

안양천 바닥 퇴적물의 지구화학적 특성에 따른 하천수 오염영향

문지원* · 이상훈** · 문희수*

Geochemical Characteristics of Bottom Sediments of the Anyang River and the Influence on the Stream Water Contamination

Ji-Won Moon*, Sanghoon Lee** and Hi-Soo Moon*

ABSTRACT: The Anyang River runs through highly industrialized area and joins the lower part of the Han River, loading out large amounts of potential pollutants. Attempts were made to understand geochemical behaviour of trace elements in the stream sediments collected from the bottom of the river and the stream water. Bottom sediments, suspended solids and stream waters were collected and analysed for the chemical and mineralogical composition. Heavy metals including Cr, Zn, Ni, and Co in the sediments were enriched with respect to natural background level, recording enrichment factors of 10 to 100. Such an enrichment appeared to reflect anthropogenic input. Pb, Cu, As were also enriched between several to 10 times, compared to background levels. Although some heavy metals were derived from anthropogenic input, geochemical associations seem to imply much of the elements are originated from natural sources as well, mainly from granitic rocks. This is also supported by the mineralogical composition of the suspended solids, which are mainly composed of quartz, feldspar and mica. Most of the elements are associated with total carbon and clay sized fractions, with high values of correlation coefficient. It was noteworthy that Hg was detected between 2 and 4 ppb in the stream water.

서 언

안양천은 한강으로 연결되는 여러 지천들 중의 하나로 안양시, 의왕시 등의 산업 및 인구밀집지역을 통과하며 각종 인간활동으로 인한 영향으로 1996년 BOD 측정치 18.3 mg/L을 나타내어 농업용수 기준에도 못 미치는 정도로 오염정도가 심한 실정이다 (환경부, 1997). 최근 들어 한강수계의 수리화학적 특성에 관한 연구 (이동수 등, 1989; 서혜영, 김규한, 1997), 폐탄광 주변 지류들에 대한 바닥 퇴적물의 중금속 연구 (전효택 등, 1998; 허봉, 유재영, 1998) 등을 통하여 하천수 오염을 단순지표 중심에서 벗어나려는 연구들이 일부 진행되어 왔으나 중금속, 유기 및 무기오염물질 농

도 분석 등을 포함한 복합적인 오염인자들에 대한 포괄적인 조사는 매우 미흡한 실정이다.

하천으로 유입되는 생활오수와 산업폐수 등으로부터 기인하는 각종 유, 무기 오염 물질들은 물에 용해되거나 또는 부유상태로 이동하면서 시간이 지남에 따라 바닥에 침전되거나 또는 재부유, 이동되는 과정을 거친다 (Forstner, Wittmann, 1983). 즉, 바닥퇴적물은 외부에서 유입된 오염물질들의 저장역할을 하며 홍수, pH, 산화-환원 조건 등을 포함하는 하천수의 물리적, 화학적 환경변화에 따라 다량의 유기, 무기물질들을 하천수로 재방출하여 수질의 급격한 변화를 야기하기도 한다 (Dekov *et al.*, 1997; Facetti *et al.*, 1998). 그러므로 바닥 퇴적물의 지구화학, 광물학적 특성과 이에 따른 원소유동성의 조정역할을 이해함으로써 바닥 퇴적물의 잠재적 오염정도를 평가할 수 있으며 한편 퇴적물내의 원소 분포 특성과 상호관계 등을 통하여 오염원 유입속도등에 관한 정보를 얻을 수 있어 하천수계의 잠재적 오염부하와 하천수 오염현상을 좀 더

* 연세대학교 자연과학부 지구시스템과학과 (Yonsei University, Department of Earth System Sciences, Seoul, Korea), E-mail: jwmoon@yonsim.yonsei.ac.kr

** 가톨릭대학교 생명과학부 환경생물학 전공 (The Catholic University of Korea, Division of Life Sciences, Seoul, Korea)

체계적이고 정성적으로 이해할 수 있게 할 것이다.

본 연구는 안양천 하천수 및 바다퇴적물의 지구화학적 특성에 따른 바다 퇴적물의 오염잠재성과 하천의 오염특성을 포괄적으로 파악하고자 하였다. 하천 오염 영향을 알아보기 위하여 1) 하천수와 하천바닥 퇴적물 중의 중금속 농도 및 분포특성, 2) 퇴적물내의 중금속 기원, 3) 중금속 분포와 바다 퇴적물의 광물조성과의 상관관계 등을 파악하고자 하였으며 여기에서 얻어진 정보들은 오염 하천의 정화를 위한 외부 오염원 차단과 정화작업 그리고 효과적인 하천 오염관리를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

시료채취 및 분석방법

연구대상지역은 경기도 의왕시에서 발원하여 경기도 안양시를 거쳐 서울시 목동 인근에서 한강 본류와 합쳐지는 안양천을 대상으로 하였다. 시료채취는 98년 7월에 이루어졌으며 시료채취 2~3일 전에 약간의 비가 내려 수위가 평소보다 많은 편이었으며 의왕시에 위치한 상류 지점부터 시작하여 2~3 km 간격으로 하류지역인 서울시 목동 인근지역에 이르기까지 총 8개 지점에서

하천수와 바다퇴적물을 채취하였다 (Fig. 1). 하천수의 경우는 양이온 분석용과 음이온 분석용을 구분하여 각각 산처리 (세척)된 250 ml 폴리에틸렌 병에 담았다. pH는 현장에서 직접 측정하였으며, 시료채취가 당일 이루어졌으므로 채수된 시료들은 냉장 보관된 상태로 실험실로 옮긴 후 0.45 μm 멤브레인 필터와 수동펌프를 이용하여 부유물질을 거른 후 양이온 분석용 시료는 농질산을 가하여 pH<2로 조정하여 분석시까지 냉장 보관하였다. 음이온 분석용 시료는 Alkalinity 측정 후, 24시간 이내에 HPLC (Alltech, Universal Ion Chromatography System)를 이용하여 분석하였다. 물시료의 양이온 분석은 기초과학연구소 서울분소의 ICP-AES (Jobin Yvon 138 Ultrace) 및 ICP-MS (Plasma Quad II-Plus, VG Elemental)를 이용하였다.

퇴적물시료는 스테인리스 삼을 이용하여 퇴적층 표면으로부터 30 cm 정도 깊이까지 4~5곳 이상의 인접 지점들을 선정, 혼합 채취하여 시료의 대표성을 높이고자 하였다. 각 지점마다 약 1 kg 정도 채취된 시료는 비닐백에 2중으로 밀봉하여 실험실로 옮겨졌으며, 자연 건조를 통하여 수분을 어느 정도 제거한 후 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후 데시케이터에 보관하였다. 건

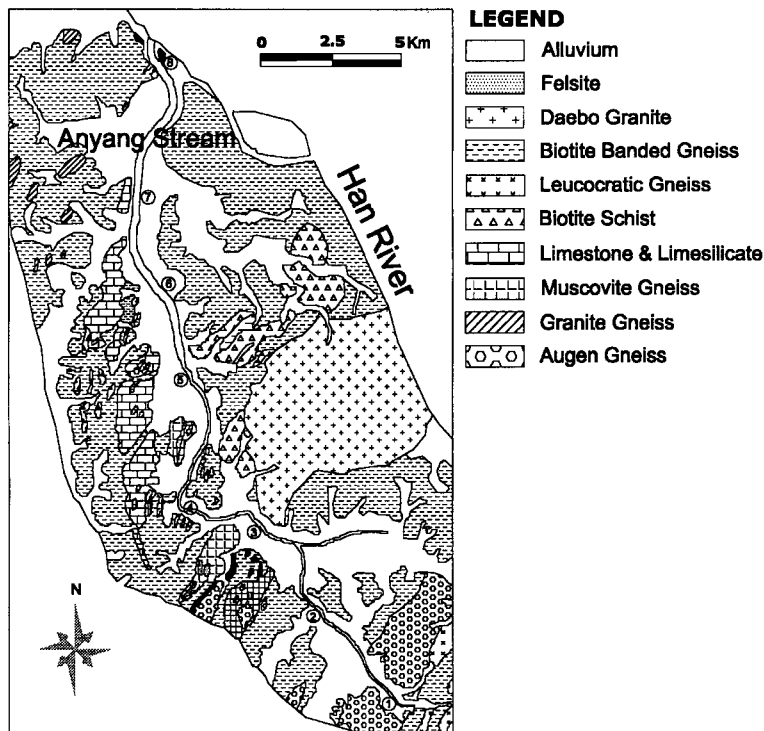


Fig. 1. Geologic map and sampling sites.

Table 1. Chemical composition of stream waters from the Anyang River.

	(mg/L)										(µg/L)							pH	(µg/L)			
	Na	Mg	K	Ca	Si	Al	Fe	Cu	Cd	As	Se	Pb	Mn	Zn	Ni	Hg	Cr		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ASW-1	10.7	3.96	4.28	21.6	5.32	2.50	18.0	1.44	0.23	0.86	0.32	nd*	31.8	4.59	1.01	4.09	0.30	0.36	2.84	31.6	22.5	45.8
ASW-2	51.0	5.39	10.2	34.1	3.40	3.50	11.0	2.24	0.23	3.25	0.40	nd	247	35.9	6.56	2.70	4.03	1.11	95.5	2.47	87.8	122
ASW-3	23.9	4.37	5.54	26.9	3.10	3.50	2.00	1.07	0.22	1.83	0.25	nd	122	5.37	1.77	2.42	1.06	0.66	41.9	4.17	44.9	113
ASW-4	34.3	5.15	8.32	34.3	3.60	8.20	4.00	2.79	0.22	3.13	0.63	0.20	216	13.8	2.85	2.24	1.89	0.88	63.8	0.75	52.4	85.3
ASW-5	49.3	6.02	11.0	34.8	3.77	6.10	2.00	1.77	0.23	4.00	0.94	0.11	134	8.1	3.71	2.21	3.48	1.54	119	1.55	101	163
ASW-6	46.2	6.00	11.5	27.8	2.87	3.50	12.0	1.13	0.22	2.67	1.12	0.02	174	6.26	3.70	2.19	2.63	1.21	92.6	1.97	61.2	153
ASW-7	42.5	5.64	10.7	32.0	3.30	2.50	4.00	0.08	0.22	3.11	0.81	nd	301	3.93	3.12	2.18	1.90	1.11	82.2	0.28	64.4	142
ASW-8	38.8	6.11	9.90	30.7	2.73	2.60	2.00	1.33	nd	2.95	1.32	nd	47.6	8.11	4.80	2.15	6.48	0.98	72.4	0.87	55.3	140
Ave.	37.1	5.33	8.92	30.3	3.51	4.05	6.88	1.48	0.22	2.72	0.72	0.11	159	10.8	3.44	2.52	2.72					
W.A.	5.1	3.8	1.4	14.6		50	40	10		1.7		1	8.2	30	2.2		1					

Ave., Average; W.A., World average by Martin, Meyback (1979).

nd*, not detected (lower than detection limit).

Alkalinity**, Alkalinity as CaCO₃.

조된 시료들은 2 mm 체를 이용하여 통과분에 한하여 사분법을 이용, 대표 시료를 선정하였으며 아게이트 몰탈을 이용 200메쉬 이하의 크기로 분쇄하여 영국 셰필드대학교 환경분석센터의 Energy-dispersive XRF (Spectro Analytical Instruments, X-lab 2000)를 이용, 주원소 및 미량원소의 분석을 실시하였다. 또한 퇴적물과 하천수간의 원소 분산과 이동에 따른 분포 특성을 파악하기 위하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 얻어진 부유물질을 부분 추출하여 ICP-MS (Plasma Quad II-Plus, VG Elemental)를 이용하여 분석하였다. 부유물질의 부분 추출은 멤브레인 필터와 여기에 걸린 부유물질 시료를 50 ml의 탈이온화수와 함께 ultrasonic bath에서 1분간 처리 후 5 ml의 농질산을 이용하여 15분간 80°C에서 처리하였다. 다시 멤브레인 필터를 이용 여과액을 100 ml로 맞추어 ICP-AES 및 ICP-MS로 분석하였다. ASTM 3030C에서는 ultrasonic bath를 쓰지 않지만 필터 위에 압축된 부유물질이 산과 완전히 반응할 수 있도록 처리과정에 포함시켰다. 총탄소 함량은 wide-range carbon determinator (WR112 788-600 model, Leco Ltd.)를 이용하여 측정하였으며, 표준석탄시료를 이용한 최고오차범위는 $\pm 0.75\%$ 이다.

하상퇴적물의 광물학적 특성과 원소분포 특성을 알아보기 위하여 침강법을 이용하여 입도분석을 실시하였으며 모든 시료에 대하여 monochrometer를 장착한 XRD (MXP-3, Mac Science)를 이용하여 광물정량 및 정성분석을 실시하였다. XRD 분석 조건은 Ni-filtered Cu-K α 선을 이용하여 3~60°2 θ 구간에 대해 회절선 채취간격 0.01°, 주사속도 3°/분으로 설정하였다. 채취된 퇴적물 시료 중 일부시료에 대하여는 광물의 물리적 특성과 지구화학적 수반관계를 알아보기 위하여 분리된 각 입도별로 XRD분석을 실시하였다. 또한 멤브레인 필터 위에 걸린 부유물질에 대해서도 회절분석이 가능한 양이 모인 시료에 한해 실시하였다.

결과 및 토의

하천수 화학

Table 1에 안양천 하천수의 화학분석 결과를 한강본, 지류 (서혜영, 김규한, 1997) 및 세계 하천 평균 (Martin, Meyback, 1979)과 비교하여 나타내었다. 전체적으로 세계 평균치와 비교시 Na, Mg, Ca, K 등을 포함하는 알칼리 및 알칼리토금속의 함량이 높음을 보이나 국내의 한강 수계와 비교할 때 비슷한 농도를 보

인다. 이러한 차이는 안양천 주변에 발달한 화강암질 암류 특성의 영향으로 생각된다. Fe, Al, Cu, Pb, Zn 등의 경우 역시 한강수계와 비슷하거나 낮은 농도를 나타내지만 서혜영, 김규한 (1997)의 한강수계 연구시 검출되지 않았던 Ni, Cr, Cd 등 일부 항목들의 경우 금번 안양천 하천수에서 소량이 검출되었다. 이는 AAS를 이용한 과거 연구와 달리 금번 분석시 ICP-MS를 이용하여 검출 한계가 낮아졌기 때문으로 생각된다. 중금속을 포함한 미량원소들의 경우 대부분 세계 평균보다 높은 함량을 보이는데 As의 경우 0.86~4.00 $\mu\text{g/L}$ (세계평균 1.7 $\mu\text{g/L}$), Ni 1.01~6.56 $\mu\text{g/L}$ (2.2 $\mu\text{g/L}$), Cr 0.30~6.48 $\mu\text{g/L}$ (1.0 $\mu\text{g/L}$) 등의 비교적 높은 함량을 보이며 특히 Mn의 경우 31.8~301 $\mu\text{g/L}$ 로 세계 평균인 8.2 $\mu\text{g/L}$ 에 비하여 매우 높은 농도를 보이며, 이는 Mn 등의 오염원이 합금 및 세제로 알려져 있는 만큼 (Fetter, 1993), 합금산업 (안양시 외곽의 공장 밀집 지역) 및 각종 세정제 (안양시 및 서울의 대단위 인구 밀집 지역)에 의한 것으로 생각된다.

하천수의 pH값은 7.26~7.70의 중성으로 비교적 일정하고 좁은 범위의 값을 보인다. 채수 지점에 따른 하천수의 이온 농도는 시료채취 지점중 가장 상류 지점인 ASW-1이 전반적으로 가장 낮은 값을 보이며, 그 다음 시료 채취 위치부터 대략적으로 증가하나 상류로부터의 거리에 따른 뚜렷한 체계적 변화는 보이지 않는다 (Fig. 2).

퇴적물화학

퇴적물은 주원소의 경우 특징적으로 Si와 Al의 양이

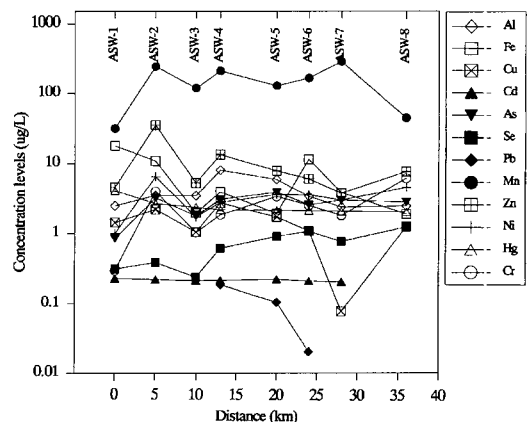


Fig. 2. Variations of concentration levels of stream water according to the distance.

Table 2. Chemical composition of stream sediments from the Anyang River.

Major elements (%)											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	T.C.
ASD-1	1.31	0.58	9.92	81.3	0.28	3.62	0.61	0.19	0.03	2.13	0.94
ASD-2	1.43	0.71	10.1	80.3	0.24	3.27	0.85	0.40	0.03	2.70	0.64
ASD-3	2.02	1.73	17.8	65.3	0.62	3.39	1.43	0.72	0.07	6.40	1.47
ASD-4	1.97	2.24	19.6	59.3	0.77	3.76	2.44	0.91	0.10	8.21	2.58
ASD-5	1.36	0.63	8.93	81.9	0.30	3.90	0.69	0.25	0.03	1.97	0.39
ASD-6	1.38	0.51	8.83	83.2	0.25	3.30	0.55	0.23	0.03	1.73	0.51
ASD-7	1.73	0.55	9.90	81.6	0.19	3.34	0.63	0.28	0.02	1.72	0.21
ASD-8	1.62	1.62	18.1	63.3	0.86	3.28	1.45	0.73	0.10	8.09	3.66
Trace elements (mg/kg)											
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb		
ASD-1	46	9.4	12	22	101	1.3	0.0	0.2	37		
ASD-2	58	7.7	20	54	165	3.8	0.2	0.0	50		
ASD-3	113	50	37	99	330	8.2	0.6	0.7	75		
ASD-4	121	54	44	138	546	10	0.3	1.2	98		
ASD-5	38	4.0	17	21	180	0.0	0.1	0.5	34		
ASD-6	44	3.5	19	33	240	1.3	0.0	1.4	38		
ASD-7	47	4.4	31	48	386	0.3	0.0	1.7	37		
ASD-8	177	43	65	224	798	11	0.3	1.2	199		
Enrichment factor based on the data of ASD-1											
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb	Fe	Mn
ASD-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
ASD-2	1.2	0.8	1.6	2.4	1.6	2.9		0.0	1.3	1.2	1.1
ASD-3	1.4	3.0	1.7	2.6	1.8	3.5		2.0	1.1	1.7	1.4
ASD-4	1.3	2.9	1.9	3.3	2.8	3.7		3.0	1.3	2.0	1.7
ASD-5	0.9	0.5	1.6	1.1	2.0	0.0		2.8	1.0	1.0	1.0
ASD-6	1.1	0.4	1.8	1.7	2.7	1.1		7.9	1.2	0.9	1.0
ASD-7	1.0	0.5	2.6	2.2	3.8	0.2		8.5	1.0	0.8	0.8
ASD-8	2.1	2.5	3.0	5.7	4.3	4.7		3.3	2.9	2.1	1.9

T.C., total carbon.

많으며 이들 두 원소의 함이 80% 이상을 차지한다 (Table 2). 미량원소의 경우 Pb (34.4~199 mg/kg), Cu (21.5~224mg/kg), Zn (101~798 mg/kg), As (0~11.1 mg/kg) 등으로 농도 변화폭이 넓은 편이다. 일반적으로 퇴적물내의 미량원소들의 농도는 Fe>Zn>Cr >Cu>Pb>As의 순으로 감소한다. 이 값들은 XRF를 이용, 전체 용출을 통하여 분석된 수치로 부분 용출을 기준으로 한 국내 환경기준과 비교가 어려웠으며 외국의 경우에도 퇴적물에 관한 기준 설정이 없는 관계로 직접적인 비교를 통한 위해성 판단은 어려웠다. 개략적인 비교를 위하여 영국 ICRL 59/83 목록에서 제시된 오염도양 기준과 비교하였으며 (ICRL, 1987) 이때 As, Cd, Cr, Pb, Se 등 인체에 위해성이 있는 Group A로 분류된 원소들의 경우 문턱기준 (Trigger concentration) 아래였으며, 반면 Cu, Ni, Zn 등 식물 성장에 지장을 줄 수 있는 Group B에 속하는 원소들

의 경우 문턱기준을 초과하였다 (Table 2).

Al₂O₃는 정상 pH (6~8)범위에서 용해도가 매우 낮 으며 풍화과정간 형성되는 점토광물에 대부분이 결합, 잔류한다 (Birkeland, 1984). 따라서 오염된 퇴적물내 특정원소 M과 Al의 비를 오염되지 않은 배경 농도로 생각되는 퇴적물내 특정원소 M/Al와 비교하면 오염물 질의 상대적 부화정도 (Enrichment Factor, EF)를 추정할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 상대적으로 인위 적 오염영향을 가장 적게 받았을 것으로 생각되는 안 양천 최상류 지역에서 채취한 ASD-1 시료의 값과 다 른 시료를 비교하여 하루로 내려가면서의 인위적 또는 자연기원으로 인한 부화 영향 정도를 추적하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 퇴적물내의 Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Co, Cu, As 및 Se을 포함하는 대부분의 원소들이 수배에서 수심배 정도 부화됨을 알 수 있 으며, 이들 부화지수는 ASD-3 지점 (안양시 중심가)과

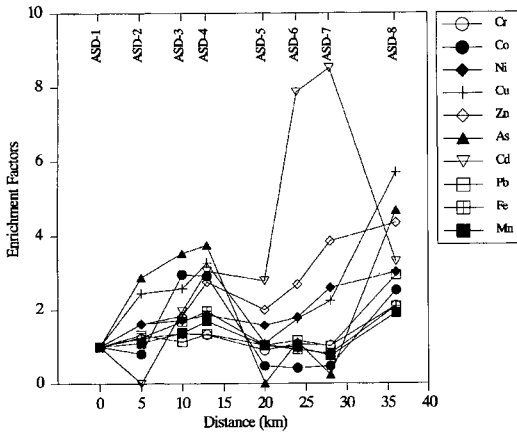


Fig. 3. Variations of enrichment factors (EFs) of sediments according to the distance. EF was calculated by $\{[(m/Al) \text{ in sediment}]/[(m/Al) \text{ in ASD-1 sample}]\}$.

ASD-4 지점 (안양시 외곽의 공장밀집지역)에서 비교적 높고, ASD-8 지점 (한강과의 합류 직전 안양천의 최하류지점)에서 급격히 증가하여 가장 높은 값을 나타낸다 (Fig. 3). Mn의 경우 다른 부화된 원소들과는 반

대로 결핍됨을 보인다 (Table 2). 이는 Mn이 산성환경에서는 Fe보다 안정하나, 지표수 환경과 같이 대기와 접촉하는 경우 높은 pH 영역에서 침전되는 특성 때문으로 생각된다 (Hem, 1992). 안양천의 지표수 pH가 7 이상임을 고려한다면 Mn이 다른 중금속 원소들과 같이 침전되기 보다는 Fe-Mn 고용체 혹은 Mn 함유 광물들로부터 용출작용이 더 우세했을 것으로 생각된다. 이는 물분석 결과, Mn이 세계 하천 평균값에 비해 어떠한 다른 원소들보다도 높은 농도가 검출된 결과와도 잘 일치한다.

하상 퇴적물에 분포하는 V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb 등의 금속들은 총탄소함량과 좋은 상관관계를 보이며 원소들 간에도 높은 상관관계를 가진다 (Table 3). 안양천 주변 지역의 지질은 화강암과 편마암이 우세하나 석회암과 석회질 규산염류가 일부 분포한다 (Fig. 1). 그러므로 퇴적물에서 분석된 무기, 유기탄소를 모두 포함한 총탄소함량은 안양천으로 유입되는 오·폐수에서 공급되는 유기탄소가 우세할 것으로 추정되나 수계 주변에 분포하는 탄산염류에서 기원하는 무기탄소도 일부 포함되어 있을 것으로 생각된다. 따라서

Table 3. Correlation coefficients of major oxides (A) and minor elements (B) with total carbon contents.

(A)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	T.C.
Na ₂ O	1.000										
MgO	0.812	1.000									
Al ₂ O ₃	0.807	0.982	1.000								
SiO ₂	-0.787	-0.989	-0.997	1.000							
P ₂ O ₅	0.628	0.927	0.956	-0.964	1.000						
K ₂ O	-0.047	0.132	0.006	-0.052	0.049	1.000					
CaO	0.765	0.970	0.920	-0.940	0.859	0.225	1.000				
TiO ₂	0.814	0.984	0.976	-0.982	0.919	0.004	0.954	1.000			
MnO	0.662	0.947	0.971	-0.979	0.992	0.006	0.897	0.951	1.000		
Fe ₂ O ₃	0.715	0.968	0.987	-0.992	0.984	0.006	0.914	0.971	0.996	1.000	
T.C.	0.443	0.812	0.867	-0.877	0.954	-0.061	0.759	0.821	0.953	0.925	1.000
(B)	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb	T.C.
V	1.000										
Cr	0.965	1.000									
Co	0.966	0.876	1.000								
Ni	0.882	0.949	0.772	1.000							
Cu	0.925	0.984	0.805	0.975	1.000						
Zn	0.821	0.891	0.692	0.980	0.944	1.000					
As	0.983	0.962	0.940	0.863	0.926	0.787	1.000				
Se	0.767	0.693	0.841	0.557	0.586	0.402	0.787	1.000			
Cd	0.220	0.240	0.167	0.477	0.320	0.588	0.129	-0.117	1.000		
Pb	0.859	0.955	0.703	0.937	0.977	0.910	0.861	0.492	0.251	1.000	
T.C.	0.936	0.962	0.827	0.891	0.958	0.865	0.923	0.541	0.193	0.953	1.000

T.C., total carbon contents (%), Statistically significant at $p < 0.05$.

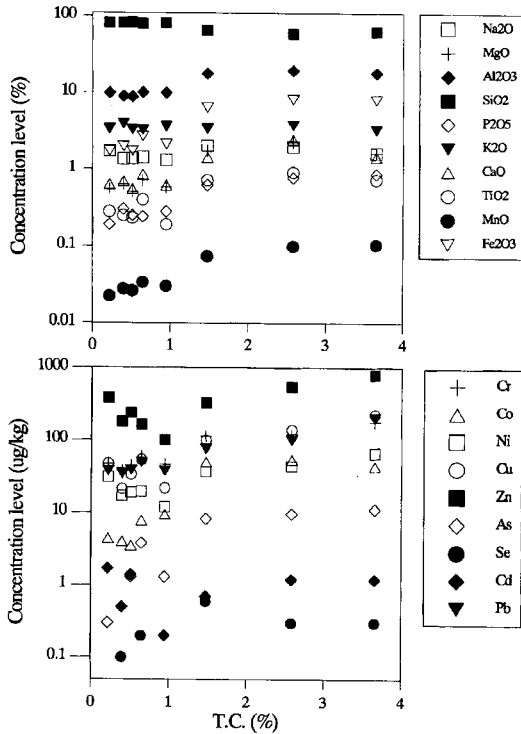


Fig. 4. Variations of concentration levels of major (in oxide %) and minor (µg/kg) according to the total carbon contents (T.C.).

총탄소 함량과의 상관관계만으로는 자연기원과 인위적 기원을 정확히 구분하기는 어렵다.

총탄소함량은 하상 퇴적물 점토광물의 함량과 매우 높은 상관관계 ($r=0.996$)를 보이며, 대부분의 미량원소들은 총탄소함량과 높은 상관관계를 보인다 (As, 0.923; Cr, 0.962; Co, 0.827; Ni, 0.891; Cu, 0.958; Zn, 0.865; Pb, 0.953). 이는 점토광물의 표면적 증가에 따른 흡착에 따른 것으로 판단된다. 원소들의 상관관계로 보아 안양천 바다 퇴적물의 미량원소들은 화강

암질 암석을 중심으로한 주변 암석의 풍화, 용출에 기인하는 자연기원과 인간활동에 의한 오염물질이 동시에 인입되어 점토광물 표면에 주로 흡착, 분포하는 것으로 생각된다 (Fig. 4). 이러한 추론은 석영, 운모 및 장석류를 주로 포함하는 부유물질의 광물학적 특성과 (Table 5) 인간활동과 산업활동이 활발한 지역에서 특히 부화지수가 높은 사실 등을 통하여 뒷받침 될 수 있다. 이들 원소들 중 화강암 지역에서 흔히 부화되는 Pb, Zn 및 As (Wang, Chen, 1998) 등은 비교적 낮은 부화지수를 가지나, 합금, 페인트, 세라믹, 배터리 등으로부터 기원하는 일상용품 중에 포함되는 중금속들인 Cr, Co, Ni, Cu 등 (Fetter, 1993)은 상대적으로 높은 부화지수를 가진다.

안양천 바다 퇴적물의 중금속 함량은 자연기원과 인위적 기원이 복합적으로 작용하여 상류지역에 비하여 하류지역으로 가면서 점차 증가하는 경향을 보였으며 일부 인구 또는 산업밀집 지역에서는 급격한 부화 양상을 보였다. 이러한 결과들로 보아 인위적 기원에 의한 영향은 오염원으로부터 비교적 가까운 범위로 한정 될 것으로 생각된다.

부유물질

일반적으로 하천에 유입된 원소들은 하천수에 용해되는 경우, 바다에 가라 앉아 퇴적물에 흡착되는 경우와 하천수 중에 부유되는 3가지 부분에 존재할 수 있다 (Forstner, Wittmann, 1983). 퇴적물이 장기간에 걸친 인간활동의 결과를 기록한다면, 부유물질은 외부 유입 또는 퇴적물에서의 재부유 등의 상대적으로 단기 간에 일어나는 물리, 화학적 변화를 기록한다 (Bilos *et al.*, 1998; Zhang, 1995). 그러므로 부유물질에 분포하는 원소들의 농도를 통하여 퇴적물에서 하천수로 또는 그 반대로의 물질 이동에 관한 정보를 제공한다.

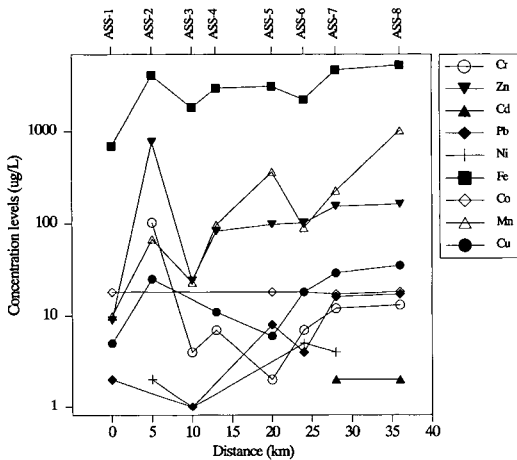
Table 4. Chemical composition of suspended solids from the Anyang River using partial extraction (µg/L).

	S.W.	Cr	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Co	Mn	Cu	As	Se	Hg
ASS-1	0.1	nd	9	nd	2	nd	690	18	10	5	nd	nd	nd
ASS-2	9.2	103	765	nd	nd	2	4111	nd	68	25	nd	nd	nd
ASS-3	1.5	4	24	nd	1	1	1831	nd	23	nd	nd	nd	nd
ASS-4	3.7	7	83	nd	nd	nd	2991	nd	97	11	nd	nd	nd
ASS-5	4.8	2	98	nd	8	nd	3121	18	364	6	nd	nd	nd
ASS-6	6.1	7	102	nd	4	5	2241	18	90	18	nd	nd	nd
ASS-7	8.2	12	153	2	16	4	4731	17	227	29	nd	nd	nd
ASS-8	14.2	13	162	2	17	nd	5341	18	1020	35	nd	nd	nd

S.W., weight of suspended solid (mg/500 ml).

Table 5. Physical and chemical characteristics of stream sediments.

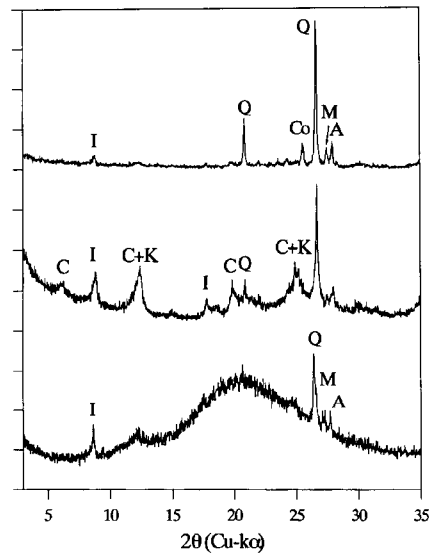
	pH		Texture (%)			Quantitative analysis (%)			
			Clay	Silt	Sand	Quartz	Microcline	Illite	Anorthite
ASD-1	7.0	Sand	4.1	6.5	89	78	6.0	4.0	12
ASD-2	5.9	Sand	1.8	4.1	94	64	18	9.3	8.8
ASD-3	5.7	Sandy loam	5.2	30	65	60	9.0	12	19
ASD-4	6.0	Sandy loam	10	35	55	35	8.2	33	24
ASD-5	5.5	Sand	2.1	5.0	93	69	15	7.8	8.1
ASD-6	5.0	Sand	2.1	5.1	93	86	5.6	4.7	4.1
ASD-7	4.0	Sand	0.8	2.0	97	81	8.3	3.2	7.3
ASD-8	6.8	Loam	14	42	45	63	7.9	16	13

**Fig. 5.** Variations of concentration levels of suspended solids from the Anyang River using partial extraction according to the distance.

부유물질에서 추출된 중금속의 양은 하천퇴적물에 비하여 상대적으로 매우 낮았으며 하천수 중의 중금속 농도에 비하여는 전반적으로 높은 농도를 보인다 (Table 4). 위에서 언급한 수계에서의 세가지 계, 즉, 하천수, 부유물질 및 퇴적물 중 중금속들의 평균 99% 이상이 퇴적물에 분포한다. 부유물질과 하천수에 분포하는 중금속들의 양이 퇴적물에 비하여 상대적으로 적어 비교에 어려움이 있으나, 부유물질에 수반되는 중금속의 함량은 전반적으로 상류에서 하류로 가면서 증가한다. 즉, 대체로 일정한 증가 양상을 나타내며 Fe, Mn, Ni, Cu, Pb, Cr 등이 ASS-3과 ASS-4 지점에서 높은 농도를 보인 것은 바다퇴적물에서 나타난 결과와 비슷하였다 (Fig. 5).

광물특성

하천퇴적물의 입도별 구성을 보면 주로 모래크기 입

**Fig. 6.** Representative X-ray diffraction patterns of ASD-8; bulk, clay fractioned orientation, mounting on membrane filter from the bottom. Abbreviations: A, anorthite; C, chlorite; Co, corundum as an internal standard; I, illite; K, kaolinite; M, microcline; Q, quartz.

자들로 구성되어 있으며 점토의 비율은 10% 이상을 보이는 4, 8번 지점을 제외하고는 0.8~5.2% 정도의 함량을 보인다 (Table 5). 또한 ASD-3, 4지점은 안양천이 크게 사행하는 지점이며, 또한 ASD-8 지점 역시 강폭의 확대로 유속이 급속히 줄어드는 지점이므로 이들의 입도는 다른 시료들이 모두 sand인 반면에, ASD-3, 4지점은 sandy loam, ASD-8 지점은 loam에 해당된다. 따라서 기존의 연구들과 마찬가지로 (Barbanti, Bothner, 1993; Song *et al.*, 1999) 입도와 관련하여 세립질 물질의 표면적 증가에 따른 중금속의 부화를 확인할 수 있다.

Fig. 6에서 보이는 것과 같이 안양천 바다 퇴적물의

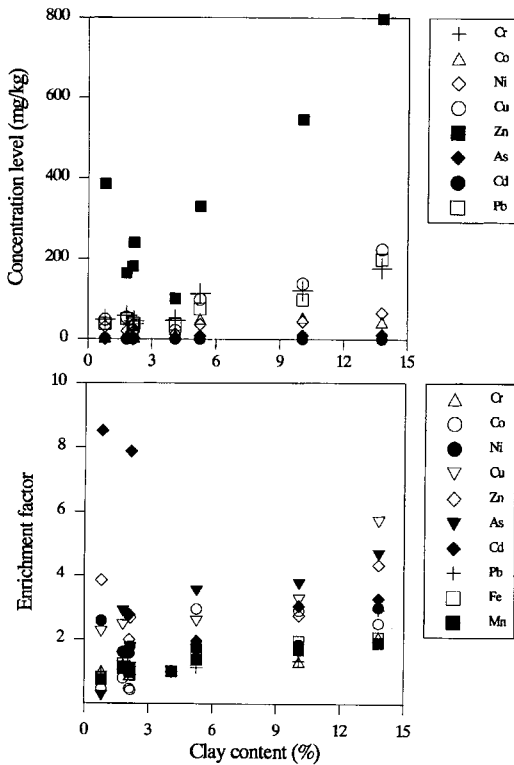


Fig. 7. Variations of concentration levels and enrichment factors according to the clay contents (%).

광물구성은 석영 (35~86%), 장석류 (4.1~24%), 운모류 (3.2~33%) 등으로 이루어져 있으며, 이는 하천 주변에 분포하는 화강암류의 특성을 반영한다고 볼 수

있다. 별도로 분리된 점토크기 입자들은 주로 일라이트와 카올리나이트 그리고 소량의 녹니석으로 구성됨을 보인다 (Fig. 6). 화학분석 결과와 비교해 볼때 점토의 함량이 높은 4, 8번 지점에서 중금속의 농도가 높았으며, 이는 점토 및 점토광물에 의한 표면적에 증가에 따라 흡착된 중금속의 함량이 높아짐을 확인할 수 있다 (Fig. 7).

퇴적물 중금속의 환경영향

전술한 바와 같이 안양천의 하천수와 퇴적물에 함유된 중금속들은 자연기원과 인공기원이 복합적으로 포함된 것으로 생각된다. 이들의 기원을 이해하기 위해서는 물/암석간 반응이 고려되어야 한다. 안양천 주변 지질은 화강암질암류로 대변되며, 이를 확인하기 위해 안양천 지표수의 물분석 결과를 이용, 근원암 추정 (source-rock deduction)을 실시하였다 (Hounslow, 1995). 그 결과, $Mg/(Ca+Mg)$ parameter는 화강암 풍화를, HCO_3^-/SiO_2 parameter는 silicate 풍화를 지시함을 알 수 있다 (Fig. 8). 또한 안양천이 인구밀집 지역을 통과하는 만큼 가정오수에 의한 Cl⁻ 이온농도의 증가로 염소이온을 포함하는 parameter는 매우 불규칙한 범위를 나타낸다.

수온 25°C, pe=4로 가정할 경우, 지표수 내의 용존 이온들과 이들의 지질매체와의 반응은 MINTEQC (Allison *et al.*, 1991) 데이터베이스를 이용한 PHREEQC (Parkhurst, 1995) 지구화학 모델링 프로그램을

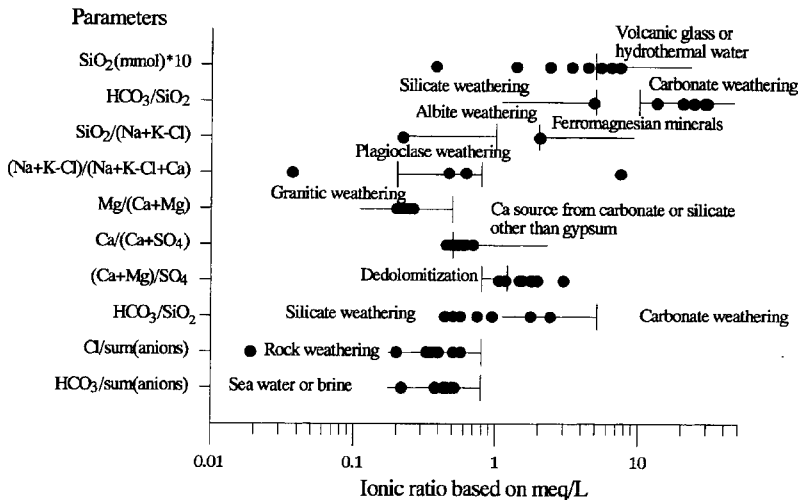


Fig. 8. Source-rock deduction using parameters based on the concentrations of the Anyang River water samples. Ions in meq/L and SiO₂ in mmol/L.

Table 6. Saturation indices of the Anyang River water samples for mineral phases.

	SIZ range	ASW-1	ASW-2	ASW-3	ASW-4	ASW-5	ASW-6	ASW-7	ASW-8
Anhydrite	0.218	-2.511	-1.860	-2.181	-2.037	-1.811	-2.085	-2.003	-2.075
Calcite	0.424	-0.692	-0.595	-0.545	-0.396	-0.445	-0.333	-0.364	-0.479
Dolomite	0.855	-1.850	-1.719	-1.610	-1.345	-1.380	-1.061	-1.212	-1.390
Magnesite	0.401	-1.655	-1.620	-1.561	-1.445	-1.432	-1.224	-1.344	-1.406
Gypsum	0.229	-2.300	-1.650	-1.970	-1.826	-1.600	-1.874	-1.792	-1.864
Fe ₃ (OH) ₈	1.011	0.707	-1.465	-2.941	-1.486	-3.546	-0.284	-1.920	-3.236
Goethite	0.050	6.032	5.162	4.716	5.261	4.478	5.635	5.070	4.598
Hematite	0.200	17.07	15.33	14.44	15.53	13.96	16.28	15.15	14.20
Maghemite	0.319	6.679	4.938	4.047	5.137	3.570	5.885	4.754	3.810
Magnetite	2.523	17.19	15.02	13.54	15.00	12.94	16.20	14.57	13.25
Siderite	0.528	-2.771	-2.347	-3.100	-3.041	-2.966	-2.255	-2.734	-3.010
Manganite	1.267	-4.519	-5.030	-4.876	-4.096	-5.221	-4.452	-4.392	-5.486
Rhodochrosite	0.557	-1.726	-0.941	-1.095	-0.802	-1.069	-0.745	-0.599	-1.497
Fluorite	0.548	-2.287	-1.217	-1.715	-1.377	-0.942	-1.217	-1.229	-1.346
Anorthite	0.986	-5.597	-5.824	-5.855	-4.807	-5.250	-5.894	-6.032	-6.232
Microcline	0.031	-1.514	-1.711	-2.034	-1.255	-1.303	-1.802	-1.813	-2.103
Kaolinite	0.372	2.088	2.618	2.370	2.963	3.137	2.146	2.065	2.076
Pyrolusite	2.069	-8.918	-9.869	-9.575	-8.615	-10.03	-9.051	-9.051	-10.24
Lepidocrocite	0.069	5.161	4.291	3.845	4.390	3.607	4.764	4.199	3.727
Montmorillonite	0.134	2.082	1.543	1.257	2.223	1.976	1.348	1.211	0.867
SiO ₂ (a)	0.136	-1.241	-1.433	-1.474	-1.410	-1.388	-1.508	-1.447	-1.529
SiO ₂ (am)	0.136	-1.549	-1.741	-1.782	-1.718	-1.696	-1.816	-1.755	-1.837

통한 지구화학 모델링에 의해 얻은 광물상의 포화지수로 유추하였다 (Table 6). 전반적으로 물시료들은 탄산염광물에 대해 불포화 상태로 나타나고 있으며, Saturation index zone (한 광물상의 log K값의 5% 이내) 범위에 포함되는 광물은 방해석과 ferric hydroxide의 일부 시료이다. Saturation index zone 내의 포화지수를 가지는 광물이 실제 반응에 참여하는 광물종이므로 (Deutsch, 1997), 방해석은 pH의 증가를 야기하는 것으로 보인다. 또한 방해석의 용해는 하천수의 주요한 alkalinity 공급원으로 생각되며 하천수 pH가 시료 채취 전 구간에서 유사한 값을 갖게 하는 것으로 생각된다. 수산화철은 화강암 지역에서 각섬석과 흑운모 등의 화학적 풍화를 통해 비정질 coating 물질로 흔히 발견되는 goethite, ferrihydrite, ferric hydroxides 등의 철수산화물 한정요소로 작용하며 중금속의 흡탈착과 밀접한 관계를 가진다 (Moon *et al.*, 2000). 세정제 등에 다량 포함된 Mn의 함유량에 비해 적게 검출되는 Fe는 안양천에서 비정질의 Fe₃(OH)₈로 존재하며 물/암석간 평형반응에 참여하는 것으로 판단된다 (Table 6). 이는 부유물질에서의 Fe 농도가 상대적으로 높게 나타나는 사실과도 일치하며, 향후 연속 추출 등을 통한 연구방법으로 이들 중금속의 존재형태

및 거동양상을 보다 자세히 연구할 필요성이 있다.

결론

이번 연구 결과 안양천의 바닥퇴적물에 분포하는 중금속들은 자연상태에 비하여 부화정도가 크며 중금속의 농도와 부화지수는 상류에서 하류로 내려가면서 증가한다. 이는 인위적인 요인에 의한 중금속 인입이 존재함을 시사하며, 인입량은 하류로 가면서 점차 농집됨을 보인다. 그러나 안양천 주변을 구성하는 화강암질 암석으로부터의 자연기원에 의한 중금속의 인입도 어느 정도 퇴적물의 중금속 함량에 기여하는 것으로 생각된다. 즉, 자연기원의 중금속을 또한 입도가 작고 표면적이 큰 점토질 퇴적물에 농축되므로 자연기원과 인공기원을 정성적으로 구분하기 위하여는 다른 지구화학적 방법이나 통계적 방법을 이용한 추가 조사가 필요할 것으로 판단된다. 그러나 중금속의 경우 이동 거리가 비교적 짧아 오염원의 특성을 비교적 잘 반영할 것으로 생각되며 특정 산업활동 및 인구밀집지역에서 중금속 부화지수가 급격히 증가함은 인간활동의 영향을 잘 반영하는 것으로 생각된다.

한편 하류로 가면서 부유물질층의 Mn, Fe 농도가

증가하는데 이는 안양천 수질이 하류로 가면서 지표수의 용존 산소량이 증가함에 따라 산화환경으로 전환되면서 불용성 Fe, Mn 산화물의 양이 증가하기 때문으로 생각된다.

퇴적물내의 중금속들은 대부분이 유기기원으로 추정되는 총탄소함량 및 점토성분과 매우 높은 상관관계를 보이므로 이들 대부분의 중금속들이 유기물과 점토광물에 수반됨을 보이며 대부분의 중금속들은 점토에 흡착되거나 또는 유기물과 수반되어 점토질에 흡착되는 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 1998년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원을 받아 이루어진 것을 밝히며 학교측에 감사를 표한다. 또한 도면작업과 원고정리를 도와준 가톨릭대학교 김민정 양에게 감사한다. 아울러 심사과정에서 지적과 수정을 해 주신 한국자원연구소 이평구박사님과 세명대학교 정명채박사님께 심심한 사의를 표합니다.

참고문헌

- 서혜영, 김규한 (1997) 한강수계분지내 하천수의 지구화학적 특성, 대한지하수환경학회, 4권, p. 130-143.
- 이동수, 김경태, 홍기훈, 이수형 (1989) 한강본류와 지류의 중금속 농도분포, 한국해양학회지, 5권, p. 307-324.
- 전효택, 김주용, 최시영 (1999) 폐석탄광 주변 지구화학적 환경의 중금속 오염 평가-강릉탄전 입곡천 일대를 중심으로, 자원환경지질, 31권, p. 499-508.
- 환경부 (1997) 환경백서, 환경부, 서울, 686p.
- 허봉, 유재영 (1998) 강원시 강릉면 강동면에 분포하는 폐탄광으로부터의 배수에 의한 입곡천 및 동해의 오염, 지하수환경, 5권, p. 44-55.
- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Grdac, K.J. (1991) Minteqa2/Proefa2, A Geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 User's manual. Washington, DC, USEPA.
- Barbanti, A. and Bothner, M.H. (1993) A procedure for partitioning bulk sediments into distinct grain-size fractions for geochemical analysis. Environmental Geology, v. 21, p. 3-31.
- Bilos, C., Colombo, J.C. and Rodriguez Presa, M.J. (1998) Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. Environmental pollution, v. 99, p. 1-11.
- Birkeland, P.W. (1984) Soils and geomorphology, Oxford University Press, Inc. New York, 372p.
- Dekov, V.M., Komy, Z., Araujo, F., Van Put, A. and Van Grieken, R. (1997) Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and groundwater of the Nile (Aswan-Sohag traverse), The Science of the Total Environment, v. 20, p. 195-210.
- Deutsch, W.J. (1997) Water/rock interactions. (ed) in: Groundwater geochemistry-Fundamentals and application to contamination. Lewis Publishers. Boca Raton, p. 47-75.
- Facetti, J., Dekov, V.M. and Van Grieken, R. (1998) Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study, The Science of the Total Environment, v. 209, p. 79-86.
- Fetter, C.W. (1993) Contaminant hydrogeology. Prentice Hall, Inc., New Jersey, 458p.
- Forstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1983) Metal pollution in the aquatic environment, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 486p.
- Hem, J.D. (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 2252.
- Hounslow, A.W. (1995) Water quality interpretation (ed) in: Water quality data-Analysis and interpretation. CRC press, Inc., p. 71-128.
- ICRCL (1987) Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. ICRCL 59/83. The Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land. U.K.
- Martin, J.-M. and Meybeck, M. (1979) Elemental mass-balance of material carried by major world rivers, Marine Chemistry, v. 7, p. 173-206.
- Moon, J.-W., Moon, H.-S., Woo, N.-C., Hahn, J.-S., Won, J.-S., Song, Y., Lin, X. and Zhao, Y. (2000) Evaluation of heavy metal contamination and implication of multiple sources from Hunchun Basin, northeastern China. Environmental Geology, v. 39, no. 9 (in press).
- Parkhurst, D.L. (1995) User's guide to Phreeqc - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, 143p.
- Song Y., Wilson M.J., Moon H.-S., Bacon J.R. and Bain, D.C. (1999) Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. Applied Geochemistry, v. 14, no. 5, p. 621-633.
- Zhang, Jing (1995) Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview, Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 41, p. 631-658.
- Wang, X.J. and Chen, J.S. (1998) Trace element contents and correlation in surface soils in China's eastern alluvial plains. Environmental Geology, v. 36, p. 277-284.