허베이 스피리트 원유 유출 사고에 의한 퇴적물의 중금속 오염

송윤호¹ · 최만식^{1,2,*} · 우준식³ · 심원준⁴

¹충남대학교 해양환경과학과

²분석과학기술대학원

³지오시스템리서치

⁴한국해양과학기술원 유류 및 유해물질연구단

Heavy Metal Contamination in Sediments by Hebei Spirit Oil Spill

YUN HO SONG¹, MAN SIK CHOI^{1,2,*}, JUN SIK WOO³ AND WON JOON SIM⁴

¹Department of Ocean Environmental Science, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²Graduate School of Analytical Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

³Geosystem Research Corporation, Gunpo 435-824, Korea

⁴Oil and POPs Research Group, South Sea Research Institute, KIOST, Geoje 656-834, Korea

원유 유출 사고 시 원유에 의한 생태계 영향 뿐만 아니라 원유에 포함된 중금속에 의한 오염도 평가되어야 한다. 허베이 스피리트호 유출 해역 부근의 조간대 및 연안역에서 사고 직후인 2007년 12월, 2008년 1월에 표층 퇴적물을 채취하였고 유기탄소, 황 및 금속 원소들을 정량하여 원유에 의한 퇴적물의 중금속 오염을 평가하고자 하였다. 원유에는 C, S 및 V, Ni가 함유되어 있었고, As, Cd 등 유해한 금속은 함유되어 있지 않았다. 유기탄소 농도로 보았을 때 오염이 가장 심한 정점은 원유의 영향이 약 10% 정도인 것으로 추정되었으며, 이 정점에서는 다른 정점들에 비해 높은 V 농도를 보였다. 금속간의 비(V/Al 및 Ni/Al)를 통하여 원유 오염 의심 정점을 다른 정점과 구분할 수 있었으며 이 비들을 향후 원유 오염 지시자로 활용할 수 있으리라 예상된다.

Since crude oil contains various pollutants including heavy metals, the environmental impact should be assessed for heavy metals as well as oil itself. In order to estimate the extent of heavy metal contamination, surface sediments were collected at the intertidal and coastal zone around the Hebei Spirit oil spill area during December 2007 and January 2008. Organic carbon, sulfur and heavy metals were determined to assess heavy metal contamination in sediments. The crude oils contained C, S, V and Ni, but little toxic metals such as As, Cd, etc. From organic carbon content, the highest contaminated site was estimated that oils contributed to sediments up to 10%, and this site showed high V concentration. Potentially contaminated sediments by crude oil could be differentiated from unaffected sediments through V/Al and Ni/Al ratios, which can be used as indicators of oil contamination even after the oils were fully degraded.

Key words: heavy metals, oil spill, geochemistry, Hebei Spirit

서 론

2007년 12월 7일 태안 만리포 북서방 10 km 해상에서 허베이 스피리트(Hebei Spirit)호 원유 유출 사고가 발생하였다. 유출량은 12,547 t으로 역대 가장 큰 규모이고 주변 해역은 물론 제주도까지 확산되어 해양생태계에 영향이 심각할 것으로 생각된다(김, 2008).

원유가 해상에 유출되면 확산, 증발, 분산, 유화(emulsification), 용해, 산화, 생물 분해 등의 풍화 과정을 겪게 되고 조석이나 해류

에 의하여 이동되어 해안가로 퍼지기도 하며 해수 중 입자상 물질 및 유기물과 흡착하여 퇴적물로 침전되기도 한다. 원유는 유독성 물질인 탄화수소류 및 중금속을 함유하고 있기 때문에 유출 지역 주변의 해안지역이나 퇴적물에 원유에 의한 유독성 물질의 오염이 예상된다.

퇴적물은 오염물질들의 저장고 역할을 한다. 따라서 퇴적물에 공급된 원유들은 퇴적물과 혼합되어 오랜 시간 동안 잔류할 가능성이 있다. 원유가 퇴적물에 잔류하게 되면 저서 생태계는 물론 서식하는 생물에 의해 흡수되어 먹이 사슬을 통해 인간에게도 영향을 미칠 수 있다(Andersen *et al.*, 2008). 특히, 사고 해역인 서해안은

Received March 22, 2013; Revised May 13, 2013; Accepted May 14, 2013

*Corresponding author: mschoi@cnu.ac.kr

넓은 갯벌이 위치하므로 그 영향이 더 심각할 것으로 생각된다. 따라서 생태계의 복원이나 건강도, 또는 경제적인 측면에서라도 퇴적물에 대한 원유의 오염 평가는 어느 정도 복원이 될 시점까지 지속적으로 이루어져야 한다고 생각된다.

해양미생물이 신진대사에 필요한 탄소와 에너지원으로 원유를 이용할 수 있기 때문에 원유에 함유된 유독한 물질 중 탄화수소류가 1차적으로 생태계에 큰 영향을 줄 수 있겠지만 중금속 또한 종류에 따라서 생물체에 흡수될 수 있고 퇴적물에 오랜 시간 잔류할 수 있기 때문에 그로 인한 영향도 무시할 수 없을 것이다. 또한, 퇴적물에 잔류된 중금속은 지화학적 조건에 따라 다시 수층으로 되돌아 가 수생태계에 대해 2차적인 오염을 야기할 수도 있으므로 퇴적물의 중금속 오염 정도에 대한 연구가 이루어져야 한다(Luoma, 1990). 태안 앞 바다와 주변의 해안 및 조간대는 원유 유출 사고로 직접적인 영향을 받았으므로 퇴적물의 중금속 오염이 예상되어 원유에 의한 중금속 오염을 평가하기 적절한 장소이다. 또한 국내에서는 수 차례에 걸쳐 원유 유출 사고가 발생했음에도 불구하고 원유에 오염된 퇴적물에 대한 영향 평가는 미비하였다.

원유 유출 사고에 의한 중금속 오염에 관한 연구는 국외에서 주로 수행되었는데 그 방법으로 오염 지역과 비오염 지역간의 중금속 농도를 비교하거나 원유에 존재하는 특정 금속(V, Ni, Cd, Pb 등)의 농도와 금속들간의 비를 이용하기도 하였다(Al-abdali *et al.*, 1996). 그러나 이들에 의한 원유 영향 평가 결과는 그 지역의 퇴적물의 특성, 환경 조건(풍화 정도나 조류의 강도 등) 그리고 원유의 성질에 의해 달라질 수 있다(Al-sarawi and Massoud, 1998; Osuji and Onojake, 2004; Osuji and Adesiyun, 2005; Essoka *et al.*, 2006).

따라서 본 연구에서는 원유 자체에 대한 중금속 농도와 원유 유

출 해역 퇴적물의 중금속 농도를 구역별(조간대, 연안역) 및 시기별로 측정하여 원유에 의한 중금속 오염 정도를 살펴보고 허베이 스피리트호 원유 유출사고에 적용될 수 있는 오염 지시자를 찾고자 하였다.

재료 및 방법

연안역 퇴적물 시료는 사고 해역 주변(2007년 12월) 및 육지와 인접한 해역(2008년 1월)에서 반 빈 그랩 채취기(van Veen grab sampler)를 이용하여 채취하였으며 금속과 맞닿지 않은 부분의 표층퇴적물(2 cm 이내)을 채취하였다(Fig. 1). 조간대 시료는 같은 시기에 해안에 직접 접근하여 채취하였다. 풍화된 원유는 두 종류로 해면상에 떠다니던 것(2007년 12월 채취)과 해안 바위틈에서 자갈 등에 붙어 있던 것(태안군 소원면 소근리 방조제 부근, 2008년 1월 채취)을 채취하였다. 풍화된 원유의 특성을 파악하기 위하여 Song and Choi (2009)의 금강 하구 퇴적물 시료(<20 μm)를 함께 분석하였다. 실제 사고 선박에 실려 있던 원유는 세 종류로 한국해양과학기술원으로부터 제공받았다.

채취한 퇴적물은 비닐 백에 담아 실험실로 옮긴 후 냉동 건조하였고 아게이트 모르타르(agate mortar)를 사용하여 분말 및 균질화하였다. 퇴적물의 유기탄소(organic carbon) 및 황(S)은 분말 시료에 1 M HCl을 가하여 무기탄소(탄산칼슘)를 제거하고 건조한 후 약 10 mg 정도를 정밀 저울을 사용하여 평량한 후, 주석(tin) 캡슐에 넣어 한국기초과학지원연구원의 자동 원소 분석기(Elemental Analyzer; Flash EA 1112 Series, CE instruments/ThermoQuest)로 측정하였다. 원유 및 풍화된 원유의 탄소 및 황은 같은 방법으로 측

Fig. 1. Study area (Coastal (a), Intertidal (b)). Symbols including crosses, closed circles and squares indicate sampling sites on Dec-07, Jan-08 and both, respectively.

정하되 전처리하는 하지 않았다. 퇴적물 중 금속 원소는 미국 환경보호국(United States Environmental Protection Agency; USEPA)의 3051A 법에 따라 전처리 한 용액을 이용하여 분석하였다. 이 방법을 간단히 설명하면 분말 시료 0.2 g을 테플론(teflon) 용기에 넣고 진한 질산 4 ml를 첨가한 다음 마이크로파 시료용해장치(Microwave digestion system; UltraClave, Milestone)에서 약 50분 동안 1000 W의 출력으로 처리하였다. 마이크로파 처리 후 용기에 남은 퇴적물 및 질산을 증류수 약 5 ml를 사용하여 원심분리관에 옮긴 후 3,000 rpm으로 20분간 원심 분리하여 상등액을 테플론 비이커에 옮겼다. 이 과정을 2회 반복하여 퇴적물과 용출액이 완전 분리되도록 하였다. 옮겨진 상등액을 가열판에서 건조하고 1% 질산 용액으로 잔류물을 용출하였다. 용출된 용액을 적절히 희석하여 한국기초과학지원연구원 유도결합 플라즈마 방출 분광기(Inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer; ICP/AES, Optima 4300DV, PerkinElmer) 및 질량 분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometer; ICP/MS, X-5 model, ThermoElemental Ltd.)를 이용하여 금속 원소 Al, Fe, Li, V, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb를 측정하였다. 원유 및 풍화된 원유도 퇴적물과 동일한 방법으로 전처리하였다.

EPA 3051A 방법은 기름 성분이 포함되어 있는 퇴적물의 금속 원소를 질산을 사용하여 용출하는 방법으로 석영(quartz) 및 알루미늄 규산염 광물(alumino-silicate) 등을 분해하지 못하므로 퇴적물의 총 분해(total digestion) 방법은 아니다. 따라서 표준물질을 이용하여 회수율을 평가하는 경우 원소 별로 차이가 있을 수 있다. USEPA에서는 참고용으로 표준물질 두 가지(NIST 2704 (Buffalo river sediment), NIST 4355 (Peruvian soil))의 회수율을 제시하였는데 하천 퇴적물, 토양 순서대로 Cd가 98.6%, 66.7%, Cr이 62.7%, 50.5%, Ni가 103%, 76.2%, Pb가 101%, 96.1% 였다(USEPA, 2007). 위와 같이 회수율이 서로 다른 것은 시료의 조성이나 성질, 마이크로파 장비의 출력 조건 등 다양한 원인이 있을 수 있다. 본 연구에서는 미국 지질조사소(United States Geological Survey; USGS)의 표준 물질 MAG-1을 함께 분석하였는데 회수율은 분석한 원소를 통틀어 60~94%의 범위를 보였다. 원유는 마이크로파 오븐을 사용하지

않으면 산분해가 어렵고, EPA 3051A 방법은 환경에 비유동적인 석영이나 규산염광물을 분해하지 못하지만 퇴적물의 금속 원소 중 환경에 유동적인 부분이나 새로 추가된 유입원의 영향을 파악하기에는 무리가 없다고 판단된다.

결 과

퇴적물에서의 원소 농도

퇴적물의 원소 농도를 구역별로는 조간대 및 연안역으로 구분하고 시기별로는 1차 조사시기(2007년 12월)와 2차 조사시기(2008년 1월)로 나누어 Table 1에 정리하였다. 유기탄소 농도는 구역과 시기에 관계 없이 전체 퇴적물을 통틀어 0.00~9.43%(평균 0.40%)로 나타났다. 구역별로 나누어 보면 조간대 및 연안역에서 각각 평균 0.46% 및 0.32%로 조간대 퇴적물에서 높았고 최대값인 9.43%도 조간대 퇴적물에서 나타났다. 시기별로 보면 1차 조사시기에 평균 0.51%, 2차 조사시기에 평균 0.26%으로 1차 조사시기의 퇴적물이 높은 농도를 보였다. 황의 농도는 전체 퇴적물을 통틀어 0.01~0.57%(평균 0.09%)였다. 시기에 관계 없이 조간대 및 연안역이 각각 평균 0.09%로 유사하였고, 최대값(0.57%)은 조간대 퇴적물에서 나타났다. 유기탄소와 마찬가지로 1차 조사시기(평균 0.10%)에 비하여 2차 조사시기(평균 0.08%)의 황의 농도가 낮았으며 시기별 최고 농도는 0.57% 및 0.25%였다.

퇴적물의 금속 농도는 전체 퇴적물 시료에서 Al이 0.2~4.7%(평균 1.7%)였고, 구역이나 시기에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다(Table 1). Fe도 0.2~3.5%(평균 1.4%) 범위로 Al과 마찬가지로 구역, 시기에 관계없이 일정한 수준이었다. Li는 1.5~56.1 ppm(평균 17.3 ppm), V는 4.7~57.4 ppm(평균 22.9 ppm), Zn은 3.0~181.3 ppm(평균 34.4 ppm), Cr은 3.1~87.2 ppm(평균 30.4 ppm), Co는 0.5~14.8 ppm(평균 5.5 ppm), Ni는 0.9~37.0 ppm(평균 11.6 ppm), Cu는 0.5~29.5 ppm(평균 6.4 ppm), As는 1.4~12.8 ppm(평균 5.3 ppm), Cd는 <0.01~0.38 ppm(평균 0.03 ppm), Pb는 2.0~37.3 ppm(평균 11.6 ppm)이었으며 Al, Fe와 마찬가지로 구역이나 시기에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다(Table 1).

Table 1. Elemental compositions in the collected sediments

Element	Unit	Intertidal (n=77)			Coastal (53)			Dec-07 (75)			Jan-08 (55)		
		min	max	avg.	min	max	avg.	min	max	avg.	min	max	avg.
Al	(%)	0.2	4.4	1.6	0.3	4.7	1.8	0.3	4.7	1.9	0.2	3.7	1.4
Fe	(%)	0.2	3.5	1.3	0.4	3.2	1.6	0.3	3.5	1.5	0.2	3.2	1.3
Li	ppm	1.5	53.1	16.5	4.0	56.1	18.5	2.0	56.1	19.2	1.5	50.4	14.8
V	ppm	4.7	57.4	23.0	8.0	52.6	22.8	4.7	52.6	22.9	5.0	57.4	22.9
Zn	ppm	3.0	181.3	33.5	7.0	96.8	35.8	5.0	181.3	38.5	3.0	84.6	28.9
Cr	ppm	3.1	87.2	30.2	7.7	67.2	30.7	3.4	87.2	31.7	3.1	66.8	28.6
Co	ppm	0.5	14.8	5.1	1.7	13.5	6.0	0.7	13.5	5.9	0.5	14.8	4.8
Ni	ppm	0.9	37.0	11.5	3.1	31.1	11.8	1.4	37.0	12.7	0.9	30.9	10.2
Cu	ppm	0.5	29.5	6.7	0.9	21.1	6.0	0.7	29.5	6.8	0.5	25.9	5.9
As	ppm	1.4	11.3	5.5	1.5	12.8	5.0	1.4	11.3	5.1	1.4	12.8	5.5
Cd	ppm	0.0	0.4	0.0	0.0	5.3	0.1	0.0	5.3	0.1	0.0	0.2	0.0
Pb	ppm	2.0	37.3	10.5	4.3	25.6	13.2	2.0	37.3	12.8	2.0	26.6	10.0
S	(%)	0.01	0.57	0.09	0.02	0.31	0.09	0.01	0.57	0.10	0.01	0.25	0.08
O.C.	(%)	0.00	9.43	0.46	0.00	1.45	0.32	0.00	9.43	0.51	0.00	1.45	0.26

O.C.; organic carbon

Fig. 2. Spatial distribution of heavy metals in surface sediments collected at coastal sites.

Fig. 2. (Continued).

연안역 퇴적물(1차 조사시기)에서 금속 농도의 수평적 분포를 살펴보면 Al, Fe, Li, V, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, As, Pb 모두 사고 해역 주변 정점 및 가로림만 주변 정점에서 높은 농도를 보였고 전체 연구지역의 중앙 지점 퇴적물이 낮은 농도를 보였다. 또한, 금강 앞 바다 해역 퇴적물이 낮은 농도를 보이는 것도 원소에 상관없이 일치하였다(Fig. 2).

퇴적물 중 금속 농도를 1차 및 2차 조사시기로 나누어 평균 값으로 비교하여 보면 V는 서로 유사하였고, As를 제외한 나머지 금속은 모두 1차 조사시기의 퇴적물에서 높았다. 이것은 조건대 시료 중 1차 및 2차 조사시기에서 중복되는 정점을 고려하더라도 시료 채취 정점이 시기별로 서로 다르기 때문으로 원유의 영향과 관련을 짓기는 어려웠다.

원유 및 풍화된 원유에서의 원소 농도

원유 및 풍화된 원유의 화학 조성을 Table 2에 정리하였다. 허베이 스피리트호에서 유출되었던 원유는 아랍에미리트(UAE), 쿠웨이트(KUW) 및 이란(IRN)산이었다. 유기탄소 농도는 아랍에미리트산이 86.1%, 쿠웨이트산이 84.7%, 이란산이 85.0%였고, 황은 각각 2.05%, 2.70%, 1.95%의 농도를 보였다. 원유에서의 금속 성분들은 매우 미량으로 함유되어 있었다(Table 2). Al은 13.6~30.9 ppm의 농도 범위를 보였고 금속 중에서는 V와 Ni가 높은 농도로 나타났는데 아랍에미리트, 쿠웨이트, 이란산에서 각각 V는 20.2 ppm, 48.0 ppm, 121 ppm 이었고, Ni는 각각 9.71 ppm, 9.05 ppm, 20.99 ppm으로 산지에 따라 다른 농도를 보였다. Zn, Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb 등 환경에 유해한 금속들은 모두 검출 하한 이하이거나 0.8 ppm 이하로 측정되었다(Table 2). 원유에서 V 및 Ni의 농도가 높다는 것은 여러 다른 연구에서도 보고되었다(Al-Shahristani and Al-Atyia, 1972; Al-Sarawi and Massoud, 1998; Osuji and Onojake, 2004; Osuji and Adesiyun, 2005; Essoka *et al.*, 2006).

풍화된 원유는 해면상에서 건진 것과 연안 바위틈에서 채취한 것에 대해 Al은 각각 645 ppm 및 4331 ppm 이었고 Fe는 354 ppm 및 2430 ppm, Li는 0.8 ppm 및 3.9 ppm으로 원유에 비하여 매우 높은 농도로 나타났다. 중금속은 해면상 및 연안에서 채취한 것에

대해 Cr이 1.3 ppm 및 4.3 ppm, Co가 0.18 ppm 및 0.94 ppm, Cu가 3.4 ppm 및 2.7 ppm, Zn이 4.2 ppm 및 10.3 ppm, As가 0.3 ppm 및 1.2 ppm, Pb가 1.2 ppm 및 3.4 ppm으로 원유에 비하여 훨씬 높은 농도를 보였다. V는 각각 45.0 ppm 및 42.9 ppm, Ni는 16.3 ppm 및 15.8 ppm의 농도로 나타났다.

토 의

풍화된 원유의 특성

원유는 유기탄소와 황의 농도가 매우 높았고 일반적인 지각에서의 농도에 비하여 상대적으로 낮은 Al 농도를 보였다(Table 2). 원유에서 중금속은 거의 없었던 반면 V와 Ni 농도는 상대적으로 높았다. 풍화된 원유에서 V와 Ni의 농도를 보면 세 가지의 원유가 적절히 혼합되었다는 것을 확인할 수 있다(Table 2). 그러나 유기탄소 농도는 해면상에서 건진 것의 경우 78.1%로 원유에 비하여 약 10% 적었고, 황의 농도도 약 1.6%로 원유 대비 약 30% 낮은 농도였다. 이것은 유출된 원유의 물리·화학적 변화인 증발, 용해, 유화 등에 의한 결과로 생각된다. 반면에 금속류에 있어서는 Al, Fe가 원유에 비해서 적게는 20배 많게는 2000배 이상 급격히 증가하였고, 검출 하한보다 낮거나 농도가 매우 낮게 측정된 나머지 원소들도 농도가 증가한 것으로 나타났다(Table 2).

원유에 비하여 풍화된 원유에서 금속 원소의 농도가 증가한 것은 원유가 풍화 과정을 거치면서 금속이 농축되었음을 의미한다. 이 현상은 다음 세 가지가 원인이 될 수 있다. 첫째는 원유에 함유된 금속들이 상대적으로 풍화에 오래 견딜 수 있는 부분(refractory fraction)에 함유되어 있는 경우이다. 분해가 쉬운 부분(labile fraction)이 증발이나 용해에 의해 없어진다면 상대적으로 금속들이 농축되는 효과로 나타날 수 있다. 두 번째는 원유가 해면에서 떠다니면서 해수의 용존 금속들을 흡착한 경우이다. 세 번째는 원유가 유화(emulsification)될 때 해수 중의 입자들이 혼합되는 것이다. 세 가지 중 어떤 작용이 가장 우세하였는가를 판단하는 것은 연구의 목적에서 벗어나지만 함께 분석한 금강 하구 퇴적물(<20 μ m)과 풍화된 원유의 Al, Fe 값을 이용하여 원인을 판단하여 볼 수 있었다.

Table 2. Elemental compositions in the crude oils and the weathered oils

Element	Unit	UAE	KUW	IRN	WT(coast)*	WT(sea)**
Al	ppm	31	13.6±13.7	23.0±11.6	4331	645
Fe	ppm	<1	<1	<1	2430	354
Li	ppm	<0.1	<0.1	<0.1	3.9	0.8
V	ppm	20.2±0.9	48.0±2.2	121±1.9	42.9±3.3	45.0±4.0
Zn	ppm	<0.1	0.1	0.2	10.3±2.1	4.2±0.2
Cr	ppm	<0.1	<0.1	0.4±0.4	4.3±2.0	1.3±0.2
Co	ppm	<0.1	<0.1	0	0.94±0.28	0.18±0.0
Ni	ppm	9.7±0.1	9.1±0.2	21.0±0.2	15.8±0.8	16.3±1.4
Cu	ppm	0.2±0.1	0.2±0.1	0.4±0.1	2.7±1.1	3.4±0.2
As	ppm	<0.1	0.19±0.06	0.3	1.2±0.6	0.33±0.02
Cd	ppm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	ppm	<0.1	<0.1	0.3	3.4±1.3	1.19±0.04
S	%	2.05±0.12	2.70±0.03	1.95±0.07	2.4±0.3	1.6±0.1
C	%	86.1±0.87	84.7±0.04	85.0±0.03	-	78.1±0.02

*weathered oil collected at coast

**weathered oil collected on sea surface

풍화된 원유에서 Fe/Al의 비는 0.57 ± 0.10 인데, 가장 인접한 하천인 금강 하구 퇴적물 중 $<20 \mu\text{m}$ 부분의 Fe/Al의 값도 0.53 ± 0.03 로 매우 유사하였다. 즉, 만일 퇴적물 중 $<20 \mu\text{m}$ 부분이 부유물질의 성분을 표시한다고 가정하면 풍화된 원유는 원유가 유화되면서 해수에 부유하는 입자들이 혼합된 결과로 생각해 볼 수 있다. 풍화된 원유가 부유물질과 원유의 혼합이라고 가정하면, 풍화된 원유, 원유 및 금강 하구 퇴적물($<20 \mu\text{m}$ 부분)에서의 Al 농도를 이용하여 풍화된 원유에 포함된 부유물질의 양을 추정할 수 있는데 해면상에서 채취한 풍화된 원유는 약 0.7%의 부유물질을 포함하고 있으며, 해변에서 채취한 풍화된 원유는 약 4.8%의 부유물질을 포함하고 있다. 이를 이용하여 추정한 다른 금속들의 이론적 농도(원유의 평균치 이용)와 실측치의 비를 계산하면 해면상에서 채취한 것이 Fe, As, Co, Cr, Cu, Pb, Zn 각각 0.94, 0.80, 0.56, 0.23, 0.14, 0.34, 0.24 였고, 해변에서 채취한 풍화된 원유에서는 각각 0.94, 0.68, 0.74, 0.30, 0.68, 0.65, 0.62였다. 세립질 퇴적물에서 금속 농도가 원유에 비하여 매우 높기 때문에 부유물질을 많이 포함할수록 이론치와 실측치가 서로 유사한 경향을 보였다. 특히 Fe의 경우 해면상에서 채취한 풍화된 원유에서도 이론치와 실측치가 잘 일치하여 풍화된 원유에서의 금속 농도 증가는 부유물질의 혼합으로 해석될 수 있었다. 그러나 Cu, Pb, Zn의 경우 해면상에서 채취한 풍화된 원유에서 이론치보다 훨씬 큰 실측치를 보였는데 이는 실제 황해 해수 중의 부유물질에서의 이들 금속 농도가 위에서 사용한 세립질 퇴적물($<20 \mu\text{m}$ 부분)보다 훨씬 높을 가능성이 있기 때문이다. V와 Ni의 경우 두 종류의 풍화된 원유에서 농도 차이가 거의 없었으며(Table 2), 세립질 퇴적물에서의 농도가 원유에서의 농도보다 크게 높지 않기에 부유물질의 혼합이 농도 변화에 기여하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 풍화된 원유가 원유 자체보다 높은 금속 농도를 보인 것은 풍화 과정에서 주변의 부유물질이 포함된 결과일 가능성이 높다고 할 수 있다. 물론 일부 금속에 대해서는 해수 중 용존 금속의 흡착 가능성도 배제할 수 없다고 판단된다.

퇴적물에 대한 원유의 영향

원유는 탄소 및 황, V, Ni를 퇴적물에 비해 상대적으로 많이 함유하고 있고 다른 원소들은 거의 함유하지 않았으므로 퇴적물에 대한 원유의 영향을 표시하기 위해서는 원유에 함유된 위의 원소들을 이용하는 것이 바람직하며 영향을 받지 않은 퇴적물의 상태에 대한 고찰이 필요하다. 그 방법으로 원유의 영향을 받지 않았다고 간주할 수 있는 퇴적물과의 비교가 가장 적절한 방법이나 사고 지역에서 채취된 퇴적물은 비오염이라 확신할 수 없고 타 지역 퇴적물과의 비교는 서로 그 특성이 다를 것이므로 바람직하지 못하다. 따라서 퇴적물의 일반적 특성을 이용하고자 하였다. 퇴적물의 금속 농도는 주로 퇴적물 입도에 의해 변화한다. 그러므로 어떤 퇴적물이 입도와 금속 농도 관계를 따르지 않는다는 것은 유입원이 작용한 결과라고 생각해 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서는 입도 분석을 시행하지 않았으므로 입도와 관련이 있는 원소인 Al을 통해 간접적으로 입도를 나타내고자 하였다. 유기탄소 및 황, V, Ni의 농도를 Al과 비교하여 Fig. 3에 나타냈는데 시기나 구역에 따라서 Al과 이루는 기울기가 서로 다소 다르지만 Al의 증가에 따른 원소들의 농도 증가를 확인할 수 있었고 이는 퇴적물 입자가 세립해질수록 원소의 농도가 증가함을 의미한다. 황해 표층퇴적물에서도 퇴적물 금속 농도의 입도와 관련성은 기존에 보고되었으므로

(Cho *et al.*, 1999) Al을 통해 입도를 보정하는 것이 무리가 없다고 판단된다. Al과 원소 농도의 직선 관계에서 벗어나거나 Al 농도가 작은 지점(입자가 조립한 지점)에서 유기탄소 및 황, V, Ni의 농도가 높은 것으로 퇴적물에 대한 원유의 영향을 의심할 수 있다.

유기탄소 농도로 보았을 때 2007년 12월 연안역에서는 원유에 영향을 받았다고 의심되는 정점을 찾을 수 없었다. 반면, 조간대 지역에서는 신두리 해안사구 지역(2개 정점)의 유기탄소 농도가 각각 9.43%, 7.55%로 나머지 정점의 농도 범위인 0.00~1.05%를 훨씬 웃돌아 원유의 영향을 의심하기에 충분하였다. 2008년 1월 연안역에서는 신두리 북쪽 구례포 인근 해역 정점과 바람아래 해수욕장 부근 해역 정점이 각각 1.45%, 1.01%로 다른 정점들(0.00~0.63%)보다 높아 의심될 만한 정점이었다. 조간대 지역에서는 신두리 해안사구 2개 정점 중 1개 정점, 태안화력, 웅도 정점이 각각 0.82%, 1.31%, 1.36%로 평균 0.27%에 비하여 높은 값을 보였으나 Al과의 직선의 관계성이 크게 벗어나지 않는 것으로 보아 입도의 영향으로 보여진다(Fig. 3). 유기탄소 농도로 보았을 때 원유가 약 85%의 탄소를 함유하므로 1차 조사시기 조간대의 신두리 해안사구 지역은 평균 약 10% 정도 영향을 받았다고 보여진다. 그러나 유기탄소 농도는 유기물의 공급이나 분해 등에 의해 달라질 수 있으므로 다른 물질의 결과와 비교해 볼 필요가 있다.

황도 원유에 약 2% 정도 함유되어 있었으므로 황의 농도로도 원유의 영향을 평가할 수 있다. 1차 조사시기의 조간대 정점들 중에는 의항 해수욕장 부근의 2개 정점에서 각각 0.39%, 0.34%로 다른 퇴적물에 비해 높은 농도로 나타났다(Fig. 3). 또, 유기탄소 농도로 보았을 때 원유의 영향이 뚜렷하게 나타났던 신두리 해안사구의 2개 정점에서도 황이 각각 0.27, 0.57%로 높게 나타났다. 그러나 신두리 해안사구 2개 정점은 유기탄소 농도가 낮았던 정점에서 황의 농도가 높게 나타났고 유기탄소 농도가 높았던 정점에서 황의 농도가 낮게 나타나는 반대의 경향을 보였다. 1차 조사시기의 연안역 정점들에서는 원유의 영향이 의심된다고 판단되는 정점은 없었다. 2차 조사시기의 조간대 정점에서 신두리 해안사구 1개 정점의 황은 0.15%로 상대적으로 높는데 유기탄소는 0.06%로 낮아 원유의 영향으로 보기는 쉽지 않았다. 유기탄소 농도가 상대적으로 높았던 2차 조사시기 연안역의 구례포 정점에서 황의 농도도 다른 퇴적물에 비해 상대적으로 높았다(0.13%). 이 정점은 유기탄소 또한 1.45%로 높아 오염 가능성이 제기된다. 반면, 유기탄소 농도가 높았던 바람아래 해수욕장 부근 정점의 황의 농도로 본 오염 가능성은 뚜렷하지 않았다. 황 또한 해수에서의 공급 및 속성 작용에 의한 변화 등 여러 가지 원인에 의해 농도가 변화할 수 있기 때문에 주의가 요한다.

측정된 금속들은 Al과의 수평 분포가 매우 유사하여 Al과 양호한 상관성을 가질 것으로 판단된다(Fig. 2). 그러나 원유는 V, Ni만을 함유하기 때문에 금속을 통한 원유의 영향 평가는 위 두 금속만이 가능한 것이다. V 및 Ni 역시 구역 및 시기별로 Al과 양호한 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 3). 한편, 1차 조사시기 조간대 시료들의 V와 Al은 다른 시료군(구역 또는 시기별)과는 다른 기울기를 갖는 직선관계를 보였는데, 이것의 원인을 명확하게 알 수는 없지만 결정계수가 양호한 것($R^2=0.8$)으로 미루어 볼 때, 측정 시의 오류보다는 각 구역별, 시기별로 수행된 실험 배치(batch)가 서로 달라 용출 효율에서 다소 차이가 났을 가능성이 있다. 하지만 결정계수가 양호하므로 유기탄소나 황과 마찬가지로 Al과의 직선 관계에

Fig. 3. Scatter plots of elements (organic carbon, S, V and Ni) versus Al concentration. Crosses denote potentially contaminated sites by oil. The contaminated sites were determined from relationships between Al and organic carbon, S, V and Ni concentrations, respectively.

서 벗어나는 정점이 원유에 영향을 받은 정점이라고 생각할 수 있다. 원유에서 V 및 Ni의 농도는 각각 최대 약 120 ppm, 20 ppm이었는데 유기탄소의 농도로 보았을 때 약 10% 정도(V로 환산하면 약 12 ppm) 원유의 영향이 있다고 판단되었던 1차 조사시기 조건대의 신두리 해안사구 1개 정점(유기탄소가 7.55%인 정점)은 같은 Al 농도를 보이는 다른 정점에 비하여 V가 약 15 ppm 정도 높고 신두리 해안사구의 또 다른 정점(유기탄소에 비해 황이 높은 정점)은 2차 조사시기에서도 Al 농도가 유사한 다른 정점들에 비해 약 20 ppm 정도 높은 V의 농도를 보여 원유의 영향이 의심되었다. Ni의 경우에는 원유가 약 10% 정도의 영향을 주어도 농도증가는 최대 2 ppm에 불과하지만 1차 조사시기 조건대 정점 중 가로림만의 가장 안쪽 정점인 호리 정점은 평균(11.5 ppm)에 비해 매우 높은 37.0 ppm의 농도로 원유의 영향이 의심되었다. 그러나 2차 조사시기 때는 농도가 약 15 ppm으로 급감하였다. 원유가 포함되었다 분해되어 없어졌을 가능성이 있으나 V의 농도를 이용하여도 오염이라 판단하기 어려웠고 또, 원유에 의한 Ni의 변화가 최대 20 ppm

인 것을 감안하면 이것은 다른 요인에 의한 결과라고 생각된다. 2차 조사시기의 조건대 정점 중에서는 신두리 해안사구 1개 정점(유기탄소에 비해 황이 높은 정점)이 오염 의심지역으로 판단되었다.

금속을 이용한 원유 오염 지시자

원유는 탄소나 황의 농도가 높아 이를 이용하여 원유의 영향을 평가할 수는 있으나 앞서 언급했듯이 위 두 성분은 공급 및 제거, 축적작용 등에 의해 농도가 변할 수 있으므로 원유의 영향 지시자로 사용하는데 주의하여야 한다. 반면, 중금속은 생물체나 퇴적물에 잔존할 가능성이 높기 때문에 퇴적물의 모니터링 연구에서 흔히 이용된다(Ridgway and Shimmield, 2002). 중금속 중 V와 Ni가 원유에 함유되어 있으므로 V/Ni의 값을 원유의 영향 평가 연구에 이용할 수 있으며 국외에서도 보고된 사례가 있다(Al-Shahristani and Al-Atyia, 1972). 본 연구 지역 퇴적물의 V/Ni의 값은 2.2 ± 0.7 이고, 세 가지 원유의 V/Ni 평균 값이 4.4 ± 1.8 이기 때문에 원유의 V 및 Ni가 퇴적물에 잔류하여 퇴적물의 V/Ni 값을 증가시킬 수 있다.

Fig. 4. Relationships between V/Al and Ni/Al in sediments, the weathered oils and the crude oils. The ratios observed in the Kyeonggi Bay, Gwangyang Bay and the Yellow Sea sediments were shown. Filled circles indicate potentially contaminated sediments by oil spill.

그러나 원유 및 퇴적물이 가지는 V/Ni의 값이 범위가 넓어 통계적으로 겹치는 부분이 존재하기 때문에 주의를 요한다. 또한, V/Ni 비는 여러 가지 조건(풍화나 다른 유입원, 조석 등 환경 조건)에 따라 변화할 수 있으므로 오염 지시자 사용시 주의 하여야 한다(Osugi and Onojake, 2004).

따라서 원유에 함유되어 있는 주성분 원소인 Al을 이용하여 원유 영향 지시자를 찾고자 하였다. 원유와 풍화된 원유 및 퇴적물의 V/Al, Ni/Al 값을 Fig. 4에 나타냈는데 풍화된 원유는 퇴적물과 원유의 값 사이에 놓여 간단한 이 성분 모델에 의해 원유와 퇴적물의 혼합된 형태로 가정할 수 있었다. 앞서 열거한 원유의 영향이 의심되는 정점들 중 신두리와 구례포 정점의 V/Al, Ni/Al 값은 다른 퇴적물들과는 다르게 높은 값을 가져 오염 지역임을 나타내었다(Fig. 4). 나머지 오염 의심 정점은 퇴적물과 유사하여 구분하기는 어려웠다. 풍화된 원유에서는 부유물질의 혼합에 의해 V/Al, Ni/Al의 값이 작아졌다 하더라도 퇴적물과는 10배 이상 차이가 나기 때문에 위의 V/Ni 보다는 원유 영향 지시자로서 좀 더 유용할 것으로 생각된다. 경기만, 광양만, 황해 표층 퇴적물의 V/Al, Ni/Al 비 (Lee *et al.*, 1998; Cho *et al.*, 1999; Hyun *et al.*, 2003)도 연구 지역 퇴적물과 유사하여(Fig. 4) 위 지시자를 각 지역에 적용하기에 큰 무리는 없을 것으로 생각된다. V, Ni, Al과 같은 금속들은 퇴적물에 잔류할 것이므로 V/Al, Ni/Al 비는 앞으로 원유의 영향을 평가하는데 적절한 도구가 될 수 있다.

결 론

허베이 스피리트호 원유 유출 사고가 발생한 지역의 퇴적물을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 퇴적물의 유기탄소와 황의 농도는 대체로 일정한 범위이나 다

른 정점에 비해 상대적으로 매우 높은 농도를 보이는 정점들이 존재하였다. 조건대 지역 퇴적물의 유기탄소 및 황의 농도가 연안역 퇴적물보다 상대적으로 높았고, 평균적으로 1차 조사시기의 값이 2차 조사시기보다 높았다.

2. 퇴적물의 금속 분포는 구역 및 시기별로 큰 차이를 보이지 않았고 대부분의 금속이 사고 해역 및 가로림만 주변 해역에서 높은 농도, 연구 해역 중앙부에서 낮은 농도를 보였다. 시기 별로 보면 1차 시기의 농도가 2차 시기 보다 높았으나(As 제외) 대부분의 금속 원소가 같은 경향을 보이는 것으로 보아 원유의 효과가 아닌 퇴적물의 입도에 의한 효과라고 생각된다.

3. 원유는 탄소와 황을 함유하고 있었고 V, Ni를 제외하고 중금속은 함유하지 않았다. 그리고 풍화된 원유는 부유물질과 원유가 혼합된 결과로 추정되었다.

4. 유기탄소 및 황을 통해 나타난 오염 의심 지역은 신두리 해안 사구 지역으로 약 10% 영향을 받은 것으로 나타났다. V, Ni는 같은 Al 농도에 대하여 농도 범위가 넓어 원유의 영향을 표시하기는 쉽지 않으나 V의 농도가 상대적으로 높은 정점이 존재하였다.

5. V/Al, Ni/Al을 통해 오염 의심 정점을 표시할 수 있으므로 원유가 분해된 이후의 원유 영향 평가에 원유 오염 지시자로 사용 가능하리라 판단된다.

사 사

본 연구는 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받은 유류오염 환경영향평가 및 환경복원 연구(PM56951)와 2011 충청씨그랜트사업에 의해 수행된 연구임. 저자들은 본 논문을 세심히 심사해주신 두 분의 심사위원님들과 주관편집위원께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌(References)

- Al-Abdali, F., M. S. Massoud and A. N. Al-Ghadban, 1996. Bottom sediments of the Arabian Gulf - III. Trace metal contents as indicators of pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. *Environmental Pollution*, **93**(3): 285-301.
- Al-Sarawi, M. and M. S. Massoud, 1998. Preliminary assessment of oil contamination levels in soils contaminated with oil lakes in the Greater Burgan oil fields, Kuwait. *Water, Air, and Soil Pollution*, **106**: 493-504.
- Al-Shahristani, H. and M. J. Al-Atyia, 1972. Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**: 929-938.
- Andersen, L. E., F. Melville and D. Jolley, 2008. An assessment of an oil spill in Gladstone, Australia - Impacts on intertidal areas at one month post-spill. *Marine Pollution Bulletin*, **57**: 607-615.
- Cho, Y. G., C. B. Lee and M. S. Choi, 1999. Geochemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea. *Marine Geology*, **159**: 111-129.
- Essoka, P. A., A. E. Ubogu and L. Uzu, 2006. An overview of oil pollution and heavy metal concentration in Warri area, Nigeria. *Management of Environmental Quality*, **17**(2): 209-215.
- Hyun, S. M., T. H. Lee, J. S. Choi, D. L. Choi and H. J. Woo, 2003. Geochemical characteristics and heavy metal pollutions in the

- surface sediments of Gwangyang and Yeosu bay, south coast of Korea. *The Sea, Journal of the Korean Society of Oceanography*, **8**(4): 380–391.
- Kim, S. J., 2008. Hebei Spirit oil spill accident. *Korean Society of Environmental Engineers*, **30**(2): 146–152.
- Lee, J. H., J. S. Lee, B. S. Kim, C. B. Lee and C. H. Koh, 1998. Characteristics of metal distribution in the sediment in Kyeonggi bay, Korea. *The Sea, Journal of the Korean Society of Oceanography*, **3**(3): 103–111.
- Luoma, S. N., 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: *Heavy metals in the marine environments*, edited by Furness, R. W. and P. S. Rainbow, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 51–66.
- Osuji, L. C. and C. M. Onojake, 2004. Trace heavy metals associated with crude oil: A case study of Ebocha-8 Oil-Spill-Polluted site in Niger Delta, Nigeria. *Chemistry & Biodiversity*, **1**: 1708–1715.
- Osuji, L. C. and S. O. Adesiyun, 2005. Extractable hydrocarbons, nickel and vanadium contents of Ogbodo-Isiokpo oil spill polluted soils in Niger Delta, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, **110**: 129–139.
- Ridgway, J. and G. Shimmield, 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**: 903–928.
- Song, Y.-H. and M. S. Choi, 2009. REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea. *Chemical Geology*, **266**: 337–351.
- USEPA, 2007. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 30 pp.

2013년 3월 22일 원고접수

2013년 5월 13일 수정본 접수

2013년 5월 14일 수정본 채택

담당편집위원: 김동선