

형산강 하천 퇴적물 내 중금속 오염도 및 생태위해성 평가

서민지 · 김정훈 · 이지영 · 최영진 · 류종식[‡]
부경대학교 지구환경시스템과학부

Assessment of heavy metal contamination and ecological risk in riverine sediments collected at the Hyeongsan River Basin, South Korea

Minji Seo · Jeonghun Kim · Jiyeong Lee · Young-Jin Choi · Jong-Sik Ryu[‡]

Division of Earth Environmental System Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

요 약

급격한 도시화 및 산업화로 인해 형산강 유역 내 주거지, 농업단지 및 산업단지 등의 잠재적 오염원에 의해 유입된 무기오염물질들은 하천 퇴적물에 흡착, 침전 및 재용해되어 지속적인 오염원이 될 수 있다. 따라서, 이번 연구에서는 형산강 본류 및 지류에서 채취한 하천 퇴적물 시료 내 중금속(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb) 농도 분석을 통해 중금속 오염도(농축계수 및 오염부하지수)와 생태위해성(생태위해도 지수)을 조사하였다. 본류와 대천 및 칠평천 시료의 모든 중금속 농도가 국내 하천 퇴적물 오염기준치보다 낮았으나 칠성천 시료의 크롬과 카드뮴, 구무천 시료의 모든 중금속은 기준치보다 높았다. 농축계수와 오염부하지수를 통해 평가한 인위적인 중금속 오염은 본류, 대천과 칠평천에서 미비하였지만, 칠성천 및 구무천의 중금속 오염은 심각한 것으로 나타났다. 생태위해도 지수를 통한 생태위해성 평가 결과, 구무천과 칠성천에서 카드뮴이 생태계 내 잠재적 위해성이 가장 심각한 것으로 나타났으며, 정확한 카드뮴 오염원 추적을 위해 카드뮴 동위원소를 활용한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

주요어: 형산강, 중금속, 오염도, 생태위해성, 카드뮴

ABSTRACT: With rapid urbanization and industrialization, inorganic pollutants from potential contamination sources, such as residential areas, and agricultural and industrial complexes, in the Hyeongsan River basin can act as continuous pollutants through adsorption onto riverine sediment, precipitation and re-dissolution. Here we measured heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb) in riverine sediments collected at the main stream and tributaries of the Hyeongsan River basin in order to examine the pollution level (enrichment factor; EF and pollution load index; PLI) and ecological risk (ecological risk index; ERI). Although concentrations of all heavy metals in the samples from the main stream, and Dae and Chilpyeong streams were lower than Korean government standard for riverine sediment, while two elements (Cr and Cd) in the Chilseong stream and all elements in the Gumu stream were higher. Based on both EF and PLI, heavy metal contaminations in the main stream, and Dae and Chilpyeong streams are negligible. However, they were significant in the Chilseong and Gumu streams. Furthermore, the assessment of ecological risk based on ERI indicated that Cd shows the most serious potential risk to the ecosystem in the Gumu and Chilseong tributaries and that additional study using Cd isotopes are needed to trace Cd sources.

Key words: Hyeongsan River, heavy metals, pollution assessment, ecological risk, cadmium

1. 서론

1960년대 이후 도시화 및 산업화에 따른 인위적

인 활동이 증가하면서 하천으로 중금속 등의 오염물질이 지속적으로 유입되어 하천 내 중금속 농도가 급격히 증가하였고 생태계에도 악영향을 주고 있다

[‡]Corresponding author: +82-51-629-6624, E-mail: jongsikryu@pknu.ac.kr

(Buccolieri *et al.*, 2006; Hyun *et al.*, 2007; Song and Choi, 2017). 인위적 오염원으로부터 유입된 육상 및 해양 환경 내 중금속은 흡착 및 침전 작용에 의해 주로 하천 퇴적물 내에 존재하며 물리화학적 변화에 의해 용존 형태로 재용해되어 하천 퇴적물 내 중금속은 잠재적인 오염원으로 인식되고 있다 (Salomons *et al.*, 1987; Soares *et al.*, 1999). 결국 다양한 경로를 통해 하천으로 유입된 중금속은 수생 생태계 및 생물 축적을 통해 최종적으로 인간의 건강에도 악영향을 미칠 수 있다 (Verma and Dwivedi, 2013). 따라서 하천 퇴적물은 하천으로 유입된 인위적 오염물질에 대한 오염도 평가 및 오염원인자 추적 등의 연구에 널리 활용되고 있다 (Cho and Kim, 1998; Ra *et al.*, 2013a). 예를 들어, 중국 하천 퇴적물 내 카드뮴(Cd)의 인위적인 오염이 보고되었고 이는 광석의 제련과 같은 산업 활동에 의한 것으로 제시되었다 (Wu *et al.*, 2021).

또한 하천 퇴적물 내 중금속의 오염도를 평가하는 것은 수계 내 중금속이 환경 및 생태계에 미치는 영향을 예측하는데 매우 유용한 방법으로 인식되고 있으며 (Yuan *et al.*, 2012), 퇴적물 내 중금속에 대한 생태위해성 평가는 수생 생물의 먹이사슬을 통한 생물축적으로 인해 체내까지의 영양 전달을 고려할 때 매우 중요하다 (Ra *et al.*, 2013b; Fang *et al.*, 2022). 예를 들어, 광산 활동, 금속 제련, 석탄 화력 발전과 같은 인위적인 산업 활동들을 통해 환경으로 배출되는 Cd는 간, 신장, 뇌에 축적되어 주로 빈혈, 신장 손상에 의한 골연화증인 이타이이타이병 (Itai-itai disease)을 유발하는 등 환경과 인간의 건강에 대해 심각한 위협을 주는 것으로 보고되고 있다 (Joshi *et al.*, 1981; Lee *et al.*, 2004; Noh *et al.*, 2015; He *et al.*, 2019; Zhong *et al.*, 2020). 현재 중금속 농도를 사용하여 하천 퇴적물 내 오염도 및 생태위해성을 평가하는 방법으로는 농축계수(enrichment factor; EF), 오염부하지수(pollution load index; PLI), 생태위해도 지수(ecological risk index; ERI) 등이 있다 (Caeiro *et al.*, 2005).

형산강에서 수행된 퇴적물 내 중금속 오염에 관한 연구는 주로 하구역인 영일만을 중심으로 수행되었지만 (Lee *et al.*, 2004; Bailon *et al.*, 2018), 유역 전체에 대한 중금속 오염 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 이번 연구에서는 형산강 최상류부터 최하류

까지의 본류 및 지류에서 채취된 하천 퇴적물 내 중금속 분석을 통해 하천 퇴적물 내 중금속 분포 특성을 확인하고, 농축계수, 오염부하지수 및 생태위해도 지수를 사용하여 국내 주요 강에서 보고된 연구와 형산강에서의 중금속의 인위적 오염도 및 생태위해성을 비교·평가하였다.

2. 연구 방법

2.1 연구지역

형산강은 한반도 남동쪽과 낙동강권역의 동쪽에 위치하며, 행정구역은 울산광역시 울주군과 경상북도 경주시, 포항시를 거쳐 동해 영일만에 이르는 강이다. 유역 면적은 1,140 km², 유로 연장은 61.95 km, 연간 유량은 549,672,480 m³이며, 4개의 주요 지류인 대천, 칠평천, 칠성천, 구무천이 존재한다 (Ministry of Environment, 2020). 형산강 유역 내 전체 유량의 20%를 차지하는 연간 110,863,275 m³의 폐수가 발생하고 있으며, 생활하수(78%), 산업폐수(20%), 축산폐수(2%) 순이다 (Lee *et al.*, 2003). 산업폐수의 경우 대부분이 포스코를 비롯한 180여개의 업체로 구성된 포항철강산업단지가 위치하는 하류 지역에서 유입되어 형산강을 통해 연안으로 배출된다 (Lee *et al.*, 2004).

2.2 시료 채취 및 분석

2022년 2월 형산강 유역에서 플라스틱 주걱을 이용하여 총 11개 하천퇴적물을 채취하였다. 본류에서 7개(HSR1-HSR8), 지류인 대천, 칠평천, 칠성천, 구무천에서 각각 1개씩 총 4개(HSR2-1, HSR4-1, HSR8-1, HSR8-2) 시료를 채취하였다(그림 1).

채취된 시료는 60°C 오븐에서 수분을 제거한 뒤 입자 크기가 2 mm 이하인 시료만 자동분쇄기(Retsch, MM200)로 분말화한 후 균질화시켰다. 분쇄된 시료 약 0.1 g을 60 mL 테프론 용기에 넣고 5 mL 혼합산(HNO₃ : HF : HClO₄ = 4 : 4 : 1)을 넣은 후 가열판에서 180°C로 24시간 반응시켰다. 이후 반응용액을 증발건조한 후 5 mL 혼합산(HNO₃ : HF = 5 : 3)을 넣고 가열 및 증발건조 과정을 반복한 후 6 N HCl 5 mL를 가하여 다시 한 번 과정을 반복하였다. 완전 용해된 시료를 2% HNO₃로 희석하여 중금속 분석을 수행하였다.

Al 분석은 부경대학교 지구환경 융합분석센터에 설치된 유도결합 플라즈마 분광분석법(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES, Optima 7000DV, Perkin Elmer)을 이용하였고, 중금속(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb) 분석은 한국해양과학기술원에 설치된 유도결합 플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma Mass

Spectrometry; ICP-MS, iCAP-RQ, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하였다. 분석 결과에 대한 정확도 및 정밀도를 확인하기 위해 퇴적물 분석참고물질인 JSd-1 (Stream sediment; Geochemical Reference Samples, Japan)과 MAG-1 (Marine sediment; United States Geological Survey, USA)를 시료와 함께 처리하여 분석하였다(표 1).

Table 1. Measured heavy metals concentrations in two standard reference materials.

Element	JSd-1			MAG-1		
	Certified value	Measured value	Recovery	Certified value	Measured value	Recovery
Al	7.45	7.86	105	8.68	8.22	95
Cr	21.5	22.1	103	97.0	100	103
Co	11.2	10.9	97	20.0	21.1	105
Ni	7.04	7.48	106	53.0	49.2	93
Cu	22.0	23.3	106	30.0	28.8	96
Zn	96.5	102.9	107	130	137	106
As	2.42	2.41	100	9.20	10.3	112
Cd	0.15	0.16	111	0.20	0.27	137
Pb	12.9	14.6	113	24.0	27.8	116

*Units of Al and heavy metals are in wt.% and ppm, respectively.

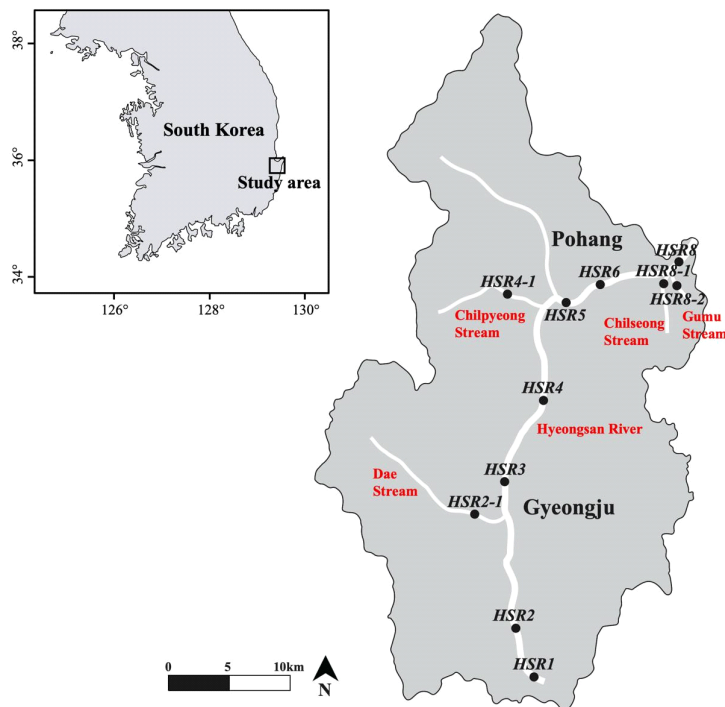


Fig. 1. A map showing sampling locations.

Table 2. The concentrations of heavy metals in sediments collected from the Hyeongsan River.

Sample	Distance from HSR1	Al	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	(km)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Main stream										
HSR1	0	6.82	13.8	8.40	8.95	11.1	88.1	14.1	0.228	21.3
HSR2	4.86	6.18	28.4	10.3	12.5	13.2	113	10.3	0.296	42.9
HSR3	19.3	6.34	16.6	3.61	3.87	5.00	39.1	6.38	0.177	20.0
HSR4	29.1	6.24	25.3	6.56	7.28	10.3	78.1	4.88	0.192	18.8
HSR5	38.3	6.61	17.0	4.41	5.55	7.65	55.5	8.26	0.189	17.2
HSR6	42.5	7.26	53.3	15.4	22.4	30.3	177	10.4	0.738	38.5
HSR8	49.8	6.21	96.5	5.77	10.1	11.3	101	7.32	0.174	24.1
Tributary										
HSR2-1	16.5	7.38	33.8	15.7	11.9	13.4	83.6	14.5	0.172	22.0
HSR4-1	36.4	7.09	58.0	15.7	31.0	27.9	158	9.44	0.233	32.7
HSR8-1	49.5	6.07	220	11.3	35.5	30.3	324	10.7	1.02	39.5
HSR8-2	49.6	5.93	469	26.5	138	152	1669	19.9	6.50	140

2.3 중금속 오염도 및 생태위해성 평가

형산강 하천 퇴적물 내 중금속 원소별 인위적 오염도 평가시 퇴적물 입도 영향을 보정하기 위해 보존성 원소인 Al에 대한 상대적 농축계수(EF)를 계산하였다(Taylor, 1964):

$$EF = \frac{(Metal/Al)_{sample}}{(Metal/Al)_{background}} \quad (1)$$

여기서 $(Metal/Al)_{sample}$ 은 시료 내 Al에 대한 각 중금속 원소별 농도, $(Metal/Al)_{background}$ 는 Al에 대한 각 중금속 원소별 배경농도를 의미한다. 배경농도는 오염되지 않은 형산강 최상류 시료(HSR1)를 사용하였다.

EF값이 1 이하인 경우 오염되지 않은 상태(no enrichment), 1 - 3은 약간 오염된 상태(minor enrichment), 3 - 5는 중간 오염 상태(moderate enrichment), 5 - 10은 조금 심한 오염 상태(moderately severe enrichment), 10 - 25는 심한 오염 상태(severe enrichment), 25 - 50은 매우 심한 오염 상태(very severe enrichment)이고 50 이상의 경우 극히 심한 오염 상태(extremely severe enrichment)로 구분된다(Taylor, 1964).

추가적으로 퇴적물 내 모든 중금속에 대한 전체적인 오염도를 평가하고자 오염부하지수(PLI)를 계

산하였다(Tomlinson *et al.*, 1980):

$$PLI = \sqrt[n]{(C_1/B_1) \times (C_2/B_2) \times \dots \times (C_n/B_n)} \quad (2)$$

여기서 C_n 은 각 원소별 농도, B_n 은 해당 원소별 배경농도이다. PLI값이 1 이하인 경우 인위적인 오염이 없는 상태, 1 이상인 경우 인위적인 영향에 의해 오염된 상태로 구분된다(Tomlinson *et al.*, 1980).

또한 퇴적물 내 중금속에 의한 저서생물의 위해도를 평가하고자 잠재적 생태위해도지수(ERI)를 다음과 같이 계산하였다(Hakanson, 1980):

$$E_r^i = T_r^i \times (C_n/B_n) \quad (3)$$

$$ERI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4)$$

여기서 T_r^i 은 각 중금속 원소별 독성계수(Cd = 30, As = 10, Co = Ni = Cu = Pb = 5, Cr = 2, Zn = 1)을 나타낸다(Hakanson, 1980). E_r^i 값이 40 이하는 낮은 위험도(low risk), 40 - 80은 중간 위험도(moderate risk), 80 - 160은 상당한 위험도(considerable risk), 160 - 320은 높은 위험도(high risk), 320 이상은 매우 높은 위험도(very high risk)로 구분된다(Hakanson, 1980). ERI값이 150 이하의 경우 낮은 위험도(low

Table 3. Comparisons of heavy metal concentrations in riverine sediments.

Location	Element ¹								Reference
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
Hyeongsan River	13.8-96.5	3.61-15.4	3.87-22.4	5.00-30.3	39.1-177	4.88-14.1	0.174-0.738	17.2-42.9	This study
Dae Stream	33.8	15.7	11.9	13.4	83.6	14.5	0.17	22.0	This study
Chilpyeong Stream	58.0	15.7	31.0	27.9	157.8	9.44	0.23	32.7	This study
Chilseong Stream	220	11.3	35.5	30.3	324	10.7	1.02	39.5	This study
Gumu Stream	469	26.5	138	152	1669	19.9	6.50	140	This study
Hyeongsan River	3.86-50.6		3.75-98.2	1.93-14.8	20-173	1.27-5.50	0.02-0.39	3.63-24.5	Bailon <i>et al.</i> , 2018
Chilseong Stream	23.1		14.6	9.28	87.2	3.19	0.2	10.1	Bailon <i>et al.</i> , 2018
Gumu Stream	365		73.3	84.6	877	11.4	2.59	51.8	Bailon <i>et al.</i> , 2018
Han River	27.3-146.8		8.8-57.5	5.1-158.5	52.1-690.7	1.4-15.1	0.05-1.32	17.1-106.2	Lai <i>et al.</i> , 2013
Nakdong River	43.3		13.0	11.1	97.1		0.270	18.8	Kim <i>et al.</i> , 2017
Yeongsan River	47.2		19.7	32.0	163	7.27	0.253	29.6	Yang <i>et al.</i> , 2018
Geum River	37.6-78.6		9.9-20.9	11.8-22.4	57.5-124.9	0.9-2.3	0.05-0.18	8.3-19.4	Lee <i>et al.</i> , 2014

¹Units are in ppm

risk), 150 - 300은 중간 위험도(moderate risk), 300 - 600은 높은 위험도(high risk), 600 이상은 매우 높은 위험도(very high risk)로 구분된다(Hakanson, 1980).

3. 결과

표 2는 하천 퇴적물의 중금속 농도를 보여준다. 본류 시료(HSR1 - HSR8)의 중금속 농도는 0.285 - 93.0 mg/L의 범위이며, Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > As > Co > Cd 순으로 농도가 감소하였다. 지류인 대천 시료(HSR2-1)의 중금속 농도는 0.172 - 83.6 mg/L의 범위로 Zn > Cr > Pb > Co > As > Cu > Ni > Cd 순으로 농도가 감소하며, 본류 시료에 비해 모든 중금속 농도가 약 1 - 2배 높았다. 칠평천 시료(HSR4-1)의 중금속 농도는 0.233 - 158 mg/L의 범위로 Zn > Cr > Pb > Ni > Cu > Co > As > Cd 순으로 농도가 감소하며, 본류 시료에 비해 농도가 1 - 3배 높았다. 칠성천 시료(HSR8-1)는 중금속 농도가 1.02 - 324 mg/L의 범위로 Zn > Cr > Pb > Ni > Cu > Co > As > Cd 순으로 농도가 감소하며, 본류 시료에 비해 농도가 1 - 6배 높았다. 특히, 구무천 시료(HSR8-2)의 중금속 농도는 6.50 - 1669 mg/L의 범위로 Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > Co > As > Cd 순으로 농도가 감소하며, 본류 시료에 비해 농도가 2 - 23배 높았다.

4. 토 의

4.1 중금속 농도 분포

표 3과 그림 2는 이번 연구와 기존 국내 하천 퇴적물 연구결과와의 비교를 보여준다. 형산강 하천 퇴적물 내 중금속 농도는 이전 형산강 하류, 칠성천 및 구무천에서 보고된 농도(Bailon *et al.*, 2018)보다 본류 시료(HSR1 - HSR8)에서 Ni를 제외한 모든 원소에서 2 - 3배 높은 농도를 갖는다. 칠성천 시료(HSR8-1) 역시 모든 중금속 농도가 2 - 10배 높았고, 구무천 시료(HSR8-2)에서 Cr은 유사한 농도를 보였지만 다른 원소는 모두 2 - 3배 높았다. 또한 국내 주요 4대강의 하천 퇴적물 내 중금속 농도와 비교한 결과(Lai *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018), 형산강 본류 시료의 중금속 농도는 한강 시료에 비해 As만 2배 높았고 그 외 중금속 농도는 비슷하거나 낮았다. 낙동강과 영산강 시료에 비해서는 모든 중금속이 비슷한 농도를 보였고, 금강 시료에 비해서는 As, Cd 및 Pb는 2 - 6배 높았으나 그 외 중금속은 비슷한 농도를 보였다. 형산강 지류 시료의 중금속 농도는 국내 4대강에 비해 Cd가 최대 59배 높았다(그림 2).

형산강 하천 퇴적물의 중금속 농도를 국립환경과학원에서 제시된 국내 하천 퇴적물 오염평가 기준과 비교한 결과(NIER, 2022), 본류 및 지류인 대천(HSR2-1)과 칠평천(HSR4-1) 시료의 모든 중금속 농도가 저

서생물에 대한 독성이 나타날 가능성이 거의 없는 I 등급에 속하였지만 칠성천 시료의 Cr과 Cd는 II등급에 속해 저서생물에 대한 독성이 나타날 가능성이 확인되었다. 구무천 시료의 모든 중금속이 II등급 이상의 등급에 속하였고, 특히 Cd는 독성이 나타날 가능성이 매우 높은 IV등급으로 구분되었다. 또한 형산강 최상류 시료(HSR1)의 중금속 농도는 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 거의 없는 I등급에 해당하는 것이 확인되었으며 이는 해당 시료를 배경농도로 사용하기에 적합한 것으로 판단된다.

4.2 오염도 평가

4.2.1 중금속별 오염도 평가

형산강 하천 퇴적물 내 중금속에 대한 원소별 인위적인 오염도 평가는 농축계수인 EF를 사용하였다. 본류 시료(HSR1 - HSR8)의 8종 중금속에 대한 EF값은 Cr이 3 이상으로 보통 오염도를 보였으나 Ni, Cu, Zn, Cd 및 Pb가 3 미만으로 약한 오염도, Co와 As는 1 미만으로 오염되지 않은 상태를 보였다. 지류인 대천 시료(HSR2-1)에서도 Cr, Co, Ni 및 Cu가 3 미만의 약한 오염도를 보였으나 이를 제외한 다른 원소는 모두 1 미만으로 오염이 없는 상태였다. 칠평천 시료(HSR4-1)에서는 Cr과 Ni만 3 이상으로 중간 오염도를 보였고 Co, Cu, Zn 및 Pb 모두 3 미만의 약한 오염도, As와 Cd는 1 미만의 비오염 상태를 나타냈다. 그러나 칠성천 시료(HSR8-1)는 Cr이 10 이상의 값을 가지는 심한 오염도, Cd가 5 이상의 조금 심한 오염도, Ni, Cu 및 Zn이 3 이상

의 중간 오염도, Pb와 Co가 3 미만으로 약한 오염도, As가 1 미만의 비오염 상태를 보였다. 중금속 농도가 가장 높았던 구무천 시료(HSR8-2)는 Cr과 Cd가 25 이상의 매우 심각한 오염도, Ni, Cu 및 Zn은 10 이상의 심각한 오염도, Pb는 5 이상의 조금 심한 오염도, Co는 3 이상의 중간 오염도를 보였으나 As는 3 미만의 약한 오염도를 보였다(그림 3).

국내 4대강에 대한 EF값은 한강 시료 내 Cr이 3 이상으로 중간 오염도를 보였으나 이를 제외하고서는 모두 3 미만의 낮은 오염도를 보였다(Lai *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018). 형산강 시료의 EF값과 비교한 결과, 형산강 본류와 대천 시료와 오염도는 비슷하였지만 칠평천 시료의 Cr과 Ni, 칠성천 시료의 Cr, Ni, Cu, Zn 및 Cd, 구무천 시료의 As를 제외한 모든 중금속의 EF값은 국내 4대강에 비해 최대 53배까지 높았다.

4.2.2 총 중금속 오염도 평가

형산강 하천 퇴적물 내 모든 중금속 농도에 대한 오염부하지수에 대하여 본류 시료의 평균 PLI값은 1 ± 1 (1σ , $n = 7$)로 총 중금속에 대한 인위적인 오염이 없는 상태로 나타났다. 지류인 대천을 제외한 칠평천, 칠성천, 구무천 시료의 PLI값은 각각 2, 3, 10으로 모든 시료에서 1 이상으로 인위적인 영향에 의한 오염이 존재하는 것으로 나타났다(그림 4).

이전 연구의 형산강 본류 및 칠성천 시료에 대한 PLI값은 1 이하로 인위적인 오염의 영향이 없었으며, 구무천 시료는 6으로 인위적인 오염이 존재하는

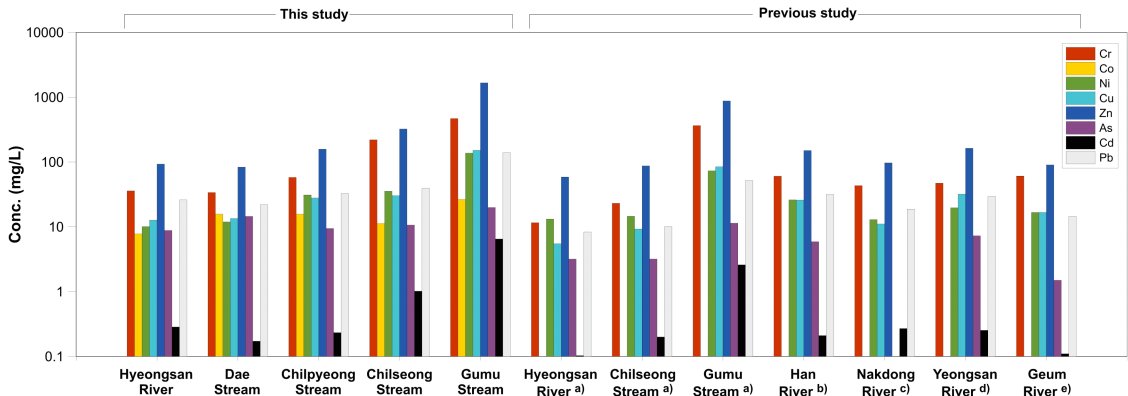


Fig. 2. Comparison of heavy metal concentrations in Korean riverine sediments. Co was not reported in the Han, Yeongsan, and Geum Rivers. Co and As were not reported in the Nakdong River. (a) Bailon *et al.*, 2018, (b) Lai *et al.*, 2013, (c) Kim *et al.*, 2017, (d) Yang *et al.*, 2018, (e) Lee *et al.*, 2014.

것이 확인되었다(Bailon *et al.*, 2018). 이번 연구에서의 형산강 시료에 대한 PLI값과 비교한 결과, 이전에 비해 모든 지점에서 오염도가 증가한 것이 확인되었다. 또한 PLI값이 1 - 2의 범위를 갖는 국내 4 대강과 비교하였을 때(Lai *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018), 형산강 본류, 대천, 칠평천 시료의 오염도는 비슷하였지만 칠성천 및 구무천 시료에서의 오염도가 더 높았다.

종합적으로 형산강 하천 퇴적물 내 중금속 오염도는 본류 및 대천, 칠평천 시료에서 미비하였지만, 칠성천 시료의 Cr과 구무천 시료의 Cr, Ni, Cu, Zn

및 Cd에서 심각한 인위적인 오염도가 나타났다. 특히 인위적 오염도가 가장 높은 구무천 시료는 하천 주변에 존재하는 대규모 포항 산업단지로부터 기인한 폐수의 영향으로 판단된다.

4.3 생태위해성 평가

4.3.1 중금속별 생태위해성 평가

하천 퇴적물 내 중금속에 대한 원소별 잠재적 생태위해성에 대한 평가 결과, 본류 시료(HSR1-HSR8)에 대한 8종 중금속의 E^i 값은 평균 9로 낮은 위험도를 보였고, 지류인 대천(HSR2-1)과 칠평천(HSR4-1)

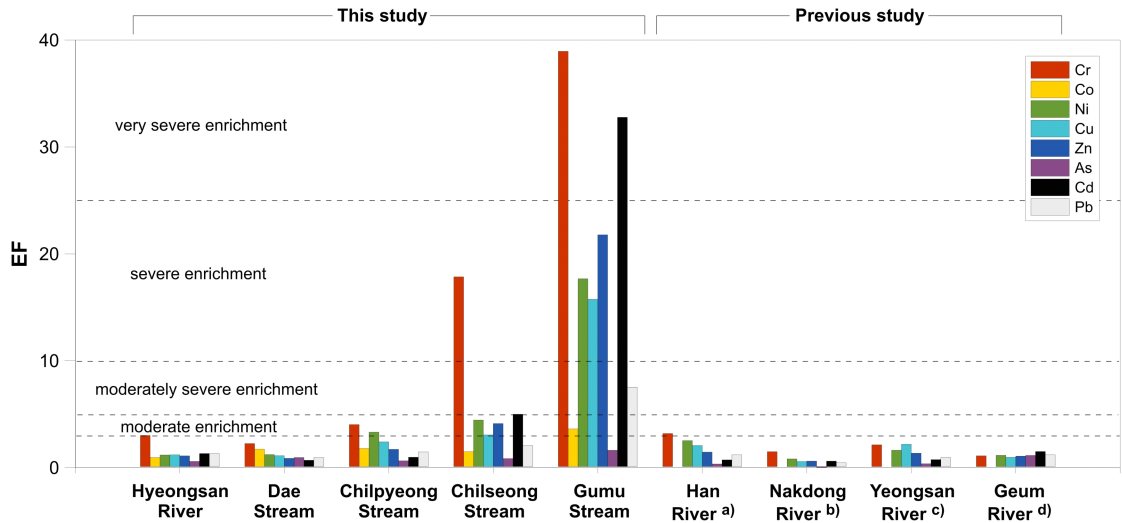


Fig. 3. Comparison of enrichment factor (EF) in Korean riverine sediments. No data for Co in all previous studies, and no data for As in the Nakdong River. (a) Lai *et al.*, 2013, (b) Kim *et al.*, 2017, (c) Yang *et al.*, 2018, (d) Lee *et al.*, 2014.

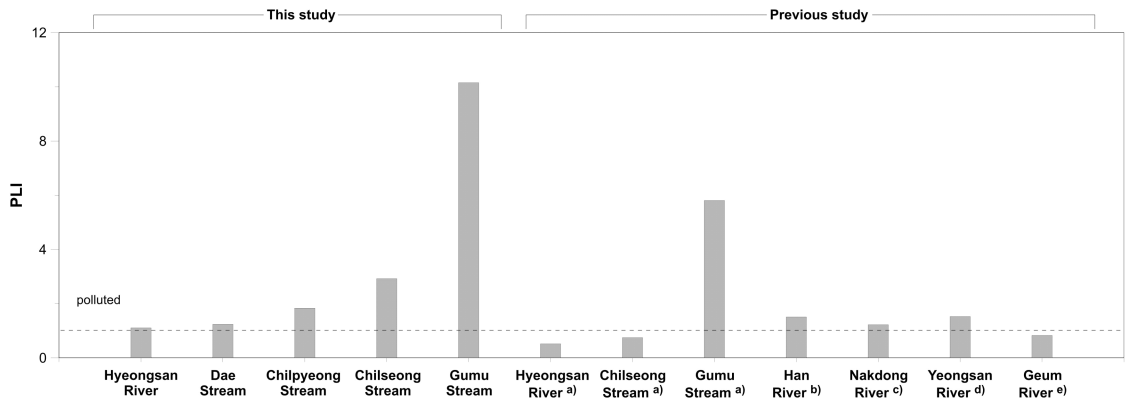


Fig. 4. Comparison of pollution load index (PLI) in Korean riverine sediments. (a) Bailon *et al.*, 2018, (b) Lai *et al.*, 2013, (c) Kim *et al.*, 2017, (d) Yang *et al.*, 2018, (e) Lee *et al.*, 2014.

시료 또한 모든 원소에 대해 각각 평균 8과 12로 낮은 위험도를 보였다. 그러나 칠성천 시료(HSR8-1)의 경우 Cd의 E_r^i 값이 134로 상당한 위험도를 가지는 반면, Cd를 제외한 모든 원소가 낮은 위험도를 보였다. 구무천 시료(HSR8-2)의 경우 Cd의 E_r^i 값이 855로 매우 높은 위험도를 가졌고, Cr, Ni 및 Cu가 각각 68, 77, 69로 중간 위험도, Co, Zn, As 및 Pb가 40 이하로 낮은 위험도를 보였다(그림 5).

이전 연구의 형산강 본류와 칠성천 시료에 대한 E_r^i 값은 모든 중금속이 낮은 위험도를 보였으나 구무천 시료의 Cd가 306으로 높은 위험도를 보이고 Cr과 Ni가 각각 44, 40으로 중간 위험도를 보였다(Bailon *et al.*, 2018). 이번 연구에서 확인된 형산강 시료의 E_r^i 값과 비교한 결과, 칠성천, 구무천 시료에

서 Cd의 생태위해성이 이전에 비해 위험도가 증가한 것이 확인되었다. 또한, 국내 4대강에 대한 E_r^i 값은 모두 40 미만으로 낮은 오염도를 보였다(Lai *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018). 형산강 시료와 비교하였을 때, 형산강 본류, 대천, 칠평천 시료의 위험도는 비슷하였지만, 칠성천 시료의 Cd와 구무천 시료의 Cr, Ni, Cu 및 Cd의 E_r^i 값은 최대 66배까지 높았다.

4.3.2 총 중금속 생태위해성 평가

시료에 대한 총 중금속 생태위해성 평가 결과, 본류 시료에서의 평균 ERI값은 72 ± 40 (1σ , $n = 7$)로 잠재적 생태위해성이 존재하지 않는 것으로 나타났으며, 지류인 대천과 칠평천 시료에서도 각각 66과

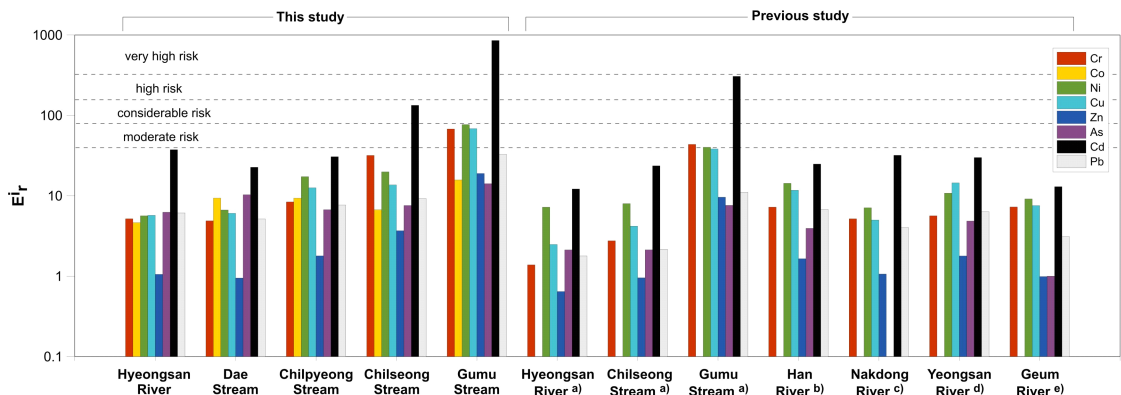


Fig. 5. Comparison of potential ecological risk factor for each element (E_r^i) in Korean riverine sediments. No data for Co in all previous studies, no data for As in the Nakdong River. (a) Bailon *et al.*, 2018, (b) Lai *et al.*, 2013, (c) Kim *et al.*, 2017, (d) Yang *et al.*, 2018, (e) Lee *et al.*, 2014.

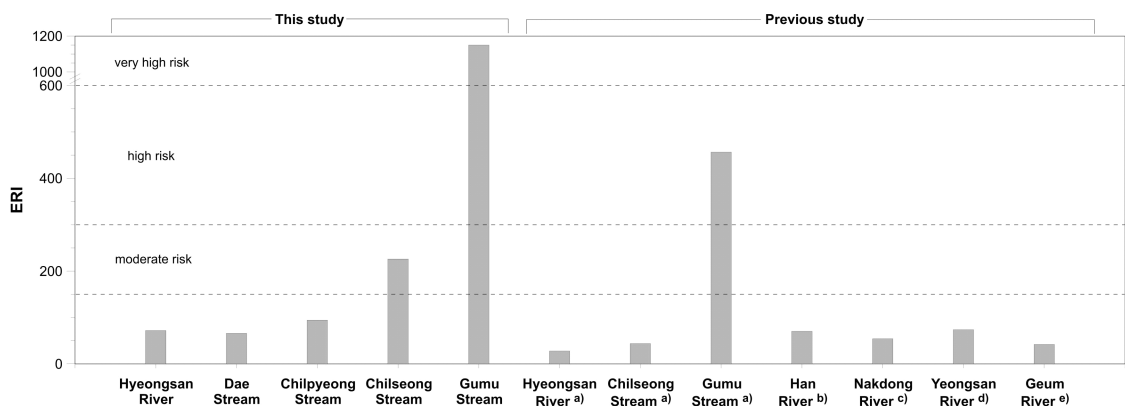


Fig. 6. Comparison of potential ecological risk index for all elements (ERI) in Korean riverine sediments. (a) Bailon *et al.*, 2018, (b) Lai *et al.*, 2013, (c) Kim *et al.*, 2017, (d) Yang *et al.*, 2018, (e) Lee *et al.*, 2014.

94로 생태위해성이 존재하지 않는 것으로 확인되었다. 칠성천과 구무천 시료의 ERI값은 각각 226과 1150으로 칠성천 시료는 중간 위험도, 구무천 시료는 최대 위험 임계값인 600을 초과하여 매우 높은 위험도를 가졌다(그림 6).

이전 연구의 형산강 분류 및 칠성천 시료에 대한 ERI값은 각각 28, 84로 낮은 위험도를 보였으나 구무천 시료의 ERI값은 456으로 높은 위험도를 보였다(Bailon *et al.*, 2018). 이번 연구의 형산강 시료와 비교한 결과, 칠성천과 구무천 시료의 생태위해성이 이전에 비해 위험도가 증가한 것이 확인되었다. 또한 ERI값이 42-74로 나타나는 국내 4대강과 비교하였을 때(Lai *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018), 형산강 분류, 대천 및 칠평천 시료는 비슷한 정도의 위험도가 나타나는 반면, 칠성천 및 구무천 시료에서 더 높은 위험도를 가지는 것이 확인되었다.

종합적으로 형산강 하천 퇴적물 내 총 중금속에 대한 잠재적 생태위해성은 분류 및 대천, 칠평천 시료에서 낮은 위험도를 보였지만, 칠성천과 구무천 시료에서 높은 위험도가 나타나 저서생물에 대해 잠재적 생태위해성을 끼칠 수 있다는 특성이 확인되었다. 앞서 높은 오염도가 확인된 칠성천과 구무천에서 특히 높은 위험도를 보이는 Cd 기원이 두 지류에 영향을 미치는 산업폐수와 연관이 있는지 알아보기 위하여 향후 Cd 동위원소를 활용한 추가적인 연구가 필요할 것이라 판단된다.

5. 결론

이번 연구에서는 형산강 수계 하천 퇴적물 시료에 대한 중금속 분석을 통해 퇴적물 내 중금속의 농도 분포와 오염도 및 생태위해성을 평가하였다. 중금속 농도 분포는 분류 시료에 비해 지류 시료가 높았고, 칠성천과 구무천 시료에서 저서생물에 대한 독성이 나타날 가능성이 존재하는 것으로 확인되었다. EF와 PLI 방법에 의한 하천 퇴적물 내 중금속의 오염도를 평가한 결과, 분류와 대천, 칠평천 시료에 비해 칠성천 시료의 Cr과 구무천 시료의 Cr, Ni, Cu, Zn 및 Cd의 오염도가 높게 나타났다. ERI 방법에 의한 중금속의 잠재적 생태위해성 수준은 칠성천과 구무천 시료에서 Cd의 위험도가 가장 높은 것으로

나타났다. 이번 연구로부터 오염도와 위해성이 가장 높게 평가되는 칠성천과 구무천은 주변의 산업폐수 등의 인위적인 요인에 의한 영향을 크게 받고 있는 것으로 판단되며, 이로 인한 중금속의 축적이 결국 생태계까지 악영향을 미칠 수 있다는 점을 시사한다. 따라서 이 지역에서 생태계에 영향을 미칠 잠재성이 가장 큰 Cd의 오염원을 확인하기 위하여 Cd 동위원소를 활용한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2023년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Bailon, M.X., David, A.S., Park, Y.E., Kim, E.H. and Hong, Y.S., 2018, Total mercury, methyl mercury, and heavy metal concentrations in Hyeongsan River and its tributaries in Pohang city, South Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 274.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Leo, A.D. and Maci, A., 2006, Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99, 227-235.
- Caciro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G. and Painho, M., 2005, Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5, 151-169.
- Cho, Y.G. and Kim, J.Y., 1998, Heavy metals in surface sediments of the Youngsan River channel. *Journal of Environmental Science International*, 7, 281-290 (in Korean with English abstract).
- Fang, T., Wang, H., Liang, Y., Cui, K., Yang, K., Lu, W., Li, J., Zhao, X., Gao, N., Yu, Q., Li, H. and Jiang, H., 2022, Source of tracing with cadmium isotope and risk assessment of heavy metals in sediment of an urban river, China. *Environmental Pollution*, 305, 119325.
- Hakanson, L., 1980, An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975-1001.
- He, S., Zhuo, L., Cao, Y., Liu, G., Zhao, H., Song, R. and Liu, Z., 2019, Effect of cadmium on osteoclast differentiation during bone injury in female mice. *Environmental Toxicology*, 35, 415-537.
- Hyun, S.M., Lee, C.H., Lee, T.H. and Choi, J.W., 2007, Anthropogenic contributions to heavy metal distributions

- in the surface sediments of Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1059-1068.
- Joshi, B.C., Dwivedi, C., Powell, A. and Holscher, M., 1981, Immune complex nephritis in rats induced by long-term oral exposure to cadmium. *Journal of Comparative Pathology*, 91, 11-15.
- Kim, S., Lee, K.C., Kim, J.E., Jung, K.Y., Ahn, J.M., Kim, H.G., Lee, I.J., Shin, D.S. and Yang, D.S., 2017, Change in geochemical characteristics of surface sediments in the Nakdong River main stream. *Journal of Environmental Science International*, 26, 311-324 (in Korean with English abstract).
- Lai, T.M., Lee, W.K., Hur, J., Kim, Y.H., Huh, I.A., Shin, H.S., Kim, C.K. and Lee, J.H., 2013, Influence of sediment grain size and land use on the distributions of heavy metals in sediments of the Han River Basin in Korea and the assessment of anthropogenic pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224, 1609.
- Lee, J.B., Hong, S.H., Kim, D.H., Huh, I.A., Huh, Y.J., Khan, J.B., Oh, D.Y., Kim, K.Y., Lee, Y.J., Lee, S.H. and Shin, H.S., 2014, Measurement of metals in sediment of the Geum-River and their correlation. *Analytical Science and Technology*, 27, 11-21 (in Korean with English abstract).
- Lee, M.K., Bae, W.K., Um, I.K. and Jung, H.S., 2004, Characteristics of heavy metal distribution in sediments of Youngil Bay, Korea. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26, 543-551 (in Korean with English abstract).
- Lee, M.K., Lim, D.I., Um, I.K., Shin, E.B. and Jung, H.S., 2003, Seasonal variation and spatial distribution of water qualities in Youngil Bay, southeast coast of Korea. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 25, 898-908 (in Korean with English abstract).
- Ministry of Environment, 2020, https://stat.me.go.kr/portal/stat/easyStatPage/DT_106T_032972.do (July 28, 2023).
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2022, Sediment pollution evaluation standard of river and lake. published rulings 830.
- Noh, Y.D., Kim, K.R., Kim, W.I., Jung, K.Y. and Hong, C.O., 2015, Effect of soil chemical properties on phytoavailability of arsenic, cadmium and lead in medicinal plant fields. *Journal of Agriculture and Life Science*, 49, 267-277 (in Korean with English abstract).
- Ra, K.T., Kim, E.S., Kim, J.K., Kim, K.T., Lee, J.M. and Kim, E.Y., 2013a, Distribution and pollution assessment of trace metals in core sediments from the artificial lake Shihwa, Korea. *Ocean and Polar Research*, 35, 69-83 (in Korean with English abstract).
- Ra, K.T., Kim, E.S., Kim, K.T., Kim, J.K., Lee, J.M. and Choi, J.Y., 2013b, Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea. *Journal of Coastal Research*, 65, 105-110.
- Salomons, W., Rooij, N.M., Kerdijk, H. and Bril, J., 1987, Sediments as a source for contaminants?. *Hydrobiologia*, 149, 13-30.
- Soares, H.M.V.M., Boaventura, R.A.R., Machado, A.A.S.C. and Esteves da Silva, J.C.G., 1999, Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, 105, 311-323.
- Song, Y.H. and Choi, M.S., 2017, Assessment of heavy metal contamination in sediments along the coast of South Korea using Cs-normalized background concentrations. *Marine Pollution Bulletin*, 117, 532-537.
- Taylor, S.R., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1273-1285.
- Tomlinson, D.L., 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 Meeresuntersuchungen*, 33, 566-575.
- Verma, R. and Dwivedi, P., 2013, Heavy metal water pollution-A case study. *Recent Research in Science and Technology*, 5, 98-99.
- Wu, S., Peng, B., Fang, X., Xie, S., Li, X., Jiang, C. and Dai, Y., 2021, Distribution and assessment of cadmium contamination in sediments from the Four River inlets to Dongting Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 66072-66085.
- Yang, H.J., Kang, T.W., Bong, K.M., Jeong, H.J., Yang, W.J., Han, J.H., Jung, H.J., Hwang, S.H. and Kim, K.H., 2018, Assessment of heavy metal pollution in surface sediments of the Yeongsan River. *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 21, 292-303 (in Korean with English abstract).
- Yuan, H., Song, J., Li, X., Li, N. and Duan, L., 2012, Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 2151-2159.
- Zhong, Q., Zhou, Y., Tsang, D. C. W., Liu, J., Yang, X., Yin, M., Wu, S., Wang, J., Xiao, T. and Zhang, Z., 2020, Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: A review. *Science of the Total Environment*, 736, 139585.

Received : August 3, 2023

Revised : August 24, 2023

Accepted : August 24, 2023