

산업단지 유역 하천수와 퇴적물 내 중금속 오염도 평가 및 기원 추적 연구

정혜령^{1,2} · 이지현^{1,2} · 최진영^{1,2} · 김경태¹ · 김은수¹ · 나공태^{1,2,*}

¹한국해양과학기술원 해양환경연구센터,

²과학기술연합대학원대학교 한국해양과학기술원 스쿨 해양과학 (해양학)

Assessment of Contamination and Sources Identification of Heavy Metals in Stream Water and Sediments around Industrial Complex. Hyeryeong Jeong^{1,2} (0000-0002-6280-9206), Jihyun Lee^{1,2} (0000-0001-8175-344X), Jin-Young Choi^{1,2} (0000-0001-6439-4932), Kyung-Tae Kim¹ (0000-0003-3930-0775), Eun-Soo Kim¹ (0000-0003-3150-6875) and Kongtae Ra^{1,2,*} (0000-0003-1822-2886) (¹Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Busan 49111, Republic of Korea; ²Department of Ocean Science (Oceanography), KIOST School, Korea University of Science and Technology (UST), Busan 49111, Republic of Korea)

Abstract Heavy metals in stream water and sediments around industrial complex were studied in order to assess the contamination and to identify the potential source of metals. High variability has been observed for both dissolved and particulate phases in stream water with coefficient of variation (CV) ranging from 1.3 to 2.8. The highest metal concentrations in both phases were observed in Gunja for Ni and Cu, in Jungwang for Zn and Pb and in Shiheung for Cd, respectively. These results indicate that the different metal sources could be existing. The concentrations of the heavy metals in sediments decreased in the order of Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > As > Cd > Hg, with mean of 2,549, 1,742, 808, 539, 163, 17.1, 5.8, 0.07 mg kg⁻¹, respectively. Mean of metal concentrations (except for As) in sediments showed the highest values at Shiheung stream comparing with other streams. In sediments, the percent exceedance of class II grade that metal may potentially harmful impact on benthic organism for Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb was about 57%, 62%, 84%, 60%, 68%, 81% for all stream sediments, respectively. Sediments were classified as heavily to extremely polluted for Cu and Cd, heavily polluted for Zn and Pb, based on the calculation of Igeo value. About 59% and 35% of sediments were in the categories of “poor” and “very poor” pollution status for heavy metals. Given the high metal concentrations, industrial wastes and effluents, having high concentrations of most metals originated from the manufacture and use of metal products in this region, might be discharged into the stream through sewer outlet. The streams receive significant amounts of industrial waste from the industrial facilities which is characterized by light industrial complexes of approximately 17,000 facilities. Thus, the transport of metal loads through streams is an important pathway for metal pollution in Shihwa Lake.

Key words: dissolved metal, particulate metal, stream sediment, heavy metal, pollution

Manuscript received 4 June 2019, revised 29 August 2019,

revision accepted 3 September 2019

* Corresponding author: Tel: +82-51-664-3184

E-mail: ktra@kiost.ac.kr

© The Korean Society of Limnology. All rights reserved.

This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provide the original work is properly cited.

서 론

중금속은 분해되지 않아 지속적으로 환경 내에 남아있는 특성을 가지며, 생물체에 높은 농도로 축적되면 독성영향을 주기 때문에 환경적, 사회적인 관심을 받는 오염물질 중 하나로서 각국은 중금속을 관리대상물질로 관리하고 있다(Louma, 1983; Novotny, 1995; Jain, 2003; Walling *et al.*, 2003). 중금속은 풍화작용 등과 같은 자연적인 공급원과 농업, 도시, 산업활동을 통한 인위적인 공급원이 존재한다(Forstner, 1979). 수환경에서 중금속은 용존성, 입자성, 퇴적물의 형태로 존재하며, 이 중 용존상은 생물이용성이 강하며 수환경에 서식하는 생물들에 쉽게 흡수되어 장기간 독성영향을 주는 것으로 알려져 있다(Yousef *et al.*, 1985; Pitt *et al.*, 1995; Hatje, 2003). 용존성 금속은 입자물질과 여러가지 결합형태로 존재하며, 입자성 물질은 최종적으로 퇴적되기 때문에 퇴적물은 금속 오염의 중요한 저장고로서 인식되고 있다(Tessier *et al.*, 1979; Dean *et al.*, 2005). 그러나 중금속은 하천 퇴적물에 결합되어 물리화학적 환경변화에 의해 수층으로 다시 용출되거나, 강우 시 재부유되어 연안으로 이동되기 때문에 연안환경 오염에 있어서 주요 오염원이기도 하다(Ure and Davidson, 1995).

연구지역인 반월·시화 산업단지는 화학물, 화학제품 제조업, 운송업, 1차 금속 및 조립금속 산업 등이 발달한 국가산업단지이며, 5개의 하천이 산업단지를 관통하여 흐르고 있다. 이들 산업지역에서의 우수·합류 하수관거의 누수·불법방류, 지표면·도로 유출수, 산업폐기물, 폐수, 금속물질의 사용과 제조, 사업장 부지에 방치된 원료 혹은 폐기물, 교통관련(traffic activity) 등 수많은 금속 오염원이 존재하고 있다. 시화호에서 중금속과 관련된 연구는 시화호 내·외측의 코어 퇴적물 및 표층 퇴적물, 시화호 유역 하천수 및 하천 퇴적물, 강우 유출수, 도로먼지 등 다양하게 진행되고 있다(Ra *et al.*, 2013a; Jeong *et al.*, 2019). 이전의 연구에서는 시화호의 표층수 및 표층 퇴적물이 반월·시화 공단 주변에서 높은 중금속 농도를 나타낸 바 있으며(Kim *et al.*, 2005; Ra *et al.*, 2013b), 산업단지를 관통하여 흐르는 5개 하천의 말단에서 채취한 하천수 및 하천 퇴적물에서 중금속 오염이 심각한 것으로 보고된 바 있다(Jeong *et al.*, 2016, 2017). 산업활동에 의해 방출된 오염물질이 대기를 통해 하천으로 유입되기도 하지만 특히 산업지역의 불투수면적에 축적되어 있는 금속들이 강우 시 유출수를 통해 재부유 및 이동하여 하천으로 한꺼번에 유입되어 수질오염을 심화시킬 것으로 우려되고 있다. 따라서 본 연구에서는 산업단지를 흐르는 하천수와 하천 퇴적물의 오염원을 파악하기 위하여 중금속 농도의 하천별 상세

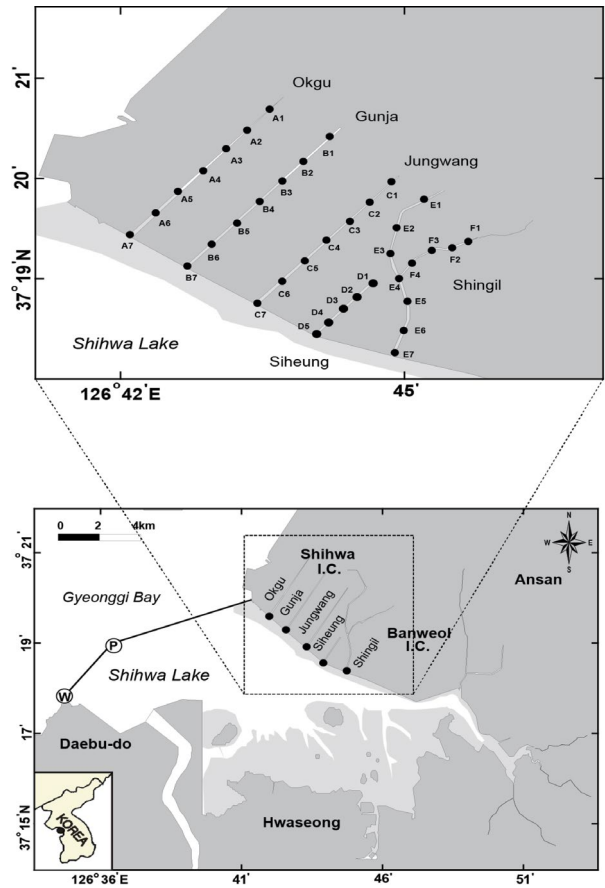


Fig. 1. Map of sampling sites for stream water and sediment around Banweol-Shihwa Industrial complexes.

분포 특성 및 오염도 평가를 실시하였다.

재료 및 방법

1. 시료채취

반월·시화 산업단지를 관통하여 시화호로 유입되는 옥구천(A), 군자천(B), 정왕천(C), 시흥천(D), 신길천(E-F) 5개 하천의 총 37개 정점에서 2011년 10월 하천수 및 하천 퇴적물을 채취하였다(Fig. 1). 하천수 중금속 분석을 위한 시료는 실험실로 옮겨서 산세척되어 무게가 측정된 0.4 μm 폴리카보네이트 여과지(Whatmann 47 mm diameter)를 사용하여 여과하였다. 여과 후, 여과지를 통과하지 못하고 남아있는 물질은 입자상, 여과지를 통과한 하천수는 용존상으로 구분하였다. 용존성 중금속은 고순도 질산(HNO₃) (Ultrapure, Merck Co., Germany)을 가해 pH 2 이하가 되게 하였으며, 입자성 중금속은 오븐에서 건조하여 부유물질의

Table 1. Comparison of mean of total, dissolved and particulate concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) for metal in stream water.

	Ni $\mu\text{g L}^{-1}$	Cu $\mu\text{g L}^{-1}$	Zn $\mu\text{g L}^{-1}$	Cd $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb $\mu\text{g L}^{-1}$
Total concentration					
Okgu	4.3	29.7	72.6	0.09	4.6
Gunja	362.4	154.4	153.1	0.13	1.9
Jungwang	16.1	108.3	408.8	0.14	22.0
Shiheung	49.1	118.1	78.9	0.90	21.7
Shingil	19.0	29.8	23.8	0.10	3.0
Dissolved phase					
Okgu	3.7	10.6	48.6	0.03	0.1
Gunja	356.6	92.5	120.9	0.10	0.3
Jungwang	15.5	42.2	332.2	0.09	1.4
Shiheung	47.6	39.7	47.8	0.63	0.4
Shingil	17.0	10.5	20.0	0.05	0.1
Particulate phase					
Okgu	0.6	19.1	24.0	0.06	4.5
Gunja	5.8	61.9	32.2	0.04	1.6
Jungwang	0.6	66.1	75.6	0.05	20.6
Shiheung	1.5	78.4	30.1	0.27	21.3
Shingil	2.1	19.3	12.8	0.05	2.9

양을 측정 후 산세척된 플라스틱 보관 케이스 (petridish) 에 보관하였다. 채취된 하천 퇴적물은 동결건조 및 분쇄하여 균질화시킨 후 분석 시까지 보관하였다.

2. 중금속 분석

용존성 중금속은 청결벤치 (Cleanbench, class 100) 내에 서 여과된 하천수 100 mL를 APDC-DDTC-Freon (HCHC 141b) 용매추출법으로 추출한 뒤 5 mL 1% 질산(HNO_3)으로 농축하여 유도결합 플라즈마 질량 분석기 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, X7 series, Thermo Scientific)로 측정하였다. 입자성과 퇴적물 중금속은 테플론 (PFA) 산분해용기에 시료를 넣은 후 고순도 혼합산(입자; 질산(HNO_3) + 불산 (HF), 퇴적물; 질산(HNO_3) + 불산 (HF) + 과염소산 (HClO_4))을 넣은 후 가열판 (Hot plate)에서 180°C로 24시간 이상 가열하여 완전분해시켰다. 용존성과 입자성을 합한 것을 총 (total) 중금속으로 표현하였다. 분해된 입자물질과 퇴적물은 증발건조 후 1% 질산(HNO_3)으로 재용해시켜 유도결합 플라즈마 질량 분석기로 측정하였다. 퇴적물 내 수은 (Hg)은 자동수은분석기 (Hydra-C, Teledyne)를 이용하여 분석하였다. 중금속 분석의 정확도를 검증하기 위하여 하천수 중금속 표준물질 (SLRS-4)과 퇴적물 (MESS-3, PACS-3)을 시료와 함께 분석한 결과 95% 이상의 매우 양호한 결과를 얻었다.

3. 중금속 오염도 및 위해성 평가

하천수 내 입자성 물질의 중금속 및 하천 퇴적물 내 중금속 개별의 오염도를 평가하기 위하여 농집지수 (geo-accumulation index)를 이용하였으며, 다음과 같은 식에 의해 계산된다 (Muller *et al.*, 1969).

$$I_{\text{geo}} = \log_2 (C_n / 1.5 \times B_n)$$

여기서, C_n 과 B_n 은 분석된 중금속과 배경농도이며, 1.5는 지각기원에 의한 보정을 위해 사용된다. 농집지수는 unpolluted에서 extremely polluted까지 총 7개의 등급으로 세분화되어 있으며, 개별 금속에 대한 오염도를 의미한다.

오염부하지수 (pollution load index; PLI)는 분석된 금속 물질의 종합적인 오염도를 평가하는 데 사용되며, 본 연구에서는 하천 퇴적물 기준이 존재하는 크롬 (Cr), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 비소 (As), 카드뮴 (Cd), 납 (Pb), 수은 (Hg) 8개 원소를 이용하여 다음의 식에 따라 계산하였다 (Tomlinson *et al.*, 1980).

$$PLI = \sqrt[8]{(C_1/B_1) \times (C_2/B_2) \times \dots \times (C_8/B_8)}$$

$C_1 \sim C_8$ 은 각 원소의 농도이며, $B_1 \sim B_8$ 은 각 원소에 대한 배경농도로 농집지수, 오염부하지수 모두 지각의 평균농도를 이용하였다 (Rudnick and Gao, 2003).

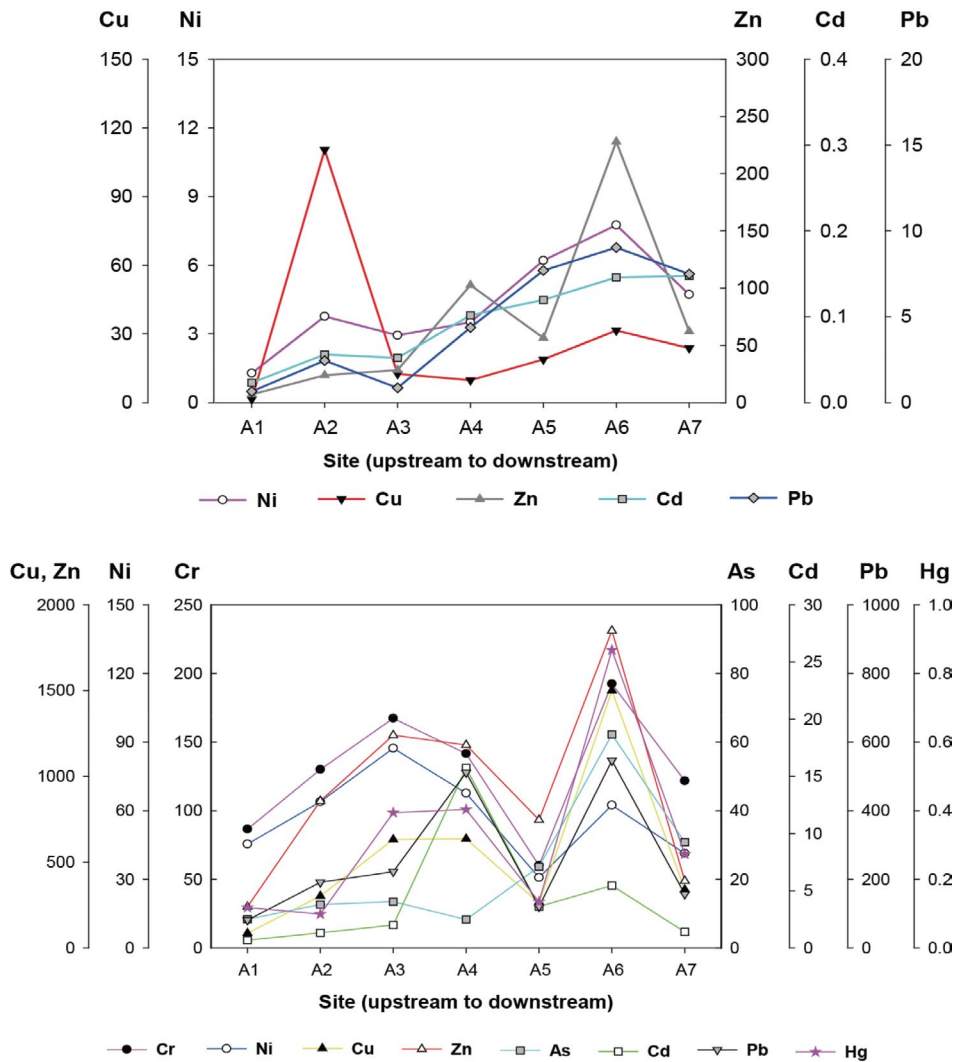


Fig. 2. Spatial distributions of total concentration for heavy metals in stream water (upper) and in stream sediment (lower) at Okgu stream.

농집지수와 오염부하지수는 개별 혹은 종합적인 금속 오염도를 평가와 비교를 위한 것으로 생물에 미치는 독성 영향 등은 포함하지 않고 있다. 따라서 퇴적물 내 종합적인 위해성 평가를 위하여 mPELQ (mean PEL quotient)를 이용하고 있으며 아래의 식에 의해 계산된다(Fairy *et al.*, 2001).

$$\text{Mean PEL Quotient} = \frac{\sum_{i=1}^8 (C_n / \text{PEL}_n)}{8}$$

여기서, C_n 과 PEL_n 은 분석된 8개 금속의 농도와 PEL 값을 의미하며, 본 연구에서는 국내 하천 퇴적물 항목별 지점별 오염평가 기준(국립환경과학원 예규 제2015-687호)의 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 있는 II 등급(Cr

224 mg kg⁻¹, Ni 87.5 mg kg⁻¹, Cu 228 mg kg⁻¹, Zn 1,170 mg kg⁻¹, As 44.7 mg kg⁻¹, Cd 1.87 mg kg⁻¹, Pb 154 mg kg⁻¹, Hg 0.67 mg kg⁻¹) 기준을 이용하였다(NIER, 2015). mPELQ 값이 0.34 이상일 경우, “나쁨(poor)”의 등급으로 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 높은 것을 의미한다. 총 4등급으로 세분화되어 있는 하천 퇴적물 금속 오염평가기준에서 IV등급이 1개 이상 초과할 시에는 “매우 나쁨(very poor)”의 등급으로 심각하고 명백한 오염되었다는 것을 나타낸다. 8개 항목 중 II 등급 또는 III 등급 항목이 1개 이상일 때에는 “약간 나쁨(slightly poor)”의 오염상태, 모든 금속이 I등급 이하의 농도는 “보통(fair)”으로 오염도를 나타내고 있다.

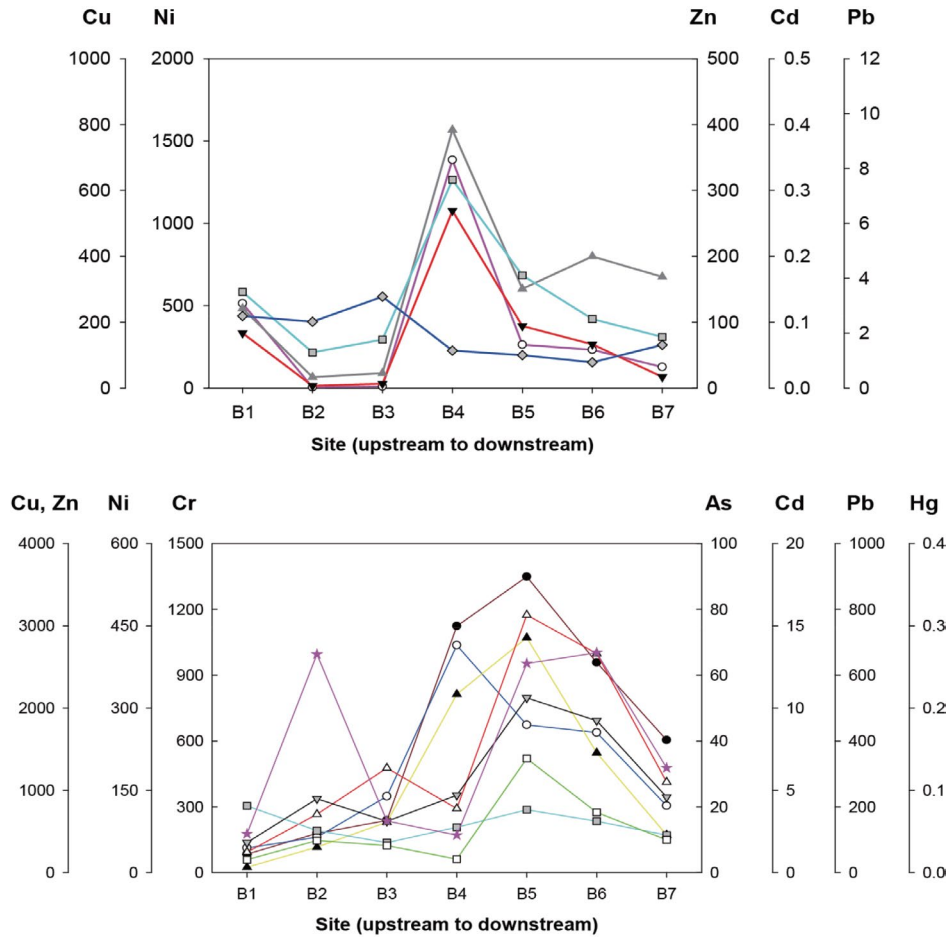


Fig. 3. Spatial distributions of total concentration for heavy metals in stream water (upper) and in stream sediment (lower) at Gunja stream.

결과 및 고찰

1. 하천수 용존성/입자성 중금속 농도 및 공간분포 특성

옥구천(A) 하천수 중 총 중금속 농도는 Zn이 $72.6 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 가장 높았으며, Cu ($29.7 \mu\text{g L}^{-1}$) > Pb ($4.6 \mu\text{g L}^{-1}$) > Ni ($4.3 \mu\text{g L}^{-1}$) > Cd ($0.09 \mu\text{g L}^{-1}$)의 농도순으로 나타났다 (Table 1). 하류로 갈수록 농도가 점차적으로 증가하고 있었으며, A7 정점에서는 약간 농도가 감소하고 있어 시화호 해수 유입의 영향을 다소 받은 것으로 판단된다 (Fig. 2). B4 정점에서 하천수 중 총 Ni와 Cu의 농도는 각각 $1,385.0 \mu\text{g L}^{-1}$ 와 $538.3 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 전체조사 지역 중 최고농도를 나타냈으며, 용존성과 입자성 금속 모두 농도가 높은 특징을 보였다. 옥구천, 근자천과 정왕천에서 금속의 공간분포는 상업·주거 시설이 위치한 상류지역(각 하천의 1, 2 정점)에서는 농도가 상대적으로 낮았으며, 산업단지가 시작되는 3번 정점 이후 중류지역에서 급격히 금속 농도가 증가

하고 있어, 하천으로 유출되는 산업폐수 등의 영향을 받은 것으로 판단된다 (Figs. 3, 4).

시흥천은 하천 중 길이가 가장 짧으며, 상류지역에 금속 관련 산업시설이 밀집된 지역에 위치하고 있다. 하천수 중 총 Cd는 상류지역인 D1 정점이 $2.77 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 가장 높았으며, 나머지 금속원소(Ni, Cu, Zn, Pb)는 상류지역에서 최소 농도를 보이고 하류지역으로 갈수록 증가하는 경향을 나타냈다 (Fig. 5). 옥구천에서 시흥천은 산업단지 조성에 따라 인위적으로 생성되었으나, 신길천은 자연적 그대로의 상태를 유지하고 있다. 신길천(E, F)은 상류지역에 2가지 지류가 존재하는 지역이다. 서측 지역(E1~E3 정점)은 상업·주거 지역이, 동측지역(F1~F4)은 금속관련 경공업 산업시설이 밀집된 지역의 특징을 가지고 있다. 동측 상류지역에서 총금속의 평균농도는 Ni $18.8 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu $45.9 \mu\text{g L}^{-1}$, Zn $43.0 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb $3.6 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 서측 상류지역에 비해 2.1~7.8배 농도가 높았다. 2개의 상류지역이 합류된 E4 정점에서는 여전히 하천수 중 금속 농도가

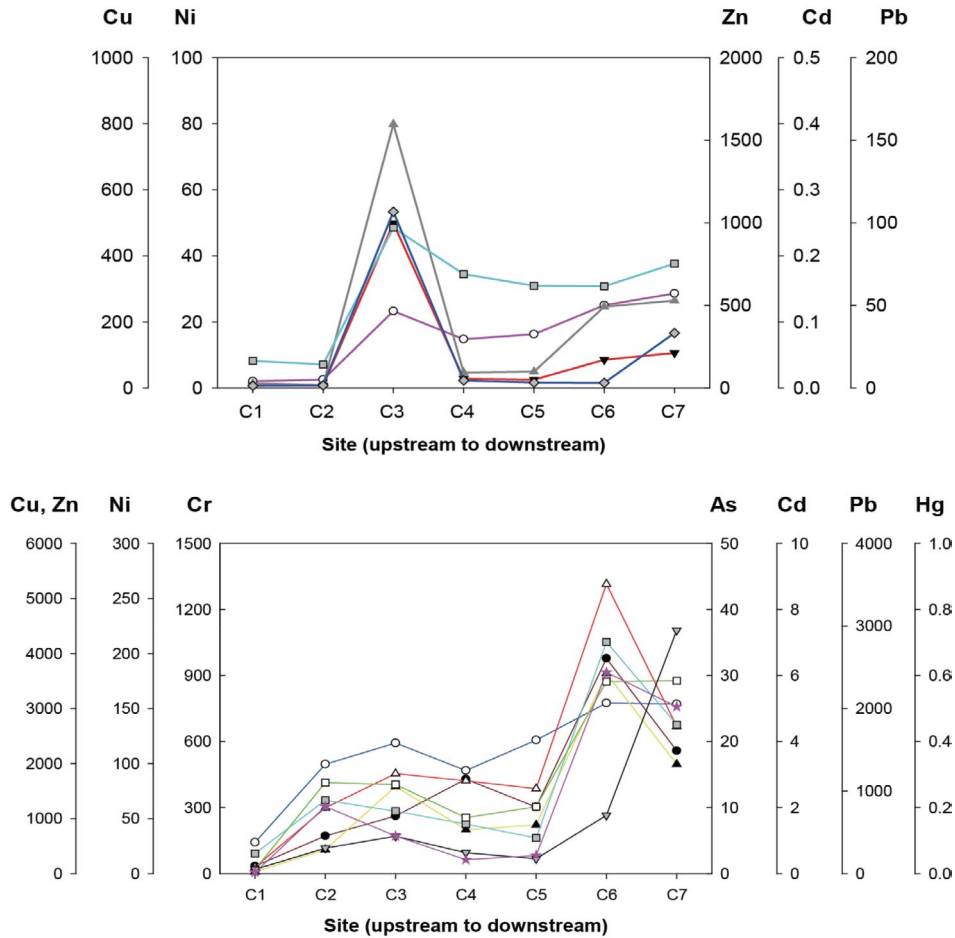


Fig. 4. Spatial distributions of total concentration for heavy metals in stream water (upper) and in stream sediment (lower) at Jungwang stream.

높았으며, 하류지역으로 갈수록 감소하는 경향을 보이고 있었다(Fig. 6). 따라서 신길천에서 금속 농도는 동측 지류 주변에 존재하는 산업시설의 영향을 크게 받은 것을 알 수 있었다. 하천수 Ni와 Cu는 군자천에서, Zn과 Pb는 정왕천에서, Cd는 시흥천에서 용존성과 입자성 금속 농도 모두 다른 지역에 비해 높아 하천에 따라 유입되는 금속이 다른 것으로 판단된다.

입자-용존 분배계수(partitioning coefficient; K_d)의 평균 $\log K_d$ 값은 $Pb(6.5) > Cu(5.2) > Cd(5.0) > Zn(4.9) > Ni(3.9)$ 로 다른 지역의 하천수 결과와 유사한 것으로 나타났다(Shafer *et al.*, 1999; Lawson *et al.*, 2001). 하천수 총 중금속 중 Cu와 Pb은 입자성이 차지하는 비율은 각각 57.4%와 93.1%이었으며, Ni, Zn, Cd은 용존성이 우세한 것으로 나타났다. 하천수 중 용존성과 입자성 금속에 대한 주요요인분석(PCA) 결과는 Table 2에 나타내었다. 89.3%의 총변이(total variance)에서 3가지 요인으로 추출되었다. 요인 1은 용존성과 입자성 Cu, Zn, Pb이 해당되며 이들 원소 간

의 높은 상관성을 보이고 있어 같은 금속 오염원에 기인한 것으로 판단된다. Ni과 Cd은 각각 요인2와 3과 연관되어 있어 금속 오염원은 하천 및 원소에 따라 다르게 존재하는 것을 알 수 있었다.

산업단지 유역의 하천은 상류에서 하류까지 양쪽으로 수십개의 토구유출수(sewer outlet)가 존재하며 하천으로 직접 유출되고 있다. 또한 하천의 말단부가 시화호와 직접 연결되어 있어 조석에 의한 영향을 받아 유량이 크지 않은 특징을 보여 하천수 중 금속 농도는 토구유출수에 영향을 크게 받을 것으로 판단된다. 군자천 내 위치한 토구 유출수(sewer outlt)에서 Ni $13,993.8 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu $7,220.3 \mu\text{g L}^{-1}$, Zn $2,575.7 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd $3.14 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 높은 총중금속 농도를 나타내었다. 이들 유출수에서 용존성 금속이 총 중금속의 Ni 99.5%, Cu 56.0%, Zn 95.0%, Cd 97.0%, Pb 2.1%를 차지하고 있었다. 하천수 금속 오염의 정확한 오염원을 파악하기 위해서는 각 하천별로 존재하는 토구 유출수에 대한 금속오염현황 조사 등이 필요할 것이다.

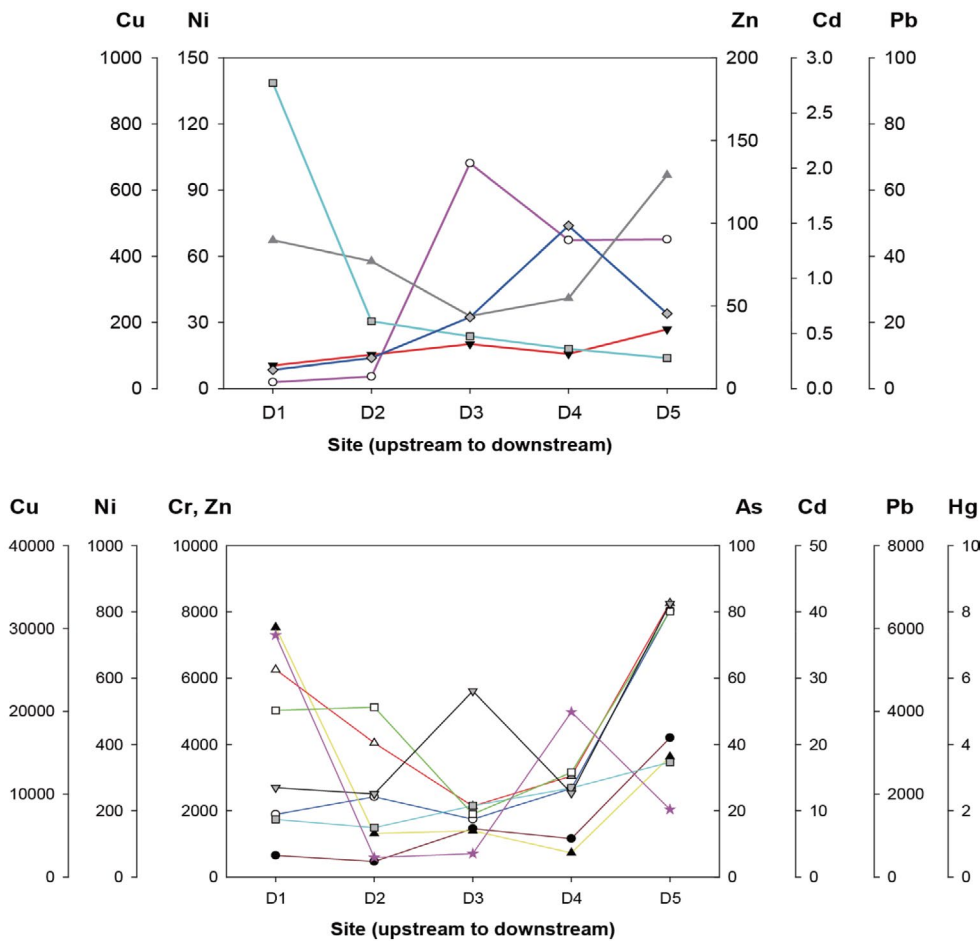


Fig. 5. Spatial distributions of total concentration for heavy metals in stream water (upper) and in stream sediment (lower) at Shiheung stream.

2. 하천 퇴적물 중금속 농도 및 분포특성

옥구천(A)에서 하천 퇴적물 내 중금속은 상류지역에서 가장 낮은 농도를 보였으며, 하류지역으로 갈수록 점차적으로 증가하여 A6에서 최대농도를 나타냈다(Fig. 2). 정점 A5에서 일시적으로 퇴적물 내 금속 농도가 감소한 이유는 하천의 폭이 일시적으로 감소하여 유속 증가에 따라 세립한 퇴적물이 재부유되었기 때문이며, 입도 보정에 사용되는 AI이 5.10%의 최소값을 보인 바 있다. 군자천(B) 역시 옥구천과 마찬가지로 상류지역이 최소농도를 보였으며, 하천수 금속 농도가 최대농도를 보인 B4 정점부터 급격히 농도가 증가하여 B5 정점에서 최대농도를 보였다(Fig. 3). 정왕천(C)에서는 상류지역에서 중류지역인 C5 정점까지는 약간의 금속 농도가 증가하였으나, C6 정점에서는 급격한 농도의 증가를 보였다(Fig. 4). 시흥천은 상류지역부터 높은 중금속 농도를 보였으며, 중류지역에서 감소한 뒤 하류로 갈수록 다시 금속 농도가 증가하고 있었

다(Fig. 5). 시흥천 상류지역은 좌·우 2군데에서 토구를 통한 산업폐수가 있었으며, 하천수 역시 상류에서 상대적으로 높은 농도를 보인 바 있다. 중류지역에서 금속 농도가 감소하고 있었으나, 농도는 다른 토구에 비해 매우 높은 수준인 것을 알 수 있었다. 신길천(E, F)에서는 서측 지류(E1~E3)에서는 농도가 낮았으나, 금속제조 관련 산업 시설이 밀집한 우측 지류(F1~F4)에서는 높은 금속 농도를 보였고 합류 이후 감소하는 공간분포 특성으로 하천수와 유사한 결과를 보였다(Fig. 6). 하천 퇴적물 내 중금속의 평균농도는 시흥천이 Cr 936 mg kg⁻¹, Ni 218 mg kg⁻¹, Cu 10,977 mg kg⁻¹, Zn 3,875 mg kg⁻¹, Cd 19.0 mg kg⁻¹, Pb 2,669 mg kg⁻¹, Hg 3.40 mg kg⁻¹으로 다른 하천에 비해 높았다(Table 3, Fig. 7). As의 평균농도는 20.3 mg kg⁻¹으로 옥구천(22.8 mg kg⁻¹) 다음으로 농도가 높았다. 시흥천에서 하천 퇴적물 내 평균농도(As 제외)가 상대적으로 농도가 낮은 옥구천에 비해 4(Ni, Zn)~20(Cu)배 높아 이들 하천의 오염도가 매우 심한 상태임을 알 수 있었다.

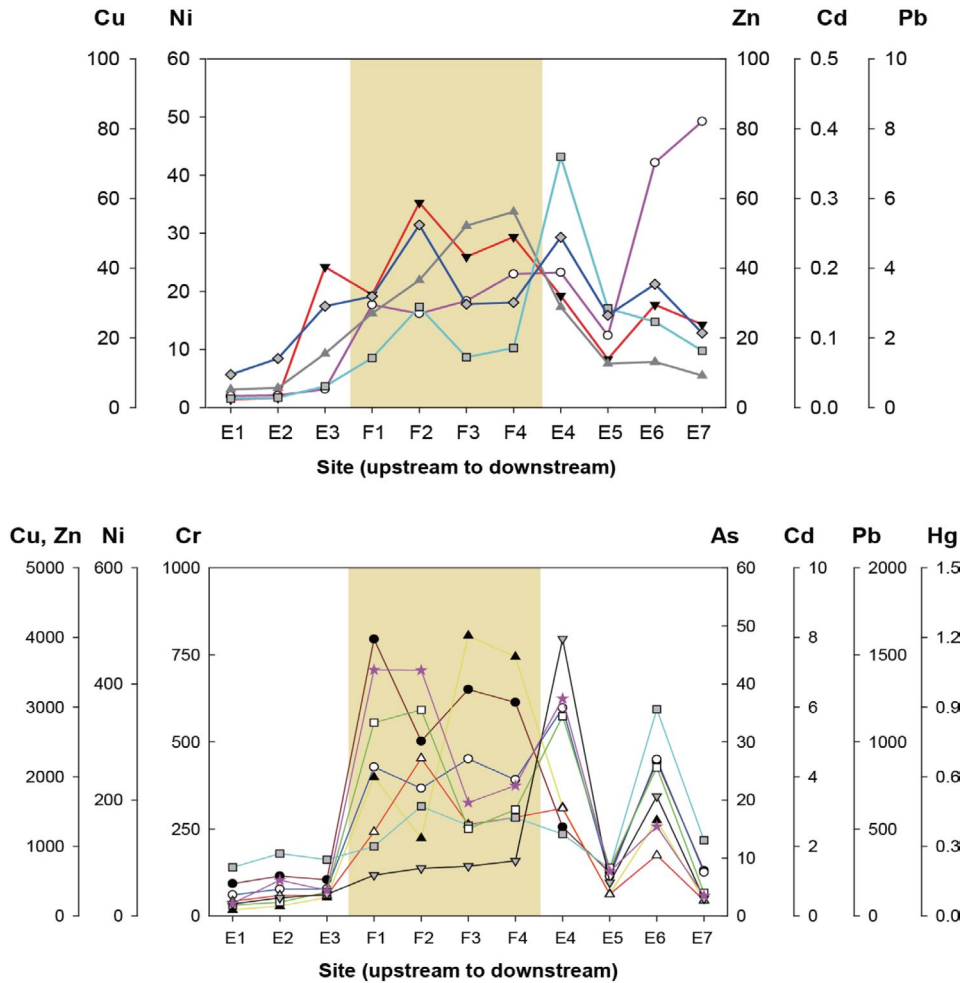


Fig. 6. Spatial distributions of total concentration for heavy metals in stream water (upper) and in stream sediment (lower) at Shingil stream.

3. 금속 오염도 및 위해성 평가

하천수는 비강우 시·강우 시 모두 시화호로 직접 유출 되기 때문에 용존성 금속 농도를 해양생태계 보호기준과의 비교를 통해 오염도를 평가하였다(MOF, 2013). 전체 하천수 용존성 Ni, Cu, Zn의 평균농도는 각각 $82.6 \mu\text{g L}^{-1}$, $36.0 \mu\text{g L}^{-1}$, $104.8 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 단기기준을 7.5배, 12배, 3.1배 초과하는 높은 농도로 나타났다. Cd와 Pb의 평균농도는 $0.14 \mu\text{g L}^{-1}$ 와 $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 장기기준인 $2.20 \mu\text{g L}^{-1}$ 와 $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ 이하로 나타났다.

하천수 입자물질 내 중금속의 평균농도는 Cu가 $5,830 \text{ mg kg}^{-1}$, Zn $4,049 \text{ mg kg}^{-1}$, Pb $1,089 \text{ mg kg}^{-1}$, Ni 263 mg kg^{-1} , Cd 11.4 mg kg^{-1} 이었다. 하천수의 입자성 물질 및 하천 퇴적물을 농집지수(Igeo)를 이용하여 각 금속에 대한 오염도 비교를 실시하였다(Table 4). Cu와 Cd은 extremely polluted 에 오염등급에 해당되며, Zn과 Pb은 heavily polluted to

Table 2. Result of component matrix with total variance and factor loading divided variables into three groups by principal component analysis for dissolved and particulate metals of this study.

Element	Component		
	PC1	PC2	PC3
Dissolved Ni	0.435	0.882	0.023
Dissolved Cu	0.737	0.618	0.038
Dissolved Zn	0.909	-0.284	-0.101
Dissolved Cd	0.103	-0.018	0.876
Dissolved Pb	0.867	-0.417	-0.090
Particulate Ni	0.398	0.865	0.020
Particulate Cu	0.931	0.029	0.090
Particulate Zn	0.940	-0.209	-0.037
Particulate Cd	-0.032	-0.127	0.890
Particulate Pb	0.801	-0.494	0.017
Initial eigenvalue	4.871	2.470	1.589
Total variance %	48.708	24.697	15.894
Cumulative %	48.708	73.405	89.299

Table 3. Comparison of mean metal concentrations (mg kg⁻¹) and pollution load index (PLI) in stream sediments and sediment quality guidelines by NIER (2015).

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	PLI
Metal concentrations									
Okgu	128	57	537	929	22.8	4.3	261	0.33	6.8
Gunja	648	187	1,133	1,415	14.6	2.5	276	0.15	9.2
Jungwang	391	110	1,337	2,043	13.5	3.0	700	0.22	10.4
Shiheung	936	218	10,977	3,875	20.2	19.0	2,669	3.40	36.9
Shingil	348	171	1,348	905	14.8	2.8	362	0.46	9.7
Geo-accumulation index									
Okgu	-0.2	-0.4	3.2	2.9	1.3	4.3	3.0	-1.6	
Gunja	1.7	1.0	4.0	3.4	1.0	3.8	3.2	-2.7	
Jungwang	1.0	0.5	4.1	3.8	0.5	3.9	3.8	-3.0	
Shiheung	2.6	1.6	7.4	5.2	1.5	6.6	6.6	1.4	
Shingil	0.9	0.8	4.0	2.7	0.9	3.2	3.2	-1.3	
Sediment quality classification									
Class I	<112	<40	<48	<363	<15	<0.4	<59	<0.07	
Class II	112~224	40~87.5	48~228	363~1170	15~44.7	0.4~1.87	59~154	0.07~0.67	
Class III	224~991	87.5~330	228~1890	1170~13000	44.7~92.1	1.87~6.09	154~459	0.67~2.14	
Class IV	>991	>330	>1890	>13000	>92.1	>6.09	>459	>2.14	

Table 4. Average I_{geo} and contamination levels of particulate matter in stream water and in stream sediment of this study.

	Particulate matter		Stream sediment	
	I _{geo}	Contamination level	I _{geo}	Contamination level
Cr	1.7	Moderately polluted	1.1	Moderately polluted
Ni	0.7	Slightly polluted	0.7	Slightly polluted
Cu	5.6	Extremely polluted	4.4	Heavily to extremely polluted
Zn	4.5	Heavily to extremely polluted	3.4	Heavily polluted
As	2.4	Moderately to heavily polluted	1.0	Moderately polluted
Cd	5.3	Extremely polluted	4.3	Heavily to extremely polluted
Pb	4.0	Heavily to extremely polluted	3.8	Heavily polluted
Hg	-	-	-1.6	Unpolluted

extremely polluted의 오염상태를 보여 다른 금속에 비해 오염도가 매우 심각한 상태임을 알 수 있었다. 국내 하천 퇴적물 금속 항목별 오염평가기준과 비교한 결과, Cu, Pb, Cd은 평균적으로 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 매우 높은 IV 등급을 초과하고 있었으며, Zn과 Ni은 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 있는 II 등급을 초과하고 있었다. 하천수 중 입자성 금속의 오염도는 총 37개 정점 중 상류지역에 위치한 11개 정점은 오염규모 확인이 필요한 “나쁨”의 오염단계, 나머지 정점(26개)은 중장기적으로 배출 시설관리가 필요한 “매우 나쁨”의 오염단계에 해당되는 것으로 나타났다. 특히 시흥천은 모든 하천수 입자성 물질 내 금속 농도가 “매우 나쁨”의 오염단계에 해당되고 있었으며, 다른 하천에 비해 입자성 중금속의 농도(mg kg⁻¹ 기준)가 매우 높은 것으로 나타났다.

Table 5. Assessment of sediment quality of metal concentrations in stream sediment (N=37) exceeding the classifications for freshwater sediment in Korea (NIER, 2015).

	Class I	Class II	Class III	Class IV
Cr	6 (16.2%)	10 (27.0%)	16 (43.2%)	5 (13.5%)
Ni	2 (5.4%)	12 (32.4%)	20 (54.1%)	3 (8.1%)
Cu	1 (2.7%)	5 (13.5%)	19 (51.4%)	12 (32.4%)
Zn	8 (21.6%)	7 (18.9%)	22 (59.5%)	0 (0%)
As	21 (56.8%)	15 (40.5%)	1 (2.7%)	0 (0%)
Cd	2 (5.4%)	10 (27.0%)	18 (48.6%)	7 (18.9%)
Pb	0 (0%)	7 (18.9%)	17 (45.9%)	13 (35.1%)
Hg	6 (16.2%)	22 (59.5%)	7 (18.9%)	2 (5.4%)

하천 퇴적물 내 I_{geo}의 평균값은 Cu가 4.4로 가장 높았으며 Cu > Cd > Pb > Zn > Cr > As > Ni > Hg의 순이었다 (Table 4). Cu와 Cd은 heavily to extremely polluted, Zn과

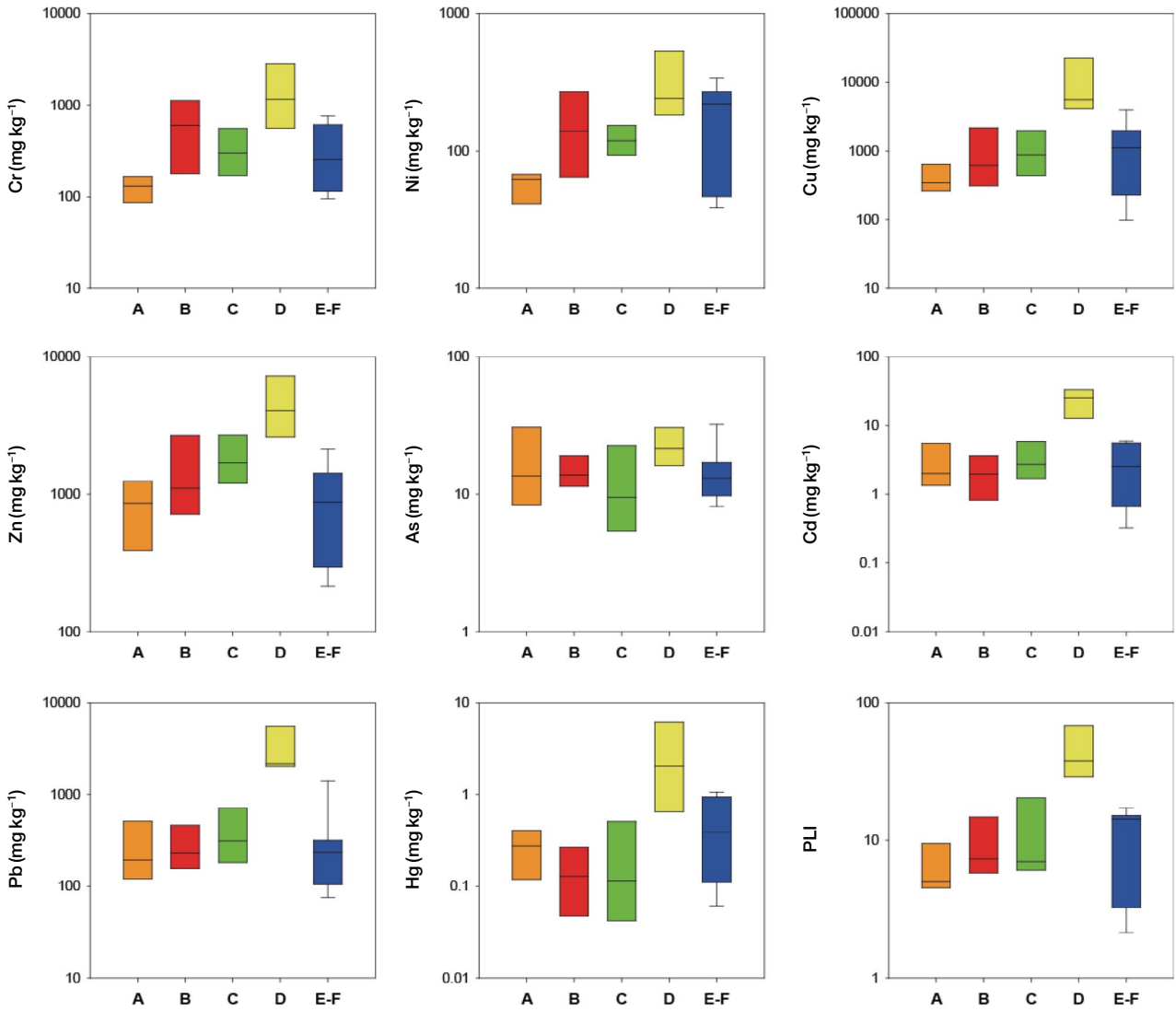


Fig. 7. Comparison of heavy metals in different stream sediments of this study.

Pb은 heavily polluted의 오염등급이었으며, 나머지 금속원소는 moderately to unpolluted의 오염상태였다.

하천 퇴적물 내 금속 오염도는 하천수 입자물질에 비해 모든 금속이 오염도 및 농도가 감소한 것으로 나타났다(Table 4). 하천수 내 입자성 금속의 농도는 유량에 따라 차이는 있으나, 초~시간 단위에서의 오염상태를 나타내기 때문에 시·공간에 따른 차이가 큰 것으로 알려져 있다(Breault and Granato, 2000). 반대로 하천수 중 입자물질이 침강하여 축적된 하천 퇴적물은 이보다 긴 시기 동안의 오염상태를 대표하고 있다(Owens *et al.*, 2001; Taylor *et al.*, 2008). 하천수 입자물질 및 퇴적물 내 중금속 농도는 입자의 크기에 의해 조절되며 입자의 크기가 작아질수록 금속 농도가 증가한다(Zhao and Yan, 1993; Ra *et al.*, 2013c). 이

와 같이 하천수 입자물질 내 금속 오염도가 하천 퇴적물에 비해 높은 이유는 입자크기가 큰 부유물질은 퇴적물로 빨리 퇴적되며 작은 입자만이 상대적으로 긴 시간동안 남아 있기 때문이다. 또한 강우 시 주변 유역에 퇴적되어 있던 토양 등이 지표면 유출수에 의해 하천으로 이동하였거나, 하천 내 퇴적되어 있던 세립한 입자들은 재부유되어 이동된 영향으로 해석된다.

하천 퇴적물 내 중금속의 오염부하지수(PLI)의 평균과 변동계수는 각각 14.2와 114%로 지역에 따른 인위적 오염의 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있었다. 옥구천에서 PLI는 상류지역 2.5에서 하류로 갈수록 점차적으로 증가하여 A6 정점에서 14.4의 최대값을 보인 뒤 감소하였다(Fig. 8). 군자천 역시 상류지역에서 중류지역으로 갈수록 PLI가 증

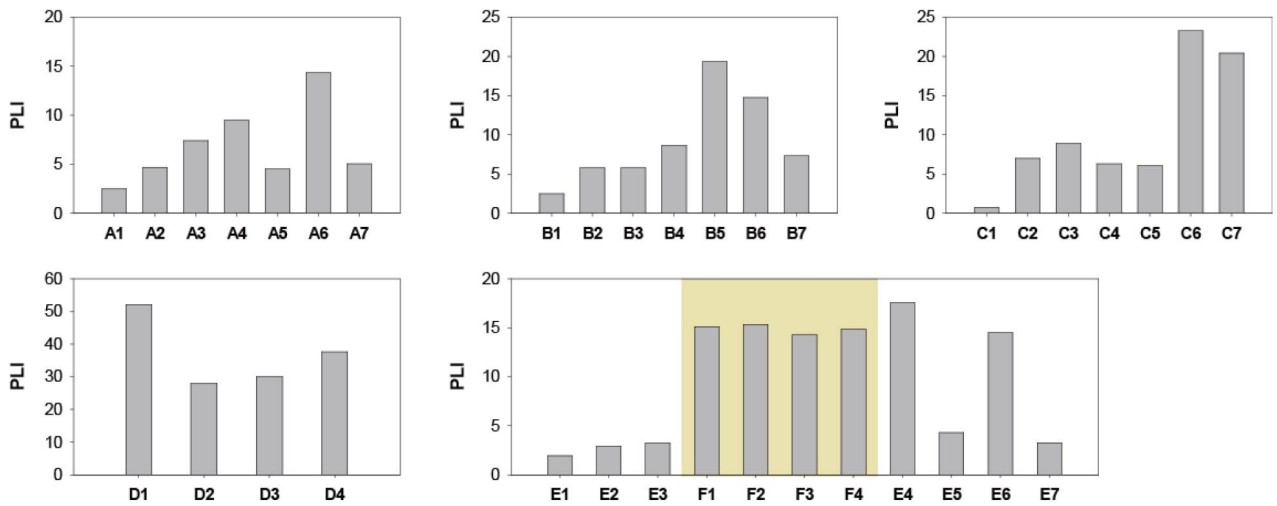


Fig. 8. Spatial distribution of pollution load index (PLI) in stream sediments.

가하다가 다시 하류지역에서는 감소하는 경향을 보이고 있어 중류지역에 중금속의 오염원이 있는 것으로 판단된다. 정왕천에서의 PLI의 변동계수는 79%로 앞선 2개 하천에 비해 지역간의 PLI 값 차이가 컸으며, 하류로 갈수록 점차적으로 증가하여 C6와 C7에서는 23.3와 20.4의 PLI로 상류지역의 0.8에 비해 큰 폭의 증가를 보였다. 옥구천, 군자천, 정왕천의 상류지역은 상업/주거시설이 위치하고 있어 오염도가 낮고 중·하류를 갈수록 시화산업단지의 영향을 받은 것을 알 수 있었다. 하천의 길이가 가장 짧으며, 상류지역이 산업단지 안에 위치하고 있는 시흥천은 상류지역이 84.3의 PLI로 총 37개 하천 중 오염도가 가장 높은 특징을 보였으며, 하류로 갈수록 PLI가 감소하였으나 여전히 27.9~52.1의 PLI 범위로 다른 하천에 비해 높은 결과를 나타냈다. 신길천에서는 주거시설이 위치한 서측 상류지역에서 PLI의 평균은 1.3으로 산업시설이 밀집한 동측 상류지역의 PLI (7.4)에 비해 낮은 결과를 보였으며, 2개의 지류가 만나는 정점에서는 동측 지류오염의 영향으로 인하여 높은 PLI를 보인 뒤 하류로 갈수록 감소하는 경향을 보이고 있었다. 5개 하천에서 PLI의 평균은 시흥천이 36.9로 가장 높았으며 정왕천(10.4) > 신길천(9.7) > 군자천(9.2) > 옥구천(6.8)의 순이었다.

국내 하천 퇴적물 금속 항목별 오염평가 기준과의 비교는 Table 5에 나타났다. 총 37개 하천 퇴적물 중 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 비교적 높음의 등급인 III 등급의 이상의 퇴적물이 Cr 56.8%, Ni 62.2%, Cu 83.8%, Zn 59.5%, As 2.7%, Cd 67.6%, Pb 81.1%, Hg 24.3%였다. 독성이 나타날 가능성이 매우 높은 IV 등급의 이상의 경우, Cu와 Pb이 각각 12개(32.4%)와 13개(35.1%) 정점이 초과

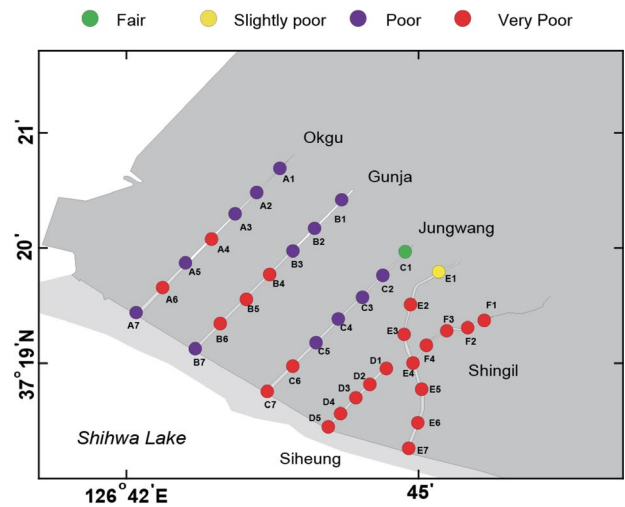


Fig. 9. Spatial distribution of metal contamination status using freshwater sediment quality criteria by NIER (2015)

하는 것으로 나타났다. 하천별로 살펴보면, 옥구천 Cd, Pb, 군자천 Cr, Ni, Cu, Cd, Pb, 정왕천 Cu, Pb, 시흥천 Cr, Ni, Cu, Cd, Pb, Hg, 신길천 Ni, Cu, Pb이 일부 정점에서 IV 등급을 초과하고 있었다. 특히 시흥천에서는 Cu, Cd, Pb이 모든 정점에서 IV 등급을 초과하는 높은 농도를 보였으며, Hg 역시 2개 정점이 IV 등급을 초과하고 있었다. 모든 하천에서 Zn과 As는 IV 등급을 초과하는 정점은 없는 것으로 나타났다.

금속별 II 등급 (PEL) 기준지수 (mPELQ)의 공간분포는 Fig. 9에 나타났다. 옥구천은 중류지역에서 Cd와 Pb이 IV 등급을 초과하여 “매우 나쁨 (very poor)”의 오염등급을 보

였으며, 상류와 하류지역은 “나쁨(poor)”의 오염등급을 보였다. 군자천은 옥구천과 마찬가지로 중류지역의 3개 정점이 “매우 나쁨”의 오염도를 보였으며, 이는 Cr, Ni, Cu, Cd, Pb이 IV 등급을 초과하였기 때문이다. 상류지역의 3개 정점과 하류 1개 정점은 “나쁨”의 오염상태로 나타났다. 정왕천은 최상류지역이 모두 I 등급 이하의 농도를 보여 “보통(fair)”의 오염도를 보였으며, 하류지역으로 갈수록 mPELQ가 1.1에서 4.8로 점차적으로 증가하고 있었다. 하류 2개 지역은 Cu와 Pb의 농도가 IV 등급을 초과하는 “매우 나쁨”의 오염등급으로 각각 4.5와 4.8의 mPELQ 값을 보였다. 시흥천의 mPELQ 평균값은 13.3으로 1.1~2.2 mPELQ 평균값을 보인 다른 지역에 비해 매우 높았으며, 모든 정점이 “매우 나쁨”의 오염상태이므로 중장기적 배출시설 및 공공수역 관리가 필요할 것으로 판단된다. 특히 시흥천의 최상류지역인 D1 정점은 22.7의 mPELQ로 가장 높은 값을 보였으며, 이후 감소하였다가 다시 하류에서 20.8의 높은 값을 보였다. 신길천의 E1 정점은 “약간 나쁨 (slightly poor)”의 오염등급을 보였으며, 이를 제외한 정점들은 모두 “매우 나쁨”의 오염등급에 해당되는 것으로 나타났다. E1~E3과 F1~F4 상류지역에서 mPELQ의 평균은 각각 1.2와 3.1로 PLI와 마찬가지로 동측 지류의 하천에서 금속 오염이 심각한 것을 알 수 있었다. 높은 농도의 중금속을 포함한 하천수가 시화호 상류지역의 주요한 금속 오염원으로 판단된다. 또한 하천 퇴적물 내 축적되어 있는 중금속이 강우 시 재부유되어 이동되거나, 반월 (25.82 km²)과 시화산업단지 (39.74 km²)유역의 산업시설, 도로, 토양 등에 축적되어 있는 오염물질들이 지표면 및 도로 유출수와 함께 하천을 통해 시화호로 유입되므로 이들 오염원에 대한 추가적인 조사 혹은 처리 등의 노력이 필요할 것으로 판단된다.

적 요

시화호 중금속 오염원을 추적하기 위하여 산업단지 5개 하천에서 하천수와 퇴적물을 채취하여 중금속 분포 특성과 오염도를 평가하였다. 용존 및 입자성 Ni와 Cu는 군자천에서, Zn과 Pb는 정왕천에서, Cd는 시흥천에서 상대적으로 높은 농도를 보이고 있어, 하천에 따라 유출되는 금속 오염원이 다른 것을 알 수 있었다. 하천 퇴적물 내 중금속의 평균농도는 Cu가 2,549 mg kg⁻¹로 가장 높았으며 Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > As > Cd > Hg의 농도순이었다. 시흥천에서 As를 제외한 금속원소의 평균농도가 다른 하천에 비해 매우 금속오염도가 큰 것으로 나타났다. 전체 하

천 퇴적물 조사 정점 중 Cr (57%), Ni (62%), Cu (84%), Zn (60%), Cd (68%), Pb (81%)이 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 있는 II 등급이상의 높은 농도였다. 농집지수를 통한 오염도 평가 결과, 하천 퇴적물 내 Cu와 Cd는 extremely polluted, Zn과 Pb는 heavily polluted의 오염상태로 구분되었다. 전체 퇴적물의 59%가 독성이 나타날 가능성이 높아 오염규모 확인이 필요한 “나쁨”의 등급이었으며, 35%의 조사 정점은 중장기적으로 배출시설 관리가 필요한 “매우 나쁨”에 해당되는 오염단계를 보이고 있었다. 하천수와 퇴적물 내 높은 금속 농도와 공간분포 특성을 고려하였을 때 금속오염은 금속의 제조와 사용과 관련된 산업폐수 즉 하천에 직접 유출되는 하수구를 통한 오염임을 알 수 있었다. 시화호의 주요한 금속 오염원은 산업활동에 기인한 높은 농도의 중금속을 포함한 폐수이며, 이 폐수가 지속적으로 하천을 통해 공급되고 있는 것으로 판단된다.

연구비 본 연구에서는 한국해양과학기술원 연구사업 “생지화학 순환 및 해양환경변동 연구(PE99712)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- Breault, R.F. and G.E. Granato. 2000. A synopsis of technical issues of concern for monitoring trace elements in highway and urban runoff. U.S. Department of the Interior, U.S. geological survey, open-file report 00-422, pp. 67.
- Dean, C.M., J.J. Sansalone, F.K. Carledge and J.H. Pardue. 2005. Influence of hydrology on rainfall-runoff metal elements speciation. *Journal of Environmental Engineering* **131**: 632-642.
- Fairy, R., E.D. Long, C.A. Roberts, B.S. Anderson, B.M. Phillips, J.W. Hung, H.R. Puckett and C.J. Wilson. 2001. An evaluation of methods for calculating mean sediment quality guideline quotients and indicators of contamination and acute toxicity to amphipods by chemical mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**(10): 2276-2286.
- Forstner, U. 1979. Sources and sediment associations of heavy metals in polluted coastal regions. *Physics and Chemistry of the Earth* **11**: 849-866.
- Hatje, V., S.C. Apte, L.T. Hales and G.F. Birch. 2003. Dissolved trace metal distribution in Port Jackson estuary (Sydney Harbor), Australia. *Marine Pollution Bulletin* **46**(6): 719-730.
- Jain, C.K. 2003. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* **38**: 569-578.
- Jeong, H., K.T. Kim, E.S. Kim, K. Ra and S.Y. Lee. 2016. Sed-

- iment quality assessment for heavy metals in streams around the Shihwa Lake. *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy* **19**(1): 25-36.
- Jeong, H., K.T. Kim, E.S. Kim, S.Y. Lee and K. Ra. 2017. Regional variation and discharge characteristics of stream water quality and heavy metals around the Shihwa Lake basin. *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy* **20**(2): 76-83.
- Jeong, H., J. Lee, K.T. Kim, E.S. Kim and K. Ra. 2019. Identification on metal pollution sources in road dust of industrial complex using magnetic property around Shihwa Lake basin. *Journal of the Korean Society for Marine Environment Energy* **22**(1): 18-33.
- Kim, K.T., E.S. Kim, S.R. Cho, K.H. Chung and J.K. Park. 2005. Distribution and pollution of heavy metals in the environmental samples of the Lake Shihwa. *Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering* **8**(3): 148-157.
- Lawson, N.M., R.P. Mason and J.M. Laporte. 2001. The fate and transport of mercury, methylmercury and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. *Water Research* **35**: 501-515.
- Louma, S.N. 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organism-a review. *Science of Total Environment* **28**: 1-22.
- Ministry of Ocean and Fisheries, 2013. Marine water and sediment quality standard in Korea.
- Muller, G. 1969. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *The Journal of Geology* **2**(3): 108-118.
- National Institute of Environmental Research, 2015. Criteria of assessment pollution for freshwater sediment. No. 2015-687.
- Novotny, V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving water, pp. 33-55. *In: Heavy metals problems and solutions* (Salomons, W, U. Forstner, U and P. Mader, eds.). Springer Verlag. Berlin.
- Owens, P.N., D.E. Walling, J. Carton, A.A. Meharg, J. Wright and G.J.L. Leeks. 2001. Downstream changes in the transport and storage of sediment-associated contaminants (P, Cr and PCBs) in agricultural and industrialized drainage basins. *Science of Total Environment* **266**(1-3): 177-186.
- Pitt, R., R. Field, M. Lalor and M. Brown. 1995. Urban storm-water toxic pollutants: Assessment, sources and treatability. *Water Environmental Research* **67**(3): 260-275.
- Ra, K., E.S. Kim, J.K. Kim, K.T. Kim, J.M. Lee and E.Y. Kim. 2013^a. Distribution and pollution assessment of trace metals in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea. *Ocean and Polar Research* **35**(2): 69-83.
- Ra, K., E.S. Kim, K.T. Kim, J.K. Kim, J.M. Lee and J.Y. Choi. 2013^b. Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea. *Journal of Coastal Research Special Issue*(65): 105-110.
- Ra, K., J.K. Kim, E.S. Kim, K.T. Kim, J.M. Lee, H.J. Lee, J.Y. Choi and E.J. Won. 2013^c. Spatial and temporal variations of trace metals in sediments from the artificial Saemangeum Lake, Korea. *Geochemical Journal* **47**: 475-487.
- Rudnick, R.I. and S. Gao. 2003. Composition of the continental crust. pp. 1-64. *In: The crust* (Rudnick, R.L., ed.). Elsevier.
- Shafer, M.M., J.T. Overdier, H. Phillips, D. Webb, J.R. Sullivan and D.E. Armstrong. 1999. Trace metal levels and partitioning in Wisconsin rivers. *Water, Air and Soil Pollution* **110**: 273-311.
- Taylor, K., P.O. Owens, R.J. Batalla and C. Garcia. 2008. Sediment and contaminant sources and transfers in river basins. pp. 83-125. *In: Owen* (P.N. eds.) Sustainable management of sediment resources. Sediment Management at the river basin scale. Amsterdam Elsevier.
- Tessier, A., P.G.C. Chambell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**: 844-851.
- Tomlinson, D.C., J.G. Wilson, C.R. Harris and D.W. Jeffrey. 1980. Problems in the assessment of heavy metals in estuaries and the formation pollution index. *Helgoland Marine Research* **33**(1-4): 566-575.
- Ure, A.M and C.M. Davidson. 1995. Chemical speciation in the Environment, Blackie Academic, Glasgow.
- Walling, D.E., P.N. Owen, J. Carter, G.J.L. Leeks, S. Lewis, A.A. Meharg and J. Wright. 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. *Applied Geochemistry* **18**: 195-200.
- Yousef, Y.A., H.H. Harper, L.P. Wiseman and J.M. Bateman. 1985. Consequential species of heavy metals in highway runoff. Transportation Research Record N1017. Transportation Research Board, Washington. DC. pp. 56-62.
- Zhao, Y.Y. and M.C. Yan. 1993. Geochemical record of the climatic effect in sediments of the China Shelf Sea. *Chemical Geology* **107**: 267-269.