

Article

한국 연안 퇴적물 내 중금속 원소의 자연적 배경농도 연구

임동일^{1*} · 최진용² · 정희수³ · 최현우⁴ · 김영옥¹¹한국해양연구원 남해연구소

(656-830) 경상남도 거제시 장목면 장목리 391

²군산대학교 자연과학대학 해양학과

(573-701) 전라북도 군산시 미룡동 산68번지 대학로 1170

³한국해양연구원 한중해양과학공동연구센터

(266061) 6 Xianxialing Road, High-Tech. Park, Qingdao, China

⁴한국해양연구원 해양자료정보실

(425-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29호

Natural Background Level Analysis of Heavy Metal Concentration in Korean Coastal Sediments

Dhong-Il Lim^{1*}, Jin Yong Choi², Hoi Soo Jung³, Hyun Woo Choi⁴, and Young Ok Kim¹¹South Sea Research Institute, KORDI

Geoje 656-830, Korea

²Department of Oceanography, Kunsan National University

Kunsan 503-360, Korea

³Korea-China Ocean Research Center, 6 Xianxialing Road

High-Tech. Park, Qingdao 266061, China

⁴Ocean Data and Information Division, KORDI

Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

Abstract : This paper presents an attempt to determine natural background levels of heavy metals which could be used for assessing heavy metal contamination. For this study, a large archive dataset of heavy metal concentration (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) for more than 900 surface sediment samples from various Korean coastal environments was newly compiled. These data were normalized for aluminum (grain-size normalizer) concentration to isolate natural factors from anthropogenic ones. The normalization was based on the hypothesis that heavy metal concentrations vary consistently with the concentration of aluminum, unless these metals are of anthropogenic origin. So, the samples (outliers) suspected of receiving any anthropogenic input were removed from regression to ascertain the "background" relationship between the metals and aluminum. Identification of these outliers was tested using a model of predicted limits at 95%. The process of testing for normality (Kolmogorov-Smirnov Test) and selection of outliers was iterated until a normal distribution was achieved. On the basis of the linear regression analysis of the large archive (please check) dataset, background levels, which are applicable to heavy metal assessment of Korean coastal sediments, were successfully developed for Cu, Cr, Ni, Zn. As an example, we tested the applicability of this baseline level for metal pollution assessment of Masan Bay sediments.

Key words : coastal sediment, heavy metals natural, background concentration, linear regression, Mansan Bay

*Corresponding author. E-mail : oceanlim@kordi.re.kr

1. 서 론

해양(특히 연안) 퇴적층은 육상으로부터 유입되는 대부분의 오염물질에 대한 최종 도착지이자 저장고(reservoir)인 동시에 해양환경에 대한 잠재적 오염원으로 작용한다. 특히 해수 내 오염물질의 농도와 분포가 일시적 변화성을 가지는 반면 퇴적물 내 오염물질은 지화학적 조건에 따라 다시 수층으로 용출·확산되는 등 다양한 순환과정을 통해 해양환경에 장기적이며 지속적으로 영향을 미친다(Louma 1990). 따라서 퇴적물 내에 축적된 오염물질의 농도를 모니터링하고 평가하는 것은 해양생태계의 건강도를 파악하고 예측하는데 매우 중요한 요소이다. 지금까지 여러 오염물질에 대한 오염평가 기준이 설정되어 왔으나, 대부분 인간 활동에 의해 생성되는 유기화학물질과 다르게 중금속은 퇴적물에 함유된 많은 양이 자연적으로 발생할 뿐만 아니라 다양한 기질(substrate)에 포함되어 있어 오염 여부를 평가하는 기준설정과 그 정량법 제시는 매우 복잡하고 어렵다.

해양 퇴적물에서 자연 발생적인 중금속 오염물질의 배경농도(natural background concentration)는 크게 퇴적물의 입자크기(광물조성)와 밀접한 상관관계를 갖는다(Murray 1996). 즉, 퇴적물의 입자(입도)가 세립 할수록 흡착 표면적이 넓어질 뿐만 아니라 광물조성 또한 석영(quartz)이나 장석(feldspar) 광물에서 알루미늄이 풍부한 점토광물(clay minerals)로 크게 변화한다(Zhang et al. 2002). 일반적으로 해양 퇴적물은 아주 다양한 입도와 광물들의 비균질한 혼합물로 구성되어 있고, 이들의 분포 또한 공간적 균질성(spatial uniformity)을 보이지 않는다. 따라서 자연적 배경농도를 대표하는 퇴적물의 입도 또는 광물조성이 고려되지 않으면, 중금속 오염물질의 농도 구배나 지역적 차이가 단순히 퇴적물 입도 특성만을 반영하거나, 반대로 입도에 의한 자연적 농도 구배나 공간변화가 인위적 오염에 의한 것으로 잘못 해석될 수 있다. 결과적으로 퇴적물 내 인위적인 중금속 오염물질의 오염 여부를 평가하기 위해서는 각 퇴적물 시료가 함유하고 있는 자연적 배경농도를 설정하고 이를 보정(normalization)하는 연구가 선행되어야 한다.

최근까지 퇴적물 내 중금속 오염물질 농도 분포에 대한 퇴적물 입도의 영향을 배제하거나 보정하기 위한 다양한 분석방법이 제시되어 왔다(Kersten and Smedes 2002). 퇴적물 내 중금속 농도에 대한 입도의 영향을 고려하는 일반적인 방법은 퇴적물 입자를 크기에 따라 분리·분석하는 것이다(Ujevic et al. 2000; Ranasinghe et al. 2002; Zhang et al. 2002). 일반적으로 사용되는 직접적인 입자 분리 방법은 전체 퇴적물에서 모래입자를 제거한 직경 $60 \mu\text{m}$ 이하의 니질 입자(mud, 실트+점토)만을 분리하여

분석하는 것이다. 이는 직경 $60 \mu\text{m}$ 크기를 기준으로 퇴적물의 광물 조성이 크게 변화하기 때문이다. 이렇게 분리된 입자 구간 내에서도 점토 함량(clay content) 또는 광물 조성의 변화를 완전히 제거하기 어렵기 때문에 더 세분화된 실트와 점토 구간($>60 \mu\text{m}$, $60\sim 20 \mu\text{m}$, $20\sim 2 \mu\text{m}$, $<2 \mu\text{m}$)으로 분리하여 분석하는 경우도 있다. 그러나 이러한 방법은 습식 분리(wet sieving) 과정에서 발생하는 시료의 이차적인 오염(contamination)과 손실(물에 의한 용해) 그리고 시료처리와 분석에 소모되는 많은 시간적, 경제적 비용이 단점으로 제시된다. 이러한 이유로 입자 분리·분석에 의한 중금속 자료의 축적은 미흡하다.

이러한 단점을 보완하는 다른 방법으로 전체 퇴적물에서 측정된 중금속 원소의 총 농도를 특정한 기준을 이용하여 퇴적물의 입자 크기를 보정(normalization)하는 방법이 있다. 즉 입도에 보존적인 원소(Al, Fe, Li 등)와 중금속 농도사이의 상관관계 식을 이용하는 선형회귀분석(linear regression analysis) 방법이 이용된다(Schropp et al. 1990; Summer et al. 1996). 이러한 방법은 비교적 분석이 쉽고, 오염의 영향과 공간적인 분포의 균질성을 파악할 수 있으나, 회귀직선을 추정할 때 광역적인 자료가 필요하며, 더욱이 회귀직선에서 크게 벗어나는 자료(오염 퇴적물)까지 포함되므로 회귀직선 자체가 오염된 퇴적물의 영향을 받을 수 있는 단점이 있다. 그러나 광역적 자료에 근거할 경우 이러한 문제를 최소화 할 수 있으며, 특히 자료 획득의 용이성을 고려할 때 오염여부를 판단하기 위한 기준농도 또는 자연적 배경농도 설정은 총 농도를 이용하는 회귀분석법이 가장 편리하고 적합한 방법으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 여러 연안에서 광역적으로 수집 또는 분석된 900개 이상의 표층 퇴적물 내 중금속 농도 자료를 바탕으로 오염된 퇴적물을 통계적인 방법으로 제거하여 우리나라 연안 퇴적물 오염평가에 적용시킬 수 있는 자연적 배경농도의 기준을 제시하고자 한다. 또한 그 결과를 마산만 퇴적물의 중금속 오염평가에 적용하고, 기존의 방법과 비교하였다. 본 연구는 우리나라 연안역 퇴적물의 중금속 오염평가에 필요한 기본 자료를 제공할 뿐만 아니라 오염평가 방법을 제시하는데에도 반드시 필요한 선행 연구로 사료된다.

2. 연구방법

본 연구를 위해 우리나라의 여러 연안으로부터 채취된 총 911개의 표층 퇴적물에서 분석된 중금속 원소(Al, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)들의 농도 자료를 수집하였다. 총 911개의 시료 중 294개의 퇴적물이 서해 남부 고창-영광 연안역과 서해 북부 남양만(매항리) 주변 해역에서 채취·분석되었으며, 서해 북부 경기만 등 다른 연안역 자료는 기존 연구

Table 1. Sampling areas and number of sediment samples collected for this study.

	Areas	Number of samples	Reference
Western coast	Gyunggi Bay	83	이 등 1998
	Sihwa Lake	61	Oh 1997; 현 등 1999; 김 등 2005
	Banweol-Sagang tidal-flat	38	조 1994
	Geum River-Saemangeum coastal area	95	서 1995
	Saemangeum tidal-flat	38	조 등 2001
	Kimje-Geum River coastal area	24	조 1994
	Muan-Mokpo-Haenam coastal area	41	강 2001
	Yeongsan estuary	66	조와 김 1998; 조와 박 1998
	Gochang-Younggwang coastal area	156	This study
	Namyang Bay	138	This study
Southern coast	Gwangyang-Yeosu Strait	88	현 등 2003
	Jinhae-Masan Bay	56	한국해양연구원 1999
Eastern coast	Yeongil Bay	27	엄 등 2003

로부터 획득되었다(Table 1). 본 연구를 위해 직접 채취된 294개의 시료에 대한 중금속 원소의 농도는 테플론 용기(Teflon bomb)에서 약 0.2 g의 분말화된 시료를 혼합산(HF-HNO₃-HClO₄)을 사용하여 2~3회 반복 반응시켜 녹인 후, 1 M 질산으로 희석한 용액을 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 분석 자료의 신뢰도를 평가하기 위해 표준물질(MAG1)이 함께 분석되었으며, 알루미늄을 포함하여 분석된 중금속 농도 자료는 92% 이상의 높은 회수율을 갖는다. 기존연구 자료 또한 분석 자료의 신뢰도와 동일성을 유지하기 위해 위와 동일한 분석 방법과 분석기기(ICP-AES/MS)를 사용한 자료들만 선택하였으며, 각 연구에서 제시된 회수율은 89~103% 범위이다.

본 연구에서는 각 중금속 농도와 회귀직선식을 구하기 위한 입도 보존성 원소(conservative element)로 알루미늄을 사용하였다. 일반적으로 해양 퇴적물에서 자연 배경 농도(또는 입도와 광물조성)를 반영하는 보존성 원소들은 몇 가지 조건을 필요로 한다(Luoma 1990). 첫째, 보존성 원소의 농도는 자연적으로 발생하는 중금속 원소의 배경 농도와 일정한 상관관계를 가지고 변화하여야 하며, 둘째, 보존성 원소는 인위적 기원의 유입이 배제되어야 하며, 셋째, 보존성 원소는 퇴적물의 지화학적 환경(산화-환원 조건, 속성작용 등) 변화에 관계없이 안정한 형태로 존재하여야 하며, 넷째, 동일한 기원의 암석(같은 기원지)으로부터 일정한 플럭스(flux)로 공급되어야 한다. 이러한 조건이 충족되는 보존성 원소를 이용하여 중금속 원소와의 농도 상관관계로부터 입도와 광물조성에 따른 자연적 배경 농도를 보정(normalization)하고, 이를 통한 퇴적물 내 인위적 오염물질의 양을 평가할 수 있다. 여러 기존연구에 의하면, Al, Fe, Li, Sc, Cs, Co 등은 이러한 몇 가지 필수 조건들을 충족함과 동시에 퇴적물중 세립한 점토광물의 함량과 밀접한 관계를 보이는 잠재적인 입도 보정 원소

(grain-size normalizer element)로 제시된다(Schropp *et al.* 1990; Loring and Rantala 1992; Grousset *et al.* 1995; Summers *et al.* 1996; Schiff and Weisberg 1999; Aloupi and Angelidis 2001). 특히 알루미늄은 퇴적물 내 점토함량과 좋은 상관관계를 가지며(Lim *et al.* 2006; Hanson *et al.* 1993; Schropp *et al.* 1990), 퇴적물의 평균입도의 영향을 가장 잘 반영하는 것으로 알려져 있다(조 1994). 더욱이 알루미늄 농도의 95% 이상이 안정한 형태인 광물격자 내 잔류부분(residual fraction or lattice fraction)에 존재하며(Marin 1997; Szefer *et al.* 1995; 엄 등 2003), 이는 퇴적물 내 모든 알루미늄 농도가 인위적 오염을 받지 않은 광물(detrital mineral) 기원임을 지시한다. 이와 함께 대부분의 기존연구에서 알루미늄 농도가 분석되어 보존성 원소로 사용이 용이하였다.

본 연구에서 보존성 원소인 알루미늄을 사용한 회귀직선의 모델은 다음과 같다.

$$C_{\text{metal}}(\text{concentration of heavy metal}) \\ = \alpha + \beta C_{\text{Al}}(\text{concentration of Al})$$

위의 식에 제시된 것처럼, 선형회귀분석의 가장 간단한 모델은 두 변수가 서로 직선상의 일차적인 상관관계를 가진다는 가정 하에 두 변수(본 연구에서는 알루미늄과 중금속 원소) 사이의 식을 모델로 하여 각 모수(parameters, α and β)를 적절히 추정하는 것이다. 이러한 모델을 이용하여 회귀직선식을 구한 후, 각 시료의 관측값이 획득된 회귀직선식에서 벗어나는 정도를 잔차(residual)로 정의하며, 잔차분석을 통해 회귀직선식의 타당성을 검토하게 된다. 본 연구에서는 이러한 잔차를 최소화하는 회귀직선식을 구하기 위해 최소자승법(Least Square Method)을 사용하였다. 자료의 통계적 처리는 통계 프로그램인 XLSTAT (pro 2007)를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

한국 연안 표층 퇴적물의 중금속 농도 특성

우리나라 여러 연안으로부터 채취된 총 911개 시료들에 대한 각 중금속 농도들의 기본 통계량을 Table 2에 제시하였다. 알루미늄의 농도는 2.3~11.0% 범위(평균 6.5±1.3%)로 넓은 농도 범위를 고려할 때 본 연구에 이용된 퇴적물

은 모래(sand)에서 점토(clay)까지 다양한 입도 특성을 갖는 것으로 판단된다. 다른 중금속 원소들의 농도는 크롬 7.0~233.0 ppm(53.4±24.5 ppm), 구리 1~515.0 ppm(21.9±38.8 ppm), 니켈 2.5~91.0 ppm(22.5±10.1 ppm), 납 9.6~92.0 ppm(26.5±10 ppm), 아연 8.3~598.0 ppm(76.3±60.6 ppm) 범위이다. 각 중금속 농도의 평균값에 대한 표준편차의 비(ratio)를 보면 알루미늄이 0.2, 크롬, 니켈, 납 등은

Table 2. Summary of statistical parameters for metal concentrations in this study.

	Al (%)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
n	911	909	906	910	911	698
Mean	6.5	53.4	21.9	22.5	76.3	26.5
SD	1.3	24.5	38.8	10.1	60.6	10.0
Min.	2.3	7.0	1.0	2.5	8.3	9.6
Max.	11.0	233.0	515.0	91.0	598.0	92.0
SD/Mean	0.2	0.5	1.8	0.4	0.8	0.4

n: number of samples, Mean: Mean concentration, SD: Standard deviation, Min. & Max.: Minimum and maximum concentration.

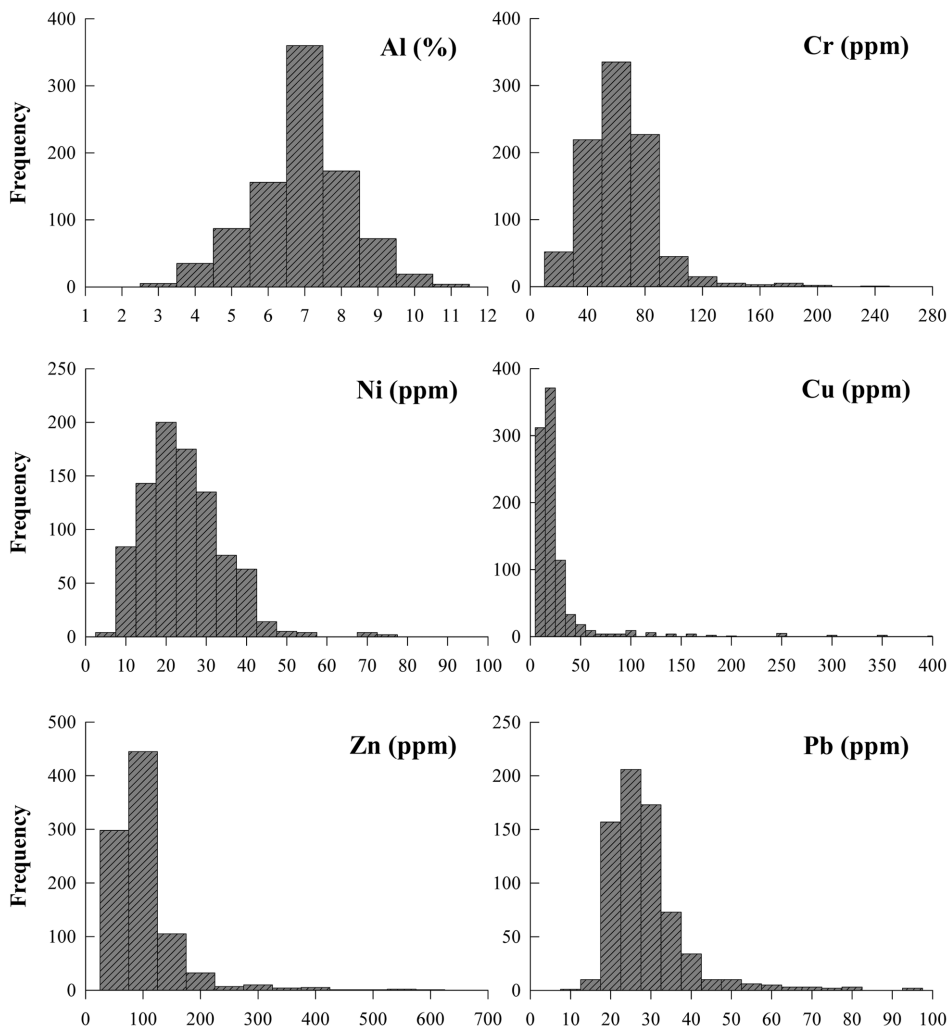


Fig. 1. Histograms of Korean coastal sediments (n=ca.900) for heavy metals.

각각 0.5, 0.5, 0.4로 낮으나, 구리와 아연은 각각 1.8과 0.8로 높게 나타났다. 이는 구리와 아연의 농도 변화가 크다는 것을 의미하며, 이들 중금속이 자연적인 퇴적물로의 공급 이외에 다른 공급요인이 있음을 지시한다. 이외는 대조적으로 알루미늄과 다른 중금속 원소들의 농도 변화는 상대적으로 작은 것으로 평가된다. 또한 각 중금속 원소들의 농도 범위의 도수분포를 살펴보면(Fig. 1), 알루미늄의 경우 정규분포에 가까운 종형 모습으로 최빈값 7%를 중심으로 높은 농도와 낮은 농도가 양쪽으로 균등하게 분포한다. 크롬의 최빈값은 60 ppm, 구리는 10~20 ppm, 니켈은 20~25 ppm, 납은 20~30 ppm 그리고 아연은 50~100 ppm 구간으로 평균값이 나타나는 구간과 비슷하다. 그러나 대부분의 중금속 원소들이 최빈값을 기준으로 높은 농도 쪽으로 긴 꼬리를 가지는 특징을 보이며, 이로 인하여 최빈값과 평균값이 서로 차이를 보이는 것으로 해석된다. 이

러한 현상은 구리의 농도에서 가장 두드러지게 나타났다. 이렇게 농도가 높은 쪽으로 긴 꼬리를 보이는 중금속 농도의 분포 특성은 자연적인 분포과정 이외에 높은 농도의 중금속을 공급하는 또 다른 기작의 가능성을 시사하며, 결국 본 연구에서 사용된 시료들이 오염된 퇴적물과 오염되지 않은 퇴적물이 서로 혼재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 정규분포도와 표준편차/평균값의 비를 고려할 때 알루미늄은 오염의 영향을 거의 받지 않은 것으로 사료되며, 그래서 입도에 대한 보존성 원소로의 사용이 가능하다.

한편 알루미늄 농도와 각 중금속 농도와의 상관관계를 보면, 부분적으로 높은 농도를 보이는 시료들을 제외하면 알루미늄 농도가 증가함에 따라 중금속 농도가 뚜렷이 증가하는 경향을 보인다(Fig. 2). 그러나 알루미늄에 대한 상관계수(correlation coefficient)는 높은 농도를 가지는 일부

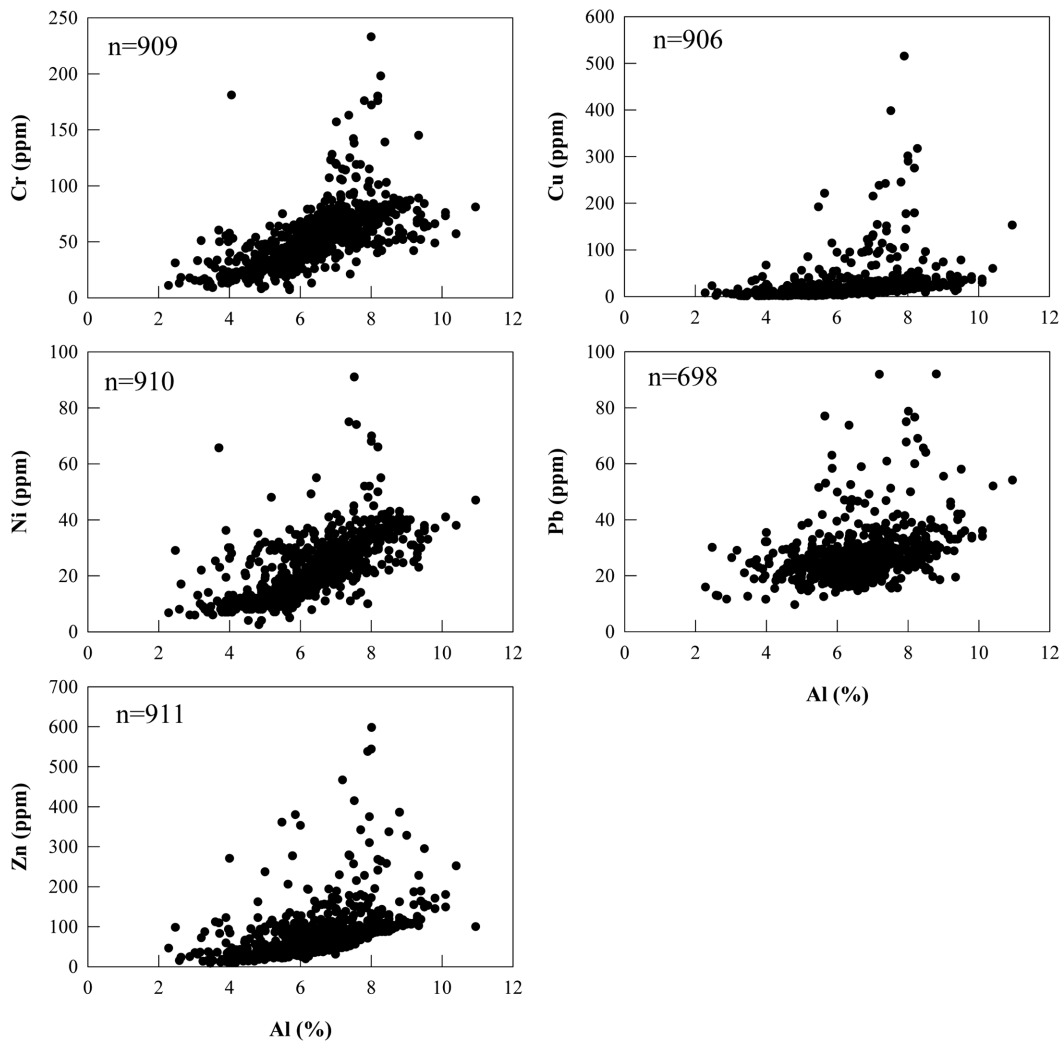


Fig. 2. Pair diagrams of the concentrations of Al and heavy metals in the Korean Coastal Sediments. Note the strong positive correlation between aluminum and heavy metal concentrations.

시료들 때문에 0.4 이하로 낮다. 결론적으로 이러한 상관관계 도표에서 높은 농도를 보이는 시료들은 알루미늄(입도)의 농도를 고려하더라도 인위적인 중금속 공급이 크게 작용했을 것으로 사료된다.

중금속 원소들의 자연 배경농도(natural background concentration) 평가

퇴적물 내 중금속 농도 분석은 퇴적물의 모든 구성입자를 모두 용해하여 측정하는 총 농도(total concentration)법이 가장 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나 위에서 언급된 것처럼 오염물질의 총 농도와 퇴적물 입자 크기 사이의 직접적인 상관성을 고려할 때 퇴적물 내 오염물질의 농도가 해양환경에 영향을 미칠 수 있는지를 파악하기에는 한계가 있다. 최근까지 총 농도를 이용하면서 이와 같은 입도 보정의 문제점을 최소화하고 오염 여부를 상대적 평가하기 위한 가장 간단한 방법으로 중금속 농축비(enrichment ratio)가 유용하게 사용되어 왔다.

$$\text{Enrichment ratio} = \frac{(C_{\text{metal}}/C_{\text{reference}})_{\text{sample}}}{(C_{\text{metal}}/C_{\text{reference}})_{\text{background}}}$$

(C_{metal} : 중금속의 농도, $C_{\text{reference}}$: 보존성 원소의 농도, sample: 분석시료, background: 기준시료)

위의 농축비 계산식에서 기준시료(background sample)의 농도로 1) 평균지각 또는 평균 셰일, 2) 코아 퇴적물에서 오염의 영향을 받지 않은 깊이의 평균 농도, 3) 연구해역 내에서 측정된 평균 농도 또는 최소 농도 등이 일반적으로 사용되어 왔다. 따라서 농축비가 1(또는 1.5)을 넘으면 일반적으로 자연 상태를 넘는 것으로 판단한다. 이러한 오염평가 방법은 다양한 종류의 퇴적물에 대하여 그 기준이 하나이기 때문에 일정 기준에 대한 비교를 위해서는 아주 좋은 척도가 될 수 있으나 절대적인 오염평가에 있어서는 연구지역에 따라 그리고 퇴적물 종류에 따라 나타나는 특성을 반영하지 못하는 단점이 있다(Gibbs 1993). 더욱이 퇴적물에서 이러한 상대적 함량 비를 구하는 농축비의 계산은 분명한 오류를 가지고 있다. 예를 들면, 농축비(즉, 원소들 사이의 기율기)는 기본적으로 두 원소의 농도가 좌표 상에서 원점을 지나는 것으로 가정하여 계산한다(Lim et al. 2006). 즉, 알루미늄의 함량이 0%일 때, 다른 중금속 농도도 0%가 된다는 전제조건을 갖는다. 그러나 일반적으로 암석이나 퇴적물의 성분 조성비에서 이러한 가정은 성립되지 않으며, 그 결과 원점을 지나지 않은(Y축 절편 ≠ 0) 하나의 직선위에 있는 자연적 배경농도를 갖는 시료들이 각각 다른 기율기, 즉 다른 농축비로 계산되어 오염된 퇴적물로 잘못 해석될 수 있다(e.g. Lim et al. 2006). 따라서 오염의 여부를 판단하는데 있어서 이러

한 단순한 농축비의 사용은 세심한 주의가 필요하다. 이러한 농축비가 가지는 문제점을 해결하고, 상대적으로 분석이 용이한 총 농도 자료를 이용하여 자연적 배경농도를 정의하는 적절한 방법이 필요하다.

Fig. 2에 제시된 것처럼, 일부 높은 농도를 보인 시료들을 제외하면 대부분의 우리나라 연안 퇴적물은 보존성 원소인 알루미늄과 다른 중금속 원소들 사이에 밀접한 상관관계를 보이며, 이는 시료의 중금속 오염 여부를 판단하는데 매우 중요한 자료를 제공한다(Loring and Rantala 1992). Fig. 2에서 유추할 수 있듯이 이론적으로 오염되지 않은 퇴적물에서 금속원소들의 배경농도 범위는 일정한 변화 폭을 가지고 하나의 직선위에 놓일 것이며, 반면 오염된 퇴적물에서는 회귀직선을 벗어나 위치하게 될 것이다. 따라서 전체 시료 분포에서 오염된 것으로 추정되는 시료(outlier)들을 객관적으로 제거함으로써 자연 배경농도를 설정할 수 있다(Hilton et al. 1985; Summers et al. 1996; Schropp et al. 1990; Roussiez et al. 2005). 이러한 방법을 이용하기 위해서는 광역적 자료(regional dataset)가 요구되며, 다음과 같은 가정(assumption) 조건들이 충족되어야 한다(Hilton et al. 1985). 중금속의 농도는 자연적 요소와 인위적 요소, 두 가지 성분에 의해서만 조절되어야 하며, 보존성 원소는 오염의 영향을 받지 않아야 하며, 그리고 오염되지 않은 시료들과 오염된 시료들이 함께 존재할 때 타당하다. 특히 모든 시료들이 오염의 영향을 받은 경우에는 자연적 배경농도의 값을 증가시킬 수 있으므로 주의가 필요하다. 예를 들면, 납과 같은 경우 많은 양이 대기로부터 유입되기 때문에 연안역의 모든 시료들이 인위적 오염에 노출되어 있을 수 있어 자연적 배경농도가 증가할 수 있다. 이러한 관점에서 본 연구의 자료가 중금속 원소들의 농도와 보존성 원소인 알루미늄 사이에 밀접한 상관관계를 보이고, 오염된 퇴적물과 오염되지 않은 퇴적물이 함께 존재하는 여러 연안에서 획득된 광역적 자료를 고려할 때, 자료들의 회귀분석을 통한 중금속 원소의 자연적 배경농도 값을 추정할 수 있으며, 그 결과를 우리나라 전 연안 퇴적물의 중금속 오염평가의 기준으로 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 모든 시료에 대한 인위적 오염의 영향이 예상되는 납은 본 연구에서 제외하였다.

본 연구의 광역적 자료 세트(regional dataset)로부터 자연적 배경농도 범위의 시료들을 객관적으로 선별하기 위해 일차적으로 모든 자료를 대상으로 알루미늄과 중금속 농도와의 선형회귀직선을 구하였으며, 이 회귀직선으로부터 95% 예측구간(prediction interval)을 벗어난 시료(outlier)들은 오염된 것으로 간주하여 제거하였다. 이렇게 획득된 자료의 정규분포(normality) 여부를 확인하기 위해 “Kolmogorov-Smirnov Test”가 수행되었다. 이 분석을 통하여 시료들의 농도자료가 정상적인 정규분포(normal

distribution)에 도달하지 못했을 경우, 2σ(standard deviation)보다 큰 잔차(residual)를 가지는 시료들을 제거하고 회귀직선식을 다시 계산하였다. 이러한 통계적 분석과정이 정규분포가 이루어질 때까지 즉, 95%의 예측구간(prediction interval)을 벗어나는 시료(outlier)가 없을 때까지 반복되었다. 구리의 경우 총 906개의 시료 중 254개, 크롬은 909개 시료 중 289개, 니켈은 910개의 시료 중 236개, 그리고 아연은 911개의 시료 중 379개 시료가 최종 회귀직선식에서 제거되었다. 본 연구에 사용된 자료들이 대부분 수심 20~30 m 미만의 연안 환경에 퇴적된 최근

표층 퇴적물임을 고려할 때, 제거되어진 시료들의 높은 농도는 기원지나 퇴적환경의 차이에 의한 것이 아니라 주로 인위적 오염에 의한 것으로 해석된다. 최종 회귀직선 분석에 사용된 시료들의 중금속 농도와 알루미늄 농도 사이의 상관계수(correlation coefficient, r)는 모든 원소에서 0.9이상으로 높았으며, 추출된 회귀직선에 대한 결정계수(coefficient of determination, r²) 또한 모든 원소에서 0.8 이상(크롬 0.9, 구리 0.8, 니켈 0.9, 아연 0.9)으로 높았다. 최종 회귀분석 결과에 대한 통계학적 요소들과 회귀직선 모델식이 Table 3에 그리고 알루미늄과 중금속 농도사이

Table 3. Regression results of Al-heavy metals baseline relationships for Korean coastal sediments*.

Aluminum (% dry) versus	n	Min.	Max.	R	R ²	Slop (β)	Intercept (α)	±95% prediction interval	Normality**
Cr (ppm)	620	9.0	89.0	0.95	0.90	14.24	-41.89	10.66	0.06
Cu (ppm)	652	1.0	30.0	0.88	0.77	4.75	-19.29	5.95	0.05
Ni (ppm)	674	4.0	47.0	0.93	0.86	6.12	-19.2	5.7	0.06
Zn (ppm)	532	9.8	121.0	0.95	0.91	19.74	-71.93	13.92	0.04

*All relationships are significant at p<0.0001.

**Normality was tested by Kolmogorov-Smirnov statistic method.

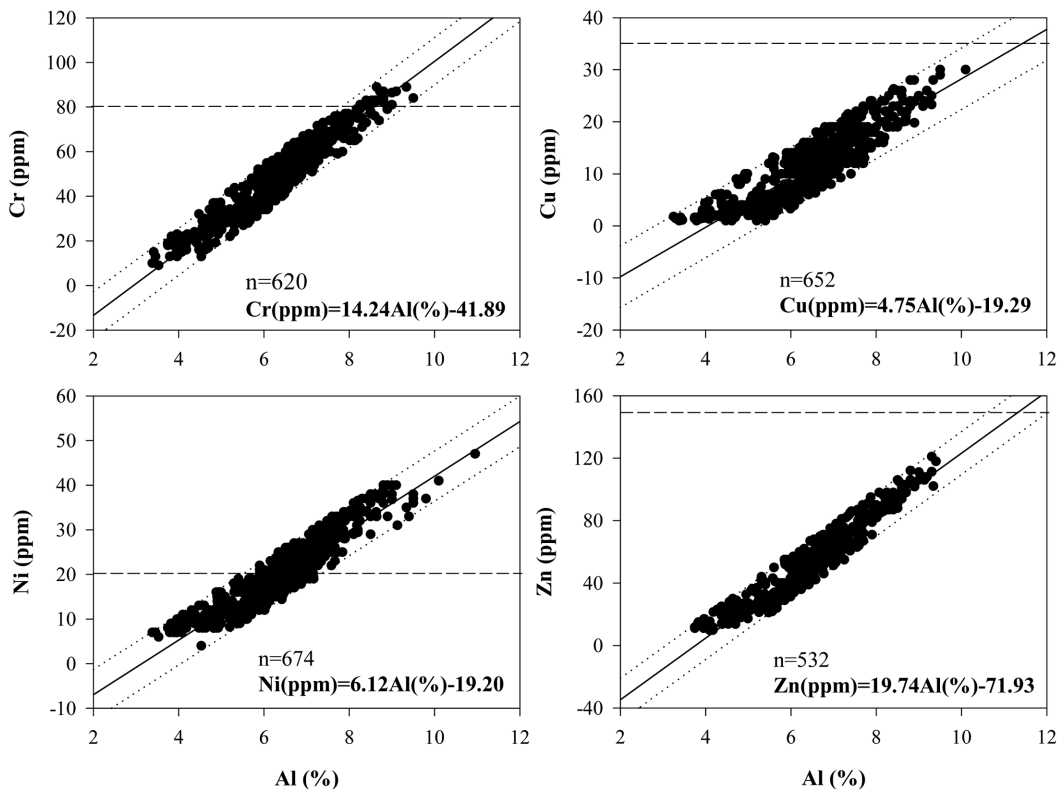


Fig. 3. Linear regression model showing natural background values for Cr, Cu, Ni, and Zn based on their correlation with Al. Note that outliers have been successively removed from the regressions (see text). The dotted lines represent prediction interval at the 95% confidence level. The horizontal dashed lines indicate the ERL value (NOAA, 1991) of each heavy metal.

의 상관관계가 Fig. 3에 제시되었다. 모든 중금속 원소에 대하여 획득된 회귀직선식의 “Kolmogorov-Smirnov” 값이 0(0.04~0.06)에 가까워 배경농도 시료로 정의된 자료의 분포가 정규 분포 특성을 가지고 있음을 알 수 있다(Table 3). 이와 함께 잔차(residual)의 평균값이 모든 중금속 원소들에서 0 (0.001 미만)에 가까워 회귀직선이 잘 적용되었음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3에 제시된 시료들이 인위적 오염의 영향이 제거된 입도(광물)의 변화에 따른 중금속 배경농도 변화를 보이는 연안역 퇴적물로 간주될 수 있으며, 이들 퇴적물에 대한 회귀직선 모델식(Table 3)이 자연적 배경농도(natural background or baseline metal concentration)의 기준 값으로 제시된다. 그러나 제시된 모델 식에서 Y축의 절편(y-axis intercept) 값이 0과 일치하지 않으므로, 이는 중금속 농도를 조절하는 인자가 알루미늄노규산염(aluminosilicate) 광물이외의 다른 퇴적물 성분(예, 중광물 등)이 있음을 의미한다. 한편, 아연을 제외한 중금속 원소들에서 상위 95% 예측구간을 표시하는 직선의 Y 절편이 0에 근접함을 고려할 때 분석 오차에 의한 가능성도 배제하기 어렵다. 이러한 부분에 대해서는 좀 더 추가적인 연구가 필요하다.

마산만 퇴적물의 중금속 오염 평가

본 연구에서 획득된 중금속 원소들의 배경농도(회귀 직선식)를 기준으로 마산만 퇴적물에 대한 구리(Cu)의 오염 여부와 농축 정도를 시범적으로 평가하였으며, 그 결과를 기존의 농축비 자료와 비교하였다. 총 56개의 마산만 퇴

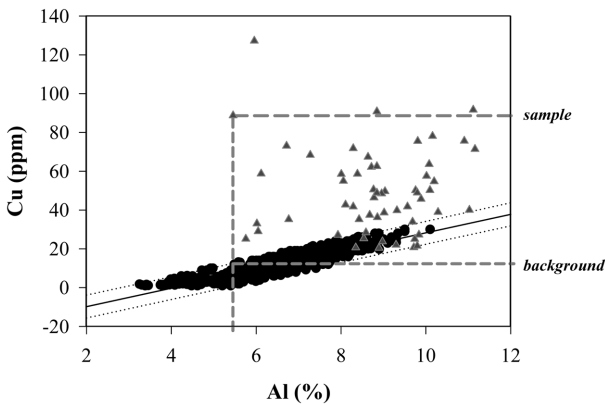


Fig. 4. The copper to aluminum scatter plot of Masan Bay sediments (▲) overlaid with reference element baseline relationship. Solid line represents the regression line (background level, $Cu(ppm)=4.75Al(\%)-19.29$) of the archive dataset used to define the reference baseline (see Fig. 3). For calculating metal enrichment ratio, the metal background concentration derived from upper 95% interval line at the Al concentration of a hypothetical sample is illustrated for Cu.

적물에 대한 구리 농도가 기존연구(한국해양연구원 2006)로부터 수집되었으며, 각각의 시료들이 자연적 배경농도 기준시료들과 함께 비교 도시되었다(Fig. 4). 총 56개의 마산만 시료 중 단지 10개의 시료를 제외한 모든 시료가 자연배경농도 범위의 경계(threshold, 95% prediction interval)를 벗어나 분포한다.

회귀직선 모델식을 기준으로한 마산만 퇴적물 내 구리 농축비가 상위 95% 예측구간(upper 95% prediction interval)의 직선을 기준으로 계산되었으며, 비교를 위하여 평균셰일(average shale) 값(Turekian and Wedepohl 1961, Al=8%, Cu=45 ppm)을 기준으로 하는 일반적인 농축비가 함께 계산되었다. 이 두 가지를 기준으로 하는 마산만 퇴적물 내 구리의 상대적 농축비가 Fig. 5에 비교·도시되었다. 일반적인 평균셰일을 이용한 구리의 농축비는 대부분의 마산만 퇴적물에서 1.5이하(평균 1.03 ± 0.59)로 낮아 구리에 의한 오염 현상은 나타나지 않은 것으로 평가된다. 그러나 본 연구에서 제시된 자연적 배경농도를 기준으로 한 마산만 퇴적물의 구리 오염물질의 농축비는 평균 1.9로 높고, 표준편차(± 1.4) 또한 크게 나타났다. 특히 대부분의 시료들이 1.5 이상의 높은 농축비를 보여 마산만 퇴적물 내에 많은 양의 구리가 인위적 오염에 의해 공급·축적되고 있는 것으로 해석된다(Fig. 6). 따라서 자연적 배경농도 기준을 고려할 때 마산만 퇴적물 내 구리의 농축 현상은 우려할 만한 수준으로 평가된다. 결과적으로 많은 기존연구에서 사용되고 있는 전 지구적 평균 농도를 사용한 농축비는 지역적으로 그리고 퇴적물 특성에 따른 중금속 농도의 변화를 설명하지 못하기 때문에 오염평가 기준

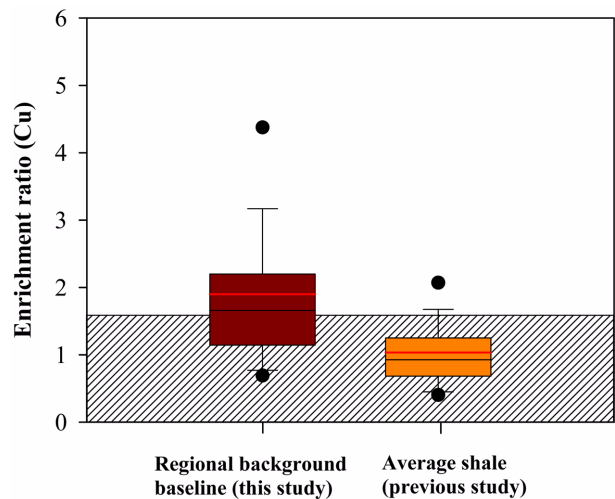


Fig. 5. Box plots showing enrichment factor for Cu in Masan Bay using two different background values: a regional background baseline (this study) and a generalized source background (average shale value). The shading area (<1.5) indicates that the Cu is provided from crustal contribution.

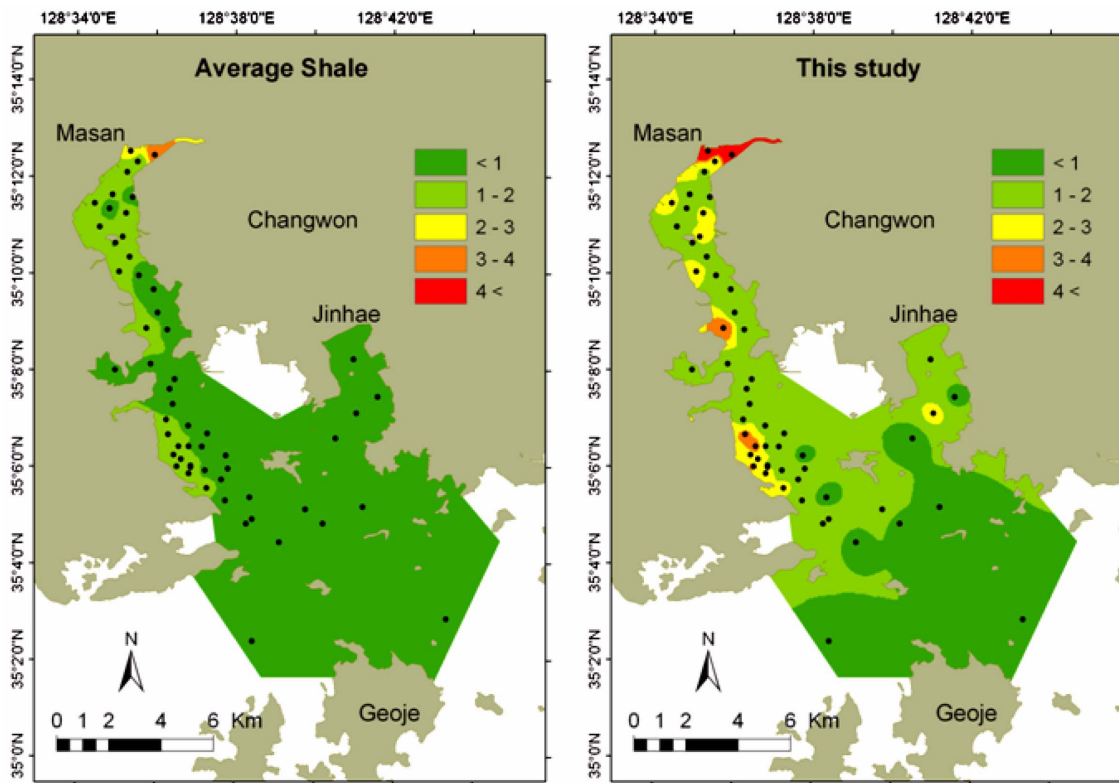


Fig. 6. Comparison of Cu-enrichment ratios on the basis of two background levels (average shale and linear regression model-this study) in Masan Bay sediments.

으로 적절하지 못한 것으로 사료된다.

4. 결 론

우리나라 연안역 퇴적물의 중금속 오염평가를 위한 절대적 기준(자연적 배경농도, natural background concentration)을 마련하기 위해 약 900개 이상의 연안퇴적물에 대한 중금속(Cu, Cr, Ni, Pb, Zn)의 총 농도 자료가 구축되었다. 본 연구에서는 보존성 원소인 알루미늄에 대한 중금속(크롬, 구리, 니켈, 아연) 농도 사이의 반복적인 선형 회귀분석을 통하여 오염의 영향을 받은 시료들을 제거하여 자연적 배경농도의 변화를 대표하는 회귀분석 모델식을 성공적으로 제시하였으며, 정규분포도(normality)와 잔차(residual)의 평균값 분석을 통하여 그 타당성을 검증하였다. 이러한 회귀직선 모델로부터 얻어진 자연적 배경농도 기준은 우리나라 전 연안퇴적물의 중금속 오염을 평가하는데 필수적인 자료로 제시될 수 있으며, 시범적으로 그 결과를 마산만 퇴적물의 중금속(구리) 오염평가에 적용하였다. 평균세일 값을 배경농도로 사용한 경우와 다르게 대부분의 마산만 퇴적물 내 구리의 농축현상은 자연적 배경농도를 2배 이상 초과하는 것으로 평가되었으며, 따라서 기존의 전 지구적 평균지각 또는 평균세일 농도 값을 배

경농도로 사용한 농축비는 오염평가의 기준으로 적절하지 못한 것으로 사료된다.

본 연구에서는 여러 기존연구로부터 수집된 각 자료의 오차범위 그리고 각 자료들 사이의 상호교정(inter-calibration)이 객관적으로 수행되지 않았다. 그 결과 자료마다 나타날 수 있는 잠재적 분석오차로 인하여 중금속 농도가 달라질 수 있으며, 그 결과 회귀분석 모델식이 다소 다르게 나타날 수 있다. 따라서 좀 더 정확한 자연적 배경농도 기준을 설정하기 위해서는 향후 우리나라 전국 연안 퇴적물의 중금속 농도에 대한 더욱 객관적이고 체계적인 분석이 필요하다. 현재 본 연구팀에서는 자료의 분석 오차를 줄이고 일관성 있는 자료생산을 위해 약 1000개 이상의 연안퇴적물 내 중금속 농도를 재분석하고 있다.

사 사

본 연구는 한국해양연구원 “연안해역 건강도 평가 기술 개발을 위한 예비연구(PE97904)” 그리고 “해양 생태계 기본조사(PM43400)” 사업에 의해 지원되었습니다. 본 연구를 위해 자료수집에 많은 도움을 주신 한국해양연구원 남해연구소 지화학팀 연구원 그리고 본 논문을 세심히 검토해 주시고, 많은 의견을 주신 심사위원님께 감사드립니다.

참고문헌

- 강석범. 2001. 한반도 서남해안에 분포하는 퇴적물들의 지화학적 특성과 환경오염에 대한 연구. 이학박사 학위논문, 전남대학교. 121 p.
- 김경태, 김은수, 조성록, 정경호, 박준건. 2005. 시화호 환경 중의 중금속 분포 특성과 오염. *한국해양환경공학회지*, 8, 148-157.
- 서만석. 1995. 금강하구 연안해역에 분포하는 표층퇴적물의 지화학적 및 광물학적 연구. 이학박사 학위논문, 조선대학교. 250 p.
- 엄인권, 임동일, 이미경, 전수경, 정희수. 2003. 한국 동해안 영일만 표층 퇴적물의 금속 함량과 공간 변화 특성. *한국지구과학회지*, 24, 477-490.
- 이종현, 이정석, 김범수, 이창복, 고철환. 1998. 경기만 퇴적물의 중금속 분포 특성. *한국해양학회지 「바다」*, 3, 103-111.
- 조영길, 1994. 한반도 주변해역 퇴적물 중 금속원소의 분포와 기원에 관한 연구. 이학박사 학위논문, 서울대학교. 262 p.
- 조영길, 김주용. 1998. 영산강 하상퇴적물의 중금속 함량. *한국환경과학회지*, 7, 281-290.
- 조영길, 박경양. 1998. 영산강 하구 표층 퇴적물의 중금속 함량 및 분포. *한국환경과학회지*, 7, 549-557.
- 조영길, 류상욱, 구영경, 김주용. 2001. 새만금 조간대 표층퇴적물의 성분원소 함량과 지화학적 특성. *한국해양학회지 「바다」*, 6, 27-34.
- 현상민, 천종화, 이희일. 1999. 시화호의 퇴적환경과 중금속 오염. *한국해양학회지 「바다」*, 4, 198-207.
- 현상민, 이태희, 최진성, 최동립, 우한준. 2003. 광양만 및 여수해만 표층퇴적물의 지화학적 특성과 중금속 오염. *한국해양학회지 「바다」*, 8, 380-391.
- 한국해양연구원. 1999. 진해-마산만 수지환경 관리모델 개발 (II). 395 p.
- 한국해양연구원. 2006. 남해 특별관리해역의 환경위해성평가 연구 (1) 마산연안 중심연구. 592 p.
- Aloupi, M. and M. Angelidis. 2001. Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediments cores from the Aegean Sea, Greece. *Mar. Environ. Res.*, 52, 1-12.
- Gibbs, R.J. 1993. Metals of the bottom muds in Townsville harbour, Australia. *Environ. Pollut.*, 81, 297-300.
- Grousset, F., C. Quétel, B. Thomas, O. Donard, C. 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.
- Hanson, P., D. Evans, D. Colby, and V. Zdanowics. 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Mar. Environ. Res.*, 36, 237-266.
- Hilton, J., W. Davison, and U. Ochsenein. 1985. A mathematical model for analysis of sediment core data: Implications for enrichment factor calculations and trace-metal transport mechanism. *Chem. Geol.*, 48, 281-291.
- Kersten, M. and F. Smedes. 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal monitoring. *J. Environ. Monit.*, 4, 109-115.
- Lim, D.I., H.S. Jung, J.Y. Choi, S. Yang, and K.S. Ahn. 2006. Geochemical compositions of river and shelf sediments in the Yellow Sea: Grain-size normalization and sediment provenance. *Cont. Shelf Res.*, 26, 15-24.
- Louma, S. 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. p. 51-66. In: *Heavy metals in the marine environment*. ed. by R.W. Furness and P.S. Rainbow. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Loring, D. and R. Rantala. 1992. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.*, 19, 81-97.
- Marin, B. 1997. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 342, 305-318.
- Murray, K. 1996. Statistical comparison of heavy-metal concentrations in river sediments. *Environ. Geol.*, 27, 54-58.
- NOAA. 1991. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program. *NOAA Technical Memorandum.*, NOS OMA 52.
- Oh, J.K. 1997. Depositional Environment and Distribution of Heavy Metal off the Shihwa Dam. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, 32, 120-127.
- Ranasinghe, P.N., R.L.R. Chandrajith, C.B. Dissanayake, and M.S. Rupasinghe. 2002. Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of tropical high grade terrains-a case study from Sri Lanka. *Chem. Erde.*, 62, 243-253.
- Roussiez, V., W. Ludwig, J.L. Probst, and A. Monaco. 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ. Pollut.*, 138, 167-177.
- Schropp, S., G. Lewis, H. Windom, J. Ryann, F. Caldner, and L. Burney. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum

- as a reference element. *Estuaries*, 13, 227-235.
- Schiff, K. and S. Weisberg. 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.*, 48, 161-176.
- Summers, J.K., T.L. Wade, V.D. Engle, and Z.A. Malaeb. 1996. Normalization of metal concentration in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries*, 19, 581-594.
- Szefer, P., G.P. Glasby, J. Pempkowiak, and R. Kaliszan. 1995. Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *Chem. Geol.*, 120, 111-126.
- Turekian, K.K. and K.H. Wedepohl. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72, 175-192.
- Ujevic, I., N. Odzak, and A. Baric. 2000. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial waste waters. *Water Res.*, 34, 3055-3061.
- Zhang, C., L. Wang, G. Li, S. Dong, J. Yang, and X. Wang. 2002. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. *Appl. Geochem.*, 17, 59-68.

Received Nov. 1, 2007

Accepted Dec. 11, 2007