

## 국내 하천들의 수질, 하천 퇴적물, 주변 토양 및 벌늪대거미 체내 중금속 축적량을 통한 환경오염도 평가

변상혁 · 유건상 · 최종하 · 김용균\* · 이화성\*\*

안동대학교 응용화학과, \*안동대학교 농생물학과, \*\*경상북도 보건환경연구원  
(2007년 3월 22일 접수; 2008년 2월 5일 채택)

### Assessment of Environmental Contaminant Levels in Water, Sediments and Adjacent Soils and Spider from Several Stream Sites in Korea

Sang Hyuk Byun, Keon Sang Ryoo, Jong Ha Choi,  
Yonggyun Kim\* and Hwasung Lee\*\*

*Department of Applied Chemistry, Andong National University, Gyeongbuk 760-749, Korea*

*\*School of Bioresource Sciences, Andong National University, Gyeongbuk 760-749, Korea*

*\*\*Gyeongbuk Government Public Institute Health & Environment, Daegu 702-839, Korea*

(Manuscript received 22 March, 2007; accepted 5 February, 2008)

#### Abstract

A comprehensive quality survey for heavy metals, organophosphorous and organochlorine residual pesticides, and coplanar PCBs in samples such as water, sediments and soils as well as spiders has been implemented. The samples were undertaken at nine stream sites and their vicinity in August 2006, representing different surrounding environments. The levels of PCBs were expressed as concentrations and WHO-TEFs. Among 12 coplanar PCBs as target compounds in this study, 2,3',4,4',5-PentaCB (IUPAC # 118) was the congener with the highest concentration. The total concentrations and TEF values of coplanar PCBs in Siheung stream sediment (heavy industrial complex site located in Ansan city) were 3915.50 pg/g and 0.8366 pg-TEQ/g on a dry weight basis, respectively. Such levels were around 40 times higher compared to sediment from Gapyung stream (green site located in the upper of Myunggi mountain). It is probably due to the direct input of PCBs from PCBs treatment materials. Organophosphorous (EPN, demeton-s-methyl, diazinon, parathion, and phenothoate) and organochlorine (alpha-BHC, aldrin, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, endosulfan alpha and etc.) pesticides were not detected above 5 ppb of detection limits. The concentrations of Cu and Cd in water and sediment samples from Siheung stream were 44.11 and 0.17  $\mu\text{g}/\text{ml}$  and 713.42  $\mu\text{g}/\text{g}$  and 3.73  $\mu\text{g}/\text{g}$ , respectively, which contained 20~40 times higher concentrations than those from Gapyung stream. In addition to the water and sediment samples, the levels of heavy metals in spider from designated sampling sites were also determined. Heavy metals in spider collected near Siheung stream was appeared to be equivalent and/or a little higher levels with respect to other spiders. Furthermore, the ratio of relative heavy metals (Cu, Cd, and Pb) in spider from each stream site showed a correlation as similar as that of heavy metals in soil samples.

**Key Words :** Heavy metals, Organophosphorous and organochlorine pesticides, Coplanar PCBs, Spider, TEFs

## 1. 서 론

우리나라는 지형학적으로 동서남북을 거쳐 수많은 하천들이 흐르고 있으며 대부분의 하천들은 사람들의 왕래가 적어 대체로 환경보존이 잘 유지되어 왔다. 그러나 나날이 증가하고 있는 산업체 및 사람들의 여가 활동과 같은 주변 환경에 의해서 직·간접적으로 영향을 받고 있다. 일반적으로 하천을 잘 가꾸기 위해서는 하천에 서식하는 생물생태에 관한 조사 연구, 하천의 물리환경과 생물생태와의 역학적인 관계 정립, 더 나아가 각 하천 및 하천 주변에 있는 환경오염물질들의 잔류량을 측정 분석하여 폭 넓게 하천을 평가할 필요가 있다.

일반적으로 중금속, 유기인계 및 유기염소계 잔류농약, 그리고 PCBs (polychlorinated biphenyls)와 같은 유해 화학물질들은 환경적으로 매우 관심이 높아 전 세계적으로 많은 국가가 지역별로 혹은 환경매체별로 광범위하게 이들 물질들의 환경 내 잔류량을 조사하고 있다. 이러한 화학물질들은 환경에 장기간 잔류함으로써 먹이연쇄를 통하여 최종영양단계 생물에 농축되며 대기와 물에 의한 장거리 이동에 의해서도 오염원이 존재하지 않은 극지방에서도 발견되고 있는 특성을 지니고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 생식 장애, 개체군 감소, 그리고 각종 독성발현 (발암성, 기형유발 작용, 면역독성 등)을 하는 것으로 알려져 있어 인체의 건강 및 생태계에 커다란 위협이 되고 있는 실정이다. 한 예로, 지금은 생산이 중지되었으나 과거 수십 년 동안 변압기나 축전기 등에 절연유로 유용하게 사용해 왔던 PCBs는 세균이나 효소 혹은 생화학적 수단으로 쉽게 분해 되지 않고 열에도 매우 안정하여 물, 토양, 퇴적물, 물고기, 야생동물, 심지어는 사람의 지방조직, 피, 모유와 같은 여러 가지 환경매체와 생태계에서 널리 탐지되고 있다<sup>3~5)</sup>.

본 연구는 여러 지역에 위치해 있는 다수의 하천 및 이 하천의 퇴적물, 하천 주변의 토양과 토양 주변에 서식하고 있는 벌늬대거미를 일정량 채취하여, 이들 시료 중의 중금속, 유기인계 및 유기염소계 잔류 농약 그리고 coplanar PCBs의 분석을 통해 이들 하천이 현재 처하고 있는 환경오염 수준을 평가하는 데 목적을 두었다. 이는 향후 이들 하천유역의

자연경관 및 생태계를 보존 혹은 개선시킬 수 있는 기초 자료로서 효용성을 갖게 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취

우리나라 여러 지역에 위치해 있는 하천 중 9개 하천을 선정하여 각 하천의 이름이 명시되어 있는 표지판 주변의 하천수와 하천 퇴적물, 주변의 토양과 벌늬대거미 (학술 명; Spider Pardosa Astrigera L. Koch)를 2006. 8. 28부터 2006. 8. 30까지 3일 동안 채취하였다. 선정된 하천들은 이들이 속한 주위환경의 특성을 고려하여 공단을 횡단하여 흐르는 하천 (공업지역), 도시와 공단 주위에 위치해 있는 하천 (주거지역), 벼 혹은 밭농사 근처의 하천 (농업지역), 그리고 비교적 인간의 활동으로 인한 오염물질의 유입이 적은 하천 (청정지역)과 같이 4개의 그룹으로 구분하였다. 채취한 여러 시료들 중 하천수는 유리섬유 여지(GF 50)로 여과하고 토양 및 퇴적물은 실온에서 건조시킨 후 850  $\mu$ m mesh 체를 통과한 것만을 선별하여, 위의 시료들을 분석을 마칠 때 까지 국내 공정시험법에 따른 보존방법에 의거하여 보관하였다.

### 2.2. 시약

시료의 추출과 정제, 유기인계와 유기염소계 화합물 (Supelco, Ltd., USA), 그리고 coplanar PCBs (Cambridge Isotope Laboratory, Inc., USA)의 표준용액 조제를 위하여 사용한 모든 유기용매 (n-hexane, acetone, iso-octane, MTBE, dichloromethane 등)는 J. T. Baker HPLC Grade Solvent로 Malinkrodt Baker, Inc., USA로부터 구입하였다. 시료의 정제에 앞서 실리카겔과 알루미늄 (Aldrich, WI, USA)는 150°C 오븐에서 24시간 동안 활성화시킨 후 컬럼 (15 mm I.D.×30 cm length)에 충전시켜 사용하였다. 중금속 (Pb, Cd, As 등)의 표준용액은 각각 Kanto Chemical Company, Inc., Japan에서 구입한 후 표준용액의 검정선 (calibration curve)을 얻기 위하여 단계적으로 3차 증류수를 이용하여 희석하였다. 중금속의 시료 전처리에는 Merck, Germany로부터 농축되어 있는 염산, 질산, 과산화수소를 구입하여 사용하였다.

### 2.3. 시료분석

Coplanar PCBs는 US EPA Method 1613 (High Resolution GC/MS Method for the Determination of Tetra-Octa Chlorinated Dioxins and Furans)에 의거한 Fig. 1의 흐름도에 따라 분석하였고, 분석 조건은 Table 1에 상세히 나타내었다. 각 시료로부터 coplanar PCBs의 정성 및 정량은 분해능 (resolving power)이 10,000 이상 인 HRGC (HP 6890 GC, USA)/HRMS (Jeol-700D, Japan) 분석기기를 이용하여 측정하였다. PCB 화합물들은 DB5-MS (60 m×0.25 mm×0.25 μm) 모세관 컬럼 (J&W Scientific, Folsom, USA)을 이용하여 분리하였다. 이피엔 (EPN), 파라치온 (Parathion), 메틸디멘톤 (Dementon-s-methyl), 다이아진은 (Diazinon), 펜토에이트 (Phenthoate)와 같은 유기인계 잔류농약은 불꽃광도형 검출기 (flame photometric detector)가 장착된 가스 크로마토그래프 (Varian CP 3800)로 확인 및 정량하였다. 위 화합물들의 분리를 위해서 CP-Sil 8 CB 컬럼을 사용하였다. 유기염소계 잔류농약 (Aldrin, Alpha-BHC, Dieldrin, Endosulfan alpha,

Endosulfan beta, Endosulfan sulfate, Eldrin, 4,4-DDT 등 총 16 종)은 U.S. EPA Method 8080에 따라 시료 전처리 한 후 전자포획검출기 (electron capture detector)과 장착된 가스 크로마토그래프 (GC Trace 2000, Italy)를 이용하여 결정하였다. 중금속 (납, 카드뮴, 비소 등)의 시료 전처리 장치는 Microwave digestion system (Microdigestion 3, Prolabo, France)을 이용하였고 하천수, 하천 퇴적물 및 토양은 9 mL HCl과 3 mL HNO<sub>3</sub>를, 벌레대 거미의 경우에는 7 mL HNO<sub>3</sub>와 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 전처리하였다. 각 시료별 중금속 함유량은 ICP-MS (ELAN DRC-e, Perkin Elmer SCIEX, USA) 분석기기를 사용하여 정량화하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Coplanar PCBs

여러 서로 다른 주위환경들 (공업지역, 도시 및 전원 주거지역, 농업지역, 청정지역을 흐르는 하천)을 나타내는 9개의 하천 퇴적물을 채집하여 이들 하

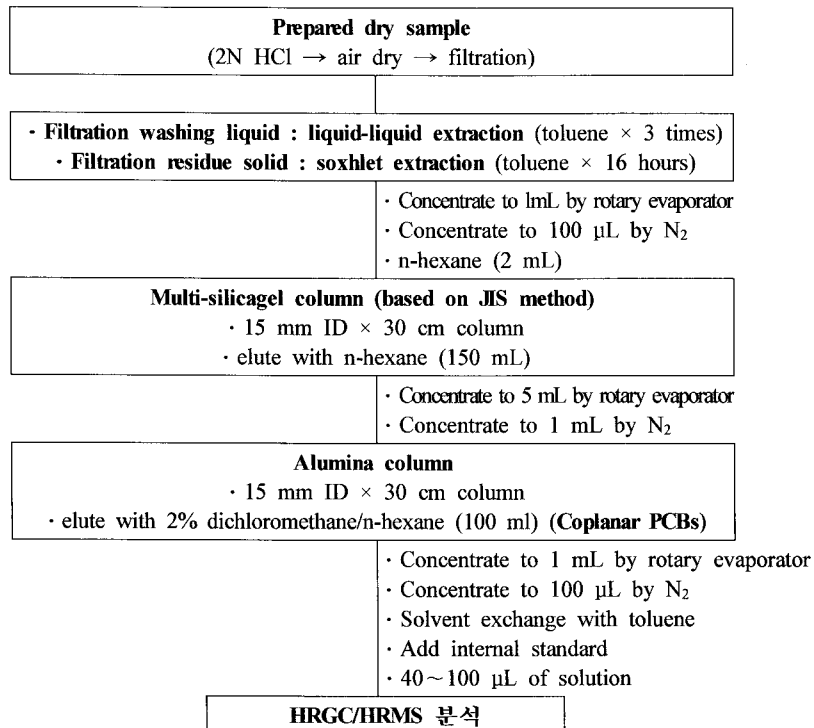


Fig. 1. Flow schematic of analytical methodology for determination of coplanar PCBs.

**Table 1.** Analytical conditions for coplanar PCBs

Item	HRGC	Item	HRMS
Model	HP6890 GC	Model	Jeol-700D HRMS
Column	DB5-MS (60 m * 0.25 mm * 0.25 $\mu$ m)	Ionizing mode	EI/SIM
Oven temp.	100°C → 25°C/min → 180°C (1min) → 1.8°C/min → 220°C → 10°C/min → 300°C (6 min)	Chamber temp.	300°C
Injection temp.	300°C	Interface temp.	300°C
Injection mode	Spiltless	Ionizing energy	38 eV
Carrier gas	He (99.9999%)	Accel voltage	10 kV
Flow rate.	1mL/min	Ionizing current	600 $\mu$ A

천들의 PCBs의 오염정도 (degree of pollution), 분배 (distribution), 환경에서의 잠재적인 위험도 (potential risk for the environment)를 평가하였다. 전형적으로 PCBs는 바이페닐 골격 (biphenyl scheme)에 부착되어 있는 염소원자의 수와 위치에 따라 209개의 동족체 (congener)로 구성되어 있다. 특별히 209개의 PCB 동족체들 중에서 coplanar PCBs는 non- and mono-ortho PCBs로 이루어진 것으로서 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetra chlorinated dibenzo-p-dioxin)와 유사한 생물학적 효과나 독성 효과를 보인다고 알려져 있다. Van den Berg 등은 다이옥신류인 PCDDs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins)와 PCDFs (polychlorinated dibenzo furans), 그리고 PCBs에 대한 실험동물들의 독성활동 메커니즘을 연구하여 “2,3,7,8-TCDD like”에 대한 독성등가인자 (TEFs; toxicity equivalence factors) 수치를 제시하였다<sup>6)</sup>. 따라서 본 PCBs 분석은 위에서 서술한 바와 같이 다이옥신 유사 PCBs (dioxin-like PCBs) 즉 coplanar로 구조를 띠는 PCBs로 한정하여 시행하였다.

각 지역에 위치해 있는 하천별 퇴적물의 coplanar PCBs 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 전체적으로 모든 하천 퇴적물에서 12종의 다이옥신 유사 (dioxin-like) coplanar PCBs가 정도의 차이는 있으나 모두 확인되었으며, 이중에서도 특별히 2,3',4,4',5-PentaCB (IUPAC # 118)가 다른 coplanar PCBs에 비해 매우 높은 농도로 각 하천 퇴적물에서 관찰되었다. 그 다음 순서로 비교적 농도의 범위가 중간정도인 coplanar PCBs로는 3,3',4,4'-TetraCB (# 77), 2,3,3',4,4'-PentaCB (# 105),

3,3',4,4',5-PentaCB (# 156) 그리고 2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (# 189)이었다. 이외의 나머지 2,3',4,4',5-PentaCB (# 123), 2,3,4,4',5-PentaCB (# 114), 2',3,4,4',5-PentaCB (# 126), 2,3,3',4,4',5'-HexaCB (# 167), 2,3,3',4,4',5-HexaCB (# 157), 3,3',4,4',5,5'-HexaCB (# 169) 그리고 3,4,4',5-TetraCB (# 81)는 각 하천 퇴적물에서 미량으로 검출되었다. 이러한 경향은 Frignani 등이 이탈리아 Venice Lagoon의 퇴적물에서 연구한 실험 결과와 거의 유사하였다<sup>7)</sup>. 이 연구에서도 2,3',4,4',5-PentaCB (# 118)이 각 퇴적물마다 상당히 높은 수준으로 노출되었으며 3,3',4,4'-TetraCB (# 77)은 중간수준, 그리고 2',3,4,4',5-PentaCB (# 126)과 3,3',4,4',5,5'-HexaCB (# 169)는 아주 미량이거나 전혀 검출되지 않았다.

일반적으로 PCBs에 관한 환경 허용기준치는 수질, 토양, 퇴적물 심지어 대기 중에서도 환경보호나 사람의 건강을 위해 전혀 검출되지 않아야 된다고 환경부 법령에 명시되어 있다<sup>8)</sup>. Table 2에 나타낸 바와 같이, 시흥공단을 가로질러 흐르는 경기도 안산시 시흥천 (공업지역) 퇴적물은 PCBs의 총 실측농도와 총 독성등가환산 농도가 각각 3915.50 pg/g과 0.8366 pg-TEQ/g이었다. 이 하천퇴적물의 상대적인 PCBs의 분배를 보면, 2,3',4,4',5-PentaCB (IUPAC # 118)가 거의 전체 농도의 50% 정도를 점유하고 있는 우세 동족체였으며, 2,3,3',4,4'-PentaCB (# 105)는 대략 20%, 그리고 나머지 10종의 PCBs가 나머지 비율을 차지하고 있었다. 이러한 PCBs의 배분은 각 하천지역마다 다소 약간의 농도 차이가 있음에도 불구하고 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서 본

**Table 2.** Total concentrations of coplanar PCBs and their TEQ levels in several stream sediments

PCB congener (IUPAC No.)	WHO TEF	Gyeonggi Gapyung Stream Gapyung Railroad	Gyeonggi Gapyung Stream Myunggi Mt	Gyeonggi Gapyung Stream Mokdong Bridge	Gyeonggi Ansan Donghwa Stream	Gyeonggi Ansan Stream	Gyeonggi Ansan Sihung Stream	Gyeonggi Ansan Banwol Stream	Seoul Jungrang Stream Seongdong Railroad	Gyeongbuk Juwang Mt Jeolgol Valley
3,4,4',5'-TetraCB (81)	- 0.0001	0.00 0.0000	3.00 0.0000	2.00 0.0000	2.00 0.0000	2.50 0.0000	22.00 0.0003	0.50 0.0000	1.50 0.0000	4.50 0.0000
3,3',4,4'-TetraCB (77)	- 0.0001	33.00 0.0002*	32.00 0.0002	21.00 0.0001	38.00 0.0003	71.50 0.0011	255.50 0.0040	58.00 0.0004	24.50 0.0003	39.50 0.0003
2,3',4,4',5'-PentaCB (123)	- 0.0001	7.50 0.0000	10.00 0.0000	7.50 0.0000	11.00 0.0000	72.50 0.0011	185.00 0.0029	19.50 0.0001	13.50 0.0002	8.50 0.0000
2,3',4,4',5'-PentaCB (118)	- 0.0001	79.50 0.0006	56.00 0.0004	46.50 0.0003	67.00 0.0005	726.50 0.0116	1685.50 0.0269	193.50 0.0012	85.50 0.0013	35.50 0.0002
2,3,4,4',5'-PentaCB (114)	- 0.0005	2.50 0.0001	2.00 0.0000	1.00 0.0000	4.00 0.0001	24.00 0.0019	62.50 0.0050	6.00 0.0002	4.50 0.0003	4.50 0.0001
2,3,3',4,4'-PentaCB (105)	- 0.0001	16.50 0.0001	17.50 0.0001	13.00 0.0001	24.00 0.0001	278.50 0.0044	629.50 0.0100	57.00 0.0004	35.00 0.0005	10.50 0.0000
2',3,4,4',5'-PentaCB (126)	- 0.1	1.00 0.0080	4.00 0.0320	2.50 0.020	3.00 0.0240	10.00 0.160	42.00 0.6720	3.50 0.0280	2.50 0.0400	4.00 0.0320
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (167)	- 0.00001	4.00 0.0000	12.50 0.0000	10.50 0.0000	5.50 0.0000	141.50 0.0002	297.00 0.0004	11.00 0.0000	17.00 0.0000	8.50 0.0000
3,3',4,4',5'-PentaCB (156)	- 0.0005	10.50 0.0004	10.00 0.0004	7.00 0.0002	12.50 0.0005	121.00 0.0096	288.50 0.0230	25.00 0.0010	15.50 0.0012	6.50 0.0002
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (157)	- 0.0005	2.00 0.0000	2.00 0.0000	1.00 0.0000	2.50 0.0001	24.50 0.0019	75.50 0.0052	2.00 0.0000	5.00 0.0004	1.50 0.0000
3,3',4,4',5',5'-HexaCB (169)	- 0.01	2.00 0.0016	2.50 0.0200	1.00 0.0008	3.00 0.0024	8.00 0.0128	51.50 0.0816	4.00 0.0032	3.00 0.0048	3.50 0.0028
2,3,3',4,4',5',5'-HeptaCB (189)	- 0.0001	9.00 0.0000	10.50 0.0000	6.50 0.0000	13.50 0.0001	152.00 0.0024	332.00 0.0053	32.50 0.0002	19.00 0.0003	5.50 0.0000
Total concentration (pg/g)	-	171.50	162.00	119.50	186.00	1632.50	3915.50	372.50	227.50	132.50
Total pg-TEQ/g	-	0.0110	0.0351	0.0215	0.0281	0.2070	0.8366	0.0347	0.0493	0.0356

\*pg-TEQ/g is calculated on the basis of actual concentration x 0.08 x WHO TEF

저자들이 확신할 수는 없지만 이러한 PCBs의 하천 유입이 어떤 특별한 오염원 (source)으로부터 비롯 되었을 거라고 사료된다. 경기도 안산시 안산천 (주 거지역) 지역은 coplanar PCBs의 총 실측농도와 총 독성등가환산농도가 각각 1632.50 pg/g와 0.2070 pg-TEQ/g으로 안산시 시흥천과 비교해볼 때 총 실 측농도는 1/2배, 총 독성등가환산농도로는 대략 1/4 배의 값을 나타내었다. 그러나 이외 나머지 다른 하 천퇴적물의 농도범위는 100~400 pg/g과, 0.0110~ 0.0493 pg-TEQ/g으로 거의 비슷하게 분포되어 있어 안산시 시흥천에서 검출된 PCBs 농도보다는 약 10 ~40배 적은 수치를 보였다. 이러한 결과들을 고찰 해보면, 시흥공단 내부를 관통하고 있는 시흥천과

그리고 시흥공단 주변 주거지역에 있는 안산천이 다른 지역 하천들보다는 PCBs의 노출이 매우 심하 고 이로 인한 환경오염과 인체의 악영향이 우려되 며, 이들 지역에 대한 좀 더 지속적인 PCBs 분석과 관찰이 필요하다고 본다.

### 3.2. 유기인계 잔류농약

여러 하천수와 퇴적물 그리고 하천 주변의 토양을 수거하여 공정시험법에서 제시하는 시료 전처리와 가스크로마토그래프법 절차에 따라 각 시료들 중의 유기인계 잔류농약을 분석하였다<sup>9)</sup>. 시험에서 측정된 잔류농약은 이피엔 (EPN), 파라치온 (Parathion), 메틸 디멘톤 (Dementon-S-methyl), 다이아지논 (Diazinon),

펜토에이트 (Phenthoate)이었다. 일반적으로 환경부에서 제시하고 있는 관련 법규에 의하면 수질 중의 유기인계 잔류농약은 사람의 건강보호를 위해서 절대 검출되어서는 안 되며, 토양 중의 유기인 잔류농약의 허용 기준치는 토양오염 우려기준 가지역 (전답·과수원·목장용지·임야·학교용지·하천·수도용지·공원·체육용지(수목·잔디 식생지)·유원지·종교용지 및 사적지)로 10  $\mu\text{g/g}$ 으로 되어있다<sup>8)</sup>. 유기인계 화합물의 분석결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는바와 같이, 각 지역에서 채취한 수질, 퇴적물, 그리고 토양시료들로부터 유기인계 잔류농약을 검출한계 (5.0 ppb) 이상에서는 측정할 수 없었다. 이를 평가해 볼 때, 본 연구를 위해 선정된 하천 및 하천 주변이 검출한계 이상의 유기인계 농약들에 의해서 오염되어 있지 않다는 것을 추정할 수 있었다.

### 3.3. 유기염소계 잔류농약

위에서 언급한 각 하천의 수질과 퇴적물, 그리고 하천 주변의 토양을 채취하여 16 종의 유기염소계 잔류농약 (Alpha-BHC, Aldrin, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, Endosulfan alpha 등)을 U.S. EPA Method 8080의 절차에 따라 시험하여 이에 대한 분석 결과를 Table

4에 나타내었다<sup>10)</sup>. 국내의 환경관련 법규에 의하면 위 시료들 중의 유기염소 잔류농약의 기준치는 언급되어 있지 않으나 농산물 (곡류, 감자류, 콩류, 채소류, 과일류) 중의 유기염소계 농약잔류 허용기준치는 제시하고 있다<sup>8)</sup>. Table 4에서 나타낸 바와 같이 각 시료에서 16종의 유기염소계 잔류농약은 검출한계 (각각의 유기염소계 잔류농약에 대하여 5.0 ppb) 이상에서 전혀 검출 되지 않았다.

### 3.4. 중금속

국내 하천의 수질환경 기준에 의하면 전수역의 등급에 관계없이 사람의 건강보호를 위하여 납 (Pb)은 0.1  $\mu\text{g/ml}$ 이하, 카드뮴 (Cd)은 0.01  $\mu\text{g/ml}$  이하, 비소 (As)는 0.05  $\mu\text{g/ml}$  이하로 검출되어야 한다고 명시되어 있다<sup>8)</sup>. 각 하천별 수질에 함유되어 있는 납, 카드뮴, 비소 등의 중금속 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 각 하천수의 납 함유량은 대체로 0.04~0.15  $\mu\text{g/ml}$  정도로 비교적 국내 하천의 수질 환경기준에 부합하였다. 카드뮴의 경우에는 경기도 안산시 시흥천의 카드뮴 함유량이 0.17  $\mu\text{g/ml}$ 로서 0.01~0.03  $\mu\text{g/ml}$ 을 보이는 이외의 하천들의 수질보다도 매우 높았으며, 환경부에서 제시하는 수질 환경기준에 비해서는 17배나 높은 수치를 보였다. 일반적으로

Table 3. Residual concentrations of organophosphorous pesticides in water, soil and sediment from each stream site

Sampling sites	Water, Soil, and Sediment (ppb)				
	Dementon-S-methyl	Diazinon	Parathion	Phenthoate	EPN
Gyeonggi Ansan Sihung Stream	N.D. <sup>†</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeonggi Ansan Ansan Stream	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeonggi Ansan Donghwa Stream	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeonggi Ansan Banwol Stream	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Seoul Jungrang Stream Seongdong Railroad	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeonggi Gapyung Stream Mokdong Bridge	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeonggi Gapyung Stream Myunggi Mt	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeonggi Gapyung Stream GapyungRailroad	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gyeongbuk Juwang Mt Jeolgol Valley	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

<sup>†</sup> N.D.: not detectable below 5.0 ppb of detection limit.

**Table 4.** Residual concentrations of organochlorine pesticides in water, soil and sediment from each stream site

Analytical residues	Water, Soil and Sediment (ppb)								
	Gyeonggi Ansan Sihung Stream	Gyeonggi Ansan Ansan Stream	Gyeonggi Ansan Donghwa Stream	Gyeonggi Ansan Banwol Stream	Seoul Jungrang Stream Seongdong Railroad	Gyeonggi Gapyung Stream Mokdong Bridge	Gyeonggi Gapyung Stream Myunggi Mt	Gyeonggi Gapyung Stream GapyungRailroad	Gyeongbuk Juwang Mt Jeolgol Valley
ALPHA-BHC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
GAMMA-BHC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BETA-BHC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DELTA-BHC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HEPTACHLOR	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ALDRIN	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
METHOXYCHLOR	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ENDOSULFAN I (ALPHA)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4,4'-DDE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DIELDRIN	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ENDRIN	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4,4'-DDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ENDOSULFAN II (BETA)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4,4'-DDT	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ENDRIN ALDEHYDE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ENDOSULFAN SULFATE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

† N.D.: not detectable below 5.0 ppb of detection limit.

**Table 5.** Concentrations of heavy metals in water from each stream site

Sampling sites	Water ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )				
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Gyeonggi Ansan Sihung Stream	44.11	25.70	3.08	0.17	0.10
Gyeonggi Ansan Ansan Stream	6.46	6.34	1.54	0.02	0.12
Gyeonggi Ansan Donghwa Stream	6.64	40.94	1.39	0.03	0.06
Gyeonggi Ansan Banwol Stream	1.70	8.26	0.11	0.01	0.05
Seoul Jungrang Stream Seongdong Railroad	12.78	11.02	1.30	0.02	0.15
Gyeonggi Gapyung Stream Mokdong Bridge	1.73	5.63	0.06	0.01	0.04
Gyeonggi Gapyung Stream Myunggi Mt	1.41	3.43	0.04	0.01	0.03
Gyeonggi Gapyung Stream GapyungRailroad	1.16	3.04	0.17	0.01	0.06
Gyeongbuk Juwang Mt Jeolgol Valley	1.26	3.92	0.05	0.01	0.08

로 경기도 가평천 (목동교, 명지산, 가평철교에 위치), 경상북도 주왕산 절골계곡, 그리고 경기도 안산시 반월천은 청정지역이라고 알려져 있다. 본 저자들이 예측한바 대로 이들 하천의 비소 함유량은 0.04~0.05  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로서 비교적 환경기준치에 근접하였다. 그러나 경기도 안산시 안산천 (주거지역)과 동화천 (농업지역), 그리고 서울시 중랑천 (주거지역)은 비소의 노출량이 1.30~1.54  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 으로서 비교적 높았으며, 더욱이 경기도 시흥천 (공업지역)의 경우에는 비소 함유량이 3.08  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 으로서 환경 기

준치에 비하면 거의 60배 이상의 상당히 높은 수준을 보였다.

Table 6에 각 하천 주변에 있는 토양의 중금속 함량을 나타내었다. 국내 환경기준에 의하면, 토양오염 우려기준 가와 나 지역으로 구분하여 카드뮴은 1.5와 12  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 납은 100과 400  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 구리는 50과 200  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 비소는 6과 20  $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 규정하고 있다. 또한 토양오염 대책기준으로는 카드뮴은 4와 30  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 납은 300과 1,000  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 구리는 125와 500  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 비소는 15와 50  $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 규정하고 있다<sup>8)</sup>. 하천 인근 지역에

**Table 6.** Concentrations of heavy metals in soil from each stream site

Sampling sites	Soil ( $\mu\text{g/g}$ )				
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Gyeonggi Ansan Sihung Stream	127.57	110.25	32.89	0.42	33.43
Gyeonggi Ansan Ansan Stream	40.84	76.43	53.86	0.16	15.36
Gyeonggi Ansan Donghwa Stream	16.77	79.83	42.78	0.15	18.89
Gyeonggi Ansan Banwol Stream	19.99	73.84	27.63	0.13	18.13
Seoul Jungrang Stream Seongdong Railroad	59.51	136.50	34.18	0.91	37.22
Gyeonggi Gapyung Stream Mokdong Bridge	26.51	91.63	47.48	0.19	21.81
Gyeonggi Gapyung Stream Myunggi Mt	38.37	100.20	40.38	0.16	15.87
Gyeonggi Gapyung Stream Gapyung Railroad	28.07	98.68	49.90	0.19	16.08
Gyeongbuk Juwang Mt Jeolgol Valley	5.86	58.80	40.06	0.11	17.67

서 채집한 토양 중의 카드뮴과 납 함유량을 살펴보면, 경기도 안산시 시흥천 주변의 토양이 다른 하천 지역들의 토양보다도 약간 높은 카드뮴과 납 함유량 (각각  $0.42 \mu\text{g/g}$ 과  $33.43 \mu\text{g/g}$ )을 보이고는 있으나 전반적으로 토양오염 우려기준에 훨씬 못 미치는 농도를 보였다. 구리의 경우에는 경기도 안산시 시흥천 토양의 구리 함유량 ( $127.57 \mu\text{g/g}$ )이 이외의 다른 하천 지역들의 토양에 비해 높았으나, 토양오염 우려 나 지역의 기준치보다는 약간 낮은 수치를 보였다. 각 하천주변 토양 중의 비소 함유량은  $27.63 \sim 53.86 \mu\text{g/g}$ 의 농도범위를 보이고 있으며 이들의 비소 함유량은 토양오염 우려 가와 나 지역을 상회하여 토양오염 대책 기준에 거의 근접하는 값을 나타내었다.

하천 퇴적물의 경우, 하천수와 토양과는 달리 하천·호소·해저 퇴적물 중에 존재하는 납과 카드뮴, 비소 등의 중금속에 대해서 아직 환경부 기준이라는 가 관련법규가 미비하여 아직 하천 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 환경 기준치는 2007년 현재까지 규

정되어 있지 않다. 각 하천지역 바닥에서 수거한 퇴적물 중의 중금속 분석결과를 Table 7에 나타내었다. 전반적으로 경기도 안산시 시흥천 퇴적물의 중금속 (납, 카드뮴, 구리) 함량이 다른 하천들의 퇴적물 보다 매우 높은 농도로 검출되었다. 예를 들어, 경기도 가평천 (가평철교) 퇴적물의 카드뮴, 납, 구리 함유량은 각각  $0.07 \mu\text{g/g}$ ,  $7.58 \mu\text{g/g}$ ,  $15.93 \mu\text{g/g}$ 을 보이고 있으나, 시흥천의 경우에는 이들의 함량보다 약 50배, 170배, 44배 정도 더 높은  $3.73 \mu\text{g/g}$ ,  $1295.31 \mu\text{g/g}$ , 그리고  $713.42 \mu\text{g/g}$ 의 농도를 나타내고 있다. 반면에 비소의 함유량은 전체적으로 모든 하천 퇴적물에서 거의 비슷한 수준으로 검출되었다.

각 하천별 수질·토양·퇴적물 중의 중금속 분석결과를 전반적으로 고찰해 볼 때, 대체로 국내 환경기준치보다 상대적으로 약간 낮거나 높아 크게 우려할 수준은 아니지만 특별히 경기도 시흥천의 수질, 토양, 퇴적물을 총 망라한 중금속 함유량은 본 연구에서 선정한 다른 지역하천들 보다도 매우 높다는 것을 알 수 있었다. 따라서 향후 이 하천 및

**Table 7.** Concentrations of heavy metals in sediment from each stream site

Sampling sites	Sediment ( $\mu\text{g/g}$ )				
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Gyeonggi Ansan Sihung Stream	713.42	358.12	42.12	3.73	1295.31
Gyeonggi Ansan Ansan Stream	40.16	154.67	66.15	0.55	33.77
Gyeonggi Ansan Donghwa Stream	11.43	197.50	20.77	0.21	25.18
Gyeonggi Ansan Banwol Stream	18.00	105.26	44.01	0.12	15.78
Seoul Jungrang Stream Seongdong Railroad	459.93	111.24	14.46	0.24	12.93
Gyeonggi Gapyung Stream Mokdong Bridge	16.33	44.97	32.43	0.15	21.81
Gyeonggi Gapyung Stream Myunggi Mt	18.02	35.47	33.49	0.13	9.20
Gyeonggi Gapyung Stream Gapyung Railroad	15.93	53.19	37.11	0.07	7.58
Gyeongbuk Juwang Mt Jeolgol Valley	5.83	59.72	52.60	0.14	20.33



하천 퇴적물, 그리고 하천 주변의 토양에 관한 지속적인 관찰과 오염정화를 위한 사후관리가 필요하다고 본다.

하천 주변의 토양에서 서식하고 있는 벌늪대거미와 토양간의 중금속 상관관계 (중금속 오염에 대한 서식처의 건강성 평가)를 조사하기 위해 위 거미 체내에 있는 중금속을 측정하여 이에 대한 데이터를 Table 8에 나타내었다. 경기도 시흥천 주변 토양에서 살고 있는 벌늪대거미의 구리와 카드뮴 체내 축

적량은 평균하여 각각 1150.87  $\mu\text{g/g}$ 과 42.37  $\mu\text{g/g}$ 로서 다른 하천 주변의 벌늪대거미들 보다도 구리의 경우에는 2~5배, 카드뮴은 대략 2~8배정도 높은 농도로 검출되었다. 이와 같은 경향은 하천별 토양 시료 중의 구리와 카드뮴 합량 (Table 6)과 거의 비슷한 결과를 보이고 있다. 또한 시흥천 벌늪대거미의 납 체내농도는 평균값으로 1.37  $\mu\text{g/g}$ 로서 다른 하천 지역의 벌늪대거미와 비교해서 비슷하거나 약간 높은 수치를 보였다. 이와 같은 결과도 토양 중의

**Table 8.** Concentrations of heavy metals in spider (*Pardosa Astrigera* L. Koch) from each stream site

Sampling sites	Spider ( <i>Pardosa Astrigera</i> L. Koch)] ( $\mu\text{g/g}$ )					
	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
Sihung stream 1	1082.88	377.45	3.94	42.09	1.24	
Sihung stream 2	1061.37	374.94	3.85	38.79	1.45	
Sihung stream 3	998.41	462.47	2.21	38.46	1.15	
Sihung stream 4	1195.87	484.94	2.77	41.69	1.28	
Sihung stream 5	1415.81	575.89	3.17	50.84	1.74	
Average	1150.87	455.14	3.20	42.37	1.37	
Gyeonggi Ansan	Donghwa stream 1	312.01	911.12	N.D.	12.16	1.21
	Donghwa stream 2	177.58	600.09	N.D.	9.53	0.35
	Donghwa stream 3	276.45	988.19	N.D.	15.01	0.69
	Average	255.35	833.13	N.D.	12.23	0.75
	Ansan stream 1	510.00	697.93	N.D.	26.33	1.36
	Ansan stream 2	436.27	521.63	N.D.	21.86	0.89
	Ansan stream 3	462.04	671.99	N.D.	23.17	1.44
	Average	469.44	630.52	N.D.	23.79	1.23
	Banwol stream 1	284.70	396.38	N.D.	6.18	0.71
	Banwol stream 2	337.96	396.12	N.D.	6.39	0.61
	Banwol stream 3	291.66	406.84	N.D.	8.80	0.77
	Average	304.77	399.78	N.D.	7.12	0.70
	Gyeonggi Gapyung	Gapyung stream Myunggi Mt 1	296.59	378.75	N.D.	10.26
Gapyung stream Myunggi Mt 2		299.20	480.87	N.D.	12.22	0.57
Gapyung stream Myunggi Mt 3		287.81	438.08	N.D.	13.04	0.67
Average		294.53	432.57	N.D.	11.84	0.79
Gapyung stream Mokdong bridge 1		234.75	397.12	N.D.	11.45	0.57
Gapyung stream Mokdong bridge 2		361.76	706.29	N.D.	14.88	0.57
Gapyung stream Mokdong bridge 3		480.25	678.32	N.D.	22.36	0.76
Average		358.92	593.91	N.D.	16.23	0.63
Gapyung stream Gapyung railroad		229.19	511.62	N.D.	16.27	0.92
Seoul Jungrang		Jungrang stream Seongdong railroad	210.22	385.21	N.D.	5.27

납 함유량 (Table 6)과 유사한 경향을 나타내고 있다. 그러나 별늑대 거미 생체 내 비소를 측정할 바, 유독 경기도 시흥천 주변 토양에서 서식하고 있는 별늑대거미에서만 비소가 확인이 되었으나 이외의 다른 지역 하천들의 별늑대거미에서는 비소를 전혀 검출할 수 없었다. 이러한 현상은 토양 중의 비소 함유량 (Table 6)이 모두 비슷한 수준으로 측정되었기 때문에 의외의 결과로 받아들여지며, 이에 대한 더 많은 검증이 앞으로 필요하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

2006. 8. 28~2006. 8. 30 3일간에 걸쳐 조사지점 별 (시흥천, 안산천, 동화천, 발안천, 중랑천, 가평천, 절골계곡)로부터 수질, 퇴적물, 인근 토양, 그리고 별늑대거미를 채취하여 coplanar PCBs, 유기인계 및 유기염소계 잔류농약, 그리고 중금속 (Pb, Cd, As, Zn, Cu)의 오염농도를 측정하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

① 시험에서 선정된 총 12종의 dioxin-like coplanar PCBs가 모든 하천 퇴적물에서 전부 검출되었으며, 특별이 2,3',4,4',5-PentaCB (IUPAC # 118)가 우세 동족체로 확인되었다 (Table 2).

② Coplanar PCBs의 총 실측농도와 총 독성등가 환산농도는 청정지역 (가평천 가평읍, 가평천 명지산, 가평천 북동교, 주왕산 절골계곡) < 농업지역 (안산시 동화천) = 도시지역 (서울시 중랑천) < 안산 자연지구 (안산시 반월천), 주거지구 (안산시 안산천), 공업지구 (안산시 시흥천) 순으로 농도가 높게 검출되었다 (Table 2).

③ 유기인계 (EPN, diazinon, parathion 등을 포함한 총 5종)와 유기염소계 잔류농약 (endosulfan alpha 와 beta, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, aldrin 등 총 16종)은 검출한계 (0.5 ppb) 이상에서는 전혀 확인할 수 없었다 (Table 3, 4).

④ 시흥공단에 위치해 있는 안산시 시흥천은 이외의 다른 지역의 하천들보다, 수질의 경우에는 카드뮴과 비소와 구리, 토양은 구리와 카드뮴, 하천 퇴적물은 구리와 카드뮴 및 납의 함유량이 상당히 높게 검출되었다 (Table 5, 6, 7).

⑤ 안산시 시흥천 인근 토양에서 서식하고 있는 별늑대거미 체내 중금속 (구리, 카드뮴, 납) 축적량

은 이들이 속해있는 토양 중의 중금속 함유량의 비율과 거의 유사한 상관관계를 보였다. 예를 들어 시흥천 부근 토양 중의 카드뮴 함유량 (3.73  $\mu\text{g/g}$ )과 이곳 장소에서 채류하는 별늑대거미의 카드뮴 체내 축적량 (42.37  $\mu\text{g/g}$ )은 이외의 토양들과 별늑대거미들보다도 상당히 높은 농도를 보였다 (Table 7, 8).

#### 감사의 글

본 연구는 2006~2008년도 한국환경기술진흥원에서 지원하는 차세대핵심 환경기술개발사업 (과제번호: 091-071-043)의 일환으로 수행되어 이루어졌으며, 이에 대한 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Ann Y. H., Kim I. S., Kim E. K., Kim M. H., 2003, Contamination and clean of soil environment. Goomibook. Seoul.
- 2) Kim S. J., Park M. T., Sin S. H., Ann J. S., Lee K. S., Lee E. K., Lee T. Y., Yim H. S., Jang I. S., 2004, Environmental Chemistry. Dong-Hwa Technology. Seoul.
- 3) Bowadt S., Johansson B., 1994, Analysis of PCBs in sulfur-containing sediments by off-line supercritical fluid extraction and HRGC-ECD. Anal. Chem., 66, 667-673.
- 4) David L. S., Andersand W. A., 1991, Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls of hydroxyl radicals, Environ. Sci. Technol., 25, 1419-1427.
- 5) Safe S., 1990, Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs), Toxicology, 21, 51-87.
- 6) Van den Berg, 1998, Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife, Environ. Health Perspectives, 106, 775-792.
- 7) Frignani M., Bellucci L. G., Carraro C., Raccanelli S., 2001, Polychlorinated biphenyls in sediments of the Venice Lagoon, Chemosphere, 43, 567-575.
- 8) Jung Y., 1997, Environmental water quality standards: New environmental science. Jigu Publishing Co., 419-420pp.
- 9) 동화기술 편집부, 2003, 수질오염 · 폐기물 · 토양 오염 공정시험방법, 동화기술, 14-691.
- 10) Keith L. H., 1996, Compilation of EPA's, U.S. EPA Method 8080, CRC Press, 97pp.