J. Soil Sic. Fert.* 34(1):33-41.
- Yoo, S. H., and K. C. Song. 1984. Chemical Characteristics of Soils in Cheju Island. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 17(1):110-116.
- Yoo, S. H., K. H. Kim, and H. M. Hyun. 1985. Sequential extraction of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in soils near zinc-mining sites. *Korean J. Environ. Agric.* 3(2):71-77.
- Yoo, S. H., J. S. Lee, and K. H. Kim. 1995. Sequential extraction of Cd, Zn, and Pb from the polluted paddy soils and their behavior. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 28(3):207-217.
- Zhenli, et. al., 2005. Trace elements in agroecosystem and impacts on the environment, *Journal of trace elements in Medicine and Biology*, 19 : 125-140.

Chapter II. 제주화산회토의 니켈함량에 기여하는 주요인 분석

1. 서론

제주도 화산회토양 중 Ni의 전함량이 다른 지역의 토양에 비하여 일반적으로 높게 보고되고 있다(Ahn et al., 2006). 따라서 제주도 화산회토에 높게 분포되고 있는 Ni 함량이 모암에서 기인된 자연함유량인지, 인위적인 활동에 의해 오염된 것인지, 아니면 토양의 다른 특성과의 관련이 된 것인지를 밝힐 필요성이 있다.

그 동안 토양 중 중금속의 분포 및 기원에 관해서는 많은 연구자들에 의해서 수행된 바 있다(Facchinelli et al., 2001; Lado et al., 2008; Yesilonis et al., 2008; Zhang, 2006). Facchinelli(2001) 등은 이탈리아 Piemonte 지방의 토양을 대상으로 Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn 함량을 조사하고 주성분분석, 군집분석과 지리통계를 이용하여 Cr, Co, Ni은 암석, Cu, Zn은 장기간의 인간활동, 그리고 Pb는 교통 등 단기기간의 영향에 따라 함량이 결정된다고 주장한 바 있다. Lado(2008) 등도 유럽을 대상으로 한 조사에서 Cr, Ni 등이 암석에서 유래한다고 하였다. Aelion(2008) 등과 Dragovic(2008) 등도 이와 유사한 결과를 얻은 바 있다.

반면에 Zhang(2008) 등은 아일랜드의 1,310개의 토양시료에서 조사된 45개의 토양특성자료를 이용하여 Al, K 등 17종은 지질특성그룹, Fe, Mn, Cu, P 등 9종은 화산암 특성그룹, Na, Mg, SOC 등 6종은 이동이 심하고 가변적인 특성그룹 그리고 pH, avail-P, -K, -Mg, Ca, Zn, Pb, Ni 등 13종을 가용성 양분/인간활동 중금속그룹의 4개의 군집으로 분류하였다. Li(2004) 등도 홍콩 도시토양의 조사에서 Ni, Zn 등이 인간활동에 의해 영향을 받는다고 주장하였다. 즉 토양 중 Ni의 유래에 관해서는 상반된 연구결과가 주장되고 있다.

한편, 주성분분석이나 군집분석 등 다변량 통계기법은 오염의 원인을 찾기 위한 연구나 토양중금속의 생성 유래에 관한 지질화학 연구에서 흔히 이용되고 있다. 특히, 주요인분석 (PCA: Principal Component Analysis)은 특정 토양특성에 관여하는 다양한 변수들의 영향을 추론해 볼 수 있고, 군집분석에 의해 결과를 확인할 수 있으므로 두 방법을 결합하여 연구하는 경우도 있다(Facchinelli et al., 2001).

본 시험에서 토양의 Ni 함량과 암석중의 Ni의 전함량과는 비교적 높은 상관 관계를 보여주고 있다(Chapter I, Fig. 5). 그러나 그것만으로 화산회토의 높은 Ni 함량이 모암에서 기인된 것이라고 단정적으로 규정하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 수집된 토양시료의 pH, SOM 등 14종의 화학적 분석결과를 바탕으로 주 성분분석을 통하여 변수들을 축소하고, 축소된 변수와 토지이용, 토색, 토양종류들의 관련성을 알아보고 토양 중 Ni 함량이 높은 원인을 밝히고자 수행되었다. 주 성분분석의 결과를 이용하여 다중회귀분석을 실시하였고, 회귀식을 바탕으로 토양 중 Ni의 전함량을 추정하였다.

2. 재료 및 방법

1) 분석 시료

분석대상 토양시료는 시험 1과 같이 2006년 8월부터 9월까지 제주도 전 지역을 대상으로 대표 토양 51개 토양통 65지점을 표토(0-20 cm)와 심토(20-40 cm)로 구분하여 채취한 시료를 이용하였다. 토양시료는 토양목, 토색, 토지이용을 기준으로 채취하였다. Alfisols 4개통, Andisols 35개통, Endisols 9개통, Inceptisols 16개통, Ultisols 1개통이었고, 토색별로는 흑색 화산회토양 16개통, 농암갈색 화산회토양 10개통, 적황색 비화산회토양 26개통, 농암갈색 산악지토양 6개통, 흑색신더콘 7개통이고, 토지이용은 경작지 토양 38개 지점(밭 29, 과수원 7, 논 2), 비경작지는 27개 지점(초지 16, 산림지 8, 기타(잡종지) 3개)이었다.

2) 시료조제 및 분석

채취한 토양은 그늘에서 풍건하여 분쇄한 후에 2 mm(10 mesh) 표준체로 통과시킨 토양시료를 다시 0.15 mm(100 mesh)로 체를 통과시켜 분석용 시료로 사용하였다. 모암(자갈)은 막자사발을 이용하여 잘게 분쇄한 후 토양시료와 같은 방법으로 체를 통과시켜 분석용 시료로 사용하였다. 토양의 pH, EC, 유기물, T-N, P₂O₅, K, Ca, Mg, Na 함량 등은 농촌진흥청의 토양화학분석법에 의하여 분석하였다.

3) 토양 Ni, Cu 및 Zn 분석방법

토양시료 및 모암(자갈)의 Ni, Cu, Zn 전함량은 시료 0.5 g(1 g 이하)을 마이크로 웨이브(Model MARS 5, CEM Co.) Vessel에 취하여 U.S.A. EPA. Method 3051(1996)와 같이 왕수(질산 3 ml + 염산 9 ml) 12 ml를 가한 후 최적화된 전처리 조건으로 분해한 후 분해액을 여과 희석하여 ICP(Model GBC, Australia)로 정량하였다.

4) 주성분분석(Principal Component Analysis)

주요인분석은 최종적인 종속변수를 토양 중 Ni의 전함량으로 하고, 독립변수는 각 조사지점의 표토를 이용하여 분석된 pH, EC, 유기물, T-N, P₂O₅, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Zn, Cu 및 암석 중 Ni 전함량 등 14개의 분석값을 이용하여 상관계수를 이용한 주요인분석을 실시하였다. 주요인분석은 각 변수들 간의 상관계수가 높은 것이 많이 있을 경우 실시하여 변수의 개수를 효과적으로 줄이기 위한 것으로 각 변수간의 상관계수도 조사하였다. 축소된 주요인의 개수는 고유치가 1이상, 또는 전체 변이의 80%이상을 설명할 수 있는 범위에서 결정하였고, 각 주요인에 대하여 후진제거 방식으로 선형회귀분석을 실시하였다. 통계분석은 SAS EG(ver. 4.0)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 토양특성 간 상관분석

토양화학특성 간 상관분석을 별첨 표에 나타내었다. 토양 중 Ni은 Mg, Na, 암석 Ni과 상관계수가 0.4이상으로 나타났다. 한편 일반적으로 알려진 바와 같이 토양유기물과 토양질소, pH와 Ca간에는 상관관계가 0.8이상으로 높았고, Mg, Na 함량 간에도 정의 상관관계가 있었다. 또한 인산은 Fe, Mn, Zn, Cu 등 미량 원소와 비교적 정의 상관을 보였다. 한편, 암석 중 Ni은 토양 Ni, pH, Mg와 정의 상관을 보였다. 전반적으로 토양화학성들은 서로 간에 상관계수가 높은 변수들이 뒤섞여 있었고, 이는 변수 간에 공통으로 설명할 수 있는 분산이 있음을 의미하므로 주성분분석을 수행하여 변수를 축약할 수 있는 여지가 충분하였다.

2) 토양화학특성을 이용한 주성분 분석

14 종의 토양화학특성 변수들을 이용하여 주요인분석을 실시하여 서로 독립적인 14개의 다른 주성분으로 변환할 수 있었다. 이중 고유치 1.16로 고유치간의 차이가 0.144까지 급격히 감소하다가 0.392로 증가하며 누적분산비율 73.9%를 설명할 수 있는 4개까지 주성분의 개수를 결정하였고, 각 주성분으로 변환하기 위한 고유벡터값은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Eigenvalues of the 14 soil chemical property matrix for principal component analysis.

No.	Eigenvalue	Difference	Proportion	Cumulative
1	4.376	1.325	0.313	0.313
2	3.051	1.299	0.218	0.531
3	1.752	0.584	0.125	0.656
4	1.168	0.144	0.083	0.739
5	1.024	0.392	0.073	0.812
6	0.632	0.048	0.045	0.857
7	0.584	0.123	0.042	0.899
8	0.460	0.142	0.033	0.932
9	0.319	0.077	0.023	0.955
10	0.242	0.072	0.017	0.972
11	0.170	0.057	0.012	0.984
12	0.113	0.043	0.008	0.992
13	0.070	0.033	0.005	0.997
14	0.037		0.003	1.000

Table 2. Eigenvectors for translation for each soil chemical properties. Values show only for 4 principal components.

variables	PRIN1	PRIN2	PRIN3	PRIN4
pH (1:5)	0.358	-0.272	0.007	-0.230
EC (dS/m)	0.180	-0.145	0.440	-0.116
SOM (g/kg)	-0.381	-0.174	0.306	0.148
T-N (%)	-0.362	-0.144	0.349	0.190
P ₂ O ₅ (ppm)	0.166	0.443	-0.066	-0.230
K cmol ⁺	0.384	0.058	0.064	-0.135
Ca cmol ⁺	0.371	-0.167	0.235	-0.208
Mg cmol ⁺	0.332	-0.155	0.107	0.448
Na cmol ⁺	0.257	-0.236	0.308	0.251
Fe (ppm)	0.143	0.398	0.119	0.413
Mn (ppm)	0.162	0.355	-0.114	0.332
Zn (ppm)	-0.068	0.343	0.456	-0.052
Cu (ppm)	0.038	0.352	0.358	-0.057
Rock-Ni(ppm)	0.148	-0.146	-0.238	0.459

고유벡터를 나타낸 Table 2에서 주성분 1(PRIN1)은 pH, K, Ca, Mg, Na 등의 변수에 비교적 큰 양의 값, SOM, T-N 등의 변수에는 음의 큰 값, EC, P₂O₅, Fe, Mn, Zn, Cu는 큰 연관이 없는 주성분이었고 토양 중 다량원소와 관련이 있어 “다량원소성분”으로 부를 수 있다. 주성분 2(PRIN2)는 P₂O₅, Fe, Mn, Zn, Cu 변수에 특징적으로 큰 양의 값을 나타내고 있어 “미량원소성분”으로 명명하였고, 주성분 3(PRIN3)은 EC, SOM, T-N, Na, Zn, Cu 등의 변수가 양의 계수를 나타내고 있어 “토양유기물/질소성분”으로 명명하였다. 주성분 4(PRIN4)는 암석 Ni, Mg, Fe, Mn 등과 양의 계수를 나타내고 있으며, 다른 주성분과 중복되는 것을 빼어 “암석성분”이라고 추정할 수 있었다.

이를 Zhang(2008)의 결과와 비교해 보면 pH, K, Ca, Mg 등과, P₂O₅, Fe, Mn, Cu 등과, SOM, Na 등이 각각의 별개의 성분으로 축약되었지만, Mg, Cu, P₂O₅ 등은 각각 결과가 다르게 나타났다. 이것은 Mg, Cu, P₂O₅ 등이 비료 시용 등 인위적인 영향에 의해 토양 중 함량이 변할 수 있고, 또 토양에 투입되면 비교적 이동이 적은 점 등을 고려할 때 분석여건에 따라 결과가 달라질 수 있는 특성들이라고 여겨진다.

주성분의 특징을 더 자세히 알아보기 위하여 분할된 4개의 주성분과 토지이용, 토양종류 및 토양색의 각각의 토양특성의 분포를 Fig. 1 and Fig. 2에 나타내었다.

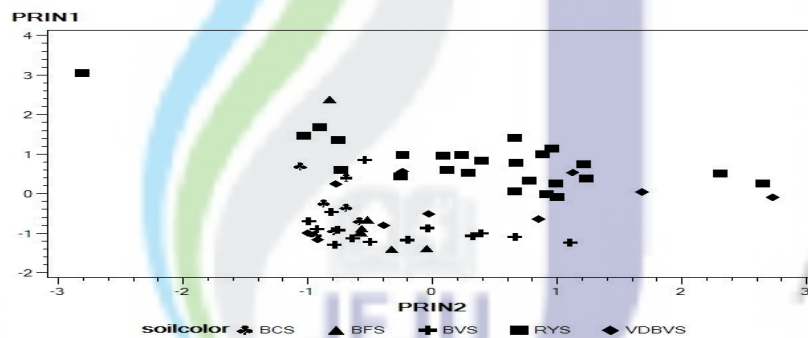
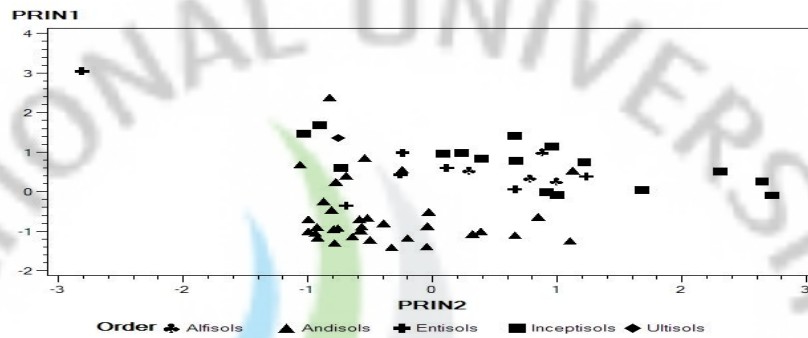
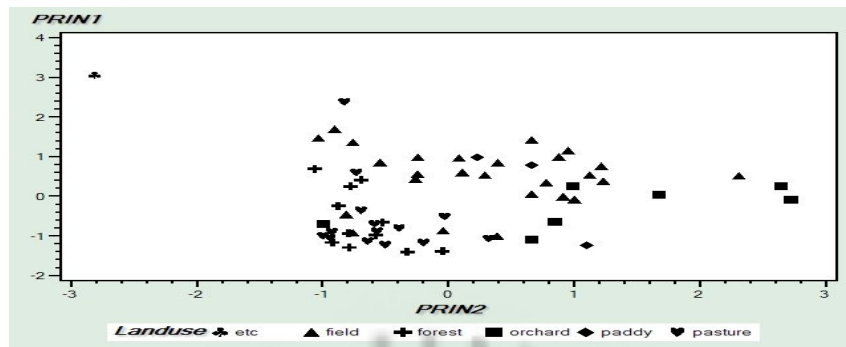


Fig. 1. Scatter plot between principal 1 and principal 2.
(a. landuse, b. soil order, c. soil color)

“다량원소성분”인 주성분 1은 토지이용 면에서 대부분의 밭과 논, 일부 과수원, 초지 및 산림에서 양의 값을, 대부분의 초지, 산림지, 일부 과수원에서 음의 값을 나타내고 있었다. 토양종류로는 대부분의 토양 종류에서 양의 값이고 Andisols (화산회토양)에서는 음의 값을 나타내었고, 토양색에서는 산악농암갈색과 분석구 흑색에서 양의 값, 대부분의 비화산암갈색토양에서 음의 값을 나타내는 인자였다. “미량원소성분”인 주성분 2는 토지이용 면에서 대부분의 과수원과 논, 일부 밭에서 양의 값을, 초지, 산림지, 일부 밭에서 음의 값을 나타내었고, 토양종류로는 대부

분의 Inceptisols, Entisols, Alfisols에서 양의 값, Ultisols,과 대부분의 Andisols(화산회토양)에서 음의 값을 나타내었고, 토양색에서는 대부분의 산악과 화산농암갈색에서 양의 값, 비화산암갈색과 화산 흑색토에서 음의 값을 나타내는 인자였다.

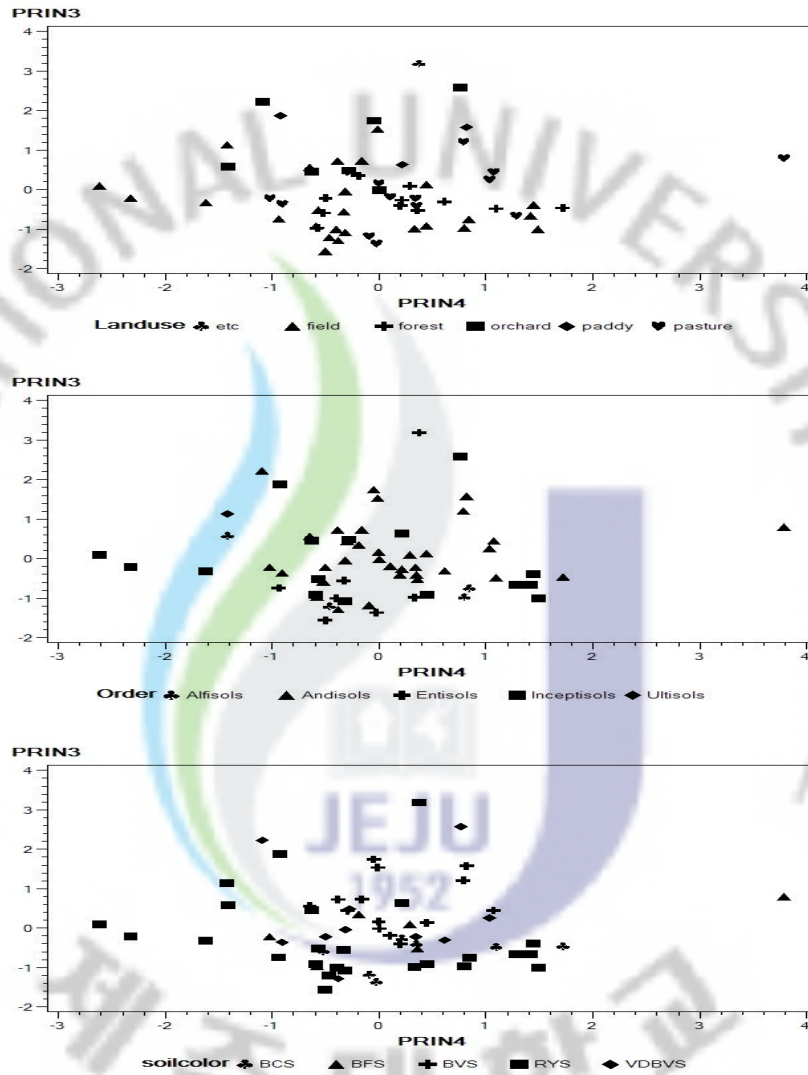


Fig. 2. Scatter plot between principal 3 and principal 4.
(a. landuse, b. soil order, c. soil color)

“토양유기물/질소성분”인 주성분 3은 토지이용에서 논, 과수원, 잡종지, 일부 초지 및 산림지에서 양의 값을, 대부분의 산림지와 밭에서 음의 값을 나타내었고, 토양 종류에서는 Ultisols이 양의 값을, 대부분의 Entisols에서는 음의 값을, 그리고

Inceptisols과 Andisols과는 관련이 적었으며, 토색으로는 화산농암갈색에서는 양의 값, 산악농암갈색과 분석구토양에서는 음의 값, 그리고 화산흑색이나 비화산암갈색과는 상관이 적은 인자였다.

“암석성분”인 주성분 4는 토지이용면에서 잡종지는 양의 값, 일부 과수원은 음의 값이었지만 다른 토지이용과는 큰 상관이 없었고, 토양종류로는 Ultisols, 대부분의 Entisols에서 음의 값이었지만, 토양종류에 크게 영향을 받지 않았으며, 토색으로는 산악농암갈색과 해안사구암갈색은 양의 값, 분석구흑색과 대부분의 흑색에 음의 값, 화산농암갈색, 비화산암갈색 등에는 관련이 적은 인자였다.

각각의 토양시료에 대하여 주성분으로 구한 값을 이용하여 토양 Ni함량과 다중회귀분석을 실시하였다. Table 3 and Table 4에서 보는 바와 같이 4개의 주성분 모두를 이용한 다중회귀에서 F값이 20.33으로 고도로 유의한 상관을 나타내었고 이를 산점도로 Fig. 3에 나타내었다. 그러나 각각의 주성분에 대한 F값을 보면 주성분 3이 0.04로 상관이 나타나지 않았고, 이를 제거하는 것이 예측을 보다 정확하게 할 수 있을 것으로 판단하였다.

Table 3. Analysis of variance for regression equation.

Source	df	Sum of squares	Mean square	F Value	Pr >F
Model	4	89599	22400	20.33	<.0001
Error	57	62805	1101.84132		
Corrected Total	61	152404			

Table 4. Parameters and some statistical values for regression equation for soil Ni contents.

Variable	Parameter estimate	Standard error	TypeII SS	F Value	Pr >F
Intercept	77.245	4.21564	369941	335.75	<.0001
PRIN1	9.45054	2.03159	23843	21.64	<.0001
PRIN2	-6.92896	2.43319	8935.17343	8.11	0.0061
PRIN3	-0.678	3.21109	49.12235	0.04	0.8335
PRIN4	28.22453	3.93206	56772	51.52	<.0001

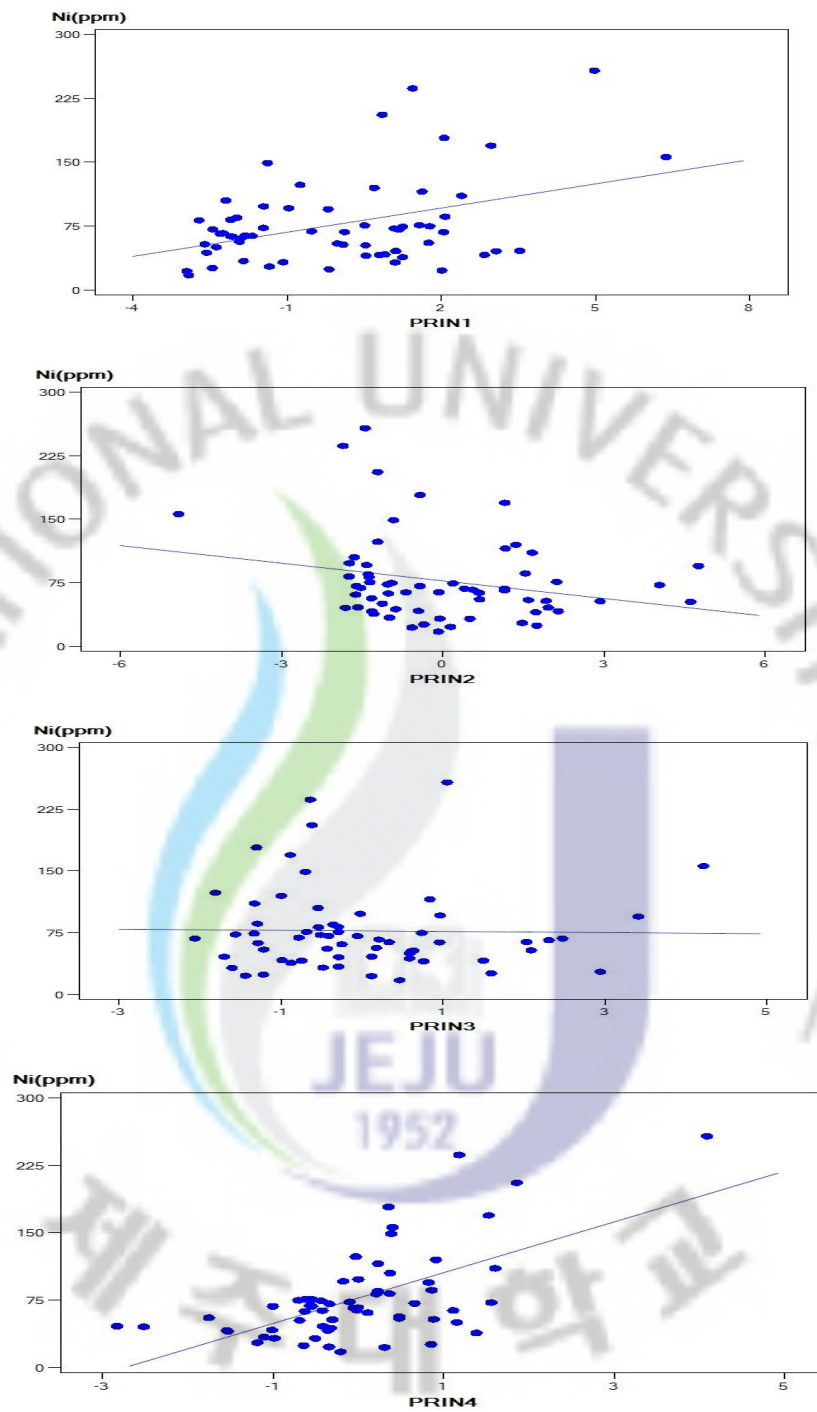


Fig. 3. Scatter plot between each principal and soil Ni.
 (a. PRIN1, b. PRIN2, c. PRIN3, d. PRIN4)

따라서 후진제거 방식으로 주성분 3을 제외하고 주성분 1, 2, 4만을 이용하여 다중회귀분석을 다시 수행한 결과 Table 6.에 보는 바와 같이 F값이 20.33에서 27.54로 개선되었으며 p값이 <0.0001으로 고도로 유의하였다. 이를 회귀상수 및 회귀계수를 이용하여 나타낸 회귀식은 다음과 같았다. 이 회귀식의 결정계수는 0.588로 토양 Ni의 전체 변이의 59%를 주성분 1, 2, 4에 의한 회귀식으로 설명할 수 있었다.

$$\text{토양Ni(ppm)} = 77.24 + 9.45*\text{Prin1} - 6.93*\text{Prin2} + 28.22*\text{Prin4} \quad (r^2=0.588)$$

Table 5. Parameters and some statistical values for regression equation for soil Ni contents.

Variable	Parameter estimate	Standard error	TypeII SS	F Value	Pr >F
Intercept	77.245	4.18078	369941	341.37	<0.0001
PRIN1	9.45054	2.01478	23843	22	<0.0001
PRIN2	-6.92896	2.41307	8935.17343	8.25	0.0057
PRIN4	28.22453	3.89954	56772	52.39	<0.0001

Table 6. Analysis of variance for regression equation.

Source	df	Sum of squares	Mean square	F Value	Pr >F
Model	3	89550	29850	27.54	<0.0001
Error	58	62854	1083.691		
Corrected Total	61	152404			

회귀분석으로 예측되는 토양 중 Ni의 전함량과 실제로 측정된 Ni의 전함량의 관계는 Fig. 4에 나타내었고, 전체적인 예측가능 정도를 Table 7. 에 나타내었다.

Table 7. RMSE and R-Square for measured and estimated soil Ni contents.

Root MSE	32.9	R-Square	0.588
Dependent Mean	77.2	Adj R-Sq	0.566
Coeff Var	42.6		

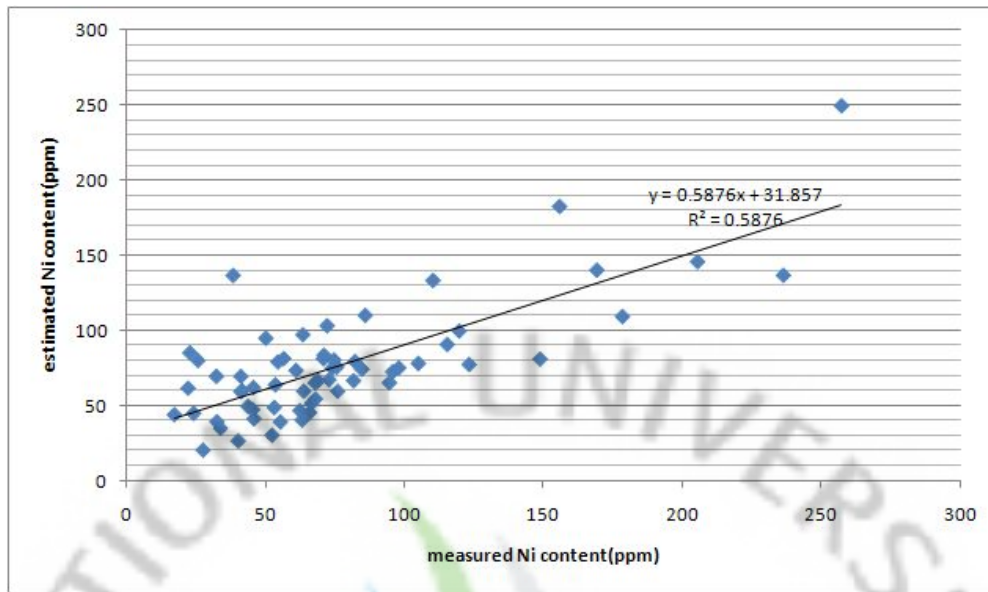


Fig. 4. Scatter plot between measured and estimated Ni content.

주성분 1, 2, 4로부터 토양 중 Ni의 전함량을 어느 정도 유의성 있게 예측할 수 있었다. 예측되는 토양 중 Ni의 전함량은 크게 암석 중 Ni, Mg, Fe, Mn와 크게 관련이 있는 주성분 4(암석성분), 토양 pH, K, Ca, Mg, Na 등 토양 중 양이온의 함량과 관련이 있는 주성분 1(다량원소성분)과는 정의 상관관계를 가지고 있었으며, P_2O_5 , Fe, Mn, Zn, Cu 등 음이온, 미량요소 함량과 관련이 깊은 주성분 2(미량원소성분)와는 부의 상관을 가지고 있는 특징이 있었다. 이를 토지이용 측면에서 살펴보면 농경활동이 크게 가해지지 않는 산림지나 초지의 경우 주성분 1에서 음, 주성분 2에서 음의 영역에 많이 분포하고 있지만, 회귀식에서는 주성분 1과 양의 계수, 주성분 2와는 음의 계수가 있어서 전체 Ni의 전함량은 산림지나 초지에서 더욱 높게 나타날 수 있을 것으로 추정되며, 이는 토양 중 Ni의 생성이 인위적인 활동과는 관련이 크지 않다는 것을 간접적으로 나타내고 있다.

또한 회귀식을 보면 주성분 4의 계수가 28.22로 주성분 1의 9.45, 주성분 2의 -6.93보다 크므로 주성분 4의 영향이 크게 작용한다고 볼 수 있다. 즉, 암석 중 Ni, Mg, Fe, Mn 등과 매우 깊은 연관을 갖고 있다고 볼 수 있으며, 이 중 Mg, Fe를 제외하고는 농경지관리를 위한 시비, 농약살포 등에 많은 양이 포함되지 않는 점을 고려하면 비농경활동의 영향이 상대적으로 더 중요하다고 판단된다.

4. 요약

제주도의 65개 지점에서 토양와 암석시료를 채취한 후 토양화학성분 및 Ni 전함량을 분석한 결과를 이용하여 주성분분석을 수행하였고, 이로부터 토양화학 특성을 4개의 인자로 축약할 수 있었고, 이들 4개의 인자로 전체 변동의 73.9%를 설명할 수 있었다. 주성분 1(다량원소성분), 2(미량원소성분), 3(토양유기물/질소 성분), 4(암석성분)를 이용하여 후진제거 선형회귀분석을 실시한 결과, 제주도 토양 중 Ni함량은 주성분 1, 2, 4의 3가지 인자로 고도로 유의하게 설명할 수 있었고, 회귀식을 구할 수 있었다. 각 주성분의 특성과 회귀식에서 나타나는 계수를 고려할 때 토양 중 Ni함량은 암석성분(암석 Ni)과 다량원소성분(K, Ca, Mg) 등과 정의 상관관계를 가지고 있었다.

5. 인용문헌

- Aelion, C. M., H. T. Davis, S. McDermott, and A. B. Lawson. 2008. Metal concentrations in rural topsoil in South Carolina: Potential for human health impact. *Science of The Total Environment* 402(2-3): 149-156.
- Ahn, J. S., C. M. Chon, K. Y. Kim, K. S. Ko, and K. H. Park. 2006. Geochemical Characteristics and Heavy Metal Distribution in Selected Volcanic Ash Soils in Jeju Island. *Korean J. Earth Sci. Soc.* 43(6):602-614.
- Dragovic, S., N. Mihailovic, and B. Gajic. 2008. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72(3): 491-495.
- Fachinelli, A., E. Sacchi, and L. Mallen. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114(3): 313-324.
- Gomes, M. E. P. and A. M. R. Neiva. 2005. Geochemistry of granitoids and their minerals from Rebordelo Agrochao area, northern Portugal, *Lithos* 81: 235-254.

- Hofmann, A. R. Bolhar, P. Dirks and H. Jelsma. 2003. The geochemistry of archaean shales derived from a mafic volcanic sequence, Belingwe greenstone belt, Zimbabwe: provenance, source area unroofing and submarine versus subaerial weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(3):421-440.
- Lado, L. R., T. Hengl, and H. Reuter. 2008. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma* 148(2): 189-199.
- Li, X., S.-I. Lee, S.-c. Wong, W. Shi, and I. Thornton. 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution* 129(1): 113-124.
- Meers, E., V. R. Unamuno, G. Du Laing, J. Vangronsveld, K. Vanbroekhoven, R. Samson, L. Diels, W. Geebelen, A. Ruttens, M. Vandegheuchte, and F. M. G. Tack. 2006. Zn in the soil solution of unpolluted and polluted soils as affected by soil characteristics. *Geoderma* 136(1-2): 107-119.
- Reimann, C. and P. Filzmoser. 2000. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology* 39(9): 1001-1014.
- SAS. 1999. SAS Enterprise Guide 3.0, SAS Institute Inc.
- WHO, 2005, Nickel in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, http://www.who.int/water_sanitation_health/.
- Yesilonis, I. D., R. V. Pouyat, and N. K. Neerchal. 2008. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environmental Pollution* 156(3): 723-731.
- Zhang, C. 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental Pollution* 142(3): 501-511.
- Zhang, C., D. Fay, D. McGrath, E. Grennan, and O. T. Carton. 2008. Statistical analyses of geochemical variables in soils of Ireland. *Geoderma* 146(1-2): 378-390.

<별첨자료>

Table 1. Some chemical characteristics of surface soils in Jeju island.

Sample No.	pH	EC (dS/m)	SOM (g/kg)	T-N (%)	P2O5 (ppm)	K cmol+	Ca cmol+	Mg cmol+	Na cmol+	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Rock Ni(ppm)	Soil Ni(ppm)
1	5.61	0.13	39.7	0.192	833.0	0.84	3.59	1.16	0.05	111.9	29.58	7.71	1.53	90.4	41.27
2	6.23	0.09	24.6	0.118	367.4	0.90	4.75	1.93	0.29	60.9	22.20	1.69	0.96	101.1	74.17
3	5.67	0.12	27.3	0.133	859.5	1.39	4.61	1.87	0.11	143.5	19.41	5.12	1.72	71.7	76.07
4	6.29	0.15	19.3	0.102	442.6	1.53	5.20	2.33	0.12	73.8	16.77	1.15	0.86	152.7	22.94
5	4.72	0.13	26.7	0.118	567.1	0.44	2.10	0.65	0.03	100.0	23.28	2.38	1.02	32.6	24.29
6	4.68	0.18	27.3	0.139	560.8	0.66	2.67	1.74	0.06	233.4	68.13	5.23	2.77	41.4	72.27
7	6.31	0.14	26.7	0.124	538.3	1.51	8.52	1.81	0.09	71.4	14.75	3.87	1.67	35.1	55.47
8	6.05	0.09	23.1	0.107	308.1	1.06	6.62	3.87	0.15	140.7	60.30	2.09	2.14	137.9	110.37
9	6.16	0.14	27.3	0.131	258.6	1.85	6.87	4.35	0.13	162.0	40.56	1.43	2.89	176.3	169.27
10	5.97	0.10	25.5	0.117	382.9	1.04	4.69	1.48	0.06	63.9	27.27	0.64	0.61	96.6	32.45
11	5.67	0.19	20.8	0.087	448.9	1.07	5.79	2.89	0.09	119.6	51.03	1.21	1.42	128.4	85.97
12	5.88	0.11	32.0	0.109	208.8	1.82	5.65	4.43	0.14	74.7	11.30	0.65	0.78	163.7	178.47

Sample No.	pH	EC (dS/m)	SOM (g/kg)	T-N (%)	P2O5 (ppm)	K cmol+	Ca cmol+	Mg cmol+	Na cmol+	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Rock Ni(ppm)	Soil N(ppm)
13	5.02	0.10	21.4	0.082	807.0	0.45	1.11	0.58	0.06	66.9	8.90	1.34	0.77	137.8	68.07
14	5.48	0.08	45.3	0.176	278.8	0.85	3.77	1.80	0.04	140.4	28.11	4.78	2.41	141.8	119.77
15	6.74	0.08	49.7	0.248	604.9	0.70	6.04	2.60	0.12	49.7	1.23	1.19	1.02	109.4	41.77
16	8.18	0.18	24.6	0.132	375.3	1.46	21.30	2.32	0.15	14.0	6.23	2.91	1.54	82.2	45.97
17	8.24	0.20	22.8	0.137	272.0	1.29	17.63	1.65	0.11	10.5	4.86	2.05	1.31	112.9	45.47
18	6.80	0.63	39.7	0.187	362.2	1.54	9.41	4.21	0.15	27.3	2.60	3.62	2.93	122.2	41.27
19	5.75	0.17	61.3	0.310	268.4	1.47	10.28	3.27	0.18	197.4	20.67	2.85	3.12	39.3	115.47
20	5.80	0.05	28.5	0.121	928.8	1.01	2.65	0.89	0.09	107.4	25.20	2.72	1.40	115.1	45.77
21	5.80	0.25	63.4	0.241	172.9	1.53	6.71	2.40	0.13	69.9	13.40	2.11	1.43	113.0	70.97
22	4.74	0.15	54.6	0.205	730.7	0.64	1.46	0.57	0.04	117.3	16.65	4.01	1.46	168.2	54.57
23	6.00	0.27	81.9	0.278	92.6	1.82	13.37	2.71	0.15	57.2	13.35	2.57	2.09	110.0	74.77
24	5.41	0.06	110.7	0.473	148.1	0.12	1.69	0.35	0.06	60.4	4.09	13.90	4.66	67.4	63.27
25	5.46	0.13	136.8	0.726	150.6	0.42	6.90	1.97	0.06	72.2	5.43	19.23	0.82	66.5	63.87

Sample No.	pH	EC (dS/m)	SOM (g/kg)	T-N (%)	P2O5 (ppm)	K cmol+	Ca cmol+	Mg cmol+	Na cmol+	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Rock Ni(ppm)	Soil Ni(ppm)
26	5.14	0.35	135.2	0.519	16.7	1.16	3.72	1.73	0.11	39.6	3.97	1.06	0.92	93.4	95.87
27	5.72	0.08	146.8	0.568	2.3	0.07	3.26	2.36	0.16	59.7	6.48	1.26	0.57	72.1	56.67
28	5.62	0.15	140.2	0.492	16.8	0.41	5.65	1.04	0.07	31.0	1.29	0.61	0.53	130.0	98.07
29	4.77	0.17	137.9	0.666	197.7	0.46	3.08	0.46	0.07	74.0	11.57	17.82	5.24	62.5	66.07
30	5.81	0.08	36.4	0.191	458.5	0.98	4.59	2.53	0.05	72.7	3.15	8.56	8.58	24.2	40.27
31	4.92	0.08	35.6	0.165	1191.4	0.72	2.49	0.82	0.06	221.7	10.02	8.30	9.16	34.1	52.47
32	5.17	0.11	38.2	0.155	610.5	0.53	3.44	0.96	0.04	120.8	17.88	23.16	4.10	105.1	53.27
33	5.16	0.10	97.9	0.445	664.7	0.51	5.47	1.57	0.05	168.9	27.03	29.88	14.77	150.0	94.67
34	5.25	0.18	118.6	0.481	186.3	0.56	6.10	1.37	0.08	67.7	5.66	16.62	9.38	0.7	27.69
35	4.28	0.22	139.1	0.824	476.1	0.23	1.51	0.23	0.12	91.6	36.15	21.27	1.16	69.7	53.67
36	4.66	0.10	134.9	0.476	207.1	0.40	1.18	0.21	0.05	36.0	26.10	6.98	1.81	50.8	66.67
37	6.51	0.13	46.1	0.244	53.8	0.32	5.96	4.93	0.28	82.8	6.65	0.92	2.33	222.1	38.49
38	6.33	0.39	95.9	0.467	576.9	2.38	9.50	3.79	0.31	168.9	3.48	8.40	0.79	6.6	67.97
39	8.21	0.75	35.0	0.173	11.6	1.20	19.74	7.29	3.31	38.1	6.38	1.02	0.87	122.8	155.87
40	8.20	0.20	40.9	0.264	31.5	0.33	17.60	1.77	0.80	37.6	0.48	1.52	0.35	-	102.57

Sample No.	pH	EC (dS/m)	SOM (g/kg)	T-N (%)	P2O5 (ppm)	K cmol+	Ca cmol+	Mg cmol+	Na cmol+	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Rock Ni(ppm)	Soil Ni(ppm)
41	8.27	0.10	11.8	0.047	18.8	0.05	13.56	1.27	0.14	7.8	0.30	0.34	0.12	-	200.37
42	6.85	0.07	54.9	0.242	76.6	1.73	10.82	13.28	1.76	185.4	22.86	1.67	1.95	182.4	257.27
43	5.71	0.04	136.8	0.701	1.0	0.11	1.13	0.76	0.09	37.3	1.80	0.34	0.68	142.4	71.17
44	5.43	0.07	71.5	0.333	63.1	0.72	2.08	0.84	0.07	41.6	13.39	1.96	1.44	4.8	32.67
45	5.01	0.20	126.5	0.616	22.2	0.48	1.97	1.10	0.09	91.6	8.99	2.66	1.30	148.4	63.57
46	6.50	0.10	72.1	0.327	1.2	0.74	10.40	1.97	0.09	56.9	3.84	1.36	1.52	115.3	75.77
47	5.90	0.05	137.4	0.659	2.5	0.21	2.47	1.08	0.13	26.9	3.46	0.34	0.52	124.2	82.27
48	5.36	0.05	77.8	0.254	0.6	0.19	0.50	0.54	0.07	31.8	0.63	0.04	0.17	123.5	72.97
49	5.07	0.17	137.4	0.814	31.8	0.15	2.50	0.82	0.18	86.8	4.30	1.16	1.17	136.7	50.27
50	5.82	0.04	57.3	0.198	0.1	0.20	1.34	1.30	0.09	25.7	0.67	0.13	0.50	151.3	123.37
51	4.58	0.38	136.5	0.792	6.7	0.23	1.12	0.65	0.07	165.0	5.93	0.87	0.29	37.7	25.82
52	4.95	0.11	138.8	0.765	6.6	0.19	0.68	0.69	0.07	55.8	3.50	0.56	0.55	-	56.17
53	5.43	0.12	132.9	0.585	3.3	0.58	2.83	0.64	0.04	17.7	1.74	0.39	0.74	137.1	61.07

Sample No.	pH	EC (dS/m)	SOM (g/kg)	T-N (%)	P2O5 (ppm)	K cmol+	Ca cmol+	Mg cmol+	Na cmol+	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Rock Ni(ppm)	Soil Ni(ppm)
53	5.43	0.12	132.9	0.585	3.3	0.58	2.83	0.64	0.04	17.7	1.74	0.39	0.74	137.1	61.07
54	5.34	0.10	135.4	0.662	17.1	0.06	3.11	0.98	0.07	70.5	3.30	1.12	0.75	2.3	43.87
55	5.02	0.09	139.3	0.555	2.8	0.13	0.60	0.26	0.03	20.1	2.14	0.29	0.21	113.5	81.77
56	5.23	0.18	137.7	0.461	0.6	0.12	0.44	0.26	0.06	12.4	1.65	0.15	0.71	166.0	105.07
57	5.72	0.09	113.5	0.354	7.1	0.28	1.76	0.88	0.05	27.0	2.35	1.21	0.52	4.1	33.94
58	6.18	0.06	67.4	0.264	1.0	0.16	3.86	2.13	0.44	29.6	0.58	0.14	0.22	58.9	68.97
59	6.44	0.07	61.6	0.293	1.2	0.43	11.88	6.06	0.21	80.5	3.03	0.43	0.96	194.1	236.37
60	5.62	0.07	112.7	0.608	2.7	0.23	1.18	1.76	0.11	35.3	3.57	0.41	0.36	87.3	84.77
61	5.90	0.03	62.5	0.320	0.4	0.51	4.69	8.91	0.17	95.9	3.17	0.78	1.38	137.0	205.47
62	5.71	0.05	98.2	0.434	2.4	0.11	2.00	2.10	0.10	57.2	10.13	0.40	0.75	87.9	148.87
63	5.31	0.05	86.2	0.310	0.6	0.03	0.07	0.07	0.03	13.2	0.19	0.12	0.46	77.4	62.47
64	4.52	0.12	114.7	0.662	4.3	0.07	0.23	0.16	0.05	69.5	0.97	3.61	0.30	71.8	22.28
65	4.25	0.16	112.7	0.571	4.0	0.11	0.54	0.24	0.03	80.8	4.24	3.60	0.56	1.7	17.38

Table 2. Pearson correlation coefficient matrix for soil chemical properties of volcanic ash soils in jeju Island.

	Soil Ni (ppm)	pH	EC (dS/m)	유기물 (g/kg)	T-N (%)	P ₂ O ₅ (ppm)	K cmol+/kg	Ca cmol+/kg	Mg cmol+/kg	Na cmol+/kg	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Rock-Ni (ppm)
Soil Ni(ppm)	1.00														
pH	0.36	1.00													
EC (dS/m)	-0.06	0.25	1.00												
SOM(g/kg)	-0.18	-0.51	-0.03	1.00											
T-N (%)	-0.22	-0.48	0.01	0.94	1.00										
P₂O₅(ppm)	-0.26	-0.10	-0.02	-0.54	-0.48	1.00									
K cmol+/kg	0.17	0.38	0.39	-0.52	-0.51	0.37	1.00								
Ca cmol+/kg	0.33	0.87	0.43	-0.45	-0.40	-0.02	0.53	1.00							
Mg cmol+/kg	0.69	0.47	0.20	-0.33	-0.30	-0.11	0.48	0.49	1.00						
Na cmol+/kg	0.40	0.48	0.53	-0.17	-0.14	-0.16	0.22	0.50	0.60	1.00					
Fe (ppm)	0.12	-0.29	0.01	-0.26	-0.15	0.54	0.34	-0.07	0.27	0.01	1.00				
Mn (ppm)	0.06	-0.18	-0.03	-0.39	-0.35	0.46	0.31	-0.04	0.11	-0.04	0.62	1.00			
Zn (ppm)	-0.19	-0.29	0.02	0.15	0.19	0.38	-0.03	-0.06	-0.17	-0.12	0.31	0.20	1.00		
Cu (ppm)	-0.08	-0.15	-0.03	-0.07	-0.08	0.41	0.10	0.02	0.00	-0.08	0.41	0.18	0.69	1.00	
Rock Ni(ppm)	0.52	0.29	-0.05	-0.20	-0.21	-0.11	0.09	0.14	0.38	0.17	-0.07	0.06	-0.23	-0.12	1.00

Table 3. Standardized values of soil Ni, soil order, landuse, soil color and soil chemical properties for cluster analysis.

Sample No.	Soil-Ni	Soil Order	Landuse	Soil Color	Prin 1	Prin 2	Prin 3	Prin 4	Prin 5	Prin 6	Prin 7	Prin 8	Prin 9	Prin 10	Prin 11	Prin 12	Prin 13	Prin 14
1	-0.74	0.39	0.83	0.51	0.38	1.23	-0.56	-0.33	-0.49	0.68	-0.38	0.27	1.52	-0.10	0.08	1.07	0.04	0.43
2	-0.10	0.39	0.83	0.51	0.60	0.11	-1.01	-0.40	-0.07	0.03	-0.65	0.77	0.03	-0.46	0.43	0.04	0.98	-0.61
3	-0.06	1.41	0.83	0.51	0.75	1.22	-0.52	-0.57	-0.73	-0.21	-0.10	-1.11	1.41	-0.26	0.50	-0.18	0.16	0.25
4	-1.10	1.41	0.83	0.51	0.96	0.08	-1.08	-0.32	0.06	0.80	0.60	-0.56	0.06	-0.89	0.63	-0.44	1.36	-0.79
5	-1.07	1.41	0.83	0.51	-0.09	1.00	-0.92	-0.59	-1.28	-0.20	-1.46	0.09	-0.26	-0.20	-1.08	-0.18	-1.75	-0.65
6	-0.14	1.41	0.83	0.51	0.52	2.31	-0.39	1.44	-2.33	-0.35	-0.39	1.96	-1.12	1.51	-0.97	0.38	0.11	0.94
7	-0.46	1.41	0.83	0.51	0.84	0.39	-0.32	-1.62	-0.48	-0.86	0.21	0.13	0.39	-0.73	0.45	-0.14	-0.10	-0.64
8	0.61	1.41	0.83	0.51	1.14	0.95	-1.00	1.49	-0.47	-0.05	0.67	2.50	-0.93	0.55	0.30	1.11	0.37	-0.03
9	1.76	1.41	0.83	0.51	1.42	0.66	-0.67	1.42	-0.10	0.12	1.78	0.20	-1.19	0.02	0.91	-0.66	1.55	-0.22
10	-0.91	-1.65	0.83	0.51	0.53	0.29	-1.21	-0.47	-0.46	0.12	-0.05	0.87	-0.25	-0.49	0.40	0.15	0.40	-0.77
11	0.13	-1.65	0.83	0.51	0.99	0.88	-0.98	0.80	-1.00	0.77	0.38	1.53	-0.91	0.24	-0.18	1.21	-0.59	-0.21
12	1.94	0.39	0.83	0.51	0.98	-0.24	-0.98	0.33	0.29	0.06	1.16	-1.12	-0.55	-2.24	0.43	-1.25	-0.09	-0.89

Sample No.	Soil-Ni	Soil Order	Landuse	Soil Color	Prin 1	Prin 2	Prin 3	Prin 4	Prin 5	Prin 6	Prin 7	Prin 8	Prin 9	Prin 10	Prin 11	Prin 12	Prin 13	Prin 14
13	-0.22	0.39	0.83	0.51	0.06	0.66	-1.56	-0.51	0.04	1.45	-1.47	-1.40	0.95	-0.25	-0.28	0.00	-1.85	-0.72
14	0.79	-1.65	0.83	0.51	0.33	0.78	-0.75	0.84	0.14	0.24	0.31	0.30	-0.52	0.38	-0.23	-1.65	0.95	0.70
15	-0.73	0.39	0.83	0.51	0.43	-0.26	-0.74	-0.94	0.69	-0.12	-0.46	-0.76	1.71	0.49	0.18	1.87	0.50	0.13
16	-0.65	1.41	0.83	0.51	1.69	-0.90	0.09	-2.62	0.97	-0.62	1.29	1.65	1.21	1.72	-0.38	-0.07	-1.48	-0.45
17	-0.66	1.41	0.83	0.51	1.47	-1.04	-0.22	-2.33	1.07	0.07	1.11	1.40	0.70	1.72	-0.49	-0.11	0.80	-0.21
18	-0.74	2.43	0.83	0.51	1.36	-0.76	1.13	-1.42	-0.59	2.33	0.71	-1.57	-2.02	-0.72	-2.43	3.50	0.86	0.09
19	0.71	1.41	-0.95	0.51	0.78	0.66	0.63	0.22	-1.02	-1.93	1.12	-0.45	-0.41	1.49	-0.24	-1.86	-0.29	0.29
20	-0.65	-0.63	0.83	1.35	0.53	1.12	-1.28	-0.38	-0.22	0.62	-0.51	-0.47	1.68	0.20	1.54	0.79	0.18	0.16
21	-0.16	-0.63	0.83	1.35	0.56	-0.24	-0.04	-0.32	-0.50	0.48	1.07	-0.44	-1.03	-0.99	0.25	-0.76	-0.05	-0.08
22	-0.48	1.41	0.83	0.51	-0.01	0.91	-0.92	0.44	-0.14	1.92	-0.39	-1.42	0.84	0.29	0.04	-0.75	-1.50	0.52
23	-0.09	-0.63	0.83	-0.34	0.85	-0.54	0.56	-0.65	-0.27	0.21	2.08	0.18	-1.06	-0.45	0.64	-1.39	-2.66	-0.01
24	-0.31	-0.63	0.83	-0.34	-1.01	0.39	0.72	-0.39	1.23	-0.26	-0.64	0.52	-0.08	-0.49	-0.12	-0.58	1.43	0.78
25	-0.30	-0.63	0.83	-0.34	-0.87	-0.04	1.53	-0.02	0.51	-0.28	0.94	1.08	2.59	-1.23	-1.75	-0.66	0.08	0.03
26	0.32	-0.63	0.83	-0.34	-0.46	-0.81	0.73	-0.16	-1.12	0.92	1.21	-1.02	-1.29	-1.08	0.61	0.50	-0.86	0.76

Sample No.	Soil-Ni	Soil Order	Landuse	Soil Color	Prin 1	Prin 2	Prin 3	Prin 4	Prin 5	Prin 6	Prin 7	Prin 8	Prin 9	Prin 10	Prin 11	Prin 12	Prin 13	Prin 14
27	-0.44	-0.63	0.83	-0.34	-0.92	-0.76	0.13	0.44	-0.02	-1.00	-0.07	0.41	0.53	0.65	0.36	1.28	-0.22	2.35
28	0.37	-0.63	-0.36	-0.34	-0.70	-1.00	-0.02	0.00	0.25	0.57	0.70	-0.06	0.08	0.62	0.57	-0.16	-1.49	2.10
29	-0.26	-0.63	-0.36	-0.34	-1.10	0.66	1.74	-0.05	0.59	0.35	0.35	0.56	-0.01	-0.95	0.21	-0.33	-0.12	-0.57
30	-0.76	-1.65	-0.36	0.51	0.25	0.99	0.57	-1.42	1.34	-1.47	-0.94	-0.92	-1.93	-0.64	0.76	0.97	0.16	-2.06
31	-0.52	1.41	-0.36	0.51	0.25	2.64	0.46	-0.64	0.39	-0.89	-1.63	-2.89	0.17	2.41	1.10	0.16	-0.85	0.34
32	-0.51	1.41	-0.36	1.35	0.04	1.68	0.48	-0.28	1.14	1.01	-0.79	0.49	1.16	-1.71	-2.45	-2.04	1.06	1.30
33	0.30	1.41	-0.36	1.35	-0.10	2.72	2.58	0.76	3.50	1.13	0.14	0.33	-1.05	0.85	0.87	0.06	0.41	0.31
34	-1.00	-0.63	-0.36	1.35	-0.64	0.85	2.22	-1.10	1.20	-1.03	-0.32	0.36	-2.00	-0.39	0.37	0.52	-0.89	-0.01
35	-0.50	-0.63	-0.95	-0.34	-1.24	1.10	1.58	0.82	-0.89	1.55	0.46	1.99	2.42	-1.38	-0.61	1.15	-0.47	-1.69
36	-0.24	-0.63	-1.54	-0.34	-1.07	0.32	0.16	0.00	-0.61	0.15	-0.03	1.48	-0.30	-1.21	1.46	0.90	-1.84	1.11
37	-0.79	1.41	-1.54	0.51	0.60	-0.73	-0.66	1.28	1.69	0.73	-0.24	-0.55	-0.52	1.03	-1.71	0.47	1.06	0.02
38	-0.22	1.41	-0.95	0.51	0.98	0.23	1.87	-0.93	-2.01	-1.10	1.97	-2.14	1.81	-0.90	0.22	-0.09	1.89	1.73
39	1.49	0.39	1.42	0.51	3.05	-2.81	3.19	0.37	-1.37	1.85	-4.20	0.94	0.02	0.51	1.04	-1.09	0.04	-0.26
40	0.46	0.39	1.42	-0.34

Sample No.	Soil-Ni	Soil Order	Landuse	Soil Color	Prin 1	Prin 2	Prin 3	Prin 4	Prin 5	Prin 6	Prin 7	Prin 8	Prin 9	Prin 10	Prin 11	Prin 12	Prin 13	Prin 14
41	2.36	0.39	1.42	0.51
42	3.47	-0.63	-1.54	-1.18	2.38	-0.83	0.80	3.78	0.72	-2.50	-0.58	-0.74	1.20	-1.76	1.33	0.21	-0.62	0.28
43	-0.16	-0.63	0.24	1.35	-1.17	-0.92	-0.31	0.61	0.65	0.28	0.37	-0.08	0.77	0.93	1.43	0.53	1.26	-0.93
44	-0.91	-0.63	-1.54	1.35	-0.52	-0.03	-0.36	-0.91	-0.72	-1.40	-0.52	0.79	-1.06	-1.15	0.57	-0.19	0.65	-1.23
45	-0.30	-0.63	-1.54	1.35	-0.80	-0.39	0.25	1.03	-0.24	1.04	0.81	-0.68	-0.33	0.68	0.17	-0.63	0.38	-0.26
46	-0.07	-0.63	0.24	1.35	0.24	-0.78	-0.22	-0.50	0.77	-0.53	0.71	0.52	-0.12	1.17	-0.42	-1.33	-0.21	-0.06
47	0.06	-0.63	-1.54	1.35	-1.00	-1.00	-0.22	0.34	0.52	0.01	0.38	0.28	0.76	0.69	1.51	0.85	0.86	-0.35
48	-0.12	-0.63	-1.54	-2.03	-0.70	-0.59	-1.18	-0.09	0.41	0.28	-0.81	-0.22	-0.63	-0.50	-0.31	-1.49	0.45	0.85
49	-0.56	-0.63	-1.54	-0.34	-1.13	-0.64	0.45	1.07	-0.16	0.67	0.54	-0.64	0.50	1.76	0.56	-0.15	0.16	-2.39
50	0.86	0.39	-1.54	-2.03	-0.36	-0.69	-1.37	-0.03	0.96	0.45	-0.85	-0.13	-0.65	-0.41	-0.66	-1.12	1.17	0.37
51	-1.04	-0.63	-1.54	-0.34	-1.17	-0.20	1.21	0.79	-2.40	-0.04	0.37	-1.42	-0.46	2.20	-1.81	-0.32	1.41	-0.38
52	-0.45	-0.63	-1.54	-0.34
53	-0.35	-0.63	-1.54	-0.34	-0.90	-0.93	-0.19	0.10	0.27	0.72	0.84	-0.28	-0.07	-0.09	1.49	-0.06	-0.37	-0.47
54	-0.69	-0.63	-1.54	-0.34	-1.22	-0.50	0.44	-0.30	-0.84	-1.65	-0.28	0.27	0.30	1.01	0.00	0.69	-0.12	-0.08

Sample No.	Soil-Ni	Soil Order	Landuse	Soil Color	Prin 1	Prin 2	Prin 3	Prin 4	Prin 5	Prin 6	Prin 7	Prin 8	Prin 9	Prin 10	Prin 11	Prin 12	Prin 13	Prin 14
55	0.05	-0.63	0.24	-0.34	-1.30	-0.79	-0.40	0.19	0.03	0.47	0.01	-0.11	-0.05	-0.11	0.92	0.00	-0.86	0.60
56	0.50	-0.63	-1.54	-2.03	-1.05	-0.94	-0.41	0.35	0.34	1.76	0.03	-0.44	-0.71	0.08	0.61	0.26	-0.38	2.14
57	-0.88	-0.63	-1.54	-1.18	-0.88	-0.57	-0.22	-1.02	-0.52	-1.43	-0.75	0.50	-0.52	-0.61	0.08	0.58	0.64	2.51
58	-0.20	-0.63	0.24	-2.03	-0.25	-0.87	-0.59	-0.52	0.19	-1.12	-1.62	0.54	-0.06	-0.21	-0.45	-0.35	0.86	0.48
59	3.06	-0.63	0.24	-2.03	0.69	-1.06	-0.48	1.09	1.63	-0.47	0.54	-0.14	0.48	1.15	-2.27	-0.20	-2.35	-0.02
60	0.11	-0.63	0.24	-2.03	-0.94	-0.79	-0.27	0.21	0.04	-0.53	-0.11	0.05	0.31	-0.05	0.50	1.01	0.96	-1.51
61	2.46	-0.63	0.24	-2.03	0.41	-0.69	-0.47	1.72	1.14	-1.95	-0.10	-1.17	-0.12	-1.26	-2.51	2.22	-1.07	-0.47
62	1.36	-0.63	0.24	-1.18	-0.66	-0.52	-0.53	0.36	0.12	-0.73	-0.45	0.49	-0.18	0.33	-0.18	0.69	0.71	0.42
63	-0.33	-0.63	0.24	-1.18	-0.98	-0.58	-0.97	-0.58	0.15	-0.18	-1.13	0.14	-0.75	-0.51	-0.18	-0.65	0.27	0.41
64	-1.11	-0.63	0.24	-1.18	-1.41	-0.33	0.09	0.29	-0.58	-0.07	-0.27	-0.45	0.14	0.03	-0.63	-1.20	-0.14	-2.25
65	-1.21	-0.63	0.24	-1.18	-1.39	-0.05	0.35	-0.19	-1.40	-0.91	-0.67	-0.22	-0.61	-0.29	-1.17	-1.06	-0.96	-1.13

Chapter III. 제주 화산회토양의 중금속 분획 및 생물유효도

1. 서론

토양 오염의 확산과 이에 따른 식물체 또는 생명체에 대한 위험의 증가에 대한 우려로 세계 각국에서는 토양오염물질에 대한 관리기준을 제정하는 경향이다. 우리나라에서는 토양환경보전법에서 토양오염에 대한 기준을 설정하고 이 기준을 친환경농산물의 인증기준으로까지 적용시키고 있다(Lim et al., 2008). 우리나라의 기준에 따르면 농경지의 경우 토양 중 미량원소인 Ni, Cu, Zn에 대해서 전 함량으로 각각 40, 50, 300 mg kg⁻¹을 토양오염우려기준으로, 100, 125, 700 mg kg⁻¹을 토양오염대책기준으로 규정하고 있다.

Ahn et al.(2006)은 제주지역 토양의 Ni, Cu, Zn 등 중금속 함량을 조사한 후 그 중 Ni의 평균함량이 183 mg kg⁻¹로 세계 토양의 평균함량보다 높다고 보고하였고, 이는 우리나라의 토양오염우려기준을 4배 이상 초과한 것이다. 화산회토 지역의 토양 중 Ni 함량이 높다는 연구결과는 프랑스, 이탈리아 등에서도 보고된 바 있다(Emmanuel et al., 2006; Paola et al., 2003). Lim et al.(2008)은 제주도 토양 중 Ni함량이 높은 원인으로 화산회토양의 재료가 되는 모암 자체의 함량이 높은 것과 관련이 있고 따라서 자연함유량에 의한 것으로 보고한 바 있다.

토양 중의 중금속이 실제로 작물 및 인체에 미치는 영향에 관한 연구가 국내 외에서 많이 수행되고 있다. 일반적으로 토양의 중금속 전 함량과 식물체 중의 함량과는 상관관계가 낮게 나타나므로 전 함량은 토양오염의 지표로만 활용되고 생물유효도의 지표는 될 수 없다고 평가되었다(Chojnacka et al., 2005; Feng et al., 2005; Yang et al., 2001). 이전에는 토양 중금속에 의한 생물이용성 평가에서 단일 추출법에 의한 농도 측정법을 이용하는 것이 바람직하다고 주장되었으나, 이러한 방법도 실제 식물체 흡수량과 상관이 적게 나타나는 경우가 많아 최근에는 식물체 자체의 함량을 이용하는 방법이 제시되고 있다(Chojnacka et al., 2005; Chopin, et al., 2008; Feng et al., 2005).

토양의 중금속에 대한 연속추출법(분획화법)은 토양 내에 중금속이 존재하는 분획 (fractions)에 관한 정보를 제공해 준다. 분획화과정은 토양 내에 존재하는

중금속을 초기 단계에서는 이온강도가 약한 추출액을 사용하고 이후 강한 추출액을 사용하기 때문에 중금속의 생물유효성을 평가하는 유용한 도구로 활용되고 있다 (Doelsch et al., 2008; Jung et al., 2000; Pénilla et al., 2005; Sidenko et al., 2007; Silveira et al., 2006; Sprynskyy, 2001; Yang et al., 2001; Yoo et al., 1995). 한편, 식물체 내에서도 뿌리와 지상부 등 분석부위에 따라 미량원소의 함량을 분석하여 생물유효성을 평가하기도 한다. 하지만 중금속에 따라 이동성이 다르고 식물체의 유기물질과의 반응성도 다양하기 때문에 특정부위의 중금속 농도를 기준으로 중금속의 생물유효성을 평가하는 데는 어려움이 따르고 있다(Brun et al., 2001).

Ahn et al.(2006)과 Lim et al.(2008)은 제주도 화산회토에서 Ni의 자연함유량이 높고 이로 인해 친환경농산물 인증에 어려움이 따르고 있음을 보고하여 이에 대한 대책이 필요한 실정이다. 그러나 제주도 화산회토에 존재하는 Ni의 분획에 따른 생물유효도를 평가하는 연구는 보고된 바 없다. 따라서 제주도 토양에 Ni 함량이 높은 것이 모암에 기인되고, 존재하는 분획이 비 유효성 형태이며, 생물유효도가 낮다면 토양의 기준 대신 농작물의 농도를 기준으로 변경하는 등의 친환경농산물 인증을 위한 면밀한 제도적 검토와 보완이 수반되어야 할 것이다. 한편 우리나라의 경우 주요 10개 농작물에 대해 Pb와 Cd에 관한 기준만 설정되어 있는 실정이다 (식약청, 2006).

본 연구는 제주도 화산회토양의 Ni, Cu, Zn을 대상으로 토양 중 중금속의 분획 특성을 알아보고, 중금속의 함량이 각각 다른 토양에서 재배된 청경채에 의해 흡수된 중금속과 토양의 분획과의 상관관계를 구명하여 제주도 지역의 친환경농업을 위한 토양 중금속의 관리기준에 관한 기초 자료를 제공하고자 수행되었다.

2. 재료 및 방법

1) 토양시료 채취

분석과 작물재배에 이용된 토양시료는 사전에 조사된 Lim et al.(2008)의 토양시료 채취 지점 중에서 토양 중 Ni 함량이 36 ~ 274 mg · kg⁻¹으로 변이가 큰 산방, 월령, 중문, 무릉, 토산통 대표지점 5개소에서 채취하였다. 채취된 토양의 기본적인 특징은 Table 1에 나타내었고, 채취지점은 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Land use of sampling sites and Ni, Zn, Cu contents of soil samples.

Sample	Soil series	Land use	Total-Ni	Total-Zn	Total-Cu
			mg · kg ⁻¹		
A	Sanbang	Pasture	274 ^{a*}	104 ^b	49.7 ^b
B	Weolryeong	Upland	176 ^b	73.7 ^c	32.5 ^d
C	Jungmun	Pasture	88.4 ^c	125 ^a	61.7 ^e
D	Mureung	Upland	45.1 ^d	56.4 ^d	24.0 ^a
E	Tosan	Forest	36.7 ^e	101 ^b	41.5 ^c

* The different letter in the column stands for the significant difference of the means at P<0.05.

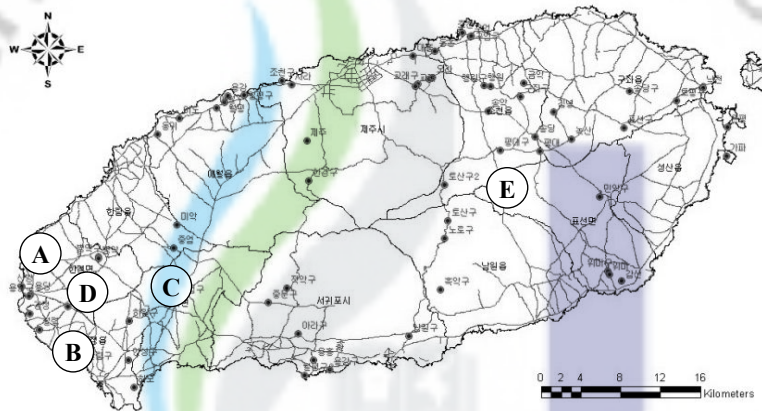


Fig. 1. Locations of soil sampling on Jeju island.

2) Ni, Zn, Cu 연속침출

연속침출법은 Chang et al.(1984)의 방법을 이용하였다.

수용태 분획(Water-soluble fraction)은 풍건 토양 5 g을 100 ml polyethylene 원심 분리관에 넣고, 2차 증류수 25 ml를 가하여 25℃에서 30분간 진탕 원심 분리하여 상정액을 분리하여 수용성 중금속함량을 분석하였다. 치환태 분획(Exchangeable fraction)은 연속하여 0.5M KNO₃ 용액으로 16시간 진탕 후 침출액 중 중금속 농도를 측정하였다. 유기복합태 분획(Organically-bound fraction)은 2차 증류수로 3회 반복하여 세척한 후 0.5M NaOH 용액으로 16시간 진탕 후 침

출액 중의 중금속을 분석하였다.

탄산염태 분획(Carbonate fraction)은 0.05M EDTA 용액으로 6시간동안 침출한 후 중금속을 분석하였다. 황화물/잔류태 분획(Sulfide/residual fraction)은 4M HNO₃ 용액으로 80℃에서 16시간 연속 침출한 후 용액 중 중금속의 농도를 분석하였다.

3) 식물체 흡수시험

각각의 장소에서 채취된 토양을 35×35×30 cm의 사각 포트에 담고 청경채 (Pakchoi, *Brassica campestris* var. *chinensis*)를 포트 당 5주씩 정식하고 비닐하우스 내에서 재배하였다. 비료는 정식 5일 전에 N, P₂O₅, K₂O를 각각 160, 80, 120 kg ha⁻¹의 양을 시비한 후 섞어주었으며, 재배기간은 2007년 4월 10일에 정식하여 5월 15일에 수확하였다.

4) 토양 및 식물체 분석

토양시료의 Ni, Zn, Cu 전 함량은 시료 0.5 g을 마이크로웨이브(Model MARS 5, CEM Co.) Vessel에 취하여 USA EPA Method 3051(1996)과 같이 왕수 (질산 3 ml + 염산 9 ml) 12 ml를 가한 후 최적화된 전처리 조건으로 분해한 후 분해액을 여과 회석하여 유도결합플라즈마 원자방출분광계(Model GBC, Australia)로 정량하였다. 식물체 분석은 청경채를 물에 깨끗이 세척한 후 엽과 뿌리로 분리, 건조한 후 분쇄한 다음 0.5g을 칭량하여 Ternary solution(HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄ = 10 : 4 : 1) 10ml를 가하여 가열 분해하여 분해액을 유도결합플라즈마 원자방출분광계(Model GBC, Australia)로 Ni, Zn 및 Cu 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) Ni, Zn, Cu의 연속침출 특성

Table 2에 조사된 5개 토양통의 연속침출에 의한 형태별 Ni, Zn, Cu의 평균 함량과 분포 비율을 나타내었다. 토양에 있는 미량원소들이 연속침출방법에 의해 약하게 결합된 것부터 침출되어 나온다고 보면 Ni, Zn, Cu 모두에서 수용태는 1% 이하이고 마지막 단계인 황화물/잔류태로 대부분 침출되는 것으로 보아 토양 중 Ni, Zn, Cu의 대부분이 토양과 강하게 결합되어 존재하는 것으로 판단된다. 특히 토양과 강하게 결합된 황화물/잔류태의 비율은 산방통에서 93.9%, 월령통

에서 89.3%로 Ni 전 함량이 높을수록 높게 나타나는 경향이였다. 토양과 약하게 결합된 수용태와 치환태의 Ni 함량비율은 산방통 3.3%, 월령통2.0%, 중문통 2.4%, 무릉통 5.0%, 토산통 6.4%로 나타났다. Cu의 경우에는 수용태와 치환태 함량비율은 1.4 ~ 3.1%, 유기복합태 함량비율은 10.8 ~ 12.9%, 탄산염태 함량비율은 2.6 ~ 5.7%, 황화물/잔류태 함량비율은 80% 내외로 유기복합태 함량비율이 Ni, Zn에 비해 상대적으로 높게 나타났으며, 이것은 Yoo and Hyun(1985), Yoo et al.(1995)의 Cu는 유기물과 결합 능력이 크다는 보고와 일치되는 결과였다.

Table 2. Contents and distribution of Ni, Zn, Cu in 5 types of soils by sequential extraction(mg kg⁻¹, %).

Fractions	Sanbang series			Weolryeong series			Jungmun series			Mureung series			Tosan series		
	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu
Water soluble	0.26 ^{c#} (0.1) [†]	0.1 ^b (0.1)	0.4 ^c (0.8)	0.15 ^c (0.1)	0.0 ^c (0.0)	0.2 ^c (0.6)	0.12 ^d (0.1)	0.0 ^c (0.0)	0.2 ^b (0.4)	0.03 ^b (0.1)	0.0 ^c (0.0)	0.2 ^b (0.8)	0.08 ^c (0.2)	0.0 ^b (0.0)	0.2 ^c (0.5)
Exchangeable	3.21 ^b (1.2)	0.3 ^b (0.3)	0.7 ^c (1.5)	3.35 ^{bc} (1.9)	0.3 ^{bc} (0.4)	0.7 ^{bc} (2.2)	2.02 ^c (2.3)	0.0 ^c (0.0)	0.6 ^b (1.0)	2.22 ^a (4.9)	0.3 ^{bc} (0.5)	0.6 ^b (2.3)	2.29 ^a (6.2)	1.7 ^a (1.7)	0.5 ^c (1.2)
Org. bound	8.02 ^a (2.9)	1.6 ^{ab} (1.5)	6.4 ^a (12.9)	5.43 ^b (3.1)	0.5 ^b (0.7)	3.5 ^a (10.8)	5.65 ^a (6.4)	2.4 ^b (1.9)	7.6 ^a (12.3)	2.36 ^a (5.2)	0.6 ^b (1.0)	3.0 ^a (12.4)	0.88 ^b (2.4)	0.4 ^b (0.4)	5.3 ^a (12.7)
Carbonate	5.12 ^b (1.9)	2.2 ^a (2.1)	1.7 ^b (3.3)	9.92 ^a (5.6)	3.5 ^a (4.7)	1.9 ^b (5.7)	3.03 ^b (3.4)	4.4 ^a (3.5)	1.8 ^b (2.9)	2.67 ^a (5.9)	2.2 ^a (3.8)	0.8 ^b (3.3)	1.74 ^a (4.7)	1.8 ^a (1.8)	1.1 ^b (2.6)
Sulfide & residue	257 ^{\$} (93.9)	99.9 (96.0)	40.6 (81.6)	157 (89.3)	69.4 (94.2)	26.2 (80.6)	77.6 (87.8)	118 (94.5)	51.5 (83.4)	37.8 (83.9)	53.5 (94.6)	19.5 (81.3)	31.7 (86.4)	97.2 (96.1)	34.4 (83.0)
sum	274	104	49.7	176	73.7	32.5	88.4	125	61.7	45.1	56.5	24.0	36.7	101	41.5

Duncan's Multiple Range Test at p=0.05.

\$ Values are excluded from statistical calculation.

† numbers in parenthesis indicate the percentage of each fraction to sum.

Fig. 2에는 토양통별로 Ni, Zn, Cu의 연속추출액 중의 함량비를 나타내었다. Zn은 탄산염태의 비중이 높았지만 Cu의 경우는 유기복합태의 비중이 높은 편이었고 Ni의 경우에는 토양종류에 따라 탄산염태가 높은 월령, 무릉, 토산통과 유기복합태가 높은 산방, 중문통으로 구분 되었다.

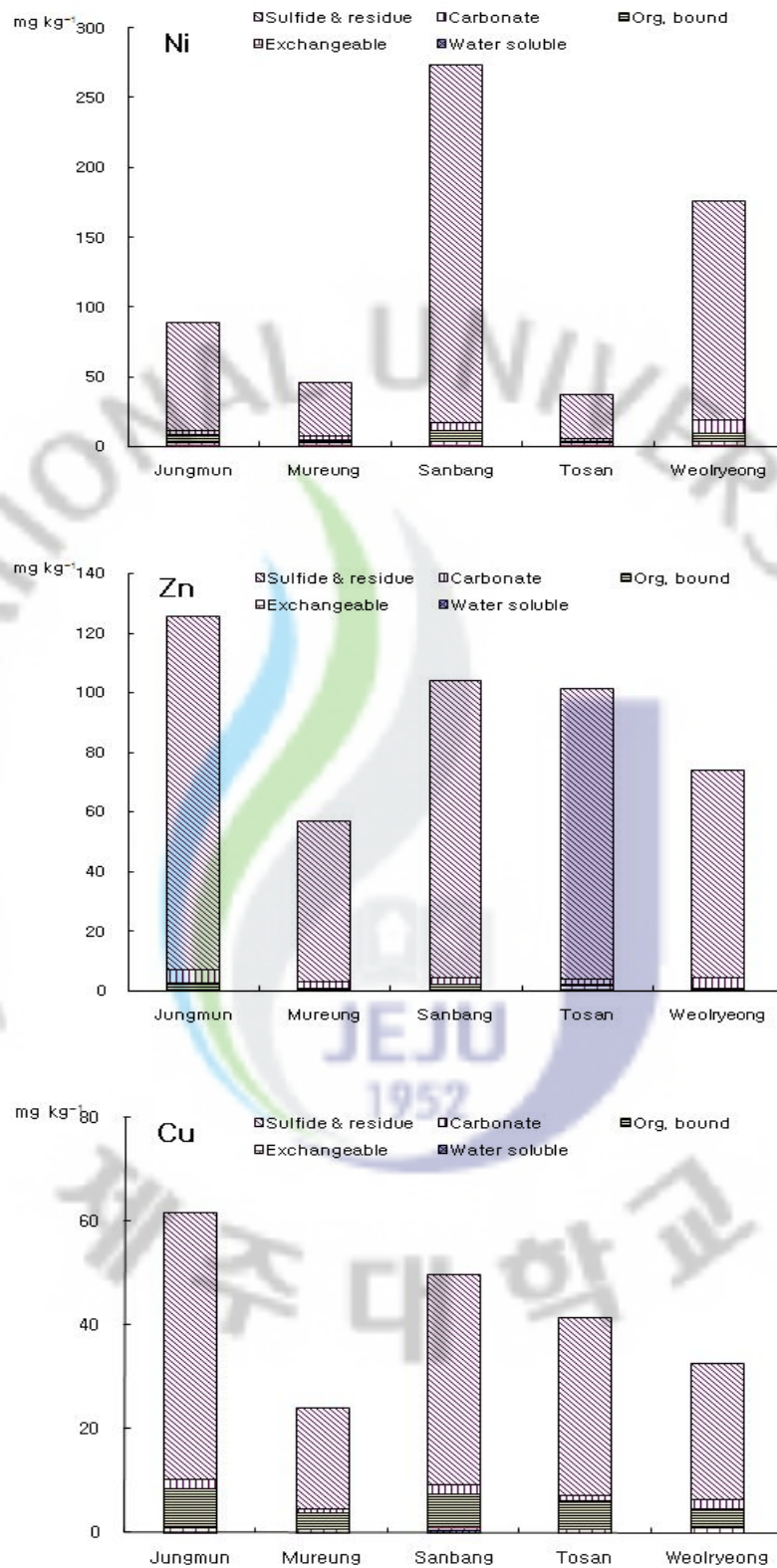


Fig. 2. Fractionation patterns of Ni, Zn, and Cu in 5 soil series.

2) Ni, Zn, Cu의 작물흡수 특성

Fig. 3은 토양별 포트에 청경채를 재배한 이후 뿌리와 지상부에 흡수된 Ni, Zn, Cu의 함량을 나타낸 것이다. Zn과 Cu의 경우에는 뿌리와 지상부 모두에서 검출이 되었는데, 특히 Zn은 지상부에서 38.9~79.3mg kg⁻¹, 뿌리부에서 34.1~55.5mg kg⁻¹으로 지상부에서 높게 검출되었고, Cu의 경우에는 지상부에서 7.2~10.0mg kg⁻¹ 뿌리부에서 9.3~15.5mg kg⁻¹으로 지상부보다 뿌리부에서 높게 검출되었다. 반면, Ni은 모든 토양에서 뿌리부에서는 검출이 되었지만 지상부에서는 거의 검출이 되지 않은 것으로 보아 청경채 작물체 내의 이동은 Zn, Cu, Ni의 순으로 빠른 것으로 판단된다. 이것은 Feng et al.(2005)이 보리를 이용하여 흡수양식을 조사하여 발표한 내용과도 부합되는 결과이다. 한편 Chopin et al.(2008)은 포도를 이용한 미량원소의 흡수시험에서 작물의 뿌리크기에 따라서도 미량원소 흡수량이 다르게 나타나고 Zn이 Cu보다 많은 양이 흡수된다는 결과를 보여주기도 하였다. Ni은 청경채의 지상부에서 거의 검출되지 않았다.

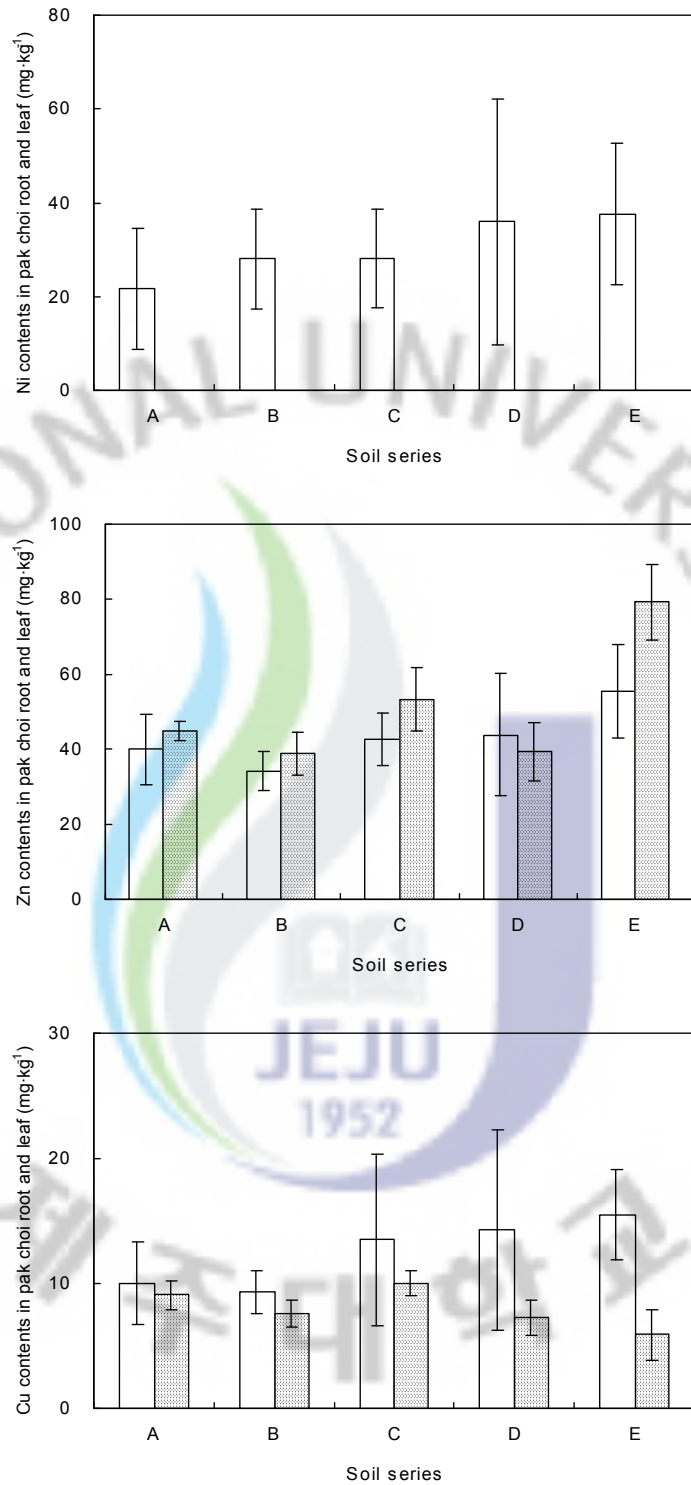


Fig. 3. Contents of Ni, Zn, and Cu in roots (□) and leaves (▨) of Pakchai. A, B, C, D, and E mean soil series of Sanbang, Weolryeong, Jungmun, Mureung, Tosan soil series, respectively.

Table 3. Concentrations of Ni, Zn, Cu in root and shoots of Pakchoi grown 5 types of soils (mg kg⁻¹).

Soil type	Shoot			Root		
	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu
Sanbang series	tr.	44.7 ^{bc}	9.1 ^{ab}	21.6 ^a	39.9 ^b	10.0 ^a
Weolryeong series	tr.	38.9 ^c	7.6 ^{bc}	28.1 ^a	34.1 ^b	9.3 ^a
Jungmun series	tr.	53.2 ^b	10.0 ^a	28.1 ^a	42.6 ^{ab}	13.5 ^a
Mureung series	tr.	39.3 ^c	7.2 ^{bc}	36.0 ^a	43.8 ^{ab}	14.3 ^a
Tosan series	tr.	79.3 ^a	5.9 ^c	37.5 ^a	55.5 ^a	15.5 ^a

Duncan's Multiple Range Test at p=0.05.

Ni, Zn, Cu의 토양 중 함량과 식물체 중 함량 간의 상관관계는 Table 3에 나타내었다. 치환성 Zn을 제외하고는 토양 중 함량과 식물체 중 함량 간에는 거의 상관관계가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 토양종류에 따라 중금속 함량 차이가 분명하더라도 식물체 내의 함량 차이는 뚜렷한 경향을 보이지 않고, 특히 같은 토양에서도 식물체별로 흡수량의 차이가 매우 크기 때문인 것으로 판단된다. 이와 유사한 시험에서 Feng et al.(2005)은 NaNO₃, CaCl₂, EDTA, DTPA 등의 침출액에 의한 토양 중 Ni함량과 보리의 지상부, 뿌리부의 함량과의 상관관계가 없다고 한 바 있고, Chojnacka et al.(2005)은 다른 미량원소와는 다르게 Ni에 관해서는 토양 전함량과 citrate추출 함량에 대한 식물체함량 간의 상관계수는 각각 0.157, 0.158로 상관관계가 거의 없는 것으로 발표한 바 있다. 특히 Ni은 식물체 내에서 이동도 어려울 뿐만 아니라 토양 중 함량과 상관관계를 내기도 어렵기 때문에 전함량이나 치환성함량 등 지금까지의 방법에 의한 토양 중 함량으로 식물체의 함량을 추정하기에는 매우 어렵다고 판단되므로 새로운 접근방법이 개발될 필요가 있다고 판단된다.

Table 4. Correlation coefficients between soil extracts and plant contents of Ni, Zn, and Cu.

		Contents in plant		
		Ni	Zn	Cu
Contents in soil	Water soluble	-0.924	-0.235	-0.520
	Exchangeable	-0.630	0.826	-0.956
	Org. bound	-0.993	-0.215	0.053
	Carbonate	-0.522	-0.525	-0.748
	Sulfide & residue	-0.923	0.253	0.005
	Total	-0.925	0.232	-0.022

토양 중 Ni, Zn, Cu의 수용태, 치환태, 유기복합태, 탄산태, 황화물/잔류태 형태별 식물체(pakchoi) 흡수관계는 Table 4에서 보는 바와 같다. Ni인 경우는 너무 적은량이 흡수되어 토양 중 결합 형태별에 따라 음의 상관관계를 나타내었고, Cu인 경우도 비슷한 하였다. Zn인 경우는 토양 중 치환태 함량에 따라 식물체(pakchoi) 흡수에 양의 상관관계가 있어 여러종류의 식물에서 검토가 필요하다고 생각된다.

4. 요약

이 시험은 제주도 화산회토양을 이용하여 Ni, Cu, Zn의 토양중 존재형태를 알아보고 토양 중금속이 청경채의 흡수에 미치는 영향을 알아보려고 수행되었다. 토양 중 함량을 연속추출법에 의해 알아본 결과 토양 종류마다 각 중금속의 존재형태가 차이가 있었고, 이를 이용하여 토양 종류를 구분할 수 있었다. 중금속 함량이 다른 토양을 이용하여 청경채를 재배했을 경우 Zn, Cu는 뿌리에서 흡수되어 지상부로 이동되었으나 Ni은 지상부에서 거의 검출이 되지 않아 청경채 내에서 미량원소의 이동성이 달랐다. 그러나 토양 중 함량과 청경채의 함량 간에는 치환성 Zn을 제외하고는 상관관계가 없었으며, Ni은 식물체 내에서 이동도 어려울 뿐만 아니라 토양 중 함량과 상관관계를 내기도 어렵기 때문에 전함량이나 치환성함량 등 지금까지의 방법에 의한 토양 중 함량으로 식물체의 함량을 추정하기에는 매우 어렵다고 판단되므로 새로운 접근방법이 개발될 필요가 있다고 판단된다. 인체의 중금속 흡수에 의한 위해성 평가와 관련해서는 토양→식물, 식물체→인체 두 단계를 거치게 되는데 각 단계에서 불확실성이 존재하므로 중금속의 기준을 토양 및 식물체 별로 각각 마련하는 것보다는 식물체내 농도만으로 정하는 것도 한가지 해결책이 될 수 있다고 생각한다.

5. 인용문헌

- Ahn, J. S., C. M. Chon, K. Y. Kim, K. S. Ko and K. H. Park. 2006. Geochemical characteristics and heavy metal distribution in selected volcanic ash soils in Jeju island. *Kor. Soc Geochem. Eng.* 43(6):602-614.
- Brun, L. A., J. Maillet, P. Hinsinger and M. Pépin. 2005. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environ. Poll.* 111(2):293-302.
- Chojnacka, K., A. Chojnacki, H. Górecka and H. Górecki. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.* 337:175-182.
- Chopin, E. I. B., B. Marin, R. Mkoungafoko, A. Rigaux, M. J. Hopgood, E. Delannoy, B. Cancès and M. Laurain. 2008. Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environ. Poll.* 156(3):1092-1098.
- Chung D. Y. and D. K. Lee. 1999. Sequential fractionation of heavy metals from mine tailings and two series of agricultural soils. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 32(4):375-382.
- Doelsch E., G. Moussard and H. S. Macary. 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals - Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma.* 143: 168-179.
- Emmanuel D., H. S. Macary and V. van de Kerchove. 2006. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La reunion). *J. Geochem. Explor.* 88:194-197.
- Feng, M. H., X. Q. Shan, S. Zhang and B. Wen. 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Poll.* 137(2):231-240.
- Jung, G. B., W. I. Kim and I. S. Ryu. 2000. Fractionation and availability of heavy metals in paddy soils near abandoned mining areas. *Kor. J. Environ. Agric.* 19(4):319-323.

- Lim, H. C., K. H. Moon, S. J. Jeon, K. M. Chang, and H. N. Hyun. 2008. Characteristics of Natural Pedo-geochemical Background for Ni, Cu and Zn in Volcanic Soils of Jeju. *korean J. Soil Sci. Fert.* 41(3):199-205.
- Paola A., F. T. L. Denaix and Z. Mariavittoria. 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley(southern Italy). *Geoderma.* 117:347-366.
- Pénilla, S., F. Bordas and J.-C. Bollinger. 2005. Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate overconcentration. *J. Colloid Interface Sci.* 292:20-28.
- Sidenko, N. V., E. I. Khozhina and B. L. Sherriff. 2007. The cycling of Ni, Zn, Cu in the system "mine tailingsground waterplants": A case study. *Appl. Geochem.* 22:30-52.
- Silveira, M. L., L. R. F. Alleoni, G. A. O'Connor and A. C. Chang. 2006. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. *Chemosphere* 64:1929-1938.
- Sims, J. T., and J. S. Kline. 1991. Chemical Fractionation and Plant Uptake of Heavy Metals in Soils Amended with Co-Composted Sewage Sludge. *J. Environ. Qual.* 20:387-395.
- Sprynskyy, M. 2001. Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolitesewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 161:1377-1383.
- Yang J. E., H. J. Kim and S. H. Jun. 2001. Fractionation and pollution index of heavy metals in the Sangdong Tungsten mine tailings. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 34(1):33-41(in Korean).
- Yoo, S. H., K. H. Kim, and H. M. Hyun. 1985. Sequential extraction of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in soils near zinc-mining sites. *Korean J. Environ. Agric.* 3(2):71-77.
- Yoo, S. H., J. S. Lee, and K. H. Kim. 1995. Sequential extraction of Cd, Zn, and Pb from the polluted paddy soils and their behavior. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 28(3):207-217.

Ⅲ. 종합 결론

본 연구는 제주지역 화산회토양에서 Cu와 Zn을 포함하여 Ni의 자연함유량이 높은 이유를 밝히고자 Chapter I에서 수행하였고, 그 요인에 대한 상관 및 주성분분석을 Chapter II에서, 토양 중 흡착형태에 따른 식물체 이동에 대한 구명은 Chapter III에서 수행하였다.

Chapter I에서 토양 중 Ni 함량이 높은 원인을 밝히기 위해 토양시료는 Alfisols 4개통, Andisols 35개통, Endisols 9개통, Inceptisols 16개통, Ultisols 1개통에서 채취하였으며, 동일한 지점에서 모암(자갈) 시료를 채취하였다. Ni 평균함량은 79.2 mg kg^{-1} 으로 토양오염 우려기준의 2배이었으며, Zn 평균함량은 108 mg kg^{-1} 으로 기준의 1/3 수준이었다.

토양목별 Ni 함량은 Entisols에서 109.5 mg kg^{-1} 으로 가장 높았으며, 토양시료가 1개에 불과한 Ultisols를 제외한 다른 토양목은 $68.7 \sim 78.4 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 낮았다. 제주도 토양의 76.6%를 차지하고 있는 Andisols는 78.4 mg kg^{-1} 으로 GAP 농산물 기준보다 약 2배 높은 것이었다. 반면, Cu와 Zn은 토양목과 무관하게 비슷한 경향을 나타내었다.

암석중 Ni 함량은 성산층, 신더콘 및 침상장석 감람석현무암에서 높았으며, 장석현무암 및 조면질 안산암에서 낮았다. 또한 심토가 표토에 비해 5.4 ~ 50.5% 높은 편이었다. 그러나 Cu 함량은 Ni과는 반대로 Entisols에서 28.0 mg kg^{-1} 으로 다른 토양목의 $38.9 \sim 42.8 \text{ mg kg}^{-1}$ 에 비해 낮았다. Entisols를 제외한 Cu의 표토/심토비는 1.14 ~ 1.63으로 표토가 심토에 비해 많았다.

토양색별로는 Ni 함량이 가장 많은 토양은 흑색 신더콘 토양으로 평균 128.1 mg kg^{-1} 으로 다른 색의 토양에 비해 많았으며, 함량이 가장 낮은 농암갈색 화산회토에 비해 약 2배 많았다. 흑색 신더콘 토양의 Ni 함량은 토양오염기준의 4배 이상 높은 것이며, 대책지역 기준인 100 mg kg^{-1} 에 비해서도 높았다. 이 외에 산악지 토양, 흑색 화산회토양, 농암갈색 화산회토양, 적황색 비화산회토양의 Ni 함량도 우려기준에 비해 높았다. 전체적으로 심토의 Ni 평균함량이 표토에 비해 많았으며, 적황색 비화산회토에서는 심토가 표토에 비해 약 25% 많은 것으로 조사되었다.

토지이용형태별 표토/심토비는 Ni이 0.95로 경작 여부와 무관하게 심토가 많았다. Cu의 표토/심토비는 감귤원 농경지에서 평균 1.23으로 표토 집적현상이 뚜렷하였으며, 그 외의 토양에서는 표토/심토비가 비슷하였다. Zn의 표토/심토비는 감귤원 농경지에서 평균 2.28로 표토에 집적되는 현상이 현저했으며, 산림 토양과 초지토양에서는 심토가 많았다.

Chapter II.에서는 제주도의 65개 지점에서 토양과 암석시료를 채취한 후 토양화학성분 및 Ni 전함량을 분석하고 주성분분석을 이용하여 토양화학특성을 4개의 인자로 축약할 수 있었고, 이는 전체 변동의 73.9%가 설명이 가능하였다. 이를 이용하여 후진제거 선형회귀분석을 실시한 결과, 제주도 토양 중 Ni함량은 주성분 1, 2, 4의 3가지의 주성분 인자로 고도로 유의하게 설명할 수 있었고, 그 회귀식을 구할 수 있었다. 회귀식에서 나타나는 계수를 고려해 볼 때 토양 중 Ni함량은 암석 Ni, 토양 Mg, Fe, Mn 등과 깊은 연관이 있었다.

토양목, 토양색, 토지이용, 토양화학특성 등의 자료를 복합하여 군집분석을 실시한 결과 12개의 군집으로 분류하였고, 토양 Ni함량이 높게 나타나는 군집을 추출할 수 있었다. 산림지, 초지가 포함된 군집에서 토양 Ni함량이 가장 높게 나타나 적어도 농경활동에 의해 토양 Ni함량이 높아지지는 않다고 판단되었다.

Chapter III.에서는 제주도 화산회토양을 이용하여 Ni, Cu, Zn의 토양중 존재 형태를 알아보고 토양 중금속이 청경채의 흡수에 미치는 영향을 알아보기로 수행되었다. 토양 중 함량을 연속추출법에 의해 알아본 결과 토양 종류마다 각 중금속의 존재형태가 차이가 있었고, 이를 이용하여 토양 종류를 구분할 수 있었다.

중금속 함량이 다른 토양을 이용하여 청경채를 재배했을 경우 Zn, Cu는 뿌리에서 흡수되어 지상부로 이동되었으나 Ni은 지상부에서 거의 검출이 되지 않아 청경채 내에서 미량원소의 이동성이 달랐다. 그러나 토양 중 함량과 청경채의 함량 간에는 치환성 Zn을 제외하고는 상관관계가 없었으며, Ni은 식물체 내에서 이동도 어려울 뿐만 아니라 토양 중 함량과 상관관계를 내기도 어렵기 때문에 전함량이나 치환성함량 등 지금까지의 방법에 의한 토양 중 함량으로 식물체의 함량을 추정하기에는 매우 어렵다고 판단되므로 새로운 접근방법이 개발될 필요가 있다고 판단된다.

인체의 중금속 흡수에 의한 위해성 평가와 관련해서는 토양→식물체, 식물체→인체 두 단계를 거치게 되는데 각 단계에서 불확실성이 존재하므로 중금속의 기준을 토양 및 식물체 별로 각각 마련하는 것보다는 식물체내 농도만으로 정하는 것도 한가지 해결책이 될 수 있다고 생각한다.

결론적으로 제주도 화산회토양 중 Ni함량이 높은 것은 토양의 모재인 모암에서 비롯된 것이며, 화산회토양 중에 Ni함량은 식물체(Pakchoi)에 거의 흡수 이동되지 않은 것으로 조사되었다. 따라서 친환경농산물 및 GAP 농산물 인준기준을 토양환경보전법 제4조 토양오염우려기준을 적용하는 것은 재검토가 필요하다고 생각한다.



감사의 글

본 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 많은 도움을 주신 모든 분들께 먼저 감사드립니다.

학문적으로 부족한 저에게 석사과정부터 박사과정 오늘에 이르기까지 포기하지 않도록 각별한 관심과 배려를 아끼지 않았던 현해남 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다.

바쁘신 가운데 제주에까지 오시면서 본 논문의 심사를 맡아 지도해주신 강원대학교 양재의 교수님, 서울시립대학교 김계훈 교수님 그리고 업무 중에도 마다하지 않고 조언과 가르침을 주었던 고문환 원장님, 오상실 과장님께 깊이 감사드립니다.

본 논문을 수행하는 동안 밤샘도 마다하지 않았던 농촌진흥청 온난화대응농업연구센터 전승중 연구관, 문경환 연구사, 문두경 연구사, 좌재호 연구사 그리고 실험실 김성은, 문경환, 기획실 유경보, 김하정, 오경하 등 직원들에게도 감사를 드리며, 데이터 및 자료 정리에 수고해준 장공만, 박원표 후배님에게도 감사드립니다. 언제나 포기하지 않도록 격려와 사랑으로 감싸준 사랑하는 아내 차균향과 아들 경호, 딸 경혜 그리고 항상 기도와 축원으로 장래를 걱정해 주는 장모님, 어머님께 이 논문을 드립니다.

또한 나의 큰 바위였고, 정신적 지주이신 아버님 영전에도 이 소고를 바칩니다.