

황해와 한국연안해역 표층퇴적물중 Sb과 As의 농도분포특성

황 동 운 · Jingyun Han · 양 한 섭
부경대학교 해양학과
(2003년 8월 25일 접수; 2003년 10월 24일 채택)

The distribution characteristics of Sb and As in the surface sediment from the Yellow Sea and the coastal areas of Korea

Dong-Woon Hwang, Jingyun Han and Han-Soeb Yang
Department of Oceanography, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
(Manuscript received 25 August, 2003 ; accepted 24 October, 2003)

We report the distributions of Sb and As in the surface sediment of the Yellow Sea and the coastal areas of Korea. The mean concentrations of Sb and As range from 0.68 ppm to 1.01 ppm and from 7.4 ppm to 15.8 ppm, respectively, and show relatively the high concentrations at the coast of Weolseong in the East Sea for Sb and at the coast of Gadeok Island in the South Sea for As. This may be due to the anthropogenic input of these elements via river and atmosphere from industry complex and agriculture regions around the study areas. Because of the difference of clay to silt proportion, the correlation between silt plus clay contents and Sb, As in the coastal surface sediment of Korea is not shown, the concentrations of Sb and As vary widely for the sample in which the silt plus clay contents are the same. Therefore, we suggest that the distribution patterns of Sb and As in surface sediment of the Yellow Sea and the coastal areas of Korea are mainly controlled by the anthropogenic inputs and the sediment characteristics. On the other hand, the Sb concentrations are lower than those of the lowest effect level which is the standard of judgment for contamination, while the As concentrations are higher than those of the lowest effect level. This implies that the surface sediments of the Yellow Sea and the coastal areas of Korea are considerably contaminated for As.

Key words : Sb, As, Surface sediment, LEL (Lowest Effect Level)

1. 서 론

비금속 원소인 안티몬 (Antimony, Sb)과 비소 (Arsenic, As)는 이들 원소와 그 화합물들이 지니고 있는 독성과 지화학적 중요성 때문에 최근 과학자들로부터 큰 관심을 받고 있다^{1,2)}. 이들 원소들은 지각물질에 풍부하며, 오래 전부터 자연환경 내에서 암석의 풍화, 화산활동 등과 같은 자연적인 공급원으로 인해 토양, 퇴적물, 강물, 해수, 대기 등 지구상의 곳곳에 낮은 농도로 존재하여 왔다. 그러나 최근 급속한 산업화 및 인구의 증가로 화석연료의 연소,

광물의 제련, 살충제·제초제의 사용과 같은 인간의 활동에 의한 인위적인 공급원으로 인해 그 농도는 점차 증가하고 있는 실정이다. 특히, 대기로의 Sb과 As의 인위적인 방출량은 자연적인 공급량을 초과하며^{3,4)}, 자연환경 내에서 이들 원소의 생화학적, 생지화학적 순환 및 거동에 큰 영향을 줄 것으로 생각된다.

해양에서 Sb과 As는 주로 강과 하구역을 통해 해양으로 유입되며^{5,6)}, 그 외 저층수의 용승과 대기^{7,8)} 그리고 열수⁹⁾ 등을 통한 지역적인 유입이 있다. 해양으로 유입된 Sb과 As는 해양생물의 필수원소로서 해양생물에 흡수되거나 입자물질의 표면에 흡착되어 퇴적물로 제거된다. 특히, Fe 나 S²⁻와 친화력이 커 Fe(OH)₃ 나 FeS₂와 같은 금속 황화물에 흡착되거나 공침에 의해 해양퇴적물로 운반된다^{10,11)}.

Corresponding Author : Han-Soeb Yang, Department of Oceanography, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
Phone : +82-51-620-6215
E-mail : hsyang@mail.pknu.ac.kr

또한, Sb는 난용성물질에 잘 흡착되고, As는 일부 MnO_2 에 흡착되거나 부유물질이 퇴적되는 과정에서 쇄설성 암편에 흡착되어 제거된다는 보고도 있다¹²⁻¹⁴. 일단, 해저바닥에 퇴적된 Sb와 As는 퇴적물내에서 산화-환원환경에 따라 다양한 산화상태(-III, 0, III, V)로 존재하고, 이중 As(III), As(V), Sb(III), Sb(V)가 가장 일반적인 종이며 다른 화학종들에 비해 독성이 강한 것으로 알려져 있다^{15,16}. 따라서, 이러한 다양한 화학종과 공급원, 그리고 생물체에 의한 흡수 등으로 인해 해양에서 Sb와 As의 생지화학적 순환은 상대적으로 매우 복잡하다^{3,17}.

한편, Sb와 As에 대한 연구는 환경적 중요성 때문에 국외에서는 이미 1970년대부터 암석, 토양, 자연수(담수, 호수, 및 해수 등), 그리고 대기 중의 이들 원소에 대해 많은 연구가 수행되어져 왔으며^{18,19}, 최근에는 이들 원소와 화합물들의 독성과 생지화학적 순환 및 인체에 미치는 영향에 대해서 연구하고 있다^{3,20,21}. 하지만, 국내에서는 이동수 등²²과 양동범 등²³이 황해로 유입되는 대기분진중 Sb와 As를 측정하였고, Choi *et al.*²⁴이 시화호 표층퇴적물과 반월공단 주변 조간대 표층퇴적물중 As의 농도를 측정하였을 뿐, 다른 나라에 비해 해양에서의 Sb와 As에 대한 연구가 많이 부족할 뿐만 아니라 해양 퇴적물내에서의 연구는 거의 전무한 실정이다. 그러므로 해양 환경내에서의 Sb와 As의 유독성을 인식하고 한국주변해역에서의 연안퇴적물 중의 Sb와 As의 연구를 위한 기초 자료를 확보하기 위해서는 이들 원소들을 지속적으로 모니터링할 필요가 있다.

따라서, 이 연구에서는 황해와 한국 연안표층퇴적물중의 Sb와 As의 농도를 측정하여 분포특성 및 분포에 영향을 미치는 요인에 대하여 알아보았으며, 해역별로 그 오염정도를 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

이 연구는 국립수산과학원(NFRDI)의 조사선과 부경대학교 해양과학공동연구소(KIOS) 해양탐사선인 탐양호 및 주변의 어선을 이용하여 1992년에 황해와 1998-1999년에 한국 연안 5개 해역(인천항, 아산만, 가덕도, 고리, 월성)의 총 96개 정점에서 Van Veen Grab으로 표층퇴적물을 채취하였다(Fig. 1). 채취한 시료는 냉동보관 후 실험실로 운반하여 퇴적물의 입도와 Sb와 As를 분석하였다.

퇴적물의 입도분석은 채취한 퇴적물 시료를 약 5-10g 정도 취하여 증류수를 이용, 염분을 제거한 다음 10% 과산화수소(H_2O_2)와 0.1N HCl을 차례로 넣어 유기물과 $CaCO_3$ 을 완전히 제거하였다. 이 퇴적물은 다시 증류수를 이용하여 깨끗이 세척하고

40 (0.0625 mm, 1/16mm) 표준체로 물체질(wet sieving)을 한후 40 보다 큰 조립질 입자에 대해서는 110°C에서 24시간동안 진탕기(Ro-Tap sieve shaker)를 사용하여 건식체질(dry sieving)을 하였고, 40 이하의 세립질 입자에 대해서는 증류수가 들어있는 1L 메스실린더에 넣어 확산제인 20% calgon(sodium hexametaphosphate; $(NaPO_3)_6$) 용액 10ml를 첨가한후 pipetting 법으로 분석하였다. 퇴적물중 Sb와 As의 분석은 山重의 방법²⁵에 따라 행하였다. 먼저 110°C에서 2-3일간 건조시켜 파쇄한 퇴적물 시료 0.5g을 teflon비이커에 넣은 다음 conc. HNO_3 15ml와 conc. H_2SO_4 1ml를 첨가하여 teflon 시계접시를 덮고 160°C에서 3시간 가열하였다. 여기에 conc. HF 15ml와 3% $KMnO_4$ 3ml를 넣고 다시 Teflon 비이커 바닥에 고형물이 생길 때까지 증발·건조하였다. 이 고형물은 (1+1) HCl 20ml를 넣고 용해시켜 ToYo No.5B 여과지를 이용하여 여과한 후 상등액만을 회수하여 50ml massflask(PE)로 정용하였다. 여기서 $KMnO_4$ 는 As^{3+} 를 As^{5+} 로 산화시켜 휘발에 의한 As^{3+} 의 손실을 없애기 위한 것이다. 이 용액은 다시 일부를 채취하여 massflask에 넣고 1M HCl을 이용하여 Sb는 10배, As는 40배정도 희석하여 수소화물 원자흡광분석기(Hydried Generation Atomic Absorption Spectrophotometer, HG-AAS; SpectraAA 55model, Varian)를 이용하여 분석하였다. 이때 희석과정에서 Sb와 As를 수소화물로 생성시켜 측정하기 위해 KI와 Sb(V)과 As(V)를 Sb(III)과 As(III)로 환원시켰으며, KI의 산화되는 것을 방지하기 위해 ascorbic acid도 함께 첨가하였다. 기기의 분석법의 신뢰도를 검정하기 위해 표준퇴적물 MESS-2(National Research Council, Canada)를 사용하여 반복실험을 실시하였으며 그 결과 평균 회수율은 Sb의 경우 104%, As가 107%였다. Bettinelli²⁶에 의하면 Sb와 As의 회수율이 90~110% 일 경우 수소화물 원자흡광분석기를 이용한 Sb와 As 분석은 신뢰할 수 있다고 하였다. 한편, 기기 안정도를 알기 위해 측정된 표준용액의 상대표준편차는 Sb의 경우 약 2%, As의 경우 약 7% 이내였고, blank 시료를 이용한 기기의 검출한계는 Sb의 경우 0.14 ppb 였으며 As의 경우에는 0.25 ppb 였다.

3. 결과 및 고찰

황해와 한국연안 표층퇴적물중 Sb와 As의 농도 범위와 그 평균이 Table 1에 나타나 있다. Sb의 경우, 황해 0.17~1.56 ppm(평균 0.75 ppm), 인천항 0.49~1.54 ppm(평균 0.76 ppm), 아산만 0.43~

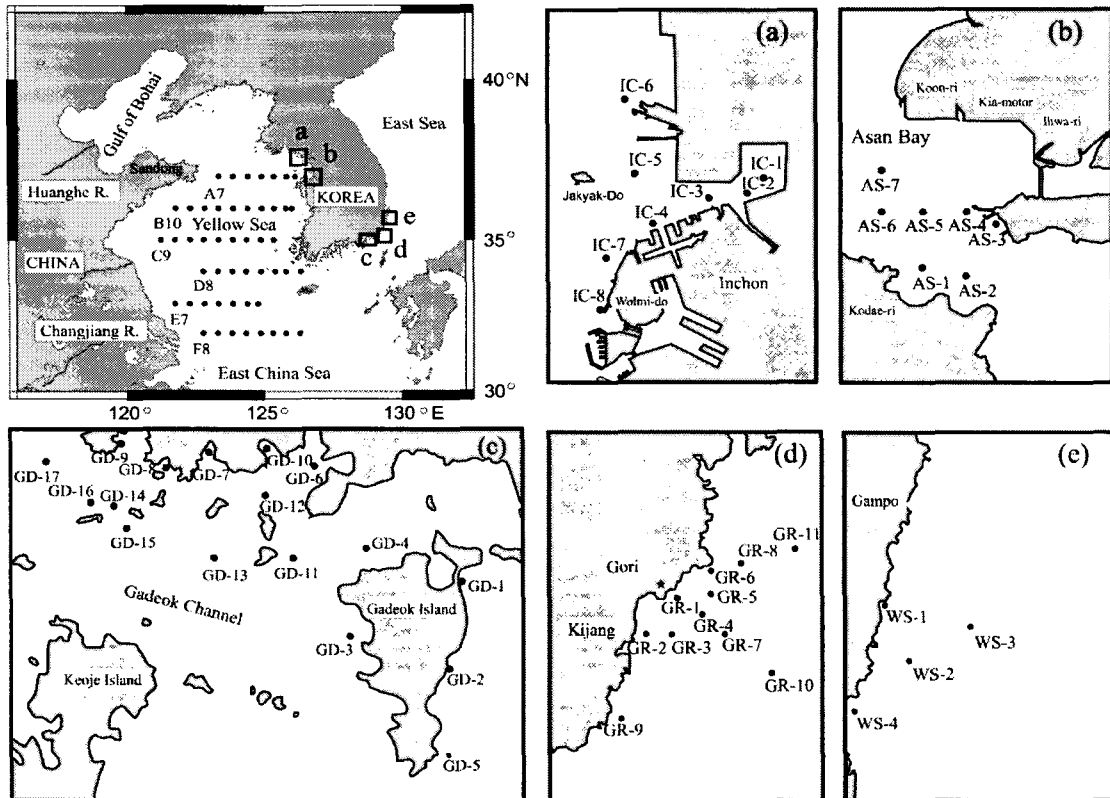


Fig. 1. A map showing the sampling areas and stations for determination of Sb and As in the Yellow Sea and the coastal ocean of Korea.: (a) Incheon Harbor, (b) Asan Bay, (c) Gadeok Island, (d) Gori and (e) Weolseong.

Table 1. Ranges and mean concentrations of Sb and As in the surface sediment of the Yellow Sea and coastal ocean of Korea

Study Area		Sb (Mean±RSD)	As (Mean±RSD)
Yellow Sea		0.17~1.56 (0.75±46.8%)	2.11~35.29 (12.89±54.5%)
Western Coast	Incheon Harbor	0.49~1.54 (0.76±70.5%)	1.34~16.12 (7.54±74.5%)
	Asan Bay	0.43~0.92 (0.60±27.5%)	5.19~9.95 (6.91±21.6%)
Southern Coast	Gadeok Island	0.41~1.06 (0.85±18.7%)	6.92~31.22 (15.97±45.1%)
Eastern Coast	Gori	0.46~1.04 (0.86±17.8%)	6.04~20.68 (13.24±33.0%)
	Weolseong	0.80~1.31 (1.01±21.8%)	4.28~12.10 (8.49±38.8%)

0.92ppm (평균 0.60 ppm), 가덕도 0.41~1.06 ppm (평균 0.85 ppm), 고리 0.46~1.04 ppm (평균 0.75 ppm), 그리고 월성 0.80~1.31 ppm (평균 1.01 ppm) 범위였으며, 동해안의 월성주변해역에서 가장 높고 서해안의 아산만 부근해역에서 가장 낮은 농도를

나타내었다. As의 경우에는 황해 2.1~35.3 ppm (평균 12.9 ppm), 인천항 1.3~16.1 ppm (평균 7.5 ppm), 아산만 5.2~10.0 ppm (평균 6.9 ppm), 가덕도 6.9~31.2 ppm (평균 16.0 ppm), 고리 6.0~20.7 ppm (평균 13.2 ppm), 그리고 월성 4.3~12.1 ppm

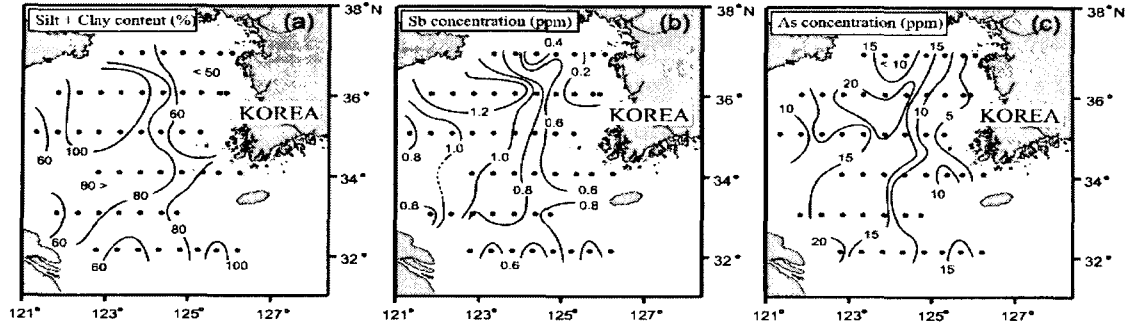


Fig. 2. Horizontal distributions of Silt+Clay, Sb, and As in the surface sediments of the Yellow Sea.

(평균 8.5 ppm) 범위였으며, Sb와 달리 각 정점간의 농도차이가 컸다. 남해안의 가덕도 주변해역에서 가장 높았으며 Sb의 평균농도가 가장 낮았던 아산만 주변해역에서 가장 낮은 농도를 나타내었다.

황해의 표층퇴적물(n=49) 중 Silt+Clay 함량과 Sb와 As의 수평농도분포를 Fig. 2에 나타내었다. Sb와 As의 농도는 Silt+Clay의 함량이 높은 황해중앙부에서 높고, 한국과 중국연안쪽으로 갈수록 낮아지는 경향을 보였으며, 중국연안쪽이 한국연안보다 다소 높았다. 특히 산둥반도 남쪽의 B5-B9 부근에서 Sb와 As은 각각 1.20 ppm, 20 ppm 이상으로 황해 중앙부해역보다 약간 높은 농도를 보였다. 이러한 Sb와 As의 수평분포를 조절하는 요인을 알아보기 위해 Silt+Clay 함량에 대한 Sb와 As의 상관관계를 살펴보았다(Fig. 3). Sb의 경우, 산둥반도 남동쪽 황해 중앙부의 B8, B9 정점 그리고 제주도 남서쪽의 정점 F2를 제외하면 Silt+Clay 함량과 좋은 정의 상관성 ($r^2=0.73$)을 보였다. 이는 퇴적물의 입자가 세립할수록 Sb의 농도가 높다는 것을 의미하고, 일반적으로 $2\mu\text{m}$ 보다 작은 입자의 점토성 퇴적물은 해수 중에 유입된 오염물질의 주요 제거원으로, 수중에 존재하는 미량금속원소들을 침강시키고 해저퇴적물로 운반하는 중요한 역할을 한다¹¹⁾. 그러므로, Sb의 수평분포는 퇴적물의 입도에 의해 크게 좌우되는 것으로 생각된다. 하지만, Sb와 화학적 거동이 비슷한 As의 경우 Sb에 비해 분산이 심하고, Silt+Clay의 함량과 뚜렷한 상관성을 나타내지 않았다 ($r^2=0.29$). 또한, 연구지역내 대부분의 지역에서 As의 농도는 지각중의 농도 (7.9 ppm)보다 높고 특히 황해중앙부 해역은 2배 이상 높은 농도였다²⁷⁾. 이는 황해 표층퇴적물의 공급원과 중국연안 육상환경과 관련이 있는 것으로 생각된다. Park and Khim²⁸⁾에 의하면, 황해 중앙부의 점토광물은 주로 중국대륙의 강물로부터 기원한다고 하였으며, Zhang²⁹⁾은 대기로부터 황해로 유입되는 입자물질 중 금속원소의 농도는 창으로부터 유

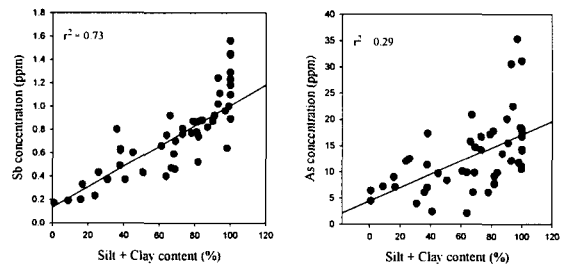


Fig. 3. Plots of Silt+Clay versus Sb and As in the surface sediments of the Yellow Sea.

입되는 양보다 일반적으로 높다고 하였다. 또한, 중국은 최근 급속한 산업발달로 연안을 따라 많은 공업도시가 형성되었으며, 특히 프랑스, 멕시코, 독일 등과 함께 전 세계 비소 생산의 90%를 차지하는 주요 생산국가이다¹⁸⁾. 그러므로 황해 표층퇴적물중 As의 농도는 중국의 공업발달로 인한 대기오염²³⁾과 수질오염 그리고 해양투기와 같은 다른 인위적인 공급원의 영향을 받은 것으로 생각되며, 이러한 인위적인 공급이 As의 수평분포를 조절하는 것으로 생각된다.

서해안의 인천항(IC; n=8)과 아산만(AS; n=7)에서 Sb와 As의 농도는 대체로 외해수와의 혼합이 잘 이루어지지 않는 연안의 안쪽 정점들이 바깥쪽 정점들에 비해 높은 농도를 나타내었다 (Fig. 4). 특히 인천항의 정점 IC-1과 IC-2의 경우, Sb와 As의 농도가 0.90 ppm과 15.0 ppm 이상으로 지각과 다른 정점들에 비해 2배 이상의 높은 농도를 나타내었다. 이는 주변의 공단으로부터 유입된 오염된 하천수의 영향 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 퇴적물중 높은 Sb와 As 농도는 인위적인 공급원과 직접 관련이 있고, 공업단지로부터 오염된 하수의 유입이 있는 지역에서 높은 농도를 보인다^{30,31)}. 하지만, IC-1과 IC-2를 제외한 대부분의 정점에서 Sb와 As의 농도는 지각물질 중의 농도보다 낮게 나타났으며, 이는 입도 분석자료가 없어 명확하지 않으나 이들에

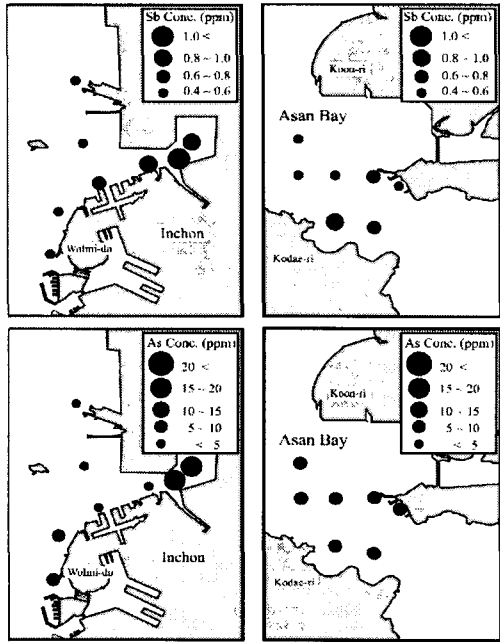


Fig. 4. Horizontal distributions of Sb and As in the surface sediments of the Incheon Harbor and Asan Bay.

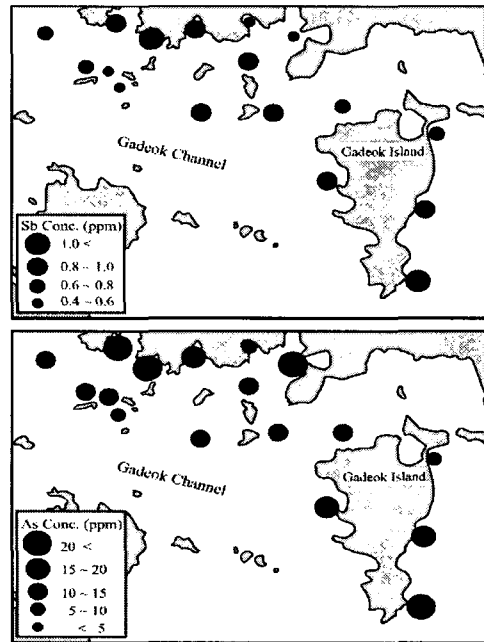


Fig. 5. Horizontal distributions of Sb and As in the surface sediments off Gadeok Island.

구지역내 퇴적물의 입도가 조립질이거나 주변의 공업단지로부터 인위적으로 공급된 Sb와 As가 퇴적물로 퇴적된 이후 환원환경조건에서 산화물인 $Fe(OH)_3$ 와 MnO_2 가 Fe^{3+} 과 Mn^{2+} 으로 환원 용해되어 해수로 확산이동 함에 따라 이들 산화물에 흡착되어 있던 Sb와 As도 함께 확산이동하면서 제거되었기 때문인 것으로 생각된다³²⁾. 그러므로, 이 지역의 퇴적물중 Sb와 As의 농도분포를 조절하는 요인은 퇴적물의 입도와 퇴적환경 혹은 주변 공업단지로부터 인위적인 공급일 가능성이 있다.

남해안의 가덕도(GD: n=17) 주변해역에서 Sb와 As의 농도는 연안의 만안쪽 정점들에서 다소 높고 진해만으로의 해수의 유출입이 있는 경로에 위치한 정점들에서 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다 (Fig. 5). 정점 GD-1을 제외한 대부분의 정점에서 70%이상의 높은 Silt+Clay 함량을 나타내었으나 Sb와 As의 농도는 Silt+Clay 함량과 뚜렷한 상관성을 보이지 않았으며, 비슷한 Silt+Clay 함량에서도 큰 농도차이를 나타내었다. 이는 퇴적물중 Silt와 Clay의 함량비의 차이에 의한 퇴적물 조성 때문인 것으로 생각된다. Mandal and Suzuki¹⁸⁾에 의하면, 해양퇴적물중 As의 농도는 Mud 에서는 3.2-60 ppm, Clay 에서는 4.0-20 ppm, 그리고 Shale 이나 Claystone의 경우 3.0-490 ppm 정도 존재한다고 보

고하였다. 또한, Zhao and Yan¹³⁾은 중국 연안 퇴적물중 As 농도를 측정된 결과 sand질 퇴적물에서는 6.7 ppm, silt 질 퇴적물에서는 7.7 ppm, clay질 퇴적물에서는 11.2 ppm으로 퇴적물의 조성에 따라 큰 차이를 보인다고 하였다. 한편, Sb의 농도는 지각물질중의 농도와 비슷하였으나 As의 농도는 대부분의 정점에서 오염되지 않은 연안 및 하구역퇴적물에서 발견되는 5.0~15.0 ppm 보다 높고¹¹⁾, 지각물질중의 농도보다는 2배 이상 높았다. 이는 연구지역내 표층 퇴적물의 공급원과 연안 육상환경과 관련이 있는 것으로 생각된다. 일반적으로, As의 경우 농업에서 살초제와 살충제 및 비철금속의 합금재료, 백색 안료 등에 주로 이용되고, 육상으로부터 강물과 하천을 통해 주로 해양으로 유입되는 것으로 알려져 있다. 가덕도 주변해역 또한 동쪽으로 낙동강과 그 유역주변에 사상공단을 비롯한 많은 공단지대와 김해평야가 위치하며, Ha³³⁾에 의하면, 낙동강으로부터 유입된 토사는 하구를 통하여 인접해역인 진해만으로 유입되고, Park and Yoo³⁴⁾는 낙동강하구와 가덕도 주변해역이 낙동강으로부터 공급에 의해 퇴적된 현생퇴적물의 두께가 가장 두껍다고 보고하였다. 또한, 서쪽에 위치한 진해만은 주변의 인접한 중소도시와 임해공업단지로부터 가정하수와 각종 공장폐수의 유입으로 우리나라 연안해역중 오염이 심각한 해역으로 알려져 있으며, 연구지역과 인접한 진해시

는 1980년대 후반까지 우리나라의 주요 비료 생산지 중에 하나였다. Mirlean³⁵⁾에 의하면, 브라질의 Patos Lagoon 하구역 주변에서 퇴적물중 As의 농도는 주변의 화학비료공장에서부터 기원한다고 보고한바 있다. 그러므로 이 지역의 표층퇴적물중 As는 인접한 낙동강과 진해만으로부터 다른 인위적인 공급원의 영향을 받은 것으로 생각된다. 따라서, 이 지역의 Sb과 As의 농도분포를 조절하는 요인은 Sb의 경우 퇴적물의 퇴적학적 조성에 의해서이고 As의 경우에는 주변의 낙동강과 진해만으로부터 인위적인 공급 때문인 것으로 생각된다.

동해안의 고리(GR: n=11)와 월성(WS: n=4) 주변해역에서 Sb의 농도는 대체로 연안쪽 정점에서 다소 높은 경향을 나타내었으나 As의 농도는 뚜렷한 분포양상을 보이질 않았다 (Fig. 6). 또한, 이들 지역에서 Silt+Clay 함량은 고리해역의 정점 GR-10과 월성해역의 정점 WS-1과 WS-4를 제외한 대부분의 정점에서 75%이상의 높은 함량을 나타내었으나, Sb과 As의 농도와 뚜렷한 상관성을 나타내지 않았다. 이는 앞서 설명하였듯 퇴적물중 Silt와 Clay의 함량비의 차이에 의한 퇴적물 조성 때문인 것으로 생각된다. 한편, 고리해역의 경우, 가덕도주변해역과 마찬가지로 Sb의 평균농도는 지각물질과 비슷한 반면, As의 평균농도는 지각물질보다도 훨씬 높았다. 이는 이 지역의 퇴적물의 주 공급원이 낙동강으로부터 기원한다는 사실을 고려할 때^{36,37)}, 낙동강으로부터 기원한 높은 As의 농도를 가진 부유물질이 연구지역내에 퇴적되었기 때문인 것으로 생각된다.

다. 하지만, 월성해역의 경우에는 고리해역과 달리 As의 평균농도는 지각물질과 비슷한 반면, Sb의 평균농도는 지각물질보다 훨씬 높았다. 이는 주변의 연안 육상환경과 관련이 있는 것으로 생각된다. 일반적으로 Sb은 옷감이나 플라스틱의 내연성 첨가제, 금속을 녹이는 재료, 건전지 등과 같은 재료로 이용되고 특히 제련공장이 밀집한 공단주변^{38,39)}이나 공업폐수가 흘러나오는 지역에서 높은 농도를 보인다. 또한, Sb의 경우 다른 금속원소와 같이 하천을 통해 공급되는 동시에 대기를 통해서도 상당한 양이 해양으로 공급되는 것으로 알려져 있다⁴⁰⁾. 따라서, 월성주변해역에서 높은 Sb의 농도는 인접한 온산, 울산 공단으로부터 하천과 대기를 통해 인위적인 공급이 있기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로, 이 지역의 퇴적물중 Sb과 As의 농도분포를 조절하는 요인은 퇴적물의 입도보다는 주변의 강물과 공업단지로부터 인위적인 공급일 가능성이 있다.

한편, 퇴적물중의 Sb과 As의 높은 농도는 해양저서생물에게 위협적이고⁴¹⁾, 먹이연쇄를 통한 이들의 이동과 축적은 최종적으로 인간에게도 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서, Sb과 As를 생산하는 나라에서는 퇴적물내 이들 원소의 농도를 엄격히 제한하고 있다^{42,43)}. 퇴적물내에서의 Sb과 As의 오염 정도는 크게 2 단계로 구분된다^{44,45)}. 첫 번째는 생물체에 영향을 줄 수 있는 가장 낮은 농도준위 (Lowest Effect Level; LEL)이며 Sb의 경우 2.0 ppm이고, As의 경우에는 6.0 ppm이다. 두 번째는 생물체에 심각한 영향을 줄 수 있는 농도 준위 (Severe Effect Level; SEL)로서 Sb의 경우 25.0 ppm 이고, As의 경우에는 33.0 ppm이다. 따라서, 퇴적물내 Sb과 As의 농도가 만약 LEL 기준을 초과한다면 이미 그 해역은 오염된 것이고, SEL 기준을 초과한다면 해양생물에게 심각한 영향을 줄 수 있는 상태임을 의미한다.

황해와 한국연안 표층퇴적물중 Sb과 As의 오염 정도와 해역별로 어떠한 차이를 보이는지 알아보기 위하여 지금까지 한국주변해역에서 측정된 Sb과 As의 평균농도를 Table 2에 나타내었다. 이 연구에 측정된 Sb의 평균농도는 0.68~1.01 ppm으로 전해역에서 LEL보다 낮은 농도를 나타내었으며 이는 아직까지 황해와 우리나라 주변해역의 연안퇴적물중 Sb의 오염이 없다는 것을 의미한다. 하지만, 황해, 서해안 그리고 남해안에서 측정된 Sb의 평균농도는 Zhao and Yan¹³⁾이 중국 연안과 하구역 퇴적물중에서 측정된 농도와 거의 유사한 반면 동해안은 이보다 훨씬 높았다. As의 평균농도는 7.4~15.8 ppm으로 Sb와 달리 전해역에서 LEL과 SEL 사이의 농도를 나타내었다. 이는 황해와 우리나라 주변

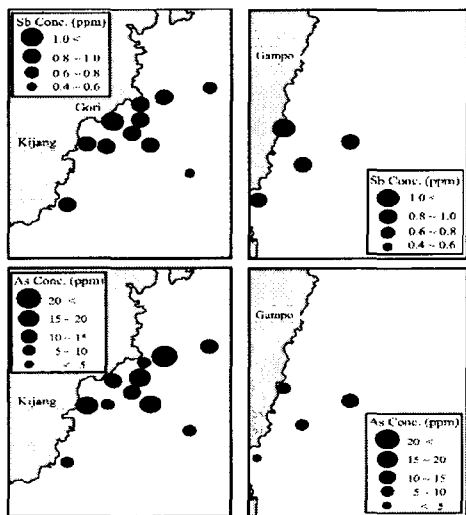


Fig. 6. Horizontal distributions of Sb and As in the surface sediments off Gori and Wolsong.

Table 2. Comparison of the mean concentrations for Sb and As in marine sediments around the Korea and the China

Study area			Sb (ppm)	As (ppm)	reference	
Yellow Sea (n =49)			0.75	12.9		
Korea	Western Coast	(n=15)	0.68	7.4	This study	
	Southern Coast	(n=17)	0.83	15.8		
	Eastern Coast	(n=15)	1.01	8.5		
Korea	Shihwa				Choi et al. (1999)	
		inner lake	(n=44)	7.9		
		outer lake	(n=62)	7.9		
	Banweol Industrial Complex			80-220		
China	Huanghae estuary		0.62		Zhao and Yan (1994)	
	Changjiang estuary		0.83			
		China Coast	(n=113)	0.50		11.2
		Gulf of Bohai	(n=8)			10.6
		East China Sea	(n=50)			10.7
		South China Sea	(n=42)			11.2

해역의 연안 퇴적물에서 As의 오염이 있으나 아직 까지 심각한 오염수준은 아님을 의미한다. 서해안과 동해안에서 측정된 As의 농도는 Choi²⁴⁾가 시화호 주변해역에서 측정된 농도와 비슷하고 Zhao and Yan¹³⁾이 중국 연안과 동중국해, 남중국해 퇴적물에서 측정된 농도보다도 낮은 반면, 황해와 남해안의 경우 중국연안퇴적물중의 농도보다도 높다. 그러므로, 이들 해역에서 As에 대한 보다 체계적인 연안 오염관리대책이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

황해와 한국연안 표층퇴적물중 Sb과 As의 평균 농도는 Sb의 경우 동해안의 월성주변해역, As의 경우 남해안의 가덕도 주변해역이 다른 해역에 비해 다소 높은 농도를 나타내었다. 이는 연구지역 주변에 위치한 공단과 농업지역으로부터 하천과 대기를 통한 인위적인 Sb과 As의 공급 때문인 것으로 생각된다. 또한, 퇴적물내 Silt와 Clay의 함량비의 차이로 인하여 한국 연안 표층 퇴적물에서 측정된 Sb과 As의 농도는 Silt+Clay의 함량과 상관성을 보이지 않았으며, 같은 Silt+Clay의 함량에서도 큰 농도차이를 보였다. 그러므로, 이러한 인위적인 Sb과 As의 공급과 퇴적학적 특성은 한국 연안 표층 퇴적물 중 Sb과 As의 농도분포를 조절하는 중요한 요인인 것으로 생각된다. 한편, 황해와 한국연안 표층퇴적물 중 Sb는 LEL 이하의 낮은 농도를 보인 반면, As는 LEL 이상의 다소 높은 농도로 나타났다. 연구지역의 특성을 고려하여 As의 주요 오염경로를 살펴보면,

면, 주로 (1) 가덕도와 고리주변해역과 같이 주변에 큰 강물이 있는 곳에서는 이러한 강물의 유입에 의해 이루어지지만, (2) 인천항 안쪽 부근과 같이 공업단지 내에서는 공업단지와 연결되어 있는 오염된 하수의 직접적인 배출에 의해서 이루어지는 것으로 나타났다. 또한, (3) 월성해역과 같이 공업단지 주변해역에서는 주로 하천이나 대기를 통해 유입이 되고, (4) 황해와 같이 외양에서는 대기나 이들 원소의 해양투기를 통해 이루어지는 것으로 나타났다. 하지만, 한반도 주변해역에서의 연안퇴적물 중의 Sb과 As의 오염경로를 보다 정확하게 파악하기 위해서는 이들 원소들을 다른 해역에서도 지속적으로 모니터링 할 필요가 있으며, 앞으로 퇴적물내 Sb과 As의 화학적 거동이나 저서생물에 미치는 영향과 같은 보다 더 체계적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문의 완성을 위해 조연해 주신 심사위원님 들께 깊은 감사를 드리며, 시료분석을 위해 도움을 주신 국립수산과학원의 김평중 연구사님께도 진심으로 감사를 드립니다. 본 연구는 부경대학교 동원 학술연구재단의 2000년도 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 방국진, 1995, 환경오염·유해화학물질 편람, 성인당, 1025pp.

- 2) Eskenazy, G. M., 1995, Geochemistry of arsenic and antimony in Bulgarian coals, *Chem. Geol.*, 119, 239-254.
- 3) Cutter, G. A. and L. S. Cutter, 1995, Behavior of dissolved antimony, arsenic and selenium in the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 49, 295-306.
- 4) Shotyky, W., A. K. Cheburkin, P. G. Appleby, A. Fankhauser and J. D. Kramers, 1996, Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 145, E1-E7.
- 5) Byrd, J. T., 1988, The seasonal cycle of arsenic in estuarine and nearshore waters of the South Atlantic Bight, *Mar. Chem.*, 25, 383-394.
- 6) Michel, P., J. F. Chiffolleau, B. Averty, D. Auger and E. Chartier, 1999, High resolution profiles for arsenic in the Seine Estuary; Seasonal variations and net fluxes to the English Channel, *Cont. Shelf Res.*, 19, 2041-2061.
- 7) Austin, L. S. and G. E. Millward, 1986, Atmosphere-coastal ocean fluxes of particulate arsenic and antimony, *Cont. Shelf Res.*, 6, 459-474.
- 8) Scudlark, J. R. and T. M. Church, 1988, The atmospheric deposition of arsenic and association with acid precipitation, *Atmo. Environ.*, 22, 937-943.
- 9) Gao, A. G., 1997, Element geochemistry of the sediment over an hydrothermally active area within the Middle Okinawa Trough, *Yellow Sea Res.*, 7, 65-82.
- 10) Pierce, M. L. and C. B. Moore, 1982, Adsorption of arsenic and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, 16, 1247-1253.
- 11) Whalley, C., S. Rowlatt, M. Bennett and D. Lovell, 1999, Total arsenic in sediments from the western North Sea and the Humber Estuary, *Mar. Poll. Bull.*, 35, 394-400.
- 12) Crecelius, E. A., 1975, The geochemical cycle of arsenic in Lake Washington and its relation to other elements, *Limnol. Oceanogr.*, 20, 441-451.
- 13) Zhao, Y. and M. Yan, 1994, Geochemistry of sediments of the China Shelf Seas, Science Press, 203pp.
- 14) Leoni, L. and F. Sartori, 1997, Heavy metals and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentario Basin, southern Tuscany, Italy, *Environ. Geol.*, 32, 83-92.
- 15) Filella, M., N. Belzile and Y. W. Chen, 2002, Antimony in the environment; a review focused on natural waters I. Occurrence, *Earth-Sci. Rev.*, 57, 125-176.
- 16) Ellwood, M. J. and W. A. Maher, 2003, Measurement of arsenic species in marine sediments by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, 477, 279-291.
- 17) Measures, C. J. and J. D. Burton, 1980, The vertical distribution and oxidation states of dissolved selenium in the northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 385-396.
- 18) Mandal, B. K. and K. T. Suzuki, 2002, Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- 19) Smedley, P. L. and D. G. Kinniburgh, 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17, 517-568.
- 20) Sullivan, K. A. and R. C. Aller, 1996, Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9, 1465-1477.
- 21) Gebel, T., 1997, Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology, *Chem.-Biol. Interact.*, 107, 131-144.
- 22) 이동수, 1989, 대기를 통해 황해로 유입되는 오염물질의 부하량 측정에 관한 연구 (I), 한국해양연구소, 58pp.
- 23) 양동범, 1995, 황해의 해양오염조사 및 대책연구 (제1단계 3차년도 단계보고서), 한국해양연구소, 299pp.
- 24) Choi, M. S., J. H. Chun, H. J. Woo and H. I. Yi, 1999, Change of heavy metals and sediment facies in surface sediments of the Shihwa Lake, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 8, 593-600.
- 25) 山重 隆, 1998, 大氣中 金屬元素分析法, 資源環境對策, 34, 1282-1288.
- 26) Bettinelli, M., S. Spezia, U. Baroni and G. Bizzari, 1998, Microwave oven digestion of power plant emission and ICP-MS determination of trace elements, *At. Spectrosc.*, 19, 73-79.
- 27) Martin, J. M. and M. Whitfield, 1983, The

- significance of the river input of chemical elements to the ocean, In: Tracer metals in seawater, edited by C. S. Wong, E. A. Royle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg, Plenum, 265-296pp.
- 28) Park, Y. A. and B. K. Khim, 1992, Origin and dispersal of recent clay minerals in the Yellow Sea, *Mar. Geol.*, 104, 205-213.
- 29) Zhang, J., W. W. Huang, S. M. Liu, M. G. Liu, Q. Yu and J. H. Wang, 1992, Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison, *Mar. Chem.*, 40, 161-178.
- 30) Papakostidis, G., A. P. Grimanis, D. Zafiroopoulos, G. B. Griggs and T. S. Hopkins, 1975, Heavy metals in sediments from the Athens sewage outfall area, *Mar. Pollut. Bull.*, 6, 136-139.
- 31) Grimanis, A. P., M. Vassilaki-Grimani and G. B. Griggs, 1977, Pollution studies of trace elements in sediments from the upper Saronikos Gulf, Greece, *J. Radioanal. Chem.*, 37, 761-763.
- 32) Mok, W. M. and C. M. Wai, 1990, Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D'Alene River, Idaho, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 102-108.
- 33) Ha, J. S., 2000, Sediment characteristics and depositional environment of the Nakdong River Estuary and adjacent coastal area, M.D. Thesis, Pukyong National University, Busan, 92pp.
- 34) Park, S. C. and D. G. Yoo, 1988, Depositional history of Quaternary sediments on the continental shelf off the southeastern coast of Korea, *Mar. Geol.*, 79, 65-75.
- 35) Mirlean, N., V. E. Andrus, P. Baisch, G. Griep and M. R. Casartelli, 2003, Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil, *Mar. Poll. Bull.*, In press.
- 36) Choi, D. L., J. K. Oh, C. W. Lee and H. J. Woo, 1997, High-resolution seismic characteristics of the Holocene mud deposits in the southeast innershelf, Korea, *The Sea-J. Korea Soc. Oceanogr.*, 2, 8-13.
- 37) Kim, G. Y., D. C. Kim, Y. K. Seo, S. C. Park, J. H. Choi and J. C. Kim, 1999, Physical properties of mudbelt sediments in the south-eastern inner shelf of Korea, *The Sea-J. Korea Soc. Oceanogr.*, 4, 338-348.
- 38) Ainsworth, N., J. A. Cooke and M. S. Johnson, 1990, Distribution of antimony in contaminated grassland: I. Vegetation and soils, *Environ. Pollut.*, 65, 65-77.
- 39) Asami, T., M. Kubota and S. Saito, 1992, Simultaneous determination of antimony and bismuth in soils by continuous hydride generation-atomic absorption spectrometry, *Water, Air, Soil Pollut.*, 62, 349-355.
- 40) Grousset, F. E., C. R. Quétel, B. Thomas, O. F. X. Donard, C. E. Lambert, F. Guillard and A. Monaco, 1995, Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea, *Mar. Chem.*, 48, 291-310.
- 41) Francesconi, K. and J. Edmonds, 1997, Arsenic and marine organisms. *Advan. Inorgan. Chem.*, 44, 147-189.
- 42) DEC, 1991, Technical guidance for screening contaminated sediments. New York State Department of Environmental Conservation, New York, NY, 38pp.
- 43) CCME, 2001, Canadian sediment quality guideline for the protection of aquatic life. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 12pp.
- 44) Long, E. R. and L. G. Morgan, 1990, The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national states and trends program. National Oceanic Atmospheric Administration(NOAA) Technical Memorandum No.5, OMA52, NOAA National Ocean Service, Seattle, Washington, 175pp.
- 45) Persaud, D., R. Jaagumagi and A. Hayton, 1992, Guidances for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Ontario Ministry of the Environment, Queen's Printer for Ontario, 32pp.