

울산항 주변 표층 퇴적물내 유기물과 미량금속 분포 특성 및 오염 평가

황동운[†] · 이인석 · 최민규 · 최희구

국립수산과학원 어장환경과

Distribution and Pollution Assessment of Organic Matter and Trace Metals in Surface Sediment around Ulsan Harbor

Dong-Woon Hwang[†], In-Seok Lee, Minkyu Choi, and Hee-Gu Choi

Marine Environment Research Division, National Fisheries Research & Development Institute, Busan 619-705, Korea

Received August 18, 2014/Revised September 12, 2014/Accepted September 16, 2014

We measured the concentrations of various geochemical parameters (grain size, ignition loss [IL], chemical oxygen demand [COD], acid volatile sulfide [AVS], total organic carbon [TOC], total nitrogen [TN] and trace metals [Fe, Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, As, Zn, and Hg]) in surface sediments in order to evaluate the pollution level of organic matter and trace metals in sediment around Ulsan Harbor. Although the mean grain sizes (Mz) were in the wide range of 1.9 to 8.7 ϕ , the surface sediments consist of mainly finer sediments such as sandy mud and mud. The high concentrations of IL, COD, Fe, Mn, and Cr were observed in the Ulsan outer port, while the high concentration of AVS, TOC, TN, and most of trace metals (Cu, Cd, Pb, Zn, Hg) were observed near the Jangsaengpo port. Based on the TOC/TN ratios, the organic matter in the sediments of the study region is likely to originate from oceanic source such as body or fragments of dead plankton. The organic matters such as IL and COD showed a good positive correlation with Mz, while the correlation between trace metals (except Fe, Cr, and Zn) and Mz no displays, indicating that trace metal concentrations in sediment are not solely dependent on the grain size of sediment. The overall evaluation results for organic matter and metal pollution using the sediment quality guidelines and geochemical assessment techniques (enrichment factor and geoaccumulation index) suggest that the surface sediments in the study regions are not polluted by organic matter and trace metals (except As).

Key words: Sediment, Organic matter, Trace metal, Pollution, Ulsan Harbor

1. 서 론

전 세계적으로 1960년대 이후 경제성장에 따른 산업화와 도시화로 인해 해안가를 따라 임해공업단지 및 대도시가 건설되어 인간활동이 증가하면서 하천, 강, 대기 및 지하수 등 다양한 경로를 통하여 유기물이나 미량금속과 같은 오염물질들이 지속적으로 연안으로 유입되고 있다.¹⁻³⁾ 이들 오염물질들은 조류나 해류에 의해 외해로 이동하기도 하지만, 입자물질에 잘 흡착·제거되는 특성을 가지고 있어 대부분은 연안에 침강하여 퇴적물에 농축된다.^{4,5)} 퇴적물로 이동한 오염물질들은 퇴적물내 용

존산소, 수소이온농도, 산화환원전위 등 물리화화적인 환경변화에 의해 다시 해수와 공극수 중으로 재용출되기 때문에 연안 환경내 잠재적인 오염원으로 인식되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 또한, 퇴적물로부터 용출된 해수 및 공극수중 미량금속은 수중 혹은 저서생물에 전이되어 먹이사슬을 통해 높은 영양단계의 생물에 확대·농축되면서 최종적으로는 수산생물을 섭취하는 인간의 건강을 위협하기도 한다.^{9,12)} 이와 같은 이유로 연안 퇴적물중 유기물 및 미량금속의 분포 및 오염현황을 조사하는 것은 해양환경 오염을 평가하고 해양생태계에 미치는 영향을 예측하는 유용한 방법으로 인식되고 있다.^{5,13)}

[†]To whom correspondence should be addressed.

울산항은 한반도 남동쪽에 태화강 하류에 위치하고 있는 우리나라의 대표적인 무역항이다. 과거 자연적인 해안으로 둘러싸인 반폐쇄적인 내만이었으나 1960년대 정부의 중화학공업 육성정책에 따라 울산이 중화학공업 도시로 지정되면서 울산만 주변에 석유화학, 비철금속, 조선, 자동차 등을 기반으로 하는 대규모 공업단지들이 연안을 따라 조성되었고^{10,14,15)}, 공업단지의 원료나 제품의 선·하적과 원유의 원활한 수송을 위하여 간척과 매립을 통해 만 전체가 자연적인 해안을 찾아볼 수 없는 항만으로 개발되었다.¹⁶⁾ 이러한 경제성장과 함께 울산시는 대규모 인구가 유입되면서 태화강을 중심으로 100만명 이상의 시민이 거주하는 대도시로 성장하였다.^{17,18)} 하지만, 도시와 산업단지내 하수도 보급률이 전국 평균보다도 낮아 급격한 산업발달과 함께 공업단지와 주거지역에서 발생한 다량의 배출가스 및 먼지, 산업폐수 및 생활하수 등이 정화되지 않은 채 대가나 하천을 통하여 바로 연안으로 유입되면서 울산항의 해양환경은 빠르게 악화되었고^{10,11)}, 울산내항에 위치한 조선소, 그리고 외항의 입·출항하는 대형 선박들로부터 배출되는 선박평형수(ballast water) 등 으로부터 오염물질들이 유입되고 있어 해양오염이 더욱 가중되고 있다.

이러한 울산항을 포함한 울산 연안의 유기물 및 미량금속의 오염에 대해서는 이미 1970년대 중반부터 제기되어져 왔으며¹⁹⁾, 한때 퇴적물내 미량금속은 국내 연안 중 오염도가 가장 높은 수준인 것으로 나타났다.²⁰⁾ 이에 울산항 주변 연안의 해양오염의 심각성을 인식하여 해양수산부에서는 2000년 2월 해양오염방지법을 근거로 울산항을 포함한 주변의 육상(면적 56.56 km²)과 해상(면적 144.295 km²)지역을 특별관리해역으로 지정하여 육상의 비점오염원을 차단하기 위한 관로정비 및 환경기초시설의 설치, 폐수처리장의 신설, 울산항 주변 양식장 정화사업 및 항내 퇴적물의 준설 등을 통해 지속적으로 오염물질을 관리하여 왔다.^{16, 18, 21)} 그러한 노력에도 불구하고 울산항은 여전히 주변의 공단과 도시지역에서 배출되는 유기물과 미량금속 등과 같은 오염물질이 해역으로 유입되어 오염될 가능성이 높고, 지금까지 울산항과 주변 해역에 대하여 유기물 및 미량금속의 분포와 오염현황에 대한 연구가 여러 연구자들에 의해 꾸준히 진행되어져 왔다.^{19,20,22-26)} 하지만, 대부분의 연구가 1990년대에 이루어져 최근의 울산항의 오염현황을 파악할 수 있는 자료는 전무한 실정이다.

따라서, 이 연구의 목적은 임해 중화학 공업단지 및 대도시에 인접하여 인위적인 오염의 영향을 받고 있는

울산항 주변 퇴적물중 유기물 및 미량금속 분포 현황을 살펴보고, 지화학적 평가기법을 이용한 오염도 평가를 통해 오염현황을 파악하여 연안 환경관리계획 수립을 위한 기초자료를 제공하는데 있다. 이를 위해 퇴적물내 퇴적환경 특성을 나타내는 입도(grain size)와 유기물 특성을 나타내는 강열감량(ignition loss, IL), 화학적산소요구량(chemical oxygen demand, COD), 산취발성황화물(acid volatile sulfide, AVS), 총유기탄소(total organic carbon, TOC), 총질소(total nitrogen, TN) 및 미량금속 중 철(Fe), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 크롬(Cr), 망간(Mn), 비소(As), 아연(Zn), 수은(Hg) 농도를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 분석

울산항 주변 퇴적물중 유기물과 미량금속의 분포특성 및 오염현황을 파악하기 위하여 2011년 4월 22~23일 국립수산과학원 조사선인 탐구 7호에 승선하여 울산본항(St. 1~5, St. 9~17)을 포함한 장생포항(St. 6~8), 방어진항(St. 22~23), 그리고 울산외항(St. 18~21)의 총 23개 정점에서 채니기(van Veen grab sampler)를 이용하여 퇴적물을 채취하였다(Fig. 1). 퇴적물 시료는 현장에서 1회용 스푼으로 0~2 cm 내의 표층 퇴적물만을

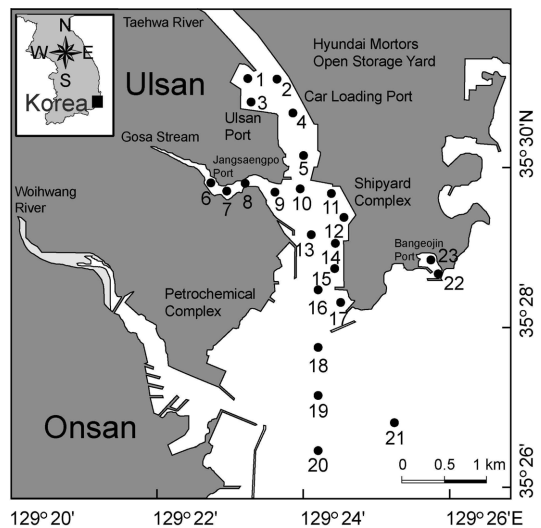


Fig. 1. A map showing the location of study area and the sampling sites for analyzing the organic matter and the trace metals in surface sediment around Ulsan Harbor in April 2011.

미리 산세척한 고밀도 폴리에틸렌병(high density polyethylene bottle)에 담은 다음, 즉시 냉동고에 저장한 후 실험실로 운반하여 입도는 Ingram²⁷⁾의 표준입도 분석법으로, 유기물(IL, COD, AVS, TOC, and TN) 및 미량 금속(Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Mn, Hg, and As)은 Hwang et al.²⁸⁾이 이용한 방법으로 분석하였다.

퇴적물의 입도는 과산화수소(H₂O₂)와 염산(HCl)으로 유기물과 탄산염(CaCO₃)을 제거한 습식 퇴적물을 40 (0.0625 mm) 표준체로 물체질(wet sieving)하여 조립질과 세립질 입자로 분리한 다음, 40보다 큰 입자는 진탕기를 이용한 건식체질법으로, 40보다 작은 입자는 입자의 침강속도를 고려한 피펫팅법으로 크기별 무게 백분율을 구하여 자갈, 모래, 실트, 점토의 함량을 알아내었다. 이후, 퇴적물의 평균입도(mean grain size, Mz)는 Folk and Ward²⁹⁾이 제시한 계산식에 의해 구하였으며, 퇴적물 유형(sedimentary type)은 Folk³⁰⁾의 방법에 따라 구분하였다. 유기물 특성을 나타내는 IL은 건식 퇴적물을 회화로에 넣고 550°C에서 4시간 동안 회화시킨 후 회화 전후의 무게차이를 이용한 무게법으로, COD는 디오황산나트륨(Na₂S₂O₃·H₂O) 적정을 통한 알칼리성 과망간산칼륨(KMnO₄)법으로, AVS는 황화수소 발생관을 이용한 검지관법으로 분석하였다. 또한, TOC와 TN은 탄산염을 제거한 건식 퇴적물을 주석박막으로 썬 후 CHN 원소분석기(Perkin Elmer, Model 2400)로 측정하였다. 미량금속의 경우, 수은(Hg)은 동결건조된 퇴적물을 전처리 없이 바로 자동수은분석기(Automatic Mercury Analyzer, Milestone, DMA-80)로 분석하였으며, 그 외 미량금속은 혼합산(HNO₃:HF:HClO₄=2:2:1)을 이용한 완전분해법으로 퇴적물을 녹인 다음 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin Elmer, ELAN DRC-e)로 측정하였다. 여기서, 미량금속의 경우 분석결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위해 인증표준물질(certified reference material)로서 Hg을 제외한 미량금속은 PACS-2를, Hg의 경우에는 MESS-3 (marine sediment, National Research Council Canada)를 시료와 같은 방법으로 3개씩 분석하였으며, 각 미량금속의 평균 회수율은 Table 1에 정리하였다. 한편, 이 연구에서 유기물 및 미량금속의 농도는 퇴적물의 건중량(dry weight)을 기준으로 하며, 이를 표와 그림 등을 포함한 본문에 제시된 농도단위에 별도로 표시하지 않았다.

2.2. 유기물 및 미량금속 오염 평가

일반적으로 오염이라 함은 환경내 매질의 구성성분 농

Table 1. Certified and analytical values and recovery of metallic elements for the reference material (PACS-2 and MESS-3*, marine sediment)

Trace metal	Certified value (mg/kg)	Analytical value (mg/kg)	Recovery (%)
Fe	40900±600	35698±2612	87±6
Mn	440±19	417±17	95±4
Zn	364±23	296±68	81±19
Cr	90.7±4.6	78±9	86±10
Pb	183±8	174±6	95±3
Cu	310±12	246±25	79±8
As	26.2±1.5	25±3	95±10
Cd	2.11±0.15	1.71±0.18	81±9
Hg*	0.091±0.009	0.097±0.002	106±2

도가 자연상태에서 존재하는 농도보다 높거나 주변 생물에 악영향을 줄 수 있는 상태를 말한다.³¹⁾ 지난 20년간 미국, 중국, 호주 등 각 나라마다 자기나라의 환경특성 및 생물영향을 고려한 수질 및 퇴적물에 대한 해양환경기준을 설정하였으며, 이중 해양 퇴적물 환경기준(sediment quality guideline; SQGs)은 해역내 미량금속 및 잔류성유기오염물질 등과 같은 유해물질에 의한 퇴적물 오염을 평가하는데 널리 이용되어져 왔다.^{32,33)} 이 연구에서도 퇴적물 환경기준을 적용하여 울산항 퇴적물 중 유기물 및 미량금속의 오염도를 평가하였다. 퇴적물 환경기준으로는 미량금속의 경우 2013년 해양수산부에서 제정한 해양환경기준 중 우리나라의 배정농도 및 생물영향을 고려하여 설정한 퇴적물 오염기준인 주의기준(threshold effects level, TEL)³⁴⁾을 적용하였다. 그러나, 이 기준에서 미량금속중 Cu와 Zn은 Li과 Cs을 이용한 입도보정한 결과값을 기준농도와 비교하기를 권고하고 있으나 본 연구의 경우 이 기준이 설정되기 이전에 이루어져 Li과 Cs 분석값이 없기 때문에 농도보정을 통한 오염평가 불가능하다. 따라서, 이 연구에서는 미국의 연안 퇴적물 오염평가에 적용되고 ERL(effect range low) 기준³⁵⁾을 함께 적용하여 오염을 평가하였다. 유기물의 경우에는 우리나라의 실정에 맞는 해양환경기준이 마련되어 있지 않아 이전에 국내 연구자들³⁶⁻³⁹⁾이 퇴적물 오염평가에 널리 이용한 COD와 AVS에 대하여 우리나라와 비슷한 연안 환경 특성을 가지고 있는 일본의 퇴적물 환경기준⁴⁰⁾을 적용하여 평가하였다.

또한, 미량금속의 경우 최근 국내외 연구자들^{3,28,41-46)}에 의해 퇴적물 오염을 평가하는데 널리 사용해 온 농축계수(enrichment factor, EF)와 농집지수(geoaccumulation index, I_{geo})와 같은 지화학적 평가방법을 적용

하여 인간활동에 의한 인위적인 오염도를 함께 평가하였다. EF의 경우, 지각물질중 높은 농도로 존재하거나 보존적 성질을 가진 Al, Fe, Li 등과 같은 표준화 원소를 이용하여 지각중의 각 원소 사이의 농도비와 연구해역에서의 미량금속의 농도비로부터 계산된 미량금속의 농축정도에 따라 오염을 평가하는 방법이다. 이 연구에서는 Fe을 표준화 원소로 이용하였으며 다음의 방정식 (1)로부터 EF를 계산하였다.

$$EF = \frac{(Me/Fe)_{Measured}}{(Me/Fe)_{Crust}}$$

여기서, $(Me/Fe)_{measured}$ 는 연구해역내 퇴적물중 Fe에 대한 각 미량금속의 농도비를, $(Me/Fe)_{crust}$ 는 지각물질중 Fe에 대한 각 미량금속의 농도비를 나타낸다. Müller⁴⁷⁾에 의해 처음 제시된 I_{geo} 는 퇴적물에 함유된 미량금속의 농도를 오염되지 않은 미량금속의 농도로서 정량화하여 평가하는 방법으로 다음의 방정식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$I_{geo} = \log \frac{C_n}{2B_n \times 1.5}$$

여기서, C_n 은 연구해역내 퇴적물중 각 미량금속의 농도, B_n 은 각 미량금속의 배경농도(background concentration)를 나타낸다. 한편, EF와 I_{geo} 계산에 있어서 미량금속의 지각물질중 평균농도와 배경농도로는 Taylor⁴⁸⁾와 Taylor and McLennan⁴⁹⁾이 보고한 전세계 연안 대륙붕해역 퇴적물중 미량금속의 평균농도(Table 2)를 사용하여 연구해역내 퇴적물의 오염도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물의 조성 및 분포

퇴적물의 입도는 육상의 기원 광물과 부유물질 유입량, 그리고 해류나 조류의 방향 및 속도, 파도의 세기 등 퇴적지 부근의 물리적 해양환경 특성에 따라 그 분포가 달라지며, 크기가 작을수록 표면적이 넓고 이온교환능력이 커져 물질을 쉽게 흡착할 수 있는 성질을 가지고 있어 유기물이나 미량금속의 농도분포를 조절하는 중요한 요인으로 알려져 있다.^{46,50,51)} 울산항 주변 표층 퇴적물의 입도분석결과를 기초로 각 정점별 자갈, 모래, 실트 및 점토의 함량을 Folk³⁰⁾의 삼각좌표에 도시하여 Fig. 2에 나타내었다. 퇴적물 중 자갈은 0.0~8.2%(평균

Table 2. The average of ignition loss (IL), chemical oxygen demand (COD), and acid volatile sulfide (AVS), total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), and trace metals (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Mn, As, and Hg) in surface sediments around Korea Peninsula

Study region	IL (%)	COD (mgO/g)	AVS (mgS/g)	TOC (%)	TN (%)	Metal (%)		Metals (mg/kg)							Reference	
						Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Mn	As	Hg		
Coastal zone of Korea	6.7	12.4	0.24	1.10	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Kang et al. ²²⁾
Kyeonggi Bay	-	-	-	0.30	-	2.4	25	-	92	-	70	532	-	-	-	Lee et al. ⁷²⁾
Shihwa Lake	-	-	-	-	-	3.4	207	66	309	0.5	101	399	12.3	0.12	-	Kim et al. ⁶⁶⁾
Gamak Bay	7.1	31.0	1.02	1.03	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Noh et al. ⁵⁶⁾
	-	-	-	-	-	3.8	28	28	114	0.1	78	717	9.8	0.02	-	Kim et al. ⁶⁵⁾
Gwangyang Bay	-	-	0.09	0.89	-	3.3	18	28	86	0.2	51	812	-	-	-	Hyun et al. ⁶⁰⁾
Masan Harbor	11.2	19.6	1.83	2.30	0.20	4.5	73	74	321	1.4	79	716	10.5	0.14	-	Hwang et al. ²⁸⁾
Pusan Harbor	12.1	17.5	1.18	2.49	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Park et al. ⁵⁷⁾
Youngil Bay	-	-	-	1.00	-	2.4	49	36	202	1.5	29	-	-	-	-	Lee et al. ⁴⁴⁾
Ulsan Bay (or Harbor)	-	-	-	-	-	-	60	63	46	2.2	237	570	-	-	-	Kang and Lee ²⁴⁾
	7.0	9.7	0.33	1.07	0.13	3.3	81	35	189	0.3	62	499	16.1	0.11	-	This study
Background value (continental shelf)						3.5	25	20	71	0.098	35	600	1.5	0.08	-	Taylor ⁴⁸⁾ Taylor and McLennan ⁴⁹⁾
Threshold effect level (TEL)							20.6	44	68.4	0.75	116		14.5	0.11	-	MOF ³⁴⁾
Effect range low (ERL)							34	46.7	150	1.2	81		8.2	0.15	-	Buchman ³⁵⁾

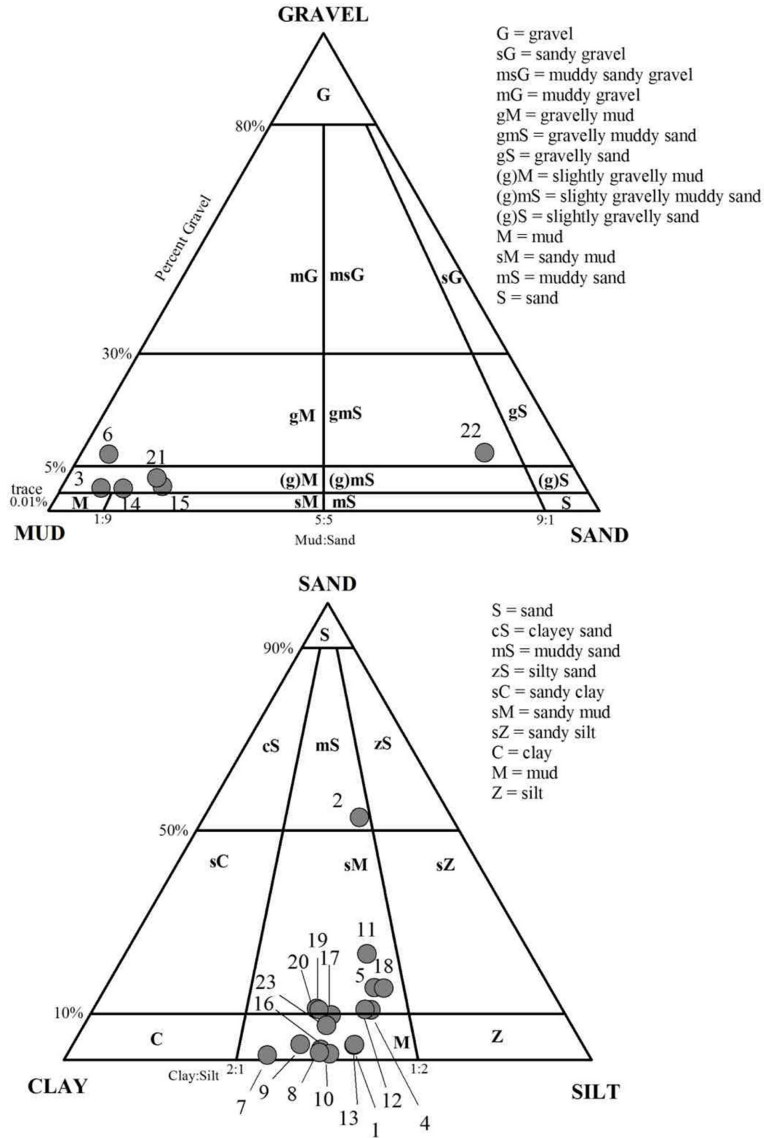


Fig. 2. The ternary diagrams showing the sediment composition and the major sedimentary types of surface sediment in each station around Ulsan Harbor in April 2011.

0.9±2.3%) 범위로 장생포항 가장 안쪽의 St. 6과 방어진항 입구의 St. 22에서 약 8%로 다른 정점들에 비해 상대적으로 높은 함량을 보였으나 그의 대부분의 정점들에서는 존재하지 않았다. 모래는 1.0~76.4%(평균 14.1±17.5%) 범위로 울산분항 가장 안쪽인 태화강 입구의 St. 2과 방어진항 입구의 St. 22에서 50% 이상이었고 그의 정점들에서는 15% 이하의 낮은 함량을 나타내었다. 실트와 점토는 각각 7.1~53.4%(평균 43.5±10.3%)와 8.2~61.0%(평균 41.6±17.7%) 범위로 모래 함량이

높았던 두 정점(St. 2와 St. 22)을 제외하면 모든 정점에서 실트+점토의 함량이 75% 이상을 보여 전반적으로 울산항 주변에는 세립질 퇴적물이 우세하게 분포하고 있는 것으로 나타났다. 이전에, Hanson et al.⁵²⁾은 대부분의 미량금속은 실트질 혹은 점토질과 같은 세립질의 입자에 결합되어 있다고 보고한 바 있으며, 퇴적물내 실트와 점토 함량이 증가할수록 미량금속과 유기물 농도는 높아지는 경향을 나타낸다.⁵³⁻⁵⁵⁾ 따라서, 울산항 주변의 경우 공단이나 대도시로부터 하천이나 대기 등을 통해

유입된 유기물과 미량금속이 세립질 퇴적물에 쉽게 흡착되어 오염될 가능성이 높은 퇴적환경을 가지고 있는 것으로 보인다.

울산항 주변 퇴적물은 Folk³⁰⁾의 퇴적물 분류기준에 따라 총 6개의 퇴적물 유형으로 구분되었다(Fig. 2). 모래의 함량이 높았던 울산분항 안쪽 태화강 입구의 St. 2과 방어진항 St. 22는 각각 니질사(muddy sand, mS)와 역니질사(gravelly muddy sand, gmS), 자갈의 함량이 높았던 장생포항 안쪽의 St. 6은 역질니(gravelly mud, gM), 울산항 안쪽의 St. 3, 입구쪽의 St. 14와 St. 15, 울산외항의 St. 21은 약역질니(slightly gravelly mud, (g)M), 그의 정점들은 사질니(sandy mud, sM) 혹은 니(mud, M) 퇴적물로 니질 퇴적물이 우세하였다. 퇴적물의 Mz는 1.9~8.70(평균 7.2±1.40)범위로 조립사(coarse sand)와 극세립실트(very fine silt) 사이였으나, 모래 함량이 높았던 태화강과 방어진항 입구의 St. 2과 St. 22를 제외하면 대부분의 정점들이 7.0~9.00 사이에 집중되어 있어 서로 비슷한 평균입도를 나타내고 있었다(Fig. 3).

3.2. 유기물 분포 및 오염현황

울산항 주변 퇴적물중 유기물 함량특성을 나타내는 IL, COD, AVS, TOC, TN항목에 대한 각 정점별 함량 및 농도를 Fig. 3에 나타내었다. IL과 COD는 각각 3.4~9.6%(평균 7.0±1.4%)와 3.7~13.7 mgO₂/g(평균 9.7±2.4 mgO₂/g) 범위로, IL은 울산항 가장 안쪽의 St. 1에서, COD는 방어진항 안쪽 St. 23에서 가장 높고, 모래 함량이 높았던 방어진항 입구의 St. 22에서 가장 낮았다. 두 성분 모두 Mz와 좋은 양의 상관성을 보였으며($r=0.63\sim0.65$, $P<0.01$, Table 3), 이는 연구해역내 퇴적물중 유기물 함량이 입도와 밀접한 관련이 있음을 의미한다. 특이하게 반폐쇄적인 내만의 특성을 지닌 울산분항이나 장생포항내 정점들보다 외해의 영향을 많이 받는 울산외항의 St. 18~20에서 약 8.0%와 10.0 mgO₂/g의 높은 농도를 나타내었다. AVS는 0.02~1.28 mgS/g(평균 0.33±0.33 mgS/g) 범위로, 울산항 가장 안쪽의 St. 1에서 가장 높고, 모래함량이 높았던 방어진항 입구의 St. 22에서 가장 낮았다. 그러나, IL과 COD와 달리 Mz와 뚜렷한 상관성을 보이지 않았으며($r=0.19$, Table 3), 특히 울산분항의 가장 안쪽 정점들(St. 1~5)과 장생포항내 정점들(St. 6~7)의 경우 다른 정점들에 비해 약 3~10배 정도 높은 농도를 보였다. 이는 이들 해역이 반폐쇄적인 내만의 가장 안쪽에 위치하여 외해수와의 교

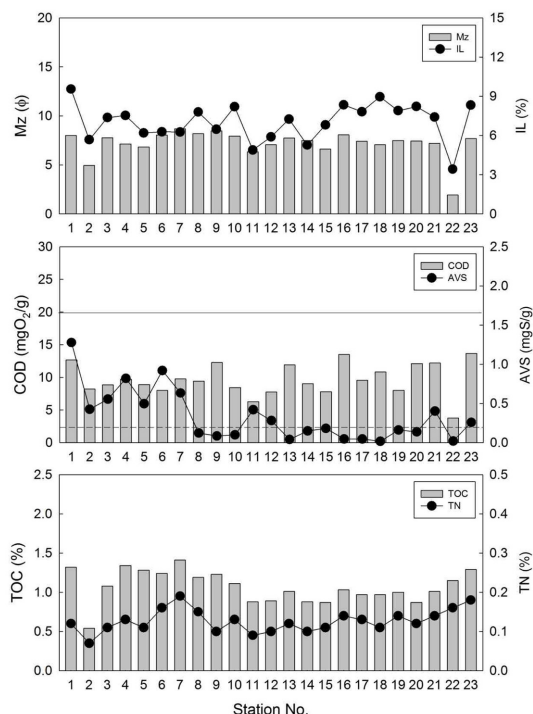


Fig. 3. The mean grain size (Mz) and the concentrations of ignition loss (IL), chemical oxygen demand (COD), acid volatile sulfide (AVS), total organic carbon (TOC), and total nitrogen (TN) in surface sediment with each station around Ulsan Harbor. The solid and dotted lines represent the guideline values of COD and AVS applied in Japan for evaluating the pollution of organic matter in sediment, respectively.

환이 활발하지 않고 COD농도가 울산항 입구와 울산외항에 비해 낮다는 사실에 비추어 볼 때, 낮은 해수교환율에 따른 저층으로의 산소공급이 되지 않은 상태에서 퇴적물내 유기물이 분해되어 환원환경이 조성되면서 황산염 환원세균에 의해 많은 황화물이 생성되었기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 퇴적물내 황산염 환원세균은 COD로 표현되는 생분해성 유기물을 에너지원으로 하여 황화물을 생성하는 것으로 알려져 있다.³⁶⁾ TOC와 TN함량은 각각 0.54~1.41%(평균 1.07±0.20%)와 0.07~0.19%(평균 0.13±0.03%) 범위였으며, 장생포항내 St. 7에서 가장 높고 울산분항의 가장 안쪽인 태화강 입구의 St. 2에서 가장 낮았다. 비록 전체적으로 Mz와 뚜렷한 상관성을 보이지 않지만($r=0.15\sim0.34$, Table 3), 모래함량이 높았던 방어진항 입구의 St. 22를 제외하면 Mz와 좋은 양의 상관성을 나타내어($r=0.66\sim0.73$, $P<$

Table 3. Pearson's correlation coefficients between mean grain size (Mz), organic parameters (ignition loss (IL), chemical oxygen demand (COD), acid volatile sulfide (AVS), total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN)) and trace metals (Fe, Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, As, Zn, and Hg) in sediment around Ulsan Harbor (significance level: * for 0.05, ** for 0.01)

	Mz	IL	COD	AVS	TOC	TN	Fe	Cu	Cd	Pb	Cr	Mn	As	Zn	Hg
Mz	1														
IL	0.632**	1													
COD	0.648**	0.729**	1												
AVS	0.186	0.107	0.047	1											
TOC	0.337	0.202	0.222	0.425*	1										
TN	0.154	0.151	0.138	0.078	0.673**	1									
Fe	0.697**	0.602**	0.586**	-0.112	-0.045	0.112	1								
Cu	0.133	-0.237	-0.194	0.398	0.293	0.135	-0.087	1							
Cd	0.331	0.174	0.121	0.781**	0.551**	0.424*	-0.032	0.444*	1						
Pb	0.374	0.195	0.208	0.334	0.405	0.408	0.330	0.776**	0.449*	1					
Cr	0.794**	0.658**	0.632**	0.070	0.231	0.380	0.916**	-0.015	0.285	0.381	1				
Mn	0.296	0.499*	0.389	-0.521*	-0.453*	-0.205	0.644**	-0.382	-0.516*	-0.059	0.426*	1			
As	0.202	-0.202	-0.175	0.430*	0.238	-0.175	-0.093	0.873**	0.319	0.626**	-0.096	-0.321	1		
Zn	0.540**	0.159	0.157	0.543**	0.487*	0.359	0.226	0.826**	0.727**	0.851**	0.397	-0.263	0.710**	1	
Hg	0.384	0.324	0.285	0.640**	0.554**	0.387	-0.049	0.564**	0.857**	0.621**	0.231	-0.376	0.468*	0.784**	1

0.01), 퇴적물중 유기물 함량이 입도에 크게 의존하고 있는 것으로 나타났다. 하지만, IL과 COD의 분포와 달리 장생포항과 방어진항내 정점들이 울산본항이나 외항의 정점들보다 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 한편, 울산항 주변 퇴적물중 IL, COD, AVS, TOC, TN 농도는 이전에 Kang et al.²²⁾이 우리나라 연안 퇴적물에서 측정된 농도보다 IL과 AVS는 약간 높았으나, 그의 성분들은 비슷하거나 낮았다. 또한, 이전에 반폐쇄적인 내만의 양식장이 산재해 있는 가막만⁵⁰⁾이나 이 연구와 비슷한 환경을 가진 임해공업단지와 대도시에 인접하여 인간활동의 영향을 많이 받고 있는 마산항²⁸⁾이나 부산항⁵⁷⁾에서 보고된 농도보다 모든 성분들이 상당히 낮은 수준을 나타내었다(Table 2).

연안역에서 유기물은 육상의 도시하수나 산업폐수, 어류, 패류 및 해조류 양식장으로부터 분변이나 먹이 등 양식 부산물, 해역내 플랑크톤의 대량번식 후 발생하는 사체 등 다양한 공급원을 통해 유입되어 퇴적물에 축적된다.^{58,59)} 이러한 퇴적물내 유기물의 기원을 밝히는 지표로서 TOC에 대한 TN비(C/N ratio)가 널리 이용되고 있으며^{56,60)}, 일반적으로 퇴적물의 C/N ratio를 보았을 때 10 이상인 경우에는 인근 육상으로부터 도시하수나 산업폐수를 통해 유입된 육상기원(terrirogenous) 유기물, C/N ratio가 5~10 사이인 경우에는 해역자체내 생물에 의해 생성된 해양기원(oceanic) 유기물로 구분하고 있다.^{28,61)} 이 연구에서도 울산항 주변 퇴적물내 유기물의

기원을 알아보기 위하여 TOC에 대한 TN비(C/N ratio)를 Fig. 4에 나타내었다. 연구해역내 퇴적물중 C/N ratio는 7.1~12.3 (평균 8.6) 사이로 육상기원 유기물과 해양기원 유기물이 혼재되어 분포하는 것으로 나타났다. 하지만, 울산본항 안쪽의 정점들(St. 1~4)에서만 약 10 이상을 나타내어 인근 대도시 및 공단지역으로부터 태화강을 통해 유입된 유기물의 영향을 받고 있는 것으로 나타났으며, 그외 대부분의 해역에서는 C/N ratio가 7~9 사이를 보여 해역 자체에서 생성된 생물기원 유기

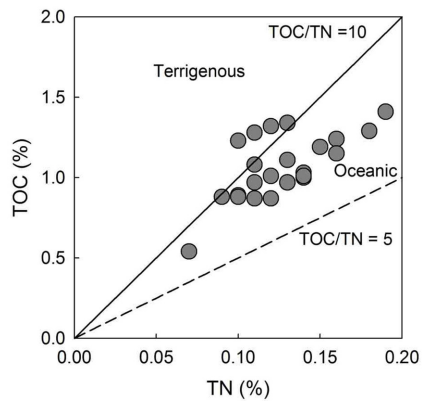


Fig. 4. Plot of total nitrogen (TN) versus total organic carbon (TOC) in surface sediment around Ulsan Harbor. The solid and dotted lines represent the boundary of terrigenous and oceanic origins for organic matter in sediment, respectively.

물이 우세하게 분포하고 있는 것으로 나타났다.

울산항 주변 퇴적물의 유기물에 의한 오염현황을 살펴보기 위하여 앞서 설명한대로 COD와 AVS를 이용하여 오염도를 평가하였다(Fig. 3). 일본에서는 수산생물의 보호를 위하여 저서생물의 정상적인 활동을 제한하거나 저질 부영양화를 판단하는 퇴적물내 환경기준농도로서 COD는 20 mgO₂/g, AVS는 0.2 mgS/g로 설정해놓고 있다.⁴⁰⁾ 이 기준농도를 연구해역의 퇴적물중 COD와 AVS 농도와 비교해보면, COD는 모든 정점에서 14 mgO₂/g 미만으로 기준농도를 초과하지 않았으나, AVS는 전체 정점의 약 50%인 11개 정점(울산분항의 가장 안쪽 St. 1~5와 가운데 St. 11~12, 장생포항내 St. 6~7, 울산외항의 St. 21, 방어진항내 St. 23)에서 일본의 환경기준농도를 초과하였고, 특히 울산분항 안쪽과 장생포항내 거의 모든 정점들에서 기준 농도를 2배 이상 초과하였다. 따라서, 울산항 주변 퇴적물의 경우 비록 유기물에 대해 아직 심각한 오염상태는 아니지만, 울산분항과 장생포항의 안쪽해역의 경우 태화강과 고사천을 통해 유입되는 육상기원 유기물의 영향을 지속적으로 받고 있어 퇴적물내 유기물 오염 가능성이 매우 높다. 특히, 퇴적물중 높은 황화물 농도는 퇴적물내 저산소상태를 의미하기 때문에 저서생태계 및 저층 수질에 악 영향을 줄 수 있어⁶⁰⁾ 추후 울산항 표층 퇴적물내 유기물에 대한 지속적인 모니터링과 함께 오염에 대한 관리계획의 수립이 요

구된다.

3.3. 미량금속 분포 및 오염현황

우리나라의 임해공업단지 주변의 연안은 육상으로부터 생활하수 및 산업폐수 등이 바다로 흘러 들어와 이들과 함께 유입된 유기물 및 미량금속과 같은 오염물질들이 연안 퇴적물에 침적되면서 다른 일반적인 연안역에 비해 퇴적물 오염이 심각한 것으로 알려져 있다.^{22,28)} 연구해역인 울산항 또한 북쪽으로는 울산시의 도심을 가로질러 태화강이 유입되고, 서쪽으로는 기계공업단지 및 석유화학단지를 거쳐 고사천이 유입되고 있으며, 이외에도 실제 파악되지 않는 많은 배수관로과 소규모 하천들이 울산항내로 직접 유입되고 있다. 최근 Kwon et al.¹⁸⁾이 태화강 수계를 따라 미량금속 농도를 조사한 결과 상류에서 하류로 갈수록 높은 농도를 보이고, 특히 공단과 인접한 하천수에서 미량금속 농도가 높다고 보고하였다. 또한, 울산항 주변에는 해안가를 따라 항만시설 및 조선소가 위치하고 있고 동쪽과 북쪽으로는 중공업단지, 서쪽으로는 석유화학단지, 남쪽으로는 비철금속단지 등 곳곳에 미량금속 배출원이 존재하고 있다. 그러므로, 이들 도시지역과 산업단지에서 기원한 미량금속이 대기와 하천을 통해 울산항내로 유입되어 퇴적물중 미량금속의 농도에 큰 영향을 줄 가능성이 높다.

울산항 주변 퇴적물중 각 정점별 미량금속 농도를

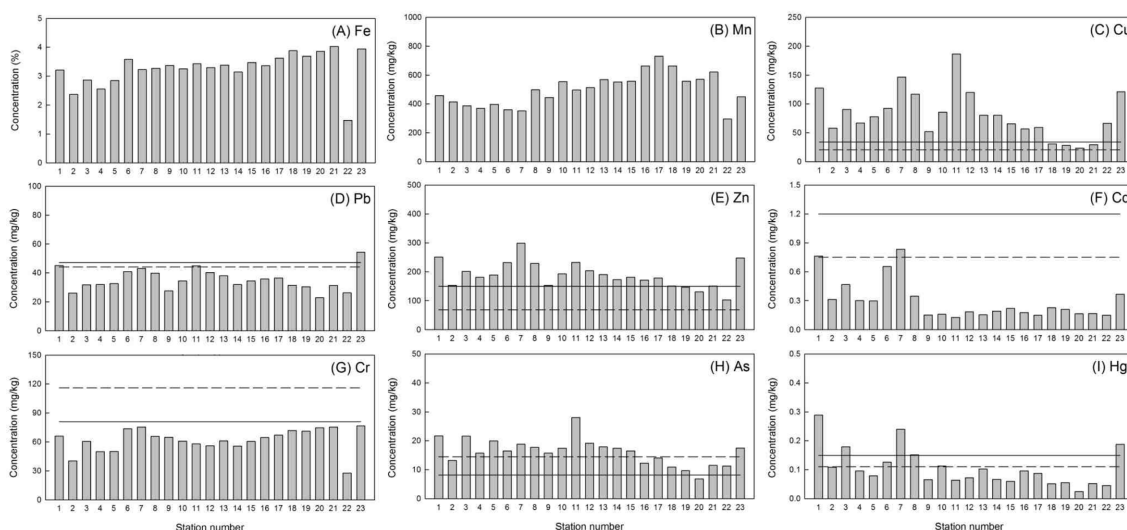


Fig. 5. The concentrations of trace metals (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As, and Hg) with each station in the surface sediments around Ulsan Harbor. The solid and dotted lines represent the values of effect range low (ERL) in the United States and threshold effects level (TEL) in Korea for evaluating the trace metal pollution in sediment, respectively.

Fig. 5에 나타내었다. Fe, Mn, Cr은 각각 1.46~4.03% (평균 $3.27 \pm 0.57\%$), 296~731 mg/kg(평균 499 ± 113 mg/kg), 27.6~76.6 mg/kg(평균 62.0 ± 12.0 mg/kg)범위였다. Fe은 울산외항의 St. 21, Mn은 울산항 입구의 St. 17, Cr은 방어진항 안쪽의 St. 23에서 가장 높고, 반면 모래 함량이 높았던 방어진항 입구의 St. 22에서 가장 낮았다. 전반적으로 IL과 유사하게 반폐쇄적인 내만의 특성을 지닌 울산분항이나 장생포항내 정점들보다 외해의 영향을 많이 받는 울산외항의 정점들에서 높은 농도를 나타내었다. 또한, Fe과 Cr은 평균입도 및 IL과 좋은 양의 상관성을 보였는데($r=0.60\sim 0.80$, $P<0.01$, Table 3), 이는 이들 두 성분이 퇴적물의 입도와 유기물의 영향을 크게 받고 있음을 의미한다. 일반적으로, Cr은 Fe와 유사한 거동을 보이는 원소로 비슷한 지구화학적 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.^{28,62)}

Cu, Cd, Pb, Zn, Hg은 각각 23~187 mg/kg(평균 81 ± 41 mg/kg), 0.128~0.835 mg/kg(평균 0.295 ± 0.201 mg/kg), 22.8~54.4 mg/kg(평균 35.3 ± 7.3 mg/kg), 102~300 mg/kg(평균 189 ± 45 mg/kg), 0.025~0.289 mg/kg(평균 0.105 ± 0.065 mg/kg) 범위였다. Cu는 울산분항 가운데 St. 11, Pb는 방어진항 안쪽 St. 23, Hg은 울산분항 가장 안쪽인 St. 1에서 가장 높고, 반면, 울산외항 가장 바깥쪽인 St. 20에서 가장 낮았다. Cd과 Zn은 장생포항내 St. 7에서 가장 높았으며, Cd은 울산분항 가운데 St. 11에서, Zn은 방어진항 입구의 St. 22에서 가장 낮았다. 전반적으로 이들 성분들은 장생포항내 정점들에서 울산분항이나 방어진항에 비해 높았으며, 특히 울산외항에 비해 약 2배 이상 높은 농도를 나타내었다. As는 6.8~28.1 mg/kg(평균 16.2 ± 4.6 mg/kg) 범위로 Cu와 마찬가지로 울산분항 가운데 St. 11에서 가장 높고, 울산외항 가장 바깥쪽인 St. 20에서 가장 낮았다. 하지만, 다른 금속원소들과 달리 전반적으로 울산분항에서 방어진항이나 울산외항에 비해 높은 농도를 보였다.

한편, Cu, Cd, Pb, Zn, Hg, As는 Fe, Cr과 달리 평균입도 및 IL과 뚜렷한 상관성을 보이지 않았다(Table 3). 일반적으로 연안 퇴적물중 미량금속의 농도는 주로 퇴적물의 입도나 유기물 함량에 의해 조절되기도 하지만, 이외에도 생물교란(Bioturbation), 퇴적물내 산화환원 환경에 따른 속성작용(diagenesis), 석영희석효과(quartz dilution effect), 탄산칼슘이나 굵은 모래, 그리고 정장석 함량, 인위적인 요인 등 여러가지 요인이 복합적으로 작용하여 그 농도가 달라지는 것으로 알려져 있다.^{55,63-65)} 따라서, Fe, Cr을 제외한 미량금속 원소들은 퇴적물의

입도와 유기물 함량 외에 다른 이차적인 요인에 의해 농도분포가 달라지는 것으로 생각된다. 특히 연구해역의 경우 퇴적물이 모래 함량이 낮은 세립질 퇴적물로 이루어져 있고 우리나라의 다른 비슷한 환경을 가진 연안 퇴적물에 비해 유기물 함량이 낮으며 퇴적물 중의 Fe과 이들 금속원소 사이에 뚜렷한 상관성을 보이지 않는 사실을 고려할 때, 석영희석효과 혹은 탄산칼슘이나 굵은 모래, 정장석 함량 등의 영향보다는 주로 울산항 주변 연안에 산재해 있는 공단과 조선소, 그리고 대화강 하류에 위치하는 도심의 주거지역으로부터 대기나 하천을 통한 미량금속의 유입 혹은 항내 선박의 항로유지 및 접안 혹은 오염퇴적물의 제거를 위한 퇴적물 준설 등 인위적인 요인에 의해 퇴적물내 미량금속의 농도분포가 달라질 가능성이 더 높은 것으로 생각된다.

연구해역내 퇴적물중 미량금속 평균농도가 다른 해역에 비해 어느 정도 수준인지 알아보기 위하여 지금까지 우리나라 연안의 이 연구의 해역과 비슷한 환경을 가진 임해공업단지 및 대도시 주변에 위치한 반폐쇄적인 내만과 항만에서 측정된 퇴적물중 미량금속 평균농도와 비교해 보았다(Table 2). 울산항 주변 퇴적물은 이전에 Kang and Lee²⁴⁾가 1990년대 초반에 같은 해역에서 조사한 미량금속 농도보다 Cu와 Zn은 높고 다른 금속원소들은 상당히 낮은 수준이었다. 또한, Kim et al.⁶⁶⁾이 시화사에서 분석한 미량금속 농도와는 Mn와 As는 높고 그외 금속원소들은 낮았으며, Hwang et al.²⁸⁾이 마산항에서 측정된 미량금속 농도와는 Cu와 As는 높은 반면 그외 금속원소들은 낮은 수준이었다. 하지만, Lee et al.⁴⁴⁾이 영일만에서 측정된 미량금속 농도와는 Zn과 Cd을 제외한 모든 미량금속들이 비슷하거나 높았고, Hyun et al.⁶⁰⁾이 광양만에서 분석한 미량금속 농도와는 Mn을 제외한 모든 미량금속들이 높은 수준이었다.

울산항 주변 퇴적물중 미량금속에 의한 오염현황을 살펴보기 위하여 앞서 설명한대로 퇴적물 오염기준 및 EF와 I_{geo} 를 이용하여 오염도를 평가하였다. 먼저, 오염기준(SQGs)을 이용한 퇴적물 오염평가는 최근 우리나라의 해양수산부(고시 제2013-186호)에서 설정한 해양환경기준중 Li을 이용하여 입도보정이 필요한 Cu와 Zn을 제외한 직접적인 농도비교가 가능한 5개 미량금속(Pb, Cd, Cr, As, Hg)에 대해서 퇴적물 오염기준인 주의기준(threshold effects level, TEL) 값(Table 2)과 비교하여 알아보았다. 그 결과, Cr은 모든 정점에서 TEL을 초과하지 않았으며, Pb은 전체 23개 정점중 3개 정점(울산분항 St. 1과 St. 11 그리고 방어진항내 St. 23), Cd은

전체 23개 정점중 2개 정점(울산본항 St. 1과 장생포항내 St. 7), Hg은 전체 23개 정점중 7개 정점(울산본항 St. 1, St. 3, St. 10 그리고 장생포항내 St. 6~8, 방어진항내 St. 23)에서 TEL을 초과하였으나 그외 정점들은 TEL보다 낮은 농도였다. 하지만, As의 경우에는 23개 정점중 약 35%인 8개 정점(울산본항 St. 2, St. 16, St. 17과 방어진항내 St. 22 그리고 울산외항의 St. 18~21)을 제외한 모든 정점에서 TEL을 초과하여 다른 금속원소들에 비해 상대적으로 오염된 것으로 나타났다.

이러한 결과는 미국 연안을 비롯한 전세계의 퇴적물 오염평가에 널리 이용되고 있는 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)에서 권고하는 퇴적물 오염기준중 하위기준인 ERL (effect range low) 값(Table 2)과의 비교에서도 유사한 결과를 보였다. Cr과 Cd은 모든 정점에서 ERL을 초과하지 않았으며, Cu는 전체 23개 정점중 4개 정점(울산외항의 St. 18~21), Pb은 전체 23개 정점중 1개 정점(방어진항내 안쪽 St. 23), Hg은 전체 23개 정점중 5개 정점(울산본항 가장 안쪽인 St. 1과 St. 3, 장생포항내 St. 7~8, 방어진항내 안쪽 St. 23)에서 ERL을 초과하였으나 그 외 정점들은 ERL보다 낮은 농도였다. 하지만, Zn은 23개 정점중 3개 정점(울산외항의 St. 19, 20, 방어진항 입구의 St. 22), As는 23개 정점중 1개 정점(울산외항의 St. 20)을 제외한 모든 정점에서 ERL을 초과하여 다른 금속원소들에 비해 상대적으로 오염된 것으로 나타났다.

지각중의 오염되지 않은 미량금속 농도를 이용하는 EF와 Igeo는 연구해역내 인위적인 오염상태를 평가하는 대표적인 방법으로 이 연구에서도 이 두 항목을 통해 울산만 퇴적물중의 미량금속에 대한 인위적인 오염도를 평가하였다. EF의 경우 과거 1.5 값을 기준으로 이보다 낮으면 오염되지 않은 자연적인 상태를, 이보다

큰 경우에는 외부의 인위적인 요인에 의한 오염으로 평가해 왔으나^{3,67}, 최근, Birth⁶⁸는 이들 EF 값을 7단계로 세분화하여 퇴적물 오염을 좀더 자세히 평가하였다. 따라서, 이 연구에서는 세분화된 평가기준과 적용하여 오염도를 알아보았으며, 이들 세분화된 평가기준과 함께 방정식 (1)로부터 계산된 연구해역내 퇴적물에 대한 EF 계산 결과를 Table 4에 나타내었다. Mn은 EF 값이 0.59~1.18 (평균 0.90)범위로 울산본항(St.2, 14, 16, 17)과 방어진항 입구(St. 22)의 일부 정점들에서 1보다 큰 EF 값을 나타내었으나 대부분의 정점들은 EF 값이 1보다 낮았다. 해역별로는 울산본항(0.94), 장생포항(0.70), 방어진항(0.92), 울산외항(0.91) 모두 EF 값이 1보다 낮아 전반적으로 모든 해역이 오염되지 않은 상태(no enrichment)인 것으로 나타났다. Hg은 EF 값이 0.28~3.94 (평균 1.45)범위로 울산본항의 가장 안쪽 정점인 St. 1과 장생포항내 St. 7에서 3 이상의 EF 값을 나타내었으나 대부분의 정점들은 1~3 혹은 1보다 낮은 EF 값을 보였다. 해역별로는 울산외항(0.91)을 제외한 울산본항(1.50), 장생포항(2.28), 방어진항(1.72)의 경우 평균 EF 값이 1~3을 보여 전반적으로 약간 오염된 상태(minor enrichment)인 것으로 나타났다. Pb은 EF 값이 1.04~3.13 (평균 1.94)범위로 거의 모든 정점들이 1~3 사이의 낮은 EF 값을 보였다. 해역별로는 울산본항(1.95), 장생포항(2.15), 방어진항(2.77), 울산외항(1.32) 모두 평균 EF값이 1~3 사이를 보여 전반적으로 약간 오염된 상태인 것으로 나타났다. Cr 또한 Pb과 마찬가지로 EF 값이 1.69~2.34(평균 1.90)범위로 거의 모든 정점들이 1~3 사이였고, 해역별로는 울산본항(1.85), 장생포항(2.13), 방어진항(1.91), 울산외항(1.90) 모두 평균 EF값이 1~3 사이를 보여 전반적으로 약간 오염된 상태인 것으로 나타났다.

Table 4. Classification of enrichment factor (Birth, 2003) and the number of EF for the ratios of trace metals relative to Fe in surface sediments around Ulsan Harbor and in earth crust reported by Taylor (1964) and Taylor and McLennan (1995)

EF range	Designation of sediment quality	Number of EF							
		Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	As	Hg
> 50	Extremely severe enrichment	0	0	0	0	0	0	0	0
25-50	Very severe enrichment	0	0	0	0	0	0	0	0
10-25	Severe enrichment	0	0	0	0	0	0	17	0
5-10	Moderately severe enrichment	0	6	0	0	4	0	5	0
3-5	Moderate enrichment	0	9	1	12	6	0	1	2
1-3	Minor enrichment	5	7	22	11	13	23	0	12
< 1	No enrichment	18	1	0	0	0	0	0	9
	Average of EF	0.90	3.62	1.94	2.91	3.34	1.90	12.0	1.45

하지만, Cu, Cd, Zn은 EF 값이 각각 0.86~7.62(평균 3.62), 1.34~9.23(평균 3.34), 1.67~4.57(평균 2.91) 범위로 울산외항과 울산본항 입구쪽의 일부 정점들(St. 15~21)에서 3 미만의 다소 낮은 EF값을 보일 뿐 대부분의 정점들은 3~10사이의 EF값을 보였다. 해역별로 Cu의 경우 방어진항(5.32), 장생포항(4.99), 울산본항(3.84), 울산외항(1.01), Cd의 경우 장생포항(6.51), 방어진항(3.48), 울산본항(3.09), 울산외항(1.79), Zn의 경우 장생포항(3.74), 방어진항(3.27), 울산본항(2.99), 울산외항(1.85) 순으로 높은 평균 EF값을 보이며 울산외항을 제외한 모든 해역에서 평균 EF 값이 약 3~7 사이로 전반적으로 적당한 오염 상태(moderate enrichment)에 해당하였다. 특히, As는 EF 값이 4.14~19.10(평균 12.00) 범위로 울산외항과 울산본항 입구쪽의 일부 정점들(St. 16~21)을 제외한 모든 정점에서 10 보다 큰 EF 값을 나타내었다. 해역별로도 방어진항(14.11), 울산본항(13.37), 장생포항(12.35), 울산외항(5.88) 순으로 높은 평균 EF 값을 보이며 모든 해역에서 평균 EF값이 약 6~15 사이를 나타내어 전반적으로 심각한 오염상태(severe enrichment)를 나타내었다.

I_{geo} 또한, EF와 마찬가지로 총 7단계의 세분화된 오염기준으로 이루어져 있으며, 그 세분화된 기준과 함께 방정식 (2)로부터 계산된 연구해역내 퇴적물의 I_{geo} 계산 결과를 Table 5에 나타내었다. EF결과와 유사하게, Fe와 Mn은 각각 -1.84~-0.38 (평균 -0.71)과 -1.61~-0.30 (평균 -0.89) 범위로 모든 정점에서, Hg은 -2.29~-1.27 (평균 -0.43)으로 울산본항(St. 1, St. 3)과 장생포항(St. 6~8), 그리고 방어진항(St. 23)의 일부 정점들을 제외한 모든 정점에서 음의 값을 나타내었다. 해역별로도 울산본항, 장생포항, 방어진항, 울산외항 모두 음의 값을 나타내었는데, 이는 I_{geo} class 0에 해당하므로 이들 미량금속은 연구해역내에서 오염되지 않은 수준(practically unpolluted)인 것으로 나타났다. Pb은 -0.40

~0.86 (평균 0.21) 범위로 울산본항(St. 2, St. 9)과 울산외항(St. 20) 그리고 방어진항(St. 22)에서, 그리고 Cr은 -0.93~0.55 (평균 0.21) 범위로 울산본항(St. 2, St. 4~5)과 방어진항(St. 22)의 일부 정점들에서 음의 값을 나타내고 그외 모든 정점들은 0~1 사이의 값을 보였다. 해역별로는 Pb의 경우 울산외항(-0.06)을 제외한 울산본항(0.21), 장생포항(0.46), 방어진항(0.33), Cr의 경우 방어진항(-0.19)을 제외한 울산본항(0.14), 장생포항(0.44), 울산외항(0.48)의 경우 평균 I_{geo} 값이 0~1 사이로 I_{geo} class 1에 해당하였고 전반적으로 오염되지 않은 수준과 약간 오염된 수준(moderately polluted)의 중간단계인 것으로 나타났다.

Cu, Zn, Cd은 각각 -0.67~2.32 (평균 0.92), -0.06~-1.50 (평균 0.79), -0.20~2.51 (평균 0.77) 범위로 Cu는 울산외항(St. 18~21), Zn은 방어진항(St. 22), Cd은 울산본항(St. 11)의 일부 정점에서 음의 값을 나타내고 그외 대부분의 정점들은 0~2 사이의 값을 보였다. 해역별로는 Cu의 경우 장생포항(1.64), 방어진항(1.26), 울산본항(1.11), 울산외항(-0.43), Zn의 경우 장생포항(1.24), 울산본항(0.82), 방어진항(0.58), 울산외항(0.44), Cd의 경우 장생포항(1.96), 방어진항(0.67), 울산본항(0.63), 울산외항(0.38) 순으로 장생포항이 다른 해역에 높은 평균 I_{geo} 값을 나타내었다. 그러나, 장생포항을 제외한 대부분의 해역에서 0~1 사이를 보여 전반적으로 I_{geo} class 1에 해당하였고 오염되지 않은 수준과 약간 오염된 수준(moderately polluted)의 중간단계인 것으로 나타났다. 반면, As는 1.60~3.65 (평균 2.78)의 범위로 울산본항(St. 1, 3, 5, 11, 12)과 장생포항(St. 7)의 일부 정점에서 3 이상을 보일 뿐 대부분의 정점들은 2~3사이의 값을 보였다. 해역별로도 장생포항(2.97), 울산본항(2.96), 방어진항(2.64), 울산외항(2.09) 순으로 높은 I_{geo} 값을 보이며 모든 해역에서 2 이상의 평균 I_{geo} 값을 나타내어 전반적으로 I_{geo} class 3에 해당하였고 약간 오

Table 5. Classification of geoaccumulation index and the number of I_{geo} for the metal concentrations in surface sediments around Ulsan Harbor

Igeo Range	Igeo class	Designation of sediment quality	Number of Igeo								
			Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	As	Hg
> 5	6	Very strongly polluted	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4-5	5	Strongly/very strongly polluted	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3-4	4	Strongly polluted	0	0	0	0	0	0	0	6	0
2-3	3	Moderately/strongly polluted	0	0	1	0	0	3	0	16	0
1-2	2	Moderately polluted	0	0	11	0	6	6	0	1	1
0-1	1	Practically unpolluted/moderately polluted	0	0	7	19	16	13	19	0	5
< 0	0	Practically unpolluted	23	23	4	4	1	1	4	0	17

염된 수준과 심한 오염수준(strongly polluted)의 중간 단계인 것으로 나타났다.

이상의 3가지 평가방법으로 살펴본 울산항 주변 퇴적물 중 미량금속 오염현황을 종합해보면, 울산항 주변 퇴적물은 Fe, Mn, Cr에 대하여는 오염되지 않은 상태인 것으로 나타났으며, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg에 있어서도 약간 오염된 상태를 보였으나 울산본항의 가장 안쪽과 장생포항의 일부 해역을 제외하면 저서생물에 큰 영향을 줄 만큼 우려할 수준은 아닌 것으로 보인다. 하지만, As의 경우에는 다른 금속에 비해 거의 모든 해역에서 심한 오염 상태를 나타내었다. 일반적으로 As는 지각물질중에 풍부한 원소중에 하나로 높은 As함량을 가진 암석의 풍화 혹은 화산활동 등에 의한 자연적인 요인과 화석연료의 연소, 살충제나 제초제 등의 사용에 따른 인간 활동에 의한 인위적인 요인에 의해 공급되어 연안 퇴적물에서 높은 농도를 보이며^{46,69)}, 최근 Ra et al.⁵⁾과 Lim et al.⁷⁰⁾은 우리나라 연안의 해양 퇴적물중의 높은 As 농도는 우리나라 지질자체의 높은 As 농도에 의한 자연적인 요인 때문이라고 보고한 바 있다. 하지만, 연구해역은 임해공업단지과 대도시가 인접해 있어 인간 활동에 의한 인위적인 요인에 의해 오염될 가능성 또한 배제할 수 없다. 최근, Ko⁷¹⁾가 울산지역 주변 토양중의 중금속 농도를 조사한 결과 장생포항 남쪽의 석유화학공단지역과 서쪽의 기계공단지역내 토양에서 As 농도가 높고, 특히 연구해역 남쪽의 온산항 주변의 비철금속공업단지내의 토양은 As에 대하여 상당히 오염되어 있다고 보고하였다. 따라서, 이러한 공단지역에서 발생한 높은 As를 함유한 미세먼지나 As에 오염된 토양은 강우나 바람에 의해 연구해역에 유입되어 퇴적물의 오염을 유발할 수 있다. 또한, As와 그 화합물들은 수용성이기 때문에 태화강 상류에는 넓게 분포하는 농업지역에서 농사를 지으며 사용하는 살충제나 제초제 등이 강물과 함께 연구해역으로 유입되어 오염을 일으킬 수 있다. 앞으로, 울산항 주변의 As공급원에 대한 조사를 통해 퇴적물중 As 오염에 대한 명확한 원인 구명과 함께 As 오염에 대한 연안 관리계획의 수립이 요구된다.

4. 결 론

임해 중화학 공업단지 및 대도시에 인접하여 인위적인 오염의 영향을 받고 있는 울산항 주변 퇴적물중 유기물 및 미량금속 분포 현황을 알아보기 위하여 표층 퇴적물내 입도와 유기물(IL, COD, AVS, TOC, TN),

미량금속(Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As, Hg) 등 다양한 지화학적 항목들을 조사하였다. 퇴적물 입도분석결과, 울산항 주변 퇴적물은 주로 사질니(sandy mud)와 니(mud)와 같은 세립질 퇴적물로 이루어져 유기물 및 미량금속이 쉽게 축적될 수 있는 퇴적환경을 이루고 있었다. IL, COD, Fe, Mn, Cr은 울산외항부근에서 높은 농도를 보인 반면, TOC, TN 그리고 그의 미량금속은 장생포항을 포함한 울산본항에서 높은 농도를 나타내었다. TOC/TN 비를 이용하여 유기물의 기원을 살펴본 결과, 울산항 주변 퇴적물은 인근 도시하수를 통해 유입된 외부기원 유기물이라기 보다는 플랑크톤 사체와 같은 해양자체에서 생성되는 해양기원 유기물로 이루어져 있었다. IL, COD, TOC, TN과 같은 유기물 특성을 나타내는 항목들은 입도와 좋은 양의 상관성을 보인 반면, Fe, Cr, Zn을 제외한 대부분의 미량금속들은 입도와 상관성을 보이지 않았는데, 이는 퇴적물의 입도와 유기물 함량 외에 대기나 하천을 통한 육상으로부터 미량금속의 유입과 같은 인위적인 요인에 기인하는 것으로 생각된다. 퇴적물내 환경기준 및 다양한 지화학적 평가기법을 이용하여 울산항 주변 퇴적물중 유기물 및 미량금속의 오염도를 평가한 결과, 유기물과 As를 제외한 미량금속들은 오염되지 않았거나 일부 해역에서 약간 오염된 상태를 보였으나, As의 경우에는 거의 모든 해역에서 심한 오염 상태를 나타내었다. 일반적으로 As와 그 화합물들은 독성을 지니고 있고, 인체에 유입될 경우 암을 유발할 수 있기 때문에 전세계적으로 유해 미량금속으로 분류되고 있다. 따라서, 울산항 주변의 해양환경 보호 및 생태계 보전을 위하여 퇴적물중 As 오염에 대한 명확한 원인 구명을 위한 조사와 함께 As 오염에 의한 수산생물 및 인간 건강에 미치는 영향은 없는지 보다 체계적인 관리계획 및 대책 수립이 요구된다.

감사의 글

이 연구의 현장조사 및 시료분석에 도움을 준 국립수산과학원 어장환경과 연구원들에게 감사를 드립니다. 이 논문은 국립수산과학원 수산시험연구사업(RP-2014-ME-039)의 지원에 의해 연구되었습니다.

참고문헌

1. A. Kaimoussi, A. Chafik, A. Mouzdhahir, and S. Bakkas,

- “Diagnosis on the state of healthiness, quality of the coast and biological resources ‘case of the Moroccan Atlantic coast’ (City of El Jadida)”, *Comptes Rendus Biologies*, **2002**, 325, 253-260.
2. H.J. Woo, J.H. Cho, and J.U. Choi, “Characteristics of heavy metal and benthic foraminifera on surface sediment in Masan Bay and Gadeog Channel, Korea”, *Ocean and Polar Research*, **2007**, 29, 233-244.
 3. S. Hyun, C.H. Lee, T. Lee, and J.W. Choi, “Anthropogenic contributions to heavy metal distributions in the surface sediments of Masan Bay, Korea”, *Marine Pollution Bulletin*, **2007**, 54, 1031-1071.
 4. T.H. Fang and E. Hong, “Mechanisms influencing the spatial distribution of trace metals in surficial sediments off the south-western Taiwan”, *Marine Pollution Bulletin*, **1999**, 38, 1026-1037.
 5. K. Ra, E.S. Kim, K.T. Kim, J.K. Kim, J.M. Lee, and J.Y. Choi, “Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediment along the coast of Korea”, *Journal of Coastal Research*, **2013**, 65, 105-110.
 6. U. Förstner and G.T.W. Wittman, “Metal pollution in the aquatic environment”, **1983**, 0-486, Springer-Verlag, Germany.
 7. H.M.V.M. Soares, R.A.R. Boaventura, A.A.S.C. Machado, and J.C.G. Esteves da Silva, “Sediment as monitors of heavy metal contamination in Ave river basin (Portugal): multivariation analysis of data”, *Environmental Pollution*, **1999**, 105, 311-323.
 8. K. Ra, E.S. Kim, J.K. Kim, K.T. Kim, J.M. Lee, and E.Y. Kim, “Distribution and pollution assessment of trace metals in core sediments from the artificial lake Shihwa, Korea”, *Ocean and Polar Research*, **2013**, 35, 69-83.
 9. S.N. Luoma, “Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A review”, *Science of the Total Environment*, **1983**, 28, 1-22.
 10. S.B. Kim, J.Y. Lee, and B.K. Jang, “Some heavy metal concentrations of seawater and *Mytilus coruscus* in Ulsan seaside”, *Korean Journal of Rural Medicine*, **1996**, 21, 85-95.
 11. M. Croteau, S.N. Louma, and A.R. Stewart, “Trophic transfer of metals along freshwater food webs: evidence of cadmium biomagnifications in nature”, *Limnology and Oceanography*, **2005**, 50, 1511-1519.
 12. D.I. Lim, J.W. Choi, H.H. Shin, D.H. Jeong, and H.S. Jung, “Toxicological impact assessment of heavy metal contamination on macrobenthic communities in southern coastal sediments of Korea”, *Marine Pollution Bulletin*, **2013**, 73, 362-368.
 13. H. Yuan, J. Song, X. Li, N. Li, and L. Duan, “Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea”, *Marine Pollution Bulletin*, **2012**, 64, 2151-2159
 14. B.W. Choi, J.H. Jung, W.J. Choi, C.J. Jeon, and B.H. Shon, “Distribution characteristics of ambient heavy metals based on the emission sources and their carcinogenic risk assessment in Ulsan, Korea”, *Korean Journal of Environmental Health*, **2006**, 32, 522-531.
 15. S.H. Baek, I.S. Lee, M. Choi, B.H. Lee, D.W. Hwang, S.Y. Kim, and H.G. Choi, “Concentrations and distribution patterns of PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, PBDEs in sediment from Ulsan Bay”, *The Sea - Journal of the Korean Society of Oceanography*, **2013**, 18, 186-194.
 16. S.E. Park, S.J. Hong, W.C. Lee, R.H. Jung, Y.S. Cho, H.C. Kim, and D.M. Kim, “Summer water quality management by ecological modeling in Ulsan Bay”, *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety*, **2010**, 16, 1-9.
 17. S.P. Yoon, R.H. Jung, Y.J. Kim, S.G. Kim, M.K. Choi, W.C. Lee, H.T. Oh, and S.J. Hong, “Macrobenthic community structure along the environmental gradients of Ulsan Bay, Korea”, *The Sea - Journal of the Korean Society of Oceanography*, **2009**, 14, 102-117.
 18. H.O. Kwon, H.S. Son, J.Y. Oh, J.E. Oh, and S.D. Choi, “Monitoring and pollution assessment of heavy metals in the Taehwa River, Ulsan, Korea”, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, **2013**, 16, 212-219.
 19. J.H. Won, C.K. Park, and H.S. Yang, “Distribution of mercury, cadmium, copper, lead and zinc in sea water of Ulsan Bay”, *Bulletin of the Korean Fisheries Society*, **1976**, 9, 177-184.
 20. K.W. Lee, H.S. Kang, and S.H. Lee, “Trace elements in the Korean coastal environment”, *Science of the Total Environment*, **1998**, 214, 11-19.
 21. Marine Environment Information System, <http://www.meis.go.kr>, August, 2014.
 22. C.K. Kang, P.Y. Lee, J.S. Park, and P.J. Kim, “On the distribution of organic matter in the nearshore surface sediment of Korea”, *Bulletin of the Korean Fisheries Society*, **1993**, 26, 557-566.
 23. K.W. Lee, D.S. Lee, S.H. Lee, and E. Matsumoto, “History of heavy metal pollution in Masan and Ulsan Bay sediments”, *Ocean and Polar Research*, **1988**, 10, 7-13.
 24. H.S. Kang and K.W. Lee, “Trace metal concentrations and sedimentation rates of Kwangyang, Masan and Ulsan Bay sediments”, *Journal of Korean Society on*

- Water Quality*, **1996**, 12, 455-461.
25. J.S. Yang, J.Y. Jeong, J.W. Khang, and G.S. Whang, "Distribution of heavy metals in Ulsan Bay", *Journal of Korean Society on Water Quality*, **1996**, 12, 351-358.
 26. M. Choi, H.G. Choi, S.S. Kim, and H.B. Moon, "Evaluation of sewage-derived organic matter using fecal sterols in the sediments from Ulsan Bay and adjacent areas", *Journal of Environmental Science*, **2005**, 14, 23-32.
 27. R.L. Ingram, "Sieve analysis", **1971**, 49-67, Wiley-Inter Science, USA.
 28. D.W. Hwang, H.G. Jin, S.S. Kim, J.D. Kim, J.S. Park, and S.G. Kim, "Distribution of organic matters and metallic elements in the surface sediments of Masan harbor, Korea", *Journal of Korean Fisheries Society*, **2006**, 39, 106-117.
 29. R.L. Folk and W.C. Ward, "Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters", *Journal of Sedimentary Petrology*, **1957**, 27, 3-26.
 30. R.L. Folk, "Petrology of sedimentary rock", **1968**, 0-170, Hemphill Publishing Co., USA.
 31. D.W. Hwang, P.J. Kim, R.H. Jung, and S.P. Yoon, "Distributions of organic matter and trace metals in intertidal surface sediment from the Mokpo-Haenam coast", *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **2013**, 46, 454-466.
 32. G.A. Burton, "Sediment quality criteria in use around the world", *The Japanese Society of Limnology*, **2002**, 3, 65-75.
 33. A. Gredilla, S.F. de Vallejuelo, G. Arana, A. de Diego, and J.M. Madariaga, "Long-term monitoring of metal pollution in sediment from the estuary of the Nerbioi-Ibaizabal River (2005-2010)", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **2013**, 131, 129-139.
 34. Ministry of Oceans and Fisheries, <http://www.mof.go.kr>, August, 2014.
 35. M.F. Buchman, "NOAA screening quick references", **2008**, 0-34, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA OR&R Report 08-1), USA.
 36. Y.H. Yoon, "A study on the distributional characteristic of organic matters on the surface sediments and its origin in Keogeumsudo, southern part of Korean Peninsula", *Journal of Korean Environmental Science Society*, **2000**, 9, 137-144.
 37. S. Hyun, J.W. Choi, J.S. Choi, and T. Lee, "Surface sediment characteristics and benthic environments in the mouth of Jinhae Bay, Korea", *Journal of Korean Fisheries Society*, **2003**, 36, 700-707.
 38. D.W. Hwang, S.E. Park, P.J. Kim, B.S. Koh, and H.G. Choi, "Assessment of the pollution levels of organic matter and metallic elements in the intertidal surface sediments of Aphae Island", *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **2011**, 44, 759-771.
 39. D.W. Hwang and P.J. Kim, "Evaluation of organic matter and trace metal contaminations of intertidal sediments from coastal islands in the southern region of Jelloanam Province", *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **2013**, 46, 626-637.
 40. H. Yokoyama, "Environmental quality criteria for aquaculture farms in Japanese coastal area - a new policy and its potential problems", *Bulletin of National Research Institute of Aquaculture*, **2000**, 29, 123-134.
 41. K. Loska, J. Cebula, J. Pelczar, D. Wiechula, and J. Kwapulinski, "Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Bybnik water reservoir in Poland", *Water, Air and Soil Pollution*, **1997**, 93, 347-365.
 42. D.W. Hwang, I.S. Lee, M. Choi, S.Y. Kim, and H.G. Choi, "Evaluation of organic matter and trace metal contamination in surface sediments around the Guem River estuary using sediment quality guidelines", *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **2013**, 46, 930-940.
 43. C.W. Chen, C.M. Kao, C.F. Chen, and C.D. Dong, "Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan", *Chemosphere*, **2007**, 66, 1431-1440.
 44. M.K. Lee, W. Bae, J. Chung, H.S. Jung, and H. Shim, "Seasonal and spatial characteristics of seawater and sediment at Youngil Bay, southeast coast of Korea", *Marine Pollution Bulletin*, **2008**, 57, 325-334.
 45. H. Feng, H. Jiang, W. Gao, M.P. Weinstein, Q. Zhang, W. Zhang, L. Yu, D. Yuan, and J. Tao, "Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China", *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92, 1185-1197.
 46. D.W. Hwang and S.G. Kim, "Evaluation of heavy metal contamination in intertidal surface sediments of coastal islands in the western part of Jellanam province using geochemical assessment techniques", *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **2011**, 44, 772-784.
 47. G. Müller, "Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen Seit", *Umschau*, **1979**, 24, 778-783.
 48. S.R. Taylor, "Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1964**, 28, 1273-1285.
 49. S.R. Taylor and S.M. McLennan, "The geochemical

- evolution of the continental crust”, *Reviews of Geophysics*, **1995**, 33, 241-265.
50. M.K. Lee, W. Bae, I.K. Um, and H.S. Jung, “Characteristics of heavy metal distribution in sediments of Youngil Bay, Korea”, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **2004**, 26, 543-551.
 51. S.K. Kim, M.K. Lee, J.H. Ahn, S.W. Kang, and S.H. Jeon, “The effects of mean grain size and organic matter contents in sediments on the nutrients and heavy metals concentrations”, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **2005**, 27, 923-931.
 52. P.J. Hanson, D.W. Evans, and D.R. Colby, “Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments”, *Marine Environmental Research*, **1993**, 36, 237-266.
 53. G.T.F. Wong and C.S. Moy, “Cesium-137, metals, and organic carbon in the sediments of the James River, Virginia”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **1984**, 18, 37-49.
 54. M.Y. Song, B.L. Choe, K.S. Park, and I.S. Lee, “Distribution of heavy metals in the sediments and Periwinkles (*Littorina brevicula*) of Onsan Bay, Korea”, *Korean Journal of Ecology*, **1997**, 20, 51-59.
 55. G. Kim, H.S. Yang, and Y. Kodama, “Distributions of transition elements in the surface sediments of the Yellow Sea”, *Continental Shelf Research*, **1998**, 18, 1531-1542.
 56. I.H. Noh, Y.H. Yoon, D.I. Kim, and J.S. Park, “The Spatio-temporal distribution of organic matter on the surface sediment and its origin in Gamak Bay, Korea”, *Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering*, **2006**, 9, 1-13.
 57. Y.C. Park, H.S. Yang, P.Y. Lee, and P.J. Kim, “Environmental characteristics of the seawater and surface sediment in the vicinity of Pusan harbor area in winter”, *Journal of Korean Fisheries Society*, **1995**, 28, 577-588.
 58. E.A. Romankevich, “Geochemistry of organic matter in the ocean”, **1984**, 0-334, Springer Verlag, Germany.
 59. H.S. Lim and J.S. Hong, “Ecology of the macrozoobenthos in Chinhae Bay, Korea. 1. Benthic environment”, *Journal of Korean Fisheries Society*, **1994**, 27, 200-214.
 60. S. Hyun, T. Lee, J.S. Choi, D.L. Choi, and H.J. Woo, “Geochemical characteristics and heavy metal pollutions in the surface sediments of Gwangyang and Yeosu Bay, south coast of Korea”, *Journal of the Korean Society of Oceanography*, **2003**, 8, 380-391.
 61. R. Stein, “Accumulation of organic carbon in marine sediments”, **1991**, 0-217, Springer Verlag, Germany.
 62. S.T. Youn, Y.K. Koh, and S.O. Ryu, “Distribution characteristics of surface sediments and metal elements in Hampyong Bay, the southwestern coast of Korea”, *Journal of Korean Environmental Science Society*, **1999**, 8, 677-684.
 63. D.W. Hwang, S.O. Ryu, S.G. Kim, O.I. Choi, S.S. Kim, and B.S. Koh, “Geochemical characteristics of intertidal surface sediments along the southwestern coast of Korea”, *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **2010**, 43, 146-158.
 64. Y.H. Song, M.S. Choi, and Y.W. Ahn, “Trace metals in Chun-su Bay sediments”, *The Sea - Journal of the Korean Society of Oceanography*, **2011**, 16, 169-179.
 65. P.J. Kim, S.G. Shon, S.Y. Park, S.S. Kim, S.J. Jang, S.B. Jeon, and J.S. Ju, “Biogeochemistry of metal and non-metal elements in the surface sediment of the Gamak Bay”, *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety*, **2012**, 18, 67-83.
 66. K.T. Kim, E.S. Kim, S.R. Cho, K.H. Chung, and J.K. Park, “Distribution and pollution of heavy metals in the environmental samples of the Lake Shihwa”, *Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering*, **2005**, 8, 148-157.
 67. J. Zhang and C.L. Liu, “Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **2002**, 54, 1051-1070.
 68. G. Birth, “A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments”, *Proceedings of Coastal GIS 2003*, **2003**, 14.
 69. D.W. Hwang DW, J. Han, and H.S. Yang, “The distribution characteristics of Sb and As in the surface sediment from the Yellow Sea and the coastal areas of Korea”, *Journal of Environmental Science*, **2003**, 12, 1121-1129.
 70. D.I. Lim, J.Y. Choi, H.S. Jung, H.W. Choi, and Y.O. Kim, “Natural background level analysis of heavy metal concentration in Korean coastal sediment”, *Ocean and Polar Research*, **2007**, 29, 379-389.
 71. I.H. Ko, “Analysis on the concentrations and existing forms of heavy metals in the soils of Ulsan area”, **2002**, 0-88, Master Dissertation, Ulsan University, Korea,
 72. J.H. Lee, J.S. Yi, B.S. Kim, C.B. Lee, and C.H. Koh, “Characteristics of metal distribution in the sediment in Kyeonggi Bay, Korea”, *The Sea - Journal of the Korean Society of Oceanography*, **1998**, 3, 103-111.