중금속 오염도 평가지표를 이용한 낙동강 하구역 퇴적토 오염도 평가 Pollution Intensity Assessment of Sediments Obtained Near Nakdong Estuary Using Pollution Index For Heavy Metals

이 태 윤
Taeyoon Lee

부경대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

(Received January 8, 2019; Revised January 29, 2019; Accepted February 18, 2019)

Abstract : The goal of this study was to determine pollution intensity of the points for heavy metals according to elemental analyses and concentrations of heavy metals on eight sediments samples obtained from Nakdong estuary. As a result of enrichment factor analyses, cadmium was evaluated as minor enrichment on 8 points but rest of the heavy metals were evaluated as no enrichment. Cadmium was evaluated as unpolluted to moderately polluted at N1 and N4 points and unpolluted at the rest points according to geoaccumulation index analyses. All the other heavy metals except cadmium were classified as unpolluted at all points. For potential ecological risk factor analyses, all heavy metals except cadmium were classified as low risk at 8 points, but cadmium showed considerable risk at 8 points. Probability of toxicity by heavy metals was 8% for N5 and N6 points. The rest of the points showed probability of toxicity of 21% by heavy metals.

Key Words : Sediments, Heavy Metals, Nakdong Estuary, Pollution Assessment, Ecological Risk

요약 : 본 연구는 낙동강 하구역 인근의 8개 지점에서 표층퇴적토를 채취한 후 퇴적토의 성분분석 및 중금속 농도분석을 통해 이 지점 퇴적토의 오염도를 평가하고자 하였다. Enrichment factor를 이용한 해석을 통해 카드뮴의 경우 8개 지점 모두에서 미세한 외부영향으로 인한 농도 증가로 평가 되었으나 나머지 중금속의 경우에는 모두 외부로부터의 영향이 없는 것으로 분류되었다. Geoaccumulation index를 이용한 평가에서는 카드뮴의 경우 N1과 N4에서 비오염과 약간오염의 중간단계로 분류되었고 나머지 지점은 모두 오염없음으로 평가되었다. 나머지 중금속의 경우에는 모든 지점에서 비오염으로 분류되었다. Potential ecological risk factor를 이용한 평가에서는 카드뮴의 경우 모든 지점에서 심각한 위해성으로 분류되었으나, 나머지 중금속들의 경우 모든 지점에서 위해성 없음으로 분류되었다. Mean probable effect level quotient를 이용한 평가에서는 N5와 N6 지점이 중금속으로 인한 독성확률이 8%였으며 나머지 지점의 경우 중금속으로 인한 독성확률은 21%로 분류되었다. 위의 해석결과를 통해 해당 지점은 카드뮴에 의한 오염도가 다른 중금속들에 비해 높게 나온 것을 확인하였다.

주제어 : 퇴적토, 중금속, 낙동강 하구역, 오염도 평가, 생태학적 위해성

1. 서론

낙동강 하구의 생태계는 생태학적으로 유용한 수산자원의 회유경로이며 지형학적으로는 바다와 육상의 영향을 동시에 받는 지역으로 인·질소와 같은 영양염류가 풍부하고 다양한 생물상이 서식하는 지역이다.¹⁾ 낙동강 하구는 외해와 연결되어 있어 해류의 순환이 있으면서 낙동강의 담수와 만나는 전이수역의 형성으로 높은 종 다양성을 가진다. 하구 주변의 습지는 퇴적토에 포함된 오염물질과 외부로부터 유입되는 오염물질의 자연 정화기능을 가지며, 하구에 서식하는 식물과 수초는 토양의 침식작용을 방지하여 토양 및 퇴적토를 안정하게 유지하는 기능을 가진다.²⁾ 낙동강 하구의 갯벌 생태계는 1934년 농업용수 확보를 위해 대저수문과 녹산수문이 건설되면서 호수화 과정을 겪었으며, 해수의 낙동강으로의 유입을 방지하고 교통량 확보를 위해 1983년부터 1987년까지 하구둑이 건설되는 큰 변화를 겪었다.²⁾ 또한 낙동강 하구 주변에 건설된 공업단지, 농공단지

및 주거단지 등으로 인해 갯벌 유실, 해안선 단순화, 공사로 인한 퇴적토 변화 및 퇴적토 부유로 인한 탁도 증가현상 등으로 많은 변화를 겪고 있다.²⁾ 낙동강은 총 길이 521.5 km, 유역면적 23,817 km²으로 영남지역 전역을 유역권으로 하여 남해로 흘러든다.³⁾ 또한, 낙동강 수계에는 총 111개소의 산업단지(국가, 지방) 및 농업단지가 위치해 있어 낙동강의 오염정도 및 오염원을 조사하는 것은 반드시 필요하다.⁴⁾

산업 및 인간 활동으로 인해 발생한 다양한 오염물질 중에서 중금속은 미량으로도 주위 환경 생태계에 큰 위해성을 초래할 수 있기 때문에 지속적으로 모니터링의 대상이 되고 있다. 수계로 유출된 중금속은 입자성 물질과의 높은 친화성으로 인해 퇴적물 중 유기탄소 성분에 강하게 흡착되는 특성을 보인다.⁵⁾ 퇴적물에 포함된 유기물은 분해과정에서 주위의 산소를 소모하여 혐기성 상태를 유지하면서 퇴적물에 포함된 다량의 황화합물은 퇴적물에 흡착된 중금속과 혐기성 환경에서 황화중금속의 형태로 침전되어 이들

* Corresponding author E-mail: badger74w@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6524 Fax: 051-629-6523

중금속의 물에 대한 용해도를 극히 낮추게 된다.^{6,7)} 경제성장과 이를 동반한 중공업 산업의 발달로 인해 산업단지 주변의 수계에 대한 중금속의 오염현상은 지속적으로 증대되고 있는데,⁸⁾ 한 예로써 Zn/Pb의 제련활동은 주변 수계의 급격한 TI 오염(0.18-1.03 ug/L)을 유발시키기도 하였다.⁸⁾ 다양한 중금속 중에서 Cd, Cu, 그리고 Zn는 흔히 발견되는 중금속에 해당이 되는데, Cd와 Zn는 비슷한 화학저적 특성으로 인해 같이 혼합된 상태로 발견되는 특성이 있다.⁹⁾

본 연구에서는 낙동강 하구역 인근의 표층 퇴적토를 채취하여 중금속 함유여부를 분석하고 이를 이용하여 중금속 오염도를 평가하고자 한다. 퇴적토에 포함된 중금속의 오염도는 인간활동(anthropogenic activities)으로 인해 발생한 중금속의 오염 정도를 평가하는데 사용되는 Enrichment factor,¹⁰⁾ 퇴적토에 포함된 중금속이 외부적 요인에 의해 유입된 정도를 정량적으로 표현하는 Geoaccumulation index,¹¹⁾ 시간 변화에 따른 다양한 중금속 오염도가 주위 생태학적 위해성을 정량적으로 표시한 Potential ecological risk factor¹²⁾를 이용하여 연구에 사용된 퇴적토가 중금속에 대하여 오염된 정도를 객관적으로 평가하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 장소

낙동강 하구와 바다가 만나는 지점의 해양표층 퇴적토는 국립 P대학교의 탐사선을 2017년 9월에 투입하여 총 8개의 퇴적토 시료를 채취하였다. 8곳의 시료채취 장소는 채취 순서대로 N1에서 N8로 명명하였고 Fig. 1에 표시하였다. 시료채취는 9 L 용량의 Vanveen grab sampler를 이용하였고 대상 지점을 기준으로 동서남북 30 m 지점의 시료를

채취하여 잘 섞어서 균질시료로 만들 후 4℃에서 냉장보관하였다. 시료 채취 장소 선정은 미리 계획된 지점을 우선으로 하였으나 탐사선이 들어갈 수 없는 곳은 수심 한도까지 접근한 후 적합한 장소를 선정하였다.

2.2. 실험방법

유기물의 함량을 나타내는 퇴적토의 강열감량(ignition loss)은 해양오염공정시험법에 따라 측정되었다. 먼저 젖은 시료 약 50 g을 플라스틱 숟가락으로 시료용기에서 덜어내 125 mL 광구 플라스틱병에 넣었으며 병에 담긴 시료를 냉동고에서 완전히 얼렸다. 얼린 시료는 동결건조기에 넣고 완전히 건조시켰다. 건조된 시료는 막자사발을 이용하여 곱게 분마한 후 230 메쉬 크기의 체를 통과시켜 통과된 시료를 분석에 사용하였다. 건조 시료 5 g을 전기로에서 550℃로 2시간 가열하여 유기물 연소로 인한 무게차로 시료의 강열감량을 계산하였다. 퇴적토의 중금속 함량은 해양오염공정시험법에서 제시하고 있는 중금속 분석방법을 이용하여 분석하였는데, 퇴적물 1 g을 비이커에 넣은 후 질산, 과염소산 및 불소산을 이용하여 완전 분해한 후 1 N 질산용액으로 재용해한 후 분석하였다. 본 연구에서는 Optima 3300XL Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer (Optima 7300DV, PERKIN ELMER, USA)를 이용하여 11개의 중금속 분석(Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb 그리고 Zn)을 수행하였다. 퇴적토의 물리·화학적 특성은 XRF (XRF-1800, SHIMADZU, Japan) 분석을 통하여 퇴적토에 포함된 산화물의 조성을 정량적으로 분석하여 규명하였다.

2.3. 오염도 산정방법

Enrichment factor (EF)는 인간 활동으로(anthropogenic activities) 인해 발생한 중금속의 오염 정도를 평가하는데 사용

Fig. 1. Map showing Sampling points of sediments collected from near Nakdong river estuary.

된다.¹⁰⁾ 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 분석된 11개의 중금속 항목 중 6개의 중금속(Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)에 대해 EF 값을 계산하였다. 6개 중금속의 배경농도는 기존 연구결과를 참조하여 청정해역에서의 해당 중금속의 평균농도인 upper continental crust (UCC) 값을 사용하였다.¹³⁾ 각 중금속의 배경농도는 Cd: 0.098 mg/kg, Cr: 35 mg/kg, Cu: 25 mg/kg, Ni: 20 mg/kg, Pb: 20 mg/kg, Zn: 71 mg/kg 이었다. EF 값에 따른 오염도 평가 가이드라인은 Table 1에 정리하였다.

Geoaccumulation index (I_{geo})는 퇴적토에 포함된 중금속이 자연발생적으로 유입이 된 것인지 혹은 외부적 요인에 의해 유입이 된 것인지를 정량적으로 평가하는 지수이며 아래식과 같이 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 시간변화에 따른 중금속의 오염이 생태학적 위해성에 미치는 영향을 정량적으로 표시하는 인자이다. PERF는 아래의 식과 같이 표현된다.¹²⁾

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

여기서, $PERF^i$ 는 해당 중금속에 대한 생태학적 위험인자를

의미하며, T_r^i 는 해당 중금속의 독성반응 인자를 나타내는 데, 6가지 중금속에 대한 T_r^i 는 다음의 값을 사용하였다(i.e., Zn = 1, Cr = 2, Cu, Pb, Ni = 5, 그리고 Cd = 30).^{3,9)} 독성반응 인자 값이 클수록 생태학적 위해성이 큰 것을 의미하는 데 Cd의 경우 30으로 고려한 5가지 중금속 중 가장 큰 값을 보이고 있어 생태학적 위해성이 제일 크다는 것을 의미한다. C_x^i 와 C_{back}^i 는 각각 퇴적토 내에 포함된 해당 중금속과 자연계에서 측정되는 배경농도를 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 320 이상인 경우에는 생태학적 위해성이 매우 높음으로 분류가 된다.

해양 퇴적토에 포함된 중금속의 경우에는 해수 중에 존재하는 다양한 음이온과 결합하여 중금속-음이온 복합체의 형태로 존재하게 된다. 복합체의 형태로 존재하게 되면 순수이온으로 존재할 때와는 다른 생물학적 위해성을 보이게 된다. 이러한 요인을 종합적으로 고려하여 중금속의 잠재적 생물학적 위해성을 정확히 평가하기 위해 각 중금속의 mean quotients를 고려하는 평가방법이 제시되었고, mean PEL quotient는 다음과 같은 식으로 표현된다.¹⁴⁾

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

여기서, n은 위 계산식에 사용된 중금속의 숫자를 의미하고, C_x 는 퇴적토에 포함된 각 중금속의 절대농도를 의미한다. 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 여러 개의 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.¹⁵⁾ 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.

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.¹⁶⁾)

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				

3. 실험결과 및 해석

3.1. 퇴적토 성분분석

XRF 분석을 통해 퇴적토에 포함된 산화물의 조성을 분석하였고 이를 Table 2에 요약하였다. 모든 퇴적토 시료에서 SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ 화합물의 합은 85% 이상이었던 것을 알 수 있었다. N1과 N2의 경우 SiO₂의 값이 62% 이상이었으며 이에 반해 N7과 N8의 경우 57.6%와 59.9%로 N1과 N2에 비해 다소 작은 값을 보여주었다. 이는 시료 채취장소에 따라 퇴적토의 광물조성이 다르다는 것을 의미하는데 유속변화에 따른 퇴적환경의 차이로 인한 변화로 판단된다. 강열감량의 경우 N2는 2.97%로 가장 낮았으며 N7은 8.39%로 가장 높은 값을 나타내었다. 시료번호가 증가할수록 감열감량의 값이 증가하는 경향을 보였는데 이는 유속이 상대적으로 낮은 지역의 퇴적토이기 때문으로 판단된다. N1, N2, N3의 경우에는 낙동강에서 유입되는 담수의 영향을 가장 많이 받고 있으며 유출수의 유속이 클 것으로 예상된다. 이에 비해 N7과 N8의 경우 이번 연구에서 채취한 시료 중 가장 외곽에 위치하고 있으므로 상대적으로 유속이 낮을 것으로 예상된다.

3.2. 퇴적토 중금속 분석 결과

8개 시료에 대한 중금속 분석결과와 미국환경청과 캐나다 온타리오주에서 제시한 퇴적물 오염분류기준을 Table 3에 요약하였다. 각 시료에 대한 중금속 분석은 3회 실시한 결과의 평균값을 사용하였고 각 중금속 분석값의 표준편차는 <5%로 판명되었다. 중금속 분석결과는 먼저 미국환경청과 캐나다 온타리오주에서 제시한 퇴적물 오염분류기준을 사용하여 오염여부를 확인하였다. Cu, Pb, Ni, Zn의 경우 모두 비오염으로 분류되었으나 Cd의 경우 최소영향(Lowest effect level)과 심각영향(Severe effect level) 사이로 분류가 된 것을 확인할 수 있었다. 미국환경청에서 제시한 강열감량 기준을 적용하면 N1과 N2는 비오염, N7은 심각한 오염, 그리고 나머지는 약간 오염으로 분류되었다. 분석된 중금속 중 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb와 Zn 만이 I_{geo}, EF, PERF 지수 산정에 사용이 되었고 계산값은 Table 4에 요약하였다. Table 4에 표시된 TEL guideline은 threshold effect level을 뜻하며 이는 중금속의 농도가 TEL 값 이하일 경우 이 중금속으로 인해 생태계에 악영향을 미칠 가능성이 거의 없다는 것을 의미한다.¹⁵⁾ PEL guideline은 probable effect level을 뜻하며 이

Table 2. Results of oxides and ignition loss of sediments collected from Nakdong river estuary (unit: wt, %)

Sampling sites	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Cl	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SrO	Ignition loss
N-1	62.22	16.14	2.87	5.39	4.56	2.67	2.53	1.71	0.60	0.95	0.25	0.11	-	3.40
N-2	63.14	16.78	2.63	4.94	4.33	2.48	2.68	1.22	0.54	0.93	0.22	0.10	-	2.97
N-3	61.67	16.61	3.14	5.85	4.07	2.83	1.92	1.90	0.70	0.89	0.30	0.13	-	6.63
N-4	61.78	16.92	3.17	5.62	4.30	2.82	2.14	1.53	0.55	0.85	0.23	0.09	-	5.45
N-5	60.97	17.28	3.13	5.59	4.26	2.60	2.32	1.85	0.72	0.91	0.25	0.11	-	6.04
N-6	60.08	17.32	3.44	5.91	4.23	2.84	2.34	1.80	0.81	0.98	0.24	-	-	6.54
N-7	57.56	17.72	4.24	6.32	4.46	3.33	2.57	2.08	0.70	0.90	-	0.11	-	8.39
N-8	59.96	17.69	3.71	5.76	4.24	2.91	2.24	1.49	0.87	0.85	0.20	0.09	-	7.13

Table 3. Summary of heavy metal concentrations (mg/kg) in sediments and pollution criteria obtained from USEPA and Canada (N (1-8) represent sampling sites at Nakdong river estuary, respectively)

		Cu	Pb	Ni	Mn	Zn	Cd	Co	Cr	As	Al	Fe	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
Ontario sediment quality guidelines	No effectlevel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lowest effectlevel	166	31	16	-	120	0.6	-	-	-	-	-	-
	Severe effectlevel	110	250	75	-	820	10	-	-	-	-	-	-
Sediment samples	N1	11.4	14.6	15.2	412.2	73.9	1.6	9.3	26.4	5.9	13520	23870	3.40
	N2	3.4	10.4	9.0	259.7	45.8	1.4	5.9	12.7	3.6	6616	10840	2.97
	N3	11.6	16.3	15.9	438.6	70.3	1.5	8.7	25.3	6.4	16030	23910	6.63
	N4	10.5	15.6	16.7	361.8	70.3	1.5	9.4	26.5	5.5	15880	23830	5.45
	N5	0.9	5.8	5.5	83.9	19.0	1.3	2.6	8.6	1.8	3560	5187	6.04
	N6	0.2	5.4	4.6	63.1	15.5	1.2	2.2	6.3	1.9	2616	3712	6.54
	N7	3.3	11.0	9.2	193.0	42.8	1.2	5.2	9.0	2.7	5220	6497	8.39
	N8	8.9	14.5	15.0	235.0	55.4	1.3	7.0	22.8	4.8	13260	18470	7.13

Table 4. Results of enrichment factor, geoaccumulation index and potential ecological risk factor for samples obtained from Nakdong river estuary (unit: mg kg⁻¹)

Sediment quality guidelines		Cd			Cr			Cu			Ni			Pb			Zn		
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 of I _{geo} , EF and PERF		I _{geo}			EF			PERF			I _{geo}			EF			PERF		
		I _{geo}	EF	PERF	I _{geo}	EF	PERF	I _{geo}	EF	PERF	I _{geo}	EF	PERF	I _{geo}	EF	PERF	I _{geo}	EF	PERF
Sediment samples	N1	1.30	2.69	110.77	0.58	1.25	4.50	-1.04	-0.27	3.64	-0.65	-0.04	4.78	-0.23	0.28	6.40	-0.01	0.49	1.49
	N2	1.11	2.23	96.92	-0.47	0.08	2.16	-2.79	-0.78	1.09	-1.41	-0.43	2.83	-0.72	-0.09	4.56	-0.70	-0.07	0.93
	N3	1.21	2.46	103.85	0.52	1.16	4.31	-1.02	-0.26	3.70	-0.58	0.00	5.00	-0.07	0.43	7.15	-0.08	0.42	1.42
	N4	1.21	2.46	103.85	0.59	1.26	4.52	-1.16	-0.33	3.35	-0.51	0.05	5.25	-0.13	0.37	6.84	-0.08	0.42	1.42
	N5	1.00	2.00	90.00	-1.03	-0.27	1.47	-4.71	-0.94	0.29	-2.12	-0.65	1.73	-1.56	-0.49	2.54	-1.97	-0.62	0.38
	N6	0.88	1.77	83.08	-1.48	-0.46	1.07	-6.88	-0.99	0.06	-2.37	-0.71	1.45	-1.66	-0.53	2.37	-2.26	-0.69	0.31
	N7	0.88	1.77	83.08	-0.97	-0.23	1.53	-2.83	-0.79	1.05	-1.37	-0.42	2.89	-0.64	-0.04	4.82	-0.79	-0.14	0.86
	N8	1.00	2.00	90.00	0.37	0.94	3.89	-1.40	-0.43	2.84	-0.67	-0.06	4.72	-0.24	0.27	6.36	-0.42	0.12	1.12

는 어떤 중금속의 농도가 PEL 값 이상일 경우 생태계에 악영향을 미치는 경우가 종종 발생한다는 것을 의미한다.¹⁵⁾

3.2.1. Enrichment Factor (EF)

6개 중금속의 EF값 중 Cd, Cr, Cu, Ni에 관한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. EF 값이 <1 경우에는 외부영향이 없

는 것으로 분류되며 EF 값이 1-3 사이이면 미세한 외부영향으로 분류된다.¹⁰⁾ Cd의 경우에는 8개 지역 모두에서 EF 값이 1에서 3 사이의 값을 보이고 있으며, 이는 Cd의 경우 미세한 외부영향으로 인해 농도가 높아진 것으로 판단된다. Cd를 제외한 나머지 Cr, Cu, Ni, Pb, 그리고 Zn의 경우 EF 값이 1 이하로 모두 외부영향 없음으로 분류되었다.

Fig. 2. EF values for sampling points at Nakdong river estuary for Cd (a), Cr (b), Cu (c), and Ni (d).

Fig. 3. I_{geo} values for sampling points at Nakdong river estuary for Cd (a), Cr (b), Cu (c), and Ni (d).

Fig. 4. Results of PERF values for sediments at Nakdong river estuary for Cd (a), Cr (b), Cu (c), and Ni (d) (horizontal solid and dash line represent PERF values of 40 and 80, respectively).

3.2.2. Geoaccumulation index (I_{geo})

Cd, Cr, Cu, Ni에 대한 I_{geo} 계산값은 Fig. 3에 표시하였다. Pb와 Zn 값을 포함한 모든 결과값은 Table 4에 요약하였다. Cd의 경우 N1-N4에서 비오염과 약간오염의 중간단계로 분류되었고 나머지 지역은 모두 비오염으로 분류되었다. Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 경우에는 모두 비오염과 자연계 농도(background level) 사이로 분류되어 오염의 영향이 거의 없는 것으로 확인되었다.

3.2.3. Potential ecological risk factor (PERF)

Cd, Cr, Cu, Ni에 대한 PERF 값을 Fig. 4에 표시하였다. PERF 값에 따른 생태학적 위해성 분류는 다음과 같다. PERF 값이 <40, 40-80, 80-160, 160-320, >320인 경우 각각 위해성 낮음(low risk), 약간 위해성 있음(moderate risk), 상당한 정도의 위해성(considerable risk), 높은 위해성(high risk), 극히 높은 위해성(very high risk)으로 분류할 수 있다. 위의 분류에 따르면 Cd를 제외한 5개 중금속으로 인한 위해성은 낮은 것으로 분류되었다.¹²⁾ Cd의 경우 N1에서 N8까지 PERF 값이 80 이상으로 심각한 위해성(considerable risk)로 분류되었으며, N1에서 N4 지역의 PERF 값이 다른 나머지 지역보다 높은 값을 나타내어 이 지역의 Cd 오염이 다른 지역보다 높아 생태학적 위해성이 존재한다는 것을 알 수 있었다. Cd를 제외한 Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 경우 모든 지역에서 PERF 값이 7 이하로 위해성 낮음으로 확인되었다.

3.2.4. Mean PEL quotient

연구에 사용된 퇴적토에 포함된 6개의 중금속에 대해 계산한 mean PEL quotient 값을 Fig. 5에 표시하였다. N5와 N6의 경우 0.1 이하의 값을 가졌고 나머지 지역은 0.1 이상에서 0.23 이하의 값을 나타내었다. Table 1의 분류표에 따르면 mean PEL quotient 값이 0.1 이하인 경우 중금속으로 인해 독성을 가질 확률이 8% 이므로 N5와 N6 지역의 중금속으로 인한 독성확률은 8%이다. 나머지 지역의 경우 6개 중금속으로 인한 독성확률은 21%로 확인되었다.¹⁴⁾

Fig. 5. The mean PEL quotient values in the surface sediments from Nakdong river estuary.

3.2.5. Summary of PERF, EF, I_{geo} for heavy metals

낙동강 하구역 인근 8개 지점에서 채취한 퇴적토에 대하여 중금속 농도를 측정하였고, 이를 이용하여 PERF, EF, I_{geo} 를 계산하였다. Fig. 6은 각 시료채취지역에서 측정된 6개 중금속에 대해 평균 PERF, EF, I_{geo} 를 계산한 값을 표시하였다. 각 중금속의 절대 농도는 Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn의 순으로 증가하였지만 위해도와 오염도 지표를 나타내는 PERF, EF, I_{geo} 는 절대 농도와는 관계없이 변화하는 것을 보여주었다. PERF의 경우 Cd에 대한 값이 가장 높았으나 Cu, Ni, Pb, Cr, Zn에 대해서는 감소한 값을 보여주었다. EF와 I_{geo} 의 경우에도 Cd에서 가장 높은 값을 보였고 다른 중금속에서는 감소한 값을 보여주었다. 본 결과를 통해 낙동강 하구역 지역은 Cd에 의한 오염도가 다른 중금속과 비교하였을 때 상당히 높다는 것을 확인하였다. 카드뮴의 경우 Cu, Pb, Zn의 제련공정, 카드뮴 화합물 제조공정, 그리고 안료 및 염화비닐 안정제를 사용하는 화합물 제조공정

Fig. 6. The mean values of EF, I_{geo} , PERF and total concentrations for metals in Nakdong river estuary.

에서 발생되기 때문에 낙동강 하구에 위치한 산업단지에서 발생되었을 가능성이 있다고 판단되므로 이에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다고 본다.

국내 다른 지역에서 측정한 퇴적토 내의 중금속 함량과 비교할 경우에는 부산 광안대교 인근 퇴적토의 중금속 함량 중 Cd와 Cr의 경우 유사한 값이 나왔으나 Cu(최대 20.8 mg/kg), Ni(최대 21.3 mg/kg), Pb(최대 31.6 mg/kg), 그리고 Zn(최대 154.4 mg/kg)의 경우 광안대교 퇴적토 보다 50% 정도 낮은 농도로 검출되었다.¹⁶⁾ 2015년도에 수행된 다른 낙동강 하구역 퇴적토 농도 측정결과와 비교한 경우에는 Cd는 검출되지 않았고 다른 중금속의 경우 본 연구와 유사한 값을 보여주었다.¹⁷⁾ 남해안에 위치한 항만 내의 퇴적토 분석 결과와 비교하면 본 연구결과보다 최대 10배 이상 중금속 농도가 높은 경우도 있어 본 연구의 대상인 낙동강 하구역 퇴적토의 오염도는 전반적으로 심각하지 않는 것으로 판단된다.¹⁸⁾

4. 결론

낙동강 하구역 인근의 8개 지역에서 채취한 퇴적토에 대해 XRF를 이용한 성분분석과 중금속 농도를 측정하였고, 이를 이용하여 기존에 제시된 오염도 해석방법을 사용하여 퇴적토의 오염도와 위해성 여부를 판단하였다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) EF를 이용한 평가에 따르면 8개 지역 모두에서 EF 값이 1에서 3 사이의 값을 보이고 있어 미세한 외부영향으로 인해 농도가 높아진 것으로 판단된다. Cd를 제외한 나머지 Cr, Cu, Ni, Pb 그리고 Zn의 경우 EF 값이 1 이하로 모두 외부영향 없음으로 분류되었다.

2) I_{geo} 를 이용한 평가에 따르면 Cd의 경우 N1-N4에서 비오염과 약간오염의 중간단계로 분류되었고 나머지 지역은 모두 비오염으로 분류되었다. Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 경우에는 모두 비오염과 자연계 농도(background level) 사이로 분류되어 오염의 영향이 거의 없는 것으로 확인되었다.

3) Cd의 경우 N1에서 N8까지 PERF 값이 80 이상으로 심각한 위해성(considerable risk)로 분류되었으며, N1에서 N4 지역의 PERF 값이 다른 나머지 지역보다 높은 값을 나타내어 이 지역의 Cd 오염이 다른 지역보다 높은 것을 알 수 있었다. Cd를 제외한 Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 경우 모든 지역에서 PERF 값이 7 이하로 위해성 낮음으로 확인되었다.

4) mean PEL quotient를 이용한 평가에서는 N5와 N6 지역의 중금속으로 인한 독성확률은 8%였고 나머지 지역의 경우 중금속으로 인한 독성확률은 21%로 확인되었다.

5) 6개 지역에서 측정된 각 중금속들의 평균값을 이용하여 위의 지수값들을 산정한 결과 Cd에 의한 오염도가 높게 나왔으며 다른 중금속에 의한 오염도는 낮은 것으로 판단되었다.

Acknowledgement

이 연구는 부경대학교 자율창의연구 지원사업으로 수행된 연구입니다.

KSEE

References

- Day, J., Hall, C. and Kemp, W., *Estuarine Ecology*, 2nd ed., Day, J., John Wiley and Sons, New York, pp. 558 (2012).
- Kim, G., Lee, C., Yoon, H. and Joo, G., "Changes of Distribution of Vascular Hydrophytes in the Nakdong River Estuary and Growth Dynamics of *Schenoplectus triqueter*," *Korean J. Ecol.*, **28**(5), 335~345(2005).
- Ji, R., Oh, J., Kim, J. and Kim, K., "The Concentration Distribution and Source Identification of Polychlorinated Biphenyls in River Sediment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(11), 995~1000(2010).
- Nakdong river basin environmental office, <http://www.me.go.kr/ndg>, september(2010).
- Balkis, N. and Cagatay, M., "Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, sea of Marmara, Turkey," *Environ. Inter.*, **27**(1), 1~13(2001).
- Jung, H., Lee, C., Cho, Y. and Kang, J., "A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxi marine sediments, Banweol intertidal flat, Korea," *Korea Mar. Pollut. Bull.*, **32**(12), 782~787(1996).
- Zaggia, L. and Zonta, R., "Metal-sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals," *Appl. Geochem.*, **12**(8), 527~536(1997).
- Singh, U. and Kumar, B., "Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India," *Chemosphere*, **174**(2), 183~199(2017).
- Gu, Z., Wu, M., Li, K. and Ning, P., "Variation of heavy metal speciation during the pyrolysis of sediment collected from Dianchi Lake, China," *Arab. J. Chem.*, **10**(4), S2196~S2204(2013).
- Chester, R. and Stoner, J., "Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic," *Nature*, **245**(1), 27~28 (1973).
- Müller, G., "Index of geoaccumulation in sediments for the Rhine River," *Geosci. J.*, **2**(2), 108~118(1969).
- Hakanson, L., "An ecological risk index for aquatic pollution control, A dimentological approach," *Water Res.*, **14**(10), 975~1001(1980).
- Lee, J., Lim, J., Han, K. and Lee, T., "Characterization of marine sediments obtained near Hansan Island of South Sea," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **31**(4), 1~8(2014).
- Long, E., MacDonald, D., Severn, C. and Hong, C., "Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guideline," *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**(7), 2598~2601(2000).
- MacDonald, D., Scottcarr, R., Calder, F., Long, E. and In-

- gersoll, C., "Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal water," *Ecotoxicol.*, **5**(2), 253~278(1996).
16. Lee, J., Yang, C. and Lee, T., "Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments near Gwang-an Bridge," *J. Korean Geo-Environ. Soc.*, **19**(11), 15~22 (2018).
17. Kim, S., Kim, J. and Lee, K., "Distribution and pollution of heavy metals in surface sediments from Nakdong river," *J. Environ. Sci. Int.*, **24**(8), 969~980(2015).
18. Choi, K., Kim, S. and Hong, G., "Distributions of heavy metals in the sediments of south korean harbors," *Environ. Geochem. Health*, **34**(1), 71~82(2012).