

진해만 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염

양한섭 · 김성수 · 김규범

부산수산대학교 해양학과
(1995년 5월 25일 접수)

Pollution of Heavy Metals and Sedimentation Rates in Sediment Cores from the Chinhae Bay, Korea

Han-Soeb Yang, Seong-Soo Kim and Gue-Buem Kim

Dept. of Oceanography, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea
(Manuscript received 25 May 1995)

Abstract

In the Chinhae Bay, Korea, sedimentation rates and sedimentary record of anthropogenic metal loads were determined by ^{210}Pb dating and heavy metal analysis of four sediment cores.

The sedimentation rates varied from 0.16g/cm²/yr(3.1mm/yr) at Sta. C4, located within narrow waterway to 0.24g/cm²/yr(4.8mm/yr) at Sta. C1, located in Haengam Bay. Maximum contents of Mn, Zn, Cu and Cr were observed at Sta. C2 located near the mouth of Masan Bay, while minimum contents were observed at Sta. C4. Mn/Fe ratios at Sta. C2 and Sta. C4 showed gradually increasing and decreasing downward, respectively, in the upper layer of sediment cores. This suggests that Mn may be diagenetically redistributed in highly reduced environment. At Sta. C2, the concentrations of Zn and Cu began to increase from 1920s by anthropogenic input and have been remarkably increasing since mid 1960s. At Sta. C3, located near Sungpo, anthropogenic input of these two elements has also slightly increased after 1970s. However, pollution of these two elements was not significant in Haengam Bay(Sta. C1) and Chiljun waterway(Sta. C4). The pollution of Co, Ni and Cr was not remarkable in all core samples except surface sediment of Sta. C2.

The total input of anthropogenic Zn and Cu since 1920s was estimated to be 28~792 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and 0~168 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectively. Sta. C2 showed remarkably higher values relative to other stations: anthropogenic loads of Zn and Cu constituted 27% and 29% of the total sedimentary inventories at the present day, respectively.

Fe, Ni, Cr and Co contents showed good correlation($r>0.8$) with each other. Anthropogenic Zn and Cu also showed a very good positive correlation(>0.9). However, correlation between these two group of element was quite scattered, indicating different sources and geochemical behaviors.

Key Words : sedimentation rate, anthropogenic load, diagenetically redistributed.

1. 서론

진해만은 외해수와의 해수교환이 비교적 제한되어 있을 뿐만 아니라 인접한 중소도시와 임해공업단지로부터 가정하수와 각종 공장폐수의 대량 유입으로 적조가 매년 발생하고, 우리나라 연안해역 중에서도 오염이 가장 심한 해역이다. 특히, 진해만의 일부해역은 유기물 오염이 심각한 상태이며, 이로 인하여 하계에는 빈산소수괴가 형성되어 수산생물이 대량 폐사하는 사례가 종종 있다(Hong, 1987; 이, 1993; 이 등, 1993). 또한, 진해만 해저퇴적물의 중금속오염도 다른 연안해역 보다 비교적 심각한 상태인 것으로 보고되어 있다(Lee and Lee, 1983; 이 등, 1986).

진해만 퇴적물중 중금속 오염에 대한 연구는 비교적 많이 되어 있다. 즉, 이 등(1974)은 마산과 진해 연안 표층퇴적물중 중금속 원소를 측정하여 바중금속 오염은 마산만 입구쪽에 한정되어 있다고 보고하였다. 그 후 Lee and Lee(1983)에 의하면, 마산만 내만 퇴적물중 Cd, Cu, Pb, Zn, Cr의 오염은 상당히 진행되었으나, Fe, Mn, Co, Ni은 거의 오염되어 있지 않다고 한다. 또한, 이 등(1986)도 마산 내만은 진해만의 다른 해역이나 거제·한산만에 비해 중금속 오염이 심하고, 중금속 원소들 사이에 좋은 상관성을 보인다고 보고했다. 하지만, 우리나라 연안해역 퇴적물의 중금속 오염의 진행과정에 대한 연구는 Lee *et al.*(1988)에 의해 마산내만과 울산만에서 각각 1개씩의 주상퇴적물에 대해 수행되었다. 그리고, 강(1994)도 최근에 광양만, 마산만 및 울산만에서 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염에 대한 연구를 수행했다. 또한, 양과 김(1994)은 수영만의 4개 정점에서 채취한 퇴적물 주상시료에 대해 퇴적연대와 중금속 원소의 오염부하량과 오염역사에 대해 보고한 바 있다. 그러나, 진해만에서 해역별로 중금속 오염역사나 오염부하량에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 진해만의 4개 해역에서 4개 정점의 주상퇴적물 시료에 대해 최근 약 100년 동안 산업화에 따라 중금속 오염이 어떻게 진행되어 왔으며, 오염부하량은 어느 정도인지를 알아보

고자 퇴적물중 ^{210}Pb 분포에 의한 퇴적연대와 퇴적물 깊이별로 중금속 원소의 농도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

진해만 해역의 4개 정점(Fig. 1) 즉, 행암만(정점 C1), 마산만 입구(정점 C2), 성포앞(정점 C3) 및 칠전수도(정점 C4)에서 1991년 4월에 주상채취기(내경: 5cm, 길이: 1m)를 사용하여 퇴적물 주상시료를 채취하였다. 채취한 퇴적물 시료는 실험실로 운반하여 냉동 보관하였다가 실온에서 녹인 다음 약 2cm 간격으로 절단한 후 시료로 사용하였다. 함수율 측정은 퇴적물 시료 일정량을 취해 110°C에서 12시간 동안 건조시켜 측정하였으며, 총강열감량(total ignition loss, TIL)은 함수율 측정시 사용했던 시료를 agate mortar로 파쇄한 후 450°C에서 5시간 동안 회화시켜 측정하였다.

퇴적물중 ^{210}Pb 의 방사화학분석은 양과 김(1994)의 방법에 따랐다. 즉, 회화시킨 퇴적물 시료 적당

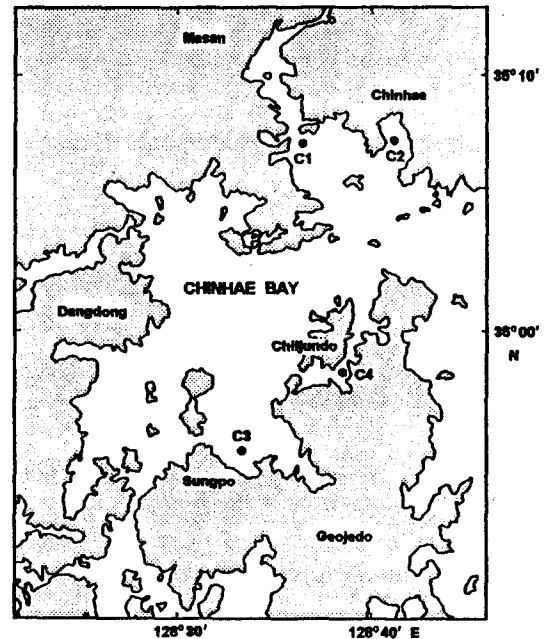


Fig. 1. Location of sediment core sampling sites in the Chinhae Bay.

Table 1. Concentrations of total ignition loss, ^{210}Pb and heavy metals in four sediment cores from the Chinhae Bay(Unit: dry weight)

Depth (cm)	Water Content(%)	TIL (%)	^{210}Pb (dpm/g)	Fe (%)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)
Sta. C1										
0~ 2	76.0	10.84	5.90±0.14	3.73	460	150	69	31	31	17
2~ 4	71.0	10.50	7.49±0.21	-	-	-	-	-	-	-
4~ 6	63.0	8.36	-	4.02	480	160	69	31	35	20
8~10	64.1	9.77	6.81±0.15	4.26	510	160	76	30	34	20
12~14	62.6	8.60	4.85±0.19	4.01	480	150	88	30	39	20
16~18	62.2	8.16	-	4.36	560	160	76	29	34	19
20~22	59.5	8.41	3.15±0.11	4.20	540	160	75	28	34	20
24~26	62.2	8.53	-	4.35	560	152	76	27	34	20
28~30	60.1	7.89	2.82±0.14	4.19	530	140	71	25	27	20
32~34	58.7	7.58	-	4.33	540	160	74	23	34	21
34~36	54.0	7.40	1.81±0.16	-	-	-	-	-	-	-
36~38	50.6	7.38	1.69±0.13	4.47	540	150	70	21	31	20
Sta. C2										
0~ 2	77.6	16.28	11.15±0.28	3.62	450	330	78	56	37	18
4~ 6	70.2	16.52	8.98±0.25	3.98	560	310	86	67	45	22
8~10	63.9	13.75	6.35±0.21	3.32	550	210	69	41	31	19
12~14	62.2	13.19	-	3.30	570	140	52	31	26	17
14~16	62.0	12.90	3.76±0.10	-	-	-	-	-	-	-
16~18	61.0	11.78	-	3.39	750	150	63	32	30	19
20~22	62.2	10.18	-	3.52	690	170	65	34	31	19
22~24	62.0	11.30	2.72±0.10	-	-	-	-	-	-	-
24~26	57.1	11.04	-	3.49	720	160	62	33	30	19
28~30	60.7	10.62	-	3.53	780	120	65	24	30	12
32~34	53.1	9.98	1.44±0.12	3.48	646	130	53	25	23	15
Sta. C3										
0~ 2	87.3	8.68	8.38±0.29	2.88	340	150	50	31	28	14
2~ 4	84.0	8.20	9.20±0.23	-	-	-	-	-	-	-
4~ 6	76.3	7.93	-	3.46	470	150	60	37	31	17
6~ 8	74.0	7.90	9.38±0.30	-	-	-	-	-	-	-
8~10	72.4	8.34	-	3.52	460	120	60	28	30	17
12~14	68.1	8.32	8.83±0.23	3.41	460	100	57	26	31	17
16~18	64.2	6.80	-	3.50	450	120	64	27	34	19
18~20	61.0	8.00	5.86±0.23	-	-	-	-	-	-	-
20~22	68.1	6.55	-	3.56	460	100	65	25	33	18
24~26	63.2	6.66	3.53±0.18	3.57	460	110	69	27	35	19
28~30	59.0	6.95	-	3.48	450	110	71	28	37	20
30~32	60.2	6.58	-	3.71	470	110	60	28	34	18
Sta. C4										
0~ 2	59.3	16.78	9.78±0.26	2.73	680	100	39	23	20	14
4~ 6	58.4	11.99	11.08±0.27	3.03	660	100	45	24	23	16
8~10	58.8	9.49	5.49±0.20	3.17	700	100	47	24	23	16
12~14	54.2	11.01	-	3.05	640	100	43	24	23	16
16~18	53.1	10.12	2.99±0.17	3.15	510	90	47	20	24	16
20~22	51.9	10.25	-	3.11	560	90	44	20	23	16
24~26	51.2	9.75	1.73±0.14	3.14	490	90	46	20	24	16
26~28	53.7	10.64	-	3.08	560	100	50	22	26	17
30~32	53.2	10.23	-	3.10	570	100	50	21	26	17
32~34	48.8	9.89	1.35±0.12	3.31	550	100	53	23	27	18

량(표층 10cm까지의 시료는 약 2g을 취하고, 그 이하의 깊이에서는 약 10g을 취함)을 취해 항량을 구한 다음 6M HCl용액 약 50~100ml를 첨가하고 12시간 동안 80~90°C로 가열하여 퇴적물중 Pb를 침출시켰다. 침출용액을 정량여과지(TOYO No. 5C)로 여과하고 여액에 Pb^{2+} 담체 약 70mg을 첨가하여 증발 건조시켰다. 잔사를 1.5M HCl용액 약 20ml로 녹인 후 이 용액을 1.5M HCl 음이온교환 칼럼(DOWEX AG1×8, 100~200mesh)을 통과시켜 Pb를 분리 정제하였다. 정제된 Pb용액을 증발 건조시킨 다음 잔사를 이온교환수로 녹인 후 진한 황산을 첨가하여 $PbSO_4$ 침전을 형성시킨다. 이 침전을 밀리포어 여과지로 여과하여 건조시킨 다음 침전물의 무게와 Pb^{2+} 의 첨가량으로부터 화학적 수율을 계산한다. 또한, 이 침전물을 플라스틱 홀더에 고정시켜 30일 이상 방치한 후 ^{210}Pb 의 딸핵종인 ^{210}Bi (반감기 5일)와 방사평형시킨 다음 ^{210}Bi 가 방출하는 β 입자를 low background beta-counter로 측정하였다. 퇴적물중 ^{210}Pb 농도는 취한 시료의 무게, 화학적 수율과 ^{210}Bi 의 베타계수율 및 검출기의 계수효율로부터 계산하였다.

퇴적물중 중금속 원소의 측정도 양과 김(1994)의 방법에 따랐다. 즉, 회화된 퇴적물 시료 약 0.5g을 테플론 밀폐용기에 취한 후 혼합산($HNO_3 : HF : HClO_4 = 3 : 3 : 2$) 10ml를 첨가한 다음 용기를 밀폐시켜 건조기에서 약 100°C로 12시간 동안 가열하여 퇴적물을 분해하였다. 잔사를 여과한 다음 여액을 적당한 농도로 희석하여 ICP spectrophotometer (Seiko Model SPA 1200A)로 중금속 원소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적속도(sedimentation rate)

대기중 ^{222}Rn 으로부터 방사붕괴된 ^{210}Pb 은 강수에 의해 해양 표면으로 유입되고, 해수중 용존 ^{226}Ra 로부터 생성된 ^{210}Pb 과 함께 해수중의 현탁 입자에 흡착되어 해저퇴적물로 제거된다. 이와같

이, 입자물질에 흡착되어 해저로 퇴적된 ^{210}Pb 을 과잉 ^{210}Pb ($^{210}Pb_{ex}$)이라하며, 퇴적물중 ^{210}Pb 농도에서 어미핵종인 ^{226}Ra 의 농도를 뺀 값이다. 따라서, 퇴적물중 과잉 ^{210}Pb 농도는 시간이 경과됨에 따라 지수함수적으로 감소하므로 과잉 ^{210}Pb 농도를 퇴적물 깊이에 대해 plot하면 퇴적속도를 쉽게 구할 수 있다. 그러나, 과잉 ^{210}Pb 의 분포를 이용하여 퇴적속도를 계산할 때 퇴적물로 유입되는 과잉 ^{210}Pb 의 양과 퇴적입자의 퇴적속도는 항상 일정하고, 퇴적물중 ^{210}Pb 은 퇴적후 이동이 없다는 가정이 전제되어야 한다(Matsumoto and Wong, 1977).

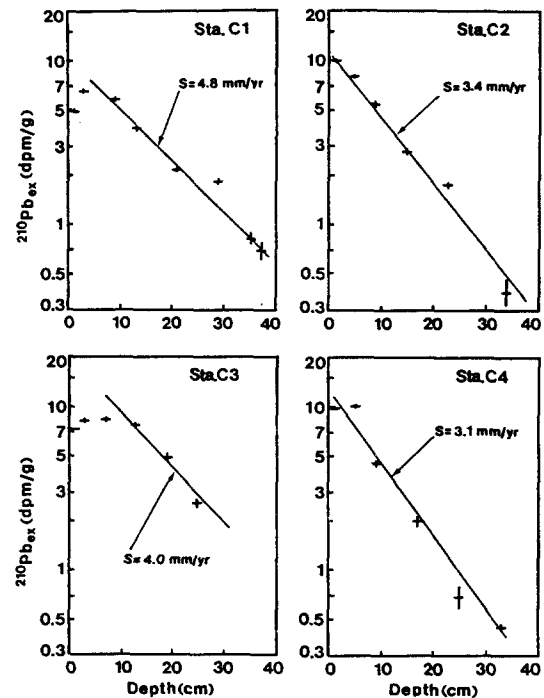


Fig. 2. Depth profiles of excess ^{210}Pb ($^{210}Pb_{ex}$) in 4 sediment cores of the Chinhae Bay.

진해만의 4개 지점에서 채취한 퇴적물 주상시료 중 ^{210}Pb 의 농도를 Table 1에 나타내었으며, 퇴적물중 ^{210}Pb 농도에서 어미핵종인 ^{226}Ra 의 농도를 뺀 $^{210}Pb_{ex}$ 값의 연직농도분포를 Fig. 2에 나타내었다. 이때, ^{226}Ra 의 농도는 Lee *et al.*(1988)이 마산만에서 측정한 1.00dpm/g의 값과 같다고 가정하였으

며, 이 값은 일반 연안퇴적물중 ^{226}Ra 농도와 비슷하다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 의 농도는 대체적으로 퇴적물 표층부근에서 가장 높고, 깊이가 깊어짐에 따라 지수함수적으로 감소하고 있다. 그러나, 정점 C2를 제외한 나머지 3개 정점에서는 표층 5~13cm 깊이까지 거의 동일한 농도를 보인다. 이처럼, 연안퇴적물의 상부층에서 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 의 농도가 균일하게 나타나는 현상은 일반 연안역에서 자주 나타난다(Matsumoto and Yokota, 1978; Hoshika and Shiozawa, 1984a, b, 1986; 양과 김, 1994). 이러한 현상은 퇴적물 시료를 채취할 때 상부퇴적물이 인위적으로 혼합되거나, 조석 및 파랑에 의한 물리적인 혼합, 저서생물에 의한 교란 또는 저인망 어선의 어로작업이나 준설작업등에 의해 퇴적물의 상부층이 혼합될 경우 나타날 수 있다. 한편, 이 표면혼합층 이하의 깊이에서 측정값에 잘 맞도록 직선을 그어 퇴적속도 $S(\text{cm/yr})$ 를 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$S = \frac{\lambda Z}{\ln(A_0/A)}$$

여기서, λ 는 ^{210}Pb 의 붕괴상수 0.0312yr^{-1} 이고, Z 는 퇴적물의 깊이(cm), A_0 는 퇴적물 상부층에서의 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 농도(dpm/g), A 는 깊이 Z 에서의 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 농도(dpm/g)를 나타낸다. 윗식으로부터 계산된 퇴적속도는 마산만 입구쪽의 정점 C2와 칠전수도의 정점 C4의 경우 각각 3.1mm/yr 및 3.4mm/yr로 다소 느리나, 행암만내의 정점 C1과 성포 앞의 정점 C3에서는 각각 4.8mm/yr 및 4.0mm/yr로 비교적 빠르다. 이처럼, 수로 부근에 위치한 정점 C2와 C4에서 퇴적속도가 비교적 느린 것은 조류가 상대적으로 빠르기 때문이라고 생각된다. 또한, 진해만의 퇴적속도는 마산만과 울산만에서의 4.0~4.9mm/yr (Lee *et al.*, 1988) 및 수영만에서의 2.9~4.2mm/yr (양과 김, 1994)와 비슷한 수준이나, 강(1994)이 광양만, 마산만 및 울산만에서 측정 보고한 5.5~6.8mm/yr 보다는 느리다.

한편, 진해만에서 입자물질의 연간 퇴적율(ω)을 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$\omega(\text{g/cm}^2/\text{yr}) = S(\text{cm/yr}) \times (1-\phi) \rho_s$$

여기서, S 는 퇴적속도, ρ_s 는 고체입자물질의 평균밀도(g/cm^3), ϕ 는 퇴적물의 공극률(porosity)이며, 공극률은 함수율과 고체입자물질의 밀도에 의해 달라진다. 그러나, 연안퇴적물의 함수율은 50~90%(평균 약 60%) 범위로 해역별 혹은 퇴적물 깊이에 따라 다소 다르며, 공극률 역시 0.6~0.9(평균 약 0.8) 범위로 표층에서 다소 크고 깊이가 깊어질수록 점차 감소하는 경향을 보인다. 진해만 퇴적물중 함수율은 50~90%의 범위(Table 1)로 정점별 혹은 퇴적물 깊이에 따라 다소의 차이는 있으며, 평균값은 정점 C4에서 54%로 가장 낮고, 정점 C3에서 70%로 가장 높았으나, 정점 C1과 C2에서는 62~63% 정도이다. 이처럼, 칠전수도에 위치한 정점 C4에서 함수율이 가장 낮은 것은 다른 정점들에 비해 상대적으로 조립질 퇴적물이기 때문이라고 생각된다. 이러한 값은 Seto 내해 및 Osaka 만 중앙부에서 보고된 평균 함수율 58~64%(Matsumoto and Yokota, 1978; Hoshika and Shiozawa, 1986)와 그다지 큰 차이가 없다. 그리고, 이 해역들 역시 진해만과 비슷한 연안환경이므로 진해만 퇴적물의 공극률과 고체입자의 밀도도 거의 같을 것으로 생각된다. 따라서, 진해만 퇴적물의 평균밀도 및 평균공극률은 각각 2.5g/cm^3 및 0.8로 가정하여, 진해만의 4개 정점에 대한 입자물질의 연간 퇴적율을 계산한 결과 $0.16\sim0.24\text{g/cm}^2/\text{yr}$ 의 범위였다.

3.2. 중금속의 농도범위 및 평균농도

4개의 퇴적물 주상시료에 대한 중금속 원소의 농도를 Table 1에 나타내었으며, 정점별 각 성분의 농도범위 및 평균값을 Table 2에 나타내었다.

TIL의 평균농도는 정점 C2와 C4에서 11.0~12.4%의 범위로 정점 C1과 C3에서의 7.6~8.6%보다 농도도 높고, 농도범위도 다소 크다.

중금속 원소중 Fe의 평균농도는 정점 C1에서 4.2%로 나머지 3개 정점에서의 3.1~3.5% 보다 다소 높으며, 각 정점에서의 농도범위는 다른 성분에 비해 매우 작다. Mn과 Zn의 평균농도는 정점 C2에서 각각 635ppm 및 191ppm으로 나머지 3개 정점에서의 평균농도 447~592ppm 및 97~

Table 2. Range and mean value of contents of trace metals for 4 sediment cores from the Chinhae Bay

Station	C1	C2	C3	C4
TIL (%)	7.4~10.8 (8.6±1.1)	10.0~16.5 (12.4±2.3)	6.6~8.7 (7.6±0.8)	9.5~16.8 (11.0±2.2)
Fe (%)	3.7~4.5 (4.2±0.2)	3.3~4.0 (3.5±0.2)	2.9~3.7 (3.5±0.2)	2.7~3.3 (3.1±0.1)
Mn (ppm)	460~560 (520±34)	450~780 (635±103)	340~470 (447±38)	490~700 (592±69)
Zn (ppm)	140~160 (154±7)	120~330 (191±73)	100~150 (119±18)	90~100 (97±5)
Cr (ppm)	69~88 (74±5)	52~86 (66±10)	50~71 (62±6)	39~53 (46±4)
Cu (ppm)	21~31 (28±3)	24~67 (38±14)	25~37 (29±3)	20~24 (22±2)
Ni (ppm)	27~39 (33±3)	23~45 (31±6)	28~37 (33±3)	20~27 (24±2)
Co (ppm)	17~21 (20±1)	12~22 (18±3)	14~20 (18±2)	14~18 (16±1)

Numerals in parentheses indicate mean value ± standard deviation.

154ppm 보다 높고, 농도범위도 가장 크다. 4개 정점에서 Cu의 평균농도는 22~38ppm의 범위로 정점별 차이가 그다지 크지 않으나, Mn 및 Zn과 마찬가지로 정점 C2에서 가장 높고, 정점 C4에서 가장 낮은 농도를 보인다. 반면에, Cr, Ni 및 Co의 평균농도는 각각 46~74ppm, 24~33ppm 및 16~20ppm의 범위로 정점별 차이가 매우 작으나, 대체적으로 정점 C1에서 가장 높고, 정점 C4에서 가장 낮다. 4개 정점중 평균함수율이 54%로 가장 낮고, 퇴적속도가 가장 느린 칠천수도의 정점 C4에서 Mn을 제외한 중금속 원소 대부분이 가장 낮은 농도를 보이는 것은 아마도 다른 정점에 비해 상대적으로 조립질 퇴적물이기 때문이라고 생각된다. 또한, 마산만 입구쪽 정점 C2에서 Mn, Zn, Cu의 농도가 가장 높은 것은 오염이 많이 진행되었다는 증거일지도 모른다.

한편, 진해만의 4개 정점에 대한 중금속 원소의 농도를 마산만과 울산만(Lee *et al.*, 1988), 수영만(양과 김, 1994) 및 광양만, 마산만, 울산만(강, 1994)에서의 평균농도와 비교(Table 3)해 보면, 마산만에 비해 Mn과 Zn이 다소 낮지만 나머지 성분들은 비슷한 수준이다. 또한, 광양만에 비해서도 Mn이 다소 낮은 농도를 보이나, 나머지 성분들은

비슷한 수준이다. 그러나, 울산만 보다는 Ni이 다소 낮지만 나머지 성분들은 오히려 높은 농도를 보인다. 반면에, 수영만 보다는 Co가 다소 낮지만 나머지 성분들은 다소 높으며, 특히 Fe과 Mn이 약 1.5배 정도 높다. 특히, Cr의 경우 Lee *et al.*(1988)이 마산만과 울산만에서 측정된 농도와는 비슷한 수준이나, 강(1994)이 3개 만에서 측정 보고한 값 보다는 약 1/4 정도 낮은 점이 특이하다.

3.3. 중금속의 오염

퇴적물중 중금속의 농도는 입도의 차이, 탄산칼슘의 농도, 함수율 및 염류(salt)의 농도에 따라 달라진다(Cauwet, 1987). 따라서, 이들의 영향을 배제하기 위하여 본 연구에서는 회화시킨 퇴적물 시료를 용해한 후 중금속 원소를 측정하고, 퇴적물중으로 비교적 일정하게 유입되는 것으로 알려져 있는 Fe에 대한 중금속 원소의 농도비를 이용하여 진해만 퇴적물중 중금속 원소의 오염진행과정을 파악하고자 한다.

Fig. 3은 4개 정점의 퇴적물 깊이에 따른 TIL, Fe 농도 및 Fe에 대한 중금속 원소의 농도비를

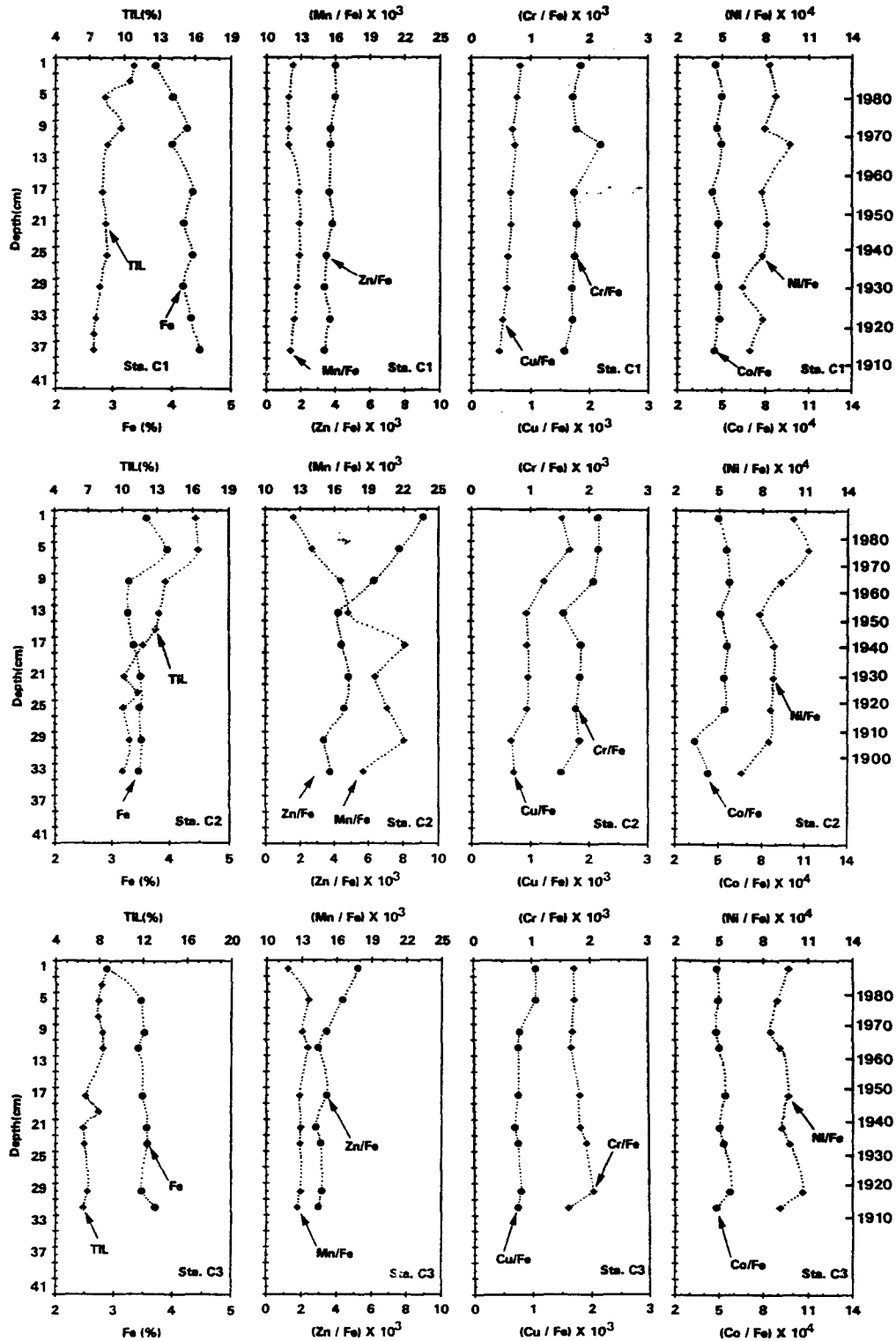


Fig. 3. Vertical distributions of TIL(total ignition loss), Fe and ratios of each metal to iron in the sediments.

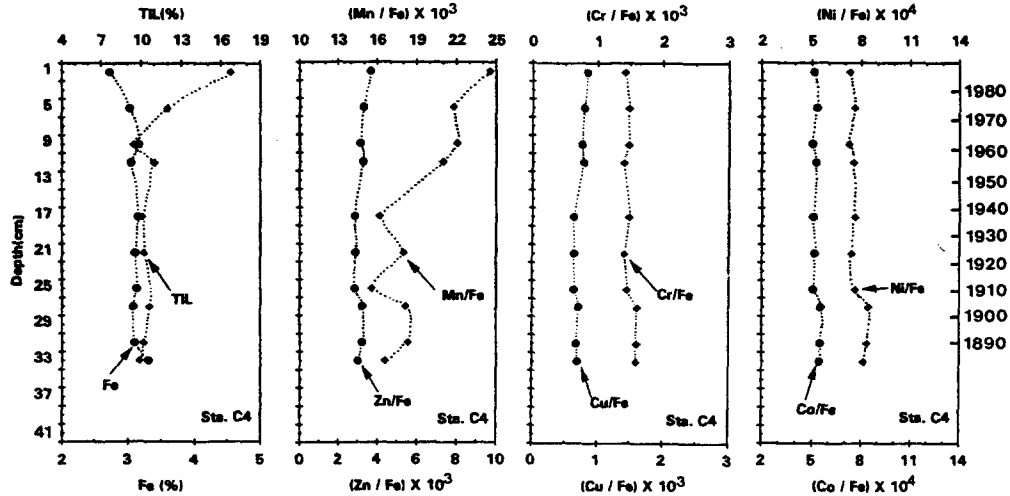


Fig. 3. Continued.

나타낸 것이다. Mn/Fe의 비값은 정점 C1과 C3의 경우 퇴적물 깊이에 관계없이 거의 일정하고, 비값도 상대적으로 작다. 그러나, 정점 C2와 C4에서는 앞의 두 정점에 비해 농도비 값이 약 2배 정도 크며, 깊이에 따른 비값의 변화양상이 뚜렷하다. 이를테면, 마산만 입구쪽의 정점 C2에서는 표층 15cm층을 경계로 상부층이 하부층에 비해 농도가 낮으며, 15cm 하부층에서는 깊이에 따른 농도비 값의 변화가 매우 작으나 그 상부층에서는 퇴적물 표층으로 갈수록 점차 낮아지는 경향을 보인다. 반면에, 칠전수도의 정점 C4에서는 정점 C2와는 반대로 표층 17cm층을 경계로 상부층이 하부층에 비해 농도비 값이 높으며, 17cm 하부층에서는 비값이 비교적 균일하지만 상부층에서는 퇴적물 상부층으로 갈수록 점차 높아지는 경향을 보인다. 이처럼, 정점 C2와 C4에서 Mn/Fe 비값이 상대적으로 큰 것은 이 두 정점에서 TIL의 농도가 다른 정점들에 비해 상부층에서 높은 농도를 보이는 것으로 보아 퇴적물중 유기물의 산화분해 과정에서 Mn이 재분포(diagenetic redistribution)하기 때문으로 사료된다(Hoshika and Shiozawa, 1984a; Cauwet, 1987). 또한, 정점 C2의 표층부근에서 Mn/Fe 비값이 하부층 보다 작아지는 것은 환원환경하에서 퇴적물중 Mn이 용해되어 저층수중으로

확산 이동하였기 때문이라고 생각된다.

한편, Mn을 제외한 나머지 중금속 원소들의 경우 행암만의 정점 C1과 칠전수도의 정점 C4에서는 퇴적물 깊이에 관계없이 거의 일정한 비값을 보인다. 또한, 정점 C3에서도 Zn/Fe과 Cu/Fe의 비값이 표층 8~10cm(1970년경)에서 상부층으로 갈수록 약간 증가하는 것을 제외하면 나머지 성분들은 퇴적물 깊이에 따른 농도비의 변화가 거의 없다. 그러나, 마산만 입구쪽의 정점 C2에서는 Zn/Fe과 Cu/Fe의 농도비 값이 1920년경(24~26 cm)부터 1960년(10~12cm)까지 서서히 증가하고 있으며, 1965년경(8~10cm)부터 현저히 증가하여 표층에서 최대값을 보인다. 그리고, Cr/Fe비값과 Ni/Fe의 농도비 값 역시 1965년경(8~10cm)부터 약간 증가하는 경향을 보인다. 그러나, Co/Fe의 비값은 다른 정점들과 마찬가지로 퇴적물 깊이에 관계없이 일정한 값을 보인다. 특히, 정점 C2에서 Zn과 Cu의 오염진행과정은 Lee *et al.*(1988) 및 강(1994)이 보고한 마산내만에서의 오염진행과정과 매우 유사하다. 또한, Lee *et al.*(1988)은 마산내만의 표층퇴적물에서 Cr과 Ni의 오염이 다소 나타나지만, Co는 전혀 오염되어 있지 않다는 보고와도 잘 일치한다.

연안퇴적물중 인위적인 오염이 많은 것으로 알

Table 3. Mean value of heavy metals in some regions

Locality	Fe(%)	Mn(ppm)	Zn(ppm)	Cu(ppm)	Cr(ppm)	Ni(ppm)	Co(ppm)	References
Chinhae Bay	3.6±0.4	549±71	140±26	29±6	62±6	30±4	18±2	Present study
Suyeong Bay	2.4±0.3	373±27	113±41	26±11	----	31±4	28±8	Yang and Kim(1994)
Masan Bay	3.6±0.6	694±22 5	163±116	35±17	70±11	32±6	16±4	Lee et al.(1988)
	3.5±0.3	673±20 8	200±85	36±19	273±26	39±3	14±2	Kang and Lee(1995)
Ulsan Bay	3.4±0.2	462±34	93±34	24±14	77±9	34±4	15±4	Lee et al.(1988)
	3.3±0.1	566±70	131±18	27±9	251±8	38±2	14±2	Kang and Lee(1995)
Kwangyang Bay	3.5±0.2	769±28	117±21	14±2	257±11	37±2	14±2	Kang and Lee(1995)

려진 Zn과 Cu의 연간유입량이 연대별로 어떤 변화양상을 보이는지 알아보았다. 즉, 금속원소의 연간총유입량은 앞에서 계산한 입자물질의 연간퇴적율(ω)과 주어진 깊이에서의 금속원소의 농도로부터 계산된다. 계산결과(Fig. 4), Zn은 정점 C1과 C4에서 각각 33.6~38.4kg/km²/yr 및 14.0~15.5 kg/km²/yr의 범위로 두 정점 모두 연변동폭은 작지만, 연간총유입량은 정점 C1이 정점 C4에 비해 약

2배 정도 크다. 또한, 정점 C3에서도 22.0~30.0 kg/km²/yr의 범위로 정점 C1과 C4의 중간정도의 값을 보이며, 1965년경부터 약간 증가하는 경향을 보인다. 그러나, 정점 C2에서는 20.4~56.1kg/km²/yr의 범위로 다른 정점들에 비해 연변동폭이 훨씬 크며, 연별 변화양상도 뚜렷하다. 즉, 1960년 이전에는 정점 C3와 비슷하나, 1965년경부터 최근까지 현저히 증가하는 양상을 보인다. Cu의 연간총유입량은 3.1~11.4kg/km²/yr의 범위로 정점별 혹은 연대별 변화양상이 Zn과 매우 유사하나, 정점 C2의 경우 Zn과는 달리 1985년 이후의 유입량이 약간 낮아지는 경향을 보인다. 또한, Cu의 유입량은 Zn의 유입량 보다 1/5~1/10 정도 작은 값을 보인다. 그리고, 정점 C2에서 Zn과 Cu의 연간총유입량은 Osaka만에서 보고된 값 43kg/km²/yr 및 34kg/km²/yr (Hoshika and Shiozawa, 1986)에 비해 Zn은 그다지 큰 차이가 없으나, Cu는 약 1/5 정도 작은 값이다.

또한, 진해만의 4개 정점에 대한 Zn과 Cu의 인위적 오염총량(P)은 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$P(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \int_0^\infty (C-C_\infty) \rho_s (1-\phi) dz$$

여기서, C는 퇴적물중 중금속 원소의 측정값(ppm), C_∞는 각 중금속 원소의 자연값(background value), ρ_s는 고체퇴적물입자의 밀도(2.5g/cm³), φ는 공극률(0.8)이다. 여기서 사용된 자연값은 진해만의 4개 정점에서 1920년대 이전에

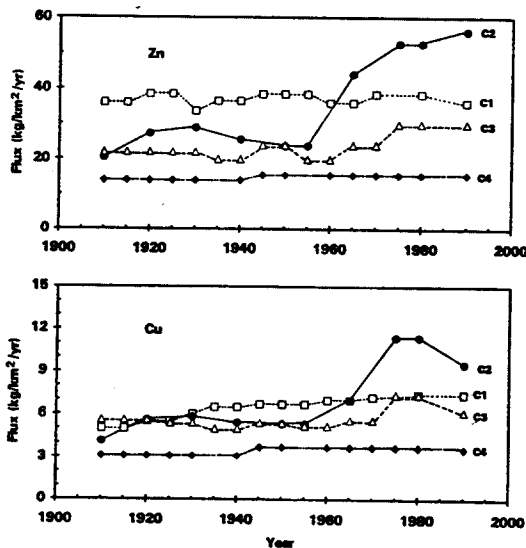


Fig. 4. Change of metal fluxes into the sediment at each station.

Table 4. Sedimentation rate and anthropogenic load for Zn and Cu in some regions

Locality	Accumulation rate(mm/yr)	Sedimentation rate(g/cm ² /yr)	Anthropogenic load($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		AL/TSL*(%)		References
			Zn	Cu	Zn	Cu	
Chinhae Bay	3.1~4.8	0.16~0.24	28~792	0~168	2~27	0~29	Present study
Suyeong Bay	2.4~4.0	0.12~0.20	165~1,122	20~208	10~42	5~35	Yang and Kim(1994)
Seto Inland Sea	2.2~6.6	0.11~0.33	610~1,240	110~180	35~40	37~53	Hoshika et al.(1983)
Hiroshima Bay	3.6~6.6	0.18~0.33	220~1,450	50~270	27~51	29~47	Hoshika and Shiozawa(1984a)

*The percentage of anthropogenic loads(AL) to total sedimentary loads(TSL)

퇴적된 퇴적물중 각 원소의 평균농도로써 Zn은 95~150ppm, Cu는 21~28ppm의 범위로 마산내만과 울산만의 외화강 입구쪽 정점에서 보고된 값(Lee *et al.*, 1988), 수영만에서 보고된 값(양과 김, 1994)에 비해 Zn이 다소 높지만 Cu와 Cr은 비슷한 수준이다. 위식으로부터 계산한 인위적 오염부하량(Table 4)을 보면, Cu는 0~168 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 Zn의 28~792 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 보다 훨씬 작다. 정점별로는 두 원소 모두 마산만 입구쪽의 정점 C2에서 가장 크고, 칠전수도의 정점 C4에서는 Zn만이 약간 오염되어 있을 뿐 다른 성분들은 자연값과 비슷한 수준이다. 또한, 정점 C2에서의 인위적인 오염부하량은 Zn의 경우 정점 C1과 C3 보다 수배 정도 높지만, Cu는 정점 C1 보다 약간 높고 C3 보다는 약 10배 정도 높다.

그리고, 1900년 이후의 총퇴적량(anthropogenic + natural)에 대한 인위적인 오염총량(P)의 비율은 정점 C2의 경우 Zn이 27%, Cu가 29%이나, 나머지 정점들에서는 정점 C1에서 Cu가 24%로 정점 C2와 비슷한 값을 보이는 것을 제외하면 Zn이 4% 이하, Cu가 5% 이하로 매우 작다. 특히, 정점 C1의 경우 총퇴적량에 대한 오염총량의 비율이 Cu는 정점 C2와 비슷하나 Zn이 매우 작은 값을 보이는 것은 자연값이 다른 정점들에 비해 현저히 높기 때문이며, 이는 아마도 행암만의 정점 C1에서 1920년경에도 Zn의 퇴적량이 컸기 때문일지도 모른다. 한편, 진해만에서 Zn과 Cu의 인위적 오염부하량 및 인위적 오염총량이 1900년 이후의 총퇴적량에 대한 비율을 다른 만과 비교(Table 4)해

보면, 수영만(양과 김, 1994)이나, 일본의 Seto 내해(Hoshika *et al.*, 1983) 및 Hiroshima만(Hoshika and Shiozawa, 1984a)에 비해 두 원소의 인위적 오염부하량은 다소 작지만, 총퇴적량에 대한 오염총량의 비율은 수영만에 비해 다소 작고, Seto 내해와 Hiroshima만 보다는 훨씬 작다.

3.4. 성분간 상관관계

진해만의 4개 정점에서 측정된 각 성분간의 상관관계를 Table 5에 나타내었다. 유기물질의 상대적인 농도를 나타내는 TIL에 대해서는 Mn, Zn 및 Cu가 비교적 좋은 정의 상관성($r=0.52\sim0.54$)을 보이나, 나머지 성분들은 전혀 상관성이 없다. 이는 유기물 농도가 이들 3개 성분의 농도분포에 영향을 미치고 있음을 시사하고 있다. 그러나, Mn과 다른 중금속 원소 사이에는 상관성이 거의 없다.

Fe에 대한 각 중금속 원소의 상관성을 보면, Cr($r=0.90$), Co($r=0.85$) 및 Ni($r=0.81$)이 Cu($r=0.56$)과 Zn($r=0.67$)에 비해 훨씬 좋은 정의 상관성을 보인다. 그러나, Fe과 상관성이 비교적 좋지 않은 Cu와 Zn 사이에는 상관계수 $r=0.95$ 로 매우 좋은 정의 상관성을 보인다. 또한, Fe과 상관성이 좋은 성분인 Cr과 Ni, Cr과 Co 및 Co와 Ni 사이에도 상관계수가 각각 $r=0.94$, $r=0.83$ 및 $r=0.83$ 으로 상관성이 매우 좋다. 반면에, 나머지 성분들간의 상관성은 상관계수 $r=0.67\sim0.77$ 의 범위로 위의 성분들에 비해 상관성이 다소 떨어진다. 강(1994)의 보고에 의하면, 마산만에서 Cu, Cr, Co 및 Zn은 다른 금속원소들과 상관성이 좋다고 하였다. 그러나,

Table 5. Correlation coefficients(r) between trace metals in the sediment cores from the Chinhae Bay

	TIL	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Ni	Co
TIL	1.00							
Fe	0.04	1.00						
Mn	0.52	0.19	1.00					
Zn	0.52	0.67	0.26	1.00				
Cr	0.02	0.90	0.09	0.77	1.00			
Cu	0.54	0.56	0.25	0.95	0.70	1.00		
Ni	0.02	0.81	0.00	0.74	0.94	0.74	1.00	
Co	0.08	0.85	0.20	0.70	0.83	0.67	0.83	1.00

본 연구에서 Cu와 Zn이 다른 금속원소들과 상관성이 다소 떨어지는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 이들 두 원소만이 인위적으로 오염되었기 때문이라고 생각된다(Fig. 3).

4. 결론

진해만 퇴적물중 중금속 원소의 오염역사와 오염부하량을 파악하기 위하여 1991년 4월 진해만에서 4개의 퇴적물 주상시료를 채취하여 TIL, ²¹⁰Pb 및 중금속 원소(Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co)를 측정하였다.

퇴적속도는 행암만내의 정점 C1에서 4.8mm/yr (0.24g/cm²/yr)로 가장 빠르고, 칠전수도의 정점 C4에서 3.1mm/yr(0.16g/cm²/yr)로 가장 느리다. 그리고, Mn, Zn, Cu, Cr의 농도는 정점 C2에서 최대값을 보이나, 최소값은 Mn의 경우 정점 C3에서, Zn, Cu, Cr은 정점 C4에서 나타난다. 반면에, Ni과 Co는 정점별 차이가 그다지 크지 않으나 대체적으로 정점 C4에서 가장 낮다.

Mn의 경우 정점 C1과 C3에서는 퇴적물 깊이에 따른 차이가 매우 작지만, 정점 C2에서는 상부층이 하부층 보다 낮은 반면 정점 C4에서는 상부층이 오히려 높은 농도를 보이는데, 이는 Mn이 환원환경에서 재분포하기 때문이라고 생각된다. Zn과 Cu는 마산만 입구쪽의 정점 C2의 경우 1920년대부터 오염되기 시작하여 1965년경부터 오염이

가속화되는 경향을 보이거나, 성포 앞의 정점 C3에서는 1970년경부터 오염되기 시작하고 있다. 그러나, 행암만내의 정점 C1과 칠전수도의 정점 C4에서는 오염이 거의 없었다. Co, Ni, Cr은 정점 C2와 정점 C3의 표층을 제외하면, 오염이 되지 않은 것으로 판단된다.

4개 정점에 대한 인위적인 오염부하량은 Zn이 28~792 μ g/cm², Cu가 0~168 μ g/cm²으로 Zn이 훨씬 크며, 정점별로는 정점 C2가 가장 크다. 1900년 이후의 총퇴적량(anthropogenic + natural)에 대한 인위적 오염부하량의 비율은 정점 C2의 경우 Zn이 27%, Cu가 29%이나 나머지 정점들에서는 정점 C1에서 Cu가 24%로 정점 C2와 비슷한 값을 보이는 것을 제외하면 Zn이 4% 이하, Cu가 5% 이하로 매우 작다.

퇴적물중 오염이 거의 나타나지 않는 Fe, Ni, Cr, Co는 서로 좋은 상관성을 보이며, 이들 원소와 Zn, Cu의 상관관계는 다소 분산이 심하다. 그리고, 인위적인 오염부하량이 큰 Zn과 Cu는 상관계수 0.9 이상으로 매우 좋은 상관성을 보여 이들 물질의 공급원 및 지구화학적 거동이 유사함을 시사하고 있다.

참고문헌

강화성, 1994, 임해공업단지 연안퇴적물중의 중금속 오염역사에 관한 연구, 한양대학교 대

- 학원 이학석사논문, 53pp.
- 양한섭, 김성수, 1994, 수영만 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염, 한국수산학회지, 27(5), 643-658.
- 이종화, 한상준, 윤응구, 1974, 마산, 진해 연안해역 해저퇴적물중의 중금속류 함량에 관한 연구, 한국해양학지, 9, 31-38.
- 이필용, 권낙연, 강청미, 최희구, 문정웅, 1986, 진해만 및 거제·한산만의 해저퇴적물중의 중금속함량에 관한 연구, 국립수산진흥원 연구보고, 39, 7-11.
- 이필용, 1993, 원문만에서 저산소 수괴의 출현과 계절적 변동, 한국수산학회지, 26(4), 392-400.
- 이필용, 박주석, 강청미, 최희구, 박종수, 1993, 진해만의 저산소수괴 현상에 관한 연구, 국립수산진흥원 연구보고, 48, 25-38.
- Cauwet, G., 1987, Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments, Mar. Chem., 22, 221-234.
- Hong, J. S., 1987, Summer oxygen deficiency and benthic biomass in the Chinhae Bay system, Korea, J. Oceanol. Soc. Korea, 22(4), 246-256.
- Hoshika, A., T. Shiozawa and E. Matsumoto, 1983, Sedimentation rate and heavy metal pollution in sediments in Harima Nada(Harima Sound), Seto Inland Sea, J. Oceanogr. Soc. Japan, 39, 51-56.
- Hoshika, A. and T. Shiozawa, 1984a, Sedimentation rate and heavy metal pollution of sediments in the Seto Inland Sea, Part 2. Hiroshima Bay, J. Oceanogr. Soc Japan, 40, 115-123.
- Hoshika, A. and T. Shiozawa, 1984b, Heavy metal and accumulation rates of sediments in the Seto Inland Sea, Part 3. Hiuchi-Nada, J. Oceanogr. Soc Japan, 40, 334-342.
- Hoshika, A. and T. Shiozawa, 1986, Heavy metal and accumulation rates of sediments in Osaka Bay, Japan, J. Oceanogr. Soc Japan, 42, 39-52.
- Lee, S. H. and K. W. Lee, 1983, Heavy metals in sediments from Jinhae Bay, Korea, J. Oceanol. Soc. Korea, 18, 49-54.
- Lee, K. W., D. S. Lee, S. H. Lee and E. Matsumoto, 1988, History of heavy metal pollution in Masan and Ulsan Bay sediments, Ocean Res., 10(1), 7-13.
- Matsumoto, K. and C. S. Wong, 1977, Heavy metal sedimentation in Sannich Inlet measured with ^{210}Pb technique, J. Geophys. Res., 82, 5477-5482.
- Matsumoto, E. and S. Yokota, 1978, Accumulation rate and heavy metal pollution in Osaka Bay sediments, J. Oceanogr. Soc. Japan, 34, 108-115.