

부산지역 도시하천 표층 퇴적물 오염도 평가에 관한 연구

곽진숙^{a,†} · 손정원^b · 김주인^c · 송복주^d

부산광역시 보건환경연구원

Contamination Assessment of Surface Sediments in Urban Rivers, Busan

Jin-Suk Kwag^{a,†} · Jung-Won Son^b · Chu-In Kim^c · Bok-Joo Song^d

Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan 46616, Korea

(Received 7 December 2020, Revised 25 May 2021, Accepted 14 July 2021)

Abstract

This work investigated heavy metal pollution in surface sediments of rivers in Busan, Korea. Surface sediments were analyzed in order to conduct contamination assessment of organic matter, nutrients, and heavy metal concentrations. Contamination assessment of heavy metals was conducted using geoaccumulation index (I_{geo}), pollution load index (PLI), and potential ecological risk index (RI). Accumulation of organic matter and nutrients were affected by water discharged from sewage treatment plant. The concentrations of organic matter and nutrients were found to be greater in points which were close to the sewage treatment plant more than points furthest. The concentrations of Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, As, Cr, and Ni were found to be greater in surface sediment more than in the background. The mean concentrations of heavy metals were in the order of Zn (323.5 mg/kg) > Cu (70.5 mg/kg) > Pb (39.8 mg/kg) > Cr (33.4 mg/kg) > Ni (13.5 mg/kg) > As (9.4 mg/kg) > Cd (0.84 mg/kg) > Hg (0.092 mg/kg). The result of geoaccumulation indices indicated that Hg > Cr > Cu > Ni > Zn > As > Pb > Cd were found in order of severe contamination by heavy metals. From PLI and RI analysis, it was evident that the Suyeonggang 2 was the most contaminated river.

Key words : Geoaccumulation(I_{geo}), Heavy metal, Pollution load index(PLI), Potential ecological risk index(RI), Surface sediment

^{a,†} Corresponding author, 연구사(Researcher), tnr302@korea.kr, https://orcid.org/0000-0001-7058-6236

^b 연구사(Researcher), jwson@korea.kr, https://orcid.org/0000-0001-7876-0577

^c 연구사(Researcher), cikim@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-5974-056X

^d 연구관(Researcher), bjsong2@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-5451-4141

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

하천은 대부분의 국가에서 농업용수와 먹는물을 공급하고 하수를 배출하는 소중한 물길이며, 도시발달과 함께 상수원 공급과 도심에서 발생한 하수를 배출하는 역할도 하고 있다 (Kim et al., 2010). 현재 인구 증가와 산업화에 따라 산업폐수 및 생활하수에 의한 하천오염은 우리나라 전역에서 진행되고 있으며 하천으로 유입되는 다양한 오염물질은 수질을 비롯한 하상퇴적물을 오염시켜 수중생태계 변화를 초래하고 있다. 하천의 수질은 단기간으로 하천 환경에 변화를 반영하는 반면, 퇴적물은 장기간에 걸쳐 오염물질을 최종적으로 축적하는 특징을 가지며 중금속 등 오염물질의 상대적인 함유량이 많아 하천환경을 지속적으로 평가하는데 유리하다(Kim and Oh, 2016). 오염물질 중 퇴적물에 농축된 중금속은 하천 환경에서 흡착, 이온교환, 침전, 가수 분해 및 미생물 분해를 통해 축적되며 물리화학적 변화에 따라 수중으로 재용출되거나 다시 침전된다(Alloway et al., 1988; Kim et al., 2017; Thornton, 1984). 중금속 성분은 특히 분해가 어렵고 각종 유기물, 무기물과의 상호작용하여 토양에 축적되면, 장시간 잔류하면서 농작물에 전이되어 식물의 생육을 저해하며 동물이나 인간에게 직접 또는 간접적으로 전이되어 각종 질병을 야기한다(Jeong, 2007; Kim et al., 2011; Kwag et al., 2019; Oh et al., 2017). 하천 퇴적물의 오염도를 평가하기 위한 방법으로는 유기물, 영양염류, 중금속 농도를 전체적으로 분석하여 총 오염도를 각국에서 설정한 퇴적물 환경기준과 비교하여 평가하는 방법이 있다. 국내에서는 국립환경과학원(National institute of environmental research)에서 제정한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준(sediment pollution evaluation standard) (NIER, 2015)을 적용해 유기물, 영양염류 및 중금속 함량에 따른 저서생물에 대한 독성을 확률적으로 분류하여 평가하고 있다. 퇴적물 오염도를 평가하는 또 다른 방법으로는 중금속 성분의 함량을 분석하여 지화학적농축계수(I_{geo}), 오염누적지수(PLI), 잠재적 생태학위험지수(RI) 등 오염지수를 산출하는 방법이 있다. I_{geo} 는 1979년 Muller에 의해 제안된 평가지수로 I_{geo} 지수 값을 7등급 기준으로 구분 평가할 수 있다. PLI는 모든 중금속의 오염계수(CF)를 산출하여 퇴적물 오염도 평가에 사용되며, RI는 퇴적물에 있는 다양한 유해금속과 다른 수준의 독성을 고려할 때 제안되므로 독성학적 측면에서 평가할 수 있는 지수이다.

본 연구에서는 2016년부터 2018년까지 부산지역 대표적인 도시하천 10개 지점을 대상으로 오염도를 평가하기 위해서 하천의 표층 퇴적물을 채취하여 유기물질, 영양염류 및 중금속 함량을 분석하였다. 부산은 산지가 많고 바다와 접한 특성에 의해 소하천이 발달해 다양한 형태의 하천이 있으며 특히 온천천, 덕천천 등 부산의 도심부에 위치한 하천은 도시화와 산업화로 오염되었고 이를 극복하고자 부산시에서는 생태 하천 복원 사업 등으로 하천을 정화하여 친수 공간으로 변화하는 방안을 모색하고 있다. 다양한 퇴적물 오염도 산정을 위해 국립환경과학원에서 제정한 하천·호소 퇴적물 오염평가기준과 비교하여 총 오염도를 평가하였고, 중금속 오

염 지수들을 산정해서 중금속 오염도 평가도 실시 하였다. 이를 통해 현재 하천의 표층 퇴적물이 얼마나 오염되었는지, 오염도가 높은 중금속 종 및 분포를 평가하여 향후 오염된 하천 퇴적물 준설 시 우선 순위 제공 및 오염도 평가에 관한 지표를 마련하고자 한다.

2. Materials and Methods

2.1 연구 지역

부산지역에는 국가 하천 4개소, 지방 하천 46개소 등 총 82개소의 크고 작은 하천이 있다. 국가하천은 낙동강(분류)와 서낙동강, 평강천, 맥도강 등 4개소로 총 연장 59.19 km으로, 지방하천은 수영강 등 46개소로 총 연장 190.64 km에 걸쳐있다. 부산지역에 분포하는 하천은 지리적으로 해안에 접하여 하천 연장이 짧고 직선상이며 하상 구배가 급하다. 뿐만 아니라 산지가 많고 바다와 접하여 소하천이 발달되는 특징을 가지고 있다.

본 연구를 위해 낙동강수계에서 본류를 제외한 지류 2개 지점, 서낙동강 수계 3개 지점, 수영강, 온천천 등 지방하천 5개 지점, 총 10개 지점을 선정하여 2016년부터 2018년까지 2년에 걸쳐 표층 퇴적물을 채취하였다. 낙동강 지류에 해당하는 지점은 북구 만덕동에서 발원하여 구포시가지를 지나 낙동강으로 유입되는 덕천천(DC1), 금정구 금성동에서 시작하여 낙동강 좌안으로 유입되는 대천천(DC2) 총 2개 지점이 있다. 서낙동강수계에 해당하는 지점은 서낙동강본류(강동교) 1개 지점(SN), 서낙동강지류에서는 평강천(PG), 맥도강(MD) 2개 지점으로 총 3개 지점이 있다. 지방하천 채취지점은 수영강 수계인 회동법상류(SY1), 원동교(SY2)지점과 온천천(OC), 좌광천(JG), 춘천(CC) 총 5개 지점이 있다(Fig. 1).

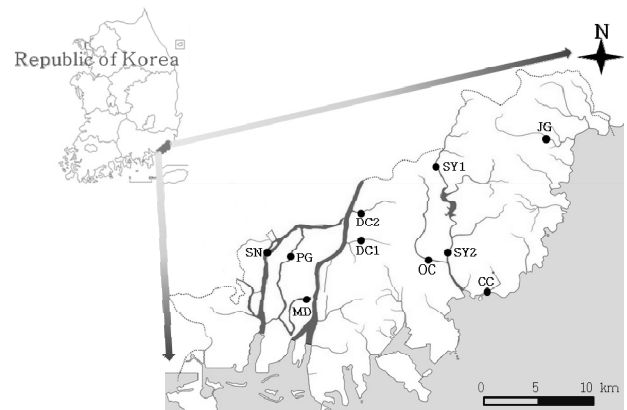


Fig. 1. Location map of the target area of the study.

2.2 시료채취 및 분석방법

퇴적물 시료채취 및 분석은 국립환경과학원의 ‘수질공정시험기준’ 중 ‘하천·호소 퇴적물공정시험기준’에 의거하여 수행하였다. 퇴적물은 포나그랩(ponar grab)을 사용하여 표층에서 채취하였으며 완전연소가능량(IL(%)), 화학적 산소요구량(COD_{Mn}) 등 유기물 분석을 위해 체(2 mm)로 걸러 사용했

며 중금속 분석을 위하여 200 mesh체를 이용하여 체거름을 실시하여 동결 건조 후 파쇄시켜 분말화하여 사용하였다. 강열감량은 105 °C에서 건조된 토양을 전기회화로에서 550 °C, 2시간 강열시킨 후 무게차로 구하였다. 퇴적물의 COD_{Mn}를 측정하기 위해 시료에 과량의 0.1 N KMnO₄를 넣고 60분간 수욕상에서 가열한 뒤, KI와 H₂SO₄를 넣고 0.1 N Na₂CO₃S₂로 적정하였다. TN을 분석하기 위해 알칼리성 K₂S₂O₈ 존재 하에 가압멸균 처리하여 산화시키고 여과한 액의 pH를 조절 한 후 Uv-vis(Shimadzu, uv-2450)를 사용하여 220 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. TP 분석을 위해 450 °C에서 3시간 강열하여 인을 산화시킨 후, 3.5 N 염산용액을 넣어 16시간 추출한 뒤 여과액의 pH를 조절하고 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O와 C₆H₈O₆를 첨가한 후 UV-Visible (Shimadzu, uv-2450)를 사용하여 880 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 중금속 함량 분석은 분말화된 시료를 질산(HNO₃), 과염소산(HClO₄), 불산(HF)을 순서대로 첨가하여 퇴적물과 산이 완전히 분해될 때까지 가열하였다. 퇴적물이 분해되면 약 20 mL의 질산용액(2%)을 가하여 휘발시켜 불산을 제거한 후 다시 질산 용액(2%)을 가하였다. 전처리 된 시료는 ICP(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry/Agilent 720-OES)를 사용하여 중금속 8항목 Al, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, As를 분석하였고 수은분석기(NIC 3P-3D)를 사용하여 Hg를 분석하였다.

2.3 하천 퇴적물 오염도 평가

연구지역 내 퇴적물 중금속 함량은 국내의 환경부 국립환경과학원에서 제정한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준을 토대로 분석하였다(Table 1). 국립환경과학원에서 2012년에 발표한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준(NIER, 2012)은 각 금속류마다 하나의 기준농도를 제시하여 이를 초과하면 심각한 오염수준으로 분류하였다. 2015년에 발표한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준(NIER, 2015)은 유기물, 영양염류 및 중금속 함량에 따라 저서생물에 대한 독성을 확률적으로

표현하고 있는 것으로서 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 거의 없는 I 등급, 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 있는 II 등급, 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 비교적 높은 III 등급, 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 매우 높은 IV 등급으로 분류하고 있다.

2.4 중금속 오염도 평가

퇴적물 내 중금속 오염도를 평가하기 위해 분석된 중금속 함량을 정해진 기준 원소와 자연적인 중금속의 함량과의 차이를 이용하여 자연환경에 비해 농축된 양을 추정하는 방법이 있는데 기준이 되는 표준화 원소로는 퇴적물 내에 존재하는 주요원소이면서 보존성 원소로서 Al, Fe 및 Li 등이 일반적으로 이용되고 있다(Kim and Jang, 2014; Kim et al., 2017). 본 연구에서는 Al을 사용하여 중금속의 농축된 양을 추정하였다. 중금속 오염도를 평가하는 또 다른 방법으로 연구지역 주변 오염되지 않은 퇴적물의 중금속 함량과 비교하여 정량화하는 방법이 있는데 오염되지 않은 대조시료로는 2018년 5월에 채취한 대천천 퇴적물 시료를 사용하였다.

(1) 중금속 부하

중금속 부하의 정도는 식 (1)처럼 계산된 부하계수를 사용하여 계산할 수 있다.

$$EF = (M_{\text{metal}}/M_{\text{reference}})_{\text{sediment}} / (M_{\text{metal}}/M_{\text{reference}})_{\text{reference value}} \quad (1)$$

(M_{metal}/M_{reference})_{reference value}는 배경농도에서의 표준화 원소에 대한 중금속의 비를 의미한다(Bruland et al., 1974; Kim et al., 2017). Sutherland (2000)에 의해 제시된 값에 따르면 EF ≤ 2일 경우 중금속 부하 정도가 최소한이며 EF = 2 - 5일 경우 적당한 중금속 부하, EF = 5 - 20일 경우 현저히 높은 중금속 부하를 나타내며 EF ≥ 40일 경우는 극도로 높은 중금속 부하로 평가된다(Fang, 2019).

(2) 지화학적 농축계수(I_{geo})

지화학적 농축계수는 1979년 Muller에 의해 제안된 평가 지수로 I_{geo} 지수 값을 7등급 기준으로 구분 평가하였고, 환산식은 식 (2)와 같다. I_{geo} < 0 일 경우 오염되지 않은 상태이며 I_{geo} = 0 - 1 일 경우 근접 오염, I_{geo} = 1 - 2일 경우 중간 오염, I_{geo} = 2 - 3일 경우 주위 오염, I_{geo} = 3 - 4일 경우 심한 오염, I_{geo} = 4 - 5일 경우 매우 심각한 오염, I_{geo} ≥ 5일 경우는 극도로 심각한 오염으로 볼 수 있다(Li and Ye, 2017; Ni et al., 2018).

$$I_{\text{geo}} = \log_2[(M)_{\text{sample}}/1.5(M)_{\text{background}}] \quad (2)$$

(M)_{sample} : Heavy metal concentration of sample

(M)_{background} : Heavy metal concentration of background

1.5 : Constant indicative of the natural fluctuations and minor anthropogenic influences

Table 1. Korean sediment quality guidelines

Variables	Korean Sediment quality guidelines ^a			
	Class I	Class II	Class III	Class IV
IL(%)	-	-	-	>13
TN(mg/kg)	-	-	-	>5,600
TP(mg/kg)	-	-	-	>1,600
Pb(mg/kg)	≤59	≤154	≤459	>459
Zn(mg/kg)	≤363	≤1,170	≤13,000	>13,000
Cu(mg/kg)	≤48	≤228	≤1,890	>1,890
Cd(mg/kg)	≤0.4	≤1.87	≤6.09	>6.09
Hg(mg/kg)	≤0.07	≤0.67	≤2.14	>2.14
As(mg/kg)	≤15	≤44.7	≤92.1	>92.1
Cr(mg/kg)	≤112	≤224	≤991	>991
Ni(mg/kg)	≤40	≤87.5	≤330	>330

^a Class of Freshwater Sediment Quality Assessment Guidelines (NIER, 2015)

(3) 오염누적지수(PLI)

오염누적지수(PLI)는 모든 중금속의 오염계수(CF, 식 (3))를 산출하여 퇴적물 오염도 평가에 사용되는 통합지수이다 (Islam et al., 2015; Liang et al., 2015).

$$CF = M_{\text{sediment}} / M_{\text{reference sediment}} \quad (3)$$

PLI는 모든 중금속을 포함하여 해당 지역에 분포하는 전체적인 오염도를 평가할 수 있는 방법으로 식 (4)와 같이 계산된다.

$$PLI = (CF_1 * CF_2 * CF_3 \dots CF_n)^{1/n} \quad (4)$$

PLI < 1.0 일 경우 오염되지 않은 상태이며 PLI = 1 - 2 일 경우 중간 오염, PLI = 2 - 3 일 경우 심한 오염, PLI > 3.0 일 경우 매우 심한 오염으로 볼 수 있다(Tomlinson et al., 1980; Fang et al., 2019).

(4) 잠재적 생태학위험지수(RI)

잠재적 생태학위험지수인 RI는 중금속에 의한 오염정도를 추가로 나타내기 위해 도입되었다(Li et al., 2013). 이 지수는 퇴적물에 있는 다양한 유해금속과 다른 수준의 독성을 고려할 때 제안되므로 독성학적 측면에서 평가할 수 있으며 식 (5), (6)을 사용하여 나타낸다. RI < 95 일 경우 오염되지 않은 상태이며 RI = 95 - 190 일 경우 중간 오염, RI = 190 - 380 일 경우 심한 오염, RI > 380 일 경우 매우 심한 오염으로

볼 수 있다(Håkanson, 1980; Yi et al., 2011).

$$E_r^i = CF * T_r^i \quad (5)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (6)$$

T_r^i 는 중금속 독성반응 계수로 각 중금속 Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Hg, As, Cr의 독성반응 계수는 각각 5, 1, 5, 30, 5, 40, 10, 2이다(Chai et al., 2016; Zhang et al., 2018).

3. Results and Discussion

3.1 퇴적물 화학적 특성

부산지역 내 하천 표층 퇴적물의 유기물질(IL(%), COD_{Mn})과 영양염류(TN, TP)의 지역별 농도를 Fig. 2로 나타내었다. 총 10개 지점의 퇴적물 분석결과, IL(%)은 0.72~4.75%의 범위를 보였으며 특히 SY2, MD, PG, OC 지점에서 다소 높은 값을 나타냈다. COD_{Mn}은 0.04~1.70 mg/kg의 범위를 보이며 SY2, PG에서 높은 값을 나타냈으며, TN은 720~2612 mg/kg의 범위로 OC, PG에서 높은 값을 보이며, TP는 211~2491 mg/kg의 범위로 PG에서 높은 값을 나타냈다. 대부분 항목에서 높은 지점인 SY2와 PG는 인근에 하수처리장이 위치하고 있어 하수처리장 방류수의 영향을 받은 것으로 판단된다.

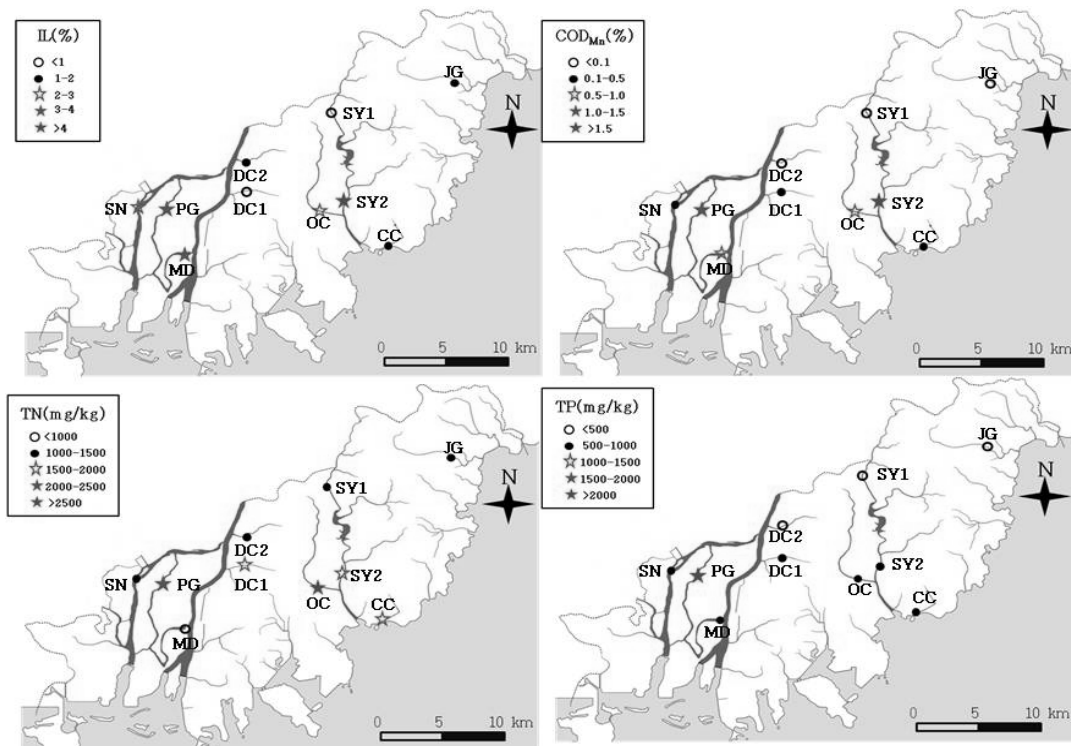


Fig. 2. Distribution of ignition loss(IL(%)), chemical oxygen demand(COD_{Mn}), total nitrogen(TN), and total phosphorus(TP) in surface sediments collected from rivers in the target area.

3.2 퇴적물 중금속 함량

부산지역 내 하천 표층 퇴적물의 지역별 중금속 농도를 Fig. 3으로 나타내었다. 총 10개 지점의 퇴적물 분석결과, 각 중금속의 평균 함량은 Zn(323.5 mg/kg) > Cu(70.5 mg/kg) > Pb(39.8 mg/kg) > Cr(33.4 mg/kg) > Ni(13.5 mg/kg) > As(9.4 mg/kg) > Cd(0.84 mg/kg) > Hg(0.092 mg/kg)순으로 분포하고 있다. Cu는 9.8~171.4 mg/kg의 범위를 보였으며 SY2, OC에서 높은 값을 나타냈다. Cu는 토양에서의 이동성

이 적고 농도가 0.1 ppm을 초과하면 식물 생육에 지장을 초래한다(Ahn et al., 2003). Pb는 23.1~73.3 mg/kg의 범위를 보이며 SY2, OC, DC1에서 높은 값을 나타냈다. Pb는 식물의 전이가 거의 없는 것으로 알려져 있으나 인체에 유입되면 간장, 위장, 골에 집적되어 독성을 나타내므로 적은 양의 농도라도 검출되었다면 복원하기 위한 노력이 필요하다(Kwag et al., 2019). Ni는 5.1~22.5 mg/kg의 범위로 SY2, PG, MD에서 높은 값을 보이는데 수계의 하류로 갈수록 높

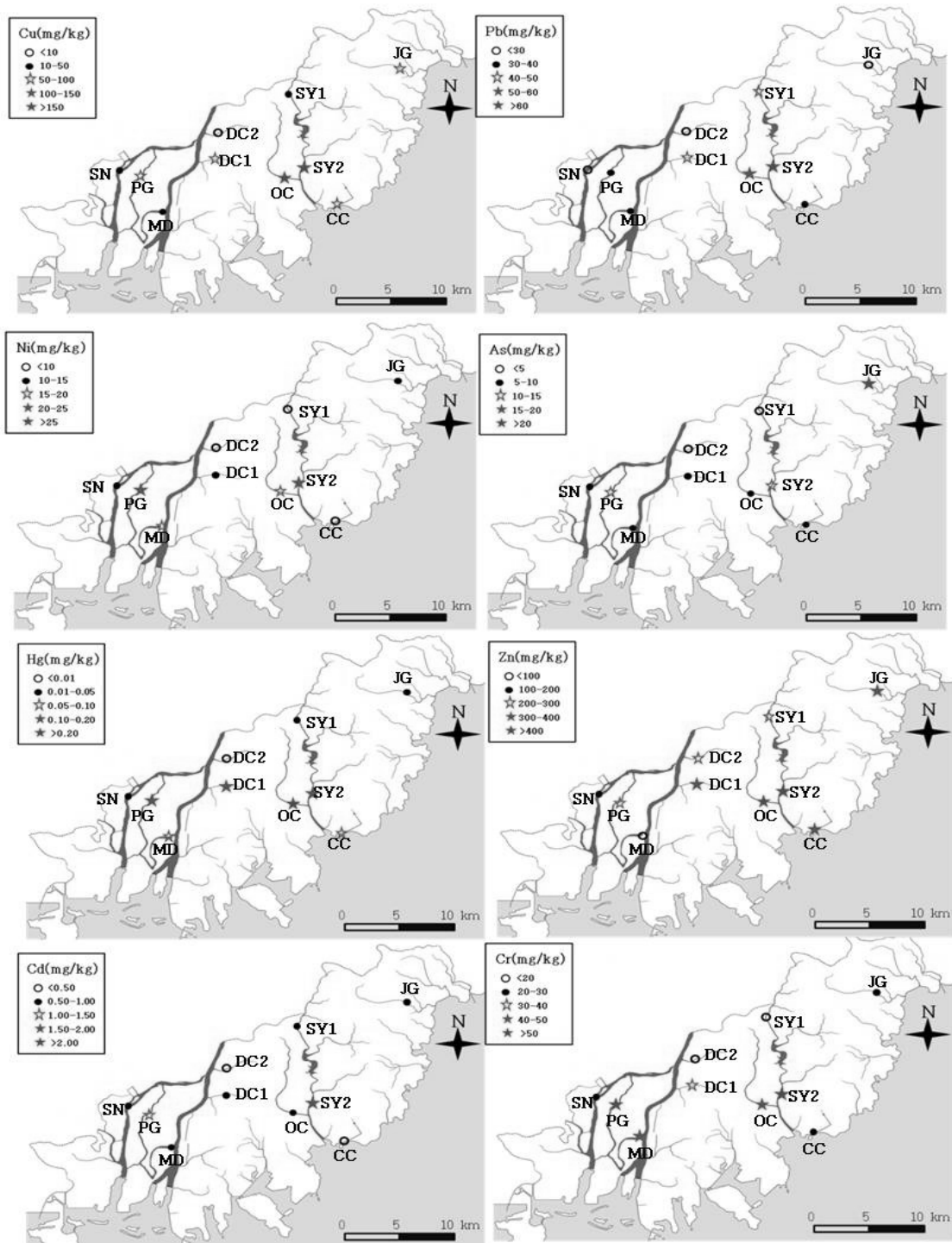


Fig. 3. Distribution of heavy metals in surface sediments collected from rivers in the target area.

아지는 경향을 보인다. As는 3.2~23.6 mg/kg의 범위로 특히 JG지점에서 높은 값을 나타냈다. 비소화합물은 대부분 높은 독성으로 살충제, 제초제 등으로 사용하는 경우가 있는데 원 인파악을 위해 오염경로를 확인할 수 있는 정밀한 조사가 필요한 것으로 보인다. Hg은 0.003~0.272 mg/kg, Cr은 11.9~65.8 mg/kg의 범위로 대부분 수계의 하류에 축적되어 있음을 알 수 있다. Zn은 98.4~765.4 mg/kg 범위로 SY2, OC, CC, DC1 등 도심지 주변의 하천에서 높은 값을 나타냈다. Zn은 400 mg/kg이상 시 식물의 성장 저해와 독성작용을 나타내며 자동차의 고무타이어에 포함되어 있으며, 도로주행 시 도로의 노면상태에 따라 도로주변에 배출되는 것으로 밝혀졌다(Yoo et al., 2010). Cd은 0.29~1.77 mg/kg의 범위를 보이며 SY2, PG에서 높은 값을 나타냈다.

3.3 퇴적물 기준과의 비교

분석지역의 하천 퇴적물 항목별 오염평가는 국립환경과학원에서 발표한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준(NIER, 2015)을

토대로 유기물질(IL(%)), 영양염류(TN, TP), 중금속(Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, As, Cr, Ni)의 평균값을 산출하여 나타내었다 (Table 2). 지점별 유기물질(IL(%), COD_{Mn}), 영양염류(TN, TP), 중금속(Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, As, Cr, Ni)의 평균값은 Table 3으로 나타냈다. 지점별 분석 결과, SN은 중금속 Cd(0.71 mg/kg) II등급으로 총 오염평가에서 저서생물에 독성을 나타낼 가능성이 있는 ‘약간 나쁨’으로 나타났다. 지점 PG는 영양염류 중 TP(2491 mg/kg) IV등급으로 심각하고 명백하게 오염되었으며, 중장기적으로 배출시설 및 공공수역 관리가 필요한 ‘매우 나쁨’으로 나타났다. 지점 MD, DC2, SY1은 Cd(0.83 mg/kg, 0.46 mg/kg, 0.81 mg/kg) II등급으로 ‘약간 나쁨’으로 나타났다. DC1은 Cd(0.75 mg/kg), Hg(0.179 mg/kg)으로 II등급인 ‘약간 나쁨’으로 나타났다. SY2는 Pb(73.3 mg/kg), Zn(765.4 mg/kg), Cu(171.4 mg/kg), Cd(1.77 mg/kg), Hg(0.150 mg/kg) II등급과 금속류 II등급 기준 지수(mPEL_{KQ}^a value) 0.48로 ‘나쁨’으로 나타났다. OC 역시 Zn(414.0 mg/kg), Cu(162.2 mg/kg), Cd(0.90 mg/kg),

Table 2. Organic matter, nutrients, and heavy metal concentrations in surface sediments collected from rivers in the target area.

Site	Organic matter & Nutrients			Heavy metals								mPEL _{KQ} ^a value	Pollution Stage ^b
	IL	TN	TP	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Cr	Ni		
SN	<IV	<IV	<IV	I	I	I	II	I	I	I	I	0.17	Fair
PG	<IV	<IV	IV	I	I	II	II	II	I	I	I	0.28	Very poor
MD	<IV	<IV	<IV	I	I	I	II	I	I	I	I	0.20	Fair
DC1	<IV	<IV	<IV	I	I	I	II	II	I	I	I	0.24	Fair
DC2	<IV	<IV	<IV	I	I	I	II	I	I	I	I	0.11	Fair
SY1	<IV	<IV	<IV	I	I	I	II	I	I	I	I	0.16	Fair
SY2	<IV	<IV	<IV	II	II	II	II	II	I	I	I	0.48	Poor
OC	<IV	<IV	<IV	I	II	II	II	II	I	I	I	0.36	Poor
JG	<IV	<IV	<IV	I	I	II	II	I	II	I	I	0.24	Fair
CC	<IV	<IV	<IV	I	I	II	I	I	I	I	I	0.19	Fair

^a Mean probable effect level(PEL) quotient

^b Good: Status of using a sediment affected by geological background concentrations and atmospheric deposition; Fair: Status of sediment with possible toxicity, which needs to be assessed using a sediment toxicity test; Poor: Status of sediment with probable toxicity, which needs to be comprehensively assessed by gradient sampling to identify the spatial scale and the severity of the contamination; Very poor: Status of sediment with severe adverse effects, which should be managed by source control and secondary pollution prevention measures.

Table 3. Organic matter, nutrients, and heavy metal mean concentrations in surface sediments collected from rivers in the target area (unit : mg/kg)

Site	Organic matter & Nutrients				Heavy metals							
	IL(%)	TN	TP	COD _{Mn} (%)	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Cr	Ni
SN	2.37	1496	809	0.43	27.0	105.1	33.5	0.71	0.048	9.4	29.3	13.8
PG	3.42	2491	2491	1.20	31.6	282.8	63.5	1.18	0.104	11.6	53.4	22.4
MD	3.60	720	670	0.62	34.3	98.4	30.5	0.83	0.065	8.3	42.1	19.5
DC1	1.24	1970	994	0.47	50.2	329.4	58.9	0.75	0.179	6.1	30.1	10.0
DC2	0.82	1293	211	0.04	23.1	269.8	9.8	0.46	0.003	4.1	11.9	5.1
SY1	0.72	1418	305	0.07	40.2	293.1	25.0	0.81	0.015	3.2	12.9	6.7
SY2	4.75	1924	954	1.70	73.3	765.4	171.4	1.77	0.150	12.1	65.8	22.5
OC	2.99	2612	991	0.90	55.1	414.0	162.2	0.90	0.272	8.5	40.4	15.6
JG	1.00	1352	340	0.06	29.4	318.3	67.6	0.71	0.017	23.6	24.0	11.4
CC	1.43	1806	765	0.32	34.0	358.4	82.3	0.29	0.068	7.5	24.6	7.9

Hg(0.272 mg/kg) II등급과 금속류 II등급 기준 지수 0.36으로 ‘나쁨’으로 나타났다. JG는 Cu(67.6 mg/kg), Cd(0.71 mg/kg), As(23.6 mg/kg) II등급으로 CC는 Cu(82.3 mg/kg) II등급으로 두 지점 다 ‘약간 나쁨’으로 나타났다.

3.4 퇴적물 중금속 부하

하천 퇴적물의 중금속 농도에 영향을 주는 요인으로 중금속 종류, 이동성, 퇴적물의 입도 등이 있는데 특히, 지역별 중금속 경향을 이해하기 위해서는 퇴적물 입도에 의한 영향을 제거하는 것이 중요하다(Grygar and popelka, 2016; Vital and Stattegger, 2000; Singh, 2009; Vystavna et al., 2012). 퇴적물 입도에 의한 영향을 배제하기 위해 퇴적물 내에 존재하는 주요원소이면서 보존성 원소인 Al, Fe 및 Li 등을 사용해 중금속 부하계수(EF)를 산정하는 방법이 있다(Grygar and poeelka, 2016; Vystavna et al., 2012). 본 연구에서는 Al을 이용하여 지점별 EF를 산정하였다(Fig. 4). 지점별 분석 결과, DC2, SY1은 모든 중금속에서 EF ≤ 2로 중금속 부하가 거의 없으며 SN, PG, MD, JG, CC는 중금속 1항목 이상에서 EF = 2~5로 적당한 중금속 부하를 보이며 DC1, SY2, OC는 중금속 1항목 이상에서 EF = 5~20으로 현저히 높은 중금속 부하를 나타냈다. 중금속 중 Hg은 DC1, SY2, OC에서

높은 오염 부하를 나타냈고 Cu는 SY2와 OC에서, Cr은 SY2에서 높은 값을 나타냈다.

3.5 중금속 오염도 평가(I_{geo}, PLI, RI)

I_{geo}는 오염되지 않은 퇴적물과 중금속 농도를 비교하여 각 중금속에 대한 오염정도를 산출하는데 본 연구에서 대조토양으로는 2018년 5월에 채취한 대천천 퇴적물 시료를 사용하였다. I_{geo} 지점별 분석 결과, Table 4와 같이 SN에서는 Cu, Hg, Cr, Ni이 1 ≤ I_{geo} < 2 중간오염으로 나타났고 PG와 MD에서는 Hg, Cr, Ni이 2 ≤ I_{geo} < 3 주위오염으로 나타났다. DC1에서는 Hg이 3 ≤ I_{geo} < 4 심각한 오염으로 DC2에서는 Zn, Cr, Ni이 0 ≤ I_{geo} < 1 근접오염으로 나타났다. SY1에서는 Zn, Cu, Hg, Cr, Ni이 0 ≤ I_{geo} < 1 근접오염으로 SY2에서는 Cu, Hg이 3 ≤ I_{geo} < 4 심각한 오염으로 나타났다. OC는 Hg에 의한 오염도가 다른 지점에 비해 가장 높은데 4 ≤ I_{geo} < 5로 Cu에 의한 오염은 3 ≤ I_{geo} < 4로 나타났다. JG와 CC지점에서는 Cu가 2 ≤ I_{geo} < 3로 주위오염으로 나타났다. 도심지역에 위치하고 있는 SY2, OC, DC1은 비점오염원의 영향으로 중금속 Cu, Hg에 의해 오염된 것으로 판단된다.

모든 중금속을 포함하여 해당 지역에 분포하는 전체적인 오염도를 평가할 수 있는 PLI 산출 결과 DC2가 가장 깨끗한

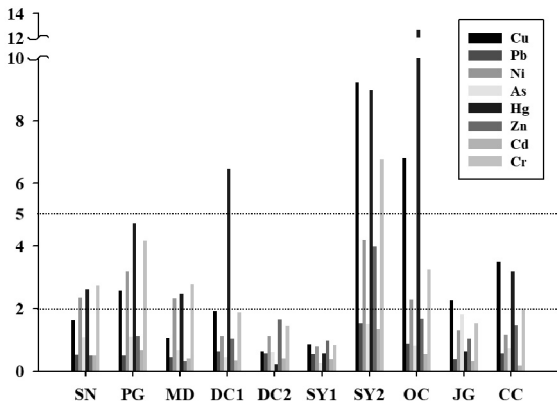


Fig. 4. The enrichment factor (EF) of surface sediments collected from rivers in the target area.

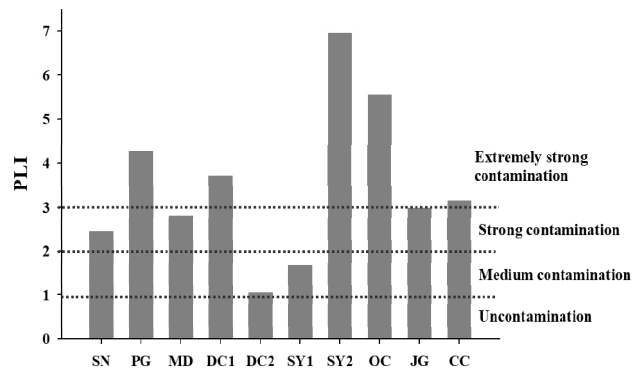


Fig. 5. The pollution load index (PLI) of surface sediments collected from rivers in the target area.

Table 4. Level, value, and pollution degree of I_{geo}(Muller, 1979) and the grading of I_{geo} in the study area

Grading	I _{geo} value	Pollution degree	state	Grading of I _{geo}						
				Pb	Zn	Cu	Hg	As	Cr	Ni
0	I _{geo} <0	No pollution	SN	0	0	2	2	1	2	2
1	0 ≤ I _{geo} < 1	Light pollution /	PG	0	1	2	3	1	3	3
		Medium pollution	MD	0	0	1	3	1	3	3
2	1 ≤ I _{geo} < 2	Medium pollution	DC1	1	1	2	4	0	2	2
3	2 ≤ I _{geo} < 3	Medium pollution /	DC2	0	1	0	0	0	1	1
		Heavy pollution	SY1	0	1	1	1	0	1	1
4	3 ≤ I _{geo} < 4	Heavy pollution	SY2	1	3	4	4	1	3	3
5	4 ≤ I _{geo} < 5	Heavy / very	OC	1	2	4	5	1	3	3
		Heavy pollution	JG	0	1	3	1	2	2	2
6	5 ≤ I _{geo}	VeryHeavy pollution	CC	0	2	3	3	1	2	2

Table 5. Statistical results for toxicity response factors (E_r^i) and potential ecological risk index (RI) values for heavy metals in sediments from the rivers in Busan, Korea.

Site	E_r^i								RI
	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Cr	Ni	
SN	4.7	0.9	15.1	26.6	192.0	19.6	10.1	21.6	290.6
PG	5.5	2.5	28.6	44.3	416.0	24.2	18.4	35.1	574.4
MD	5.9	0.9	13.7	31.3	258.7	17.2	14.5	30.5	372.6
DC1	8.7	2.9	26.5	28.1	717.2	12.7	10.4	15.6	822.1
DC2	4.0	2.4	4.4	17.3	12.0	8.5	4.1	8.0	60.6
SY1	7.0	2.6	11.3	30.4	60.0	6.7	4.4	10.5	132.7
SY2	12.7	6.7	77.2	66.4	600.0	25.2	22.7	35.2	846.0
OC	9.5	3.6	73.1	33.8	1088.0	17.1	13.9	24.4	1264.0
JG	5.1	2.0	30.5	29.6	68.0	49.2	8.3	17.8	208.2
CC	5.9	3.1	37.1	10.9	272.0	15.6	8.5	12.3	365.4

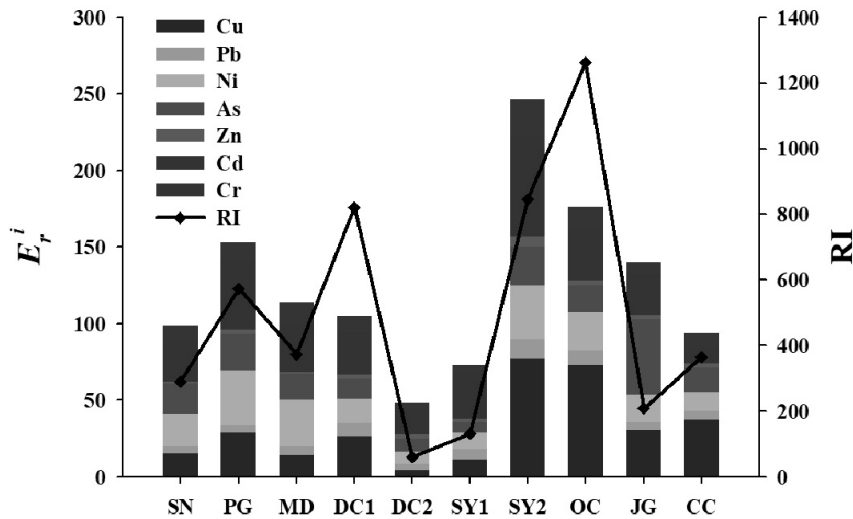


Fig. 6. The toxicity response factors(E_r^i)(excluding Hg) and potential ecological risk index(RI) (including Hg) values of surface sediments collected from rivers in the target area.

지점으로, SY2가 가장 오염된 지점으로 나타났으며 지역별 오염순은 DC2 < SY1 < SN < MD < JG < CC < DC1 < PG < OC < SY2으로 나타났다(Fig. 5). DC2와 SY1은 PLI 1~2로 중간오염으로 SN, MD, JG은 PLI 2~3으로 심한 오염으로 PG, DC1, SY2, OC, CC는 PLI > 3으로 매우 심한 오염으로 나타났다. 인구밀도가 높은 도심지역에 위치한 SY1, OC, DC1은 생활하수와 비점오염원의 유입으로 다른 하천에 비해 중금속에 의한 오염이 큰 것으로 판단된다. SY2와 같은 수영장 수계에 위치한 SY1은 도심에서 떨어진 상류부부분으로 SY2에 비해 오염도가 낮으며 DC2는 도심지역에 위치하고 있으나 생태계복원사업을 통해 2006년 이후부터 중금속에 의한 하천 퇴적물의 오염도가 낮게 나타났다.

독성학적 측면에서 평가할 수 있는 RI 산출 결과는 Table 5와 Fig. 6을 통해 요약하였다. Hg의 E_r^i 값이 다른 중금속에 비해 상대적으로 높아 Fig. 6에는 Hg를 제외하고 표현하였다. DC2지점을 제외하고 모든 지점에서 Hg의 E_r^i 값이 가장

높았는데 이는 Hg의 독성 반응 계수($T_r^i=40$)가 다른 중금속에 비해 높기 때문이다. 전체 지점에서 중금속별 E_r^i 평균값이 높은 순은 Hg > Cu > Cd > Ni > As > Cr > Pb > Zn 이다. 지점별 RI 값은 OC > SY2 > DC1 > PG > MD > CC > SN > JG > SY1 > DC2 순으로 나타났는데 독성학적 측면에서 가장 오염된 지점은 Hg의 농도가 가장 높았던 OC이고 가장 깨끗한 지점은 PLI지수와 동일하게 DC2로 나타났다.

4. Conclusion

본 연구에서는 부산지역 내 총 10개 지점의 하천에서 표면 퇴적물을 채취하여 퇴적물의 안전성을 알아보기 위해 유기물질(IL(%), COD_{Mn}), 영양염류(TN, TP), 중금속 9항목(Al, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, As, Hg)을 분석하였다. 국립환경연구원에서 제정한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준으로 퇴적물 오염도를 분석한 결과, 지점 PG는 영양염류 TP IV등급

으로 심각하고 명백하게 오염되었으며, 중장기적으로 배출시설 및 공공수역 관리가 필요한 ‘매우 나쁨’으로 나타났다. 지점 SY2, OC에서는 금속류 II등급 기준 지수(mPEL_{RQ}^a value)가 각각 0.48, 0.36으로 III등급인 ‘나쁨’으로 나타났다. 그 외 SN, MD, DC1, DC2, SY1, DC1, JG 및 CC 지점은 II등급으로 총 오염도 평가에서 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 있는 ‘약간 나쁨’으로 나타났다.

I_{geo} 지점별 분석 결과, 지점 SN에서는 Cu, Hg, Cr, Ni이 중간오염으로 나타났고 지점 PG와 MD에서는 Hg, Cr, Ni이 주위오염으로 나타났다. DC1 지점에서는 Hg이 심각한 오염으로, 지점 DC2에서는 Zn, Cr, Ni이 근접오염으로 나타났다. 지점 SY1에서는 Zn, Cu, Hg, Cr, Ni이 근접오염으로, 지점 SY2에서는 Cu, Hg이 심각한 오염으로 나타났다. 지점 JG와 CC에서는 Cu에 의한 주위오염으로 나타났다. OC 지점은 Hg에 의한 오염도가 다른 지점에 비해 가장 높는데 매우 심각한 오염으로 나타났다.

모든 중금속을 포함하여 해당 지역에 분포하는 전체적인 오염도를 평가할 수 있는 PLI 산출 결과 DC2 지점이 가장 깨끗한 지점으로, 지점 SY2가 가장 오염된 지점으로 나타났으며 지역별 오염순은 DC2 < SY1 < SN < MD < JG < CC < DC1 < PG < OC < SY2로 나타났다.

독성학적 측면에서 평가할 수 있는 RI 산출 결과, Hg의 E_r¹ 값이 다른 중금속에 비해 상대적으로 높았는데 이는 Hg의 독성 반응 계수(T_r¹=40)가 다른 중금속에 비해 높기 때문이다. 가장 오염된 지점은 OC이고 가장 깨끗한 지점은 PLI지수와 동일하게 DC2로 나타났다.

퇴적물에 포함된 오염물질은 환경조건에 따라 수체로 용출되어 수질을 오염시킬 가능성이 있는데 이를 해결하는 방안으로 퇴적물 준설에 의한 처리가 가장 효율적이고 빈번하게 이루어지고 있다. 본 연구를 통한 향후 퇴적물 준설 시 우선 순위가 높은 지점은 PG, SY2, OC으로 지점 PG는 국립과학연구원에서 제정한 하천·호소 퇴적물 오염평가 기준으로 TP에서 ‘매우 나쁨’의 등급을 보이며 지점 OC는 Hg에 의한 오염과 독성학적 측면에서 오염도가 가장 높으며 지점 SY2는 모든 중금속을 포함한 전체적인 오염도가 가장 높다. 다만 염양염류 TP만으로 오염된 PG 지점은 준설공사 시 인의 용출로 인해 2차 오염이 발생할 가능성이 있을 것으로 사료된다. 향후에는 오염된 지점의 퇴적물의 개선과 오염의 원인 규명을 위해 추가적인 정밀조사가 필요할 것으로 보인다.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Republic of Korea National Institute of Environmental Research (NIER) who funded the research reported in this paper.

References

Ahn, K. S., Park, C. Y., Shin, I. H., and Bae, J. P. (2003). Geochemical characteristics of stream sediments and waters

around the Pungam landfill in Gwangju city, Korea, *Journal of the Korean earth Science Society*, 24(4), 290-302. [Korean Literature]

Alloway, B. L., Thornton, I., Smart, G. A., Sherlock, J. C., and Quinn, M. J. (1988). Metal availability, *Science of the Total Environment*, 75(1), 41-69.

Bruland, K. W., Bertine, K., Koide, M., and Goldberg, E. D. (1974). History of metal pollution in southern California coastal zone, *Environmental Science and Technology*, 8(5), 425-432.

Chai, L., Li, H., Yand, Z., Min, X., Liao, Q., Liu, Y., Men, S., Yan, Y., and Xu, J. (2016). Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang river, Hunan, China: Distribution, contamination, and ecological risk assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 874-885.

Fang, X., Peng, B., Wang, X., Song, Z., Zhou, D., Wang, Q., Qin, Z., and Tan, C. (2019). Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang river in Hunan province, China, *Science of The Total Environment*, 689(1), 557-570.

Grygar, T. M. and Popelka, J. (2016). Revisiting geochemical methods of distinguishing natural concentrations and pollution by risk elements in fluvial sediments, *Journal of Geochemical Exploration*, 170, 39-57.

Håkanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control, A sedimentological approach, *Water Research*, 14(8), 975-1001.

Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., and Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment; A preliminary assessment of an urban river in an developing country, *Ecological Indicators*, 48, 282-291.

Jeong, K. S. (2007). Heavy metal contents in soil and vegetables collected from Busan district, *Journal of Environmental Science International*, 16(6), 725-733. [Korean Literature]

Kim, C. L. and Oh, J. M. (2016). Effect of particle size of sediment on adsorption of fluoride, *Korean Journal of Ecology and Environment*, 49(4), 289-295. [Korean Literature]

Kim, I. K., Lee, H. S., Paek, W. K., and Lee, J. W. (2010). A study on the bird communities and similarity of three streams in Daejeon Metropolitan City, *Korean Journal of Environment and Ecology*, 24(2), 147-156. [Korean Literature]

Kim, J. G. and Jang, H. S. (2014). Evaluation of characteristics of particle composition and pollution of heavy metals for bottom sediments in Cheonsu bay, Korea - Comparison of the sediments environment of farming area and non-farming area, *Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety*, 20(4), 358-371. [Korean Literature]

Kim, K. H., Kim, H. S., and Kim, J. W. (2011). Properties and heavy metal contents of urban agricultural soils in Seoul, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 44(6), 1048-1051. [Korean Literature]

Kim, S., Ahn, J. M., Jung, K. Y., Lee, K. C., Kwon, H. G.,

- Shin, D. S., and Yang, D. S. (2017). Contamination assessment of heavy metals in river sediments (For the surface sediments from Nakdong river), *Journal of Korean Society on Water Environment*, 33(4), 460-473. [Korean Literature]
- Kwag, J. S., Cho, G. J., Jeong, M. E., Ju, K. Y., Song, B. J., and Ryou, D. C. (2019). Contamination indices and heavy metal concentrations in Urban garden soil of Busan metropolis, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 52(4), 502-512. [Korean Literature]
- Li, F., Huang, J., Zeng, G., Yuan, X., Li, X., Liang, J., Wang, X., Tang, X., and Bai, B. (2013). Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting lake, middle China, *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 75-83.
- Li, J. and Ye, Y. (2017). Analysis of soil heavy metal pollution in Hechuan Wetland, *Journal of Agricultural Science & Technology*, 18(1), 60-63.
- Liang, J., Liu, J., Yuan, X., Zeng, G., Lai, X., Li, X., Wu, H., Yuan, Y., and Li, F. (2015). Spatial and temporal variation of heavy metal risk and source in sediments of Dongting lake wetland, mid-south China, *Journal of Environmental Science and Health*, 50(1), 100-108.
- Muller, G. (1979). Schwermetalle in Den Sediments Des Rheins Veranderungen Seit 1971, *Umschan*, 79, 778-783.
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2012). *River Lake Sediment Contamination Evaluation Guide Line*, Ministry of Environment, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2015). *Sediment Pollution Evaluation Standard of River and Lake*, published rulings 687, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Ni, M., Mao, R., Jia, Z., Dong, R., and Li, S. (2018). Heavy metals in soils of Hechuan Country in the upper Yangtze(SW China): Comparative pollution assessment using multiple indices with high-spatial-resolution sampling, *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 644-651.
- Oh, J. S. (2017). *Characterization and classification of the soils used for urban agriculture through soil profile description*, M.S. thesis, University of Seoul, Korea. [Korean Literature]
- Singh, P. (2009). Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: Influence of provenance and sedimentary processes, *Chemical Geology*, 266, 251-264.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environmental. Geology*, 39, 330-341.
- Thornton, I. (1984). *Applied Environmental Geochemistry*, Academic Press, London, 501.
- Tomlinson, D. I., Wilson, J. G., Harris, C. R., and Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index, *Helgoländer Meeresunters*, 33, 566-575.
- Vital, H. and Stattegger, K. (2000). Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River, *Chemical Geology*, 168(1-2), 151-168.
- Vystavna, Y., Huneau, F., Schafer, J., Motelica-Heino, M., Blanc, G., Larrose, Y., Vergeles, A., Diadin, D., and Le Coustlumer, P. (2012). Distribution of trace elements in waters and sediments of the Seversky Donets transboundary watershed (Kharkiv region, eastern Ukraine), *Applied Geochemistry*. 27(10), 2077-2087.
- Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S. (2011). Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze river basin, *Environmental Pollution*, 159(10), 2575-2585.
- Yoo, E. H., Choi, Y. J., and Kim, M. H. (2010). Pollution characteristics of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in deposited road particles of Busan, *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environmnet*, 20, 178-193. [Korean Literature]
- Zhang, Z., Lu, Y., Li, H., Tu, Y., Liu, B. and Yang, Z. (2018). Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China, *Science of The Total Environment*, 645, 235-243.