

## 천수만 퇴적물에서 미량금속의 지화학적 특성

송운호<sup>1</sup> · 최만식<sup>1,2,\*</sup> · 안운우<sup>1</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 해양환경과학과  
<sup>2</sup>분석과학기술대학원

### Trace metals in Chun-su Bay sediments

YUN HO SONG<sup>1</sup>, MAN SIK CHOI<sup>1,2,\*</sup>, AND YUN WOO AHN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of ocean environmental science & <sup>2</sup>Graduate School of Analytical Science and Technology,  
Chungnam National University

본 연구에서는 미량 금속의 농축 가능성이 제기되는 천수만 퇴적물에 대하여 미량 금속의 조절 요인과 농축 정도를 파악하고자 하였다. 천수만 전역에 걸쳐 27개의 표층 퇴적물을 채취하였으며, 입도, 비표면적, 유기탄소 및 탄산칼슘 함량과 주성분 및 미량 금속(Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, P, S, Ba, Sr, Li, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Cs, Sc, V, Sn) 농도를 분석하였다. 퇴적물의 총 금속 농도는 크게 3 가지 요인(석영 희석, 탄산칼슘, 굵은 모래 혹은 정장석)에 의해 조절되었는데 V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd는 석영 희석 효과(quartz dilution effect)에 의해 Mn 및 As는 석영 희석 효과와 정장석(굵은 모래) 함량의 복합적 요인에 의해 조절되었다. 농축 인자(enrichment factor) 및 약산(1 M HCl) 용출 실험 결과 천수만 퇴적물에서 미량 금속은 농축되지 않았음을 알 수 있었으며 금속의 농도는 퇴적물의 지화학적 특성들로 잘 설명되었다. 특징적으로 As는 조립질 퇴적물에서도 세립질 퇴적물과 유사한 농도를 보여주었는데, 이것은 조립질 퇴적물 내 Mn 산화물(용출 부분) 및 정장석(잔류 부분)과 밀접한 관련이 있는 것으로 해석되었다. 따라서 퇴적물 중 As의 농축 정도를 평가할 경우, 모래질을 포함하는 시료는 모래질 부분을 따로 분리하거나 16  $\mu\text{m}$ 보다 작은 세립질 퇴적물의 함량이 10% 이상인 시료만을 대상으로 하는 것이 합리적인 것으로 판단된다.

To investigate the controlling factor and accumulation of trace metal concentrations in Chun-su Bay sediments, grain-size, specific surface area, organic carbon content, calcium carbonate content, and concentration of Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, P, S, Ba, Sr, Li, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Cs, Sc, V, Sn were analyzed. Controlling factors of metals were quartz-dilution, calcium carbonate and coarse sand or K-feldspar. Although the distribution of V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, and Cd concentration was explained by grain-size effect, Mn and As showed the similar importance of grain-size effect and coarse sand or K-feldspar factors. By virtue of enrichment factor and 1 M HCl experiment, there were little enrichment in all the trace metals in bay sediments, which were explained well by geochemical properties of sediments. Since the concentration levels of As in coarse sand were high as much as those in fine-grained sediments and it was combined with Mn oxide (1 M HCl leached) and K-feldspar (residual), it was suggested that when the enrichment of As in sediments would be assessed, it is necessary to separate the coarse sand from bulk sediments or to use only sediments with higher than 10% in <16  $\mu\text{m}$  fraction.

**Keywords:** trace metals, sediment, Chun-su Bay, grain-size

### 서론

서해안에 위치한 천수만은 반폐쇄성 해역으로 어패류의 산란장 및 서식지로 이용되어져 왔다. 그러나 1984년 대규모 방조제 건설로 인하여 조류 속도가 늦어지고(소 등, 1998), 표층 퇴적물이 세립화되어 결과적으로 저어류 등의 서식 생물이 달라지거나 퇴적 환경이 변화하였다(우 등, 2005; 이, 1996).

여름철에 방조제에서는 방조제 내부의 홍수 방지를 위해 내부의 담수를 배출하는데 이 때문에 천수만 안쪽 해역 표층에 저염분 수괴가 형성되고 수층이 성층화 되어 해수의 상하 혼합이 제한된다. 또한 방조제 내부의 담수는 매우 부영양화된 상태로(김 등, 2005), 이 담수가 유입됨에 따라 만 내에 부영양화 혹은 적조가 간헐적으로 발생하였다(한국해양연구소, 1992). 적조 발생과 수층 혼합 제한은 저층수의 빈산소 현상을 유발할 수 있으며, 실제로 여름철 방조제 부근 저층수에서 빈산소 현상이 보고되었다(국립수산과학원, 2009). 저층수의 빈산소 현상은 저서 생물에 직접적 악

\*Corresponding author: mschoi@cnu.ac.kr

영향이 있으며 표층퇴적물에 유기물이 축적되게 하기 때문에 그 결과로 퇴적물에서 혐기성 유기물 분해가 일어나 저서 생물에 유해한 물질(황화수소, 암모니아 등) 등이 생성된다(Libes, 2009; Wenning *et al.*, 2005).

한편, 천수만 내로 직접 유입되는 강이나 하천은 없으며 천수만은 주변에 보령 화력발전소 이외에는 산업단지가 형성되어 있지 않아, 중금속과 같은 유해물질의 유입 가능성은 비교적 적다고 할 수 있다. 그러나 유기물이 축적되어 유기물 분해가 활발하게 일어나게 되면 Mn/Fe 산화물과 같은 금속 산화체가 환원되어 수층에 영향을 줄 수 있고, 혐기성 환경이 조성되면 금속 황화물 형성과 관련된 금속의 축적 현상이 발생할 수 있다.

퇴적물에서 미량금속 농도는 퇴적물의 물리·화학적 요소들(입도, 비표면적, 퇴적물의 구성 성분 등)에 의해 지배되므로, 금속의 농축 정도에 대한 평가를 위해서는 이들 지화학적 요소들과 미량금속과의 관련성에 대한 고려가 반드시 필요하다(Horowitz, 1991). 또한, 퇴적물에서 미량금속의 존재 형태에 관한 자료는 미량금속 농축 정도의 평가에 유용하게 사용될 수 있다(e.g. Szefer *et al.*, 1995).

황해 연안 퇴적물에서 중금속의 농도 분포, 조절 요인 및 오염 정도 평가에 대한 많은 연구들이 기존에 보고되었으나(e.g. 이 등, 1998; 조, 2007), 천수만에서는 세립 물질 퇴적 및 유기물 축적으로 인한 퇴적물 내 미량금속 축적이 예상됨에도 불구하고 그에 관한 연구 결과가 보고된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 천수만 표층 퇴적물의 총 금속 농도 및 환경에 유동적인 부분의 금속 농도(1 M HCl 용출 부분)를 통하여 미량 금속의 농도 분포 및 조절 요인을 살펴보았으며 퇴적물의 물리·화학적 요소들과 농축 인자(enrichment factor) 등을 이용하여 미량금속 농축 정도를 평가하였다.

## 재료 및 방법

2009년 10월 천수만에서 표층 퇴적물(2 cm 이내) 27개를 채취하였으며(Fig. 1), 유기 탄소 함량 및 미량 금속 농도 분석을 위한 시료는 동결 건조한 후 아게이트 모르타르에서 분말 및 균질화하였다.

입도 분석은 피펫팅 방법을 사용하였다. 비커에 습시료를 일정량 담은 후 과산화수소를 첨가하여 유기물을 제거한 다음 4φ 체를 이용하여 사질과 니질을 분리하였다. 사질은 건식체질로 니질은 피펫방법으로 각 φ 별 무게를 측정하였다. 측정된 무게를 이용하여 평균 입도 및 모래, 점토, 실트의 함량비 등을 계산하였다.

유기 탄소 함량은 분말화된 시료에 1 M HCl을 첨가하여 무기탄소(탄산칼슘)를 제거하고 건조한 후 자동원소분석기(Flash EA 1112; Thermo Fisher Scientific)로 분석하였다. 탄산칼슘 함량은 1M HCl 용출 부분 및 잔류 부분(residual fraction: 총 금속 부분 - 용출 금속 부분)에서 측정된 Ca 및 Al 농도를 이용하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{CaCO}_3(\%) = 100/40 \times [\text{Ca}_{1\text{MHCl}} - \{(\text{Ca}/\text{Al})_{\text{residual}} \times \text{Al}_{1\text{MHCl}}\}]$$

( $\text{Ca}_{1\text{MHCl}}$ 은 탄산칼슘과 규산염광물에서 유래하였고  $\text{Al}_{1\text{MHCl}}$ 은 규산염광물에서 용출된 것으로 가정함)

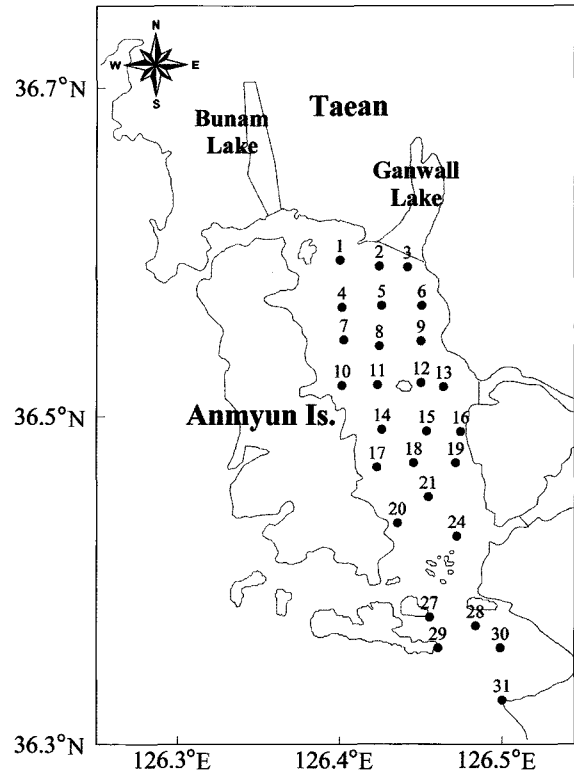


Fig. 1. Map showing the study area and sampling stations.

퇴적물 입자의 비표면적은 입자 표면에 질소 흡착을 이용하는 BET 방법을 사용하는 비표면적분석기(BELSORP-max; BEL Japan Inc.)로 분석하였다.

퇴적물의 금속 농도는 총 농도 및 1 M HCl 용출 농도의 두 가지 존재 형태별 분석을 하였다(Choi *et al.*, 2007). 첫 번째는 용출 금속 부분(leached fraction)으로 시료 0.2 g에 1 M HCl을 첨가하고 상온에서 24시간 동안 반응시킨 후 상등액을 취하였다. 두 번째는 총 금속(total metal)으로 시료 0.2 g을 테플론 산 분해 용기에 옮긴 후 혼합산(질산+불산+과염소산)을 첨가하고 가열판에서 가열하여 완전 분해하였다. 용출 금속 부분 및 총 금속 부분에서 얻어진 용액을 1% 질산으로 적절히 희석하여 한국기초과학지원 연구원의 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-AES; Optima 4300DV; PerkinElmer) 및 질량분석기(ICP-MS; X-5 model; Thermo Elemental Ltd.)로 주성분 및 부성분(Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, P, S, Ba, Sr)과 미량 금속(Li, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Cs, Sc, V, Sn)을 측정하였다. 총 금속 부분에 대해서 실험의 정확도를 판단하기 위하여 NRCC(National Research Council Canada)의 표준물질인 MESS-3을 시료와 같은 방법으로 함께 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 주성분 및 부성분은 93(S)-143(Mg)%, 미량 금속은 66(Sn)-108(Li)%의 회수율을 보였다.

## 결 과

### 입도, 비표면적, 유기 탄소 및 탄산칼슘 함량

연구해역 표층 퇴적물의 평균 입도는 0.1~6.8φ(평균 4.5φ)로 사질, 니질이 고루 분포하였다(Table 2, Fig. 2a). 천수만의 입구인

**Table 1.** Analytical results of elements in Canadian sediment reference material, MESS-3 (NRCC)

Element	Unit	Certified		Measured		Recovery (%)
		Mean	error	Mean	error	
Al	%	8.59	0.23	8.94	0.10	104
Fe	%	4.34	0.11	5.05	0.08	116
Na	%	(1.6)		1.5		
K	%	(2.6)		2.8		
Mg	%	(1.6)		2.3		
Ca	%	1.47	0.06	2.08	0.02	142
Ti	%	0.44	0.06	0.49	0.00	112
Mn	ppm	324	12	340	2	105
P	%	(0.12)		0.12		
S	%	(0.19)		0.18		
Sr	ppm	129	11	149	1	116
Li	ppm	73.6	5.2	79.7	1.2	108
Co	ppm	14.4	2.0	12.1	0.1	84
Cr	ppm	105	4	91	1	87
Ni	ppm	46.9	2.2	40.7	0.3	87
Cu	ppm	33.9	1.6	28.4	0.4	84
Zn	ppm	159	8	128	1	81
As	ppm	21.2	1.1	20.9	0.2	99
Cd	ppm	0.24	0.01	0.19	0.05	81
V	ppm	243	10	211	1	87
Sn	ppm	2.5	0.52	1.7	0.2	66

brackets; reference value

안면도 남쪽 주변 해역에 모래질 퇴적물이 우세하게 분포하였고 특히 정점 20, 21, 24의 퇴적물은 평균 입도 1.0φ 이하로 대부분 모래로 구성된 퇴적물이었다. 세립한 퇴적물은 주로 천수만 내만 해역에 분포하였으며 정점 8의 퇴적물을 제외하고 전체적으로 평균 입도가 6φ 이상 이었다(Fig. 2a).

천수만 퇴적물 입자의 비표면적은 3.6~22.8 m<sup>2</sup>/g으로 평균 입도와 유사한 지역적 분포를 보였다(Table 2, Fig. 2b). 천수만 입구 지역에 분포하는 모래질 퇴적물의 비표면적이 상대적으로 작았고 내만 지역 퇴적물의 비표면적이 컸으며 그 중 정점 4와 5의 퇴적물이 20 m<sup>2</sup>/g 이상으로 가장 큰 값을 나타냈다(Fig. 2b). 퇴적물 비표면적은 입자 크기에 의해서 변화하고 같은 입자 크기에서도 구성 성분의 종류(탄산칼슘, 철수산화물, 유기물, 점토 광물 종류 등)에 따라 변화할 수 있는데 천수만 퇴적물들의 평균 입도와 비표면적이 유사한 지역적 분포를 보이는 것은 퇴적물 구성 성분들도 입도와 매우 밀접한 관계를 가지기 때문이다(Horowitz, 1991).

유기탄소는 천수만 전역에 걸쳐 0.2~1.2%(평균 0.6%)의 분포를 보였다(Table 2, Fig. 2c). 유기 탄소도 평균 입도와 유사한 지역적 분포를 보였으며 퇴적물 입자가 세립한 정점 4, 5, 11에서 유기탄소의 값 1.0% 이상으로 높은 값을 보였고 정점 19~21, 24, 27에서 0.3% 이하로 낮은 값을 보였다(Fig. 2c). 탄산칼슘 함량은 0.5~25.2%(평균 3.6%) 범위였으며 정점 20, 21의 퇴적물이 각각 15.2%, 25.2%로 다른 정점에 비해 매우 높게 함유하였다. 대체로 평균 입도 분포와 반대의 분포 경향을 보이나 정점 8은 탄산칼슘 함량이 9.3%로 상대적으로 주변 정점 보다 높았다(Fig. 2d).

**Table 2.** Mean grain size, specific surface area, and contents of organic carbon in Chunsu Bay sediments.

Station	Mz (phi)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	OC (%)
1	4.6	15.4	0.6
2	5.2	17.8	0.6
3	4.3	13.8	0.5
4	6.7	22.8	1.0
5	6.8	21.3	1.2
6	6.3	17.3	0.7
7	6.4	19.5	0.9
8	2.9	10.5	0.6
9	6.5	19.8	0.9
10	5.7	11.7	0.8
11	6.5	15.1	1.1
12	6.1	16.0	0.9
13	6.0	17.7	0.9
14	4.7	9.4	0.5
15	5.3	14.3	0.7
16	5.3	12.8	0.6
17	5.1	12.5	0.7
18	2.0	7.0	0.5
19	1.4	5.2	0.3
20	1.0	4.4	0.2
21	0.1	3.6	0.2
24	0.8	3.7	0.2
27	4.2	6.8	0.3
28	3.0	9.2	0.6
29	4.2	7.3	0.4
30	5.7	13.8	0.7
31	4.0	5.4	0.4

Mz; mean grain size  
SSA; specific surface area  
OC; organic carbon

**총 금속 및 용출 부분 금속**

천수만 퇴적물의 총 금속 농도(범위 및 평균 값)와 용출 부분 농도의 총 금속 농도에 대한 백분율을 Table 3에 정리하였다. 평균 농도는 Al 6.71%, Fe 3.35%, Ca 2.53%, Mn 691 ppm, Co 7.99 ppm, Cr 46.0 ppm, Cu 10.9 ppm, Zn 60.0 ppm이었다(Table 3). 인접 지역인 금강의 퇴적물에 비하여 Al 및 미량 금속 (Co, Cr, Ni, Cu, Zn)은 낮은 값을 보인 반면, Fe, Mn은 금강 퇴적물보다 높았다. 경기만과 비교하면 Al, Fe, Mn은 천수만에서 높은 값으로 나타났으나 미량 금속은 경기만에서 높았다. 황해 퇴적물과 비교했을 때 천수만의 주성분 원소는 K를 제외하고 모두 황해 퇴적물 보다 높았고 미량 금속은 황해 퇴적물과 유사하거나(Co, Ni, Cu) 높은 농도(Cr, Zn)로 나타났다(Table 4).

용출 부분의 금속 농도를 총 농도의 백분율로 표시하면 2%(Cs, Sc)~90%(Cd) 범위였는데 10% 이하의 금속은 Al, K, Ti, Ba, Cs, Sc 였고, 50% 이상인 금속들은 Ca, Mn, P, Cu, Cd 였으며 Fe, Na, Mg, S, Sr, Li, Co, Cr, Ni, Zn, As, V, Sn은 10~50%를 차지 하였다(Table 3).

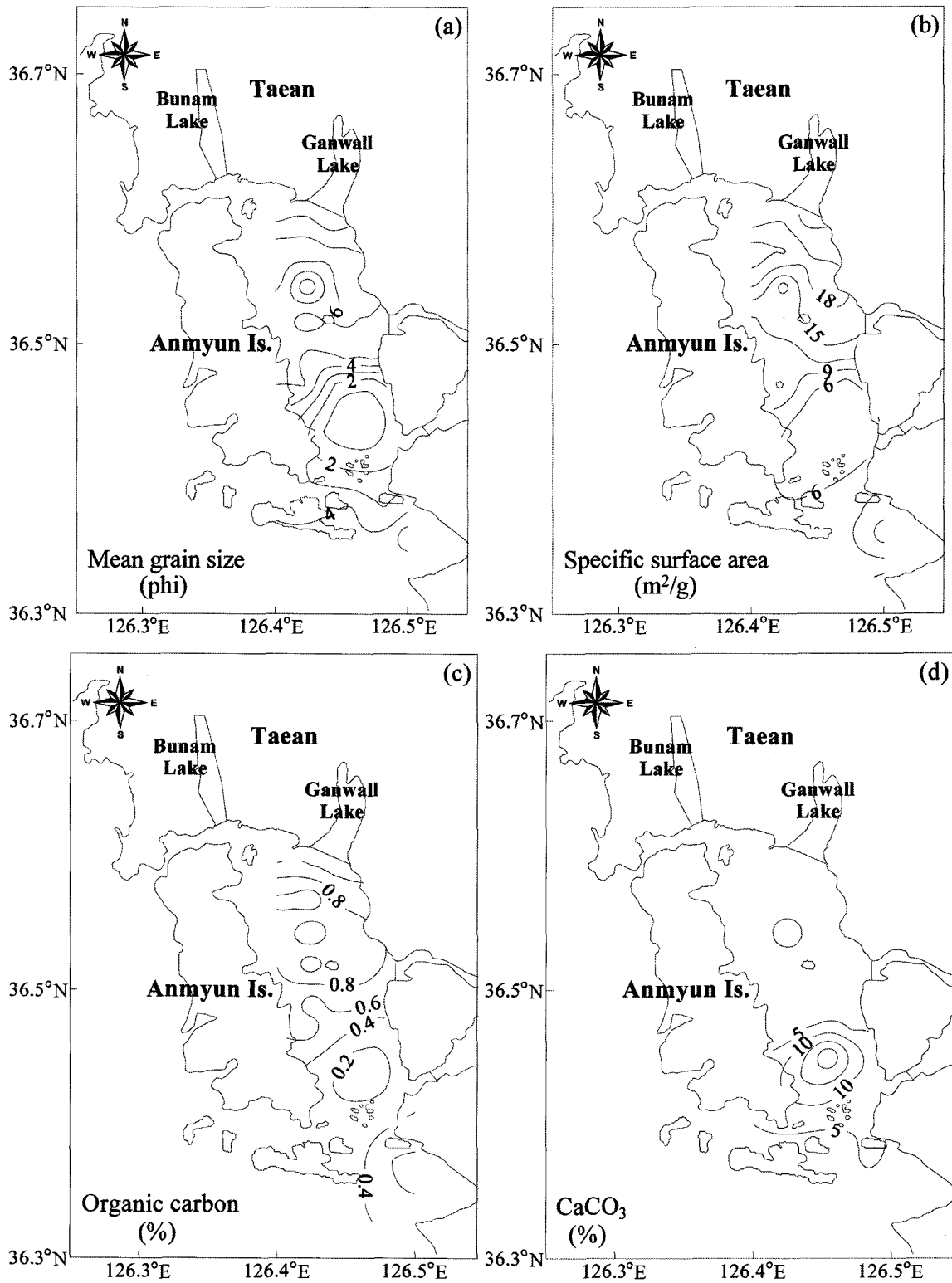


Fig. 2. Spatial distribution of mean grain size (a), specific surface area (b), organic carbon (c), and CaCO<sub>3</sub> (d) in surface sediments.

**토 의**

**퇴적물 입도, 비표면적 및 유기 탄소**

퇴적물의 금속 농도는 입도 및 표면적의 물리적 요소들과, 유기 탄소, 철망간 산화(수산화)물 및 점토 광물 등의 구성 성분의 차

이에 의해 조절되기 때문에 이 요소들의 정확한 분포 및 서로 간의 관계성을 파악하는 것이 중요하다. 분석된 결과로 보았을 때 평균입도, 비표면적, 유기 탄소 함량은 방조제 주변 및 천수만의 내만 지역에서 상대적으로 높은 값을 보였고 천수만의 입구 지역에서는 낮은 값을 보이는 등 그 지역적 분포가 서로 유사하였다

**Table 3.** Range of metal concentration and mean percentage of 1 M HCl leached fraction to total concentration.

Element	Total		Leached
	Range	Mean	% of total
Al (%)	2.80 ~ 9.72	6.71	5
Fe (%)	0.96 ~ 5.35	3.35	16
Na (%)	0.68 ~ 3.50	1.99	45
K (%)	1.98 ~ 3.78	2.74	6
Mg (%)	0.33 ~ 1.88	1.22	25
Ca (%)	0.63 ~ 14.25	2.53	59
Ti (ppm)	1203 ~ 6087	4228	2
Mn (ppm)	355 ~ 1577	691	66
P (ppm)	184 ~ 611	437	55
S (ppm)	540 ~ 6484	2630	31
Ba (ppm)	534 ~ 1390	726	2
Sr (ppm)	132 ~ 539	242	32
Li (ppm)	12.4 ~ 84.5	53.3	11
Co (ppm)	2.34 ~ 12.04	7.99	40
Cr (ppm)	14.3 ~ 67.4	46.0	11
Ni (ppm)	5.1 ~ 28.3	17.9	20
Cu (ppm)	1.8 ~ 19.1	10.9	50
Zn (ppm)	13.2 ~ 95.6	60.0	30
As (ppm)	2.60 ~ 8.59	5.98	18
Cs (ppm)	1.17 ~ 7.69	4.88	2
Sc (ppm)	2.03 ~ 13.93	9.07	2
V (ppm)	13.4 ~ 89.3	57.2	16
Sn (ppm)	0.23 ~ 4.18	2.16	13
Cd* (ppm)	0.01 ~ 0.13	0.06	

\*; Leached fraction

(Fig. 2). 그러나 평균입도는 비표면적과 두 가지의 관계성을 가지고 있는 것으로 나타났다(Fig. 3a). 평균 입도와 비표면적 사이에 뚜렷한 차이가 있는 네 개의 시료군을 통해 이 현상의 원인을 파악해보고자 하였다. 우선 평균입도 및 비표면적이 가장 큰 시료(정점

4, 5, 7, 9)들은 전체 시료 중에서 모래의 함량이 가장 작았고(Fig. 3b), 상대적으로 작은 크기의 입자들인 <16 μm 함량이 가장 높았다(Fig. 3c). 전체 시료들 중에 모래의 함량이 상대적으로 작고 세립물질(예, <16 μm)의 함량이 큰 시료들이 가장 큰 평균입도와 비표면적 값을 가지는 것은 당연하다 할 수 있다. 한편, 비표면적은 서로 유사하나 평균 입도가 다른 두 개의 시료군(정점 27, 29, 31 및 정점 18-21, 24)은 대체로 <16 μm 함량은 유사하나 모래의 함량이 약 20% 이상 차이가 났다(Fig. 3b, 3c). 따라서 비표면적은 작은 입자(예, <16 μm 함량)에 의해 주로 조절되는 반면, 평균 입도는 모래의 함량이 클수록 상대적으로 크게 작아짐을 알 수 있다. 모래의 함량에 따라 평균 입도가 크게 영향을 받는 것은 방조제 주변의 시료들(정점 1, 2)을 통해서도 확인 되는데 이 시료들은 <16 μm 함량에 의해 비표면적이 전체 시료들 중에서 큰 편에 속하나 유사한 비표면적을 가지는 다른 시료(예, 12, 13)에 비하여 모래 함량이 다소 높아 평균 입도가 상대적으로 작다(Fig. 3a, 3b, 3c). 또한, 퇴적물 입자들 중 모래질의 경우 비표면적에는 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있는데 정점 12, 13 퇴적물의 모래함량은 비표면적이 큰 퇴적물들(4, 5, 7, 9)과 유사하다 (Fig. 3b, 3c).

해양 퇴적물에서 유기물은 광물 입자의 표면에 막(coating)으로 주로 존재하며 연안 및 대륙붕 퇴적물에서는 유기 탄소와 표면적 사이에 0.5~1.0 mg C/m<sup>2</sup> 비율의 단일층(monolayer)으로 존재한다(Hedges and Keil, 1995). 그러나 이 비율은 삼각주 및 심해역에서는 더 작은 값(sub-monolayer)으로 나타나고 용승 해역에서는 단일층의 2-5배의 비율값을 보인다. 이러한 환경에 따른 유기물의 보존 차이는 호기성 유기물 분해와 막 형성으로 인한 보호 사이의 경쟁에 의해 이루어진다(Hedges and Keil, 1995). 그러나 연안의 양식장 주변과 같은 유기물 공급이 큰 장소에서는 유기물이 덩어리 형태로도 존재 가능하다(Horowitz and Elrick, 1987). 천수만 퇴적물에서 유기탄소와 비표면적은 양호한 직선의 관계를 보이므로 유기물이 광물 입자의 표면에 막으로 존재하며, 평균 비율이 0.52±0.11 mg C/m<sup>2</sup>으로 연안 및 대륙붕 퇴적물이 갖는 범주에 포함된다(Fig. 3d).

**Table 4.** Comparison of metal concentration in Chunsu Bay sediments with other coastal environments in Korea

Location	Al (%)	Fe (%)	Na (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	Ti (%)	Mn (ppm)	P (ppm)	Ba (ppm)	Sr (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	V (ppm)
Chunsu bay	6.71	3.35	1.99	2.74	1.22	2.53	0.42	691	437	726	242	7.99	46.0	17.9	10.9	60.0	5.98	0.09	57.2
Kyeonggi bay <sup>a</sup>	6.20	2.41	-	-	-	-	-	532	-	-	-	13.89	69.6	23.4	25.3	91.5	-	-	79.7
Keum R. <sup>b</sup>	7.43	2.84	-	-	-	-	-	562	-	-	-	11.0	54.0	19.0	17.0	72.0	-	-	-
Hampyeong bay <sup>c</sup>	6.09	2.21	-	-	-	-	-	321	-	488	-	7.02	34.2	15.1	12.1	44.9	-	-	-
Mankyeong R. <sup>d</sup>	-	3.30	-	-	-	-	-	922	-	-	-	12.00	63.0	30.0	32.0	112.0	-	-	-
Youngil bay <sup>e</sup>	6.15	2.50	-	2.10	-	1.45	-	-	-	-	200	-	28.6	-	48.1	200.4	-	1.50	-
Gwangyang bay <sup>f</sup>	6.21	3.25	2.23	2.39	1.07	2.28	0.39	812	-	421	197	11.00	51.0	24.0	18.0	86.0	-	0.15	-
Masan harbor <sup>g</sup>	6.40	4.50	-	-	-	-	-	716	-	-	-	-	79.0	17.0	73.0	321.0	11.0	1.40	-
Yellow Sea <sup>h</sup>	5.75	2.17	0.77	2.87	0.59	0.72	0.25	360	349	648	178	7.00	37.0	17.0	9.0	40.0	-	-	45.0

<sup>a</sup>이 등 (1998)

<sup>b</sup>최 등 (1996)

<sup>c</sup>윤 등 (1999), in 63 μm fraction

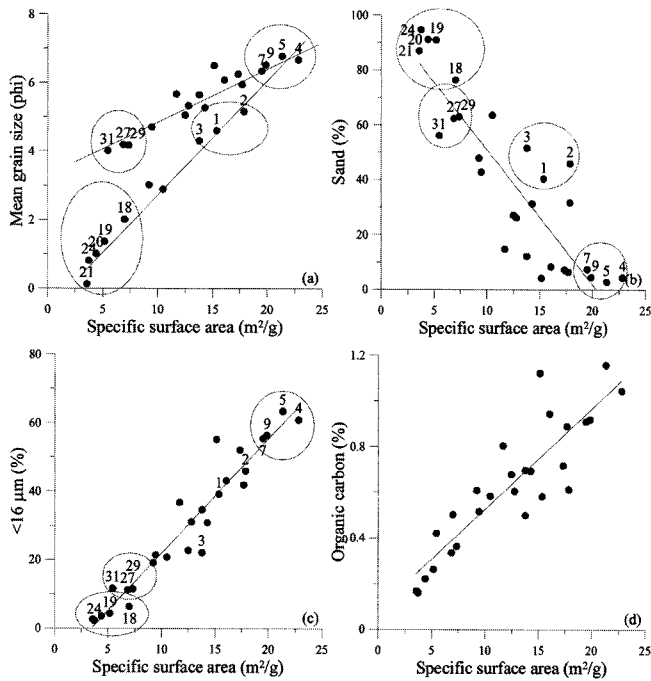
<sup>d</sup>조 (2007)

<sup>e</sup>이 등 (2004)

<sup>f</sup>현 등 (2003)

<sup>g</sup>황 등 (2006)

<sup>h</sup>Cho et al. (1999)



**Fig. 3.** Relationships between specific surface area and mean grain size (a), sand content (b), <16 µm content (c) and organic carbon (d). Circles indicate sample groups that have different sediment properties (see text).

**퇴적물의 금속 농도 조절 요인**

퇴적물 내 금속들의 농도 조절 요인을 알아보기 위하여 측정된 금속들과 유기탄소, 탄산칼슘, 그리고 입도 요소(평균입도, <16 µm 함량) 및 비표면적 등을 변수로 하여 요인 분석(factor analysis)을 실시하였다. 분석 결과 총 3개의 요인이 추출되었으며 전체 자료 변이의 93.3%를 설명하는 것으로 나타났다(Table 5).

요인 1은 총 변이의 80.6%를 설명하였는데 입도요소(평균입도, 비표면적, <16 µm 함량)들과 유기탄소, Al, Fe, Mg, V, Co, Li, Ni, Zn, Cr, Cs, Cu, Sc, P, Ti, Sn, S, Cd에서 0.8 이상의 양의 적재값(factor loading)을 보이고 탄산칼슘, Ca, Sr, Ba에서 -0.7 이하의 음의 적재값을 보인다. Mn 및 As에서도 0.6 이상의 양의 적재값을 보이는 것으로 보아 세립한 물질 즉, 점토 광물, 산화수산화물, 유기물 등과 주로 결합하는 변수들에서 양의 적재값을 보이고 탄산칼슘이나 정장석과 같은 조립 물질에 주로 있는 변수들에서 음의 적재값을 보이는 요인이다. 따라서 이 요인은 입도가 조립할 수록 농도가 감소하는 변수들로 이루어져 있으므로 석영 희석(quartz dilution)으로 일컬어지는 퇴적물 구성 입자의 함량 차이에 기인한 것으로 해석된다. 7.0%의 변이를 설명하는 요인 2에서는 탄산칼슘과 Ca가 양의 적재값을 보여 탄산칼슘의 영향을 나타내는 것으로 생각된다. 요인 3은 5.7% 변이를 설명하였는데 K, Ba이 중요한 변수였다. K과 Ba은 모래 크기 광물 입자(예를 들면 정장석)에 함께 포함되어 있어 유사한 분포 경향을 나타낼 수 있다(Calvert, 1976; Cho et al., 1999). 한편, Sr은 요인 3에서 가장 높은 적재값을 보였으나 요인 2에서도 유사한 적재값을 보여 위에서 설명한 것처럼 조립 물질 및 탄산칼슘과 관련이 있다고 보여진다. Sr은 총 금속 및 용출 금속 부분 상관없이 Ca와의 관계성이 매우 좋은 반면( $R^2 > 0.8$ ), K 및 Ba과의 관련성은 좋지 않았다

**Table 5.** Varimax rotated factor analysis for total metal concentration in Chunsu Bay sediments

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Communality
V	1.00	-0.01	-0.03	0.99
Co	0.99	0.04	0.01	0.99
Li	0.99	0.04	0.01	0.99
Ni	0.99	0.05	0.06	0.99
Zn	0.99	0.05	-0.04	0.99
Cr	0.99	0.03	-0.07	0.98
Cs	0.99	0.02	0.08	0.99
Cu	0.98	0.08	0.11	0.99
Fe	0.98	-0.03	-0.04	0.97
Mg	0.98	0.05	0.03	0.97
Sc	0.96	0.02	0.03	0.93
P	0.95	-0.03	-0.16	0.93
Ti	0.93	-0.08	-0.32	0.96
Al	0.92	-0.19	0.12	0.89
Sn	0.91	-0.01	-0.10	0.83
Cd	0.88	0.13	0.10	0.81
S	0.81	0.20	0.22	0.74
Mz	0.97	-0.09	-0.15	0.98
<16 µm	0.96	0.14	0.21	0.97
SSA	0.94	0.07	0.18	0.93
OC	0.94	0.13	0.14	0.91
CaCO <sub>3</sub>	-0.73	0.65	0.19	0.99
Ca	-0.73	0.64	0.19	0.98
Sr	-0.83	0.31	0.38	0.92
K	-0.30	-0.76	0.57	0.98
Ba	-0.75	-0.44	0.40	0.92
Mn	0.64	0.27	0.56	0.79
As	0.76	-0.11	0.48	0.82
% of variance	80.6	7.0	5.7	
Controlling factor	Quartz dilution	CaCO <sub>3</sub>	K-feldspar	

( $R^2 < 0.45$ ). 따라서 Sr은 Ca와 마찬가지로 탄산칼슘에 의해 조절되지만 조립질에 주로 분포하는 탄산칼슘 때문에 요인 3의 적재값이 요인 2보다 높게 나온 것으로 생각된다. 황해 퇴적물에서도 Ca 및 Sr이 탄산칼슘에 의해 조절되는 것으로 보고되었다(Cho et al., 1999). Mn 및 As는 요인 1 뿐만 아니라 요인 3에서도 0.5 정도의 양의 적재값을 보여 세립 물질에 의해 농도가 증가하는 부분과 모래 크기의 광물 입자에 연관된 부분이 있을 것이라고 예상된다. Mn과 As의 농도 조절 요인은 뒤에서 용출 금속 자료를 살펴본 후 더 토의하고자 한다.

**미량 금속의 농축**

퇴적물의 미량 금속 농도는 입도, 표면적 및 구성 성분(조암광물, 점토 광물, 유기물, 철 및 망간 산화수산화물 등)에 의해 조절된다. 구성 성분 중 점토 광물, 유기물, 산화수산화물은 공통적으로 작은 입자에 분포하고 큰 표면적을 가지고 있으며 같은 입경에서도 표면적의 차이가 크기 때문에, 퇴적물의 미량 금속이 이들

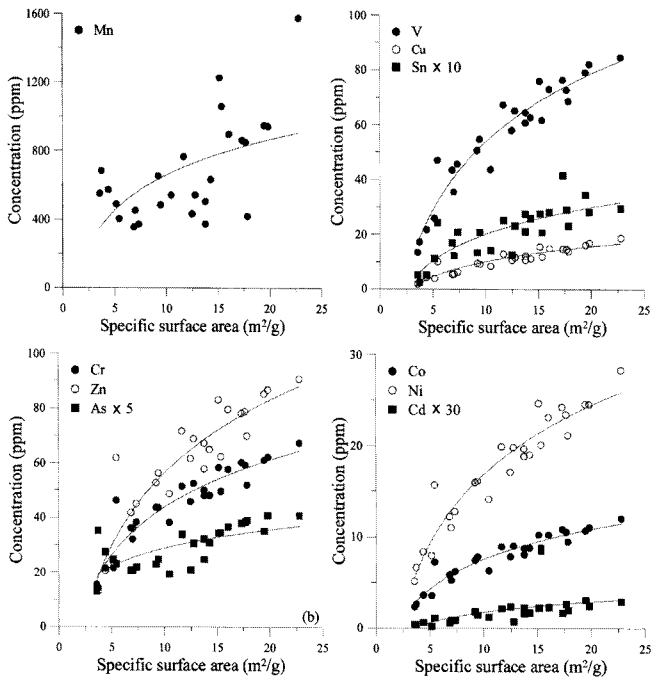


Fig. 4. Relationships between trace metals and specific surface area in Chunsu Bay sediments.

과 결합 혹은 흡착되는 경우 미량 금속 농도는 입도 및 표면적에 따라 크게 변화할 수 있다(Horowitz, 1991). 비표면적과 미량 금속 농도와의 관계를 Fig. 4에 나타냈다. 비표면적이 작고 입경이 큰 입자들은 미량금속이 적은 양으로 흡착될 수 있으며 비표면적이 크고 입경이 작은 입자들은 흡착될 수 있는 표면적이 크기 때문에 많은 양의 미량금속이 흡착 가능하다. 만일 수층에 배출된 미량 금속이 퇴적물에 제거되는 흡착 평형을 가정하면 큰 입자들은 비표면적이 작아 쉽게 포화될 수 있으나 작은 입자들은 수층의 금속 농도가 매우 높아야 포화될 수 있을 것이다(Fukue *et al.*, 2006). 따라서 비표면적과 퇴적물의 금속 농도를 비교하면 흡착 평형인 수층의 농도 수준을 상대적으로 비교 가능하다. 즉, 수층의 미량금속 농도가 충분히 높은 경우 퇴적물의 모든 크기의 입자들의 표면이 금속으로 흡착되어 비표면적과 퇴적물 금속 농도가 직선의 관계를 갖게 되며, 반면에 수층의 미량금속 농도가 낮은 경우 큰 입자들은 포화되고 작은 입자들은 포화되지 않기에 비표면적과 미량 금속 사이에는 곡선의 관계를 예상할 수 있다. Fig. 4에서 미량금속 농도는 금속에 따라 차이는 있지만 표면적이 증가할수록 금속 농도도 증가하였으며 Mn과 As를 제외하면 금속 종류에 관계없이 비표면적 10 m<sup>2</sup>/g 이하에서는 급격한 농도의 증가를 보이고 그 이상의 비표면적에서는 완만한 증가를 보였다(회귀 곡선은 정점 31을 제외한 것임). 이는 천수만 퇴적물의 경우 미량 금속의 농도가 비표면적 크기 분포에 의해 조절됨을 나타내고, 퇴적물의 미량금속이 수층과 흡착 평형에 의해 조절된다고 가정하였을 때 아직 수층에 높은 농도의 미량금속이 존재하지 않음을 나타낸다. Mn 및 As의 경우에도 전체적으로 자료의 분산은 컸지만 비표면적이 증가함에 따라 금속의 농도도 증가하는 경향을 보였다. 특이한 점은 비표면적이 약 5m<sup>2</sup>/g인 시료들에서도 상대적으로 높은 농도로 존재하였으며 이것은 Mn과 As의 화학적 거동이 서

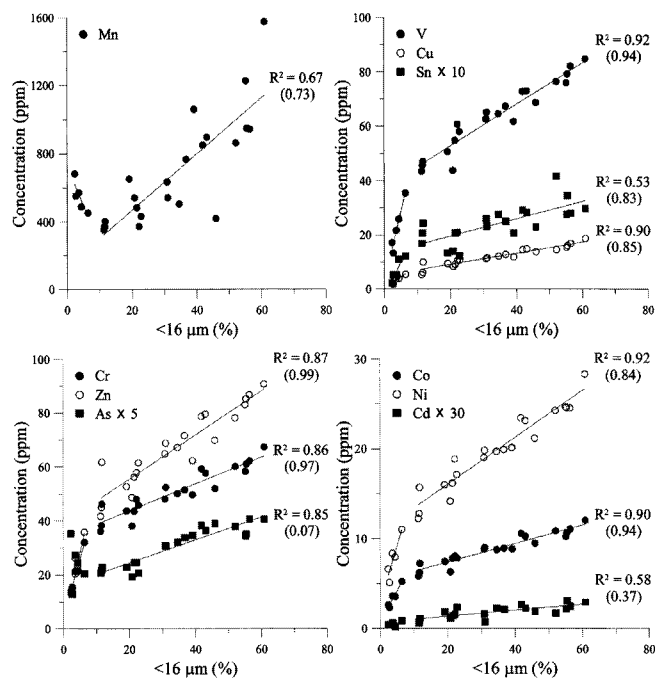


Fig. 5. Relationships between trace metals and <16 µm content in Chunsu Bay sediments.

로 유사하거나 Mn과 As가 상대적으로 비표면적이 작은 퇴적물의 구성성분(예, 조립질)과 관련성이 있기 때문인 것으로 예상된다. 입도 변수들과 미량 금속의 관계성을 알아봄에 있어서 평균 입도가 비표면적과 두 개의 직선 관계를 보인 반면 <16 µm 함량은 비표면적과 양호한 직선 관계를 보이며(Fig. 3a, 3c), 비표면적이 미량 금속 농도를 잘 설명하기 때문에 <16 µm 함량을 입도 변수로 선택하여 미량 금속과 비교하는 것이 적절하다고 판단된다. Mn 및 As를 제외하면 <16 µm 함량 증가에 따라 금속 농도는 뚜렷한 증가를 보였다(Fig. 5). Mn 및 As는 <16 µm 함량 약 10% 이상에서는 다른 금속들과 유사하게 세립해지면서 농도 증가를 보였지만, 10% 이하에서는 <16 µm 함량 증가에 따라 농도가 뚜렷이 작아졌다. 그리고 특이한 점은 Co, Ni, V, Cu, Sn, Cr, Zn, Cd의 경우 <16 µm 함량 약 10%를 기준으로 입도에 대한 금속농도의 증가율이 서로 다르다는 것이다. 즉, <16 µm 함량 10% 이하에서는 농도 증가율이 컸으며 10% 이상에서는 농도 증가율이 작았다(Fig. 5, <16 µm 함량 약 10%를 기준으로 회귀직선을 달리 그려 결정계수를 표시하였음, 괄호 안이 <16 µm 함량 약 10% 이하 시료들의 결정계수). <16 µm 함량 약 10% 이하의 퇴적물들은 모래 함량이 85% 이상이고(Fig. 3b) 특히 중간 모래(medium sand) 크기 이상의 모래 함량이 74% 이상을 차지하였다. 따라서 각 미량 금속들이 주로 세립물질에 농축되어 있다고 가정할 때 위의 기울기가 서로 다른 직선들은 희석하는 입자들이 다르기 때문에 만들어졌다고 할 수 있다. 즉, <16 µm 함량이 10% 이상일 때는 주로 희석하는 입자들이 조립질 실트와 세립질 모래이나 10% 이하에서는 주로 조립질 모래가 미량금속을 희석하게 된다. 모래 성분을 분리하여 미량금속을 분석하지는 않았지만 Fig. 5에 의하면 조립질 모래(<16 µm 함량 10% 이하 시료가 만드는 직선의 y절편)는 Mn, As를 제외하고 미량금속이 거의 없는 반면, 세립질 모래

및 조립질 실트(<16  $\mu\text{m}$  함량 10% 이상 시료가 만드는 직선의 y 절편)에서는 어느 정도의 미량금속이 포함되어 있다고 할 수 있다. 앞서 요인 분석에서도 Mn 및 As는 석영 희석을 나타내는 요인 1 뿐만 아니라 조립질 모래 입자를 나타내는 요인3에서 양의 적재 값을 보였다.

위와 같은 입도와 관련된성으로부터 미량 금속의 농축을 평가할 수 있으며 여러 연구들에서 활용되고 있다. <16  $\mu\text{m}$  함량이 약 11%인 정점 31번 퇴적물은 유사한 <16  $\mu\text{m}$  함량을 가지는 정점 27, 29 퇴적물에 비하여 Cr, Co, Ni, Sn은 1.2배, Zn, Cd는 1.4배, Cu는 1.7배 만큼 농도가 높은 반면에 Mn, V, As는 오차 범위( $\pm 10\%$ ) 내에서 유사하였다(Fig. 5). 반면에 비표면적은 정점 31의 퇴적물이 27과 29 퇴적물에 비하여 0.77배로 오히려 더 작은 값을 보였다. 요인 분석 및 Fig. 5에서 알 수 있듯이 위의 원소들은 세립물 질에 농축되는 원소들이다. 세립물질(예, <16  $\mu\text{m}$ )의 함량이 유사함에도 불구하고 금속 농도가 높은 것으로 미루어 볼 때 정점 31에서 몇몇 금속이 농축되어 있다고 판단할 수 있다. 이것은 실제 오염에 의한 결과이거나 또는 입자 크기에 따라 금속의 함유량이 서로 다를 경우 발생할 수 있다. 실제로 기존 연구에서 금속의 농축이 조립질 실트 크기에 분포하는 중광물에 의해 이루어 질 수 있음이 보고되었다(최 등, 1996). 한편, 정점 31의 경우 정점 27 및 29와 비교하였을 때 세립물질(예, <16  $\mu\text{m}$ )의 함량은 유사하나 6 $\phi$  크기의 입자가 상대적으로 더 많은데(14% 대 8.5%) 이 부분에 함유된 금속이 많다면 위와 같은 결과가 나타날 수 있다. 이 부분에 대한 판단은 보존성 원소를 이용하여 입도 보정 후 배경 농도와 비교하거나 용출 금속과 입도와 상관성을 통해 판단할 수 있을 것이다.

미량 금속의 농축을 정량적으로 판단하는 방법 중 농축 인자(Enrichment factor)는 미량 금속과 입도에 대한 관련성이 유사한 보존성 원소(conservative element)를 이용하여 입도에 의한 효과를 보정하는 동시에 금속 원소의 농축 정도를 평가하는 방법으로 여러 연구에서 사용되었고(e.g. 현 등, 2003; 황 등, 2006; Aloupi and Angelidis, 2001), 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\text{Enrichment factor} = (\text{Metal}/E_{\text{conser.}})_{\text{sample}} / (\text{Metal}/E_{\text{conser.}})_{\text{reference}}$$

(Metal: 금속 농도,  $E_{\text{conser.}}$ : 보존성 원소의 농도, sample: 퇴적물 시료, reference: 기준 시료)

농축 인자를 계산하기 위한 보존성 원소로는 Al, Mg, Fe, Ti, Sc, Li, Cs 등이 사용되었다(e.g. Loring, 1990; Roussiez *et al.*, 2005; Schropp *et al.*, 1990; 임 등, 2007). 이 보존성 원소들은 오염에 의한 영향이 없고, 퇴적물 이동에 따른 변화가 거의 없으며 세립물질에 높은 농도로 존재하고, 오염되지 않은 배경 상태에서 평가하고자 하는 금속과 일정한 비율을 가지는 금속이다(Loring, 1990). 천수만 퇴적물에서 입도 변수인 <16  $\mu\text{m}$  함량과 보존성 금속 사이의 상관관계와 <16  $\mu\text{m}$  함량 0%에서의 금속 농도는 Al ( $R^2=0.67$ , 5.2%), Mg( $R^2=0.85$ , 0.73%), Fe( $R^2=0.81$ , 2.35%), Ti( $R^2=0.47$ , 0.38%), Li( $R^2=0.96$ , 18.4 ppm), Sc( $R^2=0.79$ , 5.55 ppm), Cs ( $R^2=0.94$ , 2.89 ppm)이었다. 보존성 원소들 중 결정계수가 크고 회귀식의 y축 절편의 농도와 최대 농도(전체 시료들 중 가장 큰 농도) 사이의 비율이 가장 작은 금속은 Li와 Cs였다. 한편, 농축 인

자를 이용하여 금속 농도의 농축 정도를 평가하기 위해서는 기준 시료 선정이 매우 중요한데, 최근에 국토해양부(2010)는 Cs를 입도 보존성 원소로 하여 중금속들과의 관계식을 통해 황해 연안 퇴적물에서의 Co, Cr, Ni, Cu, Zn의 배경 값(background value)을 제시하였다. 따라서 본 연구에서도 보존성 원소로 Cs를 선택하였고, Co, Cr, Ni, Cu, Zn의 기준 값은 국토해양부(2010)가 제안한 황해 연안의 배경 농도식에 천수만 퇴적물의 Cs 평균 농도를 적용하여 얻었고, Mn, V, As, Cd, Sn의 기준 값은 중국 황토(Loess)의 값을 이용하였다(Kang *et al.*, 2011).

미량 금속(Mn, V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn)에 대하여 계산한 농축 인자를 <16  $\mu\text{m}$  함량에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. 여기서 모든 금속들이 <16  $\mu\text{m}$  함량 10% 이하의 시료에서 금속 농도와 입도 변수 사이의 관련성이 10% 이상과 다르기 때문에(Fig. 5), 그리고 금속은 주로 세립물 질에 농축되므로 <16  $\mu\text{m}$  함량 10% 이하의 시료는 제외하였다. 일반적으로 농축 인자의 값이 1 (또는 1.5)을 넘으면 자연 상태에 비하여 농축되어 있는 것으로 판단하는데 V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn의 농축 인자는 전 정점에 걸쳐 1과 유사하였고, As 및 Cd는 전체적으로 1보다 작았으며 Mn과 Sn은 절반 이상의 시료에서 1보다 크고 2보다 작은 값을 나타냈다(Fig. 6). 한편, 입도 변수에 대하여 상대적으로 미량 금속의 농도가 높았던(Cr, Co, Ni, Sn, Zn, Cd, Cu, Fig. 5) 정점 31의 경우 농축 인자로 보았을 때는 농축에 대한 효과가 나타나지 않았다. 이것은 정점 31에서의 보존성 원소의 농도도 미량 금속과 함께 높은 농도로 존재함을 뜻하고 실제로 정점 31의 Cs의 농도는 4.4 ppm으로 정점 27(3.1 ppm), 29(3.4 ppm)에 보다 높게 나타났다. 유사한 <16  $\mu\text{m}$  함량에 대해 Cs의 농도가 상대적으로 높은 것은 위에서 언급한 것처럼 Cs가 6 $\phi$ (16-31.5  $\mu\text{m}$ ) 부분에 함유되어 있기 때문인 것으로 판단된다.

금속 원소는 퇴적물에서 다양한 화학적 형태로 존재하는데 이들 존재형태 중에 퇴적환경 변화에 반응하여 그 거동이 쉽게 달라질 수 있는 부분을 통칭하여 환경에 유동적인 부분(labile fraction)이라 한다. 단일 시약 용출법은 비광물격자 부분의 금속만을 얻는 방법으로 인위적인 금속 오염을 판단하는데 유용하다(Chester and Voutsinou, 1981). 비광물격자 부분의 금속은 보통 유기물, 산화물 등과 결합된 금속으로 퇴적물의 표면에 분포하기 때문에 비표면적의 크기에 따라 큰 영향을 받을 것이다. 하지만 표면에 흡착된 정도가 인위적인 오염에 의한 것인지 파악하기는 어려우므로 비광물격자 부분의 금속을 비표면적을 잘 나타내는 입도 변수인 <16  $\mu\text{m}$  함량과 비교하여 미량 금속의 농축을 평가하고자 하였다(Fig. 7). 용출 부분의 미량 금속은 Mn과 As를 제외하면 <16  $\mu\text{m}$  함량과 매우 양호한 직선의 상관관계를 가졌다( $R^2>0.78$ , Fig. 7). Mn과 As는 총 금속과 마찬가지로 <16  $\mu\text{m}$  함량 10% 이하와 이상에서 입도 변수와 상이한 관련성을 보였다. 총 금속과 마찬가지로 같은 퇴적물 입자 크기에 대하여 상대적으로 높은 미량 금속 농도를 가지는 정점이 그 미량 금속에 대해서 농축되었다고 가정하면, Ni가 정점 1에서 농도가 6.10 ppm으로 회귀직선식이 나타내는 농도(약 4 ppm)에 비하여 약 1.5배 높았다. 약 2 ppm의 차이는 총 농도의 10% 이하이고, 다른 미량 금속에서는 이러한 차이가 나타나지 않는 것으로 보아 이것은 농축보다는 실험에 의해 만들어진 오류(artifact)로 판단된다(Fig. 5a, 7a). 용출 금



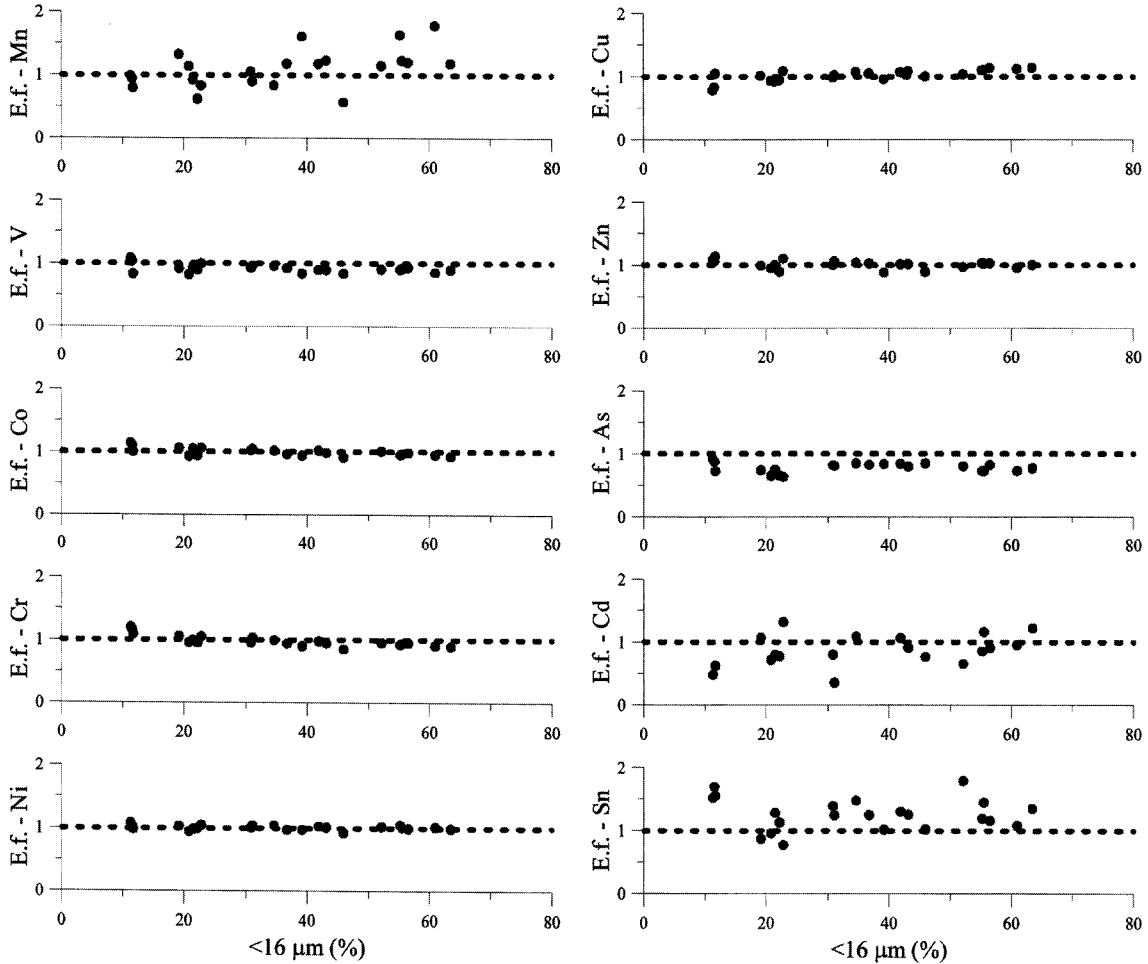


Fig. 6. Plots of mean grain size vs. soil enrichment factors in Chunsu Bay sediments.

속에서 정점 31의 Cr, Co, Ni, Sn, Zn, Cu는 입도 변수와의 관련성이 좋았으며 총 금속에서 나타났던 오염 또는 농축으로 의심되는 현상이 나타나지 않았다. 농축 인자 및 용출 부분의 금속 농도의 입도와의 관련성을 통해 총 금속에서 정점 31의 미량 금속이 높았던 것은 오염 때문이 아니라 입도 보존성 원소와 함께 금속을 상대적으로 많이 포함하는 6φ(16-31.5 μm) 부분의 입자가 다른 시료보다 많기 때문으로 판단된다.

총 금속 농도를 통한 요인 분석 결과와 총 금속 및 용출 금속 농도의 입도 변수와의 관련성을 통해 살펴보면 Mn과 As는 서로 유사함을 보여주었다(Table 5, Fig. 5, Fig. 7). 즉, 석영 희석 효과 및 조립질의 영향을 함께 받는 것으로 다른 금속들과 다르게 조립질에서도 높은 농도로 존재하면서 세립질에서는 대체로 입도가 증가함에 따라 증가하는 모습을 보인다. Mn과 As를 직접 비교하기 위하여 용출 부분과 잔류 부분에서의 Mn 및 As를 Cs와의 비율을 통해 나타냈고 <16 μm 함량 10% 이하의 시료들을 별도로 표시하였다(Fig. 8a). 여기서 Cs으로 비율을 계산하여 비교한 것은 세립화에 따른 농도 증가 부분을 최소화하여 비교가 용이하도록 하기 위함이다. 용출 부분에서 As/Cs 비율은 전반적으로 Mn/Cs과 관련성을 찾기 어렵지만 <16 μm 함량 10% 이하 시료의 경우에는 양호한 직선성을 보여주었다(Fig. 8a). 또, 잔류 부분에서 As/Cs는 Mn/Cs에 대하여 전반적으로 매우 좁은 범위의 값을 가

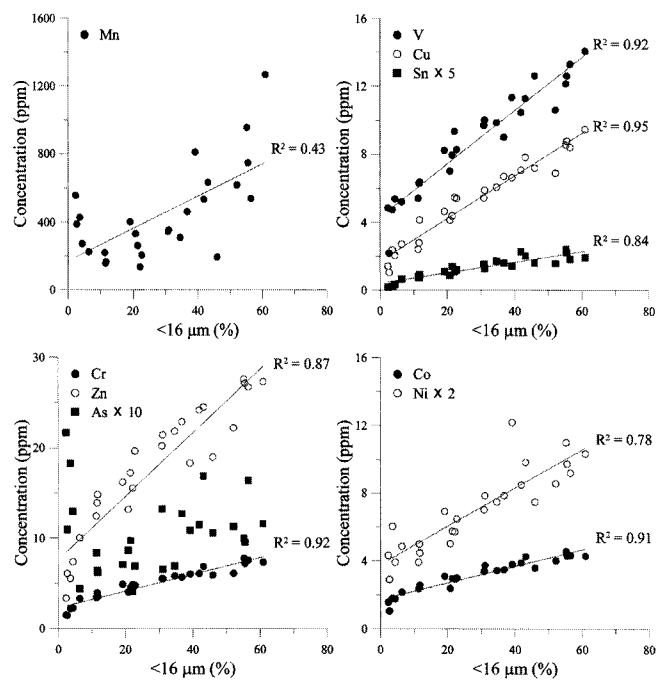


Fig. 7. Relationships between trace metals in the leached fraction and <16 μm content.

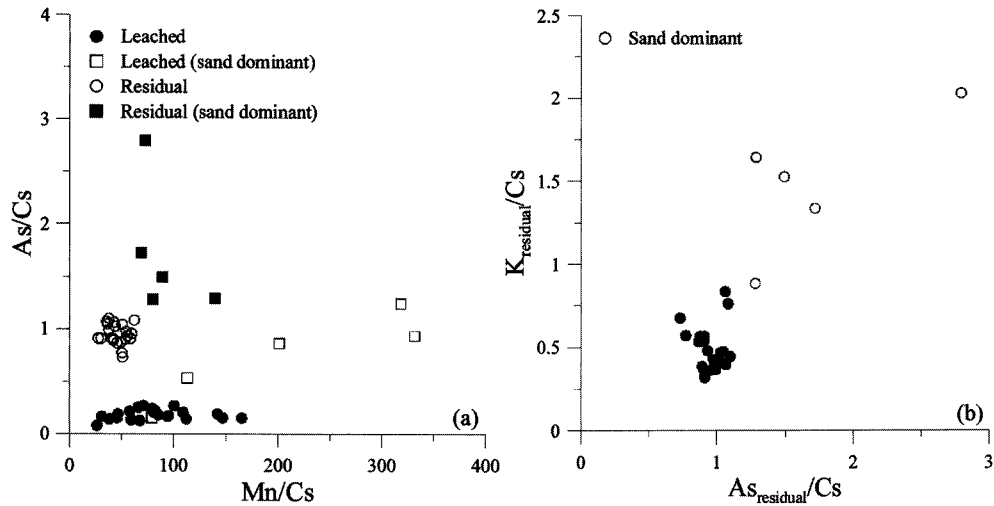


Fig. 8. Scatter plot of (Mn/Cs) and (As/Cs) ratios (a), and (As/Cs) and (K/Cs) ratios in the residual fraction (b).

졌고 <math>16 \mu\text{m}</math> 함량 10% 이하의 시료들은 뚜렷한 경향을 찾기 어려웠다. 한편, 잔류 부분의 As는 오히려 K/Cs과 양호한 직선 관계를 보여주어(Fig. 8b), <math>16 \mu\text{m}</math> 함량 10% 이하의 시료들에 포함된 As 중 용출부분은 주로 Mn 화합물과 결합되어 있고 잔류 부분은 K와 관련된 광물과 관계성이 있다고 판단된다. 또, 세립질 퇴적물에서 As는 <math>16 \mu\text{m}</math> 함량 증가에 따라 증가하여 점토 광물이나 산화물에 의해 지배 받는 것으로 판단된다(Fig. 5). 따라서, As의 경우 굵은 모래 퇴적물에서 세립질 퇴적물과 유사한 농도 수준으로 존재하고(모래 퇴적물 최대 7.1 ppm, 세립질 퇴적물 최대 8.6 ppm, Fig. 5), 이 농도의 대부분이 잔류부분 즉, 환경에서 비유동적인 광물 격자(K 광물)와 관련이 있기 때문에 (Table 3, Fig. 8b), 퇴적물에서 As의 농축을 평가하기 위해서는 주의를 요한다. 이와 유사한 경우가 황해 퇴적물에 관한 연구에서 보고되었는데 굵은 모래 퇴적물에서 K 장석 광물과 결합되어 있는 Pb이다(Kim *et al.*, 2000; Choi *et al.*, 2007). 그런데 Pb와 달리 As는 굵은 모래 부분에서 Mn 산화물과 결합되어 있기에 (1 M HCl 용출 부분, Pb는 1 M HCl 용출 부분이 주로 Fe 산화물과 결합되어 있고 굵은 모래 부분에서 최소 농도를 나타냄; Kim *et al.*, 2000), 퇴적물 중 As의 농축 정도 평가 시 용출 실험에 의해서도 문제를 발생시킬 수 있으므로 굵은 모래 부분을 분리한 시료에 대해 혹은 <math>16 \mu\text{m}</math> 함량 10% 이상인 시료에 대해서만 평가가 적용되어야 한다.

## 결론

천수만 퇴적물에서 미량금속의 지화학적 특성 및 농축 정도를 알아보기 위하여 27개 퇴적물의 주성분 및 부성분과 미량금속을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 표층 퇴적물의 평균입도는 4.5 $\phi$ 로 사질, 니질이 고루 분포하였으며 대체로 천수만의 입구 지역이 조립하였고, 안쪽 지역이 세립하였다. 퇴적물 입자의 비표면적은 3.6~22.8 m<sup>2</sup>/g, 유기탄소 함량은 0.2~1.2%로 그 지역적 분포는 세립질의 분포와 유사하였다. 천수만 퇴적물의 비표면적은 평균 입도와 두 가지 직선의 관계를 가졌으며 평균 입도는 모래질, 비표면적은 상대적으로 작은 입자(예, <math>16 \mu\text{m}</math> 함량)에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

(2) 주성분 및 미량 금속은 총 금속(Total metal) 및 용출 부분(1 M HCl leached fraction)의 두 가지 존재형태별 분석을 하였는데 요인 분석(factor analysis)의 결과로 보았을 때 미량 금속 중 V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn의 조절 요인은 입도 효과가 가장 큰 요인이었고 Mn 및 As는 입도 효과와 굵은 모래 크기의 광물(예를 들면 정장석)이 유사한 중요도를 보였다.

(3) 입도 변수(<math>16 \mu\text{m}</math> 함량)와의 관계성으로부터 정점 31이 미량 금속에 대해 농축되어 있는 것으로 나타났으나, 농축 인자 및 입도 구간 별 미량 금속 함량 차이, 1 M HCl 용출 부분의 농도로 볼 때 실제로 농축이 아닌 것으로 판명되었다.

(4) 농축 인자 및 용출 실험 결과 천수만 퇴적물에서 10개 미량 금속 모두 농축을 찾아보기 어려웠으며 퇴적물의 지화학적 특성에 의해 미량금속의 분포가 잘 설명되었다. 특히 As는 굵은 모래 부분에서도 세립질 퇴적물에서의 농도와 유사한 수준으로 존재하였고 Mn 산화물(용출 부분) 및 K 광물(잔류 부분)과 결합됨을 알 수 있었다. 따라서 As의 농축 평가 시에는 굵은 모래를 제거하거나 <math>16 \mu\text{m}</math> 함량 10% 이상의 시료에 대해서만 이루어져야 한다고 판단된다.

## 사사

본 연구는 국토해양부 해양한국발전프로그램(KSGP) 중 2009년 청씨그랜트사업의 지원으로 이루어졌으며, 저자들은 본 논문의 심사를 맡아주신 한국해양연구원 정희수 박사님, 임동일 박사님과 주관편집위원께 깊은 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 국립수산과학원, 2009. 한국 연안의 빈산소 수괴. 185p.  
 국토해양부, 2010. 한국형 퇴적물 해양환경기준 설정 연구. 128p.  
 김동선, 임동일, 전수경, 정희수, 2005. 한국 서해 천수만의 화학적 수질특성과 부영양화. *Ocean and Polar Research*, 27(1), 45-58.  
 소재귀, 정경태, 채장원, 1998. 천수만 방조제 건설로 인한 조석 현상 변화. *한국해안해양공학회*, 10(4), 151-164.

- 우한준, 최재용, 유주형, 최송화, 김성렬, 2005. 천수만 황도 갯벌의 퇴적환경. 한국습지학회지, 7(2), 53-67.
- 윤석대, 고영구, 류상욱, 1999. 함평만 표층퇴적물과 금속원소들의 분포 특성. 한국환경과학회지, 8(6), 677-684.
- 이미경, 배우근, 엄인권, 정희수, 2004. 영일만 해역 표층퇴적물의 금속 분포 특성. 대한환경과학회지, 26(5), 543-551.
- 이종현, 이정석, 김범수, 이창복, 고철환, 1998. 경기만 퇴적물의 중금속 분포 특성. 한국해양학회지 바다, 3(3), 103-111.
- 이태원, 1996. 천수만 어류의 종조성 변화 1. 저어류. 한국수산과학회지, 29, 71-83.
- 임동일, 최진용, 정희수, 최현우, 김영옥, 2007. 한국 연안 퇴적물 내 중금속 원소의 자연적 배경농도 연구. Ocean and Polar Research, 29(4), 379-389.
- 조영길, 2007. 만경강 퇴적물의 중금속 함량 및 분포. 한국환경과학회지, 16(5), 657-664.
- 최만식, 이석훈, 이창복, 조영길, 1996. 금강 퇴적물 중 미량금속의 분포 특성. The Korean Journal of Quaternary Research, 10(1), 27-52.
- 한국해양연구소, 1992. 연안역 개발에 따른 해양생태계 변화 연구. 93p.
- 현상민, 이태희, 최진성, 최동림, 우한준, 2003. 광양만 및 여수해만 표층퇴적물의 지화학적 특성과 중금속 오염. 바다, 8(4), 380-391
- 황동운, 진현국, 김성수, 김정대, 박중수, 김성길, 2006. 마산항 표층 퇴적물의 유기물 및 금속원소의 분포. J. Kor. Fish. Soc., 39(2), 106-117.
- Aloupi, M., M. O. Angelidis, 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. Environmental Pollution, 113, 211-219.
- Calvert, S. E., 1976. The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. In: Riley, J. P., R. Chester (Eds.), Chemical Oceanography, Vol. 6. Academic Press, New York (London), 187-280.
- Chester, R., F. G. Voutsinou, 1981. The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediment. Marine Pollution Bulletin, 12, 84-91.
- Cho, Y.-G., C.-B. Lee, M.-S. Choi, 1999. Geochemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea. Marine Geology, 159, 111-129.
- Choi, M. S., H. I. Lee, S. Y. Yang, C. B. Lee, H. J. Cha, 2007. Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios. Marine Chemistry, 107, 255-274.
- Fukue, M., M. Yanai, Y. Sato, T. Fujikawa, Y. Furukawa, S. Tani, 2006. Background values of evaluation of heavy metal contamination in sediments. Journal of Hazardous Materials, 136, 111-119.
- Hedges, J. I., R. G. Keil, 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. Marine Chemistry, 49, 81-115.
- Horowitz, A. J., K. A. Elrick, 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry. Applied Geochemistry, 2, 437-451.
- Horowitz, A. J., 1991. A primer on sediment-trace element chemistry, 2<sup>nd</sup> edition. CRC Press, 144p.
- Kang J. W., M. S. Choi, H. I. Yi, Y. H. Song, D. Y. Lee, J. H. Cho, 2011. A five-year observation of atmospheric metals on Ulleung Island in the East/Japan Sea: Temporal variability and source identification. Atmospheric Environment, 45, 4252-4262.
- Kim, K. T., H. S. Shin, C. R. Lim, Y. G. Cho, G. H. Hong, S. H. Kim, D. B. Yang, M. S. Choi, 2000. Geochemistry of Pb in surface sediments of the Yellow Sea: Contents and speciation. J. Kor. Oceanol. Soc. 35(4), 178-191.
- Libes, S. M., 2009. Introduction to marine biogeochemistry, 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press, 928p.
- Loring, D. H., 1990. Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. Marine Chemistry, 29, 155-168.
- Roussiez, V., W. Ludwig, J.-L. Probst, A. Monaco, 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on <sup>133</sup>Cs normalization and lead isotope measurements. Environmental Pollution, 138, 167-177.
- Schropp, S. J., F. G. Lewis, H. L. Windom, J. D. Ryan, 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using Aluminum as a reference element. Estuaries, 13(3), 227-235.
- Szefer, P., G. P. Glasby, J. Pempkowiak, R. Kaliszan, 1995. Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. Chemical Geology, 120, 111-126.
- Wenning, R., G. E. Batley, C. G. Ingersoll, D. W. Moore, 2005. Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments. Setac Press, 810p.

2011년 8월 29일 원고접수

2011년 10월 20일 수정본 채택

담당편집위원: 김동선