환경영향평가 제9권 제4호 : 301~314

석탄화력발전소 주변해역 퇴적물 내의 중금속원소의 함량과 지화학적 존재형태

이두호 · 정연태
전력연구원 환경그룹

Concentration and Geochemical Phases of Heavy Metals in Marine Sediments in the Vicinity of the Coal-fired Power Plant of Korea

Lee, Doo-Ho · Jeong, Yeon-Tae
Environmental Research Group, Korea Electric Power Research Institute

Abstract

Marine surface sediments in the vicinity of Samcheonpo coal-fired power plant were analyzed by a total analysis($HF+HNO_3+HClO_4$) and sequential extraction procedure for heavy metals in order to investigate the total concentrations and geochemical phases of heavy metals.

The result showed that the concentrations of Cr, Cu, Fe and Zn were within ranges typical for coastal areas, which reflected the mineralogical composition of the sediments in the studied area. However, the distributions of Cd, Co, Mn, Ni and Pb were rather different from the former, indicating that these heavy metals had a different origin, or that they were affected by a different geochemical mechanism.

Chemical partitioning of heavy metals using sequential extraction procedure revealed that Cu, Fe, Pb, Zn were significantly bound to the residual phases of the sediments, whereas carbonate phases contained considerable amounts of Mn. The significant association of Pb with the exchangeable fraction also indicated that Pb was more mobile and bioavailable than Cu, Fe, Mn, Zn.

Key words: Marine Surface Sediment, Heavy Metal, Sequential Extraction Procedure

I. 서 론

중금속은 그 자체가 가지는 독성과 지속성(persistence), 그리고 생물농축 등의 특성으로 인해 자연 환경에 해로운 오염물질로 알려져 왔다. 퇴적물은 수계환경으로 배출된 중금속의 궁극적

인 저장지로 간주될 수 있으며[10][18], 또한 이러한 중금속은 물리화학적 환경(예를 들어 pH, 산화환원전위, 용존산소 함량, 박테리아의 활동)의 변화에 의해 언제든지 수계환경으로의 재용출이 가능하기 때문에 퇴적물은 금속원소의 운반매개체와 잠재적인 오염원으로 작용하게 된다[9]. 따라서 퇴적물이 심각하게 오염된 경우 해수의 수질에 영향을 미칠 수 있으며, 기저 퇴적물에서 성장하는 유기생물체와 더불어 궁극적으로 이들의 먹이사슬에 속한 인간에게까지 심각한 오염현상을 일으키기도 한다. 퇴적물 오염평가와 관련해서는 현재까지 많은 연구들이 수행되고 있으나 아직까지 표준화된 방법과 기준치 설정이 보편화되어 있지 않은 실정이다[4][5][9].

퇴적물 내의 중금속원소 분포를 알아보기 위한 총함량분석법(total metal analysis)은 해당지역의 전체적인 지구화학적 특징을 규명하고자 하는 경우에 유용한 방법이며, 인위적인 오염의 영향뿐만 아니라 지질학적인 영향까지 모두 포함한 결과를 산출하게 된다. 하지만 최근의 생물학적, 환경학적 연구에 있어서는 많은 부분이 화학종(chemical species) 규명에 초점을 맞추고 있으며, 이는 금속원소의 이동도(mobility) 및 생물흡수도(bioavailability)는 각 원소의 총함량보다는 실제로 자연계에서 나타내는 특정한 화학종이나 결합형태(binding phase)와 밀접한 관련이 있다는 것이 널리 인식되고 있음을 말해준다[20]. 여기서 화학종(chemical species)이라는 용어는 일반적으로 기질(matrix) 내에서 원소의 분자상 형태나 서로 다른 원소들의 원자상 결합을 의미하는 것이지만, 중금속원소들의 화학종 연구에서는 주어진 기질 내에서의 실제적인 분포상황, 관찰된 화학종 분포를 설명할 수 있는 물리·화학적 작용 등을 포함할 수 있는 용어로서 사용되고 있다[12]. 특정한 시약이 특정한 지화학 물질 또는 화학적 결합형태에 대해서 선택적으로 반응한다는 이론에 기초한 연속추출법(sequential extraction procedure)은 화학종 규명을 위한 Tessier et al.(1979)[22]의 연구 이후로 다양한 방법들이 제시되어 왔다. 그러나 제시된 방법에 따라 화학종 형태의 선정에 다소 차이를 보이며, 실제로 목표로 한 형태에 특정 추출제가 특정하게 작용하는지에 대해 의문이 제기되고 있다[13]. 또한 추출제의 화학적 성질이나 추출효율, 추출단계의 순서, 재흡착현상 등과 같은 실험 조건에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려지고 있다[11]. 따라서 단순히 많이 이용되어지는 연속추출법의 이용만으로는 잘못된 결과와 해석을 내릴 수 있다. 그럼에도 불구하고 연속추출법은 중금속의 존재형태에 대한 정성적, 정량적인 정보를 주며, 금속원소의 기원, 생물학적·물리학적 흡수 가능성, 이동도 및 운반에 대한 정보를 제공한다[22].

본 연구에서는 대용량 석탄화력발전소의 가동에 따른 인근 해역의 퇴적물 오염영향을 살펴보기 위하여 삼천포화력발전소를 대상으로 분기별 조사를 통해 퇴적물 내 금속원소의 총함량분석과 연속추출분석을 실시하였다. 먼저 총함량분석을 통해 연구지역의 카드뮴, 코발트, 크롬, 구리, 철, 망간, 니켈, 납, 아연 등의 금속원소 분포와 관련된 지구화학적 특징을 규명하고자 하였으며, 연속추출분석을 통한 금속원소의 화학종 규명을 통해 퇴적물 오염평가와 관련된 정보를 제공하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

삼천포화력발전소의 주변해역에서 시료채취 및 현장조사를 1997년 3월 25일, 7월 15일, 10월 10일, 12월 2일 등 총 4회에 걸쳐 계절별로 실시하였다(Fig. 1). 해저 퇴적물은 반빈 채니기(van- Veen grab sampler)를 이용하여 채취하였으며, 지화학 분석결과에 영향을 미칠 수 있는 채니기에 의한 오염 소지를 제거하기 위해 채니기와 접촉된 부분을 피해 분석 항목에 따라 별도의 부시료(sub-

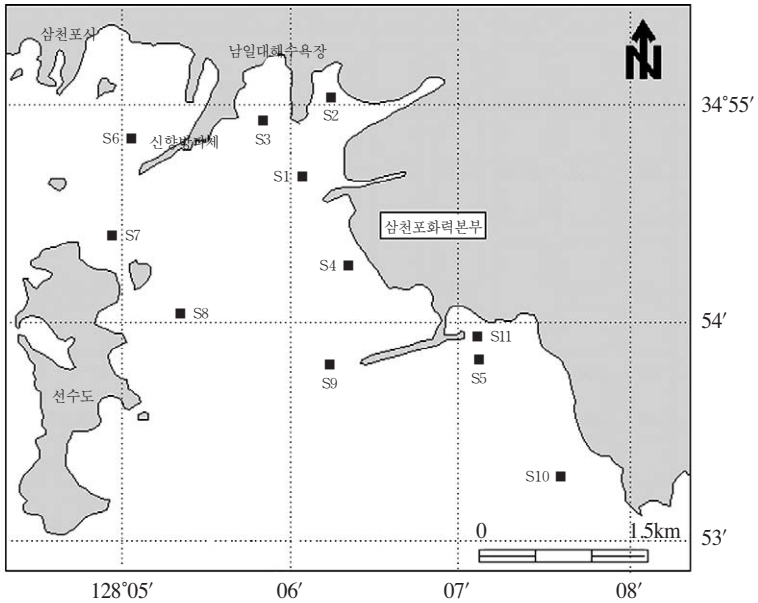

Fig. 1. Map of the study area, showing the sampling stations and the power plant.

sample)를 취한 후 입도 분석을 위한 시료 이외에는 실험실에서 건조시킨 후 분마하여 분석에 이용하였다.

퇴적물의 입도는 먼저 염산과 과산화수소로 탄산염과 유기물을 각각 제거한 후, 63 μm 이상의 사질부분 입자는 표준체를 이용한 체질 방법으로, 그리고 니질 부분은 피펫 분석을 실시하였으며 이때 확산제로는 칼곤(sodium hexametaphosphate)을 사용하였다. 분석결과는 Folk and Ward(1957)[8]의 방법에 따라 통계 처리하였으며, 퇴적상의 분류는 Folk(1954)[7]의 삼각다이아그램을 이용하였다. 또한 강열감량(LOI, Loss On Ignition)은 건조기에서 50~60 ℃로 3시간동안 건조시킨 시료 약 5 g을 도가니에 넣은 후 550 ℃의 전기로에서 4시간동안 가열한 다음 실온으로 식혀서 잰 무게와 원시료와의 무게 차이를 원시료의 무게에 대한 백분율로 구하였다. 퇴적물의 탄산염 함량은 건조분말 시료 1 g을 취하여 Bernard calcimeter로 측정하였으며, 또한 퇴적물의 금속원소 함량은 약 1 g의 분말시료를 혼합산 용액($HF+HNO_3+HClO_4$)으로 분해하고 건조시킨 다음, 1.0 N 질산으로 중금속을 용출한 용액을 원자흡광광도계(Flame-AAS, Perkin Elmer Model 3110)를 이용하여 총함량분석을 실시하였으며, 모두 9종의 금속원소(Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)를 측정하였다.

한편 3월과 7월의 몇몇 퇴적물 시료에 대해서는 금속원소(Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)의 화학적 존재형태를 알아보기 위하여 Tessier et al.(1979)[22]이 제안한 추출방법에 의한 연속추출분석을 실시하였으며, 구체적인 분석 방법은 다음과 같다.

(1) 이온교환가능한 부분(Exchangeable fraction): 건조분마된 퇴적물 시료 1 g에 1 M NaOAc (pH 8.2), 8 ml를 투여하여 상온에서 1시간동안 자동진동기로 계속 흔들어주며 반응시킨다. 반응 후, 원심분리기로 분리하여 분리된 용액을 분석한다. 잔류 고체시료는 증류수 8 ml를 투여하여 자동진동기에서 30분간 세척하

고, 원심분리하여 분리된 세척용액을 버린다.

(2) 탄산염 부분(Carbonate fraction): 1단계에서 남은 시료에 HOAc로 pH를 5.0으로 조절한 1 M NaOAc, 8 ml를 투여하여 상온에서 5시간 동안 계속 흔들어주며 반응시킨다. 추출·분석과정과 세척과정은 1단계와 동일하게 실시한다.

(3) 산화물 부분(Oxide fraction): 2단계에서 남은 시료에 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ in 25 % (v/v) HOAc, 10 ml를 투여하여 96±3 ℃에서 5시간 동안 간혹 흔들어주며 반응시킨다. 이후 추출과정과 세척과정은 1단계와 동일하다.

(4) 유기물결합 부분(Organic fraction): 3단계에서 남은 시료에 0.02 M HNO_3, 3 ml와 HNO_3를 이용하여 pH를 2.0으로 맞춘 H_2O_2(30 %), 5 ml를 투여하여 85±2 ℃에서 2시간동안 간혹 흔들어주며 반응시킨 후, 여기에 다시 H_2O_2(30 %), 3 ml를 투여하고 3시간동안 85±2 ℃에서 반응시킨다. 위의 과정이 완료되면 상온에서 냉각시킨 후, 3.2 M NH_4OAc in 20 % (v/v) HNO_3, 5 ml를 투여하고 30분간 계속 흔들어주며 반응시킨다. 이후 추출과정과 세척과정은 1단계와 동일하다.

(5) 잔류상 부분(Residual fraction): 4단계에서 남은 시료에 HF와 $HClO_4$를 5:1로 혼합한 용액으로 분해한다.

III. 결과 및 토의

1. 퇴적물 조성

연구지역 표층퇴적물의 평균입도는 -1.3~8.6 ϕ(평균 3.7 ϕ)의 범위를 보였으며(Table 1), 사질이 섞인 자갈(sandy gravel)에서 니토(mud)까지 다양한 종류의 퇴적상이 분포하였다. 자갈의 함량은 0.0~60.3 %로 변화하였으며, 사질 함량은 0.0~99.8 %, 실트질 함량은 0.0~70.3 %, 점토질 함량은 0.0~59.8 %로 다양한 입자의 퇴적물 분포를 나타냈다.

퇴적물 내의 강열감량은 3.2~15.2 %(평균 8.5 %)로 함량이 비교적 많은 것으로 조사되었다. 퇴적물의 입자가 작아질수록 함량이 증가하는 경향을 나타냈으며(Fig. 2), 니질 퇴적물에서 평균함량은 9.5 %, 사질 퇴적물에서의 평균함량은 7.7 %로 조사되었다(Table 2).

탄산염 함량의 경우 0.2~89.4 %로 정점별 변동폭이 컸으며, 시료 전체의 평균 함량은 25.7 %로서 동해와 황해대륙붕 퇴적물 중의 탄산염 함량에 비해 훨씬 높게 나타났다[1)6)]. 시료별 탄산염 함량은 주로 조립한 정점의 퇴적물에서 높은 함량을 나타내는데, 니질 퇴적물에서 탄산염 함량은 평균 9.8 %인데 반해 사질 퇴적물에서는 평균 36.4 %를 차지한다.

전반적으로 살펴보았을 때, 연구지역 퇴적물은 넓은 범위의 입도 분포와 강열감량, 탄산염 함량의 분포를 보이고 있으며 평균입도가 증가할수록, 즉 퇴적물의 입자가 세립해질수록 강열감량은 증가하며 탄산염 함량은 감소하는 경향을 보여준다.

2. 중금속 함량 분포특성

총 42개의 퇴적물에서 나타난 각 금속원소별 함량의 범위와 평균은 카드뮴 0.2~3.4 ppm(평균 0.7 ppm), 코발트 5.8~20.0 ppm(13.7 ppm), 크롬 3.9~100.0 ppm(57.0 ppm), 구리 2.4~49.1 ppm(20.2 ppm), 철 0.25~5.01 %(2.51 %), 망간 129~1,015 ppm(667 ppm), 니켈 25.8~58.8 ppm(40.2 ppm), 납 16.6~82.5 ppm(44.5 ppm), 그리고 아연이 6.9~163.7 ppm(76.2 ppm)으로 조사되었으며(Table 1, 2), 본 연구지역 퇴적물의 금속원소 함량은 한반도 타 지역의 퇴적물과 비교해 보았을 때 망간과 니켈, 납의 함량이 높게 나타났다(Table 3). 함량

Table 1. Analytical results of surface sediments collected from Samcheonpo region(sG=sandy gravel, gM=gravelly mud, msG=muddy sandy gravel, (g)ms=slightly gravelly muddy sand, gms=gravelly muddy sand, (g)sM=slightly gravelly sandy mud, gS=gravelly sand, S=sand, cS=clayey sand, zS=silty sand, sZ=sandy silt, sM=sandy mud, Z=silt, M=mud).

Station	Gravel (%)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Mz (ϕ)	Sed. facies	$CaCO_3$ (%)	LOI (%)
S2-1	0.0	39.5	21.3	39.2	6.5	sM	12.3	6.1
S3-1	6.6	8.0	33.4	52.0	7.8	M	9.6	9.4
S4-1	0.0	12.0	32.3	55.7	8.0	sM	11.5	11.4
S5-1	0.0	16.3	30.4	53.3	7.6	sM	11.5	9.8
S6-1	0.0	6.9	33.3	59.8	8.2	M	9.6	7.2
S8-1	0.0	57.5	13.7	28.7	5.0	cS	15.5	6.1
S9-1	0.1	3.0	38.2	58.7	8.6	M	9.3	10.3
S10-1	30.2	33.9	10.6	25.3	2.9	gM	58.9	11.2
S11-1	0.0	38.6	23.4	38.0	6.3	sM	21.3	4.4
S1-2	37.6	56.4	4.0	2.1	0.0	sG	78.3	6.6
S2-2	6.7	45.3	29.3	18.7	4.5	sM	12.2	9.7
S3-2	0.2	41.1	41.0	17.7	5.4	sZ	7.7	9.6
S4-2	3.5	76.7	13.7	6.2	3.3	(g)mS	24.3	7.8
S5-2	10.6	49.6	27.6	12.2	3.8	gmS	13.8	11.4
S6-2	56.1	30.1	9.5	4.4	0.0	msG	59.7	8.6
S7-2	28.6	62.4	6.1	2.8	0.5	gmS	52.4	7.7
S8-2	15.5	67.6	10.8	6.1	2.1	gmS	48.1	8.8
S9-2	42.4	50.3	4.8	2.5	0.1	msG	77.6	6.6
S10-2	1.9	47.0	30.8	20.3	5.0	sM	12.5	11.7
S11-2	0.0	4.6	66.4	29.1	6.8	Z	5.6	12.5
S1-3	26.1	71.1	1.9	1.0	0.1	gS	63.3	4.0
S2-3	11.5	57.8	21.9	8.8	3.3	gmS	12.8	7.6
S3-3	0.0	0.0	70.3	29.7	7.0	Z	8.2	7.6
S4-3	10.0	42.9	32.0	15.2	4.0	sZ	10.4	10.2
S5-3	0.0	2.9	65.5	31.6	7.0	Z	4.1	15.2
S6-3	0.0	3.9	65.1	31.0	7.0	Z	2.1	9.7
S7-3	23.4	68.8	5.0	2.8	0.7	gmS	50.3	4.6
S8-3	0.0	73.2	18.5	8.3	3.5	zS	0.2	7.6
S9-3	42.5	52.0	3.5	1.9	-0.1	sG	63.3	4.9
S10-3	60.3	39.7	0.0	0.0	-1.3	sG	89.4	3.2
S11-3	16.1	52.4	22.1	9.5	3.1	gmS	15.7	9.2
S1-4	18.4	75.5	4.0	2.2	0.7	gS	47.3	4.8
S2-4	0.0	99.8	0.2	0.0	2.0	S	1.8	8.5
S3-4	0.0	40.9	41.2	17.9	5.3	sZ	5.4	10.5
S4-4	5.2	31.5	43.2	20.1	4.9	sZ	8.2	11.2
S5-4	28.8	58.1	8.9	4.2	0.8	gmS	25.1	7.8
S6-4	13.5	53.1	22.7	10.8	2.9	gmS	7.0	9.2
S7-4	15.7	71.6	8.5	4.2	1.5	gmS	41.1	7.4
S8-4	1.9	76.1	15.3	6.7	3.3	zS	4.6	8.0
S9-4	8.2	67.6	16.2	8.0	2.8	gmS	39.4	8.5
S10-4	29.8	50.9	13.3	6.1	1.1	gmS	9.8	9.4
S11-4	3.8	65.1	21.6	9.5	3.7	zS	16.3	9.8

Table 1. (Continued)

Station	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
S2-1	1.2	6.7	49.7	18.8	3.62	502	26.7	20.9	63.6
S3-1	1.6	8.8	77.3	21.9	5.01	645	42.2	25.0	102.3
S4-1	1.0	5.8	67.6	22.1	3.01	390	32.4	19.1	77.5
S5-1	1.4	8.8	76.6	22.0	4.12	582	41.8	24.5	90.1
S6-1	1.5	6.8	44.8	14.4	2.19	472	26.9	19.2	63.2
S8-1	2.0	7.8	37.1	12.6	1.86	509	25.8	20.5	58.3
S9-1	1.6	11.1	85.2	18.5	2.14	555	39.7	21.2	81.0
S10-1	3.4	8.0	33.0	11.9	1.60	665	31.3	26.7	37.5
S11-1	2.1	8.0	60.6	17.6	1.64	657	32.4	21.8	75.4
S1-2	0.6	8.0	21.1	14.5	1.13	506	36.7	23.7	44.0
S2-2	0.3	10.6	52.8	45.6	2.96	614	35.2	23.3	96.8
S3-2	0.4	17.1	81.3	30.5	4.01	1015	52.3	32.5	109.4
S4-2	0.4	18.9	86.2	23.8	4.15	435	50.8	48.8	136.9
S5-2	0.2	7.5	46.2	8.2	2.22	129	26.6	16.6	50.0
S6-2	0.5	9.5	33.9	11.9	1.62	411	40.1	30.1	54.2
S7-2	0.4	7.7	27.2	13.6	1.56	592	35.8	30.2	60.5
S8-2	0.6	11.9	46.7	18.9	2.47	861	48.4	34.7	77.0
S9-2	0.5	7.5	21.9	10.1	1.06	649	35.5	26.3	41.4
S10-2	1.5	15.4	84.1	21.2	3.67	864	52.3	32.0	98.5
S11-2	0.3	14.1	100.0	26.3	3.39	904	58.8	32.6	122.8
S1-3	0.7	19.4	21.1	10.6	2.93	440	40.5	71.8	27.0
S2-3	0.3	14.2	59.9	33.0	2.44	593	33.5	44.6	79.1
S3-3	0.3	16.7	76.9	31.3	3.10	816	41.8	58.3	94.5
S4-3	0.3	19.2	81.5	30.3	3.22	803	46.3	51.8	95.8
S5-3	0.3	18.2	95.9	24.2	1.45	710	52.4	50.4	96.8
S6-3	0.3	16.5	94.6	38.7	3.40	728	48.3	52.3	108.7
S7-3	0.7	18.5	18.9	8.9	1.24	858	38.8	80.8	31.5
S8-3	0.3	14.7	60.5	14.4	2.49	654	33.5	43.7	72.6
S9-3	0.7	19.6	25.8	9.8	1.33	780	44.4	82.5	35.1
S10-3	0.6	12.1	3.9	2.4	0.25	335	29.4	56.8	6.9
S11-3	0.3	15.3	67.6	18.4	2.42	831	39.8	52.7	79.6
S1-4	0.7	18.0	25.5	13.2	1.46	540	40.7	69.4	35.1
S2-4	0.3	16.8	66.2	49.1	3.59	491	37.5	57.4	109.3
S3-4	0.3	14.5	73.5	24.7	2.74	895	40.6	52.7	86.7
S4-4	0.3	16.8	83.0	25.3	3.00	777	46.3	57.1	95.9
S5-4	0.5	16.3	53.1	16.8	2.30	913	41.2	65.0	163.7
S6-4	0.3	19.6	81.6	31.5	3.57	854	45.4	58.9	111.5
S7-4	0.6	18.8	35.6	18.9	1.77	739	41.0	76.7	51.8
S8-4	0.3	17.0	69.8	18.0	2.82	742	39.0	54.4	81.1
S9-4	0.7	20.0	56.1	11.7	2.14	879	48.6	72.0	58.0
S10-4	0.6	19.1	48.2	15.9	1.98	846	47.3	75.5	61.7
S11-4	0.3	15.0	60.3	17.4	2.30	827	39.1	56.0	77.2

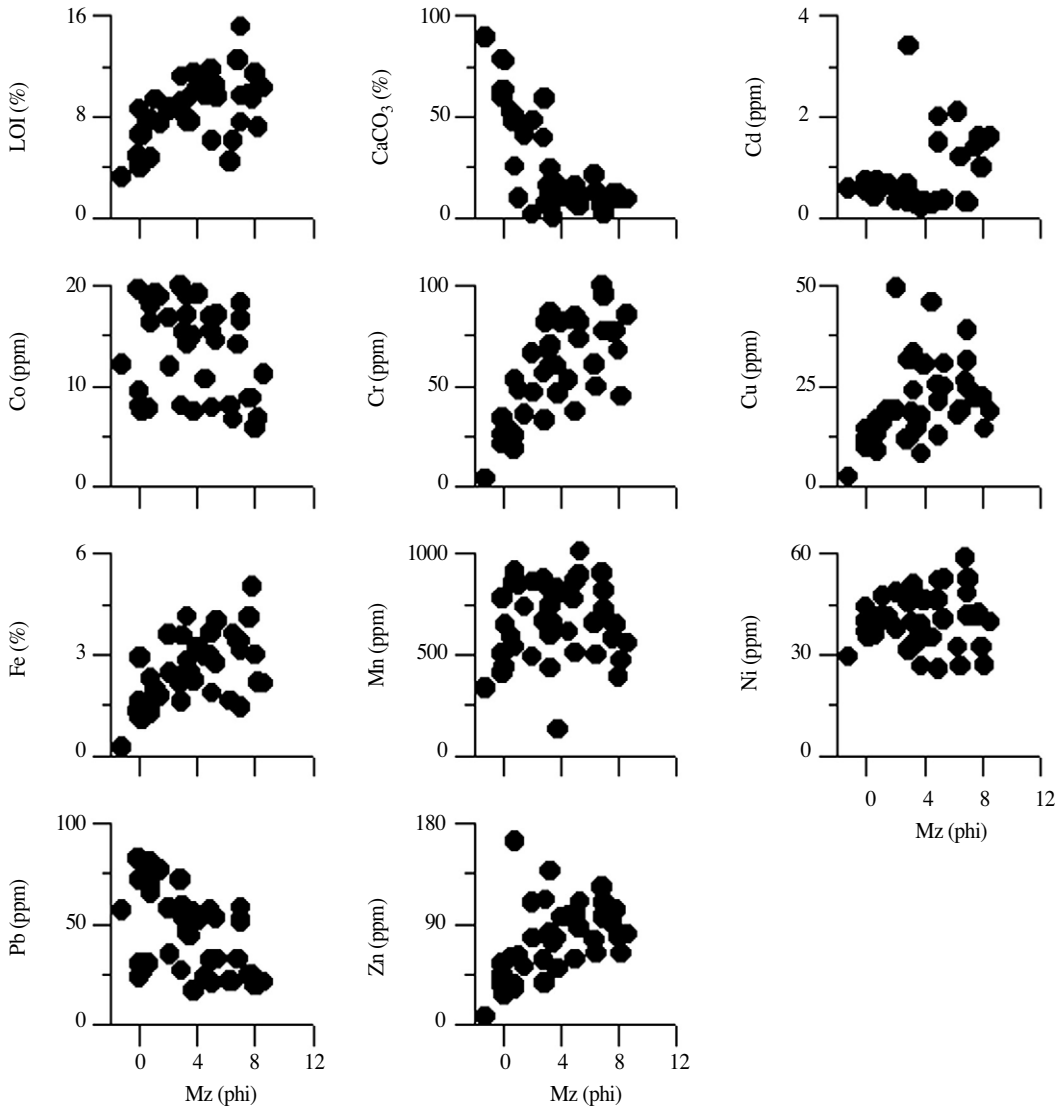

Fig. 2. Pair diagrams showing the relationships between mean size of sediment grains(Mz) and the contents of LOI, $CaCO_3$ and heavy metals.

의 변화폭이 가장 큰 원소는 카드뮴(표준편차/평균=1.00)이었고, 구리(0.49), 납(0.45), 크롬(0.43), 아연(0.42), 철(0.40) 순으로 변화폭이 작아졌다(Table 2). 한편 다른 원소들과 달리 납의 경우 니질 퇴적물에서 평균 33.1 ppm, 사질 퇴적물에서 평균 52.3 ppm으로 조사되어 니질 퇴적물보다는 사질 퇴적물에서 부화(enrichment)되는 경향을 아주 잘 나타내고 있으며, 이는 금속원소 분산에 대한 퇴적물 입도의 영향을 보정하기 위해 특정 입자크기(63 μm 이하, 실트+점토 부분)만을 분류하

Table 2. Basic statistics of bulk sediments in comparison with those in the sandy and muddy sediments.

	Bulk Sediments (n=42)			Sandy Sediments (n=25)					Muddy Sediments (n=17)				
	Mean	SD	SD/Mean	Min	Max	Mean	SD	SD/Mean	Min	Max	Mean	SD	SD/Mean
Mz (ϕ)	3.7	2.8	0.76	-1.3	4.0	1.8	1.6	0.89	4.5	8.6	6.5	1.3	0.20
$CaCO_3$ (%)	25.7	24.7	0.96	0.2	89.4	36.4	26.9	0.74	2.1	21.3	9.8	4.5	0.46
LOI (%)	8.5	2.5	0.29	3.2	11.4	7.7	2.1	0.27	4.4	15.2	9.5	2.6	0.27
Cd (ppm)	0.7	0.7	1.00	0.2	3.4	0.6	0.6	1.00	0.3	2.1	1.0	0.7	0.70
Co (ppm)	13.7	4.6	0.34	7.5	20.0	14.9	4.5	0.30	5.8	18.2	12.0	4.3	0.36
Cr (ppm)	57.0	24.7	0.43	3.9	86.2	46.1	22.6	0.49	37.1	100.0	73.0	18.4	0.25
Cu (ppm)	20.2	9.9	0.49	2.4	49.1	17.3	9.9	0.57	12.6	45.6	24.5	8.4	0.34
Fe (%)	2.51	1.01	0.40	0.25	4.15	2.16	0.90	0.42	1.45	5.01	3.02	0.95	0.31
Mn (ppm)	667	191	0.29	129	913	655	203	0.31	390	1015	684	176	0.26
Ni (ppm)	40.2	7.9	0.20	26.6	50.8	39.6	6.2	0.16	25.8	58.8	40.9	10.0	0.24
Pb (ppm)	44.5	19.9	0.45	16.6	82.5	52.3	19.4	0.37	19.1	58.3	33.1	14.7	0.44
Zn (ppm)	76.2	31.7	0.42	6.9	163.7	67.1	35.9	0.54	58.3	122.8	89.5	17.8	0.20

Table 3. Comparison of average metal contents of sediments between Samcheonpo region and other areas.

	This study (n = 42)	Kwangyang Bay[a] (n = 91)	Jinhae Bay[b] (n = 23)	South Sea[c] (n = 89)	Average Shale[d]	Crust[e]
Cd (ppm)	0.7				0.3	0.2
Co (ppm)	13.7	13	12	12	20	25
Cr (ppm)	57.0	67	59	53	90	100
Cu (ppm)	20.2	19	30	11	45	55
Fe (%)	2.51	3.8	3.6	2.5	4.7	5.63
Mn (ppm)	667	909	386	409	850	950
Ni (ppm)	40.2	33	27	26	68	75
Pb (ppm)	44.5	35	37	27	20	12.5
Zn (ppm)	76.2	95	128	62	95	70

Source of data : [a]조 등(2000)[3]; [b]Lee and Lee(1983)[16]; [c]조 등(1994)[2]; [d]Turekian and Wedepohl(1961)[23]; [e]Taylor(1964)[21].

Table 4. Pearsons correlation coefficients of grain size and geochemical data in sediment samples from Samcheonpo region.

	Mz	$CaCO_3$	LOI	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Mz	1.00											
$CaCO_3$	-0.75	1.00										
LOI	0.52	-0.57	1.00									
Cd	0.27	0.12	-0.07	1.00								
Co	-0.27	-0.13	0.00	-0.49	1.00							
Cr	0.74	-0.83	0.71	-0.16	0.24	1.00						
Cu	0.41	-0.63	0.40	-0.29	0.22	0.65	1.00					
Fe	0.56	-0.67	0.38	-0.07	0.11	0.72	0.62	1.00				
Mn	0.05	-0.24	0.23	-0.15	0.54	0.37	0.24	0.17	1.00			
Ni	0.07	-0.19	0.43	-0.35	0.65	0.56	0.32	0.37	0.64	1.00		
Pb	-0.50	0.15	-0.27	-0.41	0.88	-0.13	-0.04	-0.18	0.42	0.38	1.00	
Zn	0.47	-0.69	0.52	-0.23	0.22	0.81	0.68	0.69	0.39	0.50	-0.09	1.00

여 분석하는 경우 납에 의한 오염현상을 실제보다 과소 평가할 수도 있음을 말해준다.

퇴적물 입자크기에 따른 금속원소의 함량 변화를 알아보기 위하여 평균입도와의 관계를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에 도시된 중금속 함량과 입도와의 관계는 비록 뚜렷하진 않지만 연구지역에서도 중금속의 분포가 대체적으로 평균입도에 의해 영향을 받고 있음을 나타낸다. 한편 카드뮴, 코발트, 망간, 니켈, 납의 경우 크롬, 구리, 철, 아연과는 입도와의 관련성에 있어 전혀 다른 양상을 보이고 있으며, 이는 서로 다른 지구화학적 요인에 의해 두 집단의 분포가 조절되고 있음을 시사한다. 함량의 변화폭이 크게 나타난 원소 중 크롬, 구리, 철, 아연의 경우 세립한 퇴적물에서 높은 함량을 나타내는 입도의존적 함량변화를 잘 나타내고 있어 이들 원소는 인위적인 요인에 의한 영향보다는 지질학적인 영향 즉 다양한 입도에 따른 경향성에 의해 그 분포가 조절되고 있는 것으로 생각할 수 있다.

한편 Table 4에는 평균입도와 탄산염 함량, 유기물 함량 및 금속원소들 사이의 상관관계를 나타냈으며, 이에 의해 연구지역 내 금속원소들은 크게 세 그룹으로 분류될 수 있다. 첫 번째, 평균입도-강열감량-탄산염 함량-크롬-구리-철-아연의 그룹으로 앞서 언급한 바와 같이 입도에 의한 영향이 주도적이어서 퇴적물 입자의 크기가 작아질수록 원소함량은 증가하는 일반적인 경향을 나타낸다. 또한 이들 금속원소와 탄산염 함량과는 음의 상관성을 보이고 있어 탄산염이 희석(dilution)의 요인으로 작용하고 있음을 암시해 준다. 두 번째 그룹에는 코발트-망간-니켈-납이 포함되며, 한반도 타 지역의 퇴적물 중의 함량과 비교해 보았을 때 전반적으로 부화된 경향을 나타내며, 부분적으로는 인위적인 오염에 의해 함량이 지배되는 원소들로 생각할 수 있다. 또한 이들 원소들은 입도에 의한 영향과는 무관하게 분포해 있거나, 납의 경우와 같이 음의 관계를 보이고 있다는 점에서 앞의 크롬-구리-철-아연의 원소와는 다른 분포양상을 나타낸다. 이들 원소의 표준편차에 대한 평균값의 변화를 살펴보았을 때(Table 2), 납의 경우만이 특히 넓은 범위의 분산을 나타내어 국지적으로 인위적인 영향을 받았을 가능성을 시사해주고 있다. 한편 망간과 니켈, 코발트의 경우 상대적으로 일정한 함량 분포를 보이고 있어 연구지역 내 퇴적물에서 전반적으로 부화되어 있거나 또는 이들 원소에 대해서는 조절요인이 평균입도나 오염의 영향이 아닌 다른 지구화학적 요인일 가능성도 있음을 말해주고 있으며, 이의 정확한 규명을 위해서는 추가적인 연구가 수반되어야 할 것으로 생각된다. 마지막 세 번째 그룹에는 카드뮴만이 속해 있으며, 위의 그룹들과는 전혀 별개의 분산을 보이고 있다. 카드뮴의 경우 3월의 조사결과에서만 높은 함량을 나타내고 있으며(3월 조사 평균 1.8 ppm, 범위 1.0~3.4 ppm), 그 외 시기에는 0.2~1.5 ppm(평균 0.5 ppm)의 함량 변화를 보인다. 카드뮴만이 독립된 요인으로 분리된 것은 3월의 조사에서만 높은 함량을 나타낸 현상과도 밀접한 관련이 있을 것으로 생각되며, 계절별 변화를 반영하는 것인지 아니면 단순한 분석의 오차에 의한 것인지는 현재로서는 판단하기 어렵다. 한편 분석결과에 대해 두 개의 집단(3월과 그 외 조사 결과치)으로 구분하여 카드뮴 분산에 대한 요인을 살펴보면, 먼저 3월과 그 외 조사시기의 카드뮴 함량과 평균입도와는 음의 상관관계를 아주 잘 나타내며(각각 r=-0.85, -0.37), 반대로 탄산염 함량과는 좋은 양의 상관관계를 보인다(각각 r=0.92, 0.42). 해양환경에서 카드뮴은 탄산염 물질 내의 칼슘을 치환함으로써 탄산염 물질 내에 자생적으로 축적될 수 있으며[14)19)24)], 이러한 탄산염 물질은 주로 패각편의 양에 의해 영향을 받으므로 조립한 퇴적물에서 높게 나타난다. 따라서 본 조사지역 내 카드뮴 함량의 경우 탄산염 물질에 의해 그 분포가 조절되고 있다고 할 수 있다.

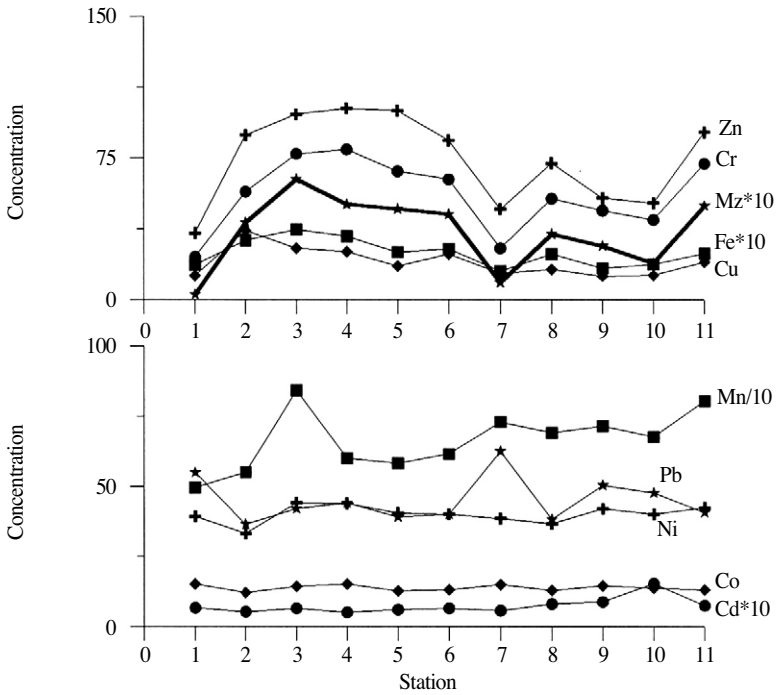

Fig. 3. Variability of Mz and heavy metal contents with sampling stations. All values in ppm except for Mz (in phi), Fe (in %).

정점별 원소함량의 변화를 살펴보기 위하여 각 정점에서의 계절별 평균함량을 Fig. 3에 도시하였으며, 이때 동일한 세로축에 함량의 변화를 나타내기 위하여 평균입도와 카드뮴, 철의 함량은 10배를 곱하고, 망간의 함량은 10으로 나누어 비교하였다. 먼저 각 정점에서의 크롬, 구리, 철, 아연의 함량은 도시된 평균입도의 변화 경향과 비슷하여 각 정점별 평균함량 역시 퇴적물 입자 크기에 의해 조절됨을 나타낸다. 또한 망간의 경우 정점 3과 11에서, 니켈의 경우 정점 3과 4에서, 그리고 납의 경우 정점 1, 7에서 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 카드뮴과 코발트는 다소 일정한 값들을 나타낸다.

3. 연속추출분석

본 연구에서는 3월과 7월에 조사된 삼천포화력발전소 주변지역 표층퇴적물 중 관심대상 지점인 취수구와 배수구 시료, 그리고 낙탄장 주변의 시료 등 4개의 시료를 선별하여 구리, 철, 망간, 납, 아연에 대해 화학종 규명을 위한 연속추출분석을 실시하였으며, 분석결과에 의해 기능적으로 구분된(operationally defined) 금속원소들의 존재 형태를 Fig. 4에 도시하였다. 여기서 이온교환가능한 형태와 탄산염 결합형태는 점토광물, 유기물질 및 비정형 물질의 표면에 흡착되어 있는 교환가능한 이온들을 대치시키거나 탄산염으로 침전, 공침전되어 있는 금속이나 double layer의 내부에 흡착되어 있는 금속의 형태를 말하며, 금속이 탄산염의 결합형태로 존재하면 pH 변화에 매우 민감하여 pH가 약간만 낮아져도 쉽게 용출될 수 있다. 환원성 형태(철/망간 산화물 결합형태)는 무정형 또는 약하게 결정화된 철, 망간 산화물에 침전 및 비교적 강하게 결합되어 있는 금속의 형

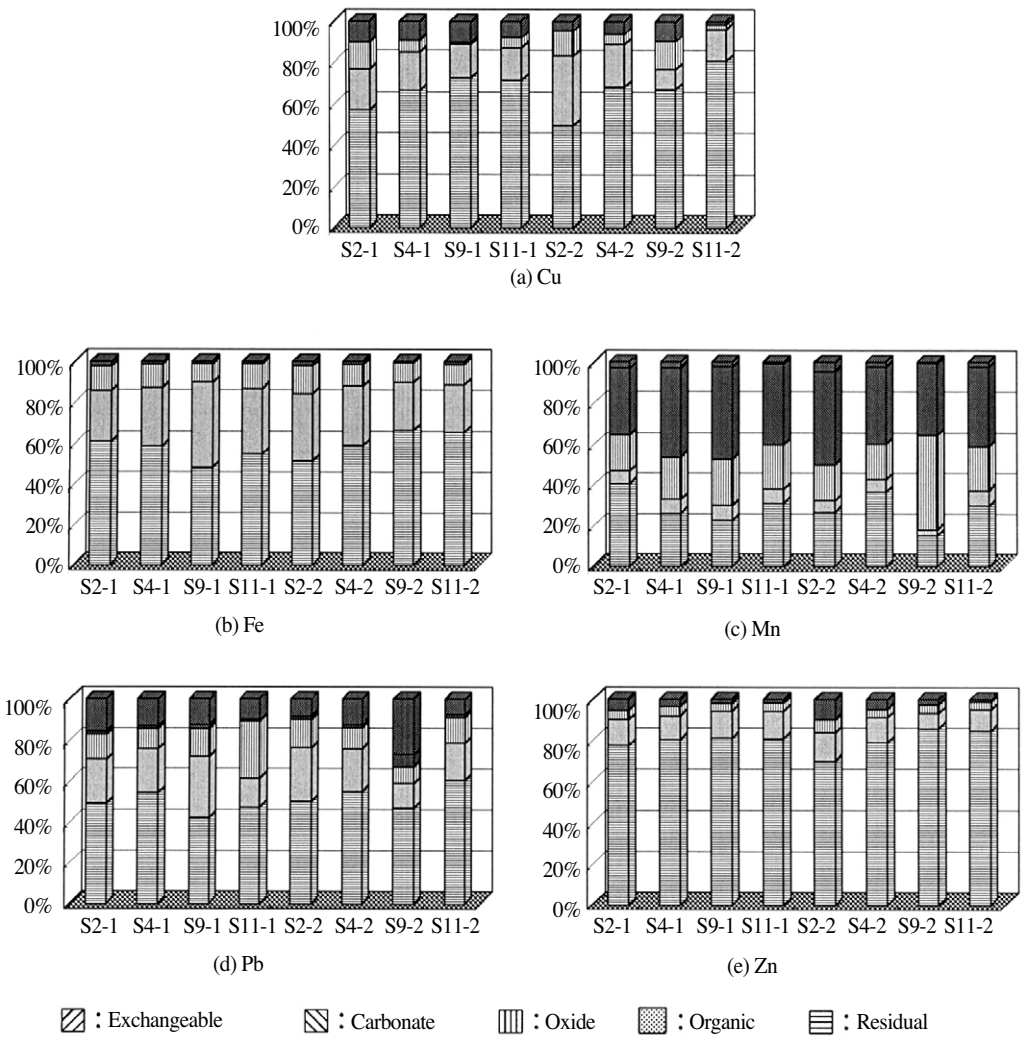

Fig. 4. Metal distribution in the sediment samples determined by sequential extraction procedure.

태로서 이러한 결합형태는 환원환경에서 불안정하게 되어 금속을 용출시키게 된다. 또한 산화성 형태(황화물/유기물 결합형태)는 complexation, adsorption, chelation에 의해 황화물이나 유기물에 결합된 형태로서 환원환경에서 황화물이나 유기물질은 금속을 강하게 결합하는 성질이 있으며 산화환경에서는 불안정하게 되어 금속을 재용출시킬 수 있다. 마지막으로 잔류상 형태는 규산염 광물이나 기타 풍화에 강한 광물의 격자속에 들어 있는 금속의 형태를 말하며 인위적인 오염의 영향이 아닌 암석권에서 기인한(lithogenic origin) 부분임을 알 수 있게 해준다.

3월의 삼천포 주변해역 퇴적물을 대상으로 한 연속추출분석 결과(Fig. 4), 철은 퇴적물 내에서 주로 유기물과 결합된 형태와 잔류상의 형태로 존재하였는데 잔류상으로 존재하는 부분이 48.0~

60.7 %, 유기물과 결합된 형태의 부분도 25.1~42.0 %를 차지하고 있었다. 구리와 아연의 경우는 철과 비슷한 존재형태를 가지고 있으며 잔류상으로 존재하는 부분이 다른 존재형태에 비해 특히 많은 부분을 차지하고 있었다. 납은 잔류상으로 존재하는 부분이 42.0~54.1 %, 유기물과 결합된 형태 14.0~29.7 %, 산화물 형태로 존재하는 부분이 10.1~28.0 %를 나타내고 있으며 이온교환가능한 부분도 9.7~15.8 %로 다른 원소들에 비해 상당량 존재하고 있었다. 망간의 경우 다른 원소들과는 아주 다른 양상을 나타내고 있는데 잔류상으로 존재하는 부분에 비해 탄산염 형태로 존재하는 부분(32.9~45.3 %)이 많았다. 이처럼 망간의 경우 잔류상으로 존재하는 부분이 다른 원소에 비해 낮게 나타나는 것이 일반적인 현상인데, 이는 망간이 퇴적물 내에서 Mn^{2+}의 이온형태나 쉽게 환원가능한 망간 산화물의 형태, 또는 탄산염 광물에 치환해 들어간 형태 등 열역학적으로 불안정한 형태로 존재하려는 경향이 크기 때문이며[17], 또한 본 분석결과와 같은 망간-탄산염의 관계는 망간 산화물의 결정핵(nucleation centre)으로 작용하는 탄산염 광물의 역할로도 해석될 수 있다[15].

7월의 시료에 대한 연속추출분석 결과, 철의 경우 퇴적물 내에서 주로 유기물과 결합된 형태와 잔류상의 형태로 존재하였다. 좀더 세분화해서 살펴보면 잔류상으로 존재하는 부분이 평균 60.4 %, 유기물과 결합된 형태의 부분이 평균 27.3 %, 산화물 형태 평균 10.8 %, 탄산염 형태 평균 1.4 %를 차지하고 있으며 교환가능한 형태의 경우 평균 0.1 %에 지나지 않았다. 구리의 경우도 철과 마찬가지로 퇴적물 내에서 주로 유기물과 결합된 형태(평균 19.9 %)와 잔류상의 형태(평균 66.4 %)가 대부분을 차지하고 있으나, 철에 비해 이온교환가능한 형태로 존재하는 부분(평균 5.4 %)도 다소 많은 부분을 차지한다. 망간의 경우 3월의 결과와 마찬가지로 다른 원소와는 아주 다른 양상을 보이고 있는데 탄산염으로 존재하는 부분(평균 39.4 %)이 잔류상으로 존재하는 부분(평균 26.9 %)에 비해 많은 비율을 차지하고 있으며, 또한 산화성 형태로 존재하는 부분(평균 25.6 %)도 높은 비율을 나타내고 있다. 납의 경우 이온교환가능한 부분(평균 14.0 %)이 상대적으로 높게 나타나고 있는 것이 특징적이라 할 수 있으며 이는 환경 변화에 의해 쉽게 용출될 수 있는 부분을 나타낸다. 아연의 경우 잔류상으로 존재하는 부분이 다른 존재형태에 비하여 월등히 많은 부분을 차지하고 있다. 잔류상으로 존재하는 부분이 평균 79.8 %, 유기물과 결합된 형태의 부분이 평균 11.0 %, 산화물 형태가 평균 4.6 %, 탄산염 형태 평균 4.6 %로 조사되었으며 이온교환가능한 형태로는 존재하지 않았다.

전반적으로 살펴볼 때, 넓은 범위의 함량변화를 보인 구리, 철, 아연의 경우 분석된 퇴적물에서 대부분 잔류상의 형태로 존재하여 발전소 가동에 따른 영향보다는 주변 지질의 영향에 의해 그 분포가 조절되는 원소라는 것을 알 수 있다. 망간의 경우 탄산염 형태로 존재하는 부분이 잔류상 형태보다 많았으며 이는 망간 자체의 지구화학적 특성에 기인한 것으로 해석될 수 있으며, 다만 납의 경우 높은 절대함량을 나타내며(평균 44.5 ppm), 이온교환가능한 부분이 상대적으로 높은 존재형태를 감안할 때 인위적인 오염에 의한 분포 가능성을 나타내는 원소임을 암시한다.

IV. 결 론

대용량 석탄화력발전소의 가동에 따른 중금속 원소들의 분포 양상과 오염의 영향을 파악하기 위하여 삼천포화력발전소 주변해역의 표층퇴적물을 대상으로 입도와 강열감량, 탄산염 함량의 분석, 그리고 중금속의 총함량분석과 연속추출분석을 실시하였으며, 이러한 연구 결과를 요약하면

다음과 같다.

1. 삼천포화력발전소 주변해역의 표층퇴적물은 다양한 입도의 퇴적물이 분포해 있는 것으로 조사되었으며, 이러한 평균입도의 분포에 따라 강열감량과 탄산염 함량의 분포 역시 조절되고 있는 것으로 나타났다.
2. 금속원소의 총함량분석 결과, 퇴적물의 금속원소 함량은 한반도 타 지역의 퇴적물과 비교해 보았을 때 망간과 니켈, 납의 함량이 높은 것으로 조사되었다. 함량의 변화폭이 가장 큰 원소는 카드뮴(표준편차/평균=1.00)이었고, 구리(0.49), 납(0.45), 크롬(0.43), 아연(0.42), 철(0.40) 순으로 변화폭이 작아졌다. 한편 상관관계분석을 통해 원소별 분산요인을 살펴본 결과 크롬, 구리, 철, 아연의 경우 평균입도에 의한 영향이 주도적임을 알 수 있었으며, 코발트, 망간, 니켈, 납의 경우 부분적으로 인위적인 영향에 의해, 그리고 카드뮴의 경우 탄산염 물질에 의해 분산이 조절됨을 알 수 있었다.
3. 화학적 존재형태의 규명을 위한 연속추출분석 결과, 망간과 납을 제외한 분석된 원소들에서 잔류상 형태가 많은 부분을 차지하고 있어 인위적인 오염의 영향을 받지 않았음을 알 수 있다. 망간의 경우 탄산염 형태로 존재하는 부분이 잔류상 형태보다 많았으며 이는 망간 자체의 지구화학적 특성에 기인한 것으로 해석될 수 있다. 다만 납의 경우 높은 절대함량과 존재형태의 상대함량비를 고려해 볼 때 인위적인 오염에 의한 영향을 반영하는 원소임을 나타내고 있으며, 계속적인 조사가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 이창복, 정회수, 정갑식, 1992, 황해 남동해역 표층퇴적물 중 수종 금속원소의 분포 특성에 관한 연구, 한국해양학회지, 27: 55-65.
2. 조영길, 이창복, 최만식, 1994, 남해 대륙붕 표층퇴적물중 중금속 원소의 분포 특성, 한국해양학회지, 29: 338-356.
3. 조영길, 이창복, 고철환, 2000, 광양만 표층퇴적물의 중금속 함량 및 분포, 한국해양학회지, 5: 131-140.
4. Calmano, W., W. Ahlf and U. Förstner, 1996, Sediment quality assessment: chemical and biological approaches, In: Calmano, W. and U. Förstner (eds), Sediments and toxic substances, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1-35.
5. Chapman, P.M., 1986, Sediment quality criteria from the sediment quality triad: An example, Environ. Toxicol. Chem., 5: 957-964.
6. Choi, J.Y., 1990, Depositional environments of the coarse-grained sediments on the continental shelf of Korean seas, Ph.D. Thesis, Seoul National Univ., 331.
7. Folk, R.L., 1954, The distribution between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature, J. Geol., 62: 334-359.
8. Folk, R.L. and W.C. Ward, 1957, Brozos river: A study in the significance of grain-size parameters, J. Sed. Petrology, 27: 3-27.
9. Förstner, U., 1989, Contaminated sediments: Lecture notes in earth science, Springer, Berlin Heidelberg New York, 157.
10. Gibbs, R., 1977, Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers, Geol. Soc. Am. Bull., 88: 829-843.
11. Harrison, R.H., D.P.H. Laxen and S.J. Wilson, 1981, Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dust and roadside soils, Environ. Sci. Technol., 15: 1378-1383.
12. Kersten, M. and U. Förstner, 1990, Speciation of trace elements in sediments; in Batley,

G.E.(ed.), Trace element speciation: Analytical methods and problems, Boca Raton, Florida, CRC Press, 245-317.

13. Kim, N.D. and J.E. Fergusson, 1991, Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils, Sci. Total Environ., 105: 191-209.
14. Kitano, Y., M. Sakata and E. Matsumoto, 1980, Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay, Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 1279-1285.
15. Lee. G., 1975, Role of hydroxous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment, In: Krenkel P.A., editor. Heavy metals in the aquatic environment, Oxford: Pergamon Press, 137-147.
16. Lee, S.H. and K.W. Lee, 1983, Heavy metals in sediments from Jinhae Bay, Korea. J. Oceanol. Soc. Korea, 18: 49-54.
17. Loring, D.H. and D.J.C. Nota, 1973, Morphology and sediments in the Gulf of St. Laurence, Bulletin 182, Fisheries and Marine Services, Ottawa.
18. Luoma, S.N. and G.W. Bryan, 1981, A statistical assessment of the forms of heavy metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants, Sci. Total Environ., 17: 165-196.
19. Pedersen, T.F. and N.B. Price, 1982, The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 59-68.
20. Stalikas, C.D., G.A. Pilidis and S.M. Tzouwara-Karayanni, 1999, Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water, Sci. Total Environ., 236: 7-18.
21. Taylor, S.R., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust, a new table, Geochim. Cosmochim. Acta, 28: 1274-1285.
22. Tessier, A., P.G.C. Campbell and M. Bisson, 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical chemistry, 51: 844-851.
23. Turekian, K.K. and K.H. Wedepohl, 1961, Distribution of the elements in some major units of the earth's curst, Geological Society of America Bulletin, 72: 175-192.
24. Zhang, J., W.W. Huang and J.M. Martin, 1988, Trace metals distribution in Huanghe(Yellow river) estuarine sediments, Estuar. Cost. and Shelf Sci., 26: 499-516.