

## 울산-온산연안 표층퇴적물 내 미량금속 오염도 및 생태위해성 평가

선철인 · 김동재 · 이용우<sup>†</sup> · 김성수  
해양환경관리공단 해양수질팀

# Pollution and Ecological Risk Assessment of Trace Metals in Surface Sediments of the Ulsan-Onsan Coast

Chul-In Sun, Dong-Jae Kim, Yong-Woo Lee<sup>†</sup> and Seong-Soo Kim

Marine Environment Monitoring Team, Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

### 요 약

완전산분해법과 단일시약(1 M HCl) 추출법을 이용하여 울산-온산연안 표층퇴적물 내 미량금속의 오염도 및 생태위해성을 평가하였다. 표층퇴적물 내 미량금속 중 Cu, Cd, Pb, Zn, Hg의 농도는 온산연안에 비해 온산연안에서 2배 이상 높게 나타났다. 단일시약 추출 분석 결과, Cd와 Pb는 총함량 중 가용성부분의 평균 함량이 각각 72%, 78%로 인위적 기원에 의해서 주로 공급되는 것으로 나타난 반면, Cr, Li, Ni, As는 잔류성부분에서 평균 80% 이상 존재하여 주로 자연적 기원의 영향을 받는 것으로 나타났다. 국내 해저퇴적물 해양환경기준과 비교한 결과, Cu, Pb, Zn, Hg의 총농도는 온산연안 일부 정점에서 관리기준을 초과하였으며, Cr, Ni은 모든 정점에서 주의기준 이하였다. 미량금속의 오염도 및 생태위해성을 다양한 지수(EF,  $I_{geo}$ , m-PEL-Q, ERI)로 평가한 결과, 울산-온산연안에서 미량금속 중 Cu, Cd, Pb, Zn, Hg의 오염도가 높았으며, 생태계에 잠재적 위해성은 Cd와 Hg이 가장 큰 것으로 나타났다.

**Abstract** – Total acid digestion and 1 M HCl extraction methods were used to investigate the pollution status and the degree of ecological risk of trace metals in surface sediments from the Ulsan-Onsan coast. Total concentrations of trace metals (Cu, Cd, Pb, Zn, and Hg) were two-fold higher in surface sediments from Onsan coast than in those from Ulsan coast. The mean labile fractions of the total concentrations of Cd and Pb were 72% and 78%, respectively, indicating a high contribution from anthropogenic sources, whereas Cr, Li, Ni, and As in the residual fraction exceeded 80%, indicating a high contribution from natural sources. According to the results of assessment of trace metal pollution using the sediment quality guidelines in Korea, the concentrations of Cu, Pb, Zn, and Hg were higher than the values of the probable effects level (PEL) at some stations of Onsan coast, and the concentrations of Cr and Ni were lower than the values of the threshold effects level (TEL). The pollution level and ecological risk of the trace metals were analyzed using various indexes (EF,  $I_{geo}$ , m-PEL-Q, and ERI). Our results showed that the degree of pollution by trace metals (Cu, Cd, Pb, Zn, and Hg) on the Ulsan-Onsan coast was high, and Hg and Cd were the major potential ecological risk factors.

**Keywords:** Ulsan-Onsan coast(울산-온산연안), Trace metal(미량금속), Partial extraction method(단일시약 추출법), Pollution source(오염기원), Pollution assessment(오염도 평가)

### 1. 서 론

동해 남부에 위치한 울산-온산연안은 1960년대부터 남동임해공업단지로 조성되면서 석유화학과 비철금속 등 대규모 중화학 공업단지가 발달되었다. 이로 인하여 인접 연안 해저퇴적물 내 미량금속 오염 및 생물 농축현상이 국내 연안에서 가장 심각한 해역 중 한

곳으로 알려져 있다(Lee *et al.*[1998]; Ra *et al.*[2013]).

해저퇴적물 내 오염물질은 육상으로부터 지표면을 통한 유출, 하수 배출, 대기 침전 등 다양한 경로를 통해 유입되며(Guo *et al.*[2010]), 퇴적물 재부유, 흡착 및 탈착 그리고 산화-환원 과정에 의해 다시 수층으로 용출되어 해양생태계에 영향을 미친다(Lee *et al.*[2008]). 특히, 퇴적물 내 미량금속은 쉽게 분해되지 않고 지속적으로 축적되어 생태계에 부정적인 영향을 미치므로 연안환경 오염의 대표적인 물질일 뿐만 아니라, 저서생물의 서식지 환경과 밀접한 관련이

<sup>†</sup>Corresponding author: wbluesea@koem.or.kr

있어 저서생태계의 건강도를 평가하는 수단으로 이용된다(Lim *et al.*[2013]). 따라서 연안에서 효율적인 퇴적물 관리 및 해양생태계 건강도를 파악하기 위해서는 미량금속의 농도 분포 및 기원에 관한 정보가 매우 중요하다.

퇴적물에서 미량금속의 농도 및 생물 이용성을 파악하기 위하여 완전산분해법(total acid digestion), 연속 추출법(sequential extraction), 단일시약 추출법(partial extraction) 등 다양한 분석방법이 이용되고 있다(Rauret *et al.*[1999]; Snape *et al.*[2004]; Yang *et al.*[2012]). 단일시약 추출법은 완전산분해법에서 얻지 못한 퇴적물 내 가용성 부분(labile fraction)을 효율적으로 추출할 수 있으며, 연속 추출법에 비해 실험이 비교적 간단하고, 빠르며, 상대적으로 안전한 방법이다(Snape *et al.*[2004]). 미량금속의 가용성부분은 주변 환경 변화에 쉽게 변하는 불안정한 형태로, 인위적 유입이 많은 해역에서 가용성부분의 농도 및 생물이용성이 높게 나타난다. 반면, 잔류성부분은 미량금속이 광물격자에 결합된 자연적인 형태로, 자연 조건하에서 환경으로 쉽게 방출될 가능성이 적기 때문에 생물이용성에 거의 영향을 주지 않는 부분이다(Yu *et al.*[2010]; Yuan *et al.*[2011]). 따라서 단일시약 추출법은 퇴적물 내 미량금속의 인위적 오염 및 생물이용성 정도를 파악하기 위한 유용한 방법으로 알려져 있다(Snape *et al.*[2004]).

미량금속의 오염도 및 생태위해성을 평가하기 위하여 다양한 방법들이 보고되어 왔으며(Caeiro *et al.*[2005]), 크게 세가지 유형으로 분류된다. 첫번째 유형은 미량금속의 농도를 이용하여 퇴적물 내 미량금속의 오염도를 평가하는 방법으로 enrichment factor(EF), geo-accumulation index( $I_{geo}$ ), mean-PEL-quotients(m-PEL-Q), pollution load index(PLI), ecological risk index(ERI) 등이 있으며, 두번째는 연속 추출법 또는 단일시약 추출법을 이용하여 미량금속의 거동 및 생물학적 이용 정도를 평가하는 방법으로 enrichment factor( $K_{SPE}$ ), risk assessment code(RAC) 등이 있다. 세번째는 산휘발성 황화물과 함께 추출되는 금속들 사이의 비율을 이용하여 저서생물의 독성 미량금속 노출 정도를 평가하는 방법(acid volatile sulfide and simultaneously extractable metals, AVS-SEM)이 있다(Yang *et al.*[2012]). 이러한 방법들은 퇴적물 내 미량금속의 오염 및 생태위해성을 평가하기 위하여 유용하게 이용되고 있다(Adepoju *et al.*[2014]; Mashiatullah *et al.*[2013]; Sun *et al.*[2014]).

국내 연안 해저퇴적물 내 미량금속의 높은 농도는 공업 및 산업 단지가 발달해 있는 시화호, 마산만, 온산만, 울산연안 등에서 주로 보고되었다(Song *et al.*[1997]; Lee *et al.*[1998]; Kim *et al.*[2003]; Sun *et al.*[2014]). 본 연구지역인 울산-온산연안은 다른 연안에 비해 상대적으로 높은 인구 밀도와 밀집된 공업 및 산업 활동으로 인하여 오염이 심화되어짐에 따라 최근 퇴적물 내 미량금속에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Hwang *et al.*[2014]; Ra *et al.*[2014]). 그러나 대부분의 연구는 퇴적물 내 미량금속 농도에 대한 분포특성 및 오염도를 평가하였으며, 퇴적물에서 단일시약 추출을 통한 미량금속의 인위적 오염 수준 및 생물이용성에 관한 조사는 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 울산-온산연안 해저퇴적물에서 단일시약 추출 및 총량분석 방법을 적용하여 미량금속의 인위적 오염도 및 생태위해성을 평가하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시료 채취 및 미량금속 분석

해저퇴적물 내 미량금속 분석을 위하여 2014년 2월에 울산-온산연안 내 16개 정점에서 채니기(van Veen grab sampler)를 이용하여 표층퇴적물(<2 cm)을 채취하였고(Fig. 1), 분석시까지 냉동보관(-20 °C)하였다. 퇴적물 시료는 동결건조 후 아게이트 모르타르(agate mortar)를 사용하여 분말화 하였다. 분말화된 시료는 나일론 재질의 스크린 망(<63  $\mu$ m)을 이용하여 체질 후 통과된 시료만을 사용하였다(Morillo *et al.*[2004]).

퇴적물 내 Hg을 제외한 미량금속의 가용성 및 잔류성부분에 대한 분석은 Snape *et al.*[2004]의 방법을 따랐다. 분석절차를 간략하게 요약하면, 가용성부분의 미량금속은 건조시료 1 g에 1 M HCl 용액 20 mL를 첨가한 다음 상온에서 4시간 용출시키고 원심분리(3000 rpm, 20분) 후 상등액을 이용하였다. 남아있는 고체시료는 혼합산( $HNO_3+HClO_4+HF$ )을 이용하여 산분해한 다음 증발·건조하고

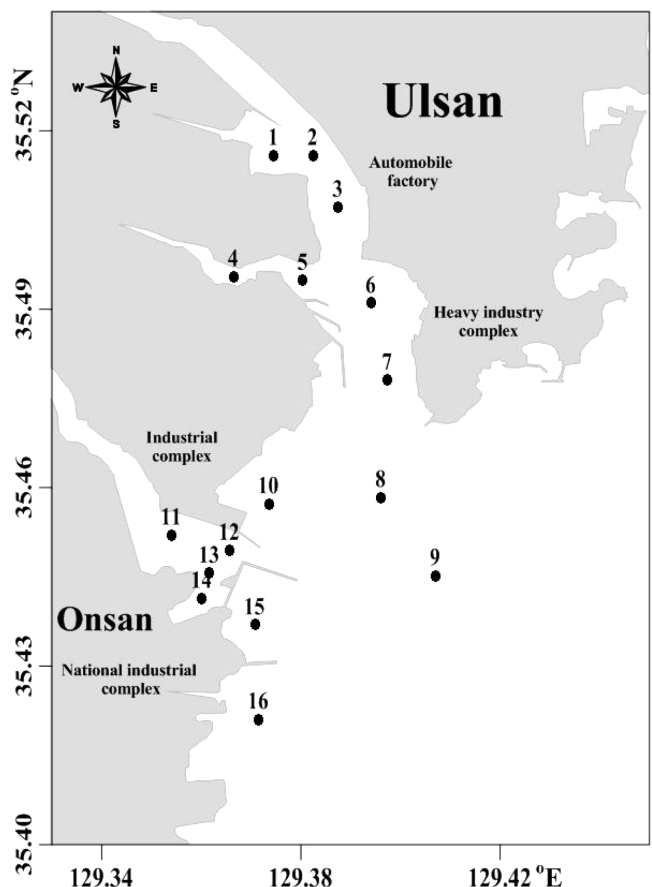


Fig. 1. Map showing sampling locations of surface sediments collected from the Ulsan-Onsan coast.

2% HNO<sub>3</sub> 용액으로 추출하여 이를 잔류성부분으로 하였다. 미량금속의 총농도는 건조시료 약 0.25 g을 테플론 비커에 넣은 다음 잔류성부분에서 분석한 방법을 따랐다. 각각의 분석법을 통해 얻어진 시료 내 Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, Mn, As, Zn, Li의 농도는 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, NexION 300D, PerkinElmer Inc., USA), Hg은 자동수은분석기(Direct Mercury Analyzer, DMA-80, Milestone S&T Co., Italy)를 이용하여 분석하였다.

분석자료의 정확도를 검증하기 위하여 미량금속의 농도는 인증 표준물질(MESS-3)을 이용하였고, Hg을 제외한 미량금속의 농도에 대한 가용성 및 잔류성부분에 대한 검증은 다음과 같은 방법에 의해 수행되었다.

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{(\text{labile} + \text{residual concentration})}{\text{total concentration}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 labile은 시료 내 미량금속의 가용성부분 농도, residual은 시료 내 잔류성부분 농도, total concentration은 시료 내 미량금속의 총농도를 의미한다. 인증표준물질(MESS-3)의 회수율은 모든 항목에서 93~107%의 범위였고, 시료 내 미량금속의 총농도에 대한 가용성과 잔류성부분 농도 합 회수율은 모든 항목에서 97~104%의 범위였다.

## 2.2 미량금속의 오염도 및 생태위해성 평가

울산-온산연안 표층퇴적물에서 미량금속의 오염도는 EF, I<sub>geo</sub>를 이용하였고, 생태위해성 평가는 국내 해저퇴적물 해양환경기준, m-PEL-Q, ERI를 이용하였다. 그리고 각 기준에 대한 평가범주는 Table 1에 나타내었다.

EF는 퇴적물 내 미량금속의 기원에 대한 정보와 함께 인위적 오염도를 평가하는 방법으로, 보존성 원소인 Li을 이용하여 다음과 같

이 계산하였다(Zhang and Liu[2002]; Han *et al.*[2006]).

$$EF = (C_i/Li)_{\text{sample}} / (C_i/Li)_{\text{background}} \quad (2)$$

여기서(C<sub>i</sub>/Li)<sub>sample</sub>은 시료 중 Li에 대한 각 미량금속의 농도, (C<sub>i</sub>/Li)<sub>background</sub>은 Li에 대한 각 미량금속의 배경농도를 의미한다. 본 연구에서 각 미량금속에 대한 배경농도는 인위적 오염의 영향을 받지 않고, 자연상태에서 안정적인 형태로 존재(자연적 기원)하는 잔류성부분의 평균 농도를 배경농도로 가정하고 계산하였으며(Lim *et al.*[2007]; Yuan *et al.*[2011]; Saleem *et al.*[2015]), Hg은 Lim *et al.*[2012]이 제시한 마산만 주변 주상시료 중 1900년 이전의 결과 값을 평균한 자료를 이용하였다(Table 2).

I<sub>geo</sub>는 퇴적물 내 미량금속 오염도를 총 7단계로 구분하여 평가하는 방법으로 다음과 같이 계산한다(Muller[1981]).

$$I_{\text{geo}} = \log\left(\frac{C_i}{1.5C_b}\right) \quad (3)$$

여기서 C<sub>i</sub>는 시료 내 측정된 각 미량금속의 농도, C<sub>b</sub>는 각 미량금속의 배경농도를 나타내며, 지수 1.5는 서로 다른 지각에서 존재하는 미량금속의 배경농도를 보정하기 위해 사용되었다(Ghani *et al.*[2013]).

국내 해저퇴적물 해양환경기준(해양수산부 고시 제2013-186호)은 총 8개의 미량금속(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)에 대해서 주의 기준(threshold effects level, TEL)과 관리기준(probable effects level, PEL)으로 구분하고 있다. 본 연구에서는 Cu와 Zn은 Li을 이용하여 입도를 보정한 값을 이용하였고, 그 외 미량금속(Cd, Pb, Cr, Ni, As, Hg)은 실측된 농도를 해저퇴적물 해양환경기준과 직접 비교하였다. 또한 각 금속원소에 대한 잠재적 생물학적 영향 정도는 m-PEL-Q를 이용하여 평가하였고, 계산식은 다음과 같다(Long *et al.*[1998]).

**Table 1.** Classification of pollution (EF and I<sub>geo</sub>) and ecological risk assessments (m-PEL-Q and ERI) indices of trace metals in this study

Index name (type)	Contamination categories (pollution levels)	
Enrichment factor (EF) <sup>1)</sup>	0.5≤EF≤1.5: crustal origin EF>1.5: non-crustal origin	
Geo-accumulation index (I <sub>geo</sub> ) <sup>2)</sup>	I <sub>geo</sub> class=0 (I <sub>geo</sub> ≤0): unpolluted I <sub>geo</sub> class=1 (0<I <sub>geo</sub> ≤1): unpolluted/moderately polluted I <sub>geo</sub> class=2 (1<I <sub>geo</sub> ≤2): moderately polluted I <sub>geo</sub> class=3 (2<I <sub>geo</sub> ≤3): moderately to strongly polluted I <sub>geo</sub> class=4 (3<I <sub>geo</sub> ≤4): strongly polluted I <sub>geo</sub> class=5 (4<I <sub>geo</sub> ≤5): strongly to very strongly polluted I <sub>geo</sub> class=6 (I <sub>geo</sub> >5): very strongly polluted	
Mean-PEL-quotients (m-PEL-Q) <sup>3)</sup>	m-PEL-Q<0.1: 8% probability of toxic 0.11<m-PEL-Q<1.5: 21% probability of toxic 1.51<m-PEL-Q<2.3: 49% probability of toxic m-PEL-Q>2.3: 73% probability of toxic	
Ecological risk index (ERI) <sup>4)</sup>	E <sub>i</sub> <40: low 40≤E <sub>i</sub> <80: moderate 80≤E <sub>i</sub> <160: high 160≤E <sub>i</sub> <320: very high E <sub>i</sub> ≥320: dangerous	ERI<150: low 150≤ERI<300: moderate 300≤ERI<600: high 600≥ERI: very high

<sup>1)</sup>Zhang and Liu[2002]; <sup>2)</sup>Muller[1981]; <sup>3)</sup>Long *et al.*[1998]; <sup>4)</sup>Jiang *et al.*[2014]

$$m-PEL-Q = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i/PEL_i)}{n} \quad (4)$$

여기서  $C_i$ 는 시료 내 측정된 각 미량금속의 농도,  $PEL_i$ 는 각 미량금속의 PEL 기준 농도,  $n$ 은 분석항목 수이다.

ERI는 퇴적물에서 각 금속에 대한 생태독성계수를 이용하여 생태위해성 정도를 평가하는 방법으로 아래와 같다(Hakanson[1980]).

$$E_i = T_i \times \frac{C_i}{C_b}, \quad ERI = \sum_{m=1}^n E_i \quad (5)$$

여기서  $T_i$ 는 독성계수( $Hg=40, Cd=30, As=10, Cu, Pb, Ni=5, Cr=2, Zn=1$ ),  $C_i$ 는 시료 내 측정된 각 미량금속의 농도,  $C_b$ 는 각 미량금속의 배경농도,  $n$ 은 분석항목 수를 나타낸다(Sheykhi and Moore [2013]).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 미량금속 분포특성

울산-온산연안 표층퇴적물 내 미량금속 분석 결과는 Table 2와 Fig. 2에 요약하였다. 미량금속의 평균 농도는  $Mn > Zn > Pb > Cu > Cr > Li > Cd > Ni > As > Hg$  순이었으며, 각 금속에 대한 변동계수(CV)는  $Pb, Hg, Zn, Cu, Cd$ 이 각각 1.46, 1.28, 1.02, 0.72, 0.66로 다른 금속들(0.03~0.22)에 비해 높게 나타났다. 이는 울산-온산 표층퇴적물에서  $Pb, Hg, Zn, Cu, Cd$ 의 공간적 농도변화가 상대적으로 크고, 자연적 공급보다는 인위적 공급에 의해 미량금속이 축적되고 있다는 것을 의미한다(Wang *et al.*[2014]). 각 금속에 대한 공간적 분포양상은 온산연안(정점 11~16)이 온산연안(정점 1~7)에 비해  $Cu, Cd, Zn$ 은 약 2~3배,  $Hg$ 은 약 3배,  $Pb$ 은 약 5배 높았고, 그 외 항목에서는 유

사한 농도 분포를 보였다(Fig. 2). 특히, 온산항 부두 안쪽 해역(정점 13, 14)에서  $Cu, Pb, Zn$ 의 농도는 평균  $236 \text{ mg kg}^{-1}, 481 \text{ mg kg}^{-1}, 125 \text{ mg kg}^{-1}$ 로 연구해역 중 가장 높았고,  $Hg$ 은 외항상 상류에 위치한 정점 11( $1.53 \text{ mg kg}^{-1}$ )에서 가장 높게 나타났다. 스페인의 Cadiz Bay 및 터키의 Aegean Sea 퇴적물 내  $Cu, Cd, Pb, Zn$ 의 높은 농도는 점오염원인 대규모공업단지, 하수처리장으로부터 배출된 인위적 오염물질이 강 또는 연안으로 유입되어 높게 나타나는 것으로 보고된 바 있다(Zhang *et al.*[2013]). Jones[2007]에 의하면  $Cu, Pb, Zn$ 의 높은 농도는 선박의 입출항이 잦은 항구 및 조선소 주변해역에서 높게 나타났으며, Choi *et al.*[2014]은 선박 방오도료의 사용으로 인하여 높게 나타나는 것으로 보고하였다. 따라서 온산항 부두 주변  $Cu, Pb, Zn$ 의 높은 농도는 온산항 주변 비철금속 하역장 및 선박으로부터 공급된 오염물질에 의해 높게 나타난 것으로 판단되며,  $Hg$ 은 외항상 상부에 위치한 석유화학공업단지로부터 배출된 오염물질이 강을 통해 유입되어 높게 나타난 것으로 판단된다(Ra *et al.*[2014]). 울산-온산연안 퇴적물 내 미량금속의 농도는 이전에 동일 해역에서 수행되었던 Ra *et al.*[2014]의 자료와 비교했을 때, 모든 항목에서 큰 차이를 보이지 않았으나 국내 연안퇴적물과 비교해 볼 때,  $Cu, Pb, Zn, Hg$ 은 특별관리해역으로 지정된 부산연안, 마산만, 광양만, 시화호와 반폐쇄성 내만해역인 진해만, 영일만보다 높게 나타났다(Table 2).

#### 3.2 미량금속의 생물이용성 및 인위적 농도 분포

단일시약(1 M HCl) 추출법은 퇴적물 내 가용성부분에 해당하는 미량금속의 농도를 추정할 수 있기 때문에 미량금속의 인위적 오염 또는 생물이용성 정도를 파악하는데 유용하다(Snape *et al.*[2004]).

연구해역의 표층퇴적물에서 각 미량금속의 총농도에 대한 가용성부분의 함량(평균±표준편차)은  $Cu$  36~87%( $65 \pm 16\%$ ),  $Cd$  52~

**Table 2.** Summary of metal and background (residual fraction) concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) in this study and in the literature values from coastal region in Korea

	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Li	Mn	Hg
Ulsan-Onsan coast <sup>1)</sup>	20-249 (92)	0.14-1.02 (0.46)	26-531 (103)	54-80 (64)	26-38 (30)	10-21 (16)	103-1160 (317)	51-75 (62)	447-664 (519)	0.03-1.53 (0.34)
Background <sup>1)</sup>	23.5	0.11	12.1	56.1	23.9	12.7	97.1	55.1	273	0.02
Ulsan Bay <sup>2)</sup>	13-385 (96)	0.09-1.64 (0.40)	18-1088 (91)	18-91 (65)	7-47 (32)	7-34 (16)	92-4356 (362)	-	-	0.01-1.01 (0.16)
Masan Bay <sup>3)</sup>	22-114 (53)	0.01-2.15 (0.66)	29-83 (48)	-	16-47 (32)	-	95-443 (218)	-	-	0.02-0.38 (0.11)
Jinhae Bay <sup>4)</sup>	18-91 (42)	0.20-1.84 (0.57)	10-69 (29)	23-82 (58)	22-39 (34)	8-16 (10)	67-352 (125)	-	432-2045 (766)	-
Busan coast <sup>5)</sup>	- (47)	- (0.18)	- (37)	- (73)	- (29)	- (10)	- (170)	-	-	- (0.05)
Gwangyang Bay <sup>6)</sup>	6-34 (18)	0.01-0.27 (0.15)	13-35 (28)	18-76 (51)	7-35 (24)	-	23-126 (86)	24-107 (72)	171-1586 (812)	-
Shihwa Lake <sup>7)</sup>	13-318 (76)	0.09-1.40 (0.42)	15-68 (30)	38-176 (82)	18-74 (40)	-	57-523 (186)	-	328-1490 (593)	-
Youngil Bay <sup>8)</sup>	7-192 (31)	0.12-4.50 (0.75)	16-59 (35)	11-45 (27)	-	-	35-380 (132)	3-19 (8)	-	-

<sup>1)</sup>This study; <sup>2)</sup>Ra *et al.*[2014]; <sup>3)</sup>Lim *et al.*[2013]; <sup>4)</sup>Cho and Lee[2012]; <sup>5)</sup>Ra *et al.*[2013]; <sup>6)</sup>Hyun *et al.*[2003]; <sup>7)</sup>Kim *et al.*[2003]; <sup>8)</sup>Um *et al.*[2003]

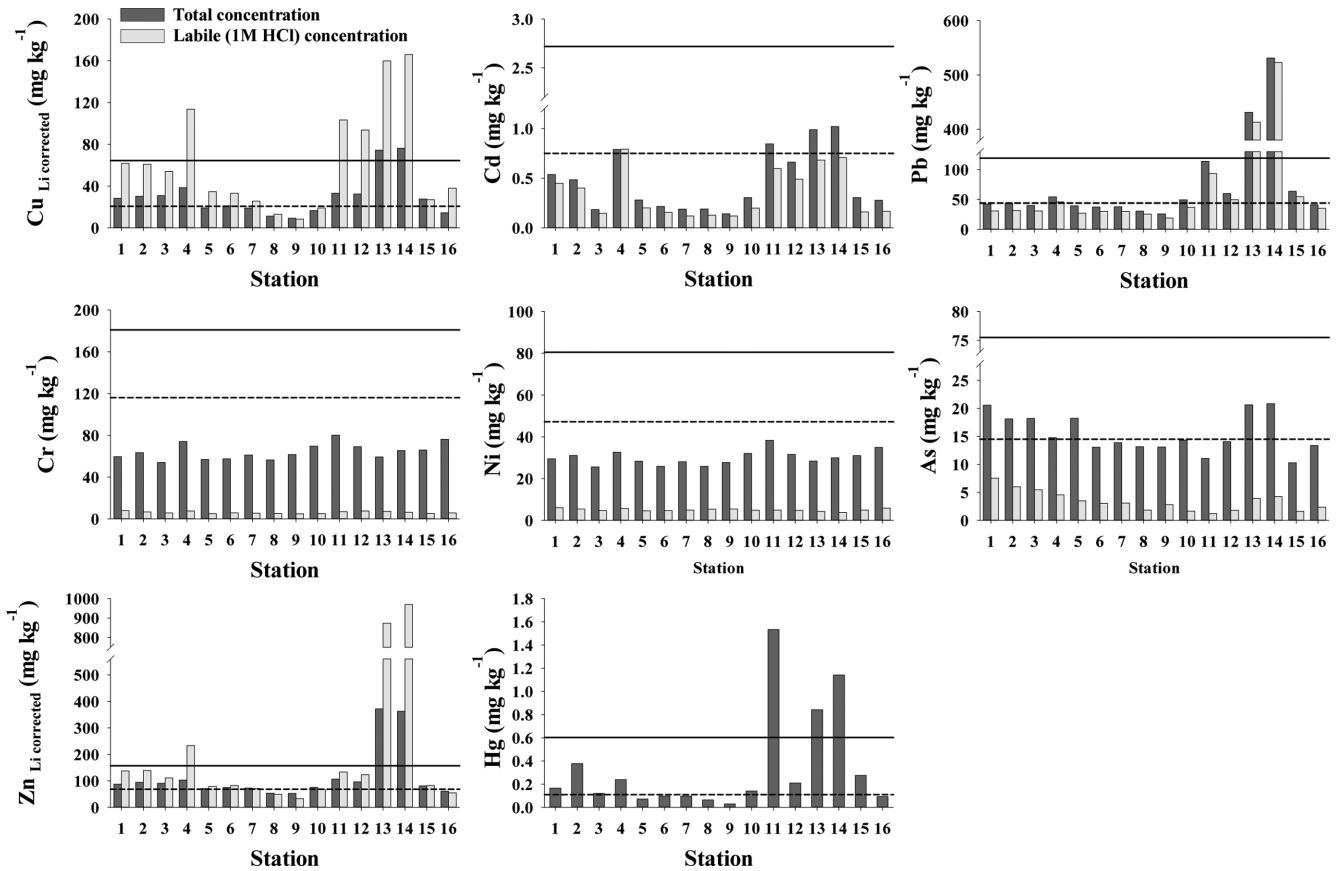


Fig. 2. Spatial distribution of total and labile concentrations in surface sediments of the Ulsan-Onsan coast. The dotted and solid lines represent the values of threshold effects level (TEL) and probable effects level (PEL) in Korea, respectively. Labile concentrations of Cu and Zn were not corrected for sediment grain size (Li concentration).

Table 3. Comparison of relative percentage (%) for labile and residual fraction in surface sediments of the Ulsan-Onsan coast

St.	Cu		Cd		Pb		Cr		Ni		As		Zn		Li		Mn	
	labile	residual	labile	residual	labile	residual	labile	residual	labile	residual	labile	residual	labile	residual	labile	residual	labile	residual
1	69	31	82	18	72	28	13	87	20	80	32	68	59	41	13	87	30	70
2	70	30	81	19	72	28	11	89	19	81	28	72	61	39	13	87	30	70
3	68	32	65	35	72	28	10	90	17	83	26	74	56	44	13	87	36	64
4	79	21	88	12	80	20	11	89	17	83	26	74	71	29	12	88	48	52
5	63	37	71	29	70	30	9	91	17	83	19	81	49	51	13	87	29	71
6	60	40	68	32	74	26	10	90	17	83	21	79	50	50	15	85	41	59
7	53	47	64	36	75	25	8	92	17	83	21	79	46	54	13	87	54	46
8	41	59	63	37	73	27	8	92	19	81	15	85	38	62	14	86	51	49
9	36	64	69	31	68	32	7	93	18	82	19	81	29	71	13	87	47	53
10	45	55	66	34	76	24	8	92	17	83	14	86	41	59	14	86	52	48
11	81	19	85	15	85	15	10	90	16	84	10	90	50	50	13	87	44	56
12	82	18	69	31	79	21	11	89	16	84	12	88	53	47	12	88	41	59
13	87	13	81	19	96	4	12	88	17	83	21	79	87	13	13	87	43	57
14	87	13	82	18	97	3	12	88	15	85	20	80	88	12	14	86	48	52
15	58	42	52	48	82	18	8	92	17	83	14	86	46	54	13	87	52	48
16	58	42	61	39	77	23	8	92	19	81	21	79	40	60	15	85	58	42

88%(72±10%), Pb 68~97%(78±9%), Cr 7~13%(10±2%), Ni 15~20% (17±1%), As 10~32%(20±6%), Zn 29~88%(54±16%), Li 12~15%

(13±1%), Mn 29~58%(44±9%)였다(Table 3). 공간적 분포특성은 Cu의 가용성부분의 함량이 울산연안 내측(정점 1~7, 평균 66%)에

비해 온산연안 내측(정점 11~14, 평균 84%)에서 높게 나타났고, Cd, Pb, Zn은 두 해역에서 비슷한 분포를 보였다. 이는 온산연안이 울산연안에 비해 주변 하천 및 산업단지로부터 유기물의 유입이 많다는 것을 시사한다. 일반적으로 Cu는 산화환경에서 유기물과 친화력이 높은 원소로 알려져 있으며, 혐기성환경에서는 유기물 분해로 인해 수증으로 공급된 금속원소들이 황과 결합한 후 금속황화물을 형성하여 퇴적물 내에서 높은 농도를 나타낸다(Sun *et al.*[2014]). 가용성부분에서 높은 함량을 보인 Cd(평균 72%)과 Pb(평균 78%)은 연구해역 주변 공업단지 및 강을 통한 유입의 영향에 의해 퇴적물에서 높게 나타난 것으로 해석된다. 이는 퇴적물과 수층사이 물리·화학적 환경변화에 따라 Cd와 Pb의 해수 증으로의 용출은 울산-온산연안에 서식하고 있는 수산생물에게 유해금속 이용성을 증가시켜 높은 위험을 가할 것으로 판단된다. 이와 대조적으로 Cr, Li, Ni은 총함량의 평균 90%, 87%, 83%가 잔류성부분에 각각 존재하여 다른 금속에 비해 안정적이며, 인위적으로 쉽게 조절되지 않는 금속으로 판단된다(Yuan *et al.*[2011]). 최근에 Ra *et al.*[2014]와 Hwang *et al.*[2014]은 울산 주변해역의 표층퇴적물 내 높은 As의 농도는 울산-온산연안에 위치한 석유화학단지, 기계공단, 비철금속 공업단지 및 강으로부터 유입된 인위적 공급에 의한 것으로 보고하였다. 본 연구 결과에서 As는 총농도의 평균 80% 이상이 잔류성부분에 존재하여 As의 인위적 농축보다는 자연적 기원에 의하여 주로 존재하고 있는 것으로 판단된다(Saleem *et al.*[2015]).

표층퇴적물 내 가용성부분에서 높은 농도로 보이고 있는 Cu, Cd, Pb, Zn은 총농도가 증가함에 따라 가용성부분의 농도 또한 증가하는 경향을 보였으며(Fig. 2), 이는 퇴적물 내 인위적 오염물질의 유입으로 인한 결과로 판단된다(Yu *et al.*[2010]). 반면, 잔류성부분에서 높은 농도로 존재하는 Cr, Ni, As, Li은 미량금속의 총농도와 관계없이 일정한 값을 보였다(Table 3). 연안지역의 자연적 금속원소들은 주로 규산염광물과 결합되어 화학적으로 안정한 성질을 가지고 있기 때문에 생물이용성이 낮은 반면, 인위적 금속원소들은 물리·화학적으로 불안정하여 수증으로 쉽게 용출되는 등 생물이용성이 높은 것으로 알려져 있다(Yang *et al.*[2012]). 따라서 가용성부분에서 높은

농도로 존재하는 Cu, Cd, Pb, Zn은 인위적으로 공급된 금속원소들로서 환경변화에 따라 생물이용성이 높게 나타날 것으로 판단된다.

해저퇴적물 내 미량금속의 분포특성 연구에 있어서 기존의 총농도를 이용한 오염도 평가방법 이외에 단일시약 추출법을 함께 이용하면 미량금속의 기원 및 생물이용성 정도에 대한 유용한 정보들을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.3 미량금속의 오염도 및 생태위해성 평가

울산-온산 연안 표층퇴적물 내 미량금속의 오염도는 EF와  $I_{geo}$ 를 이용하였고, 잠재적 생태위해성 정도는 국내 해저퇴적물 해양환경 기준, m-PEL-Q, ERI를 이용하여 평가하였다.

보존성 원소인 Li을 제외한 9개 미량금속에 대한 EF(평균±표준편차) 값은 Cu 0.79~9.49(3.50±2.51), Cd 1.21~8.77(3.83±2.45), Pb 1.96~39.12(7.63±11.33), Cr 0.87~1.11(1.03±0.06), Ni 0.93~1.19(1.13±0.07), As 0.64~1.56(1.11±0.30), Zn 0.97~10.69(2.94±3.06), Mn 1.42~2.09(1.71±0.21), Hg 1.41~59.43(15.62±18.67)였다. EF 평가 결과, 연구지역 내 Cr, Ni, As의 EF는 대부분 정점에서 1.5 이하의 값으로, 이 원소들은 지각물질 또는 자연적 풍화작용에 의해 농도가 조절되고 있는 것으로 나타난 반면, Cu, Cd, Pb, Zn, Mn, Hg은 EF 값이 1.5 이상으로 나타나 인위적 공급이 많은 것으로 나타났다(Zhang and Liu[2002])(Fig. 3). 인위적 영향을 받는 금속원소에 대한 EF 평가 기준을 Han *et al.*[2006]에 의해서 제시된 방법으로 세분화하면, Mn은 대부분 정점에서 1.5~2 사이(deficiency to mineral enrichment), Cu, Cd, Pb, Zn은 2~5 사이(moderate enrichment), Hg은 5~20 사이(significant enrichment)였다. 특히, 온산항 안쪽 부두에 위치한 정점 13과 14에서 Pb와 Hg의 평균 EF는 각각 36(very high enrichment)과 48(extremely high enrichment)로 본 연구해역 중 인위적 농축이 가장 높게 나타났다.

$I_{geo}$  평가 결과, Cr, Ni, As, Li의 평균  $I_{geo}$ 는 0 이하(unpolluted), Zn, Mn은 0~1(unpolluted-moderately polluted), Cu, Cd, Pb은 1~2(moderately polluted) 그리고 Hg은 2~3(moderately to strongly polluted)의 상태로 연구해역 중 Hg의 오염도가 가장 높게 나타났다(Fig. 3).

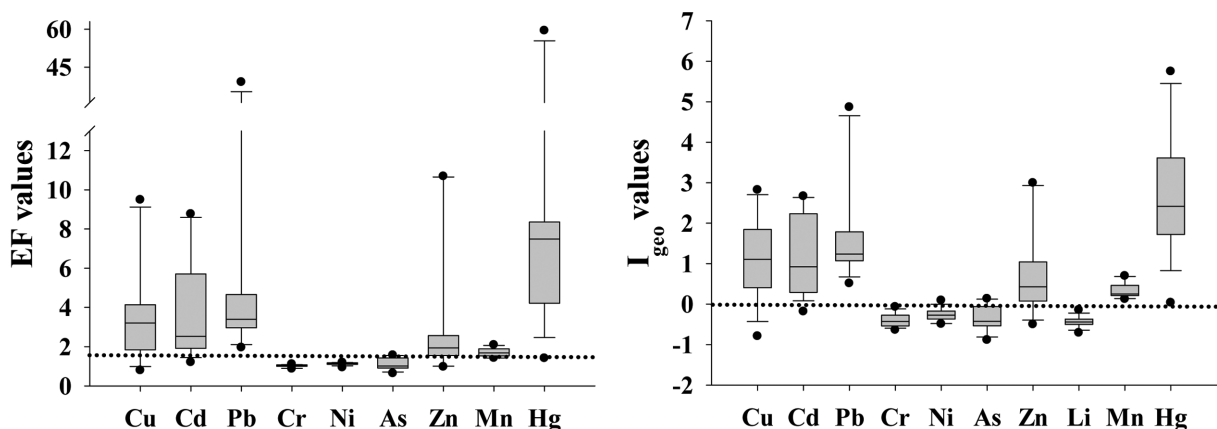


Fig. 3. Box-and-whisker plots for enrichment factor (on the left) and geo-accumulation index (on the right) of trace metals in surface sediments. plots show median, 10th, 25th, 75th, and 90th percentiles as vertical boxes with error bars. The outliers are shown as '●'.

**Table 4.** Comparison among trace metal concentrations in the Ulsan-Onsan coast and sediment quality guidelines with percentage of samples in each guideline

	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Li	Mn	Hg
Metal concentration (mg kg <sup>-1</sup> )										
TEL	20.6	0.75	44.0	116	47.2	14.5	68.4	-	-	0.11
PEL	64.4	2.72	119	181	80.5	75.5	157	-	-	0.62
Compared with TEL and PEL (% of sample in each guideline)										
< TEL	32	75	56	100	100	56	18	-	-	37
TEL ~ PEL	58	25	31	0	0	44	71	-	-	44
> PEL	11	0	13	0	0	0	12	-	-	19

공간적 분포특성은 온산항 안쪽 부두(정점 13, 14)에서 Pb과 Hg(I<sub>geo</sub>: 4~5, Strongly~very strongly polluted)이 다른 정점을 비해 상대적으로 높은 오염도를 보였다.

국내 해저퇴적물 해양환경기준과 비교했을 때, 연구해역 내 Cr과 Ni의 총농도는 모든 시료에서 주의기준 이하의 농도를 보였고, Cu는 시료 중 69%, Cd는 25%, Pb는 44%, As는 44%, Zn는 83% 그리고 Hg은 63%가 주의기준을 초과하였다(Table 4). 주의기준을 초과하는 원소 중 Cu, Pb, Zn, Hg은 온산항 부두 안쪽 해역(정점 13, 14)에서 관리기준을 초과하였고, Hg은 외항강 상류에 위치한 정점 11에서도 관리기준을 초과하는 결과를 보였다(Fig. 2). Pb의 경우 가용성부분의 농도만으로 일부정점에서 주의기준(정점 11)과 관리기준(정점 13, 14)을 초과하였다. Cu와 Zn의 농도는 Li으로 입도보정 후 해양환경기준과 비교하는 것으로 되어 있으나, 가용성부분의 Li 농도가 33.1 mg kg<sup>-1</sup> 이하로 나타나 가용성부분의 Cu와 Zn 농도는 별도의 보정없이 해양환경기준과 직접 비교하였다. 그 결과, 가용성부분의 Cu와 Zn의 농도만으로 대부분의 정점에서 주의기준을 초과하는 것으로 나타났다. 한편, Pb, Cu, Zn의 가용성부분 농도와 총농도 사이에 좋은 상관관계(Pb: r<sup>2</sup>=0.99, Cu: r<sup>2</sup>=0.94, Zn: r<sup>2</sup>=0.98)를 보여 울산-온산 연안 해저퇴적물 중 Pb, Cu, Zn의 농도는 인위적 영향에 의해서 주로

농도 분포가 조절되는 것으로 판단된다. 표층퇴적물에서 m-PEL-Q는 0.21~1.40(평균 0.47)의 범위로 모든 정점에서 m-PEL-Q 값이 0.11~1.50 사이로 21%의 생물학적 독성을 일으킬 개연성이 있는 수준이었다(Table 5).

E<sub>i</sub>(평균±표준편차)는 Cu 4.3~53.1(19.5±14.0), Cd 39.6~286.1(129.9±85.5), Pb 10.7~218.8(42.3±61.9), Cr 1.9~2.9(2.3±0.3), Ni 5.3~8.0(6.3±0.7), As 8.1~16.4(12.2±2.7), Zn 1.1~12.0(3.3±3.3), Hg 61.5~3226.2(939.3±1052.8)의 범위로 각 미량금속에 대한 생태위해성 정도는 Hg>Cd>Pb>Cu>As>Ni>Zn>Cr 순이었다(Table 5). E<sub>i</sub> 평가 결과, 연구해역 퇴적물 내 Cr, Ni, As, Zn의 E<sub>i</sub> 값은 모든 정점에서 low risk(40 이하) 수준을 보였으며, Cu과 Pb는 대부분 시료에서 low risk 수준으로 나타났으나, 일부 정점에서는 moderate risk(40~80)로 국지적인 오염 상태를 보였다. Cd과 Hg은 온산항 안쪽 부두(정점 11~14)와 온산항 상류부근(정점 1, 2, 4)에서 E<sub>i</sub> 값이 대부분 very high risk(160~320) 수준으로 나타났다. 특히, Hg은 외항강 상류부근에서 dangerous risk(320 이상) 수준인 정점들도 다수 존재하여 생태위해성이 가장 높은 것으로 나타났다. ERI는 136~3562(939±1053)의 범위로, 외항강 상류쪽에 위치한 정점 11에서 가장 높았고, 온산-온산 연안 바깥쪽에 위치한 정점 9에서 가장 낮았다(Table 5). 공간적 분포특성은

**Table 5.** m-PEL-Q, E<sub>i</sub>, and ERI values of trace metals in surface sediments of the Ulsan-Onsan coast

St.	m-PEL-Q	E <sub>i</sub>								ERI
		Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Hg	
1	0.35	18	151	17	2.1	6.1	16	2.2	349	561
2	0.40	19	136	18	2.3	6.5	14	2.5	794	992
3	0.31	15	51	17	1.9	5.3	14	1.9	254	360
4	0.42	29	221	22	2.6	6.8	12	3.2	504	801
5	0.28	12	79	16	2.0	5.9	14	1.7	152	283
6	0.27	11	60	15	2.0	5.4	10	1.6	204	309
7	0.27	10	53	16	2.2	5.9	11	1.5	206	305
8	0.22	6	53	13	2.0	5.4	10	1.2	135	226
9	0.21	4	40	11	2.2	5.8	10	1.1	61	136
10	0.31	10	85	20	2.5	6.7	11	2.0	295	434
11	0.75	29	237	47	2.9	8.0	9	3.9	3226	3562
12	0.40	22	185	25	2.5	6.6	11	2.7	444	699
13	1.23	47	277	178	2.1	5.9	16	11.2	1773	2310
14	1.40	53	286	219	2.3	6.3	16	12.0	2404	2999
15	0.37	17	85	26	2.3	6.5	8	2.0	580	728
16	0.28	10	78	17	2.7	7.3	11	1.6	196	323

울산연안 안쪽(정점 2, 4)과 온산연안 안쪽(정점 11~14) 해역에서 very high risk 수준으로 이번 연구해역 내 잠재적 생태위해성이 가장 높았다.

#### 4. 결 론

울산-온산연안 표층퇴적물 내 미량금속의 총농도 및 단일시약(1 M HCl) 추출법을 이용하여 가용성(잔류성)부분의 농도를 측정하였다. 표층퇴적물 내 미량금속의 농도는 Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Li>Cd>Ni>As>Hg 순이었고, 공간적 분포는 온산연안 내측 및 온산항 주변 해역에서 Pb, Hg, Zn, Cu, Cd의 농도가 다른 정점에 비해 2배 이상 높았다. 단일시약 추출 분석 결과, Cu의 가용성부분 함량이 온산연안(정점 1~7, 평균 66%)에 비해 온산연안(정점 11~14, 평균 84%)에서 높게 나타났다. 퇴적물 내 Cd(평균 72%)과 Pb(평균 78%)의 농도는 가용성부분에서 높은 비율로 존재하여 주로 인위적인 영향을 많이 받는 것으로 나타났으며, Cr, Li, Ni은 잔류성부분(평균 90%, 87%, 83%)에서 높게 나타나 지각 구성성분의 화학적 풍화과정(자연적 기원) 등에 의해서 농도가 조절되는 것으로 판단된다. As는 기존 연구 결과와 달리 본 연구에서는 총농도의 평균 80% 이상이 잔류성부분에 존재하여 인위적 농축보다는 자연적 기원에 의해서 존재하는 것으로 나타났다. 다양한 평가방법을 이용하여 표층퇴적물 내 미량금속의 오염도를 평가한 결과, 울산연안에 비해 온산연안에서 Cu, Cd, Pb, Zn, Hg의 오염도가 높게 나타났으며, 특히, 온산항 부두 안쪽 해역에서 Pb과 Hg의 오염도는 다른 정점에 비해 10배 이상 높았다. 미량금속의 생태위해성 수준은 Hg>Cd>Pb>Cu>As>Ni>Zn>Cr 순으로 Hg과 Cd이 울산-온산해역에서 생태계에 잠재적 위해성이 가장 높은 것으로 나타났다.

#### 후 기

이 연구는 해양수산부 해양환경측정망 운영 사업의 지원으로 수행되었습니다. 현장조사 및 시료채취에 도움을 주신 해양수질팀원과 아라미2호 직원분들께 감사드립니다. 이 논문을 세심하게 검토해 주신 익명의 심사위원분들께 진심으로 감사드립니다.

#### References

- [1] Adepoju, M.O. and Adekoya, J.A., 2014, "Heavy metal distribution and assessment in stream sediments of River Orle, Southwestern Nigeria", *Arab. J. Geosci.*, Vol. 7, No. 2, 743-756.
- [2] Caeiro, 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", *Ecol. Indicators*, Vol. 5, No. 2, 151-169.
- [3] Cho, Y.G. and Lee, C.B., 2012, "Heavy metal contamination in surface sediments from Masan and Jinhae Bay, southeast coast of Korea", *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng.*, Vol. 15, No. 4, 302-313.
- [4] Choi, J.Y., Hong, G.H., Ra, K., Kim, K.T. and Kim, K., 2014, "Magnetic characteristics of sediment grains concurrently contaminated with TBT and metals near a shipyard in Busan, Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 85, No. 2, 679-685.
- [5] Ghani, S.A., Zokm, G.E., Shobier, A., Othman, T. and Shreadah, M., 2013, "Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbour of Alexandria, Egypt", *Egyptian J. Aquat. Res.*, Vol. 39, No. 1, 1-12.
- [6] Guo, W., Liu, X., Liu, Z. and Li, G., 2010, "Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin", *Procedia Environ. Sci.*, Vol. 2, 729-736.
- [7] Hakanson, L., 1980, "An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach", *Water Res.*, Vol. 14, No. 8, 975-1001.
- [8] Han, Y., Du, P., Cao, J. and Posmentier, E.S., 2006, "Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China", *Sci. Total Environ.*, Vol. 355, 176-186.
- [9] Hwang, D.W., Lee, I.S., Choi, M. and Choi, H.G., 2014, "Distribution and pollution assessment of organic matter and trace metals in surface sediment around Ulsan Harbor", *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, Vol. 17, No. 3, 146-160.
- [10] Hyun, S.M., Lee, T.H., Choi, J.S., Choi, D.L. and Woo, H.J., 2003, "Geochemical characteristics and heavy metal pollutions in the surface sediments of Gwangyang and Yeosu Bay, south coast of Korea", *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, Vol. 8, No. 4, 380-391.
- [11] Jiang, X., Teng, A., Xu, W. and Liu, X., 2014, "Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 83, No. 1, 366-375.
- [12] Jones, R.J., 2007, "Chemical contamination of a coral reef by the grounding of a cruise ship in Bermuda", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 54, No. 7, 905-911.
- [13] Kim, K.T., Kim, E.S., Cho, S.R., Park, J.K. and Park, C.K., 2003, "Change of heavy metals in the surface sediments of the Lake Shihwa and Its Tributaries", *Ocean Polar Res.*, Vol. 25, No. 4, 447-457.
- [14] Lee, K.W., Kang, H.S. and Lee, S.H., 1998, "Trace elements in the Korean coastal environment", *Sci. Total Environ.*, Vol. 214, 11-19.
- [15] Lee, M., Bae, W., Chung, J., Jung, H.S. and Shim, H., 2008, "Seasonal and spatial characteristics of seawater and sediment at Youngil Bay, southeast coast of Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 57, 325-334.
- [16] Lim, D., Choi, J.W., Jung, H.S., Choi, H.Y. and Kim, Y.O., 2007, "Natural background level analysis of heavy metal concentration in Korean coastal sediments", *Ocean Polar Res.*, Vol. 29, No. 4, 379-389.
- [17] Lim, D., Jung, H.S., Kim, K.T., Shin, H.H. and Jung, S.W., 2012, "Sedimentary records of metal contamination and eutrophication in Jinhae-Masan Bay, Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 64, No. 11, 2542-2548.



- [18] Lim, D., Choi, J.W., Shin, H.H., Jeong, D.H. and Jung, H.S., 2013, "Toxicological impact assessment of heavy metal contamination on macrobenthic communities in southern coastal sediments of Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 73, No. 1, 362-368.
- [19] Long, E.R., Field, L.J. and MacDonald, D.D., 1998, "Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines", *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 17, No. 4, 714-727.
- [20] Mashiatullah, A., Chaudhary, M.Z., Ahmad, N., Javed, T. and Ghaffar, A., 2013, "Metal pollution and ecological risk assessment in marine sediments of Karachi coast, Pakistan", *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 185, No. 2, 1555-1565.
- [21] Morillo, J., Usero, J. and Gracia, I., 2004, "Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain", *Chemosphere*, Vol. 55, No. 3, 431-442.
- [22] Muller, G., 1981, "Schwammmetallbelastung der sedimente des neckars und seiner Nebenflüsse: eine Estandsaufnahme", *Chem. Zeitung*, Vol. 105, 157-164.
- [23] Ra, K., Kim, E.S., Kim, K.T., Kim, J.K., Lee, J.M. and Choi, J.Y., 2013, "Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea", *J. Coastal Res.*, Vol. 65, 105-110.
- [24] Ra, K., Kim, J.K., Hong, S.H., Yim, U.H., Shim, W.J., Lee, S.Y., Kim, Y.O., Lim, J., Kim, E.S. and Kim, K.T., 2014, "Assessment of pollution and ecological risk of heavy metals in the surface sediments of Ulsan Bay, Korea", *Ocean Sci. J.*, Vol. 49, No. 3, 279-289.
- [25] Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauviller, Ph., 1999, "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials", *J. Environ. Monit.*, Vol. 1, 57-61.
- [26] Saleem, M., Iqbal, J. and Shah, M.H., 2015, "Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments—A case study from Mangla Lake, Pakistan", *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, doi:10.1016/j.enmm.2015.02.002.
- [27] Sheykhi, V. and Moore, F., 2013, "Evaluation of potentially toxic metals pollution in the sediments of the Kor river, southwest Iran", *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 185, No. 4, 3219-3232.
- [28] Snape, I., Scouller, R.C., Stark, S.C., Stark, J., Riddle, M.J. and Gore, D.B., 2004, "Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments", *Chemosphere*, Vol. 57, No. 6, 491-504.
- [29] Song, M.Y., Choe, B.L., Park, K.S. and Lee, I.S., 1997, "Distribution of heavy metal in the sediments and Periwinkles (*Littorina brevicula*) of Onsan Bay, Korea", *Korean J. Ecol.*, Vol. 20, No. 1, 51-59.
- [30] Sun, C.I., Lee, Y.J., An, J.H. and Lee, Y.W., 2014, "Speciation and ecological risk assessment of trace metals in surface sediments of the Masan Bay", *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, Vol. 19, No. 2, 155-163.
- [31] Um, I.K., Lee, M.K., Jeon, S.K., Jung, H.S. and Lim, D., 2003, "Spatial variability and contents of metals in the surficial sediments of Youngil Bay, east coast of Korea", *J. Korean Earth Sci. Soc.*, Vol. 24, No. 5, 477-490.
- [32] Wang, L.F., Yang, L.Y., Kong, L.H., Li, S., Zhu, J.R. and Wang, Y.Q., 2014, "Spatial distribution, source identification and pollution assessment of metal content in the surface sediments of Nansi Lake, China", *J. Geochem. Explor.*, Vol. 140, 87-95.
- [33] Yang, Y., Chen, F., Zhang, L., Liu, J., Wu, S. and Kang, M., 2012, "Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River estuary and adjacent shelf", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 64, No. 9, 1947-1955.
- [34] Yu, X., Yan, Y. and Wang, W.X., 2010, "The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 60, No. 8, 1364-1371.
- [35] Yuan, X., Huang, H., Zeng, G., Li, H., Wang, J., Zhou, C., Zhu, H., Pei, X., Liu, Z. and Liu, Z., 2011, "Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge", *Bioresour. Technol.*, Vol. 102, No. 5, 4104-4110.
- [36] Zhang, J. and Liu, C.L., 2002, "Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes", *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, Vol. 54, No. 6, 1051-1070.
- [37] Zhang, R., Zhou, L., Zhang, F., Ding, Y., Gao, J., Chen, J., Yan, H. and Shao, W., 2013, "Heavy metal pollution and assessment in the tidal flat sediments of Haizhou Bay, China", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 74, No. 1, 403-412.

---

Received 3 June 2015

1st Revised 13 July 2015, 2nd Revised 20 October 2015

Accepted 27 October 2015