

남해안 패류양식해역(여자만과 강진만)의 퇴적물내 미량금속 분포특성 및 오염도 평가

최민규 · 이인석 · 김형철 · 황동운*

국립수산과학원 기반연구부 어장환경과

Distribution and Contamination Status of Trace Metals in Surface Sediments of Shellfish Farming Areas in Yeoja and Gangjin Bays, Korea

Minkyu Choi, In-Seok Lee, Hyung-Chul Kim and Dong-Woon Hwang*

Marine Environment Research Division, National Fisheries Research and Development Institute, Busan 46083, Korea

The concentrations of trace metals (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, and Zn) were determined in 49 surface sediment samples collected in Yeoja and Gangjin Bays on the south coast of Korea, which contain many shellfish farms, in order to assess the contamination level and to understand the spatial distribution of trace metals. The average metal concentrations in the surface sediments of both bays decreased in the order Fe > Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > As > Cd > Hg. There were no differences in metal concentrations between shellfish farms and reference sites. The metal concentrations were significantly higher in Gangjin Bay than in Yeoja Bay. Notably, the Cu, Cd, and Hg concentrations were nearly twice as high in Gangjin Bay as in Yeoja Bay. A multivariate analysis showed a strong correlation among Fe, Mn, Zn, Pb, and Cr in the sediments of both bays, implying that the metal concentrations in the sediments in the study area were mainly dependent on natural processes, such as crustal components and diagenesis. Based on the geoaccumulation index and marine sediment quality guidelines (SQGs), the surface sediments in Yeoja and Gangjin Bays are not polluted by trace metals.

Key words: Sediment, Trace metals, Contamination, Yeoja Bay, Gangjin Bay

서론

해양환경에서 미량금속으로 인한 오염은 전세계 주요 환경문제 중에 하나로 인식되고 있다. 해양에서 미량금속은 인위적인 발생원(예, 화석연료의 연소, 폐기물 소각장, 채광과 가공, 산업 폐수 및 가정하수, 제련, 전기·전자폐기물 재활용 등)을 통해 하구와 연안으로 유입되어 해수, 퇴적물에서 잔류하거나 해양생물에 축적된다(Cantillo, 1998, Kimbrough et al., 2008). 또한 일부 육상의 광산지역으로부터의 유출수(run-off), 심해 중앙해령의 분화구, 저층의 용승류 등에 의한 자연적인 과정을 통해서도 해양 환경 내 미량금속의 농도를 증가시키는 것으로 알려져 있다(OSPAR, 2008).

미량금속은 잘 분해되지 않기 때문에 생태계 먹이사슬을 통해 상위 영양단계의 생물에 고농도로 축적된다. 따라서 수산생

물 중 미량금속은 해수보다 수십-수백배까지도 높은 농도로 축적되어 있다(Casas et al., 2008). 일반적으로 미량금속 중 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 망간(Mn)은 생물의 체내 구조적 기능적 역할 때문에 생물 필수금속(essential trace metals)으로 분류되지만 고농도에 노출될 경우 금속이 가지는 독성작용 때문에 생물에 유해한 영향을 미치는 이중성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 수은(Hg), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 비소(As)는 독성금속으로서 미량이라도 장기간 노출될 경우 해롭기 때문에 유해한 미량금속(toxic trace metals)으로 분류된다(Cantillo, 1998). 이러한 해양생물의 체내 미량금속의 흡수 및 축적은 해양 생태계뿐만 아니라 수산생물을 섭취하는 국민들에게 장기간 동안 잠재적인 영향을 주면서 건강을 위협할 수 있다. 따라서 수산생물이 서식하는 환경에서 미량금속을 모니터링하는 것은 식품으로서 수산물의 안전성을 확보하는데 매우 중요

<http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2015.0789>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 48(5) 789-797, October 2015

Received 24 April 2015; Revised 17 August 2015; Accepted 17 September 2015

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 720. 2542 Fax: +82. 51. 720. 2515

E-mail address: dwhwang@korea.kr

하다(Dalman et al., 2006; Dean et al., 2007). 일반적으로 퇴적물 내 미량금속은 연안해역의 생지화학적 환경변화를 잘 반영하고, 오염의 역사를 장기간 보존하는 특성을 가지고 있어서 그 해역의 오염현황을 파악할 수 있는 좋은 지표로 사용될 수 있다(Choi et al., 1999; Lee et al., 2004). 따라서, 퇴적층에 서식하는 새꼬막, 피조개, 바지락 등과 같은 패류의 경우, 서식지인 퇴적물의 미량금속에 대한 모니터링이 매우 중요하다.

지금까지 국내 퇴적물에서 미량금속에 대한 연구들은 항만과 특별관리해역(Kim et al., 2005; Hwang et al., 2006; Hyun et al., 2007), 하구역(Hwang et al., 2013b), 조간대(Cho et al., 2001; Hwang et al., 2014a) 등을 중심으로 많은 연구결과가 보고되고 있다. 반면, 바지락, 고막류 등 살포식 패류양식이 활발한 어장해역에서 퇴적물 중 미량금속에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다. 따라서, 이 연구에서는 패류양식어장 주변 퇴적물 중 미량금속의 분포 및 오염현황을 파악하기 위하여 여자만과 강진만을 연구해역으로 선정하여 퇴적물 중 미량금속(As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn)을 분석하였다. 여자만과 강진만은 우리나라의 대표적인 살포식 패류양식해역으로 수산학적으로 매우 중요한 곳이다.

재료 및 방법

연구해역

전라남도의 남동부에 위치한 여자만은 고흥반도와 여수반도로 둘러싸여 있는 반폐쇄적인 내만으로 평균수심은 약 5.4 m, 남북길이는 30 km, 동서길이는 22 km에 달한다(Fig. 1). 여자만은 남해안의 다른 만들에 비해 규모는 매우 크지만, 만 남쪽에 위치한 좁은 수로를 통해 외해수와의 교환이 이루어져 해수 순환이 매우 제한적이다. 여자만에 허가된 양식면허는 465건, 7,056 ha이며, 주요 생산품종은 피조개, 고막과 새고막이고, 고막류의 면허는 351건, 4,712 ha로 전체 양식면허의 67%를 차지한다(Lee, 2012).

경상남도 남서부에 위치한 강진만은 남해군, 사천시, 하동군에 의해 둘러싸여 있는 반폐쇄적인 내만으로 평균수심은 약 3.6 m, 남북길이 약 18 km, 동서길이 약 15 km에 달한다(Fig. 1). 강진만에는 총 168건에 1,028 ha의 어업권이 허가되어 있고, 양식 어업은 피조개 양식(109건, 623 ha)이 가장 많고, 바지락(27건, 202 ha), 굴(25건, 147 ha), 새꼬막(7건, 55 ha)순이었다. 특히, 강진만 해면 중 5,290 ha는 수출용 패류생산해역(7호 해역)으로 지정되어 관리되고 있는 실정이다(Park et al., 2010).

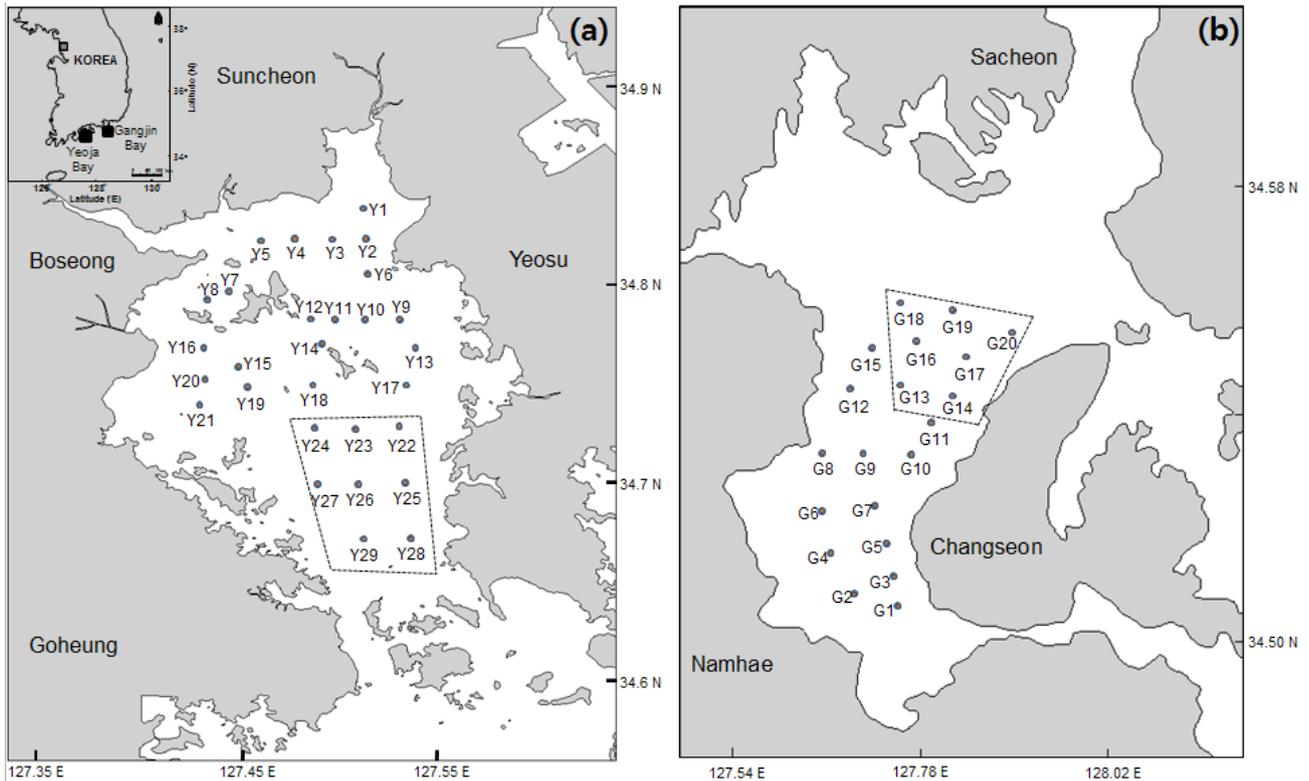


Fig. 1. Sampling locations of sediments from (a) Yeolja and (b) Gangjin Bays, Korea. The rectangles indicate reference sites without farming activities.

시료채취

2012년 9월에 여자만 29개 정점(Y1-Y29), 강진만 20개 정점(G1-G20)에서 퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 1). 퇴적물은 채니기(van Veen grab sampler)를 이용하여 표층(<4 cm)을 채취한 후 미리 산세척한 polyethylene병에 넣어 연구선내 냉동고에 보관하였다. 이후 실험실로 옮겨 -80°C에서 동결건조한 후 플라스틱 재질의 채(<63 μm)로 채질하여 통과된 퇴적물만을 사용하였다.

분석방법

퇴적물 중 미량금속은 Hwang et al. (2010)이 사용한 완전분해법으로 분석하였다. 동결건조된 퇴적물 약 1 g을 테프론 비커에 넣고 혼합산(HNO₃:HF:HClO₄)을 이용하여 digestion하였으며, 이후 산을 완전히 휘발시키고 2% 질산(HNO₃)을 사용하여 100 mL로 정용한 다음 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin Elmer, ELAN DRC-e)로 측정하였다. 수은은 동결건조된 퇴적물을 전혀리없이 직접 자동수은분석기(Milestone, DMA 80)를 이용하여 측정하였다. 분석자료의 신뢰성을 확보하기 위하여 인증표준물질(certified reference material)로서 Hg을 제외한 미량금속은 PACS-2 (marine sediment, NRCC)를, Hg은 MESS-3 (marine sediment, NRCC)를 시료와 같은 방법으로 2-3개씩 분석하였으며, 이때 각 미량금속의 평균 회수율은 Cd 89%, Hg 96%, Fe 92%, Mn 87%, Zn 92%, Cr 87%, Cu 88%, As 98%였다. 본 연구에서 미량금속의 농도는 퇴적물의 건중량(dry weight)을 기준으로 한다.

통계분석

여자만과 강진만 미량금속의 정규분포 검정은 Kolmogorov-Smirnov와 Shapiro-Wilk test를 이용하여 추정하였고, 미량금속에 대한 농도값의 차이는 Mann-Whitney U test를 이용하여 추정하였다. 미량금속간의 상관분석(Pearson correlation analysis)과 주성분분석(Principal component analysis; PCA)은 윈도우용 SPSS software (SPSS 2000)를 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

미량금속의 농도분포

여자만과 강진만 퇴적물 중 미량금속 농도(평균, 표준편차, 중위수, 농도범위)를 Table 1에 나타내었다. 여자만의 경우, 퇴적물 중 미량금속의 평균농도는 Fe (3.51%) > Mn (893 mg/kg) > Zn (137 mg/kg) > Cr (81.0 mg/kg) > Pb (29.2 mg/kg) > Cu (17.2 mg/kg) > As (7.38 mg/kg) > Cd (0.047 mg/kg) > Hg (0.016 mg/kg) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 강진만 또한, Fe (4.01%) > Mn (1,019 mg/kg) > Zn (157 mg/kg) > Cr (81.9 mg/kg) > Pb (33.2 mg/kg) > Cu (26.8 mg/kg) > As (10.5 mg/kg) > Cd (0.119 mg/kg) > Hg (0.031 mg/kg) 순으로 퇴적물 중

높은 미량금속 농도를 나타내어 여자만 퇴적물과 같은 잔류패턴을 보였다. 이와 같은 퇴적물 중 미량금속 잔류패턴은 이전에 서해안의 목포-해남 연안(Hwang et al., 2013a), 금강하구역(Hwang et al., 2013b), 태안반도 갯벌(Hwang et al., 2014b)에

Table 1. Summary of trace metal concentrations in the sediment from Yeoja and Gangjin Bays, Korea

Metals	Concentration (mg/kg)	Yeoja Bay (n=29)	Gangjin Bay (n=20)
Fe (%)	Mean±SD	3.51±0.70	4.01±0.29
	Median	3.53	3.98
	Range	2.36-5.29	3.45-4.94
Mn	Mean±SD	893±215	1019±186
	Median	842	983
	Range	531-1442	823-1721
Zn	Mean±SD	137±29	157±14
	Median	136	162
	Range	86.1-203	126-170
Cr	Mean±SD	81.0±16.4	81.9±7.3
	Median	80.4	83.0
	Range	53.2-124	68.7-91.4
Pb	Mean±SD	29.2±4.4	33.2±2.7
	Median	29.7	34.2
	Range	20.3-38.6	28.8-40.0
Cu	Mean±SD	17.2±3.9	26.8±2.6
	Median	17.8	28.1
	Range	10.1-25.5	20.8-29.9
As	Mean±SD	7.38±1.73	10.5±0.6
	Median	7.57	10.4
	Range	4.33-12.6	9.60-11.6
Cd	Mean±SD	0.047±0.020	0.119±0.031
	Median	0.048	0.112
	Range	0.017-0.103	0.076-0.197
Hg	Mean±SD	0.016±0.004	0.031±0.004
	Median	0.016	0.032
	Range	0.010-0.026	0.022-0.040

SD : standard deviation.

서도 조사된 바 있으며, Fe, Mn을 제외한 미량금속의 잔류패턴은 2000-2010년 국립수산과학원에서 수행한 국가해양환경측정망 퇴적물 미량금속 모니터링 결과 중 한반도 주변의 일반적인 연안 퇴적물에서 발견되는 미량금속 잔류패턴과도 일치하였다(NFRDI, 2013). 반면, 울산항(Hwang et al., 2014a)과 시화호(Kim et al., 2005) 등과 같이 인위적인 발생원에 의해 상대적으로 Cu의 영향을 많이 받는 해역에서의 미량금속 잔류패턴(Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > As > Cd > Hg)과는 달랐다.

강진만 퇴적물 중 미량금속 농도는 Cr을 제외하면, 여자만보다 통계적으로 유의하게 높은 농도를 보였다. 특히, 강진만 퇴적물 중 Cu, Hg, Cd은 여자만보다 약 2배나 높았다. 이러한 결과는 여자만과 강진만 퇴적물에서 유기물분포 조사결과(Choi et al., 2013a)와 잘 일치한다. 일반적으로 연안역에서 퇴적물 중 미량금속의 농도는 주로 퇴적물의 입도와 밀접한 관련이 있으며 세립질 퇴적물일수록 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있다(Cho et al., 2001; Shin et al., 2002; Hwang et al., 2010). 하지만, 여자만과 강진만의 동일한 조사정점에서 조사된 평균입도와 화학적산소요구량(Chemical oxygen demand, COD) 조사결과(Choi et al., 2013a)를 이용하여 미량금속 농도와의 상관성 분석을 실시한 결과, 연구해역 내 미량금속은 평균입도($r=0.026-0.350$, $P=0.014-0.934$) 보다는 유기물 함량특성을 나타내는 COD ($r=0.446-0.871$, $P<0.05$)와 더 높은 상관성을 보였다. 일반적으로 생물기원물질인 유기물은 표면적이 넓어 금속 원소와의 흡착능력이 매우 뛰어난 것으로 알려져 있다(Horowitz, 1991). 따라서, 연구해역인 여자만과 강진만에서 퇴적물 중 미량금속은 평균입도 보다는 유기물 함량의 영향을 크게 받고 있는 것으로 판단된다.

연안 패류양식활동이 퇴적물 내 미량금속 농도에 미치는 영향

을 살펴보기 위하여 여자만과 강진만 내 패류양식장과 주변의 비양식해역의 퇴적물 사이에 미량금속의 농도차이를 살펴보았다. 여자만의 패류양식해역(Y1-Y21)과 비양식해역(Y22-Y29)에서 미량금속 농도를 비교했을 때 두 해역 사이에는 유의한 차이를 보이지 않았고($P>0.05$), 강진만 또한 패류양식해역(G1-G12, G15)과 비양식해역(G13, G14, G16-G20) 사이에 유의한 차이를 보이지 않았다($P>0.05$). 이것은 여자만과 강진만 해역에서 이루어지고 있는 패류양식활동이 퇴적물 내 미량금속 농도 변화에 큰 영향을 주지 않음을 의미한다.

한편, 연구해역의 퇴적물 중 미량금속 농도를 이전에 국내연안에서 보고된 퇴적물 중 미량금속의 평균농도와 비교해 보면 (Table 2), 서해안의 태안 조건대 퇴적물(Hwang et al., 2014b), 목포-해남연안 조건대 퇴적물(Hwang et al., 2013a), 광양만 퇴적물(Hyun et al., 2003)과는 유사하거나 조금 높은 수준이었다. 하지만, 오염우려해역인 시화호(Kim et al., 2005), 마산만(Hwang et al., 2006), 울산만(Hwang et al., 2014a) 퇴적물보다는 약 1/2 이하의 농도로 매우 낮은 수준이었다.

통계분석을 이용한 오염원 해석

연안 퇴적물 중 미량금속의 농도는 지각성분에서 기원하여 퇴적물 입도나 유기물 함량에 의해 조절되기도 하지만, 퇴적물 내 산화환원 환경에 따른 속성작용, 선박 등의 방오도로나 농약과 같은 인위적인 요인 등 여러 가지 요인이 복합적으로 작용하여 조사해역에 따라 그 농도가 달라지는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2005; Hwang et al., 2010; Kim et al., 2012). 미량금속의 공간분포뿐만 아니라 오염원의 특성을 파악하기 위해 통계 분석이 많이 사용되고 있으며, 특히, PCA와 같은 다변량 통계 분석은 퇴적물과 같은 환경매체에서 화학적 조성에 따른 공간

Table 2. The average concentrations of trace metals (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Mn, As, and Hg) in surface sediments in coastal areas of Korea

	Mz (Ø)	Mz (%)	Metals (mg/kg)								Reference
			Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Mn	As	
Yeoja Bay	8.8	3.5	17	29	137	0.05	81	893	7.4	0.016	This study
Gangjin Bay	8.7	4.0	27	33	157	0.12	82	1019	10.5	0.031	This study
Taeam coast	3.1	1.7	4	16	38	0.03	33	301	4.4	0.003	Hwang et al. (2014b)
Mokpo-Haenam coast	6.7	3.5	13	24	74	0.06	58	669	5.8	0.013	Hwang et al. (2013a)
Gamak Bay		-	28	28	114	0.1	78	717	9.8	0.02	Kim et al. (2012)
Shihwa Lake		3.4	207	66	309	0.5	101	399	12.3	0.12	Kim et al. (2005)
Gwangyang Bay		3.3	18	28	86	0.2	51	812	-	-	Hyun et al. (2007)
Masan Bay		4.5	73	74	321	1.4	79	716	10.5	0.14	Hwang et al. (2006)
Ulsan Bay	7.2	3.3	81	35	189	0.3	62	499	16.1	0.11	Hwang et al.(2014a)
Background value (continental shelf)		3.5	25	20	71	0.098	35	600	1.5	0.08	Taylor (1964) Taylor and McLennan (1995)

적 분포를 파악하기 위해 사용되고 있다(Morillo et al., 2004; Buccolieri et al., 2006; Ip et al., 2007; Choi et al., 2013b). 본 연구에서는 상관분석과 PCA를 실시하여 미량금속의 농도분포 특성을 파악하였다.

여자만과 강진만에서 대부분의 미량금속은 서로 통계적으로 유의한 상관성을 보였고, 반면 Cd와 Hg은 Cr과 낮은 상관성을 보였다(Table 3). 이것은 여자만과 강진만에서 Cd와 Hg의 농도분포가 Cr의 농도분포와 크게 다르고, 오염원도 다를 수 있음을 의미한다. Cr은 Fe와 유사한 거동을 보이는 원소로 비슷한 지구화학적 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있고(Stein, 1991), 국내의 연구에서도 Cr은 Fe와 좋은 상관성을 보이고, 인위적인 오염원을 가지는 Cd, Hg, Pb, Cu, Zn 과 낮은 상관성이 보고된 바 있다(Hwang et al., 2006; 2014a). 미량금속 성분간의 상호 의존 구조를 파악하여 공간분포가 유사한 미량금속과 조사정점을 구분하기 위해, 자료를 로그변환 후 PCA를 수행하였다(Fig. 2). PCA 결과, 두 개의 주성분(PC 1과 PC 2)으로 나누어 졌고,

전체분산에 대한 PC 1과 PC 2의 설명률은 88%(PC 1, 71.3%, PC 2, 17.0%)로 두 개의 PC는 주어진 자료를 잘 설명하고 있었다. PC 1은 Cr, Fe, Zn, Pb, Mn으로 구성되었고, PC 2는 Cd, Hg으로 구성되었다. 반면, Cu와 As는 PC 1과 PC 2에 모두 포함되었다(Fig. 2a). Cd와 Hg은 Cr과 가장 뚜렷하게 구분되었고, 이것은 상관성 분석결과와 잘 일치하였다. 이러한 PCA의 결과는 미량금속별 농도분포(Fig. 3)와 잘 일치하였다. PC 1은 주요 지각물질이거나 산화환경하에서의 속성작용(diagenesis)과 관련 있는 성분으로 구성되었고(Youn et al., 1999; Balkis and Cagatay, 2001; Carman et al., 2007), 반면 PC 2는 독성이 높고, 인위적인 발생원(anthropogenic sources)을 갖는 미량금속으로 구성되었다. Cu와 As는 주요 지각성분이면서 Cu는 방오도료에 포함되어 사용되고 As는 농약에 포함되어 사용되는 등 인위적인 발생원도 존재하는 성분으로 구성되었다(Hwang et al., 2010). 여자만과 강진만 퇴적물 내 미량금속의 농도는 지각성분과 속성작용의 특성에 지배적인 영향(PC 1, 71.3%)을 받

Table 3. Pearson correlation coefficient matrix between trace metals of sediments (n=49)

	Fe	Mn	Zn	Cr	Pb	Cu	As	Cd
Mn	0.726*	-						
Zn	0.915*	0.704*	-					
Cr	0.863*	0.665*	0.880*	-				
Pb	0.806*	0.691*	0.884*	0.760*	-			
Cu	0.756*	0.606*	0.810*	0.550*	0.834*	-		
As	0.733*	0.617*	0.717*	0.522*	0.761*	0.869*	-	
Cd	0.446*	0.389*	0.503*	0.157	0.564*	0.806*	0.732*	-
Hg	0.505*	0.426*	0.560*	0.205	0.612*	0.891*	0.734*	0.910*

*Correlation is significant at the 0.01 level (two-tailed).

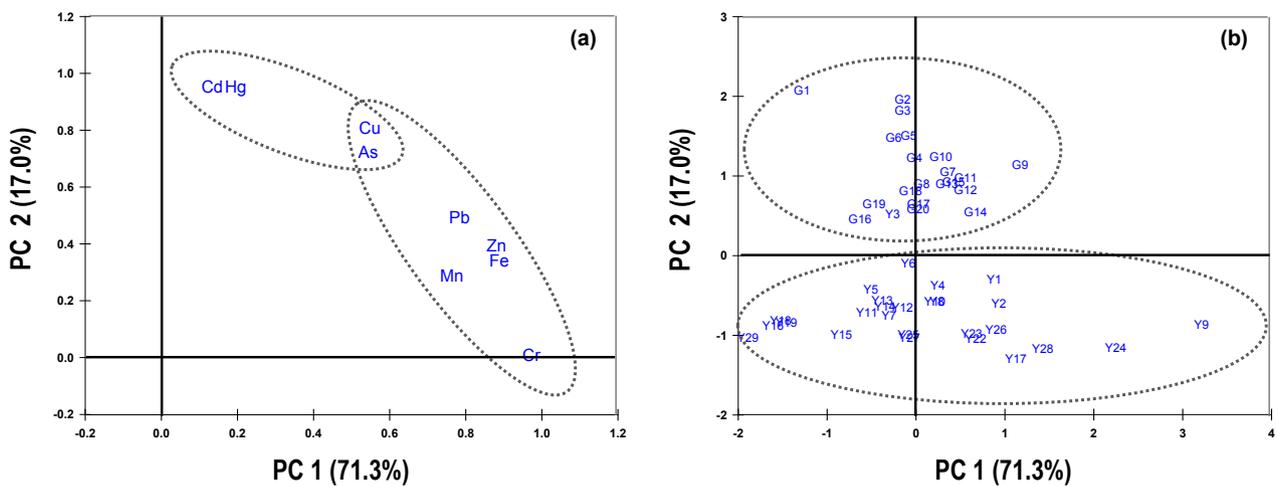


Fig. 2. Principal component analysis plots for (a) loadings and (b) scores according to composition and concentration of trace metals in sediments from Yeoja and Gangjin Bays, Korea.

고, 인위적인 발생원의 특성에 부분적인 영향(PC 2, 17.0%)을 받는 것으로 판단된다.

미량금속의 특성에 고려한 조사점의 공간분포 특성을 Fig. 2b에 나타내었다. 그 결과, 공간분포 특성은 지각성분과 속성작용의 특성(PC 1)에 따라 여자만과 강진만 내 공간분포가 구분되었고, 인위적인 발생원의 영향 정도(PC 2)에 따라 여자만과 강진만이 구분되었다. PC 1의 구성성분인 Cr, Fe, Zn, Pb, Mn의 높은 농도는 여자만 Y9, Y24, Y28, Y17에서 조사되었고, 강진만에서는 G9에서 가장 높게 조사되었다. PC 2의 구성성분인 Cd와 Hg의 높은 농도는 강진만 내측G1, G2, G3에서 조사되었다. 이것은 강진만 내측이 인위적인 오염원에 가장 많이 노출되는 것을 의미한다. 부가적으로, 여자만에서는 Y3에서 Cd와 Hg의 영향이 가장 높게 조사되었고, 조사점 Y3은 여자만에서 생활하수에 의한 영향이 가장 심한 정점으로 보고된 바 있다(Choi et al., 2013b). 따라서 여자만과 강진만에서 미량금속의 공간분포 특성은 지각성분과 속성작용 등 자연적인 특성에 지배적인 영향을 받고 있으며, 반면 인위적인 오염원에 의한 영향은 만 내측 일부정점에 국한되어 있고, 강진만이 여자만에 비해 좀더 받는 것으로 판단된다.

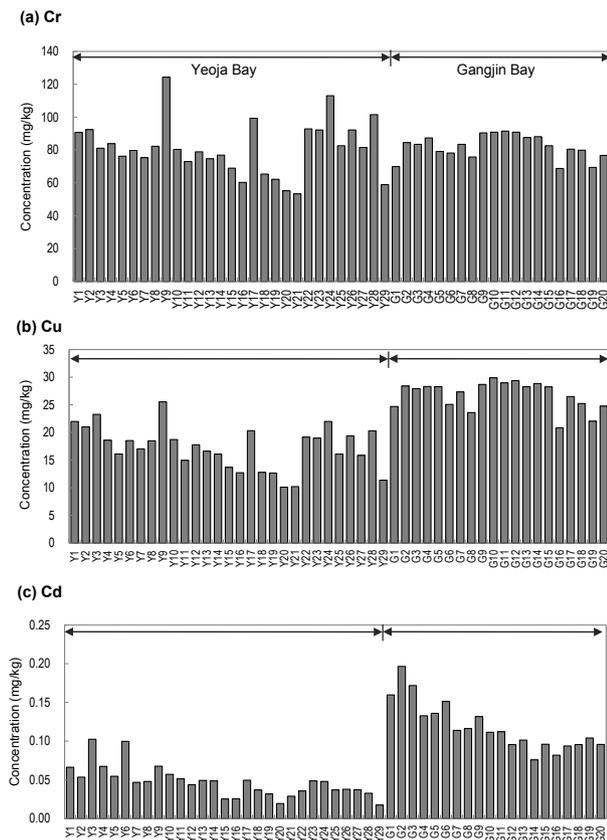


Fig. 3. Spatial distributions of trace metals (Cr, Cu, and Cd) in sediments from Yejoa and Gangjin Bays, Korea.

미량금속의 오염도 평가

여자만과 강진만 퇴적물 내 미량금속 오염현황을 살펴보기 위하여 국내외 연구자들에 의해 퇴적물 오염평가에 널리 이용되고 있는 농집지수(geoaccumulation index, I_{geo})를 적용하였다. 농집지수는 연구해역의 퇴적물 중 미량금속 농도와 오염되지 않은 해역의 퇴적물 중 미량금속의 자연적인 농도를 수치화한 후 그 값에 따라 오염도를 평가하는 방법으로 다음의 식으로 계산한다.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{B_n \times 1.5}$$

여기서 C_n 은 연구지역의 퇴적물 내 미량금속의 농도, B_n 은 오염되지 않은 해역의 퇴적물 내 미량금속의 자연적인 농도로서, 일반적으로 지각 중 미량금속의 평균농도가 널리 이용되고 있다. 이 연구에서는 Taylor (1964)와 Taylor and McLennan (1995)이 보고한 전세계 대륙붕 퇴적물 중 미량금속 평균농도를 이용하여 계산하였다. 계산된 I_{geo} 값은 Müller (1981)가 제시한 class 0 ($I_{geo} \leq 0$; unpolluted), class 1 ($I_{geo} 0-1$; from unpolluted to moderately polluted), class 2 ($I_{geo} 1-2$; moderately polluted), class 3 ($I_{geo} 2-3$; from moderately to strongly polluted), class 4 ($I_{geo} 3-4$; strongly polluted), class 5 ($I_{geo} 4-5$; from strongly to extremely polluted), class 6 ($I_{geo} > 5$, extremely polluted)의 총 7단계(class 0-6)로 오염 상태를 세분화하여 평가하였다.

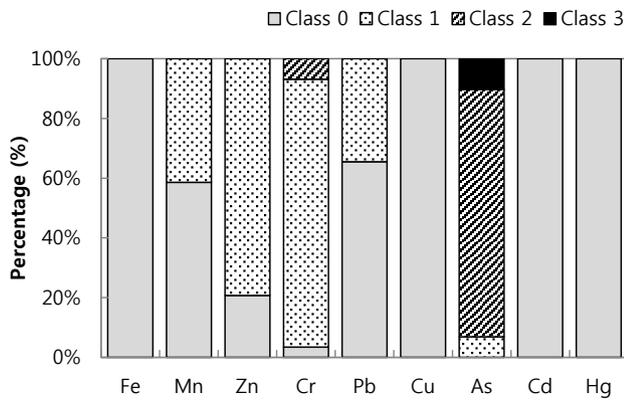
여자만과 강진만내 각 정점별 퇴적물 중 미량금속 농도를 기초로 계산한 농집지수 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여자만의 경우, 모든 정점에서 Class 0인 성분은 Fe, Cu, Cd, Hg 이었고, Class 0과 Class 1이 함께 존재하는 성분은 Mn, Zn, Pb 이었으며, Class 0에서 Class 2는 Cr, Class 1에서 Class 3까지 존재하는 성분은 As이었다. 강진만의 경우, 모든 정점에서 Class 0인 성분은 Fe, Cu, Hg이었고, Class 0과 Class 1에 함께 존재하는 성분은 Mn, Pb, Cd이었고, 모든 정점에서 Class 1인 성분은 Zn, Cr이었고, As는 모든 정점에서 Class 2에 해당하였다. 따라서 여자만과 강진만에서 Fe, Cu, Cd, Hg, Zn은 비오염수준(Class 0-1)이었고, Cr, As는 중간정도 오염수준(Class 1-3)인 것으로 조사되었다. 이러한 결과를 최근 패류 양식장에서 퇴적물 중 I_{geo} 평가결과와 비교해 보면, Hwang et al. (2014b)이 태안반도의 갯벌 참굴 양식장 퇴적물에서 As는 Class 0에서 Class 2, Cr은 Class 0과 Class 1, 그 외 미량금속은 Class 0를 나타내었다는 연구결과와 Jeon et al. (2013)이 남서해 연안(노화-보길-소안도)의 전복 양식장 퇴적물에서 Cu는 Class 0에서 Class 2, As와 Pb는 Class 0, 그 외 미량금속은 Class 0과 Class 1을 나타내었다는 연구결과에 비해서 연구해역 내 Cr과 As의 오염도가 상대적으로 높았다.

농집지수와 함께 최근 연안 퇴적물 내 미량금속 오염평가에 널리 이용되고 있는 오염기준치(sediment quality guidelines: SQGs)를 적용하여 여자만과 강진만 퇴적물의 오염도를 평가

해보았다. 오염기준치는 각 나라마다 해양환경특성 및 생물영향을 고려하여 퇴적물내 미량금속의 오염을 평가하기 위해 설정한 값으로 이 연구에서는 미국 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)에서 미국 연안 퇴적물 오염평가에 적용하고 있는 ERL (effect range low) (Buchman, 2008) 값과 최근 우리나라의 해양수산부에서 설정한 해양환경기준 내 퇴적물에 대한 미량금속 오염기준 중 주의 기준(threshold effects level, TEL) 값과 비교해 보았다(MOF, 2013). 먼저, ERL은 총 9개 금속원소(Zn, Cr, Pb, Cu, As, Cd, Hg, Ni, Ag)에 대한 기준이 설정되어져 있으며, ERL값을 초과하는 퇴적물은 저서생물에 어느 정도 부정적인 영향을 줄 수 있

는 수준을 의미한다. 이 연구에서 각 정점별 미량금속 농도를 미국 NOAA에서 제안한 해양퇴적물 오염기준 중 하위기준인 ERL 값과 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여자만과 강진만 내 모든 정점에서 Pb, Cu, Cd, Hg는 ERL보다 낮았지만, Zn, Cr, As는 일부 정점에서 ERL을 초과하였다. 특히, Zn, Cr, As의 ERL 초과율은 여자만에서 각각 34, 48, 24%이었고, 강진만에서 각각 75, 55, 100%로 강진만에서 더 높은 초과율을 보였다. 이는 강진만의 경우 여자만에 비해 만의 규모가 적고 수심이 얕을 뿐만 아니라 만 전체에 세립질 퇴적물이 넓게 분포하면서 높은 유기물 함량을 보이며, 해역의 북쪽으로부터 유입되는 남강 유출수의 영향을 크게 받기 때문인 것으로 생각된다(Choi

(a) Yejoa Bay



(b) Gangjin Bay

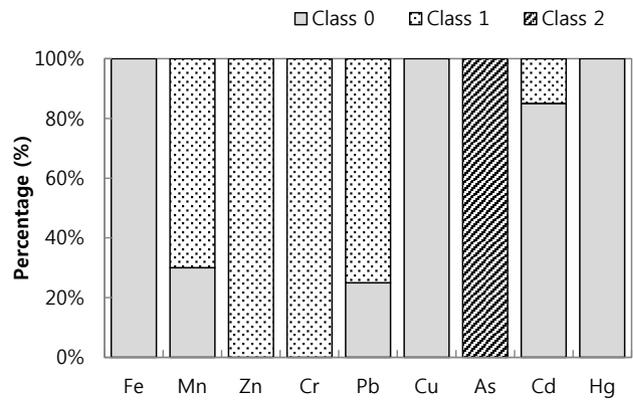


Fig. 4. Percentage of samples in Müller's classes for trace metals (Fe, Mn, Zn, Cr, Pb, Cu, As, Cd, and Hg) by using Geoaccumulation Index.

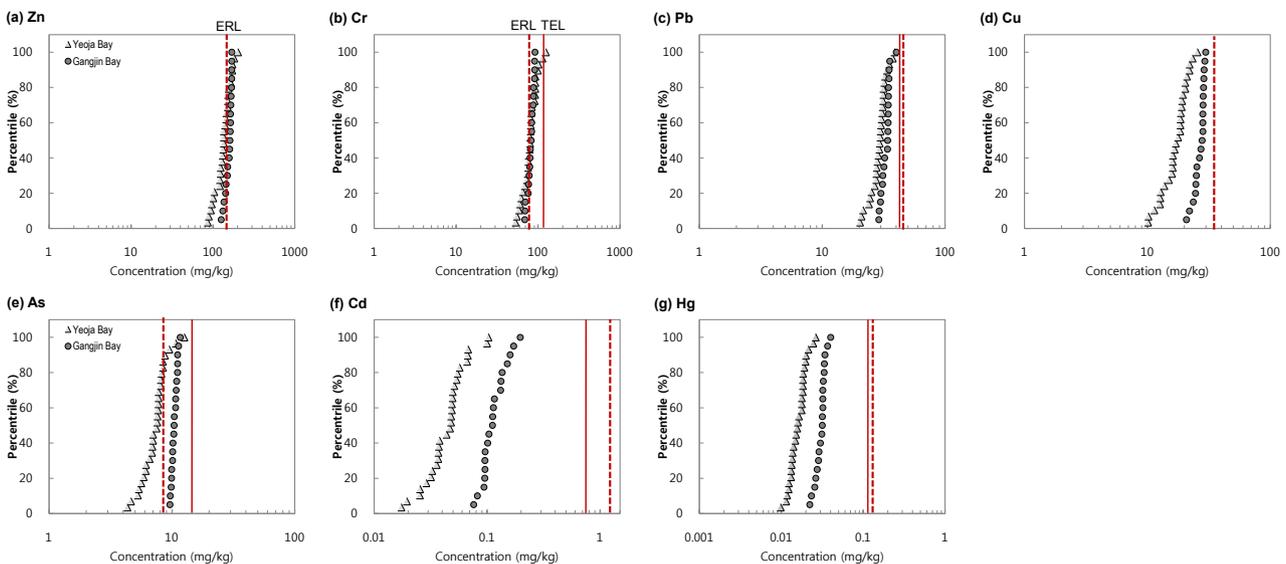


Fig. 5. Cumulative distribution of trace metals (Zn, Cr, Pb, Cu, As, Cd, and Hg) in this study, in comparison with sediment quality guidelines, ERL (effect range low) by NOAA and TEL (threshold effects level) by Ministry of Oceans and Fisheries in Korea.

et al., 2013a).

최근, 우리나라는 퇴적물 중 총 8개의 금속원소(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)에 대하여 해양환경기준을 설정하였다(해양수산부고시 제2013-186호). 이 금속원소 중 Cu와 Zn은 입도의 영향을 받아 농도가 달라질 수 있어 퇴적물 중 Li 농도를 이용하여 보정한 후 평가를 하도록 권고하고 있으나, 이 연구의 경우 퇴적물 기준을 설정하기 이전에 수행되어 Li를 분석하지 않아 Cu와 Zn을 제외한 5개 금속원소(As, Cd, Cr, Hg, Pb)에 대해서 하위기준인 TEL과의 비교를 통해 오염상태를 평가하였다. 그 결과, 여자만과 강진만 내 모든 정점에서 Cr을 제외한 모든 미량금속들이 TEL보다 낮았으며(Fig. 5), Cr 또한, 여자만 내 1개 정점(Y9)을 제외한 모든 정점에서 TEL보다 낮은 것으로 조사되었다. 이 연구결과와 최근 이 연구와 같은 오염기준(ERL과 TEL)을 적용하여 패류양식장에서 실시한 퇴적물 오염평가 결과를 비교하였을 때, Hwang et al. (2014b)이 태안반도의 갯벌 참굴 양식장 퇴적물에서 모든 미량금속들이 ERL과 TEL보다 낮았다는 연구결과와 Jeon et al. (2013)이 남서해 연안(노화-보길-소안도)의 전복 양식장 퇴적물에서 일부 정점에서 Zn의 농도가 TEL을 상회하였으나 그 외 미량금속들은 TEL보다 낮았다는 연구결과에 비해 연구해역 내 퇴적물 중 Cr과 As의 오염도가 상대적으로 높은 것으로 나타났으며, 이는 앞서 I_{geo} 평가결과와 유사하다.

이상의 연구해역 내 퇴적물 중 미량금속 오염도 평가결과를 종합해 보면, 농집지수와 퇴적물 오염기준 중 ERL을 이용한 평가에서는 여자만과 강진만 퇴적물의 경우 Fe, Mn, Cu, Pb, Cd, Hg은 비오염 수준이었다. 반면, Zn, Cr, As는 약간 오염된 수준인 것으로 조사되었고, 이중 As의 경우 다른 미량금속에 비해 오염도가 상대적으로 높았다. 이러한 퇴적물 중 As의 높은 오염도에 대해서 이전에 우리나라의 다른 연안 퇴적물에서 보고된 바 있으며, 그 원인으로 한반도를 구성하고 있는 기반암층 높은 As함량에 의한 자연적인 영향이거나 육상의 농업 및 산업활동과 해상의 양식활동 등 인위적인 활동의 영향 때문인 것으로 추측되고 있다(Lim et al., 2007; Hwang and Kim, 2013). 연구해역의 경우, 여자만과 강진만의 주변의 육상 지질은 중생대 백악기 유천층군으로 이루어져 있으며, 이 지층은 경상누층군에 속한다(<http://mgeo.kigam.re.kr>). 최근 Yoon et al. (2009)이 조사한 이 지층의 As에 대한 배경농도는 3.9 mg/kg였으며, 연구해역인 강진만과 여자만 퇴적물 중 As의 평균농도(7.4 mg/kg과 10.5 mg/kg)가 배경농도보다 2배 이상 높다. 따라서, 연구해역의 퇴적물 중 As는 자연적인 농도라기 보다는 인위적인 오염의 영향을 받은 것으로 보인다. 하지만, 우리나라 연안 퇴적물의 배경농도와 생물영향을 고려한 해양 퇴적물기준인 TEL과의 비교결과에서는 모든 미량금속이 비오염 수준인 것으로 조사되었으며, 연구해역의 퇴적물들은 수산생물에 영향을 주지 않는 적절한 미량금속 농도를 유지하고 있는 것으로 판단된다.

사 사

이 연구의 현장조사 및 시료분석에 도움을 준 국립수산과학원 어장환경과 연구원들에게 감사를 드립니다. 이 논문은 2015년 국립수산과학원 수산과학연구사업(R2015057)의 지원으로 수행된 연구입니다.

References

- Balkis N and Cagatay MN. 2001. Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. *Environ Int* 27, 1-13.
- Buccolieri A, Buccolieri G, Cardellicchio N, Dell'Atti A, Di Leo A and Maci A. 2006. Heavy metals in marine sediments of Tarranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar Chem* 99, 227-215.
- Buchman MF. 2008. NOAA screening quick reference tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of response and restoration division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34.
- Cantillo AY. 1998. Comparison of results of mussel watch programs of the United States and France with worldwide mussel watch studies. *Mar Pollut Bull* 36, 712-717.
- Casas S, Gonzalez JL, Andral B and Cossa D. 2008. Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. *Environ Toxicol Chem* 27, 1543-1552.
- Choi M, Kim HC, Hwang DW, Lee IS, Kim YS and Kim YJ. 2013a. Organic enrichment and pollution in surface sediments from shellfish farming areas of Korea: Yeolja Bay and Gangjin Bay. *J Korean Fish Aquat Sci* 46, 424-436. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2013.0424>.
- Choi M, Lee IS, Hwang DW, Kim HC, Kim YJ and Kim SY. 2013b. Sterols as indicators of fecal pollution in sediments from shellfish farming areas (Yeolja Bay and Gangjin Bay) of Korea. *J Korean Fish Aquat Sci* 46, 437-444. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2013.0437>.
- Cho YG, Ryu SO, Khu YK and Kim JY. 2001. Geochemical composition of surface sediments from the Saemangeum tidal flat, west coast of Korea. *J Kor Soc Oceanogr* 6, 27-34.
- Dalman Ö, Demirak A and Balci A. 2006. Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry. *Food Chem* 95, 157-162.
- Dean RJ, Shimmield TM and Black KD. 2007. Copper, zinc and cadmium in marine cage fish farm sediments: an extensive survey. *Environ Pollut* 145, 84-95.
- Horowitz AJ. 1991. A primer on sediment-trace element chemistry. 2nd Ed Lewis Publishers Inc., Chelsea MI, USA, pp.136.
- Hwang DW, Jin HG, Kim SS, Kim JD, Park JS and Kim SG. 2006. Distribution of organic matters and metallic elements in the surface sediments of Masan harbor, Korea. *J Korean*

- Fish Soc 39, 106-117.
- Hwang DW and Kim PJ. 2013. Evaluation of organic matter and trace metal contaminations of intertidal sediments from coastal islands in the southern region of Jellanam province. Korean J Fish Aquat Sci 46, 626-637. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2013.0626>.
- Hwang DW, Kim PJ, JungRH and Yoon SP. 2013a. Distributions of organic matter and trace metals in intertidal surface sediment from the Mokpo-Haenam coast. Korean J Fish Aquat Sci 46, 454-466. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2013.0454>.
- Hwang DW, Lee IS, Choi M, Kim SY and Choi HG. 2013b. Evaluation of organic matter and trace metal contamination in surface sediments around the Geum River Estuary using sediment quality guidelines. Korean J Fish Aquat Sci 46, 930-940. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2013.0930>.
- Hwang DW, Lee IS, Choi M and Choi HG. 2014a. Distribution and pollution assessment of organic matter and trace metals in surface sediment around Ulsan Harbor. J Kor Soc Environ Anal 17, 146-160.
- Hwang DW, Lee IS, Choi M and Choi HG. 2014b. Distribution of organic matter and trace metals in sediment around Tidal-flat oyster *Crassostrea gigas* farming area on the Taean Peninsula, Korea. Korean J Fish Aquat Sci 47, 1014-1025. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2014.1014>.
- Hwang DW, Ryu SO, Kim SG, Choi OI, Kim SS and Koh BS. 2010. Geochemical characteristics of intertidal surface sediments along the southwestern coast of Korea. Korean J Fish Aquat Sci 43, 146-158.
- Hyun S, Lee CH, Lee T and Choi JW. 2007. Anthropogenic contributions to heavy metal distributions in the surface sediments of Masan Bay, Korea. Mar Pollut Bull 54, 1031-1071.
- Ip CCM, Li XD, Zhang G, Wai OWH and Lee YS. 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. Environ Pollut 147, 311-323.
- Jeon SB, Seong KT, Kim PJ, Koo JH, Ju JS, Kim HH, Nam HR, Lee YH and Chang DS. 2013. Characteristics of metallic elements geochemical distribution in the surface sediment on abalone aquaculture. Korean J Nature Conser 7, 151-160.
- Kimbrough KL, Johnson WE, Lauenstein GG, Christensen JD and Apeti DA. 2008. An assessment of two decades of contaminant monitoring in the nation's coastal zone. NOAA, Report no. NOS NCCOS 74, 105 pp.
- Kim PJ, Shon SG, Park SY, Kim SS, Jang SJ, Jeon SB and Ju JS. 2012. Biogeochemistry of metal and nonmetal elements in the surface sediment of the Gamak Bay. J Kor Soc Mar Environ Saf 18, 67-83.
- Kim KT, Kim ES, Cho SR, Chung KH and Park JK. 2005. Distribution and pollution of heavy metals in the environmental samples of the Lake Shihwa. J Kor Soc Mar Environ Engineer 8, 148-157.
- Lee J. 2012. Bacteriological characteristics of ark shells from Yeolja Bay, Korea. Master's thesis. Chonnam National University. Yeosu, Korea. 1-59.
- Lim DI, Choi JY, Jung HS, Choi HW and Kim YO. 2007. Natural background level analysis of heavy metal concentration in Korean coastal sediment. Ocean Polar Res 29, 379-389.
- Morillo J, Usero J and Gracia I. 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere 55, 431-442.
- MOF (Ministry of Oceans and Fisheries). 2013. Marine sediment quality guidelines for metals for the protection of aquatic life (<http://www.mof.go.kr>).
- Müller G. 1981. Die Schwermetallbelastung der sediment des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. Chemical Zeitung 105, 157-164.
- NFRDI (National Fisheries Research and Development Institute). 2013. Nationwide monitoring for metals in sediments from Korean coastal waters (2000-2010). Busan, Korea. 121.
- OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic, 2008. Proposal for assessment criteria to be used for the assessment of monitoring data for the concentrations of hazardous substances in marine sediments and biota in the context of QSR 2010, MON 08/1/6 Rev.2 Add.1-E. In: Meeting of the Working Group on Monitoring (MON), Copenhagen (ICES), 24-28 on November 2008.
- Park K, Jo MR, Kwon JY, Son KT, Lee DS and Lee HJ. 2010. Evaluation of the bacteriological safety of the shellfish growing area in Gangjinman, Korea. Korean J Fish Aquat Sci 43, 614-622. <http://dx.doi.org/10.5657/kfas.2010.43.6.614>.
- Ra K, Kim ES, Kim JK, Kim KT, Lee JM and Kim EY. 2013. Distribution and pollution assessment of trace metals in core sediments from the artificial lake Shihwa, Korea. Ocean Polar Res 35, 69-83.
- Shin SE, Kang SB, Koh YK, Park BY, Youn ST, Kim JY and Oh KH. 2002. Sedimentary facies and geochemical characteristics of upper intertidal zone, southwestern coast, Korea. J Kor Earth Sci Soc 23, 722-735.
- Taylor SR. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. Geochem Cosmochim Acta 28, 1273-1285.
- Taylor SR and McLennan SM. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews of Geophys 33, 241-265.
- Yoon JK, Kim DH, Kim TS, Park JG, Chung IR, Kim JH and Kim H. 2009. Evaluation on natural background of the soil heavy metals in Korea. J Soil Groundwater Env 14, 32-39.
- Youn ST, Koh YK and Ryu SO. 1999. Distribution characteristics of surface sediments and metal elements in Hampyong Bay, the southwestern coast of Korea. J Kor Environ Sci Soc 8, 677-684.