

Article

<https://doi.org/10.7850/jkso.2018.23.2.076>
pISSN : 1226-2978

한반도 연안역 표층퇴적물 내 총 수은 분포 특성

조동진¹ · 최만식^{1*} · 김찬국²¹충남대학교 해양환경과학과, ²환경보건안전연구소, (주)에이치알앤씨

Distribution of Total Mercury in Korean Coastal Sediments

DONGJIN JOE¹, MANSIK CHOI^{1*} AND CHANKOOK KIM²¹Department of Ocean Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea²Environmental Health & Safety Research Institute, EH R&C Co., Ltd., Bucheon 14487, Korea*Corresponding author: mschoi@cnu.ac.kr

Editor Kim Gi-beum

Received 13 February 2018; Revised 23 May 2018; Accepted 28 May 2018

ABSTRACT

한반도 연안역 표층퇴적물 내 수은의 농도 분포 특성을 파악하기 위하여 수은의 배경농도를 산정하고 오염도를 평가하였으며, 분포를 조절하는 요인을 파악하였다. 표층퇴적물 내 수은 농도는 남해연안의 진해-마산만, 동해연안의 울산-온산만, 영일만에서 상당히 높게 나타났으며, 그 외 퇴적물은 Cs와 유사한 분포를 보이며 0.21~39.5 µg/kg (13.6±7.80 µg/kg) 사이의 낮은 농도를 나타내었다. 국내 해저퇴적물 해양환경기준과 비교한 결과, 전 연안의 표층퇴적물 (n=282)의 8%가 주의기준을 초과하였으며, 동해연안의 온산항 인근 해역 (n=6)에서 관리기준을 초과하였다. Cs에 대한 선형회귀선의 잔차분석을 통해 산정한 배경농도 (2.06Cs+1.75)를 이용하여 수은 농축도를 산정하였고, 이를 이용하여 농축 정도에 따른 조절요인을 살펴보았다. 수은 농축인자 <1.69 범위에서는 퇴적물의 입도, 1.69~4.03 범위는 Fe 산화수산화물 및 유기탄소가 좋은 관계성을 보여 주요 조절요인으로 판단되었다. 4.03~74.9 범위는 다른 금속들 (Cu, Zn, Pb)과 좋은 관계성을 보였으며, 동해연안의 고성, 속초, 울진 연안에서는 유기탄소가 주요 조절요인이었고, 영일만과 울산-온산만 (n=30)에서는 주변에 위치한 중화학 공업단지의 영향으로 금속입자의 직접적인 유입에 기인한다고 판단되었다. 또한 남해연안의 진해-마산만 시료의 경우에는 상대적으로 높은 황화물 형성과 관계하여 수은 농축이 일어나는 것으로 판단되었다.

To determine the distribution of mercury (Hg) in the coastal surface sediments around the Korean peninsula, the baseline concentration of Hg was estimated, the extent of contamination was assessed, and the factors controlling the distribution were discussed. The concentrations of Hg in surface sediments were significantly high in Jinhae-Masan Bay in the South Sea, Ulsan-Onsan Bay and Yeongil Bay in the East Sea, but Hg in other sediments showed a similar distribution to Cs and relatively very low concentration between 0.21 and 39.5 µg/kg (13.6±7.80 µg/kg). Compared to the sediment quality guidelines in Korea, 8% of the surface sediments (n=282) analyzed in this study exceeded the values of the threshold effects level (TEL), and six sediments collected around Onsan Port were higher than the value of the probable effects level (PEL). The contamination levels of Hg were assessed by the enrichment factors using the baseline concentration (2.06Cs+1.75) based on the residual analysis from the linear regression line for Cs, and further, factors controlling the distribution of Hg were discussed by the comparison with geochemical substances depending upon the Hg enrichment level. Hg concentrations were correlated well with Cs concentration in the range of less than 1.69 of EF implying grain size control, while in the range of 1.69 and 4.03 Hg concentrations were correlated well with Fe oxyhydroxide and organic carbon contents, which indicates Hg was enriched by superior sorption capability. On the meanwhile, samples with higher EFs (4.03 to 74.9) showed fairly positive correlations with other metals (Cu, Zn, Pb) rather than geochemical substances. For samples in Youngil Bay and Ulsan-Onsan Bay (n=30), Hg concentrations were correlated only with other metals rather than geochemical substances implying simultaneous supply of metal particles from metal refineries. But samples at Gosung, Sokcho and Uljin coast were correlated well with organic carbon even though they had high EFs. In addition, samples in Jinhae-Masan Bay with high contents of S were enriched by relatively high sulfide formation.

Keywords: Mercury, Sediment, Coast, Baseline concentration, Pollution

1. 서론

중금속은 자연적 현상과 인간활동을 통해 지속적으로 환경 중으로 배출되어 왔으며, 대기를 통한 침적, 하천을 통한 유입 등 다양한 경로를 거쳐서 연안환경으로 유입된다. 해양으로 유입된 중금속은 주로 침강입자에 흡착되어 퇴적물로 침전하게 되므로, 퇴적물은 같은 환경 내에 존재하는 다양한 오염물질의 저장고인 동시에 재부유나 산화환원 반응 등과 같은 물리·화학적 변화에 의한 재동(remobilization)을 통해 수층에 대한 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있다(Horowitz, 1985). 퇴적물과 수층에 존재하는 중금속은 해양생물에게 흡수되어 미량이라도 일정 수준을 넘으면 악영향을 미칠 수 있으며, 일부 중금속은 생태계 먹이사슬을 통하여 생물농축을 거쳐 인간을 포함한 상위영양단계 생물에게 영향을 미치기도 한다(Clark, 2001).

중금속 중 수은은 고대부터 많은 용도로 사용되어 왔으며 현재 약 3,000가지 이상의 용도로 사용되고 있다. 또한 환경 중에 배출되었을 때, 총 수은보다 독성이 강한 메틸수은(MeHg)으로 화학종이 변화될 수 있고, 인체에 축적될 경우 수은중독이나 미나마타 병 등을 야기시키기도 한다. 이러한 수은의 악영향으로부터 전지구적인 차원에서 사람의 건강과 환경을 보호하는 것을 목적으로 2017년 8월 17일에 미나마타 협약이 발효되었으며(유엔환경계획, United Nations Environment Program), 현재 국내·외에서는 수은의 대기를 통한 장거리 이동특성과 장기간의 수은 농도변화를 추적하기 위해서 지역적, 국가 간, 대륙 간의 수은 모니터링 프로그램들이 운영 중에 있다(e.g. GMOS, Global Mercury Observation System; AMNet, Atmospheric Mercury Network 등). 또한 이를 통해 수은 침적예측 (Sim *et al.*, 2008), 수산식품 중 수은함량의 안정성 평가 (Kim *et al.*, 2007; Mok *et al.*, 2010), 다양한 연안 개발사업들의 증가에 따른 오염물질의 유입형태 및 오염원 변화 등에 관한 많은 연구가 수행되어왔다 (Han *et al.*, 2016; Hwang *et al.*, 2015).

수은은 화학적 형태에 따라 크게 금속원소(Hg), 무기수은(HgCl₂), 유기수은(CH₃HgCl)으로 분류되며, 환경 중으로 배출되는 수은은 대부분 무기 또는 원소상 수은의 형태이다. 수계로 유입된 수은은 입자상 물질과의 큰 결합력(log(K_d)=4.9±0.4, Allison and Allison, 2005)으로 인하여 입자와 함께 침전되며, 메틸화가 주로 일어나는 퇴적물로 이동하여, 호기성 조건하에서 유기물 및 철망간 산화물 등과 결합하여 퇴적된다(Mason *et al.*, 1999). 또한 퇴적물의 초기속성작용에 의한 공극수를 통한 확산과 황화물 형성으로 퇴적 후 분포가 결정되기도 하며(Benoit *et al.*, 1999; Eggleton and Thomas, 2004), 이 외에도 외부 오염원에 의한 직접적인 유입이 있을 수 있다(Berzas *et al.*, 2003).

연안역 표층퇴적물 내 수은은 수은의 대기를 통한 장거리 이동특성에 의한 영향력보다 인접한 육상에서의 수은 유입이 더 큰 영향력을 미칠 수 있으므로 총 수은의 분포를 이해하는 것은 메틸수은과 함께 연안역 오염평가에 있어서 중요한 자료로 활용될 수 있다(Horvat *et al.*, 1999). 국내 연안역 표층퇴적물 내 수은에 관한 연구들은 주로 퇴적물 내 수은 분포 특성과 기원 연구 등에 관하여 이루어져 왔으나(Lim *et al.*, 2013; Ra *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2015), 대부분의 연구가 국지적이어서 국내 연안환경을 전반적으로 이해하기 어려웠고, 국내 연안 퇴적물 내 수은의 배경농도가 설정되어있지 않아 오염도를 평가하기 어려웠다.

따라서 본 연구에서는 한반도 전 연안에서 광역적으로 수집된 표층퇴적물을 활용하여, 퇴적물 내 수은 농도 분포 특성을 살펴보았으며, 광역적 수은 농도자료를 바탕으로 수은 배경농도를 설정하고, 이를 활용하여 퇴적물의 수은 오염도를 평가하고자 하였다. 또한 퇴적물 내 농축 정도를 조절하는 지화학적 요인들에 관하여 토의하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 연구 지역

우리나라는 육지가 바다에 길게 돌출하여 서·남·동쪽 삼면이 바다로 둘러싸여진 전형적인 반도형 국가로서, 연안에 공급되는 퇴적물은 주로 하천을 통하여 유입되는 것으로 알려져 있다(Seo *et al.*, 1998).

서해연안은 대략 북위 34.5~38°에 해당하는 해역으로 넓은 조간대와 만 그리고 다수의 섬들이 해안선을 따라 존재하는 전형적인 리아스식 해안이며, 경기만, 아산만, 가로림만, 천수만, 금강하구 그리고 영산강하구 등으로 구성되어있고 주요 하천인 한강, 금강, 영산강을 통해 육상기원 퇴적물과 오염물질의 공급을 받는 해역으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 1998; Shin *et al.*, 2006; Lim *et al.*, 2007a; Choi *et al.*, 2011; Hwang *et al.*, 2013). 또한 서해연안에는 국내에서 운전 중인 총 59기의 화력발전소 중 34기가 위치하고 있으며 (2017년 1월 기준), 이로 인해 1·2차 대기오염물질이 내륙으로 미치는 영향이 크다고 알려져 있다(Park *et al.*, 2010).

남해연안은 대략 동경 126~129°에 해당하는 해역으로 서해안과 마찬가지로 해안선이 복잡한 리아스식 해안이며, 광양만, 여수해만, 진해-마산만, 낙동강하구 등으로 구성되어있다. 그중 진해-마산만은 지형적 특성상 만 내부 해수와 외해수의 교환이 제한되는 반폐쇄성만으로, 주변 산업시설로부터 유입되는 오염물질 등에 의해 퇴적물 오염이 많이 진행된 상태로 알려져 있으며(Woo *et al.*, 2003; Choi *et al.*, 2005; Lim *et al.*, 2007b), 인접한 낙동강에서 유입되는 퇴적물은 이 해역에 영향을 주지 않고 북동방향으로 흘러가는 것으로 보고되어있다(Park *et al.*, 1999).

동해연안은 비교적 규모가 작은 울산-온산만과 영일만을 제외하고, 완만한 해안선을 보여주며, 대륙붕이 매우 좁고 외해로 갈수록 해안선과 평행하게 수심이 급격히 증가하는 특징을 보인다. 동남부해안에 위치한 울산-온산만은 1960년대부터 남동임해공업단지로 조성되면서 대규모 중화학 공업단지가 발달하여, 이로 인한 연안 퇴적물 내 중금속 오염과 생물농축현상이 국내 연안에서 가장 심각한 해역으로 알려져 있으며(Lee *et al.*, 1998; Ra *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2015), 그 북쪽에 위치한 영일만은 육지 쪽으로 만입된 폐쇄성 해역으로, 비교적 규모가 작은 형산강이 유입되지만 주변에 위치한 많은 산업단지의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2003).

2.2 퇴적물 시료

퇴적물 시료는 2006~2010년에 걸쳐 해역 별로 나누어 채취되었다(Fig. 1). 총 282개의 퇴적물 시료는 반 빈 그랩 채취기(van Veen grab sampler, n=204)와 중력 채취기(gravity corer, n=78)를 이용하여 채취되었고, 표층(~1 cm) 부분만 분석에 이용되었다. 서해안의 일부 시료의 경우, 2006~2010년 국토해양부의 ‘해양 생태계 기본 조사’에서 채취된 시료를 한국해양과학기술원으로부터 제공받아 이용하였으며, 울산-온산만 퇴적물의 경우, 한국지질자원연구원으로부터 제공받았다. 채취한 시료들은 동결건조 후 아게이트 모르타르(agate mortar)를 이용하여 분말 및 건조화한 후 화학분석 시까지 보관하였다.

2.3 분석 항목 및 방법

퇴적물 중 수은은 분말화된 퇴적물 시료 0.25 g을 테플론 가압 산 분해 용기(teflon digestion vessel, Savillex™)에 넣어 왕수 2.5 ml를 이용하여 상온에서 4시간 반응, 150°C 가열판에서 2시간 반응시켰다. 이 용액을 증류수로 200배 희석하여 원심 분리 및 상등액을 분취한 뒤, 염화브롬액(bromine chloride, BrCl solution) 1 ml로 모든 수은을 산화시켰다. 분석은 US EPA 245.7 방법에 따라 시료 중 산화된 수은을 염화주석용액(20% SnCl₂ in 7% HCl)으로 환원시키고 냉증기를 이용하여 기체

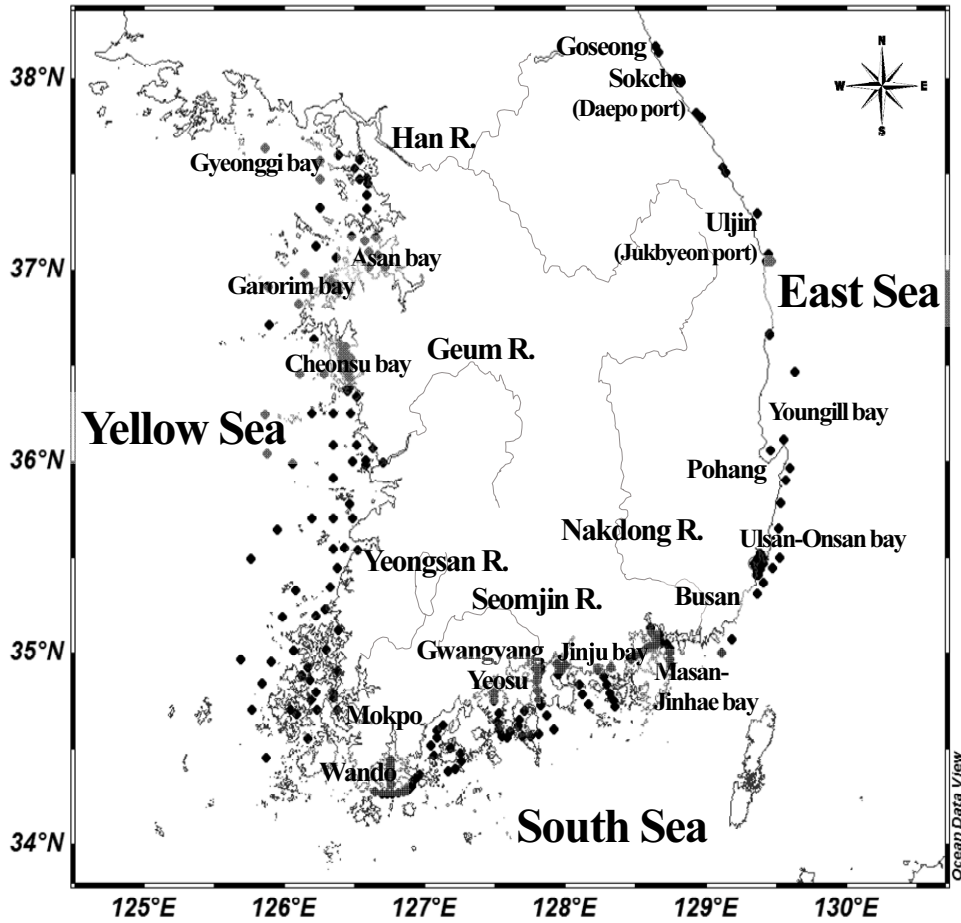


Fig. 1. Map showing sampling locations.

상 수은(Hg^0)으로 분리하여 수은 분석기(CV-AFS, Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, Tekran 2600, Tekran Co. Inc., Canada)로 분석하였으며, 분석방법의 신뢰도를 평가하기 위하여 캐나다 국립연구협의회(NRCC, National Research Council Canada)의 표준물질 MESS-3 (n=21)을 퇴적물 시료와 함께 분석하고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

퇴적물 중 주성분 및 미량 금속 자료는 Song *et al.* (2014) 및 Song *et al.* (2017)에 보고되었던 자료를 사용하였다. 이 자료들을 생산하기 위한 분석 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. 분말화된 퇴적물 시료 0.2 g을 테플론 가압 산 분해 용기 (teflon digestion vessel, Savillex™)에 넣어 1차 혼합산 ($HNO_3:HClO_4=3:1$) 5 ml를 이용하여 170°C 가열판에서 6시간 이상 반응 및 건조시킨 후, 2차 혼합산 ($HF:HClO_4=3:1$) 5 ml를 이용하여 위와 같은 조건으로 반응시켰다. 2차 혼합산 반응은 총 2회 반복되었으며, 마지막으로 과염소산 ($HClO_4$) 1 ml와 포화붕산 (H_3BO_4) 5 ml를 이용하여 반응 및 건조시킨 후 1% 질산 용액으로 추출하였다. 분석은 추출 용액을 1% 질산 용액으로 적절히 희석하여 한국기초과학지원연구원에서 운영하는 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, Optima 4300DV, PerkinElmer)와 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, X-5, Thermo-Elemental Ltd.)를 이용하여 Al, Ca, Fe, S, Cu, Zn, Pb, Cs를 분석하였으며 분석방법의 정확도 및 정밀도를 확인하기 위하여 NRCC의 표준물질 MESS-3 (n=48)을 퇴적물 시료와 함께 분석하였다(Table 1).

Table 1. Measured concentrations of major and trace elements for MESS-3 (NRCC sediment certified reference material)

MESS-3 (n=48, n*=21)	Al	Ca	Fe	S	Cs	Hg*
		(%)		(mg/kg)		($\mu\text{g/kg}$)
Reference	8.59 \pm 0.23	1.47 \pm 0.06	4.34 \pm 0.11	1900	N/A	91.0 \pm 9.00
Measured	8.58 \pm 0.60	1.47 \pm 0.21	4.45 \pm 0.30	1690 \pm 146	8.50 \pm 0.60	94.0 \pm 6.00
Recovery (%)	100	100	98	113	N/A	103

유기탄소는 분말화된 퇴적물 시료 약 10 mg을 은(Ag) 용기에 넣고 1 M 염산으로 반응시켜 탄산칼슘(CaCO_3)을 제거한 후, 충남대학교 공동실험실습관의 자동원소분석기(Automatic Elemental Analyzer, Flash EA 1112 series)를 이용하여 분석하였다.

탄산칼슘은 퇴적물 중 총 Ca 함량이 탄산칼슘과 규산염광물에서 유래하였다는 가정 하에, 측정된 Ca 및 Al 함량을 이용하여 다음의 식으로 계산하였다(Song *et al.*, 2011).

$$\text{CaCO}_3 = 100/40 \times (\text{Ca}_{\text{total}} - (\text{Ca}/\text{Al})_{\text{lowest value in this study}} \times \text{Al})$$

3. 결과

3.1 한반도 연안 퇴적물에서의 Al, 탄산칼슘, Fe, 유기탄소, 황 농도 분포

연안 퇴적물의 수은 농도는 인위적 공급 정도뿐만 아니라 퇴적물의 구성성분 및 물리·화학적 요소에 따라 결정되기 때문에 수은의 농도 분포 특성을 이해하기 위해서는 이 두 요소를 구분하기 위한 지화학적 거동 특성을 이해할 필요가 있다. 수은을 비롯한 금속들은 주로 퇴적물 입자에 흡착되어 침전하기 때문에, 퇴적물 입자가 작을수록 흡착할 수 있는 비표면적이 넓어져 퇴적물의 금속 농도는 증가하게 된다(Song *et al.*, 2014). 이러한 퇴적물의 비표면적은 입자 크기에 의해서 변화하고 같은 입자 크기에서도 구성성분의 종류(탄산칼슘, 철수산화물, 유기물, 점토광물 등)에 따라 변화할 수 있으며, 비표면적 외에도 혐기성 환경이 조성될 시 금속 황화물 형성과 관련된 금속의 축적현상이 발생할 수도 있다. 따라서 수은의 분포 및 농축 정도를 평가하기 위해서는 이러한 지화학적 요소들과 수은의 관련성에 대한 고려가 필요하다.

퇴적물의 구성성분 중 Al은 점토광물과 장석류에 주로 존재하며 환경변화에 크게 유동적이지 않은 원소로써 퇴적물의 입도 영향을 표준화하는 지화학적 표준화 요소 및 암석 기원 물질의 지시자로 널리 사용되어져 왔다(Loring, 1990; Schropp *et al.*, 1990; Roussiez *et al.*, 2005; Lim *et al.*, 2007b). 이러한 Al 의 농도 분포는 한반도 전 연안에서 1.98~12.3% (7.30 \pm 1.86%) 범위를 보였으며, 연안 별로는 서해연안에서 2~10%, 남해연안에서 2~12%, 동해연안에서 3~9%의 범위를 나타내었다. 특히, 남해연안은 타 해역에 비해 높은 Al 농도를 보였으며 진주만에서 최대 농도(12.3%)를 나타내었고, 서해연안은 상대적으로 낮은 농도 분포를 보이며 가로림만 인근 해역에서 최저 농도(1.98 %)를 나타내었다(Table 2, Fig. 2).

또 다른 퇴적물 구성성분인 탄산칼슘의 농도 분포는 전 연안에서 남해연안의 완도 인근 해역(19.0~59.4%)과 동해연안의 울산-온산만 일부 해역(11.5~55.2%)을 제외하고, 0~10% 수준의 농도 분포를 나타내었다(Table 2, Fig. 2).

철수산화물과 유기탄소는 퇴적물의 비표면적에 따른 금속의 흡착효율 및 이온교환능력을 대변하는 지화학적 성분으로, 퇴적물 내 금속의 증가는 철수산화물과 유기물에 흡착되는 양이 증가된 것으로 설명된다(Balistreri and Chao, 1990; Belzile *et al.*, 2000). 이러한 Fe 과 유기탄소의 농도 분포는 한반도 전 연안에서 각각 0.32~5.55% (3.27 \pm 1.13%)와 0.00~5.91%

Table 2. Statistical parameters for concentrations of major and trace elements in surface sediments

Coast		Al	Ca	Fe	O.C.	S	Cs	Hg
		(%)			(mg/kg)		($\mu\text{g/kg}$)	
East (n=74)	Min.	3.05	0.74	1.08	0.09	272	1.80	5.48
	Max.	9.40	22.2	5.40	5.91	8500	9.63	2020
	Mean	7.69	4.62	3.60	1.17	2620	6.71	202
	SD	1.41	4.00	0.99	0.74	1410	2.18	421
Yellow (n=120)	Min.	1.98	0.20	0.32	0.00	269	0.69	0.21
	Max.	9.87	12.0	5.55	1.37	6150	11.3	60.0
	Mean	6.39	1.35	2.64	0.48	1500	4.59	15.0
	SD	1.65	1.96	1.10	0.33	1220	2.32	10.5
South (n=88)	Min.	2.34	0.47	1.20	0.31	801	1.77	3.91
	Max.	12.3	23.9	4.97	2.82	13800	11.5	188
	Mean	8.23	3.90	3.85	1.17	3110	7.94	29.8
	SD	1.90	4.74	0.81	0.70	2510	2.01	31.7
overall (n=282)	Min.	1.98	0.20	0.32	0.00	269	0.69	0.21
	Max.	12.3	23.9	5.55	5.91	13800	11.5	2020
	Mean	7.30	3.22	3.27	0.85	2300	6.19	68.8
	SD	1.86	3.99	1.13	0.67	1900	2.63	230
	RSD	25.5	124	34.5	79.1	82.7	42.4	334

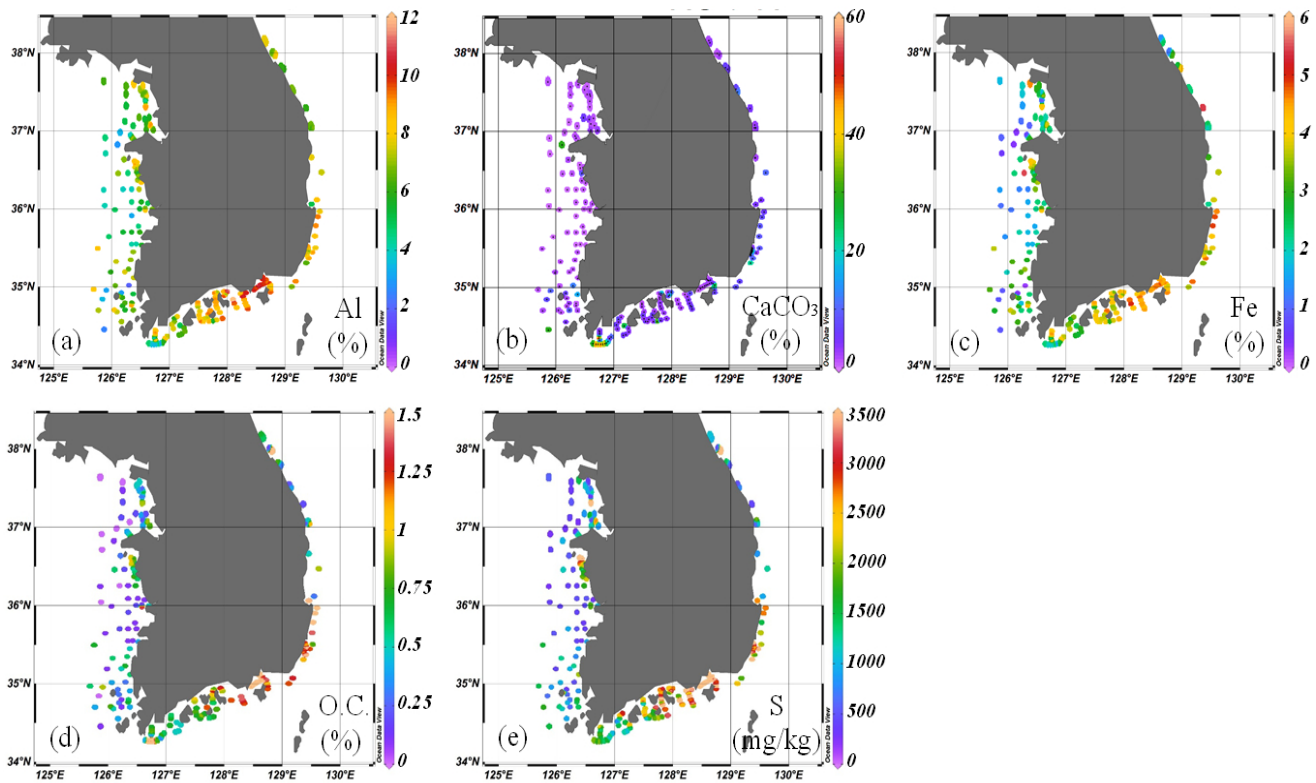


Fig. 2. Spatial distribution of Al (a), CaCO_3 (b), Fe (c), O.C. (d), S (e) concentrations in surface sediments.

($0.85 \pm 0.67\%$) 범위로 나타났으며, 전체적으로 서해연안에서 농도가 낮고, 남해연안의 진주만, 진해-마산만, 동해연안의 부산~포항 사이 해역에서 높은 농도를 보이는 등 AI 과 유사한 분포를 나타내었다(Table 2, Fig. 2).

총 황은 주로 공극수의 해염에 의한 황산염과 혐기성 환경이 조성될 시 금속 황화물을 형성하여 금속 축적을 발생시킬 수 있는 황화물에서의 황을 포함하는 퇴적물의 구성성분이다. 이러한 황의 농도 분포는 한반도 전 연안에서 $269 \sim 13,800$ mg/kg ($2,300 \pm 1,900$ mg/kg) 범위로 나타났으며, 전체적으로 서해연안은 타 해역에 비해 낮은 분포를 보이고 남해연안과 동해연안의 부산~포항 사이 해역, 영일만, 속초 연안(대포항)에서 높은 농도를 나타내었다. 황의 최대 농도($13,800$ mg/kg)는 남해연안의 마산만에서 나타났으며, 서해연안의 경기만 부근과 천수만에서는 다소 높은 농도 분포를 나타내었다(Table 2, Fig. 2).

3.2 한반도 연안 퇴적물에서의 수은 농도 분포

육지에 가까운 연안 퇴적물은 주로 하천에서 유입되는 입자들로 구성되며 (Chester, 2000), 일반적으로 이 입자들의 평균 입도와 퇴적물의 금속 농도는 양호한 양의 상관관계를 보이기 때문에 입도를 대변할 수 있는 구성성분과 수은의 분포를 함께 확인하였다.

한반도 연안 퇴적물에 대해 입도를 가장 잘 표시하며, 오염 물질과 관계 없고, 퇴적 후 숙성과정에서 영향을 받지 않는 미량 원소로 Cs가 보고되었기에(Song *et al.*, 2014) 본 연구에서도 Cs를 퇴적물 입도 지시 원소로 활용하였다. 전 연안에 대한 Cs의 농도 분포는 $0.69 \sim 11.5$ mg/kg (6.19 ± 2.63 mg/kg) 범위로 나타났으며, 서해연안에서 낮고, 남해연안의 진주만, 진해-마산만에서 가장 높은 분포를 나타내었으며, 동해연안은 부산~포항 사이 해역에서 상대적으로 높은 분포를 나타내는 등 AI 과 유사한 분포를 나타내었다(Table 2, Fig. 3).

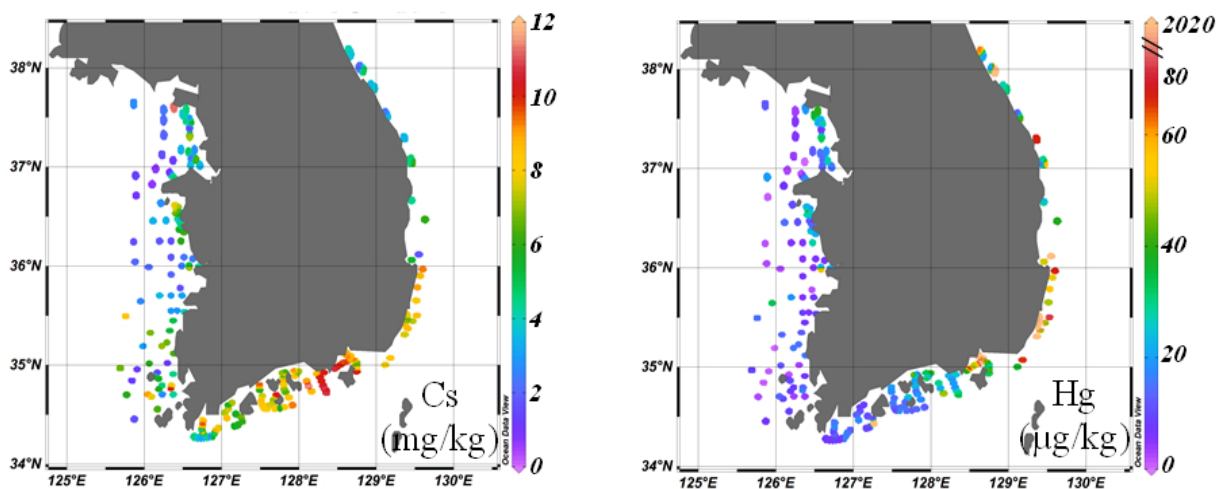


Fig. 3. Spatial distribution of Cs and Hg concentrations in surface sediments.

한반도 전 연안에 대한 수은의 농도 분포는 $0.21 \sim 2,020$ µg/kg (68.8 ± 230 µg/kg)의 매우 넓은 범위로 나타났다. 전체적으로 남해연안의 진주만부터 시작하여 진해-마산만 그리고 동해연안의 울산-온산만, 영일만까지 다른 해역에 비해 상대적으로 높은 수준의 농도 분포를 나타내었으며, 특히 울산-온산만 해역에서는 최대 $2,020$ µg/kg 까지의 농도를 나타내었다. 해역 별로 살펴봤을 때, 서해연안과 남해연안의 목포~여수 연안까지는 Cs 와 유사한 분포를 보였으며, 수은 농도 $0.21 \sim 39.5$ µg/kg (13.6 ± 7.80 µg/kg) 사이의 낮은 분포를 나타내었다. 반면에, 동해연안에서는 최대 농도를 나타낸 울산-온산만에서 시작하여

북으로 영일만, 울진연안의 죽변항, 속초연안의 대포항 그리고 고성에 이르기까지 상당히 높은 수준의 수은 농도가 곳곳에서 나타났다(Table 2, Fig. 3).

본 연구에서 얻은 한반도 연안역 표층퇴적물의 수은 농도 수준을 다양한 연안환경의 수은 농도 수준과 비교하기 위하여 보고된 국내·외 여러 연구 결과를 Table 3에 요약하였다. 한반도 전 연안의 수은 농도는 오염된 해양 환경인 유럽, 북아메리카 그리고 아시아의 몇몇 연안보다 상대적으로 낮았으며, 자연적-훼손된 해양 환경에 속하는 중국해(발해, 황해, 동중국해, 남중국해) 연안의 수은 농도 수준과 유사하였다(Meng *et al.*, 2014). 이는 훼손된-오염된 수준인 남해연안의 진해-마산만, 동해 연안의 울산-온산만, 영일만, 울진연안의 죽변항, 속초연안의 대포항을 제외하면, 한반도 연안 퇴적물의 수은 오염 정도가 상대적으로 낮은 것을 나타낸다(Table 3).

Table 3. Comparison of Hg concentrations in marine sediments from various regions

Location	n	Total Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Reference
Korean coastal area	282	68.8 (0.21-2020)	This study
Jinhae-Masan bay	15	67.2 (28.6-188)	This study
Ulsan-Onsan bay	46	292 (15.6-2020)	This study
Youngill bay	4	81.9 (50.5-158)	This study
Jukbyen & Daepo port	6	58.3 (5.48-206)	This study
Others	211	18.8 (0.21-124)	This study
Pristine marine environments			
Eastern basin, the Mediterranean Sea	6	52.9* (40.3-77.0)	Ogrinc <i>et al.</i> , 2007
Guaratuba Bay, Brazil	7	33.4* (15.1-44.0)	Sanders <i>et al.</i> , 2006
Artic Ocean	7	70.9* (32.0-118)	Gobeil <i>et al.</i> , 1999
Greenland	20	72.2* (6.00-285)	Asmund and Nielsen, 2000
Disturbed marine environments			
China Seas	220	64.0 (7.00-398)	Meng <i>et al.</i> , 2014
Gulf of Finland	20	130 (50.0-320)	Leivuori, 1998
Strait of Georgia, Canada	17	140* (60.0-420)	Johannessen <i>et al.</i> , 2005
Southern Baltic Sea	19	225 (2.01-341)	Pempkowiak <i>et al.</i> , 1998
Polluted marine environments			
Minamata Bay, Japan	9	2920 (1410-4340)	Tomiyasu <i>et al.</i> , 2006
Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea	39	5240 (100-23300)	Covelli <i>et al.</i> , 2001
Toulon Bay, France	243	N/A (30.0-27300)	Tessier <i>et al.</i> , 2011
Kaštela Bay, Croatia	6	22900* (14300-30400)	Kwokak <i>et al.</i> , 2002

*Calculated from data in the references.

4. 토 의

4.1 한반도 연안 퇴적물의 수은 배경농도

본 연구에서는 한반도 연안 퇴적물의 수은 분포 특성을 이해하기 위해서 수은 분포를 조절하는 요인들을 파악하고자 하였으며, 이를 위해 먼저 수은 배경농도를 설정하고, 배경농도에 대한 농축인자(Enrichment Factor, EF)를 계산하여 농축 정도

를 퇴적물 구성성분과 비교하여 조절요인을 파악하고자 하였다.

퇴적물에서 금속의 거동을 이해하고 오염 정도를 평가하는데 기준값(Lim *et al.*, 2007b; Song *et al.*, 2017)으로 사용되는 배경농도는 크게 산업화 이전에 인간 활동의 영향을 받지 않은 자연적 현상만을 반영한 자연배경농도(Natural Background Concentration, Reimann and Garrett, 2005)와 점 오염원이나 지역적 오염원이 없이 인위적으로 배출된 것과 자연적인 것을 포함하여 ‘현재의’ 지역을 대표할 수 있는 배경농도(Baseline Concentration, Reimann and Garrett, 2005)로 구분된다. 배경농도의 추정에는 주상퇴적물을 이용한 오염되지 않은 과거 시료에서의 농도로 제시하는 방법(Song *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2017)과 여러 지역의 표층퇴적물 금속 농도를 통계적으로 처리하여 제시하는 방법(Matschullat *et al.*, 2000; Lim *et al.*, 2007b; Song *et al.*, 2017)이 사용되어져 왔으며, 본 연구에서는 후자의 방법을 적용하여 수은 배경농도를 도출하였다. 연안 퇴적물에서 Cs 농도와 금속 농도 사이의 관계에서 그 기울기가 가장 작은 부분에 위치하는 시료들이 배경농도를 나타내기 위해 (Song *et al.*, 2014), 수은/Cs비율이 자연상태에서는 정규분포를 갖는다고 가정하고 2 σ 구간을 벗어난 자료를 이상치(outlier)로 제거하고 남은 자료로 배경농도를 도출하였다. 통계처리 전·후의 표층퇴적물의 수은 농도와 Cs의 관계는 Fig. 4에 도시하였으며, 최종 153개 시료를 가지고 배경농도를 도출하였다. 그 결과 회귀직선식 $Y=2.06Cs+1.75$ ($R^2=0.63$, $variability=0.25$)를 한반도 연안역 표층퇴적물의 수은 배경농도 식으로 제시하였으며, 한반도 연안 퇴적물의 평균 Cs 농도가 6.20 mg/kg이므로 수은 배경농도는 14.5 $\mu\text{g/kg}$ 이 된다.

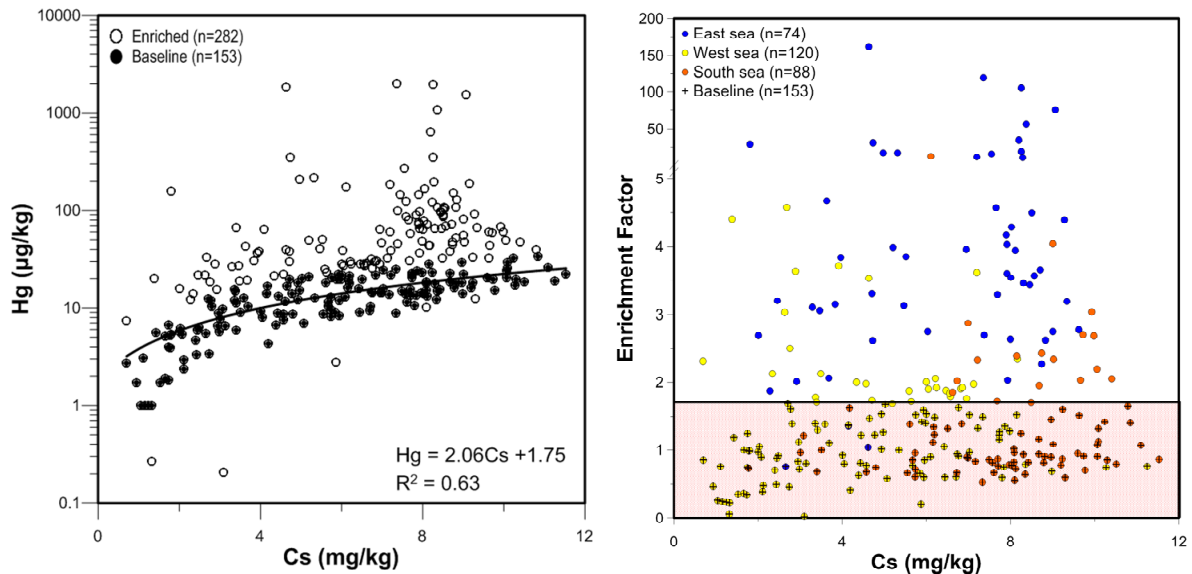


Fig. 4. Interrelationship between Cs and Hg concentration (left), and Cs and enrichment factors (right) in surface sediments. Baseline samples were indicated as closed circle (left) and line of 1.69 (right).

4.2 한반도 연안 퇴적물의 수은 오염도 평가

한반도 연안 퇴적물의 수은 오염도는 농축인자를 이용하여 평가하였으며, 생태위해성 평가를 위해서 국내 해저퇴적물 해양환경기준(해양수산부고시 제2016-207호)을 이용하여 평가하였다.

농축인자는 계산에 있어서, 관심 금속(e.g. Cd, Hg, Pb 등)과 기준 금속(e.g. Al, Fe, Cs, Li 등)의 배경농도 자료를 주로 상부대륙지각의 농도나 세일의 농도를 이용해 왔지만(Rudnick and Gao, 2003), 지역적 규모에서는 자연적 상태에서도 두 중

류 금속의 비가 달라서 농축인자가 1을 넘는 경우가 발생할 수도 한다. 따라서 본 연구에서는 도출한 표층퇴적물의 수은 배경농도 식을 이용하여 농축인자를 다음과 같이 도출하여 지역적 특성을 반영하였다.

$$\begin{aligned} \text{Enrichment Factor} &= (\text{Hg/Cs})_{\text{sample}} / (\text{Hg/Cs})_{\text{background}} \\ &= (\text{Hg})_{\text{sample}} / 2.06 \times (\text{Cs})_{\text{sample}} + 1.75 \end{aligned}$$

전 연안 퇴적물에 대한 수은 농축인자는 해역별로 구분하여 Fig. 4에 도시하였으며, 수은 배경농도로 설정된 시료들의 농축인자 범위는 0.00~1.69로 나타났다. 배경농도 이상으로 계산된 수은 농축인자는 전 연안에 대해서 1.69~161로 매우 넓게 나타났으며, 해역 별로 비교했을 때, 동해연안 퇴적물(n=74)의 95.9% (1.88~161)가 농축인자 1.69를 초과하였고, 남해연안 퇴적물(n=88)의 25.0% (1.70~12.2), 서해연안 퇴적물(n=120)의 25.0% (1.69~4.58) 순으로 나타났다. 그리고 이렇게 초과된 지역은 주로 도시나 산업단지가 위치한 만이나 연안에서 나타났다.

국내 해저퇴적물 해양환경기준은 총 8개의 미량금속(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)에 대해서 주의기준(Threshold Effects Level, TEL)과 관리기준(Probable Effects Level, PEL)으로 구분하여 생태위해성 평가를 하고 있으며, 본 연구에서는 수은의 실측된 농도를 해양환경기준과 직접 비교하였다. 한반도 연안 퇴적물의 수은은 8%에 해당하는 시료에서 주의기준 (TEL 0.11 mg/kg)을 초과하고 있었으며, 주의기준을 초과한 정점은 남해연안의 진해-마산만 안쪽 해역(n=3), 동해연안의 울산항, 온산항 인근 해역(n=18), 영일만 인근 해역(n=1), 속초연안의 대포항 인근 해역(n=1)에서 나타났다. 그리고 이 중 동해연안의 온산항 부두 안쪽 해역(n=6)에서는 관리기준 (PEL 0.62 mg/kg)을 초과하기도 하였다. 이러한 전 연안에 대한 수은 농도 분포는 Song *et al.*(2017)이 보고한 전 연안에 대한 Pb 농도분포와 유사한 결과였다.

4.3 한반도 연안 퇴적물의 수은 농도 조절 요인

연안지역은 하천, 하수배출, 대기침적 등과 같은 다양한 기원의 수은이 유입되는 지역이며, 특히 수은 중 중 가장 독성이 큰 메틸수은 형성의 중요 장소로 알려져 있다(Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004). 또한 연안 퇴적물은 자연 및 인간활동에 의해 배출된 수은을 수증환경에서 제거하는 주 흡수원으로 작용할 뿐만 아니라 2차 공급원으로써 작용하기 때문에(Selin and Jacob, 2008; Meng *et al.*, 2014), 수은의 분포 특성을 조절하는 요인을 파악하는 것은 매우 중요하다.

일반적으로 연안지역의 수은은 퇴적되는 입자의 크기가 더 작아질수록 흡착할 수 있는 비표면적이 넓어져 수은 농도의 증가를 일으킨다고 알려져 왔으며(Ding *et al.*, 2009), Meng *et al.*(2014)은 퇴적물의 입자 크기뿐만 아니라 TOC와 pH의 영향을 받는다고 보고하였다.

본 연구에서는 앞에서 제시한 한반도 연안 퇴적물의 수은 배경농도를 이용한 수은 농축인자를 기반으로 수은 분포의 조절 요인을 파악하고자 하였으며, 농축인자의 수준에 따른 수은 농도와 조절요인(입도, Fe 산화수산화물, 유기탄소, 황화물, 다른 미량금속) 사이의 상관성 조사를 하였다.

수은 배경농도로 설정된 시료들은 수은 농축이 일어나지 않은 것으로 정의되며, 이들의 수은 농축인자는 1.69 이하인 것으로 나타났다. 이 범위의 시료들은 모두 Cs와 양호한 상관관계($r=0.80$, $P<0.01$)를 보였으며, 이는 자연적인 수은 퇴적이 퇴적물 입자 크기에 대한 영향을 크게 받는다는 것을 의미한다(Fig. 5). 그리고 수은 농축이 일어난 시료들에 대해서 조절요인을 파악한 결과, 수은 농축인자 1.69~4.03 범위에서는 Fe 산화수산화물($\text{Fe}_{\text{non-silicate}} = \text{Fe}_{\text{total}} - (\text{Fe}/\text{Al})_{\text{lowest value in this study}} \times \text{Al}$)과 양호한 상관관계($r=0.72$, $P<0.01$)를 나타내었으며, 동해연안의 울산-온산만 일부 시료(Fig. 5.; open circle, n=3)를 제외하면

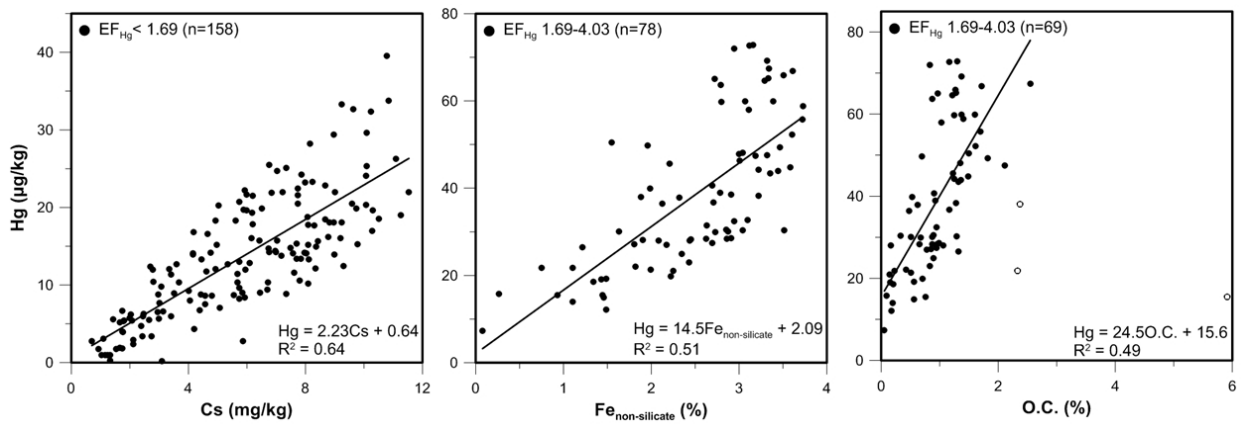


Fig. 5. Relationships between Hg concentrations and Cs, Fe oxyhydroxide and O.C..

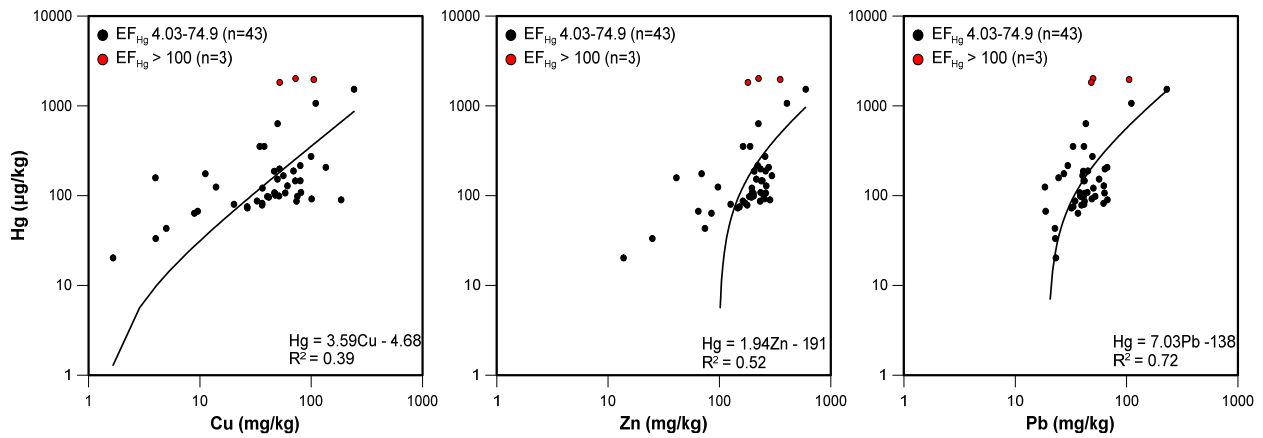


Fig. 6. Relationships between Hg concentrations and other metals (Cu, Zn, Pb) in the selected samples with range of 4.03-74.9 of EF_{Hg} .

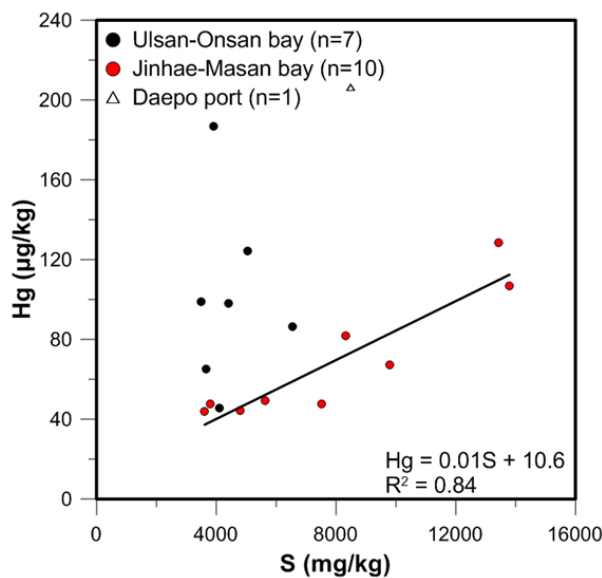


Fig. 7. Relationships between Hg concentrations and S in the selected samples with higher than 3,500 mg/kg in S concentration.

유기탄소와도 양호한 상관관계를 보였다($r=0.70, P<0.01$). 즉, 농축인자 4.03까지의 수은 농축은 입자 크기 효과 이외에 Fe 산화수산화물 및 유기물과 같은 수은을 포집 할 수 있는 지화학적 매체(geochemical substances)에 의해 이루어지는 것으로 여겨진다. 그리고 수은 농축인자 4.03~74.9 사이의 수은 농축이 매우 심한 시료는 남해연안의 진해-마산만과 동해연안의 고성, 속초, 울진, 영일만, 울산-온산만에서 나타났으며, 다른 금속들(Cu, Zn, Pb; Song *et al.*, 2017)과 양호한 상관관계(Cu, Zn, Pb: $r=0.62, r=0.72, r=0.84, P<0.01$)를 나타내었다(Fig. 6). 특히, 영일만($n=1$)과 울산-온산만($n=29$) 시료의 수은 농도는 Cs, Fe 산화수산화물, 유기탄소와는 거의 관련성을 보이지 않고 단지 다른 금속들과의 관련성만을 보이기에 주변에 위치한 금속 제련시설에서 배출되는 금속 입자들에 의한 동시적인 공급으로 판단된다(Chae *et al.*, 2014). 또한 울산-온산만 해역에서는 수은 농축인자 100 이상의 시료($n=3$)가 온산항 내에 위치하고 있었으며, 이들은 모두 Cs, Fe 산화수산화물, 유기탄소뿐만 아니라 다른 금속들과도 어떠한 관련성을 보이지 않았다. 이는 온산항으로 유입되는 외항강의 상부에 위치한 석유화학공업단지로부터의 오염물질 배출이 강을 통해 유입되어 나타난 것으로 판단된다(Ra *et al.*, 2014). 그러나 농축인자 4.03~74.9 사이의 시료들 가운데 동해연안의 고성($n=1$), 속초($n=1$), 울진($n=3$)의 경우에는 수은 농축인자가 높음에도 불구하고 유기탄소 농도와 밀접한 관련성($r=0.92, P<0.01$)을 보여주어 유기물이 수은 농축에 기여하는 것으로 판단된다.

또 다른 수은 조절 요인으로 황화물이 영향을 미치는 경우도 있었다(Fig. 7). 전 연안의 수은 농축이 일어난 시료에 대해서, 황 3,500 mg/kg 이상의 농도를 지닌 시료와 수은 농도의 상관관계를 파악한 결과, 동해연안의 대포항 시료, 울산-온산만 시료 일부, 남해연안의 진해-마산만 시료가 상대적으로 높은 황 농도와 수은 배경농도 이상의 농도를 나타냈으며, 이 중에 진해-마산만 시료(농축인자 2.03~6.43, $n=10$) 만이 밀접한 관련성($r=0.93, P<0.01$)을 보여주었다. 진해-마산만 만 내부 해수와 외해수의 교환이 제한되는 지형적 특성과 주변 산업시설로부터의 영향으로 인해 계절적인 빈산소 내지 무산소 환경이 만들어지는 해역으로 상대적으로 높은 황화물이 형성되어 수은 농축에 기여하는 것으로 판단된다(Hwang *et al.*, 2006).

5. 결론

한반도 전 연안역 표층퇴적물에 대한 수은의 농도 분포 특성과 조절요인을 이해하기 위하여, 총 282개의 연안 퇴적물에 대해 수은과 퇴적물 성분을 분석하였다. 수은 농도는 서해연안과 남해연안에서 AI 과 유사한 분포를 보인 반면에, 동해연안은 울산-온산만부터 북으로 영일만, 죽변항, 대포항, 고성에 이르기까지 상당히 높은 농도가 나타났다. 수은 배경농도는 통계적인 방법을 통해 Cs 에 대한 수식으로 제시하였으며($2.06Cs+1.75$), 배경농도 이상으로 계산된 수은 농축인자는 전 연안에 대해서 1.69~161로 나타났다. 해양환경기준을 이용하여 오염도를 평가한 결과, 전체의 8%가 주의기준을 초과하였으며, 동해연안의 온산항 부두 안쪽 해역에서 관리기준을 초과하였다.

수은 농축인자의 수준에 따른 수은 농도와 조절요인의 상관관계는 농축인자 1.69 이하에서 퇴적물의 입도와 양호한 상관관계가 나타났으며, 1.69~4.03 범위에서는 Fe 산화수산화물 및 유기탄소와 좋은 관계성을 보여 입도 및 지화학적 매체에 의해 배경농도의 최대 4배까지의 수은 농축이 이루어졌다. 수은 농축이 매우 심한 4.03~74.9 범위에서는 다른 금속들(Cu, Zn, Pb)과 좋은 관계성이 나타났으며, 영일만과 울산-온산만의 경우에는 주변에 위치한 금속제련 및 제철시설로부터의 금속입자 배출에 의해 영향을 받는 것으로 판단되었으나 동해연안의 고성, 속초, 울진은 유기탄소와 밀접한 관련성을 보였다. 또한, 남해연안의 진해-마산만 시료 (농축인자 2.03~6.43)의 경우에는 황화물 형성에 의해 수은 농축이 이루어졌다.

사 사

본 연구는 2015년 CNU 학술연구비의 지원으로 이루어졌다. 본 연구에 사용한 시료는 해양수산부 지원 “해양환경기준 설정 및 개선연구”에 사용하였던 시료이며 서해 연안역 시료는 한국해양과학기술원 시료도서관에서 제공받았다.

참고문헌(References)

- Allison, J.D. and T.L. Allison, 2005. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. Rep. EPA/600/R-05, 74.
- Asmund, G. and S.P. Nielsen, 2000. Mercury in dated greenland marine sediments. *Science of the Total Environment*, **245**: 61-72.
- Balistreri, L.S. and T.T. Chao, 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 739-751.
- Belzile, N., Y.W. Chen and R. Xu, 2000. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, **15**: 1439-1454.
- Benoit, J.M., C.C. Gilmour, R.P. Mason and A. Heyes, 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science & Technology*, **33**: 951-957.
- Berzas, J.N., L.B. garcía and R.M.D. Rodríguez, 2003. Distribution of mercury in the aquatic environment at Almadén, Spain. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, **122**: 261-271.
- Chae, J.S., M.S. Choi, Y.H. Song, I.K. Um and J.G. Kim, 2014. Source identification of heavy metal contamination using metal association and Pb isotopes in Ulsan Bay sediments, East Sea, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **88**: 373-382.
- Chester, R., 2000. *Marine geochemistry*. Blackwell Science, Oxford.
- Choi, J.Y., S.G. Lee, J.H. Bang, D.B. Yang, G.H. Hong and K.H. Shin, 2011. On the distribution of PCBs and organochlorine pesticides in fish and sediment of the Asan Bay. *Ocean and Polar Research*, **33**: 45-53.
- Choi, M.K., H.B. Moon, S.S. Kim and Y. Lee, 2005. Distribution of sewage-derived organic matter using fecal sterol in Masan Bay, Korea. *Journal of Environmental Science International*, **14**: 481-490.
- Clark, R.B., 2001. *Marine Pollution (Fifth edition)*. Oxford, 236 pp.
- Covelli, S., J. Faganeli, M. Horvat and A. Brambati, 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (gulf of Trieste, northern Adriatic sea). *Applied Geochemistry*, **16**: 541-558.
- Ding, Z.H., J.L. Liu, L.Q. Li, H.N. Lin, H. Wu and Z.Z. Hu, 2009. Distribution and speciation of mercury in surficial sediments from main mangrove wetlands in China. *Marine Pollution Bulletin*, **58**: 1319-1325.
- Eggleton, J. and K.V. Thomas, 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, **30**: 973-980.
- gobeil, C., R.W. Macdonald and J.N. Smith, 1999. Mercury profiles in sediments of the Arctic Ocean basins. *Environmental Science & Technology*, **33**: 4194-4198.
- Hammerschmidt, C.R. and W.F. Fitzgerald, 2004. geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environmental Science & Technology*, **38**: 1487-1495.
- Han, G.M., S.H. Hong, W.J. Shim, K.T. Ra, K.T. Kim, S.Y. Ha, M. Jang and G.B. Kim, 2016. Assessment of Persistent Organic and Heavy Metal Contamination in Busan Coast: Application of Sediment Quality Index. *Ocean and Polar Res.*, **38**: 171-184.
- Horowitz, A.J., 1985. *A primer on trace metal-sediment chemistry*. US government Printing Office, 67 pp.
- Horvat, M., S. Covelli, J. Faganeli, M. Logar, V. Mandić, R. Rajar, A. Širca and D. Žagar, 1999. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the gulf of Trieste. *Science of the Total Environment*, **237**: 43-56.

- Hwang, D.W., H.G. Jin, S.S. Kim, J.D. Kim, J.S. Park and S.G. Kim, 2006. Distribution of organic matters and metallic elements in the surface sediments of Masan harbor, Korea. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **39**: 106-117.
- Hwang, D.W., I.S. Lee, M. Choi, C.S. Kim and H.C. Kim, 2015. Evaluation of pollution level for organic matter and trace metals in sediments around Taehwa river estuary, Ulsan. *Korean J. of Fisheries and Aquatic Sciences*, **48**: 542-554.
- Hwang, D.W., I.S. Lee, M. Choi, S.Y. Kim and H.G. Choi, 2013. Evaluation of organic matter and trace metal contamination in surface sediments around the geum River Estuary using sediment quality guidelines. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **46**: 930-940.
- Johannessen, S.C., R.W. Macdonald and K.M. Eek, 2005. Historical trends in mercury sedimentation and mixing in the Strait of Georgia, Canada. *Environmental Science & Technology*, **39**: 4361-4368.
- Kim, H.Y., J.C. Kim, S.Y. Kim, J.H. Lee, Y.M. Jang, M.S. Lee, J.S. Park and K.H. Lee, 2007. Monitoring of Heavy Metals in Fishes in Korea - As, Cd, Cu, Pb, Mn, Zn, Total Hg -. *Korean journal of food science and technology*, **39**: 353-359.2
- Kwokal, Ž., S. Frančišković-Bilinski, H. Bilinski and M. Branica, 2002. A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kaštela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Öre (Sweden) and Krka (Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, **44**: 1152-1157.
- Lee, K.W., H.S. Kang and S.H. Lee, 1998. Trace elements in the Korean coastal environment. . *Science of the total environment*, **214**: 11-19.
- Lee, M.K., D.I. Lim, I.K. Um, E.B. Shin and H.S. Jung, 2003. Seasonal variation and spatial distribution of water qualities in Youngil Bay, southeast coast of Korea. *Journal-Korean Society of Environmental Engineers*, **25**: 898-908.
- Leivuori, M., 1998. Heavy metal contamination in surface sediments in the gulf of Finland and comparison with the gulf of Bothnia. *Chemosphere*, **36**: 43-59.
- Lim, D.I., J.W. Choi, H.H. Shin, D.H. Jeong and H.S. Jung, 2013. Toxicological impact assessment of heavy metal contamination on macrobenthic communities in southern coastal sediments of Korea. *Marine pollution bulletin*, **73**: 362-368.
- Lim, D.I., J.Y. Choi, H.S. Jung, H.W. Choi and Y.O. Kim, 2007b. Natural background level analysis of heavy metal concentration in Korean coastal sediments. *Ocean and Polar Research*, **29**: 379-389.
- Lim, D.I., J.Y. Choi, H.S. Jung, K.C. Rho and K.S. Ahn, 2007a. Recent sediment accumulation and origin of shelf mud deposits in the Yellow and East China Seas. *Progress in Oceanography*, **73**: 145-159.
- Loring, D.H., 1990. Lithium-a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, **29**: 155-168.
- Mason, R.P., N.M. Lawson, A.L. Lawrence, J.J. Leaner, J.G. Lee and G.R. Sheu, 1999. Mercury in the Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, **65**: 77-96.
- Matschullat, J., R. Ottenstein and C. Reimann, 2000. geochemical background – can we calculate it?. *Environmental Geology*, **39**: 990-1000.
- Meng, M., J.B. Shi, Z.J. Yun, Z.S. Zhao, H.J. Li, Y.X. Gu, J.J. Shao, B.W. Chen, X.D. Li and G.B. Jiang, 2014. Distribution of mercury in coastal marine sediments of China: Sources and transport. *Marine Pollution Bulletin*, **88**: 347-353.
- Mok, J.S., K.J. Lee, K.B. Shim, T.S. Lee, K.C. Song and J.H. Kim, 2010. Contents of heavy metals in marine invertebrates from the Korean coast. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, **39**: 894-901.
- Ogrinc, N., M. Monperrus, J. Kotnik, V. Fajon, K. Vidimova, D. Amouroux, D., Kocman, D., Tessier, E., Žižek, S. and M. Horvat, 2007. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **107**: 31-48.
- Park, K.S., S.U. Park and Y.J. Kim, 2010. A Study on Numerical Assessment for Ozone, PM10 and Smog Using SMOKE-CMAQ Modeling System around Coal Power Plants on the West Coast of Korea. *Proceeding of the 51st Meeting of KOSAE*, 328-328.

- Park, S.C., D.G. Yoo, K.W. Lee and H.H. Lee, 1999. Accumulation of recent muds associated with coastal circulations, southeastern Korea Sea (Korea Strait). *Continental Shelf Research*, **19**: 589-608.
- Pempkowiak, J., D. Cossa, A. Sikora and J. Sanjuan, 1998. Mercury in water and sediments of the southern Baltic Sea. *Science of the Total Environment*, **213**: 185-192.
- Ra, K., E.S. Kim, K.T. Kim, J.K. Kim, J.M. Lee and J.Y. Choi, 2013. Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea. *Journal of Coastal Research*, **65(sp1)**: 105-110.
- Ra, K., J.K. Kim, S.H. Hong, U.H. Yim, W.J. Shim, S.Y. Lee, Y.O. Kim, J. Lim, E.S. Kim and K.T. Kim, 2014. Assessment of pollution and ecological risk of heavy metals in the surface sediments of Ulsan Bay, Korea. *Ocean Science Journal*, **G**: 279-289.
- Reimann, C. and R.G. garrett, 2005. geochemical background—concept and reality. *Science of the total environment*, **350**: 12-27.
- 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. *Environmental Pollution*, **138**: 167-177.
- Rudnick, R.L. and S. Gao, 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*, **3**: 659.
- Sanders, C.J., I.R. Santos, E.V. Silva-Filho and S.R. Patchineelam, 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (guarutuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, **52**: 1085-1089.
- Schropp, S.J., F.G. Lewis, H.L. Windom, J.D. Ryan, F.D. Calder and L.C. Burney, 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, **13**: 227-235.
- Selin, N.E. and D.J. Jacob, 2008. Seasonal and spatial patterns of mercury wet deposition in the United States: Constraints on the contribution from North American anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*, **42**: 5193-5204.
- Seo, K.W., J.M. Chi and Y.H. Jang, 1998. geochemical relationship between shore sediments and near terrestrial geology in Byunsan-Taean area, west coast of Korea. *Economical Environmental geology (in Korean)*, **31**: 69-84.
- Shin, M.S., K.S. Bae, S.J. Kang and J.H. Kim, 2006. A study on the topography and current characteristic of the before and after construction at geum River estuary dike. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, **20**: 61-66.
- Sim, S.G., J.Y. Kim, H.C. Jin and W.Y. Kwon, 2008. Monitoring and Modeling Study for Mercury Deposition over the Yellow Sea. *Proceeding of the 46th Meeting of KOSAE*, 303-304.
- Song, Y. and M.S. Choi, 2017. Assessment of heavy metal contamination in sediments along the coast of South Korea using Cs-normalized background concentrations. *Marine Pollution Bulletin*, **117**: 532-537.
- Song, Y., M.S. Choi, J.Y. Lee and D.J. Jang, 2014. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *Science of the Total Environment*, **482**: 80-91.
- Song, Y.H., M.S. Choi and Y.W. Ahn, 2011. Trace metals in Chun-su Bay sediments. *The Sea*, **16**: 169-179.
- Sun, C.I., D.J. Kim, Y.W. Lee and S.S. Kim, 2015. Pollution and Ecological Risk Assessment of Trace Metals in Surface Sediments of the Ulsan-Onsan Coast. *Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy*, **18**: 245-253.
- Tessier, E., C. garnier, J.U. Mullot, V. Lenoble, M. Arnaud, M. Raynaud, M. and S. Mounier, 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin*, **62**: 2075-2086.
- Tomiyasu, T., A. Matsuyama, T. Eguchi, Y. Fuchigami, K. Oki, M. Horvat, Rajar, R. and H. Akagi, 2006. Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Science of the total environment*, **368**: 283-290.
- Woo, H.J., J.H. Cho, K.S. Jeong, C.S. Chung, S.J. Kwon and S.M. Park, 2003. Pollution history of the Masan Bay, southeast Korea, from heavy metals and foraminifera in the subsurface sediments. *Jour. Korean Earth Science Society*, **24**: 635-649.