고성만 굴 양식장 표층퇴적물의 지화학적특성과 중금속 오염에 관한 연구

강주현¹, 이상준¹, 정우건¹, 조상만²

¹경상대학교 해양과학대학 해양생명과학과, 해양산업연구소, ²군산대학교 해양과학대학 해양생명과학과

Geochemical Characteristics and Heavy Metal Pollutions in the Surface Sediments of Oyster Farms in Goseong Bay, Korea

Ju-Hyun Kang¹, Sang-Jun Lee¹, Woo-Geon Jeong¹ and Sang-Man Cho²

¹Department of Marine biology and Aquaculture & Institute of Marine Industrial Science, Gyeongsang National University, 445 Inpyeong, Tongyoeng, Gyeongnam 650-160, Korea

²Department of Aquaculture and Aquatic Science, Kunsan National University, 558 Deahakro Kunsan, Jeonbuk 573-701, Republic of Korea

ABSTRACT

Goseong bay, located in southeast sea of Korea with an area of 2,100 ha, is a semi-enclosed bay well-known for oyster farming cultured in an extended range of 148 ha. The objective of this study is to provide the fundamental data in order to manage the effective sea area. A total 26 of surface sediment were collected from Goseong bay to evaluate their sedimentary environment and heavy metals. The loss on Ignition (LOI), C/N ratio, acid volatile sulfide (AVS) and heavy metals were analyzed. loss on ignition (LOI) of surface sediment range from 1.00% to 3.03% (average 2.00%). The carbonate content ranges from 0.52% to 4.29% (average 2.37%). C/N ratio of organic matter showed that most part of organic matter comes from neighboring continent. Acid volatile sulfide (AVS) value of surface sediment from 0.02 mg/g to 1.43 mg/g (average 0.24 mg/g). A ten element of surface sediments (AI, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn) were calculated by enrichment factor (Ef) and the results show that some areas are highly polluted with respect Cu and Hg. The correlation matrix displays the existence of remarkable levels of correlation with both positive and negative values among different variable pairs. LOI and AVS showed both positive values. LOI and AVS values falls under 2% and 1%. Therefore, Goseong bay showed good in quality of sediment.

Key words: Goseong Bay, oyster farm, sedimentary environment, heavy metal, enrichment factor

서 론

연안역의 퇴적물은 해양환경의 누진적인 결과를 나타내는 곳으로, 해역의 장기적인 변화 과정 등의 추적에 매우 효과적 이며 환경변화나 생지화학적인 변화의 지표로 이용되고 있다 (Kim, 2002).

퇴적물 내의 중금속은 일반적으로 수계 (aquatic system)

Received: September 9, 2012 ; Accepted: September 19, 2012 Corresponding author: Ju-Hyun Kang Tel: +82 (55) 772-9151 e-mail: kang2482@naver.com

1225-3480/24445

기보다는 대부분 고상 (solid phase) 으로 변환되어 퇴적물이 나 부유물에 흡착되어 존재하게 된다. 이러한 퇴적물의 중금속 은 주변 유역으로부터 오염물질의 유입 형태 변화에 따른 정보 또는 수계 내에서 진행된 다양한 생지화학적 과정에 관한 정보 를 기록하고 있기 때문에 유용하게 이용되고 있으며, 환경 내 에서 지속성을 가지고 축적되므로 환경 변화를 이해하는데 매 우 유용한 것으로 알려져 있다 (Forstner, 1981).

에 유입된 중금속 원소가 수중에 용해되어 이온 상태로 존재하

이 연구의 대상 해역인 고성만은 한국의 남해에 위치한 반 폐쇄성 내만으로 경남 고성반도의 끝 쪽에 자리잡고 있으며, 총 면적 2,100 ha이며 그중 148 ha는 굴 양식장으로 이용되 는 패류양식해역이다. 고성만에 영향을 미치는 준용하천은 병



Fig. 1. Location of the study area and sampling stations.

산천, 원산천, 월평천 및 대독천 등 4개가 있고, 이들에 연결되 는 작은 하천들이 산재되어 있다.

최근 연안해역의 환경문제의 접근방법으로 표층퇴적물 환경 에 관한 많은 연구가 이루어지고 있고 (Cho et al., 1982; Yoon et al., 1992; Yoon et al., 2000; Cho et al., 2001; No et al., 2003), 해양환경을 보존하고 생태계를 보호하기 위해 표층퇴적물에 대한 지화학적 특성과 중금속 오염의 정도 를 평가하는 것은 반드시 필요한 것이라 할 수 있지만 (Woo et al., 2003), 고성만 표층퇴적물의 지화학적 특성 및 광산에 의한 금속 오염에 대해서는 연구보고가 없다.

이 연구의 목적은 고성만 굴양식해역의 지화학적 특성과 중 금속 오염을 연구하여, 효율적인 해역 환경 관리에 관한 기초 자료로 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료 채취

2007년 4월 코어채니기 (Core sampler) 를 사용하여 고성 만의 26개 조사정점에서 표층퇴적물을 채취하였다 (Fig. 1). 채취한 시료는 2 N 염산으로 처리한 폴리에틸렌 시료병에 담 아 실험실로 옮긴 후 실험 시까지 -20℃에서 보관하였다.

2. 강열감량

퇴적물 중 유기물량을 측정하는데 있어서는 유기물질 중 가 장 많은 양을 차지하며 비교적 그 측정이 간편한 탄소를 이용 하는 것이 간편하면서도 정밀한 값을 얻을 수 있다. 퇴적물 중 탄소량을 측정하는 방법 중 퇴적물을 고온으로 가열한 후 그 무게 차이를 백분율로 환산한 수치를 강열감량이라 한다. 강열 감량 (loss on ignition) 은 550℃ 회화로에서 회화한 후 중 량 감소분을 백분율로 나타내었다.

3. 황화수소 함량

산 휘발성 황화물은 검지관법을 이용하여 황화수소 함량 (H₂S content; ppm) 을 측정하였다. 일정량의 퇴적물을 황 화수소 발생기에 넣고 황산 2 ml를 가스발생기에 첨가하여 발 생되는 황화수소량을 가스채취기를 이용하여 직접 측정하였다.

4. 입도분석

퇴적물의 입도분석은 시료 10 g을 1,000 ml 비커에 넣어 염분을 제거하고, 10% 염산과 10% 과산화수소 (H₂O₂) 를 사 용하여 탄산염 (carbonate) 과 유기물을 제거한 후 4Φ (62.5 μm) 크기의 체를 이용하여 체질한 후 입도분석기 (Accusizer 780, PSS) 로 분석하였다.

5. 유기물 및 탄산염

표층에서 얻어진 퇴적물은 시료를 동결건조기에 넣어 건조 시킨 후 분말화하였다. 분말화 한 시료는 CHNS 분석기 (EA1112, Thermo Fisher Scientific) 를 이용하여 유기물 및 탄산염을 분석하였다. 분말화한 시료를 잘 건조시키고 청평 한 후 총탄소 (total carbon) 및 총질소 (total nitrogen) 을 분말화 한 시료에서 직접 측정하였으며, 같은 시료에 대해 1 N 염산으로 무기탄소 (inorganic carbon) 를 제거한 후 총유 기탄소 (total organic carbon) 의 함량을 측정하였다. 탄산 염 함량은 (carbonate content) 는 총탄소와 총유기탄소의 함량차이에 의해 계산하였다.

6. 중금속

26개 조사정점에서 채취한 표층퇴적물시료를 동결건조시킨 후 63 μm (4 ø) 의 체로 걸렀다. 이는 퇴적물에 존재하는 중 금속은 퇴적물을 구성하는 입자에 일정하게 분포하지 않고, 퇴 적물 입도가 작은 것에서 높은 금속함량을 나타내기 때문이다.

0.2 g의 퇴적물 시료를 취한 다음 혼합산 (염산, 질산 및 과 염소산) 으로 용해한 후, 중금속 원소인 AI, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn 등 총 9개 원소들을 유도결합플라즈마 흡광분 석기 (ICP) 로 분석하였다. Hg은 MA-2000 수은분석기 (Nippon instrument, USA) 를 사용하여 분석하였다.

퇴적물 내에 농축되기 쉬운 중금속들의 부화지수 (enrichment factor; EF) 를 조사하였다. 부화지수란 연구시 료의 원소가 퇴적물 내에서 안정성이 높고, 일반적으로 중금속



Fig. 2. Geographic distribution of sand, silt and clay percentages in Goseong bay surface sediments. Sediment classification (bottom right) according to Shepard.²⁹

오염과 크게 상관없는 보존성 원소인 Al의 비를 지각평균 혹 은 퇴적물 평균값으로 나누어준 계산식을 말한다. 이 연구에서 는 평균 퇴적물값 (mean sediment value) 을 이용했다.

또한 부화지수와 결부시켜 퇴적물의 오염도를 더욱 구체적 으로 알아보기 위해 농집지수를 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 표충퇴적물의 유기물 분포 및 특성

1) 입도특성 및 분포

고성만 퇴적물의 평균 입도분포는 90% 이상이 실트질로 이 루어져 있었고, 조사정점 15와 19는 다른 정점들에 비해 사질 비율이 더욱 높았다. 이는 병산천, 월평천의 영향인 것으로 생 각된다. 그리고 고성만의 북쪽도 사질 비율이 높았는데, 이는 고성만의 북쪽 해역으로 갈수록 좁아지고, 수심이 낮으며, 조 류가 약하기 때문에 만의 안쪽부분에서 사질이 쌓이는 경향인 것으로 본다 (Fig 2). 인근해역인 마산만의 사질 비율 7.5%, 실트질 72.2%, 그리고 점토질 20.3%로 나타났는데, 이는 고 성만과 비교하였을 때 다소 사질 비율이 높게 나타났다. 이러 한 입도분석결과가 인근해역과 다른 이유는 해역의 지형적인 요소와 조류에 의한 결과로 해석되어진다 (Yeom *et al.*, 2004).

2) 유기탄소 및 탄산염

유기물 함량의 상대적 지표로 이용될 수 있는 강열감량은 고성만의 북쪽에 위치한 조사정점 24에서 3.03%로 가장 높게 나타났다. 그리고 고성만 의 입구에 위치한 조사정점 1과 2에 서 1.61%, 1.91%로 상대적으로 낮게 나타나서 외해로 갈수록 낮아지는 양상을 보였다 (Fig. 3). 이러한 이유는 농업용수와 하천수 그리고 생활하수의 유입으로 인해 육지의 유기물이 고 성만의 내만으로 직접 유입되기 때문으로 생각된다. 고성만 북 쪽에 위치한 조사정점인 정점 23, 24, 25, 26에서는 다른 조 사정점보다 비교적 높게 나타났다, 이는 고성만 북쪽 해역으로 갈수록 입구가 좁아지고, 수심이 낮으며, 조류가 약하기 때문 에 만의 안쪽부분에서 유기물 함량이 높게 나타난 것으로 추측



Fig. 3. Spatial variation of LOI(loss on ignition) in Goseong bay.



Fig. 4. Comparison of C/N ratio of stations in Goseong bay.

된다.

유기물 오염의 기원을 알아보기 C/N 비를 구하였다. 일반적 으로 연안해역에서 퇴적물 내 유기물의 주공급원으로서는 육 지로부터 도시하수나 산업폐수 등의 유입과 해역 내 식물플랑 크톤의 대량번식 및 폐사와 관련된 고형 유기물의 침강 그리고 인근에 산재한 양식장으로부터 유출되는 생물기원 유기물 등 이 있다 (Romankevich, 1984). 이때 C/N 비가 10이상인 것 은 대륙기원 유기물이 유입되었음을 지시하고 있으며 현장에 서 생성된 해양기원의 유기물인 경우는 C/N 비가 10보다 적 은 5-10정도의 값을 보인다 (Muller, 1977). 이러한 점을 고 려해서 이 연구에서 나타난 C/N 비에 근거한다면 이 연구지역 의 유기물은 육지에서 공급된 유기물과 현장에서 생성된 유기 물이 혼합되어 있음을 시사하고 있다 (Fig. 4).

고성만 표층퇴적물의 C/N 비 연구결과 11개의 조사정점들 에서 10 이상을 보이고 있어 인근 육지에서 다량의 유기물이



Fig. 5. Spatial variation of CaCO₃ in Goseong bay.

유입되었음을 지시하고 있다, 그리고 고성만 입구에 위치한 조 사정점 1을 제외한 나머지 조사정점들에서는 C/N 비가 10에 가까운 수치를 보임으로써 고성만은 전반적으로 육지의 영향 을 직접적으로 받고 있다는 것을 알 수 있다.

고성만의 표층퇴적물에 대한 탄산염 함량은 0.52%에서 최 대 4.29%로 나타났다 (Fig. 5). 탄산염함량 변화는 생물에 의 해 생성되는 패각 또는 껍질이 퇴적물 속에 축적되거나 혹은 풍성기원의 탄산염이 주된 공급원으로 생각해 볼 수 있다. 일 단 공급된 후에는 저층의 상태에 따라 용해정도가 달라지게 되 며 이러한 세가지 요인은 탄산염 함량을 조절하는 요소라 할 수 있다 (Ricken, 1993).

고성만에서의 탄산염 함량이 굴양식 밀접지역인 조사정점 5, 6, 9, 10에서 다른 조사정점보다 높게 나타났으며, 굴 양식 에 의해 영향을 받고 있다는 사실을 알 수 있었다.

3) 황화수소의 함량 특성 및 분포

퇴적물 중에 포함된 황화수소 함량은 퇴적물의 건강도를 평 가하는 기준으로 자주 이용되고 있다. 특히 천해지역이나 어장 환경에서는 퇴적물중 황화수소 함량이 높으면 퇴적물 내 산소 의 고갈 및 결핍이 발생하여 저서생물이나 어장환경에 큰 영향 을 미치기 때문에 중요한 지화학적 지시자로 간주된다.

고성만의 표층퇴적물에 대한 황화수소 함량을 조사한 결과 조사정점 24에서 1.43 mg S/g으로 가장 높게 나타났고, 조사 정점 11에서 0.02 mg S/g으로 가장 낮게 나타났고, 평균값은 0.24 mg S/g으로 나타났다 (Fig. 6). 1997년 경상남도의 황 화수소 함량이 조사정점 24에서 0.46 mg S/g으로 낮게 나타



Fig. 6. Spatial variation of AVS in Goseong bay.

났고, 조사정점 11에서는 0.12 mg S/g으로 높게 나타났다. 하지만 평균값은 0.17 mg S/g으로 2007년과 비교하였을 때 큰 차이는 나타나지 않았다 (GSND 1997). 또한 인근 해역인 마산만의 황화수소 함량이 약 13-4235 mg S/g으로 나타났다 (KORDI, 2006).

황화수소 함량에 대한 저서환경 기준값이 우리나라에서 연 구가 되어있지 않은 실정이다. 따라서 일본에서 오염된 저서환 경의 척도로서 생물이 정상적인 활동에 제한을 가져오거나, 부 영양화한 기준값인 황화수소함량의 농도 0.20 mg S/g을 제시 한 값을 고성만과 인근 해역인 마산만의 data와 비교해 보았 다. 마산만에서는 황화수소 함량의 농도가 일본의 기준값인 0.20 mg S/g보다 약 2,100배 높아, 마산만의 퇴적물은 오염 된 상태이며, 저서생물에게 큰 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다. 대조적으로 고성만의 표층퇴적물 내 유기물의 오염정도 를 살펴보면, 고성읍에 영향을 받는 만의 북쪽지역을 제외한 모든 조사정점에서 일본의 수산 환경 퇴적물 기준치보다 낮게 나타났다. 이는 고성만의 표층퇴적물이 건강하다는 것을 나타 내며, 양식을 하는데 적합한 저서환경임을 알 수 있다.

3. 표충퇴적물의 지화학적 분포 및 특성

1) 중금속의 원소 분포 및 특성

고성만의 표층퇴적물에 대한 주요원소 및 미량원소의 농도 와 분포특성을 알아보기 위하여 각 조사정점별로 원소의 농도 를 나타내었고 (Fig. 7), 우리나라 해역의 중금속 농도를 나타 내었다 (Table 1).

고성만의 표층퇴적물 내 Al의 농도는 3.8-6.7%으로 나타났 다. 만의 북쪽의 조사정점 23, 24, 25, 26과 입구 가까이에 위 치한 조사정점 7을 제외하고, Al 농도는 5%이상으로 나타나 지역적으로 큰 차이를 보이지 않았다 (Fig. 7).

고성만 인근 해역인 마산만의 경우 퇴적물 내 Al의 농도는 4.79-6.96%의 범위로 나타났고, POSCO에 직접적인 영향을 받는 광양만의 경우 Al의 농도는 1.2-9.2%의 범위로 나타났 다. 이러한 Al은 지각물질 중에 높은 농도로 존재하는 원소들 중에 하나로 암석의 풍화나 풍화된 퇴적물들이 운반되는 도중 에 농도변화가 매우 낮고, 액체상태보다는 고체상태로 운반되 는 것으로 보고된 바 있다 (Martin *et al*, 1979).

As, Cr은 US EPA (미국 환경청) 에서 발암물질 A등급으 로 분류하였고, Cd, Pb은 발암물질 B등급으로 분류하였다. 이러한 중금속들은 독성을 가지고 있으며, 난분해성이므로 먹 이사슬로 통해 축적되므로 해양생태계에 심각한 오염물질로 알려져 있다.

Table 1. The	average concentration of	f metallic elements in o	coastal surface sedim	nent around Korea(unit :	ppm)
--------------	--------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	------

Pagion			Deference					
Region	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	- Reference
Youngil Bay	-	1.5	29	49	-	36	202	Lee <i>et al.</i> (2005)
Gwangyang Bay	-	0.2	51	18	24	28	86	Hyun et al. (2003)
Saemangeum	-	-	49	12	21	24	43	Cho et al. (2001)
Shihwa	-	1.7	142	210	49	54	272	Choi et al. (1999)
Hampyeong Bay	-	-	34	12	15	20	45	Youn <i>et al.</i> (1999)
Southwest Coast	-	-	67	19	37	33	86	Jeon and Cho (2002)
Jinhae Bay	-	-	59	30	27	37	128	Lee and Lee (1983)
South Sea	-	-	53	11	26	27	62	Cho et al. (1994)
Masan Harbor	11	1.4	79	73	17	74	321	Kim et al. (2006)
This study	17	0.2	88	43	51	24	142	



Fig. 7. Spatial variation of the concentration in Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn and Hg in Goseong bay.

34" 54"N

128° 17'E

128° 20'E

고성만의 표층퇴적물 As의 평균농도는 17.4 ppm이었으며, 조사정점 19에서 20.4 ppm으로 가장 높게 나타났고, 조사정 점 26에서 14.1 ppm으로 가장 낮게 나타났다. 월평천의 영향 을 받는 조사정점 19에서 다른 조사정점보다 높게 나타났다. 이는 강우 시 인근의 농지로부터 화학비료 및 농약이 고성만으 로 유입되기 때문이다. 중금속 As에 대한 평균농도를 기준으 로 마산만에서의 연구결과와 비교해 보았는데, 마산만이 11 ppm으로 조금 더 낮은 농도를 보였다 (Table 1).

고성만의 표층퇴적물 Cd 농도는 평균적으로 0.2 ppm으로 낮은 분포를 보였다. 이는 광양만에서의 표층퇴적물 평균농도 와 비슷하게 나타났고, 다른 해역보다 낮게 나타났다.

Cr의 경우 평균농도는 88.2 ppm이었으며, 조사정점 19에 서 106.9 ppm으로 가장 높게 나타났고, 조사정점 25에서 59.9 ppm으로 가장 낮게 나타났다. 중금속 As와 마찬가지로 월평천에 영향을 받는 만의 동북부쪽에서 높은 수치를 나타내 었고, 이는 농약 및 화학비료에 의한 것으로 생각된다. Cr의 평균농도를 기준으로 다른 해역에서의 연구결과와 비교해 보 았는데, 우리나라 시화호에서 142 ppm으로 가장 높게 나타났 고, 고성만은 두 번째로 아주 높게 나타났다. 이는 인근 농지 로부터 유입되는 화학비료와 농약에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다.

고성만의 표층퇴적물 Cu의 평균농도는 42.7 ppm으로 나 타났고, 삼산면 병산리에 위치한 구리 폐광산으로부터 직접적 인 영향을 받는 조사정점 15에서 190.9 ppm으로 가장 높게 나타났고, 가장 낮게 나타난 곳은 조사정점 5으로 28.3 ppm 이었다. Cu의 평균농도를 기준으로 다른 해역과 비교하였을 때, 시화호에서 Cu의 농도가 210 ppm으로 가장 높게 나타났 고, 마산만에서는 73 ppm으로 나타나 고성만이 인근 해역에 비해 낮게 나타났다. 이는 고성만에서의 구리 폐광산의 영향이 2004년-2005년 폐광산 광미 안정화 사업에 의한 영향일 것으 로 생각된다.

Ni의 평균농도는 50.5 ppm이었으며, 조사정점 19에서 61.5 ppm으로 가장 높게 나타났고, 조사정점 26에서 27.1 ppm으로 가장 낮게 나타났다. 중금속 Ni에 대한 평균농도를 기준으로 다른 연구결과와 비교해 보았는데, 고성만이 다른 해 역에 비해 높게 나타났다.

Pb의 평균농도는 24.0 ppm으로 나타났고, 조사정점 17에 서 27.3 ppm으로 가장 높은 농도로 나타내었고, 조사정점 25 에서 17.2 ppm으로 가장 낮게 나타났다. 주로 고성읍에 영향 을 받는 고성만의 북쪽보다 서쪽이 보다 높게 나타났는데 이는 구리 폐광산에 의한 것으로 생각된다. 중금속 Pb에 대한 평균 농도를 기준으로 다른 연구결과와 비교해 보았는데, 마산만이 74 ppm으로 가장 높게 나타났지만, 고성만은 서해 함평만을 제외하고는 가장 낮게 나타났다. 친석원소인 V의 평균농도가 180.1 ppm으로 나타났고, 조 사정점 1에서 243.5 ppm으로 가장 높게 나타났으며, 조사정 점 26에서 110.4 ppm으로 가장 낮게 나타났다. 전반적으로 고성만의 입구로 갈수록 높은 함량을 보였다.

고성만의 표층퇴적물 Zn 평균농도는 142.3 ppm으로 나타 났고, 조사정점 19에서 168.6 ppm으로 가장 높은 농도로 나 타내었고, 조사정점 10에서 125.9 ppm으로 가장 낮게 나타 났다. 주로 고성만의 동편과 광산에 영향을 받는 조사정점들에 서 다른 정정들에 비해 높게 나타났다.

중금속 Zn에 대한 평균농도를 다른 연구결과와 비교해 보 았는데, 인근 해역인 마산만이 321 ppm으로 가장 높게 나타 났고, 새만금에서 43 ppm으로 가장 낮은 농도를 보였다.

고성만의 표층퇴적물 Hg 평균농도는 5.7 ppm으로 나타났 고, 조사정점 15에서 7.7 ppm으로 가장 높은 농도로 나타내 었고, 조사정점 6에서 3.2 ppm으로 가장 낮게 나타났다. 이는 고성만의 북쪽과 서쪽에서 높게 나타났다. 이러한 것은 고성읍 과 폐광산의 영향으로 생각된다.

이를 종합해 보면, 고성만의 중금속 농도는 다른 해역과 비 슷하거나 조금 높은 편으로 나타났다. 산업화가 진행되거나 인 구가 밀집한 인근의 마산만과 진해만을 비교해 보았을 때, 일 반적으로 비슷하거나 조금 높게 나타났다. 이러한 이유는 고성 만 주변에 위치한 폐광산과 화학비료 및 농약 등에 의한 영향 을 받고 있으며, 특히 고성만이 두 해역보다 크기가 좁으면서 반폐쇄적인 만으로 조류의 흐름이 다른 해역보다 작아 중금속 오염원이 내만에 축적될 가능성이 높기 때문이다.

2) 중금속의 부화지수와 오염수준

중금속이나 유기물 함량은 퇴적물 입자와 강한 상관관계를 가지고 있으며 또한 유기물이나 무기물은 수계 내에서 침강하 는 과정에서 강한 결합력을 가진다 (Cho *et al.*, 1994; Cho *et al.*, 2000). 따라서 어떤 중금속이 농축되었다 하더라도 이 는 유기물이나 다른 원소와 함께 거동하기 때문에 보존성 원소 인 Al이나 Al과 밀접한 상관을 가지는 다른 원소로 표준화하 는 과정이 필요하다. 또한 어떤 원소가 농축되었다고 하는 것 은 퇴적물 중에 본래 있었던 자연적인 배경농도 이상으로 초과 한 것을 의미한다 (Woo *et al.*, 2003).

이 연구에서는 퇴적물중의 평균함량을 기준으로 해서 부화 지수를 조사하였다. 부화지수의 값이 1에 가까울수록 오염이 되지 않은 자연적인 농도임을 의미하고, 1 보다 클 경우에는 대기나 하천 등을 통해 각 원소의 순유입이 있고, 퇴적물 내에 상당히 농축되어 있음을 의미한다. 고성만 표층퇴적물에서 9 개 원소 (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Hg) 에 대하여 계 산한 부화지수를 Fig. 8에 나타내었다.

고성만의 표층 퇴적물 중 각 조사정점별 원소의 평균 부화



Fig. 8. The comparison of the enrichment factors of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Hg in Goseong bay.

지수 값은 1.0이므로, 지각중의 9개 원소 (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Hg) 가 퇴적물 내에 그대로 보존되어 있는 것 으로 나타났다. 하지만 조사정점별로 나열하면, Cu의 경우 조 사정점 15에서 부화지수 값이 4.2로 아주 높게 나타났고, 고 성만 북쪽에서의 평균 부화지수의 값이 1.6로 나타났다. 이는 조사정점 15에서 구리 폐광산 영향을 받는 병산천을 통해 Cu 가 다른 조사정점들보다 약 4배 이상 높게 농축되어다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Hg의 경우 고성만 북쪽에서만 평균 부 화지수의 값이 1.6로 나타났다. 고성만 북쪽에 부화지수의 값 이 조금 높게 나타난 이유는 고성읍의 영향을 받는 대독천을 통해 Cu, Hg이 유입되어 다른 조사정점들보다 조금 높게 농 축되었기 때문인 것으로 생각된다 (Fig 8).

3) 중금속의 농집지수와 오염수준

부화지수와 비슷하게 농집지수는 퇴적물에 함유된 금속함량

을 오염되지 않은 금속 함량과 비교하여 정량하는 방법으로 주 로 퇴적물의 오염 평가에 사용되며 그 값에 따라 7등급으로 구분된다 (Jeon *et al.*, 2002). 부화지수와 달리 농집지수는 중금속 농집정도를 등급화하여 간접적으로 오염 정도를 평가 할 수 있다는 장점이 있다. 이 연구에서는 지각물질의 평균농 도를 바탕값으로 간주하여 농축지수를 구하였고, Table 2와 같은 기준에 따라 중금속 농축을 평가하였다.

이 연구에서는 고성만의 표층퇴적물 농집지수의 등급이 0이 나 1에 집중되어 있음을 볼 수 있다 (Table 3). 이는 고성만의 퇴적물이 중금속으로부터 오염 되지 않았다는 것을 알 수 있 다. 그러나 조사정점 15에서 Cu의 농집지수 등급이 3으로 나 타났는데, 이는 구리 폐광산의 직접적인 영향을 받아 오염된 것으로 생각된다.

4) 중금속의 분포의 조절요인

Igeo	Igeo-class	Designation of sediment quality
>5	6	Very strongly polluted
4-5	5	Strongly/very strongly polluted
3-4	4	Strongly polluted
2-3	3	Moderately/strongly polluted
1-2	2	Moderately polluted
0-1	1	Practically unpolluted/moderately polluted
0	0	Practically unpolluted

Table 2. Classment of index of geoaccumulation(after Muller, 1979)

Table 3. Number of each Igeo-class from 26 sampling points in nine heavy metal concentration from Goseong bay.

Igeo-class	Igeo (As)	Igeo (Cd)	Igeo (Cr)	Igeo (Cu)	Igeo (Ni)	Igeo (Pb)	Igeo (V)	Igeo (Zn)	Igeo (Hg)
6									
5									
4									
3				1					
2									
1	1	1	18	4	22	10	20		20
0	25	25	8	21	4	16	6	26	6

주성분 분석인 PCA (principal component analysis) 는 환경오염의 패턴들을 구별하기 위하여 이용되었다 (Vogt, 1990; Szefer *et al.*, 1993; Soares *et al.*, 1999; Rubio *et al*, 2000; Shin *et al.*, 2001). 이에 따라 고성만 표층퇴적물 의 중금속 농도의 분포를 해석하기 위하여 주성분 분석 (PCA) 을 하였다.



Fig. 9. Principal components analysis loading plots for surface sediments of Goseong bay.

주성분 분석결과에 의하면 요인 부하량 (loading plot) 은 2개의 그룹으로 나누어졌다. Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, V은 80%이상의 높은 비율로 요인 1로 결합하여 있었고, Cu, Zn 그리고 Hg도 높은 비율로 요인 2로 결합되어졌다 (Fig. 9, Table 4).

요인 1의 경우 보존성 원소인 AI가 많은 원소들이 높은 결 합을 보였다. 따라서 As, Cd, Ni, Pb 그리고 V이 이차적인 육지에 의한 오염이 아닌 암석의 물리적, 화화적 풍화에 의한 것으로 생각된다. 요인 2의 Cu, Zn 그리고 Hg은 육지에 의한 오염인 것으로 생각된다. 특히 Cu의 경우 병산천에 위치한 폐 광산의 영향 및 화학비료에 영향을 받은 것으로 생각되며, Hg 의 경우 화학비료 및 농약에 의한 것으로 생각된다.

5) 유기물과 중금속의 상관관계

고성만 표층퇴적물 내에 함유된 금속원소들의 분포 경향성 을 살펴보기 위하여 상관관계 분석을 실시하였다 (Table 5). LOI (강열감량) 은 AVS (황화수소 함량) 와 양의 상관관계 (r = 0.426) 를 가지고, 금속원소인 AI, As, Cr 그리고 Ni과 는 강한 음의 상관관계 (r = -0.448, -0.516, -0.586, -0.644) 를 가진다.

일반적으로 TOC와 황화수소 함량과의 관계는 강한 양의 상관관계를 가지는 것으로 알려졌다. 따라서 퇴적물중의 황화 수소 함량을 유기물 부하량의 대용으로 사용하여 퇴적물의 오 염을 추정하는 방법도 제기되고 있다. 하지만 고성만 표층퇴적 물에서는 황화수소 함량과 TOC와의 상관관계가 없는 것으로 나타났지만, 유기물 함량을 나타내는 감열감량은 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

AI은 대부분이 퇴적물 내에서 안정성이 높은 광물격자에 많 이 포함되어 있고, 퇴적물에 %단위로 존재하는 주요 원소이기 때문에 일반적인 중금속 오염과 크게 상관이 없는 것으로 알려 져 있다. 보존성 원소인 AI과 중금속 원소인 As, Cd, Cr, Ni, Pb 그리고 V과 강한 상관관계 (r = 0.763, 0.627, 0.695, 0.786, 0.712, 0.632) 를 나타내었고, As과 중금속 원소인 Cd, Cr, Ni, Pb, V 그리고 Zn과 상관관계 (r = 0.593, 0.727, 0.753. 0.744, 0.629, 0.466) 를 나타내었다,

금속원소들의 일부는 산화-환원에 민감한 원소로 알려져 있 으며 (Calvert *et al.*, 1993; Morford *et al.*, 2001), 특히 Cd, V 및 Cu와 같은 원소는 무산소환경에서 우선적으로 침전 되어 높은 농도를 보인다. 또한 이와 유사하게 일부 금속원소 는 환원환경에서 농축되거나 감소하는 경향을 보이기도 한다. 고성만의 표층퇴적물에서 Cd과 중금속 원소인 V과 강한 상 관관계 (r = 0.58) 를 나타내었고, Cu와는 상관관계가 나타 나지 않았다. 이에 황화수소 함량이 조사정점 24를 제외한 나 머지 조사정점에서는 1% 미만으로 나타났고, 유기물 함량의 결과 2% 미만으로 낮게 나타나 고성만의 표층퇴적물의 저서 환경이 건강하다고 할 수 있다.

요 약

고성만의 표층퇴적물에 대한 지화학적 특성과 중금속 오염 을 평가하기 위하여 26개 조사정점에 대한 퇴적학적, 지화학

	Factor loadings										
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4							
Al	0.850	0.099	0.058	0.122							
As	0.861	0.265	-0.256	0.084							
Cd	0.816	0.001	0.017	-0.286							
\mathbf{Cr}	0.918	-0.049	0.092	0.223							
Cu	-0.062	0.803	0.399	-0.318							
Ni	0.929	-0.001	0.226	0.183							
Pb	0.839	0.227	0.007	-0.332							
V	0.838	-0.311	0.136	0.117							
Zn	0.188	0.796	-0.529	0.095							
Hg	-0.437	0.679	0.306	0.396							

Table 4. The varimax-roated R-mode factor pattern for surface sediments of Goseong bay

Table 5. Pearson correlation matrix for the matal concentrantions and sediment properties from Goseong bay

	LOI	AVS	TOC	$CaCO_3$	Al	As	Cd	\mathbf{Cr}	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Hg
LOI	1													
AVS	0.426	1												
TOC	-0.094	0.162	1											
$CaCO_3$	0.155	-0.136	-0.441	1										
Al	-0.448	-0.296	0.055	-0.105	1									
As	-0.516	-0.068	0.173	-0.192	0.763	1								
Cd	-0.345	-0.016	0.090	0.003	0.627	0.593	1							
\mathbf{Cr}	-0.586	-0.458	-0.086	-0.053	0.695	0.727	0.712	1						
Cu	0.005	0.117	0.124	-0.298	-0.015	0.069	-0.041	-0.106	1					
Ni	-0.644	-0.522	0.027	-0.060	0.786	0.753	0.711	0.954	-0.014	1				
Pb	-0.380	-0.075	0.033	-0.086	0.712	0.744	0.735	0.652	0.173	0.699	1			
V	-0.379	-0.447	-0.027	0.070	0.632	0.629	0.584	0.821	-0.228	0.781	0.590	1		
Zn	-0.135	0.546	0.189	-0.507	0.169	0.466	0.140	0.151	0.403	0.078	0.279	-0.118	1	
Hg	0.034	0.107	0.281	-0.492	-0.234	-0.269	-0.363	-0.347	0.482	-0.293	-0.281	-0.513	0.320	1

적 분석을 하였다.

표층퇴적물의 입도분포는 니질퇴적물로 90% 이상이 세립질 (silt) 로 나타났다. 사질퇴적물은 병산천, 월평천 그리고 대독 천 영향을 받는 곳에서 국부적으로 분포하고 있었다. 표층퇴적 물의 유기물 함량은 고성만 입구에서 1.6%로 낮게 나타났고, 고성읍에 영향을 받는 만의 북쪽에서는 2.8%로 높게 나타났 다. C/N비에 근거한다면 현장에서 형성된 유기물과 인근 주변 대륙에서 유입된 유기물이 혼재된 것으로 나타나고 있다. 탄산 염 함량은 0.52%에서 최대 4.29%로 나타났다. 상대적으로 굴 양식장이 위치한 조사정점들에서 탄산염 함량이 높았다. 이는 퇴적물 중에 혼재된 패각편의 영향이 큰 것으로 생각된다. 황 화수소 함량은 일본수산자원보호협회에서 제시한 기준값의 이 하로 고성만의 건강상태가 양호한 것으로 생각된다.

중금속 오염의 여부를 판단하기 위하여 부화지수 및 농집지 수는 조사정점 15에서 Cu농도가 다른 조사정점들에 비해 아 주 높게 나타났다. 이는 구리 폐광산 영향인 것으로 생각된다. Hg의 경우 고성만 북쪽에서 다소 높게 나타났다. 이는 농약, 화학비료 및 고성읍에 의한 영향인 것으로 생각된다.

중금속 원소들의 주성분 분석결과 요인 부하량은 2개의 그 룹으로 나누어졌다. 요인 1그룹 (AI, As, Cd, Cr, Ni, Pb, V) 은 육지에 의한 오염이 아닌 암석의 물리적, 화화적 풍화에 의 한 것으로 생각된다. 요인 2그룹 (Cu, Zn, Hg) 은 육지에 의 한 오염인 것으로 생각된다. 특히 Cu의 경우 병산천에 위치한 폐광산의 영향 및 화학비료에 영향을 받은 것으로 생각되며, Hg는 화학비료 및 농약에 의한 것으로 생각된다.

고성만의 표층퇴적물 내에 함유된 금속원소들의 분포 경향 성을 살펴보기 위하여 상관관계를 분석해 본 결과 유기물 함량 을 나타내는 감열감량과 황화수소 함량이 상관관계가 있는 것 으로 나타났다. 또한 황화수소 함량이 1%미만으로 낮고, 유기 물 함량은 2%미만으로 낮게 나타나 고성만의 표층퇴적물 저 서환경이 건강하다고 생각된다. 보존성 원소인 AI과 As, Cd, Cr, Ni, Pb, V과 강한 상관관계를 나타내었다.

사 사

이 연구는 경상대학교 해양생물교육연구센터에서 수행되었 으며, 감사드립니다.

참고문헌

- 경상남도. 1997. 경상남도 특별관리어장 정화사업 기본조사 및 실시설계 용역 최종보고서 (고성만) : 23.
- 해양수산부. 2005. 수산물생산해역 안전평가 연구보고서 : 3. 해양수산부. 2007. 해양환경공정법 : 154-164.
- Cho, C.H., Yang, H.S., Park, K.Y. and Youm, M.K. (1982) Study on Bottom Mud of Shellfish Farms in Jinhae Bay. *Korean Journal of Fisheries and*

Aquatic Sciences, 15(1): 35-41.

- Cho, Y.G., Lee, C.B. and Choi, M.S. (1994) Characteristics of Heavy Metal Distribution in Surface Sediments from the south Sea of Korea. *The Journal of the Korean Society of Oceanography*, 29(4): 338-356.
- Cho, Y.G., Lee, C.B. and Koh, C.H. (2000) Heavy Metals in Surface Sediments from Kwangyang Bay, South Coast of Korea . *The Journal of the Korean Society of Oceanography*, 5(2): 131-140.
- Cho, H.S., Chang, S.W., Kim, Y.O. and Seo, J.H. (2001) Seasonal Fluctuations of Seawater Quality and Sediment Environment of Jinju Bay. *Journal of Korean Society for Marine Environmental Engineering*, 11: 185-190.
- CALVERT S. E. and PEDERSEN T. F. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1): 67 - 88.
- EPA, (1999). Integrated Risk Information System (IRIS). National Center for Environmental Assessment.
- Forstner, U. (1981). Metal concentrations in river, lake and ocean water. *In*: Metal pollution (Forstner, U. and Wittmann, G. T. W.) : 71-109.
- Forstner, U. and Wittman, G. T. W.(1983). Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag press : 486.
- Hwang, D.W., Jin, H.G., Kim, S.S., Kim, J.D., Park, J.S. and Kim, S.G. (2006) Distribution of Organic Matters and Metallic Elements in the surface Sediments of Masan Harbor, Korea. *Korean Journal* of Fisheries and Aquatic Sciences, **39**(2): 106-117.
- Hyun, S.M., Lee, T.H., Choi, J.S., Choi, D.L. and Woo, H.J. (2003) Geochemical Characteristics and Heavy Metal Pollutions in the Surface Sediments of Gwangyang and Yeosu Bay, south coast of Korea. *Journal of the Korean Society of Oceanography*, 8(4): 380-391.
- Jeon, S.K., Cho, Y.G. (2002) Some heavy metal concentration of surface sediments from the southwestern coast of Korea. *Journal of the Korean Environmental Scince Society*, **11**(12): 1299-1305.
- Kim, K.Y. (2002) A study on physico-chemical environmental characteristics and the behavior of materials in sediment in Kamak Bay. Ph. D. Thesis. Yeungnam University, Gyeongsan.
- Kim, K.T., Kim, E.S., Cho, S.R., Park, J.K., Kim, J.K., and Lee, J.M. (2008) Distribution of TOC and metals in the surface sediments of the Lake Shihwa. Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety, 5:159-164
- Korea Ocean Research & Development Institute (2006) Environmental risk assessment of the special manegement areas in the South Sea of Korea.
- Muller, P. J.(1977). C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays.

Geochimica et Cosmochimica Acta press, **41(6)**: **765-776**.

- Muller, G.(1979). Schwernetalle in den Sedimenten des Rheins-Verderyngen Seit. Umxchau press, 79: 778-783.
- Martin, J.M. and Meybeck, M.(1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry press*, 7: 173-206.
- Morford, J. L., Russell, A. D. and Emerson, S. (2001). Trace Metal Evidence for Changes in Redox Conditions Across Transitions From Terrigenous Clay to Diatomaceous Sediment, Saanich Inlet, B.C. *Marine Geology*, **174**(1): 341-354.
- Morillo, J. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. In Pollution and Environmen tal Issues(Usero, J. and Gracia, I.). *Chemosphere press*, **55**: 431-442.
- Noh, I.H. (2002) The Distribution of organic matter and its origin in sediment in Gamak Bay, Southern Korea. MS Thesis. Yosu National University, Yosu.
- Romankevich, E. A.(1984). Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. Springer Verlag press: 334.
- Ricken, W.(1993). Sedimentation as a Three-Component System, Organic carbon, Carbonate Noncarbonate. Springer Verlag press: 211.
- Rubio, B., Nombela, M. A. and Vilas, F. (2000) Geochemistry of major and tracer elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 968-980.
- Szefer, P. and Kaliszan, R. (1993) Distribution of elements in sediment cores of the Southern Baltic from the point of view of principal component

analysis. *Studia 1 Materialy Oceanogeczne NR.*, 64(1): 95-102.

- Soares, H. M. V. M., Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C. and Esteves da Silva, J. C. G. (1999) Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, 105: 311-323.
- Shin, P. K. S. and Lam, W. K. C. (2001) Development of a marine sediment pollution index. *Environmental Pollution*, 113: 281-291.
- Vogt, N. B. (1990) Multivariate ecotoxicological mapping of the relationships between sediment chemical composition and fauna diversity. *Science of The Total Environment*, **90**: 149–161.
- Youm, M.G., Kwon, Y.T and Jung, T.S. (2004) Statistical Characteristics of Grain Size Distribution in Sediments of Masan Bay. *Institute for Environmental Research of Kyungnam University*, **27**: 93-103.
- Yoon, Y.H., Park, J.M. (1992) On the organic pollution of the inner part of Kwangyang Bay in lower temperature seasons. Bulletin of The Marine Sciences Institute Yosu National Fisheries University, 1: 55-67
- Yoon, Y.H. (2000) A Study on the Distributional Characteristic of Organic Matters on the Surface Sediments and Its Origin in Keogeum-sudo, Southern Part of Korean Peninsula. *Journal of the Korean Environmental Scince Society*, 9(2): 137-144.
- Yokoyama, H. (1995) Macrobenthic assemblages in Omura Bay-1 : Community parameters versus bottom environmental factors, *Bulletin of National Research Institute of Aquaculture*, 24: 43-53.