

# 마산만과 낙동강 하구역 해양 퇴적토의 중금속 오염도 산정 연구

## Estimation of Heavy Metal Contamination Level in Masan Bay and Nakdong Estuary Sediments

이 준 호<sup>1)</sup> · 양 찬 근<sup>1)</sup> · 한 경 수<sup>2)</sup> · 이 태 윤<sup>†</sup>

Junho Lee · Changeun Yang · Kyongsoo Han · Taeyoon Lee

Received: January 7<sup>th</sup>, 2020; Revised: January 29<sup>th</sup>, 2020; Accepted: February 28<sup>th</sup>, 2020

**ABSTRACT** : The purpose of this study is to evaluate the concentrations of heavy metals in the marine sediments near the Masan bay and the Nakdong estuary, and to investigate the pollution intensity levels of six heavy metals using the existing pollution intensity assessment method. According to the US environmental protection agency, in the case of Cu, the B1 area was classified as severe pollution, while in Ni and Zn, it was classified as moderate pollution in some areas. According to the classification of Igeo, EF and PERF, the A and B regions were polluted by Cd. In particular, in the B1 region, Igeo, EF, and PERF values were the highest in all regions, and were regarded as serious pollution. According to the mean PEL quotient classification, which takes into account the effects of all six heavy metals, there is a 21% probability of toxicity from heavy metals in all regions. The highest concentration of Cd in the B1 region is 1.5 mg/kg. Therefore, the contamination of Cd contained in sediment near Masan Bay is serious, so it is necessary to clarify the cause and take careful approach to future treatment.

**Keywords** : Masan bay, Nakdong estuary, Heavy metals, Pollution intensity assessment, Sediments

**요 지** : 본 연구는 마산만과 낙동강 하구 인근의 해양퇴적토에 포함된 중금속 농도를 측정하여 기존 오염도 산정방법을 이용하여 6개 중금속에 대한 오염도를 평가하고자 하였다. 미국 환경청 기준에 따르면 Cu의 경우 B1지역은 심한오염으로 분류되었고 Ni과 Zn의 경우 일부지역에서 중간정도 오염으로 분류되었다. Igeo, EF, PERF의 분류에 따르면, A와 B 지역은 Cd에 의해 오염이 된 것으로 나타났다. 특히, B1 지역의 경우 Igeo, EF, PERF 값이 전 지역을 통틀어 제일 높은 값을 나타내어 심각한 오염으로 평가되었다. 6개 중금속 모두의 영향을 고려한 mean PEL quotient 분류에 따르면 모든 지역에서 중금속으로 인해 독성이 발생할 확률은 21%로 파악되었다. B1 지역의 Cd 농도는 1.5mg/kg으로 가장 높은 값을 보였고 이는 기존의 연구와 비교해서도 가장 높은 값을 알 수 있었다. 따라서, 마산만 인근의 퇴적토에 포함된 Cd의 오염이 심각하므로 이에 대한 원인을 밝히고 향후 처리방안에 대해 신중한 접근이 필요할 것으로 사료된다.

**주요어** : 마산만, 낙동강 하구역, 중금속, 오염도 산정, 퇴적토

## 1. 서 론

급격한 산업화 및 인간 활동의 증가는 다양한 오염물질을 발생시키는데, 그 중 중금속은 미량으로도 주위 생태계에 큰 영향을 미치기 때문에 지속적이고 장기적인 모니터링의 대상이 되고 있다(Lee, 2019). 수계로 유출된 중금속은 수중에서 이온으로 존재하지 않고 입자성 물질과의 높은 친화성으로 인해 퇴적물 중에 포함된 유기물질에 강하게 흡착되는 특성을 보인다(Balkis & Cagatay, 2001). 퇴적물에 흡착된 유기물은 산화상태에서는 안정된 형태를 유지하지만 혐기성 상태로 변하게되면 수계로 유출이 되는 특성이 있다(Jung et al., 1996; Zaggia & Zonta, 1997). 해양 퇴적토에

포함된 중금속은 기저암반(bedrock)의 풍화작용, 농업지대의 유출수, 하폐수 처리수, 그리고 대기오염물질의 침전 등의 작용으로 생성이 된다(Guo et al., 2018).

본 연구에서 고려하는 지역인 마산만과 낙동강 하구는 부근 하천으로부터 지속적으로 오염물질이 유입이 되고 있어 퇴적토의 오염도가 심한 지역으로 알려져 있다. 마산만의 경우 인근 하천으로부터 많은 양의 유기물과 중금속 성분이 유입되고 있고 폐쇄해역의 특성상 오염도가 높은 것으로 알려져 있다(Hyun et al., 2007; Lim et al., 2012). 마산만은 대한민국의 대표적인 산업단지가 위치한 마산시와 창원시의 중간지역에 위치하고 있다. 이들 지역에 위치한 창원공업단지와 수출자유지역의 설립은 1970년대 초였으며, 이

1) Professor, Ship Practical Training Center, Pukyong National University

2) Professor, Spatial Information Engineering, Pukyong National University

† Professor, Deptment of Environmental Engineering, Pukyong National University (Corresponding Author : badger74w@pknu.ac.kr)

후 지속적으로 마산만에 대한 오염이 진행되었다. 비록 1990년대에 유입수에 대한 수질기준의 강화로 오염물질의 유입은 줄어들었으나 기존에 유입된 중금속에 대한 영향은 여전히 존재하고 있는 실정이다(Cho et al., 2015). 낙동강 하구는 농업용수와 공업용수의 염해를 방지하고 교통망 확충을 위해 1983년부터 1987년까지 하구둑이 건설되었고 이후 공업단지를 포함한 산업시설 등의 개발로 인해 많은 환경적 변화가 있었다(Lee et al., 2005). 산업화 활동은 산업 폐수와 생활하수의 발생을 유발하고 이들 폐수는 하수처리장을 거쳐 인근 하천으로 유입이 된 후 최종적으로는 바다로 유입이 된다. 낙동강 수계 주변에는 상류에 많은 산업시설이 위치하고 있고 최근에 건설된 부산신항이 가동되어 이들 산업시설에서 배출되는 오염물질의 종류와 농도에 대한 연구가 활발히 진행이 되고 있다(We et al., 2012).

산업 활동으로 인해 수계로 유출된 중금속은 유기물질을 포함한 입자성 물질에 강하게 흡착되는 특성을 보이며(Balkis & Cagatay, 2001) 퇴적물에 포함된 유기물은 혐기성 분해 과정을 통해 중금속을 황화중금속의 형태로 침전되게 하여 물에 대한 용해도를 낮추게 된다(Jung et al., 1996; Zaggia & Zonta, 1997).

본 연구에서는 마산만과 낙동강 하구역 인근의 표층 퇴적토를 채취하여 중금속 함유여부를 분석하고 이를 이용하여 중금속 오염도를 평가하고자 한다. 퇴적토에 포함된 중금속의 오염도는 측정된 중금속이 인간활동(anthropogenic activities)으로 인해 발생된 중금속인지를 평가하는 Enrichment factor(Chester & Stoner, 1973), 퇴적토에 포함된 중금속이 외부적 요인에 의해 유입된 정도를 정량적으로 표현하는 Geoaccumulation index (Muller, 1969), 시간변화에 따른 다양한 중금속 오염도가 주위 생태학적 위해성을 정량적으로 표시한 Potential ecological risk factor(Hakanson, 1980)를

이용하여 채취된 퇴적토 내 중금속의 오염정도를 객관적으로 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 시료채취 및 분석방법

마산만과 낙동강 하구역 인근의 퇴적토를 채취하기 위해 부산 소재 국립 P대학교의 해양탐사선을 2019년 5월에 투입하여 마산만 인근에서 6개의 시료를 채취하였고 낙동강 하구역에서 7개의 시료를 채취하였다. 각 시료는 시료의 균질성을 확보하기 위해 채취한 시료의 상층, 중층, 하층에서 일정한 양의 시료를 취한 후 혼합하였다. 시료채취는 Vanveen grab sampler를 이용하였고 샘플러의 용량은 9L에 무게는 25kg이었다. 채취한 시료는 즉시 4°C에서 냉장보관을 하였고, 실험실에서 분석 시에는 실온으로 해동하여 분석에 사용하였다. 시료 채취 장소는 탐사선이 들어갈 수 있는 수심 한도까지 접근하여 적합한 장소를 선정하였고 시료채취 장소 및 시료번호는 Fig. 1에 표시하였다.

퇴적토에 포함된 유기물질의 양을 나타내는 지표인 퇴적토 강열감량(ignition loss)은 해양오염공정시험법에서 제시하는 방법에 따라 측정되었다. 일정한 양의 퇴적토를 125 mL 광구 플라스틱병에 넣고 냉동고에서 완전히 동결시킨 후 동결건조기에 넣어서 완전히 건조시켰다. 건조 후 시료를 곱게 파쇄한 후 230 메쉬 체를 통과시켜서 통과된 시료를 플라스틱병에 저장하였다. 체를 통과한 시료는 건조기를 이용하여 60°C로 48시간 동안 건조하였다. 수분을 제거한 시료 5g을 전기로에서 550°C로 2시간 가열하여 시료에 포함된 유기물을 완전 연소시킨 후 유기물 연소로 인한 무게

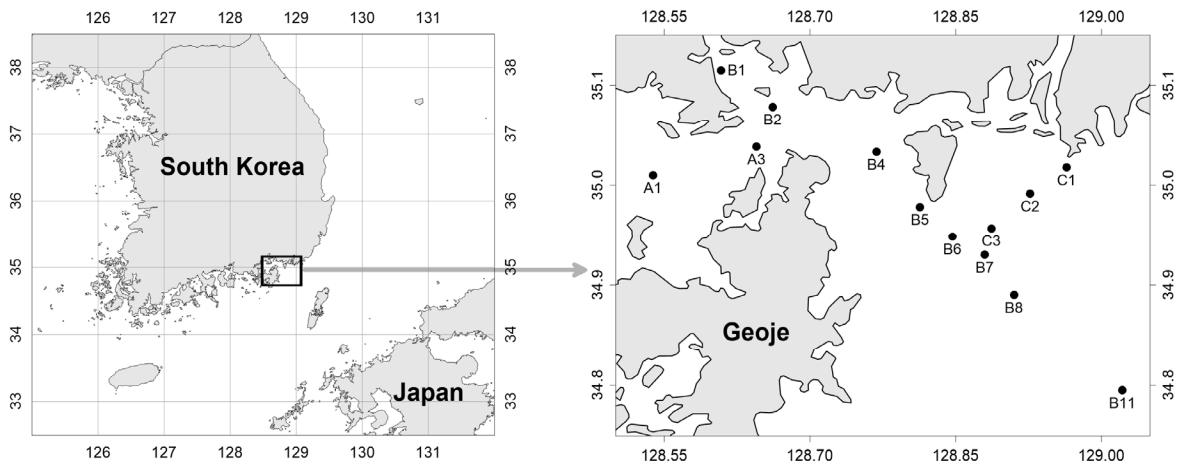


Fig. 1. Map showing the sampling sites of Masan Bay and Nakdong Estuary

차로 시료의 강열감량을 계산하였다. 시료에 포함된 C, H, N, S의 함량은 ASTM D5291-93에 따라 원소분석기(Macro and Micro Elemental Analyzer, Elementar, Germany)를 사용하여 측정하였다. 퇴적토에 포함된 6개 중금속(Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)의 농도는 해양오염공정시험법에 따라 Optima 3300XL Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer (Perkin elmer, USA)를 이용하여 측정하였다. 퇴적토에 포함된 중금속 추출은 퇴적토 1g을 비이커에 넣은 후 질산, 과염소산 및 불소산을 이용하여 완전 분해한 후 1 N 질산용액으로 재용해하여 진행하였다.

## 2.2 오염도 산정방법

중금속오염도 평가는 먼저 미국 환경청에서 제시하는 기준치를 이용하여 평가하였다. 이 평가에서는 대상 퇴적토를 비오염, 중간오염, 심한오염으로 분류하는 방법을 설명하고 있으며, 사용하는 지표는 5개의 중금속 농도(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)와 퇴적토의 강열감량이다. 또한, Enrichment factor (EF)는 산업활동을 포함한 인간 활동으로(anthropogenic activities) 인해 발생된 중금속의 오염정도를 평가하는데 사용된다(Chester & Stoner, 1973). 분석하고자 하는 중금속에 대한 EF 값은 다음과 같이 계산된다.

$$EF = (C_x - C_{back}) / C_{back} \quad (1)$$

여기서,  $C_x$ 는 시료에 포함된 해당 중금속의 농도,  $C_{back}$ 는 해당 중금속의 배경농도를 의미한다. 본 연구에서는 6개의 중금속(Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)에 대해 값을 계산하였다. 6개 중금속의 배경농도는 기존 연구결과를 참조하여 threshold effect level(TEL) 값을 사용하였다(Lee et al., 2014). 각 중금속의 TEL 농도는 Cd: 0.68mg/kg, Cr: 52.3mg/kg, Cu: 18.7 mg/kg, Ni: 15.9mg/kg, Pb: 30.2mg/kg, Zn: 124mg/kg이었다. EF 값에 따른 오염도 평가 가이드라인은 Table 1에 정

리하였다.

퇴적토의 중금속의 발생원이 자연발생적인지 혹은 외부로부터 유입이 된 것인지를 정량적으로 판단하기 위해 Geoaccumulation index( $I_{geo}$ )를 이용하였으며, 아래식으로 표현된다.

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_x}{1.5 C_{back}} \right) \quad (2)$$

여기서,  $C_x$ 는 분석에 사용된 퇴적토에 포함된 해당 중금속 x의 농도이고  $C_{back}$ 는 해당 중금속의 자연발생농도(배경농도)를 의미한다. 각  $I_{geo}$  값에 대한 해당 퇴적토에 포함된 해당 중금속의 오염도의 분류범위는 Table 1에 정리하였다.  $I_{geo}$  값이 <0인 경우에는 해당 중금속은 배경농도와 같은 효과를 가지며 >2인 경우에는 오염된 것으로 분류가 되는데 숫자가 커질수록 해당 중금속으로 인해 심한 오염으로 분류가 된다.

Potential ecological risk factor(PERF)는 퇴적토에 포함된 중금속이 생태학적 위해성을 가지는 지를 정량적으로 표시하는 인자이며, PERF는 아래와 같이 표현된다(MacDonald et al., 1996).

$$PERF^i = T_r^i \left( \frac{C_x^i}{C_{back}^i} \right) \quad (3)$$

여기서,  $PERF^i$ 는 해당 중금속에 대한 생태학적 위험인자를 의미하며,  $T_r^i$ 는 해당 중금속의 독성반응 인자를 나타내는데, 6가지 중금속에 대한  $T_r^i$ 는 다음의 값을 사용하였다 (i.e., Zn = 1, Cr = 2, Cu, Pb, Ni = 5, 그리고 Cd = 30) (Muller, 1969; Choi et al., 2012). 독성반응 인자 값이 클수록 생태학적 위해성이 큰 것을 의미하는 데, Zn과 Cr은 각각 1과 2로 생태학적 위해성이 낮음을 의미하고 Cd의 경우 30으로 고려한 5가지 중금속 중 가장 큰 값을 보이고 있어

Table 1. Summary for Scale of pollution intensities for Enrichment Factor (EF), Geoaccumulation index values ( $I_{geo}$ ), Potential ecological risk factor (PERF), and mean probable effects level quotient (meanPELquotient) (obtained from Lee et al., 2015)

EF	Pollution Intensity	$I_{geo}$	Pollution Intensity	PERF	Ecological risks	Mean PEL quotient	Probability of toxicity (%)
<1	No enrichment	<0	Background level	<40	Low risk	<0.1	8
1-3	Minor enrichment	0-1	Unpolluted	40-80	Moderate risk	0.11-1.5	21
3-5	Moderate enrichment	1-2	Unpolluted to moderately polluted	80-160	Considerable risk	1.51-2.3	49
5-10	Moderately severe enrichment	2-3	Moderately polluted	160-320	High risk	>2.3	73
10-25	Severe enrichment	3-4	Moderately to strongly polluted	>320	Very high risk		
25-50	Very severe enrichment	4-5	Strongly polluted				
>50	Extremely severe enrichment	>5	Very strongly polluted				

생태학적 위해성이 제일 크다는 것을 의미한다.  $C_x^i$ 와  $C_{back}^i$ 는 각각 퇴적토 내에 포함된 해당 중금속과 TEL 농도를 나타낸다. PERF 값에 따른 대상 퇴적토의 생태학적 위해성 분류는 Table 1에 요약하였다. PERF 값이 40 이하인 경우에는 해당 중금속으로 인한 생태학적 위해성이 낮음으로 분류가 되고, 160-320의 경우에는 위해성이 매우 높음으로 분류가 된다. 그리고 320 이상인 경우에는 생태학적 위해성이 극히 매우 높음(very high risk)으로 분류가 된다.

중금속이 해양 퇴적토에 포함되어 있는 경우에는 해수 중에 존재하는 다양한 음이온과 결합하여 복합체 형태로 존재하게 되는데, 이 경우에는 중금속이 순수 이온으로 존재할 때와는 다른 생물학적 독성 및 위해성을 보이는 경우가 있다. 이러한 요인을 복합적으로 고려하여 중금속의 잠재적 생물학적 위해성을 정확히 평가하기 위해 각 중금속의 mean quotients를 고려하는 평가방법이 제시되었고, mean PEL quotient는 다음과 같은 식으로 표현된다(MacDonald et al., 1996).

$$\text{meanPELquotient} = \sum (C_x / \text{PEL}_x) / n \quad (4)$$

여기서, n은 위 계산식에 사용된 중금속의 숫자를 의미하고,  $C_x$ 는 퇴적토에 포함된 각 중금속의 절대농도를 의미한다.  $\text{PEL}_x$ (Probable effects level)는 해당 중금속의 영향을 줄 수 있는 가능성 수준을 나타낸다. 본 연구에서는 6가지 중금속을 고려하였으므로 6을 사용하였다. 개별 중금속에 대한 PEL 값을 이용하면 각 중금속이 생태계에 영향을 주는 정도를 파악할 수 있지만 여러개의 중금속이 같이 존재할 경우에는 복합적 영향을 고려한 mean PEL quotient 식을 사용하는 것이 바람직하다. 계산된 mean PEL quotient 값에 따른 해당 퇴적토의 분류기준 및 범위는 Table 1에 요약하였다(Kim et al., 2015). mean PEL quotient 값이 0.1 이하이면 주변에 독성을 미칠 확률이 8% 이하이고, 0.11-1.5 값일 경우에는 21%, 1.51-2.3 값일 경우에는 49%, 그리고 2.3 이상일 경우에는 주변에 독성을 미칠 확률이 73% 이상이라는 것을 의미한다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 퇴적토 성분분석

원소분석기를 이용하여 분석한 퇴적토의 원소분석 결과 및 퇴적토의 강열감량 결과는 Table 2에 정리하였다. N, H, S의 경우 미량으로 존재하였으나 C의 경우 N, H, S 보다

큰 것으로 파악되었다. 강열감량의 경우 A1(7.7%), A3(8.7%)로 증가하였으며, 마산만 B1에서 11.7%로 가장 높은 값을 나타내었다. 마산만을 벗어나서 거제도과 가덕도 방향으로 진행할수록 강열감량의 값은 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. N, C, H, S의 경우에도 강열감량과 비슷하게 마산만 쪽에서 높은 값을 보이다가 외해로 진행할수록 지속적으로 감소하였다(Fig. 2). 이는 마산만쪽이 상대적으로 해류의 흐름이 원활하지 않기 때문에 본 연구에서 고려한 다른 지역보다 퇴적토의 생성조건에 유리한 것으로 판단

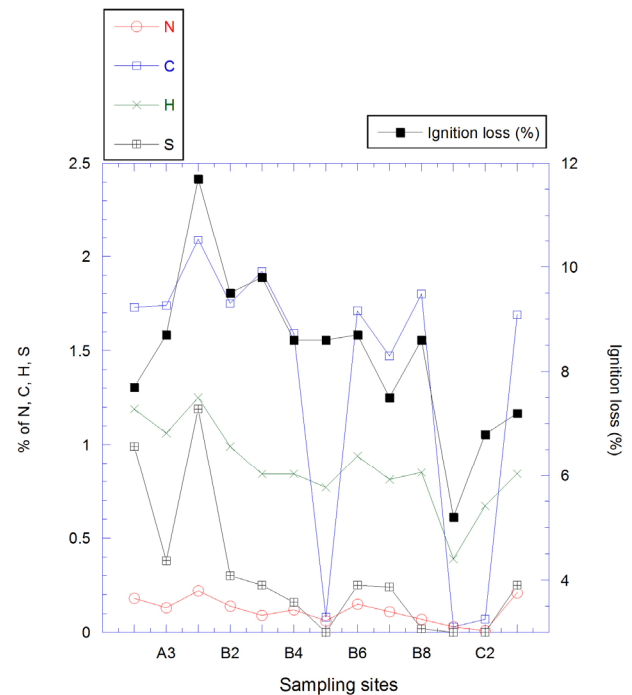


Fig. 2. Distribution of N, C, H, S and ignition loss measured for sediment samples

Table 2. Results of elemental analyses of sediments collected from Masan bay and Nakdong estuary (wt, %)

Sampling sites	N	C	H	S	Ignition loss
A1	0.18	1.73	1.19	0.99	7.7
A3	0.13	1.74	1.06	0.38	8.7
B1	0.22	2.09	1.25	1.19	11.7
B2	0.14	1.75	0.99	0.30	9.5
B3	0.09	1.92	0.84	0.25	9.8
B4	0.12	1.59	0.84	0.16	8.6
B5	0.06	0.08	0.77	0.00	8.6
B6	0.15	1.71	0.94	0.25	8.7
B7	0.11	1.47	0.81	0.24	7.5
B8	0.07	1.80	0.85	0.02	8.6
C1	0.03	0.03	0.39	0.00	5.2
C2	0.01	0.07	0.67	0.00	6.8
C3	0.21	1.69	0.84	0.25	7.2

한다. 미국 환경청에서 제시한 퇴적토 오염산정 기준 중 강 열감량에 대한 기준을 보면 5% 이하(비오염), 5-8%(보통수 준오염), 8% 이상(심한오염)으로 제시되어 있으며, 이 기준을 적용하면 A3, B1, B2, B3, B4, B5, B6, B8은 심한오염으로 분류되고 A1, B7, C1, C2, C3는 보통수준오염으로 분류가 된다.

### 3.2 퇴적토 중금속 분석 결과

13개 퇴적토 시료에 대한 중금속 측정결과는 Table 3에 요약하였다. Cd, Cr, Cu, Ni, Pb과 Zn는 개별적으로  $I_{geo}$ , EF, PERF 지수 산정에 사용이 되었고, mean PEL quotient는 6개 중금속 모두를 고려하여 계산하였으며, 계산값은 Table 4에 요약하였다.

먼저 미국 환경청이 제시한 중금속 기준을 적용하면 모

Table 3. Concentrations of heavy metals (mg/kg) in sediments for 13 sediment samples

		Cu	Pb	Ni	Zn	Cd	Cr	Ignition loss (wt, %)
USEPA sediment quality standards	Non polluted	<25	<40	<20	<90	-	-	<5
	Moderately polluted	25~50	40~60	20~50	90~200	-	-	5~8
	Heavily polluted	>50	>60	>50	>200	>8	-	>8
TEL guideline		18.7	30.2	15.9	124	0.68	52.3	
PEL guideline		108	112	42.8	271	4.2	160	
UCC		25	20	20	71	0.098	35	
Sample number	A1	<b>34.8</b>	23.5	<b>24.6</b>	<b>93.4</b>	0.4	38.2	5.6
	A3	22.4	23.9	<b>24.5</b>	<b>104.2</b>	0.1	38.7	9.2
	B1	<b>91.8</b>	32.9	<b>32.7</b>	<b>181.8</b>	1.5	44.6	7.9
	B2	<b>28.3</b>	18.4	<b>23.8</b>	<b>94</b>	0.1	34	6.1
	B3	<b>39.7</b>	19.9	<b>24</b>	<b>90.6</b>	0.3	33.6	6.9
	B4	<b>34.6</b>	18.7	<b>22.6</b>	<b>145.4</b>	0.2	32.9	5.7
	B5	<b>31.4</b>	22.4	<b>24.5</b>	<b>104.5</b>	0.2	36.4	3.9
	B6	17.5	18.2	<b>25.2</b>	85.8	0.1	35.8	6.1
	B7	18.2	18.3	<b>24.7</b>	88.1	0.1	36.8	5.9
	B8	<b>30.8</b>	23.2	<b>29.3</b>	<b>99.5</b>	0.4	42.1	5.8
	C1	16.1	21.1	12.8	<b>147.2</b>	0.2	25.6	6.6
	C2	19.5	20.4	18.5	<b>94.2</b>	0.1	32.1	10.1
	C3	16.5	21.4	18.2	<b>91.5</b>	0.1	30.2	5.4

Table 4. Results of index of enrichment factor, geoaccumulation and potential ecological risk factor for samples obtained from Masan bay and Nakdong estuary

Heavy metals	Cd			Cr			Cu			Ni			Pb			Zn			meanPEL	
TEL guideline	0.68			52.3			18.7			15.9			30.2			124				
PEL guideline	4.2			160			108			42.8			112			271				
UCC	0.098			35			25			20			20			71				
Index	Igeo	EF	PERF	Igeo	EF	PERF	Igeo	EF	PERF	Igeo	EF	PERF	Igeo	EF	PERF	Igeo	EF	PERF		
Sample #	A1	<b>1.44</b>	<b>3.08</b>	<b>122.45</b>	-0.46	0.09	2.18	-0.11	0.39	6.96	-0.29	0.23	6.15	-0.35	0.18	5.88	-0.19	0.32	1.32	0.30
	A3	-0.56	0.02	30.61	-0.44	0.11	2.21	-0.74	-0.10	4.48	-0.29	0.23	6.13	-0.33	0.20	5.98	-0.03	0.47	1.47	0.27
	B1	3.35	<b>14.31</b>	<b>459.18</b>	-0.24	0.27	2.55	<b>1.29</b>	<b>2.67</b>	18.36	0.12	0.64	8.18	0.13	0.65	8.23	0.77	<b>1.56</b>	2.56	0.54
	B2	-0.56	0.02	30.61	-0.63	-0.03	1.94	-0.41	0.13	5.66	-0.33	0.19	5.95	-0.71	-0.08	4.60	-0.18	0.32	1.32	0.26
	B3	1.03	2.06	<b>91.84</b>	-0.64	-0.04	1.92	0.08	0.59	7.94	-0.32	0.20	6.00	-0.59	0.00	4.98	-0.23	0.28	1.28	0.29
	B4	0.44	1.04	<b>61.22</b>	-0.67	-0.06	1.88	-0.12	0.38	6.92	-0.41	0.13	5.65	-0.68	-0.06	4.68	0.45	<b>1.05</b>	2.05	0.30
	B5	0.44	1.04	<b>61.22</b>	-0.53	0.04	2.08	-0.26	0.26	6.28	-0.29	0.23	6.13	-0.42	0.12	5.60	-0.03	0.47	1.47	0.29
	B6	-0.56	0.02	30.61	-0.55	0.02	2.05	-1.10	-0.30	3.5	-0.25	0.26	6.30	-0.72	-0.09	4.55	-0.31	0.21	1.21	0.25
	B7	-0.56	0.02	30.61	-0.51	0.05	2.10	-1.04	-0.27	3.64	-0.28	0.24	6.18	-0.71	-0.09	4.58	-0.27	0.24	1.24	0.25
	B8	<b>1.44</b>	<b>3.08</b>	<b>122.45</b>	-0.32	0.20	2.41	-0.28	0.23	6.16	-0.08	0.42	7.08	-0.37	0.16	5.80	-0.10	0.40	1.40	0.31
	C1	0.44	1.04	<b>61.22</b>	-1.04	-0.27	1.46	-1.22	-0.36	3.22	-1.23	-0.36	3.20	-0.51	0.06	5.28	0.47	<b>1.07</b>	2.07	0.23
	C2	-0.56	0.02	30.61	-0.71	-0.08	1.83	-0.94	-0.22	3.9	-0.70	-0.08	4.63	-0.56	0.02	5.10	-0.18	0.33	1.33	0.23
	C3	-0.56	0.02	30.61	-0.80	-0.14	1.73	-1.18	-0.34	3.3	-0.72	-0.09	4.55	-0.49	0.07	5.35	-0.22	0.29	1.29	0.22

든 지역에서 Pb은 비오염 기준인 40mg/kg 이하였으며, Cd의 경우 8mg/kg 이상일 경우 심한 오염으로 분류가 되는데 모든 지역에서 기준 값 이하로 측정이 되었다. Cr의 경우 중금속 기준이 제시되지 않았다. 반면, Cu, Ni, Zn의 경우 많은 지역에서 중금속 오염기준을 초과하는 것이 확인이 되었다. Cu의 경우 B1(91.8mg/kg)은 심한오염으로 분류되었고, A1, B2, B3, B4, B5, B8은 중간정도 오염으로 분류되었다. 나머지 지역은 비오염이었다. Ni의 경우 C1, C2, C3 만이 20mg/kg 이하로 비오염으로 분류되었고 나머지는 모두 중간정도 오염으로 분류되었다. Zn의 경우에는 B6와 B7 만이 90mg/kg 이하로 비오염이었고 나머지는 모두 중간정도 오염으로 분류되었다. Table 4에 6개 중금속에 대한 TEL guideline, PEL guideline, UCC를 표시하였으며 각각의 중금속에 대한 오염도 지표 계산값에 대한 고찰은 아래와 같다.

### 3.2.1 Enrichment Factor(EF)

6개 중금속의 EF값 중 Cd에 대한 EF 값을 Fig. 3a에 나타내었다. EF 값이 <1 경우에는 외부영향이 없는 것으로 분류되며 EF 값이 1-3사이이면 미세한 외부영향, 그리고 EF 값이 10-25 사이이면 심각한 외부영향 있음으로 분류된다 (Chester & Stoner, 1973; Sharareh et al., 2017). Cd의 경우에는 6개 지역(A1, B3, B4, B5, B8, C1)에서 미세한 외부영향으로 분류되었고 B1의 경우 EF 값이 14.31로 심각한 외부영향으로 분류되었다. Cr, Ni, Pb의 경우 모든 지역에서 외부영향 없음으로 분류되었다. Cu의 경우에는 B1 지점에서 EF 값이 2.67로 미세한 외부영향이 있는 것으로 판명되었고 Zn의 경우에는 B1, B4, C1에서 미세한 외부영향이 있는 것으로 판명되었다.

### 3.2.2 Geoaccumulation index(I<sub>geo</sub>)

Cd에 대한 I<sub>geo</sub> 값을 Fig. 3a에 표시하였다. Cr, Ni, Pb, Zn의 경우 모든 지역에서 배경농도(background level) 혹은 비오염으로 분류되었고, Cu의 경우에는 B1에서 1.29로 비오염과 약간 오염의 중간영역으로 평가되었고 나머지 지역은 모두 배경농도 혹은 비오염으로 평가되었다. Cd은 A1, B3, B8에서 비오염과 약간 오염의 중간영역이었고 B1은 3.35로 중간오염과 심한오염의 중간영역으로 평가되었다. 나머지 지역은 모두 배경농도 혹은 비오염으로 평가되었다.

### 3.2.3 Potential ecological risk factor(PERF)

Cd에 대한 PERF 값을 Fig. 3b에 표시하였다. PERF 값이 <40 인 경우에는 위해성 낮음으로 분류가 되는데 Cd을 제외한 5개 중금속들은 모든 지역에서 위해성 낮음으로 분류되었다(Hakanson, 1980; Nsikak et al., 2017). Cd의 경우 A3, B2, B6, B7, C2, C3는 40 이하로 낮은 생태학적 위험도, B4, B5, C1은 40에서 80 사이로 약간의 생태학적 위험수준, A1, B3, B8은 80에서 160 사이로 상당한 생태학적 위험수준, 그리고 B1은 459.18로 매우 높은 생태학적 위험수준(very high risk)로 분류되었다.

### 3.2.4 mean PEL quotient

각 지역에서 채취한 퇴적토에 포함된 6개의 중금속 모두를 고려하여 계산한 mean PEL quotient 값을 Fig. 4에 표시하였다. Table 1의 분류기준에 따르면 mean PEL quotient 값이 모두 0.11과 1.5 사이이므로 중금속에 의해 독성이 발생할 확률은 21%로 산정되었다(Long et al., 2000). 대상 지역 중 B1의 경우 0.54로 다른 지역의 값보다 높음을 주목할 필요가 있다.

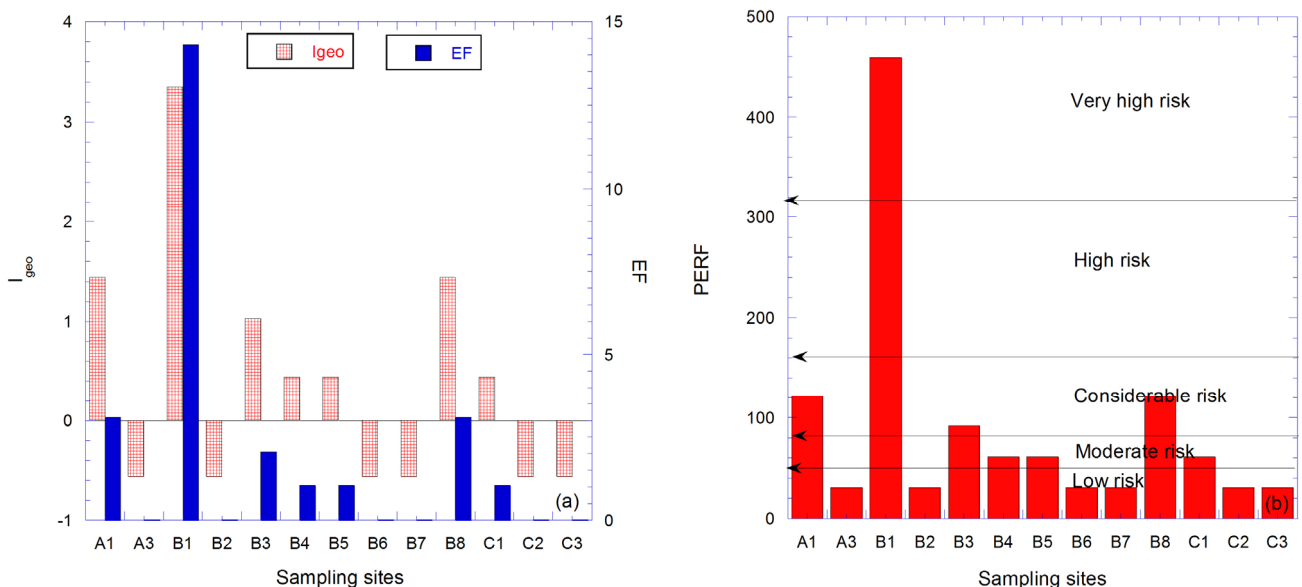


Fig. 3. Results of pollution level assessment for 6 heavy metals on 13 sampling sites: (a) I<sub>geo</sub>, EF and (b) PERF

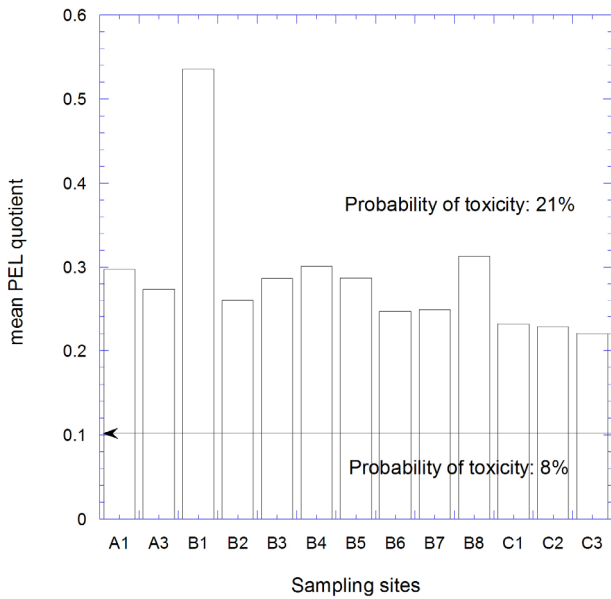


Fig. 4. The mean PEL quotient values in the surface sediments obtained from Masan bay and Nakdong estuary

### 3.2.5 Discussion of PERF, EF, $I_{geo}$ for heavy metals

본 연구에서는 총 13개의 시료가 사용이 되었다. A1과 A3 시료는 거제도와 마산만이 만나는 지점에서 통영쪽으로 들어간 지점에서 채취하였고, B계열 시료들은 마산만 안에서 시작하여 거제도와 가덕도를 통과한 후 외해로 나가는 지점들을 지정하여 채취하였다. C1, C2, C3는 낙동강 하구역과 가까운 지점에서 채취한 시료를 의미한다. 미국 환경청 기준에 따르면 Cu와 Ni이 A와 B 지역에서 높게 검출이 되었고 Zn의 경우 B6와 B7을 제외한 전지역에서 오염된 것으로 파악되었다. EF의 경우 주로 Cd에 대해서 외부영향 있음으로 산정되었고 이 중 B1의 경우 14.31로 심각하게 외부영향을 받은 것으로 평가되었다.  $I_{geo}$ 의 경우도 주로 Cd에 대한 오염이 높은 것으로 평가되었는데 B1은 3.35의 값을 가져서 중간오염과 심한오염의 중간단계로 평가가 되었다. PERF의 경우에도 Cd에 대한 생태학적 위해성이 높게 평가가 되었다. 이 중 B1의 경우 459.18로 Cd 오염으로 인해 발생할 수 있는 생태학적 위해성이 매우 높음을 알 수 있었다. 6개 중금속 모두를 고려한 독성발생 가능성은 전지역에서 21%인 것으로 산정되었다.

본 연구결과 중 Cd에 대한 결과(Fig. 5a)와 기존의 퇴적토 연구와 비교(Fig. 5b)하면 다음과 같다. Cd의 농도(mg/kg)가 높은 순으로 나열하면 B1( $1.5 \pm 0.12$ ), 낙동강하구역( $1.39 \pm 0.15$ )(Lee, 2019), 여수항만( $0.75 \pm 0.24$ )(Lee et al., 2015), 제주항만( $0.45 \pm 0.13$ )(Lee et al., 2015), 한산도 인근해역( $0.42 \pm 0.11$ )(Lee et al., 2014), 부산남항( $0.18 \pm 0.15$ )(Lee, 2013), 통영수로(미검출)(Woo et al., 2013), 부산 광안리 광안대교 인

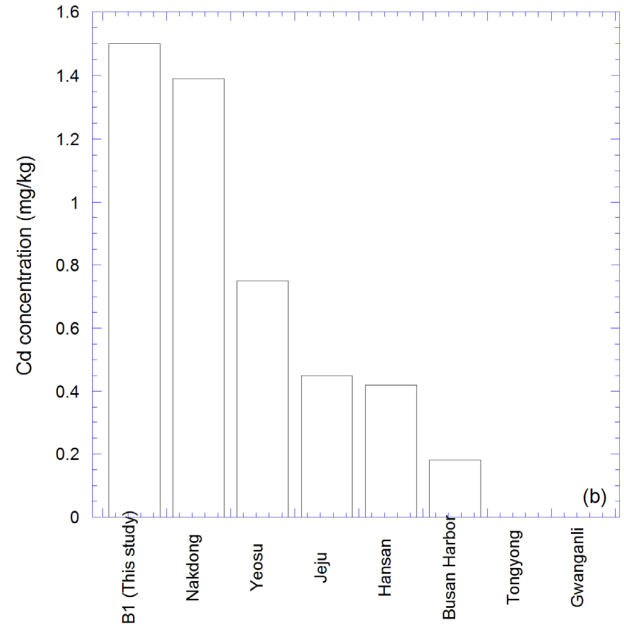
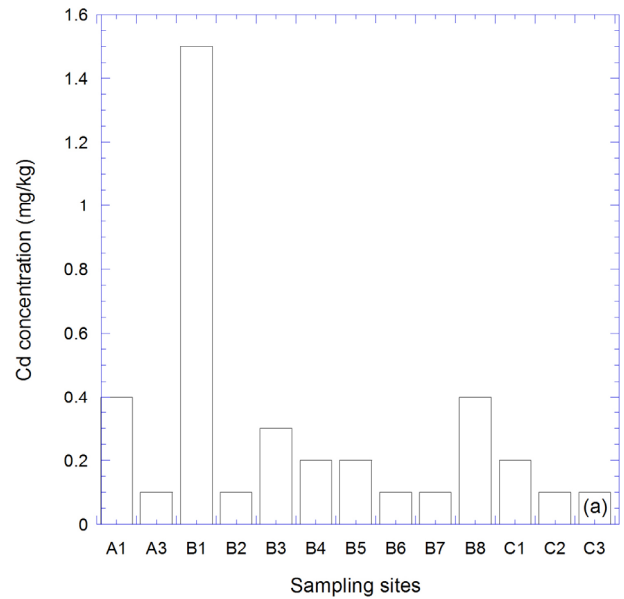


Fig. 5. Results show (a) Cd concentrations for this study and (b) average concentration of Cd measured for B1, Nakdong estuary, Yeosu harbor, Jeju harbor, Hansan island, Busan harbor, Tongyong, and Gwangan bridge

근(미검출)(Kim et al., 2013)이었다(Fig. 5b).

본 연구에서는 B1 지점의 Cd 농도가 가장 높았는데 마산만 지역은 마산과 진해에 위치한 조선소 및 관련 시설이 위치하고 있어 Cd의 오염에 노출된 것으로 판단된다. 마산만 지역인 B1을 제외하고는 나머지 지역의 Cd 농도는 비교대상 지역과 비슷하거나 낮은 것으로 파악되었다. 비교 대상 지역 중 낙동강 하구역의 Cd의 평균 농도가  $1.39 \text{ mg/kg}$ 으로 상당히 높았는데 이는 낙동강 하구둑의 주기적인 방류로 강의 상류에 위치한 공업시설에서 상당한 양의 중금속이 하구역에 퇴적되고 또한 부산 신항 부근의 항구시설에서도 Cd

을 포함한 오염물질이 낙동강 하구역에 퇴적되는 것으로 판단된다(Lee, 2019). 다음으로 Cd의 농도가 높은 곳은 여수항만과 제주항만이었으며, 이것은 항만 내에 위치한 다양한 산업시설의 가동으로 인한 결과라고 생각된다(Lee et al., 2015). 한산도의 경우 비교적 청정지역으로 알려져 있으나 퇴적물 채취지역이 폐쇄해역에 해당하는 곳으로 과거 오랜 시간 동안 Cd 성분이 주변 해역으로부터 유입이 되었을 것으로 예상된다. 많은 조선시설과 산업시설이 위치한 부산항 퇴적토의 경우 과거에는 중금속 오염이 심각하였으나 최근 주기적인 준설로 인해 그 오염도가 많이 줄어든 것으로 판단된다(Lee, 2013). 마지막으로 통영과 광안리는 각각 굴 양식지역과 해양레저시설이 위치한 곳으로 해류의 이동이 원활하여 이 지역에는 Cd를 포함한 중금속 성분이 잘 퇴적되지 않기 때문에 판단한다(Woo et al., 2013, Kim et al., 2013).

#### 4. 결 론

마산만 인근과 낙동강 하구역 지역에서 총 13개의 퇴적토를 채취하였고 채취한 퇴적토에 대한 성분분석과 중금속 함량을 측정하였다. 이 자료를 바탕으로 기존 퇴적토 오염도 산정방법을 이용하여 퇴적토의 오염도와 위해성을 판단하였다. 본 연구를 통해 얻은 결과는 다음과 같다. Cr, Ni, Pb의 경우 전 지역에서 비오염으로 판명되었고, Cu의 경우 (EF) B1에서만 약간의 외부영향있음으로 분류되었으며 나머지 지역은 모두 외부영향 없음으로 분류되었다. Zn의 경우에는(EF) B1, B3, C1 지역에서 약간의 외부영향있음으로 분류되었다. Cd의 경우 A 및 B 지역 다수에서 오염도가 높은 것으로 판명되었고 특히 B1의 경우 Igeo, EF, PERF 산정값 모두 최대값을 나타내어 오염도가 심한 것으로 확인되었다. 이는 마산만의 오염도가 심각한 상황임을 알려주고 있으며 추후 마산만 퇴적토 오염정화에 대한 심도있는 논의가 필요할 것으로 판단됩니다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단 지역대학우수과학자 지원사업(C-D-2018-0411)의 지원으로 수행이 되었습니다.

#### References

1. Balkis, N. and Cagatay, M. (2001), Factors controlling metal

distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, sea of Marmara, Turkey, *Environment International*, Vol. 27, No. 1, pp. 1~13.

2. Chester, R. and Stoner, J. (1973), Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic, *Nature*, Vol. 245, No. 1, pp. 27~28.

3. Cho, J., Hyun, S., Han, J., Kim, S. and Shin, D. (2015), Historical trend in heavy metal pollution in core sediments from the Masan Bay, Korea, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 95, No. 1, pp. 427~432 (In Korean).

4. Choi, K., Kim, S. and Hong, G. (2012), Distributions of heavy metals in the sediments of south Korean harbors, *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 34, No. 1, pp. 71~82 (In Korean).

5. Guo, B., Liu, Y., Zhang, F., Hou, J., Zhang, H. and Li, C. (2018), Heavy metals in the surface sediments of lakes on the Tibetan Plateau, China, *Environmental Science and Pollution Control*, Vol. 25, No. 10, pp. 3695~3707.

6. Hakanson, L. (1980), An ecological risk index for aquatic pollution control, A dimentological approach, *Water Research*, Vol. 14, No. 10, pp. 975~1001.

7. Hyun, S., Lee, C., Lee, T. and Choi, J. (2007), Anthropogenic contributions to heavy metal distributions in the surface sediments of Masan Bay, Korea, *Korea Marine Pollution Bulletin*, Vol. 54, No. 6, pp. 1059~1068 (In Korean).

8. Jung, H., Lee, C., Cho, Y. and Kang, J. (1996), A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxic marine sediments, Banweol intertidal flat, Korea, *Korea Marine Pollution Bulletin*, Vol. 32, No. 12, pp. 782~787 (In Korean).

9. Kim, S., Ahn, J., Kang, S., Yun, S., Lee, J., Lee, J., Lim, J., Kim, D. and Lee, T. (2013), Estimation of Contaminated Level of Sediments at the Below of Busan Gwang-an Bridge, *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, Vol. 35, No. 11, pp. 1~6 (In Korean).

10. Kim, S., Kim, J. and Lee, K. (2015), Distribution and pollution of heavy metals in surface sediments from Nakdong river, *Journal of Environmental Science International*, Vol. 24, No. 8, pp. 969~980.

11. Lee, H., Lee, J., Yu, O. and Kim, C. (2005), Spatial characteristics of the Macrobenthos community near the Nakdong river estuary, on the southeast coast of Korea, *Ocean and Polar Research*, Vol. 27, No. 2, pp. 135~148.

12. Lee, J., Lim, J., Han, K., Hwang, I., Kang, S., Kim, S., Ahn, J. and Lee, T. (2014), Characterization of Marine Sediments Obtained Near Hansan Island of South Sea, *Journal of Korean Society of Waste Management*, Vol. 31, No. 4, pp. 1~8 (In Korean).

13. Lee, J., Yang, C. and Lee, T. (2018), Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments near Gwangan Bridge, *Journal of Korean Geo-Environment Society*, Vol. 19, No. 11, pp. 15~22 (In Korean).

14. Lee, S., Han, K., Kim, D., Kim, S. and Lee, T. (2015), Characterization and Estimation of Heavy Metal Contents of Yeosu Harbor Sediments, *Journal of Korean Society of Waste Management*, Vol. 32, No. 2, pp. 153~160 (In Korean).

15. Lee, S., Kim, D. and Lee, T. (2015), Estimation of Contaminated Level of Sediments Obtained from the Outport of Jeju Harbor, *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, Vol. 37, No. 3, pp. 191~196 (In Korean).

16. Lee, T. (2013), Evaluation of Contaminated Levels of Sediments



- Obtained from the Southern Busan Harbor, *Journal of Korean Society of Waste Management*, Vol. 30, No. 2, pp. 119~123 (In Korean).
17. Lee, T. (2019), Pollution intensity assessment of sediments obtained near Nakdong estuary using pollution index for heavy metals, *Journal of Korean Society for Environmental Engineering*, Vol. 41, No. 2, pp. 100~109 (In Korean).
  18. Lim, D., Jung, H., Kim, K., Sin, H. and Jung, S. (2012), Contents and stable isotopic composition of organic carbon and total nitrogen in the surface sediment of two coastal bays in Korea, *Korea Marine Pollution Bulletin*, Vol. 64, No. 7, pp. 2542~2548 (In Korean).
  19. Long, E., MacDonald, D., Severn, C. and Hong, C. (2000), Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guideline, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 19, No. 7, pp. 2598~2601.
  20. MacDonald, D., Scottcarr, R., Calder, F., Long, E. and Ingersoll, C. (1996), Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal water, *Ecotoxicology*, Vol. 5, No. 2, pp. 253~278.
  21. Müller, G. (1969), Index of geoaccumulation in sediments for the Rhine River, *Geoscience Journal*, Vol. 2, No. 2, pp. 108~118.
  22. We, S., Yoon, C. and Min, B. (2012), Horizontal distributions and their exotoxicological implications relating to PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in sediments in the West Nakdong River, *Journal of Life Science*, Vol. 22, No. 3, pp. 332~339.
  23. Woo, H., Lim, J., Lee, J., Lee, J. H., Han, K. and Lee, T. (2013), Characterization and Estimation of Heavy Metal Contents of Tongyong Marine Products Breeding Ground Sediments, *Journal of Korean Society of Waste Management*, Vol. 30, No. 3, pp. 213~219 (In Korean).
  24. Zaggia, L. and Zonta, R. (1997), Metal-sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals, *Applied Geochemistry*, Vol. 12, No. 8, 527~536.