원소분석기를 이용한 형도 퇴적물의 총탄소 및 총유기탄소 특성

이준호^{1*} · 박갑성¹ · 우한준²

¹한국외국어대학교 환경학과, ²한국해양과학기술원 해양방위센터

Characteristics of Total Carbon and Total Organic Carbon Using Elemental Analyzer in Hyung-Do Intertidal Zone Sediments

Jun-Ho Lee^{1*}, Kap-Song Park¹ and Han-Jun Woo²

¹Department of Environmental Science and Engineering, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 449-791, Korea

²Maritime Security Research Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology, Ansan P.O. Box 29, Korea

Quantitative understanding of total carbon, total inorganic carbon and total organic carbon contained in ocean sediments is a basic data for interpretation of oceanic sediment environments. Elemental analyzer(EA) is frequently used for the analysis of carbon contents in inland soils and ocean sediments. Carbon and nitrogen contents of the soil reference material analyzed by an EA were 2.30% and 0.21% with standard deviations of 0.02 and 0.01, respectively. Relative standard deviations were 0.01 and 0.06, respectively, representing a high precision. Regression analysis of TOC and TC analysis results for the samples with TOC of less than 2.0% for the site in Hyung-Do showed a linear relationship with a slope of 0.9743($R^2=0.9989$, $n=38$), and the results of a relationship regression analysis between total organic carbon contents less than 0.5% and average grain size except for two samples showed a linear relationship with a slope of 0.0444($R^2=0.6937$, $n=36$). TOC contents of surface sediments were in the ranges of 0.10~1.67%(Average $0.26\pm0.37\%$) with TOC values of 1.67% at S02 sampling site, 1.13% at S07 sampling site, and less than 1.00% at remaining sites. In the case of PC 01 core sediments, TOC showed the highest value of 0.20% near 70 cm. In the case of PC 02 core sediments, the highest value of 0.24% was indicated near 60 cm. The analysis method of organic carbon obtained from Hyung-Do Intertidal zone sediment sample results may be considered applicable to an organic carbon analysis for ocean sediments and useful for organic carbon analysis experiments of ocean sediments with a reduction in time required for the analysis and a high precision coupled with a high accuracy.

Keywords : Elemental analyzer, Hyung-Do Intertidal zone, ocean sediments, total carbon, total organic carbon

해양 퇴적물내 함유된 총탄소(total carbon; TC), 총무기탄소(total inorganic carbon; TIC)와 총유기탄소(total organic carbon; TOC)의 정량적 이해는 해양 저서 퇴적 환경 해석을 위한 기본 자료이다. 원소분석기(elemental analyzer; EA)는 내륙 토양 및 해양 퇴적물의 탄소성분 분석에 많이 이용되고 있다. 원소분석기로 분석한 표준시료샘플(soil reference material; SRM)의 탄소 및 질소함량은 평균 2.30%와 0.21%이었으며, 표준편차(standard deviation)는 각각 0.02, 0.01이었다, 상대표준편차(relative standard deviation; RSD)는 각각 0.01, 0.06으로 높은 정밀도를 나타내었다. 형도 부지의 총유기탄소(TOC) 2.0% 이하 샘플에 대해 총유기탄소(TOC)와 총탄소(TC) 분석치의 회귀분석은 기울기가 0.9743인 직선형 관계($R^2=0.9989$, $n=38$)를 보였으며, 2개 샘플을 제외한 총유기탄소 0.5% 이하의 총유기탄소량 및 평균입도의 관계 회귀분석 결과는 기울기가 0.0444인 직선형 관계($R^2=0.6937$, $n=36$)를 나타내었다. 형도 표층퇴적물의 총유기탄소(TOC) 함량은 0.10~1.67%(평균 $0.26\pm0.37\%$) 범위로 S02 정점에서 1.67%, S07 정점에서 1.13%이고 나머지 점들은 1.00% 이하의 총유기탄소(TOC) 함량을 나타냈다. 주상퇴적물 PC 01 정점의 경우 70 cm

*Corresponding author: hanul@hufs.ac.kr

부근에서 총유기탄소(TOC)가 가장 높은 0.20%를 보였고, 주상퇴적물 PC 02 정점의 경우 60 cm 부근에서 가장 높은 0.24%를 나타내었다. 따라서 형도 샘플의 총유기탄소(TOC) 0.5% 이상 함유 샘플에 대해서는 탄산염 같은 무기탄소량이 높은 퇴적물 분석시 오차가 발생할수 있지만, 이와 같은 결과로부터 얻어진 유기탄소분석 방법은 해양 퇴적물의 유기탄소분석에 적용 될 수 있다. 그리고 원소분석기(EA) 정밀도 및 정확도로 해양 퇴적물 표층 및 주상 퇴적물 유기탄소분석 분석 실험에 유용 할 것으로 사료된다.

주요어 : 원소분석기, 총유기탄소, 총탄소, 형도 조간대, 해양 퇴적물

1. 서 론

유기탄소는 미생물 및 박테리아의 기본 먹이원이자 탄소 순환 저장고로서의 중요한 위치에 있다(Hedges, 2002; Chen and Bada, 1992; Park *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2006b). 해양의 유기탄소 공급은 육상 또는 대기 기인과 같은 외부 기원과 해양생물에 의한 자생 기원으로 분류 할 수 있다(Wu *et al.*, 2004; Michaelis *et al.*, 1986). 특히 육상의 물과 바닷물이 만나는 하구역에서의 유기탄소는 하천, 강을 통한 육상기원이 대부분을 차지한다고 알려져 있다(Cauwet, 2002; Klinkhammer *et al.*, 2000; Murrell and Holibaugh, 2000; Zhang *et al.*, 1998; Cadée, 1984). 해양에서 퇴적물로 유입된 유기물은 퇴적물내 서식하는 저서생물 및 미생물의 먹이로 대부분이 재순환되고 일부가 지각으로 영원히 묻히게 된다(Kim *et al.*, 2006a). 우리나라 서해안 지역은 하구역이라는 복잡한 환경, 지질학적 특징 때문에 유기 탄소 순환의 거동 기작은 최근까지도 많이 연구되지 않고 있다(Warnken and Santschi, 2004).

기존 유기물과 관련된 논문으로 동해지역은 유기물의 특성과 퇴적상의 변화를 통해 해양성 기원의 유기물로 이루어진 것으로 생각된다 하였고(김일수 *et al.*, 2004), $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 및 C/N 비의 분석결과 코어의 유기물질은 해성조류 기원과 메탄가스의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 값을 고려할 때, 메탄가스가 이산화탄소 환원작용의 경로를 따르는 박테리아기원으로 형성되었음을 보여 주고 있으며(Park *et al.*, 2006), 화산재 기원의 입자들의 특성 중 육안으로 구별되지 않는 퇴적물의 특성을 지화학적인 결과로 유추될 것으로 생각된다 하였다(Kim and Park, 2006). 또한 동해지역 유기물의 TOC/TN, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 와 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 의 값을 비교해 퇴적물 내 유기물의 특징 및 해수면 변화와의 관계를 규명하고자 하였고(Kim *et al.*, 2010), 퇴적물 밝기의 주요 조절 요인이 총유기탄소 함량과의 높은 상관계수로 파악하고자 하였다(Chun *et al.*, 2010). 그리고 시료의 총유기탄소(TOC) 함량은

전체적으로 매우 높은 평균 1.8%를 보였는데, TOC 값은 한계(termination)동안 증가하는 추세를 보이는데, 이것은 남서부 울릉부지가 산소가 다소 결핍한 환경으로 전이하였음을 의미한다라고 하였다(Park *et al.*, 2002). 동해지역 이외 논문으로 동중국해 분지의 퇴적물 내의 유기물의 특성을 파악하기 위해 유기 지하학적 분석을 실시하였고(Lee *et al.*, 1998), 수소지수, 총유기탄소량(TOC) 및 rock-eval 열분해 데이터 상호관계는 층에 따라 비례/반비례 관계를 보여준다 하였고(Park *et al.*, 2002), 지하원유비축기지 주변에서 총유기탄소량(TOC)는 원유저장 후 약간의 증가를 보인다 하였다(Jeong, 2004). 나열된 논문들과 같이 유기탄소량(TOC) 분석은 지화학분석의 기초데이터로 많이 활용되지만 무기탄소량이 높은 퇴적물 분석시 오차 발생 원인, 샘플의 물리적 입도 분포 및 광물 조성에 따라 결과해석 방법등에 있어서 다양한 해석이 가능하다.

유기탄소 함량의 분석기법은 직접측정법과 간접측정법으로 분류된다. 직접측정법은 시료에서 직접 유기탄소량을 측정하는 방법으로 무기탄소를 제거한 후 유기탄소를 분석하는 고온연소법(high temperature combustion)과 무기탄소의 제거없이 직접 유기탄소를 분석하는 습산화법(wet oxidation) 및 연소법(loss-on ignition)이 있다. 간접측정법은 산처리를 통해 이산화탄소로 전환된 무기탄소를 분석하고 총탄소량에서 무기탄소량을 감하여 유기탄소량을 간접적으로 측정한다(전기량 분석법, coulometric method). 직접측정법 중 습산화법(wet oxidation)은 분석이 쉽고 비용이 저렴하기 때문에 유기퇴적물, 토양 및 폐기물등의 유기물 정량에 많이 이용되고 있으나 환원환경 퇴적물에서는 유기물량이 과대평가되고, 휴믹(humic) 물질과 같은 난분해성 유기물이 함유된 경우 유기물량이 과소평가되는 경향이 있다. 고온연소법(high temperature combustion)은 산으로 무기탄소를 제거한 후 1,000~1,100°C 이상의 고온에서 산소를 이용하여 퇴적물내 유기탄소를 산화시키기 때문에 퇴적물 시료에 포함된 모든 유기탄소를 산화시킬 수 있으므로 유기탄소를 분석하는 방법 중

가장 빠르고 신뢰성 있는 방법으로 여겨진다. 원소분석기(EA)는 고온 연소 원리를 이용한 분석기기로 많은 연구에서 퇴적물중 총탄소 및 유기탄소량 분석에 사용되고 있으며, 해양 퇴적물 유기물 분석에 가장 적합한 방법으로 보고되고 있다(King *et al.*, 1998; Richelle *et al.*, 1997; Park *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2006b).

시화호 중앙부 남측에 위치한 형도 하구역은 육상과 해양의 중간 통로로 하구 및 연안역의 유기탄소 분포 특성에 관한 중요한 정보를 줄 것으로 생각된다. 또한 시화호는 현재 주단위로 해수를 유통하고 있는 상태이다. 이 연구는 원소분석기(EA)를 이용한 총탄소(total carbon; TC), 총무기탄소(total inorganic carbon; TIC) 및 총유기탄소(total organic carbon; TOC)의 정량적 분석을 통해 시화호 형도 표층 및 주상퇴적물의 퇴적 환경 해석을 위한 기본 자료로 이용하기 위한 것이다. 또한 총유기탄소(TOC) 농도에 따라 무기탄소량이 높은 퇴적물 분석시 오차 발생을 형도 샘플에서 찾아 그 원인을 알아보고 샘플 분석시 오차를 줄이는 방법 등에 논하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 원소분석기 원리

원소분석기(EA)는 유기물 시료를 1,000°C 정도의 고온에서 연소하여 가스상태로 분해하고 이들 가스의 열전도도를 측정하여 시료 구성 C, H, N, S 및 O 원소의 정성 및 정량분석을 한다. 즉, 정확한 양의 시료를 O₂ 존재 하에서 1,000°C 이상 고온에서 연소시켜 시료 구성 원소(C, H, N, S 및 O)를 이온화한 후 oxidation reactor에서 H₂O, CO, CO₂, N₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃로 산화시킨 후 이를 다시 reduction reactor에서 NO, NO₂는 N₂로, SO₃는 SO₂로 환원시키고 CO는 CO₂로 다시 산화 시킨다. O의 측정시는 산소가 없는 상태에서 열분해(pyrolysis) 과정을 거친 후 최종적으로 생성된 CO₂의 양을 측정하고 기타의 생성기체는 흡수트랩(adsorption trap)으로 분리한다. 이러한 과정을 거쳐 최종적으로 생성된 가스상태의 미지샘플을 carrier gas(He)하에서 GC column으로 각각 분리하여 열전도도차에 의해 열전도도형 검출기(thermal conductivity detector; TCD)에서 감지되고 다시 각각의 함량을 계산하게 된다. 이러한 원리는 미지 샘플의 유기화합물은 대부분 C, H, N, S, O로 구성되어 있으며, 각 원소를 분석하는 원리는 식 (1), 식(2), 식(3), 식(4)와 같다.

원소 분석기의 전체적인 분석과정은 시료 도입장치, 산화, 전환, 분리 및 검출의 순차적인 단계로 진행된다. 시료 도입과정에서는 시료의 무게를 μg 까지 정확히 측정하여야 하며 무게가 측정된 시료는 오염 및 손실 없이 연소 장치로 투입되어야 한다. 시료 용기로는 주로 주석성분의 tin foil을 사용하여 두께는 0.01 mm가 적당하다. 보통 시료 투입은 일관성과 재현성을 위하여 자동 시료 처리기를 장착하며 시료는 중력에 의하여 반응관으로 떨어지게 된다. 산화과정은 시료내의 유기 화합물을 완전히 연소·산화시켜 혼합기체상태로 변화시키는 역할을 한다. 시료는 산소와 헬륨의 혼합기체 (50:50)와 함께 1,000°C로 예열된 석영관의 상부에서 주석성분의 tin foil로 켜 분석용 샘플을 산화 반응과 함께 국부적으로 1,800°C까지 상승 순간 연소하여 산화된 혼합기체가 된다. 불완전 산화를 막기 위하여 과량의 산소로 응집된 oxidation catalyst를 통과 시킨다. 전환과정은 이동기체와 함께 산화된 혼합 기체들이 GC column으로 들어가기 전에 분석이 용이한 상태로 전환 시켜 주는 역할을 한다. Cu로 충전된 영역에서는 식(2)와 같이 N_xO_y와 SO₃을 분석에 용이한 N₂와 SO₂로 전환시켜 주는 역할을 한다. 분리 및 검출단계에서는 보통 60°C로 예열된 GC로 혼합기체들이 통과하며 N₂, CO₂, H₂O 및 SO₂ 상태로 분리된다(Fig. 1). 분리된 기체들은 열전도 검출기에 의하여 전기 신호로 정량적으로 변환되며, 원소분석기와 연결된 컴퓨터 모니터에 연속적인 크로마토그램을 얻을 수 있다(Fig. 2).

본 실험에 사용된 기기는 Thermo사의 Flash EA 1112 원소분석기로 탄소 측정범위 0.01~100%, sample size 15~20 μg , 좌우 컬럼 최고설정 온도 850°C, 오

Fig. 1. Materials used in both reactors and adsorption filter for CHN analysis(Flash EA 1112).

Fig. 2. CHNS peak(run 1~5) for Soil Reference Material(SRM) in CHN analysis(Flash EA 1112).

본 범위 65°C 및 detection limit는 0.01%이었다.

2.2. 시화호 형도 지형학적 환경

시화호 중앙부 남측에 위치한 형도(衡島)는 행정구역상으로 경기도 화성시 송산면 독지리에 속해 있으며 면적은 약 0.64 km²이다. 형도는 남서쪽 송산면 독지리 해안으로부터는 약 2 km 거리에 있으며 지명은 바닷물이 어느 정도 들어왔나 알아보는 기준이 되는 섬이라 하여 저울섬이라고도 하였다. 옛날에는 봉수대가 있던 섬으로 시화호 간척사업으로 섬과 육지 사이에 도로가 생겼다. 섬은 대체로 둥근 모양이며 최고 고도는 약 126.5 m이다(Ministry of Maritime Affairs and

Fisheries, 2004). 형도 지역 시화호 건너편 복합도시 송산 그린시티 사업은 시화호 남측간척지를 동북아 경제성장에 대비한 미래형 레저 복합도시로 개발하는 중장기적 개발사업이다. 지난 2008년 3월에 송산그린시티 개발계획을 고시해 2010년 1월 전체적인 환경영향평가가 완료된 상태다. 이 개발계획은 2007년부터 2022년까지 16년간에 걸쳐 진행되며 사업면적은 총 55.82 km² 이다(Hwa-Seong City Cultural Foundation, 2009; Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, 2004).

2.3. 표층과 주상퇴적물 채취

시화호 형도 주변의 조하대와 갯벌 지역 표층퇴적물의 분포, 총탄소(total carbon; TC), 총유기탄소(total organic carbon; TOC) 및 산화발성황화합물(acid volatile sulfide; AVS)등을 파악하기 위하여 형도 북쪽으로 방조제 2개 정점(S01, S02), 북동쪽 4개 정점(S03, S04, S05, S06), 송산면 독지리 방향 남동쪽 3개 정점(S07, S08, S09) 및 서쪽 선착장 1개 정점(S10)에서 표층 퇴적물 샘플을 채취하였다. 현장 접근 방법은 시화호 배수갑문 조작운영 계획에 따라 시화호 내부 간조시 채취하였다(Fig. 3). 표층퇴적물 채취시 입도, 유기탄소 분석용 시료는 폴리에틸렌 비닐팩에, 탄소분석용 및 산화발성황화합물 시료는 20 ml 유리병에 채취하였다.

북동쪽 1개 정점(PC 01) 및 송산면 독지리 방향 남동쪽 1개 정점(PC 02)에서 push core 방법으로 약 70~90 cm의 주상퇴적물 시료 2개를 채취하였다(Fig. 4).

2.4. 총탄소, 탄산염 및 총유기탄소 분석 전처리

표층 퇴적물과 주상 퇴적물의 총유기탄소(total organic carbon; TOC) 분석을 위해 시료를 냉동 건조 분마하고 oven에서 105°C로 하루밤 건조시킨 후 desiccator에 두시간 방치하였다. 미리 무게를 단 유리 vial에 분석용 시료 약 0.5 g을 첨가한 후 1 N HCl 10 ml를 첨가하여 탄산염을 제거하였다. 70°C에서 하루밤 동안 수분과 잔류염산을 날려 보낸 후 105°C에서 2시간 건조시키고 상온에서 2시간 방치 후 무게를 측정하여 산으로 탄산염을 제거하기 전후의 무게비를 구하여 나중에 측정된 유기탄소 농도를 보정해 주었다. 주석 박막으로 수 mg의 시료를 CHN 원소분석기(Thermo사 Flash EA 1112)로 측정하였으며(Ruttenberg, 1992), 1개 미지 샘플마다 3번씩 반복분석 측정하였으며, 20개 샘플 수량 마다 Thermo사의 표준퇴적물 시

Fig. 3. Location of Hyung-Do in Shi-Hwa Lake intertidal zone (<http://maps.google.co.kr>, 2012).

Fig. 4. Sampling locations of surface and push core sediments in Hyung-Do intertidal zone.

료(soil reference material for nitrogen and carbon) 파우더를 이용하여 분석결과와의 신뢰도를 측정 하였다 (carbon standard Dev. 0.012, nitrogen standard Dev. 0.003, 회수를 98.0%).

표층 퇴적물과 주상 퇴적물의 산화발성황화물 분석을 위해 습시료 약 2 g 기체 발생관에 넣은 후 약간의 증류수를 넣고 기체가 새지 않도록 뚜껑을 닫았다. 기체 발생관에 황산 2 ml를 넣고 2~3초 기다린 후 펌프를 이용하여 발생하는 황화수소가 검지관에 흡수 되도록 한다. 검지관의 색이 더 이상 변하지 않을 때 그 지점의 눈금을 읽어 황화물량을 계산하였다.

2.5. 함량 계산 및 Quality Control(QC)

탄소무게를 계산하기 위해 표준퇴적물 시료(soil reference material, ThermoFisher, Part No. 338 40025-Cert. No. 133317)를 분석하여 1차 회귀식을 만들었다. 여기에 분석시 사용된 건조된 원시료의 무게를 나누어 총탄소량(%) 또는 총유기탄소량(%)을 구하고 총무기탄소량(%)은 TC(%) - TOC(%)로 계산하고, TIC(%)을 탄산칼슘량(calcium carbonate, %)으로 나타내기 위해서는 식 (5)와 같이 계산하였다. 분석결과와 신뢰도 검증을 위한 QC의 상대오차백분율(relative percent difference; RPD)은 식(6)과 같이 구하였다.

$$CaCO_3(\%) = (TC - TOC) \times 8.33 \quad (5)$$

$$RPD = \frac{[(Carbon_{sample1} - Carbon_{sample2})]}{[\frac{(Carbon_{sample1} + Carbon_{sample2})}{2}]} \times 100 \quad (6)$$

2.6. 유기탄소 무게 보정

$CaCO_3$ 가 포함된 퇴적물시료를 산으로 처리하면 무게가 변환되어 이에 대한 보정이 요구된다. $CaCO_3$ 이 HCl과 반응하면 $CaCl_2$ 로 바뀌며 $CaCl_2$ 는 hydration된다. 따라서 이에 대한 보정을 위하여 W_i (산처리하기 전 oven에서 105°C로 하루 밤 건조 시킨 후 desicator에 두 시간 방치 후 측정된 무게)와 W_f (산처리 후 70°C에서 하루 밤 동안 수분과 잔류염소를 날려 보낸 후 105°C에서 2시간 이상 건조 시킨 후 상온에서 2시간

이상 방치 후 측정된 무게)를 구하여 식(7)로 보정해 주어야 한다. Glass vial에 약 500 mg의 시료를 첨가하여 oven에서 105°C로 하루 밤 건조 시킨 후 desiccator에 두시간 방치 후 무게를 측정한 후 100% carbonate 500 mg을 제거 시킬 수 있는 양인 1 N HCl 10 ml를 첨가하여 carbonate를 제거한다. 이때 gas 발생이 끝날 때까지 가볍게 흔들어 준다. 흔들어 주는 과정 후 70°C에서 하루 밤 동안 수분과 잔류염산을 휘발 시킨 다음 105°C에서 2시간 이상 건조 시키고 상온에서 2시간 방치 후 무게 측정한다. Hydration에 의한 무게 증가는 처음 한시간 동안 빠르게 일어나며 그 후는 대략 시간 당 0.7%보다 적은 속도로 증가한다 (Nieuwenhuize *et al.*, 1994; Van Iperen, 1985).

$$[OC]_f = [OC]_i \cdot \frac{W_f}{W_i} \quad (7)$$

$[OC]_i$: carbonate free organic carbon content

$[OC]_f$: carbon content

2.7. 입도분석

표층 및 시추 퇴적물의 입도는 먼저 퇴적물에 과산화수소(H₂O₂)와 염산(HCl)을 넣어 유기물과 탄산염을 제거한 후 습식체질(Wet Sieving)하여 모래(4 Φ 이하)와 펄(4 Φ 이상) 퇴적물로 분류하였다. 4 Φ 이하 조립질 퇴적물은 건조시킨 후 Sieve Shaker로 체질한 후 1 Φ 간격으로 무게 백분율을 구하였고, 4 Φ 이상 세립질 퇴적물은 약 2 g 정도 취한 다음 자동입도분석기(Sedigraph 5100D)로 각 입도별 등급율을 분석하였다. 최종적으로는 두 분류 기준을 합하여 통계처리하여 평균입도, 분급도, 왜도, 첨도 등의 입도조직 변수를 구하였다. 본 논문에서는 입도의 등급을 표시할 때, 등배수적(Arithmetic) 척도보다는 대수적(Logarithmic) 척도가 유용하기 때문에 Φ 척도를 사용하였다(Folk, 1968).

3. 결과 및 고찰

3.1. 원소분석기의 정밀도 및 정확도

원소분석기(Thermo사 Flash EA 1112)로 Thermo Fisher사의 soil reference material의 탄소 및 질소의 함유율을 측정하였다. 제조사에서 제공된 탄소 및 질소의 함유율은 각각 2.29±0.07%, 0.21±0.01%이다. Soil reference material 표준물질의 탄소 함량은 평균 2.30%로 나왔고, 질소 함량은 평균 0.21% 이었다(Table 1).

Table 1. Total carbon and total nitrogen contents in Soil Reference Material(SRM, n=10)

Soil Reference Material ¹⁾		
Run	TC(%)	TN(%)
1	2.29	0.20
2	2.32	0.21
3	2.28	0.21
4	2.31	0.23
5	2.31	0.21
6	2.28	0.21
7	2.32	0.23
8	2.33	0.21
9	2.29	0.19
10	2.28	0.22
Average	2.30	0.21
Standard deviation	0.02	0.01
Relative Standard Deviation(RSD)	0.01	0.06

¹⁾TC(%) in Soil Reference Material: 2.29±0.07%, TN(%) in Soil Reference Material: 0.21±0.01%

표준편차(standard deviation)는 각각 0.02, 0.01이었으며, 상대표준편차(Relative Standard Deviation; RSD)는 각각 0.01, 0.06으로 높은 정밀도를 나타내었다. 제조사에서 제공된 농도 대비 실제 실험 분석 비교에서 탄소 및 질소는 각각 100.4%, 100.0%로 거의 동일값으로 계산되었다. 따라서 원소분석기의 정밀도 및 정확도는 신빙성이 높은 것으로 확인되었다.

3.2. 표층과 주상퇴적물 입도조성

시화호 형도 주변 갯벌의 표층 및 주상 퇴적물 특성을 Table 2에 나타내었다. 표층 퇴적물의 퇴적상은 모래실트(Sandy silt), 실트모래(Silty Sand), 약간갈모래(Slightly gravelly muddy Sand) 및 모래(Sand)로 구성되어 있었다. 형도 북서쪽 정점(S03)과 형도 남동쪽 송산면 독지리 방면 정점(S07, S08)에서 모래 실트 퇴적상이 분포하고 있었다. 실트 모래와 자갈이 약간 함유된 펄 모래 퇴적상은 형도 북쪽의 정점(S01, S02)과 형도 남동쪽 송산면 독지리 방면 정점(S08)에서 분포하고 있다. 모래(Sand) 퇴적상은 형도 북동쪽 정점(S05)에 일부 분포하고 있었다. 표층 퇴적물의 모래 함량은 17.20%(S07)에서 91.01%(S05) 범위로 분포하며, 형도 주변 해안선 부근 갯벌에서 시화호 조간대 방향(S01, S02)으로 모래의 함량이 비례적으로 증가하고 있다. 남동쪽 송산면 독지리 방면으로 갈수록 모래 함량은 상대적으로 감소값을 나타내고 있었다.

Table 2. Sediment characteristics of surface and push core sediments for Hyung-Do intertidal zone

Station No.	Composition(%)				Sediment Type by Folk ¹⁾	Sediment characteristics								
	Gravel	Sand	Silt	Clay		Mz ²⁾ (Φ)	Sorting	TC ³⁾ (%)	TOC ⁴⁾ (%)	TIC ⁵⁾ (%)	CaCO ₃ (%)	RPD _{TC} ⁶⁾	RPD _{TOC} ⁷⁾	AVS ⁸⁾ (mg/g)
Surface	S01	0.72	67.11	23.01	9.16	(g)mS	4.05	1.97	1.70	0.03	0.25	6.1	1.8	1.09
	S02	0.19	82.99	10.68	6.14	(g)mS	3.40	1.35	0.16	0.15	0.08	6.5	6.5	0.08
	S03	0.00	48.27	40.18	11.55	sZ	4.70	1.94	0.16	0.14	0.02	0.17	13.3	0.02
	S04	0.03	86.00	9.12	4.85	(g)mS	3.38	1.12	0.12	0.10	0.02	15.4	26.1	0.02
	S05	0.00	91.01	5.22	3.77	S	3.14	0.91	0.14	0.12	0.02	24.0	15.4	0.05
	S06	0.00	94.56	2.75	2.69	S	2.96	0.60	0.17	0.15	0.02	11.1	6.5	0.11
	S07	0.00	17.20	64.84	17.96	sZ	6.00	2.31	1.40	1.31	0.09	19.4	2.3	1.30
	S08	0.00	61.16	29.64	9.20	zS	4.20	1.80	0.14	0.12	0.02	1.4	8.0	0.04
	S09	0.00	44.61	42.03	13.36	sZ	5.03	2.05	0.15	0.14	0.01	6.9	6.9	0.03
	S10	0.71	51.56	35.44	12.29	(g)mS	4.79	1.97	0.25	0.23	0.02	3.9	4.3	0.19
Core PC01	0 cm	0.00	98.38	1.08	0.54	S	2.92	0.48	0.10	0.07	0.03	9.5	25.0	0.11
	3 cm	0.00	98.78	0.79	0.43	S	2.91	0.48	0.09	0.06	0.03	10.5	28.6	0.09
	5 cm	0.00	99.13	0.58	0.29	S	3.03	0.41	0.07	0.05	0.02	13.3	5.8	0.05
	7 cm	0.00	98.75	0.78	0.47	S	2.86	0.43	0.07	0.06	0.01	13.3	3.3	0.05
	10 cm	0.00	99.72	0.28	0.00	S	2.80	0.39	0.05	0.03	0.02	22.2	6.5	0.05
	15 cm	0.00	98.91	0.68	0.41	S	2.88	0.44	0.05	0.03	0.02	22.2	3.3	0.05
	20 cm	0.00	98.86	0.74	0.40	S	2.86	0.46	0.07	0.06	0.01	15.4	1.7	0.05
	25 cm	0.00	98.04	1.27	0.69	S	2.97	0.50	0.06	0.05	0.01	15.4	22.2	0.05
	30 cm	0.00	98.71	0.86	0.43	S	2.92	0.43	0.06	0.04	0.02	15.4	4.9	0.05
	40 cm	0.00	90.99	4.07	4.94	S	3.02	1.13	0.14	0.11	0.03	6.9	8.7	0.09
Core PC02	50 cm	0.00	78.86	14.16	6.98	zS	3.59	1.64	0.17	0.14	0.03	5.7	6.9	0.05
	60 cm	0.00	37.18	49.43	13.39	sZ	5.09	2.05	0.18	0.16	0.02	5.4	6.1	0.04
	70 cm	0.00	39.91	46.24	13.85	zS	4.80	2.26	0.23	0.20	0.03	4.3	4.9	0.04
	80 cm	0.00	77.10	15.52	7.38	zS	3.62	1.69	0.06	0.04	0.02	15.4	22.2	0.04
	90 cm	0.53	77.66	14.77	7.04	(g)mS	3.39	1.83	0.07	0.05	0.02	13.3	3.9	0.05
	0 cm	0.00	39.57	45.86	14.57	sZ	5.06	2.11	0.17	0.14	0.03	12.5	1.4	0.11
	3 cm	0.00	39.11	48.03	12.86	sZ	4.79	1.90	0.15	0.13	0.02	14.3	0.8	0.09
	5 cm	0.00	31.13	51.7	17.17	sZ	5.66	2.39	0.13	0.11	0.02	0.8	8.7	0.04
	7 cm	0.00	28.64	52.46	18.9	sZ	6.00	2.62	0.17	0.15	0.02	0.6	6.5	0.04
	10 cm	0.00	26.95	58.28	14.77	sZ	5.38	2.05	0.29	0.26	0.03	10.9	7.4	0.04
Core PC02	15 cm	0.00	11.68	68.85	19.47	sZ	6.33	2.31	0.24	0.20	0.04	8.7	4.9	0.04
	20 cm	0.00	15.58	61.43	22.99	sZ	6.62	2.73	0.27	0.24	0.03	7.1	0.4	0.04
	25 cm	0.00	28.50	50.57	20.93	sZ	6.22	2.68	0.24	0.21	0.03	0.8	4.7	0.04
	30 cm	0.00	31.08	45.89	23.03	sM	6.41	2.92	0.28	0.25	0.03	1.1	3.9	0.04
	40 cm	0.00	47.92	32.17	19.91	sM	5.34	3.63	0.24	0.20	0.04	1.7	4.9	0.16
	50 cm	1.75	29.03	57.71	11.51	(g)sM	5.03	2.43	0.25	0.22	0.03	4.1	4.7	0.04
	60 cm	0.00	19.78	53.86	26.36	sZ	6.62	2.86	0.27	0.24	0.03	3.6	4.1	0.04
	70 cm	0.00	19.56	55.98	24.46	sZ	6.60	3.06	0.26	0.23	0.03	3.8	8.3	0.04

0) Fork, 1968; (g)mS; slightly gravely muddy Sand, sZ; sandy Silt, S, Sand, zS; silty Sand, sM; sandy Mud, (g)sM; slightly gravely sandy Mud

1) Folk, 1968; (g/mS; slightly gravelly muddy Sand, sZ; sandy Silt, S, Sand, zS; silty Sand, sM; sandy Mud, (g/sM; slightly gravelly sandy Mud

2) Mz; Mean Size

3) TC; Total carbon

4) TOC; Total organic carbon

5) TIC; Total inorganic carbon

6) RPD_{TC}; Relative percent difference for total carbon7) RPD_{TOC}; Relative percent difference for total organic carbon

8) AVS; Acid volatile sulfide

표층 퇴적물의 평균 입도는 2.96 Φ (S06)에서 6.00 Φ (S07) 범위를 나타내고 있다. 형도 주변 갯벌에서는 대부분 약 3~4 Φ 분포를 보이며 송산면 독지리 부근(S07)이 가장 세립한 것으로 나타났다. 표층 퇴적물의 분급도는 0.60 Φ (S06)에서 2.05 Φ (S09) 범위를 나타내고 있다. 형도 주변 갯벌 표층퇴적물은 약 1~2 Φ 의 불량한 분급도를 보였다.

코어 PC 01은 50 cm 깊이까지는 모래 퇴적상이 우세하나 60~70 cm 깊이에서는 모래 펄실트 퇴적상이었다. 90 cm 깊이에서는 자갈이 함유된 펄 모래로 구성 되어 있었다. 모래의 함량은 0~40 cm 깊이까지 모두 90% 이상으로 높은 수치를 보였다. 평균입도는 2.80 Φ 에서 4.80 Φ 의 범위이며, 60 cm에서 70 cm 구간이 다른 층과 비교해 상대적으로 세립하였다. 분급도는 대체로 0~30 cm 구간까지 0.35~0.50 Φ 범위에 들어 대체로 좋은 분급을 나타내나, 60~70 cm 구간에서는 2.0 Φ 이상으로 매우 불량하였다. 코어 PC 02의 경우 25 cm 깊이까지는 모래 실트 퇴적상이 우세하나 표층과 30~50 cm 깊이에서는 모래 펄 퇴적상이었다. 60~70 cm 깊이에서는 다시 모래 실트 퇴적상으로 구성 되어 있었다. 모래의 함량은 40 cm 깊이에서 47.92%로 최대 수치를 보였다. 평균입도는 4.79 Φ 에서 6.62 Φ 의 범위이며, 60 cm에서 70 cm 구간이

상대적으로 세립하였다. 분급도는 대체로 2.0~4.0 Φ 범위에 들어 매우 불량하였다.

3.3. TC, TOC 및 Mz 관계

퇴적물내 총탄소, 총유기탄소 및 평균입도의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 총탄소량과 총유기탄소량의 회귀분석 결과, 기울기가 0.9743인 직선형 관계($R^2=0.9989$, $n=38$)를 보였다. 총탄소량 0.3% 이상되는 2개 샘플을 제외한 자료의 회귀결과 기울기가 0.9366의 직선형 관계($R^2=0.9366$, $n=36$)를 나타내었다. 총유기탄소량과 평균입도의 회귀분석 평균입도와의 관계는 서로 유의하지 않은 것으로 나타났다($R^2=0.0762$, $n=38$). 0.5% 이상되는 2개 샘플을 제외한 총유기탄소량 및 평균입도의 관계는 기울기가 0.0444의 직선형 관계($R^2=0.6937$, $n=36$)를 보여 상당한 양의 상관관계를 보였다(Fig. 5D). 이는 1.0% 이상 유기탄소량 분석에서는 산 처리과정에서 무기탄산염이 많은 경우, 실험 및 처리과정의 오차가 나타날 가능성이 크기 때문 인 것으로 생각된다. 원소 분석기의 경우도 산을 시료에 첨가할 때 반응이 격렬하여 거품에 의한 물리적인 손실이 있을 수 있다. 퇴적물은 입도, 광물 조성, 탄산염 및 유기물 농도의 영향을 많이 받으며(Urbansky, 2001; Calvert, 1976; Udden, 1914), 중금속과 유기물

Fig. 5. The relationship between TC, TOC and Mz.

의 농도는 입자가 세립 할수록 높아지고 조립 할수록 낮은 농도를 보인다.

3.4. 표층과 주상퇴적물의 화학성분 농도

퇴적물에서의 유기탄소 함량은 퇴적물의 입도, 수심, 퇴적률, 광물조성 등과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 퇴적물이 세립할수록 유기탄소의 함량은 증가하고 표층으로부터 유입이 일정할 경우 수심이 증가할수록 수층에서의 분해로 인해 유기탄소 함량은 감소하게 되며, 퇴적물이 빠를수록 상대적으로 유기탄소의 보존률이 증가한다. 또한 심해 퇴적물은 세립질의 석영, 장석, 운모, 비정질 오팔-A, 점토광물, 방해석, 황철석 등으로 구성되어 있으며, 오팔-A 함량의 심도별 변화와 유기탄소함량의 변화는 유사한 경향을 보여주기도 한다(Son *et al.*, 2009).

시화호 형도 주변 총유기탄소 함량은 0.10~1.67%(평균 $0.26 \pm 0.37\%$) 범위로 형도 북쪽 방향 S02 정점에서 1.67%, 형도 남동쪽 송산면 독지리 S07 정점에서 1.31%이고 나머지 점점은 1.00% 이하의 총유기탄소 함량을 나타냈다. 시화호 형도 주변 조사정점에 대한 표층퇴적물의 산 휘발성황화합물의 평균 농도는 0.02~1.30 mg/g(평균 0.19 ± 0.39 mg/g) 범위를 보였다. S07에서 산휘발성황화합물의 농도는 각각 1.30 mg/g로 가장 높은 값을 보였다. 이 이유는 S07정점에서 퇴적물 중 산휘발성황화합물 농도가 연속적인 유기물 분해과정에 공극수의 질산염, 철·망간산화물, 그리고 황산염의 산소가 이용되어 황화물이 환원된 결과로 생각된다(Fig. 6).

Table 2 및 Fig. 7과같이 퇴적물 깊이별 유기탄소량

의 경우, PC01 주상 퇴적물 정점의 경우 0~70 cm까지 아래로 갈수록 증가하는 경향이 보였으며 70 cm에서 가장 높은 0.20%를 보였다. 그리고 PC02 주상 퇴적물 정점에서는 0~50 cm 까지 거의 변화가 없이 낮았으며 60 cm에서는 가장 높은 3.24%를 나타내었다. 산 휘발성황화합물의 경우, PC01 및 PC02 주상 퇴적물 모든 표층에서 비교적 높은 값을 보였지만 아래로 갈수록 감소상태를 유지하다가 두 정점 모두 40 cm에서 다시 증가하여 각각 0.09 mg/g, 0.16 mg/g를 보였다. 퇴적물 깊이별 산 휘발성황화합물 농도 분포는 표층에서 40 cm까지 하부층으로 갈수록 산 휘발성황화합물의 농도가 줄어드는 것으로 나타나 최근 들어 퇴적물의 산 휘발성황화합물 농도를 증가시키는 유기물의 입력이 증가해 왔음을 시사하고 있다(Fig. 7).

4. 결 론

시화호 형도 근처 표층퇴적물 및 주상퇴적물 정점을 선정하여 입도 및 갯벌의 지화학특성에 대해 알아보았다. 또한 형도 샘플의 실험 과정을 통해 어떠한 분석 항목 및 변수들이 결과값에 작용할 수 있는지를 살펴보고 오차를 줄일 수 있는 방법에 대해 알아보았으며, 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) 표준시료샘플(SRM)을 원소분석기(elemental analyzer, EA)로 분석한 결과 탄소함량 평균 2.30%, 질소함량 평균 0.21%로 분석되었으며, 표준편차(standard deviation)는 각각 0.02, 0.01, 상대표준편차(RSD)는 각각 0.01, 0.06으로 높은 정밀도를 나타내고 있다.

Fig. 6. TC, TOC, TIC, CaCO₃, AVS and mean size content of surface sediments for Hyung-Do intertidal zone.

Fig. 7. TC, TOC, TIC, CaCO₃, AVS and mean size content of core sediments in Hyung-Do intertidal zone.

(2) 형도 샘플 총유기탄소량(TOC) 2.0% 이하 샘플과 평균입도 결과 사이의 회귀분석에서는 기울기가 $0.669(R^2=0.0762, n=38)$ 를 보이며 평균입도와 관계에서는 서로 유의하지 않은 것으로 나타났지만, 0.5% 이상되는 2개 샘플을 제외하고 총유기탄소량(TOC) 및 평균입도(Mz) 사이에서는 기울기가 0.0444로 나타나는 직선형 관계($R^2=0.6937, n=36$)를 보여 양의 상관관계를 보였다.

(3) 표층 퇴적물의 평균 입도(Mz)는 $2.96 \Phi \sim 6.00 \Phi$ 범위를 나타내고 있으며, 총유기탄소(TOC) 함량은 $0.10 \sim 1.67\%$ (평균 $0.26 \pm 0.37\%$) 범위를 나타냈다. 그리고 산 황발성황화물(AVS)의 농도는 $0.02 \sim 1.30 \text{ mg/g}$ (평균 $0.19 \pm 0.39 \text{ mg/g}$) 범위를 보였다.

(4) 코어 PC 01의 평균입도(Mz)는 $2.80 \Phi \sim 4.80 \Phi$ 의 범위이며, 코어 PC 02의 평균입도(Mz)는 $4.79 \Phi \sim 6.62 \Phi$ 의 범위였다. 총유기탄소량(TOC)의 경우, PC

01 70 cm에서 가장 높은 0.20%를 보였고, PC 02 주상 퇴적물 정점에서는 60 cm에서는 가장 높은 3.24%를 나타내었다. 퇴적물 깊이별 산 황발성황화물(AVS) 농도 분포는 표층에서 40 cm 까지 하부층으로 갈수록 AVS의 농도가 줄어드는 것으로 나타나 최근 들어 퇴적물의 AVS 농도를 증가시키는 유기물의 입력이 증가해 왔음을 시사하고 있다.

(5) 형도 샘플의 총유기탄소(TOC) 0.5% 이상 함유 샘플에 대해서는 탄산염 같은 무기탄소량이 높은 퇴적물 분석시 오차가 발생할수 있지만, 원소분석기(EA) 정밀도 및 정확도로 해양 퇴적물 표층 및 주상 퇴적물 유기탄소분석 분석 실험에 유용 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2012년도 한국의국어대학교 교내학술연구

비 지원 및 한국해양과학기술원 기관고유사업(PE 98781)의 일부분으로 수행되었습니다. 논문을 심사해주시고 귀중한 의견을 주신 심사위원들에게 감사드립니다.

참고문헌

- Cadee, G.C. (1984) Particulate and dissolved organic carbon and chlorophyll a in the Zaire River, estuary and plume, Netherlands Journal of Sea Research, v.17, p.426-440.
- Calvert, S.E. (1976) Mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. Chemical Oceanography, 2nd edited by Riley, J.P. and R. Chester. Academic Press, London, v.6, p.187-280.
- Cauwet, G. (2002) DOM in the coastal zone, In: Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, edited by D.A. Hansell and C.A. Carlson. Academic Press, Amsterdam, Boston, p.579-609.
- Chen, R.F. and Bada, J.E. (1992) The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. Marine Chemistry, v.37, p.191-221.
- Chun, J.H., Son, B.K., Kim, J.H., Ryu, B.J., Kim, H.J., Lee, Y.J. and Bahk, J.J. (2010) Controlling factor of lightness variations in marine core sediments of the Ulleung Basin, East Sea. Controlling factor of lightness variations in marine core sediments of the Ulleung Basin, East Sea, v.46, p.331-344. (in Korean)
- Folk, R.L. (1968) Petrology of sedimentary rocks. Hemphill's Austin. Texas, p.170.
- Google maps. (2012) <http://maps.google.co.kr>.
- Hedges, J.I. (2002) Why dissolved organic matter, In: Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, edited by Hansell, D.A. and C.A. Carlson. Academic Press, Amsterdam, p.1-33.
- Hwa-Seong City Cultural Foundation. (2009) A Survey on the Natural Heritage of Gojeong-ri Dinosaur Egg Fossil Area. BSPG47360-2129-5, 48p. (in Korean)
- Jeong, C.H. (2004) Relationship between Hydrochemical Variation of Groundwater and Gas Tightness in the Underground Oil Storage Caverns. The Journal of Engineering Geology, v.14, p.259-272. (in Korean)
- Kim, I.S. and Park, M.H. (2006a) The study of correlation with distribution of sediment grains and geochemical characteristics in core sediments. Journal of the Geological Society of Korea, v.42, p.353-361. (in Korean)
- Kim, I.S., Park, M.H., Lee, Y.J., Ryu, B.J. and Yu, K.M. (2003) Geological and Geochemical Studies on the Late Quaternary Sedimentary Environment of Southwestern Ulleung Basin, East Sea. Economic and Environmental Geology, v.36, p.9-15. (in Korean)
- Kim, I.S., Park, M.H., Ryu, K.M. and Ryu, B.J. (2004) Geochemical Characteristics of Core Sediments from the northwestern Ulleung Basin, East Sea: Implications for Paleoenvironmental Changes. Journal of the Geological Society of Korea, v.40, p.1-12. (in Korean)
- Kim, J.H., Park, M.H., Kong, G.S., Han, H.C., Cheong, T.J., Choi, J.Y., Kim, J.H., Kang, M.H., Lee, C.W. and Oh, J.H. (2010) Geochemical Results and Implication of the Organic Matter in the Holocene Sediments from the Hupo Basin. Economic and Environmental Geology, v.43, p.1-12. (in Korean)
- Kim, K.H., Son, S.K., Son, J.W. and Ju, S.J. (2006b) Methodological Comparison of the Quantification of Total Carbon and Organic Carbon in Marine Sediment. Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering, v.9, p.235-242. (in Korean)
- King, P., Kennedy, H., Newton, P.P., Jimkells, T.D., Brand, T., Calvert, S., Cauwet, G., Etcheber, H., Head, B., Khripounoff, A., Manighetti, B. and Miquel, J.C. (1998) Analysis of total and organic particles and marine sediment: an interlaboratory comparison. Mar. Chem., v.60, p.203-216.
- Klinkhammer, G.P., McManus, J., Colbert, D. and Rudnicki, M.D. (2000) Behavior of terrestrial dissolved organic matter at the continent-ocean boundary from high-resolution distributions. Geochim. Cosmochim. Acta, v.64, p.2765-2774.
- Lee, Y.J., Yun, H.S., Cheong, T.J., Kwak, Y.H. and Oh, J.H. (1998) Geochemical Characteristics of Organic Matter in the Tertiary Sediments from the Blocks, Offshore Korea. The Korean Society of Petroleum Geology, v.6, p.25-36. (in Korean)
- Michaelis, W., Ittekkot, V. and Degens, E.T. (1986) River inputs into oceans, In: Biogeochemical processes at the landsea boundary, edited by Lasserre, P. and J.-M. Martin. Elsevier. Amsterdam, p.37-52.
- Ministry of Maritime Affairs and Fisheries. (2004) Environmental improvement for Shi-Hwa Lake. BSPM226-00-1607-4, 3p. (in Korean)
- Murrell, M.C. and Hollibaugh, J.T. (2000) Distribution and composition of dissolved and particulate organic carbon in Northern San Francisco Bay during low flow conditions, Estuarine, Coastal and Shelf Science, v.51, p.75-90.
- Nieuwenhuize, J., Mass, Y.E.M. and Middelburg, J.J. (1994) Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. Marine Chemistry, v.45, p.217-224.
- Park, J.K., Kim, E.S., Kim, K.T., Cho, S.R., Song, T.Y., Yoo, J.K., Kim, S.S. and Park, Y.C. (2009) Characteristics in Organic Carbon Distribution in the Seamangeum Area During the Construction of Artificial Sea Dike, Korea. Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering, v.12, p.75-83. (in Korean)
- Park, M.H., Kim, I.S. and Lee, Y.J. (2002) Characterization of Organic Matter in Upper Jurassic Core Samples Drilled in Southern Germany. Economic and Environmental Geology, v.35, p.429-436. (in Korean)
- Park, M.H., Ryu, B.J., Kim, I.S., Cheong, T.C., Lee, Y.J. and Yu, K.M. Stratigraphical and Sedimentological Studies on Core Sediments from the Southwestern Ulleung Basin, East Sea. Economic and Environmental Geology, v.35, p.171-177. (in Korean)
- Richelle, M., King, A., Albanese, C.L. and Martin, J.O. (1997) Discussion of Papers. Ground Water, v.35, p.1107-1109.
- Son, B.K., Kim, H.J. and Ahn, G.O. (2009) Mineral Composition of the Sediment of Ulleung Basin, Korea. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.22, p.115-127. (in Korean)
- Ruttenberg, K.C. (1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in

- marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v.37, p.1460-1482.
- Udden, J.A. (1914) Mechanical composition of clastic sediments. *Bulletin of the Geological Society of America*, v.25, p.655-644.
- Urbansky, E.T. (2001) Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *Journal of Environmental Monitoring*, v.3, p.103-112.
- Van Iperen, J. and Holde, W. (1985) A method for the determination of organic in calcareous marine sediments. *Marine Geology*, v.64, p.179-187.
- Warnken, K.W. and Santschi, P.H. (2004) Biogeochemical behavior of organic carbon in the Trinity River downstream of a large reservoir lake in Texas, USA. *Science of the Total environment*, v.329, p.131-144.
- Wu, Y. Zhang, J. Cho, K.W. Hong, G.H. and Chung, C.C. (2004) Origin and transport of sedimentary organic matter in the Yalujiang estuary, North China. *Estuaries*, v.27, p.583-592.
- Zhang, J. Liu, S.M. Xu, H. Yu, Z.G. Lai, S.Q. Zhang, H. Geng, G.Y. and Chen, J.F. (1998) Riverine source and estuarine fate of particulate organic carbon from North China in late summer, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.46, p.439-448.

2012년 2월 24일 원고접수, 2012년 11월 24일 게재승인