

http://dx.doi.org/10.7846/JKOSMEE.2016.19.1.25 ISSN 2288-0089(Print) / ISSN 2288-081X(Online)

한국해양환경 · 에너지학회지 Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy Vol. 19, No. 1. pp. 25-36, February 2016

Original Article

시화호 유역 하천 퇴적물에서의 중금속 오염도 평가에 관한 연구

정혜령¹·김경태^{1,2}·김은수³·나공태^{1,2,†}·이승용¹ ¹한국해양과학기술원 환경기반연구센터 ²과학기술연합대학원대학교 해양융합과학과 ³한국해양과학기술원 해양관측·자료실

Sediment Quality Assessment for Heavy Metals in Streams Around the Shihwa Lake

Hyeryeong Jeong¹, Kyung-Tae Kim^{1,2}, Eun-Soo Kim³, Kongtae Ra^{1,2,†} and Seung-Yong Lee¹

¹Marine Chemistry & Geochemistry Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), Ansan 15627, Korea

²Department of Integrated Ocean Sciences, Korea University of Science and Technology (UST), Ansan 15627, Korea ³Ocean Observation & Information Section, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), Ansan 15627, Korea

요 약

본 연구에서는 시화호 유역 하천퇴적물 내 중금속의 시·공간적인 분포 특성을 조사하였으며 다양한 오염지수를 활용하여 오 염도 및 위해 영향을 평가하였다. 조사지역별로 살펴보면 1간선수로(S1)에서는 Co, Zn 및 Cd이 최대농도를 보였으며, 2간선수로(S2)와 3간선수로(S3)는 각각 Ni과 As, 4간선수로(S4)는 Cr, Cu, Pb 및 Hg이 최대농도를 나타내고 있어 조 사지역에 따라 오염되는 중금속 원소가 다른 특성을 보였다. 산업지역 내 하천에서의 중금속 농도가 농업/도심지역에 비해 3.3(Co)~83(Cu)배 높은 결과를 보였다. 농집지수(Igeo)를 통한 각각의 중금속 원소의 오염도 평가는 Cd과 Cu는 highly polluted, Zn, Pb은 moderately to highly polluted의 오염상태를 나타냈다. 본 연구에서 분석된 중금속을 종합적 으로 고려한 오염부하지수(PLI)는 산업지역이 10.5로 심각한 오염상태였으며, 농업/도심지역은 오염되지 않은 것으로 나타났고, 하계조사시기가 다른 조사시기에 비해 상대적으로 오염된 결과를 보였다. 퇴적물 기준과의 비교를 통하여 산 업지역 내 하천은 Cr, Ni, Cu, Zn 및 Pb의 85%가 PEL을 초과하는 것을 알 수 있었다. mPELQ와 SQI를 통하여 퇴적 물 내 중금속의 종합적인 오염도 및 위해 영향을 고찰한 결과, 산업지역 내 하천퇴적물은 독성 영향이 크며 매우 나쁨 (very poor)에 해당되는 오염상태를 보였으며, 하계 조사시기에 오염도가 심해지는 경향을 나타내었다.

Abstract – Heavy metals in the stream sediments around Shihwa Lake were studied not only to investigate the characteristics of spacio-temporal distribution but also to assess the pollution degree and ecological risk using various pollution indices. Among metals, Zn had the highest values (1,311 mg/kg) and Hg showed the lowest value (0.261 mg/kg). The order of mean concentrations (mg/kg) of metals was Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Co>As>Cd>Hg in stream sediments around Shihwa Lake. Metal concentrations showed different pollution pattern with industrial region, indicating that these metals originated from different sources and industrial region had higher metal concentration than rural/urban regions. The results of geoaccumulation index (Igeo) showed that the stream sediments were significantly polluted with Cd, Cu, Zn and Pb, indicating moderately to highly polluted by these metals. According to PLI consideration, industrial region was more seriously polluted by metals whereas an rural/urban region was not polluted. About 85% of sampling site for Cr, Ni, Cu, Zn and Pb from industrial regions were exceeded the PEL values. The mPELQ and SQI values derived from PEL of industrial region were classified as 'highly toxic' and 'very poor' and metal pollution level tend to be worse in wet season. This indicates that the industrial activities and stromwater run-off represents an important sources of heavy metals around Shihwa Lake.

Keywords: Heavy metal(중금속), Pollution(오염), Stream sediment(하천퇴적물), geo-accumulation index(농집 지수), Pollution load index(오염부하지수)

[†]Corresponding author: ktra@kiost.ac.kr

1.서 론

중금속은 풍화작용, 대기침적 혹은 도심 및 산업지역에서의 폐 기물 유출 등 다양한 자연적 기원 및 인위적인 기원에 의하여 환경으로 유출된다(Dawson and Macklin[1998]; Demirak et al. [2006]). 또 한 중금속은 환경 내에서 독성, 지속성 및 분해되지 않는 특성으로 인해 심각한 오염물질로 구분되고 있다(Fang and Hong[1999]; Klavins et al.[2000]; Tam and Wong[2000]; Yuan et al.[2004]; Pekey[2006]). 미국 환경청(US EPA)은 비소와 크롬은 발암등급 A, 카드뮴과 납은 발암등급 B로 우선관리대상 오염물질로 구분하여 관리하고 있다 (US EPA[1999]). 중금속은 환경 내에서 용존상태 및 입자상태로 존재하며, 용존상태의 중금속은 입자의 표면에 흡착하여 저층으로 퇴적되어 제거된다. 퇴적물 내 중금속은 수환경에 비해 농도가 높 으며 시·공간에 대한 변화가 작기 때문에 연구지역의 오염상태를 평가하는데 중요한 역할을 한다(Hillier et al. [2001]; Ettler et al. [2006]; Pekey[2006]). 중금속에 오염된 퇴적물은 물리화학적인 환 경변화에 의해 수층으로 재용출되기 때문에 중금속에 대한 잠재적인 오염원으로 인식되고 있다(Adams et al. [1992]; Soares et al. [1999]; Mucha et al. [2003]).

도심 및 산업지역의 중금속은 차량배기가스, 산업분진, 화석연료 사용 및 산업시설의 부식에 의하여 발생하며 지붕, 도로 및 지표면 에 축적되어 있는 오염물질은 강우시 제거되어 담수환경 및 연안 환경으로 유출된다(Brown and Peake[2006]; Wang *et al.*[2015]). 강우유출수는 중금속 등 다양한 오염물질에 오염되어 있으며, 강이 나 하천을 통하여 주변 수환경에 오염물질의 주요한 공급원으로 생 태계에 심각한 악영향을 미치고 있다(USEPA[1983]; Sansalone and Buchberger[1997]; Smullen *et al.*[1999]; Buffleben *et al.*[2002]). Schiff *et al.*[2000]는 미국 캘리포니아 도심지역의 경우, 강우유출 수의 형태로 배출되는 비점오염 유출량은 하수처리장과 산업폐수의 점오염원보다 높다고 보고하였다.

시화호는 5개의 특별관리해역 중 하나이며 안산 및 시화산업단지 생성 및 운영 이후 중금속 오염이 점차적으로 심각해졌으며, 다른 해역에 비해 높은 중금속 오염을 나타내고 있다(Ra et al. [2011]; [2013a]; [2013b]). 현재 시화호는 조력발전소 가동 및 연안오염총 량관리제도의 시행으로 인하여 수질은 개선되고 있으나 여전히 산 업단지 인근 퇴적물 내 중금속 오염이 보고되고 있다(MOF[2014]). 시화호 유역에는 10개의 하천이 존재하며, 이 중 5개 하천은 안산 및 시화산업단지를, 2개 하천은 안산시 도심지역을, 3개 하천은 농 업지역을 대표하고 있으며 중금속 오염이 심각한 것으로 보고한 바 있다(Kim et al. [2003]). 특히 안산 및 시화 산업단지는 현재 18,840 개의 기계, 전기·전자, 석유화학 등의 업체가 가동 중에 있으며 이들 지역을 관통하여 흐르는 5개 하천(1~4간선수로 및 신길천)의 길이는 약 18.2 km로 하천퇴적물에는 상당량의 중금속이 축적되어 있으며, 강우시에 비점오염형태로 시화호로 직접 유출될 것이나 시·공간에 따른 하천퇴적물 내 중금속 오염에 대한 자료는 부족한 실정이다. 강우유출수에 의한 중금속은 용존상태 혹은 입자상태로 유출되며 (Harrison and Wilson[1985]; Pitt *et al.*[1995]), 이전 연구에 의하면 시 화 산업단지에 존재하는 7개 우수토구 중 하나로 소유역 면적이 2.94 km²에 불과한 3토구의 경우 1회 강우시 유출되는 용존형태의 중금속은 0.07(Cd)~58.92(Zn) kg이었으며, 입자상태는 0.24(Cd)~ 187.33(Cu) kg이 유출되는 것으로 나타났다(Ra *et al.*[2014]). 안산 및 시화 산업단지의 유역면적은 31.9 km²이며, 비강우시뿐만 아니라 강우시 비점오염형태로 유출되는 중금속 오염은 매우 심각할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 시화호 내측 유역 하천 퇴적물 내 중금속 농도의 시·공간적인 분포특성에 대하여 조사하였다. 또한 농집지수 (geo-accumulation index) 및 오염부하지수(pollution load index)를 활용하여 중금속 오염도를 평가하였으며, mPELQ(mean PEL quotient)와 SQI(sediment quality index)를 통하여 퇴적물 내 중금 속의 종합적인 오염도 및 독성영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 및 분석방법

시화호로 유입되는 제1간선수로(S1), 제2간선수로(S2), 제3간선 수로(S3), 제4간선수로(S4), 신길천(S5), 화정천(S6), 안산천(S7), 장전보(S8), 반월천(S9), 동화천(S10), 삼화천(S11) 등 10개 하천과 반월-동화-삼화천이 합류하여 흐르는 1개 지역(장전보)에 대하여 2014년 3월~10월 총 10회에 걸쳐 하천의 말단에서 표층퇴적물을 채취하였다(Fig. 1). 채취된 하천퇴적물은 동결건조(Labconco Freezone 6) 및 자동분쇄기(Fritsch Corp. Pulverisette 6)로 분쇄하 여 분석 시까지 산 세척된 폴리에틸렌 시료병에 넣어 보관하였다. 하천퇴적물 내 중금속 분석은 분쇄 및 균질화된 시료 약 0.1g을 테 프론 산분해 용기(digestion bomb) 에 넣고 고순도의 불산, 질산 및 과염소산을 넣은 뒤 가열판에서 180°C로 24시간 가열하여 완전분 해를 실시하였다(Windom et al. [1989]). 용기내의 시료가 완전히 분해되면 1% 질산으로 재용해 시킨 뒤 원소에 따라 적절하게 희 석하여 ICP MS(Thermo Elemental X 7)로 분석하였다. 퇴적물 내 수은은 미국 환경청에 기초를 둔 열분해와 금아말감법(US EPA Method 7473)을 이용한 자동수은분석기(Hydra C)를 이용하여 측 정하였다.

분석된 퇴적물 중금속 자료의 정확도를 검증하기 위하여 퇴적물 표준물질인 MESS-3(National Research Council, Canada)를 시료와 함께 처리하여 측정하였으며, Co(93.9)%~As(104.4)%로 매우 양호 한 결과를 얻었다(Table 1).

2.2 퇴적물 내 중금속 오염도 및 위해성 평가

시화호 하천 퇴적물 내 중금속 원소 각각의 오염도를 평가하기 위하여 농집지수(geo-accumulation index)를 활용하였다. 농집지수 는 퇴적물 내 금속 오염도를 평가하는 하나의 방법으로 Muller[1969] 가 제안하였으며, 각 금속에 대하여 총 7개 등급으로 오염여부를 세분화 하였고 다음과 같은 식에 의하여 계산된다.



Fig. 1. Location of sampling sites in the stream sediments around Shihwa Lake. The circle and square symbols represent industrial and rural/ urban regions, respectively.

Table 1. Analytical results for Certified Reference Material MESS-3(n=9) from National Research Council of Canada

| Matals | MESS-3 (mg/kg) | | | | | | | | |
|------------|-----------------|-----------------|------------|--|--|--|--|--|--|
| Wietais | Certified value | Measured value | Recoveries | | | | | | |
| Al (%) | 8.59 ± 0.23 | 8.70 ± 0.41 | 101.2 | | | | | | |
| Cr (mg/kg) | 105 ± 4 | 104 ± 2 | 99.2 | | | | | | |
| Co (mg/kg) | 14.4 ± 2.0 | 13.5 ± 0.5 | 93.9 | | | | | | |
| Ni (mg/kg) | 46.9 ± 2.2 | 45.3 ± 1.6 | 96.7 | | | | | | |
| Cu (mg/kg) | 33.9 ± 1.6 | 34.4 ± 2.5 | 101.4 | | | | | | |
| Zn (mg/kg) | 159 ± 8 | 154 ± 3 | 97.0 | | | | | | |
| As (mg/kg) | 21.2 ± 1.1 | 22.1 ± 0.9 | 104.4 | | | | | | |
| Cd (mg/kg) | 0.24 ± 0.01 | 0.24 ± 0.01 | 101.7 | | | | | | |
| Pb (mg/kg) | 21.1 ± 0.7 | 21.7 ± 0.5 | 102.3 | | | | | | |
| Hg (mg/kg) | 0.091 ± 0.009 | 0.090 ± 0.001 | 99.3 | | | | | | |

$$Igeo = Log_2\left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n}\right)$$

여기서, C_n과 B_n은 각각 중금속의 측정 및 배경농도이며 1.5는 지 각기원에 의한 영향을 보정하기 위하여 사용되었다. 본 연구에서 배경농도는 지각의 평균농도를 이용하였다(Rudnick and Gao[2003]). Igeo 값이 0보다 작으면 background concentration, 0-1이면 unpolluted, 1-2면 moderately to unpolluted, 2-3이면 moderately polluted, 3-4면 moderately to highly polluted, 4-5면 highly polluted, 5 이상이면 very highly polluted의 오염도를 의미한다.

농집지수는 중금속의 개별 오염도를 평가하기 때문에 퇴적물 내 존재하고 있는 중금속의 종합적인 오염도 및 위해성을 평가하기 위 하여, pollution load index(PLI), mean PEL quotient(mPELQ), sediment quality index(SQI)를 이용하였다.

오염부하지수(Pollution load index; PLI)는 중금속의 종합적인 오염 부하를 평가하는데 사용되며 본 연구에서는 9개 중금속 원소를 이용하여 계산하였다(Tomlinson et al.[1980]).

$PLI = \sqrt[n]{(C_1/B_1) \times (C_2/B_2) \times \cdots (C_n/B_n)}$

C₁~C_n은 각 원소의 농도, B₁~B_n은 해당원소의 배경농도로 나타낸 다. PLI 값이 1 이상의 경우에는 인위적인 오염이 존재하지만 PLI 값이 1보다 작으면 오염이 존재하지 않는 것을 의미한다. 배경농도 는 농집지수와 같이 지각의 평균농도를 이용하였다(Rudnick and Gao[2003]).

앞서 언급한 농집지수(Igeo) 및 오염부하지수(PLI)는 개별 혹은 전체 중금속의 오염 정도를 평가하는 것으로 퇴적물 내 중금속이 해양생물에 위해 영향을 미치는 여부는 판단하지 못하는 단점이 있 다. 따라서 퇴적물 내 종합적인 중금속의 독성영향 및 위해성 평가를 위한 mPELQ(mean PEL quotient)를 이용하였고 이는 다음과 같은 식에 의하여 계산된다(Fairy *et al.*[2001]; Hwang *et al.*[2008]). 하 천 퇴적물 내 중금속의 PEL 값은 Smith *et al.*[1996]의 값을 이용 하였다.

Mean PEL Quotient = $(\sum C_i / PEL_i)/n$

여기서, C,와 PEL,는 각 중금속의 농도와 PEL 값을 사용하여 n은 사용된 미량금속 원소의 개수이며, 본 연구에서는 PEL 기준이 존 재하는 8개 원소(Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Hg)를 이용하였다. mPELQ값이 0.1이하는 독성영향이 없으며, 0.1~1.0은 독성영향이 작지만 존재하고 1 이상의 경우에는 독성영향이 매우 큰 것으로 구 분된다(Fairy *et al.*[2001]).

퇴적물 내 오염도 평가를 위해서는 다양한 지수를 활용하고 있으나, 퇴적물 내 존재하는 다양한 오염물질을 모두 고려한 평가방 법은 앞서 언급한 오염부하지수(PLI) 또는 mPELQ를 활용하고 있다. 그러나 이들 방법은 오염유무 판단과 독성영향이 있는지 여부를 평 가하는 것이기 때문에 분석된 오염물질의 농도 및 퇴적물관리기준과의 비교 등을 포함하는 캐나다 CCME(Canada Council of Ministers of the Environment)에서 제안한 수질지수를 활용하여 퇴적물의 질적 평가를 실시하였으며, mPELQ와 동일하게 Co를 제외한 PEL 기준 이 존재하는 8개 금속원소를 이용하였다(CCME[2001]; Grapentine *et al.*[2002]).

$$F_{1} = \left(\frac{\text{Numnber of failedvariables}}{\text{Total Number of variables}}\right) \times 100 = \text{Scope}$$

$$F_{2} = \left(\frac{\text{mdnc}}{0.01 \text{ mdnc} + 0.01}\right) = \text{Amplitude}$$

$$\text{mdnc} = \frac{\sum_{i=1}^{p} \text{non-compliance}_{i}}{\text{Number of tests}}$$

$$\text{non-compliance}_{i} = \left(\frac{\text{failed test value}_{i}}{\text{guideline}_{i}}\right) - 1$$

$$\text{mdnc} = \text{Mean degree of non compliance}$$

$$i = \text{Individual guideline}$$

$$P = \text{Total number of guideline used}$$

$$\text{SQI} = 100 - \left(\frac{\sqrt{F_{1}^{2} + F_{2}^{2}}}{\sqrt{2}}\right)$$

계산된 CCME_SQI 값이 0-44면 매우 나쁨(very poor), 45-59면 나 쁨(poor), 60-79면 보통(fair), 80-94면 좋음(good), 95-100이면 매 우 좋음(excellent)의 5개등급으로 나뉜다(Grapentine *et al.*[2002]; Marvin *et al.*[2004]).

3. 결과 및 고찰

3.1 조사지역에 따른 중금속의 농도 분포 특성

시화호 유역에서 산업지역, 도심지역 및 농업지역에 산재되어 시 화호로 유입되는 11개 하천에 대한 중금속 농도 분포는 Table 2와 Fig. 2에 나타냈다.

하천퇴적물 내 AI은 반월천에서 9.5%의 가장 높은 평균농도를 보이고 있었으며 장전보에서 4.6%의 평균농도를 보여 지역에 따 라 약 2배의 농도차이가 존재하고 있었다. 입도와 상관이 높은 AI 분석을 통하여 반월천에서는 세립한 퇴적물이 존재하며 장전보에 서는 상대적으로 조립한 퇴적물이 존재하는 것을 알 수 있었다. Cr은 4간선수로에서 1,144 mg/kg의 가장 높은 농도를 보였으며, 입도가 가장 조립한 것으로 나타난 장전보에서 22 mg/kg의 농도를 보여 조사지역에 따라 약 53배의 농도차이를 보이고 있었다. 4간선수로 에서 Cr의 농도는 조사시기에 따라 131~3,313 mg/kg의 큰 농도변 화를 나타냈으며, 하계 조사시기인 7월과 8월 조사에서 3,000 mg/kg을 초과하는 높은 농도를 보였다. Co의 평균농도는 102.7 mg/kg으로 1간선수로에서 가장 높았으며, Cr과 마찬가지로 장전보에서 3.9 mg/kg 으로 최소농도를 나타냈다. Ni은 2간선수로에서 201 mg/kg의 최

Table 2. Mean and range of heavy metal concentrations (mg/kg) in the stream sediments around Shihwa Lake

| | TOC | Al | Cr | Со | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Pb | Hg |
|-------------|----------------------|-------------------|------------------|-----------------------|----------------|----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|
| | % | % | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| S1 | 4.86 (0.24-11.54) | 8.1 (5.4-10.9) | 243 (46-398) | 102.7 (13.0-167.2) | 88 (18-123) | 1,468 (98-7,697) | 5,580 (477-12,348) | 20.8 (4.9-35.9) | 12.12 (1.84-17.94) | 956 (66-2,834) | 0.787 (0.032-3.126) |
| S2 | 4.30 (0.46-9.55) | 7.3 (4.7-9.0) | 838 (146-1,882) | 17.1 (9.0-25.6) | 201 (56-464) | 2,823 (319-7,651) | 1,341 (555-2,669) | 17.1 (10.1-23.1) | 1.41 (0.60-4.14) | 274 (63-509) | 0.157 (0.019-0.278) |
| S 3 | 1.79 (0.56-6.19) | 7.4 (4.9-8.7) | 290 (180-545) | 16.0 (7.2-24.8) | 93 (62-229) | 1,115 (100-6,652) | 1,816 (500-8,689) | 41.4 (10.0-265.7 | 2.07) (0.57-8.00) | 952 (88-6,324) | 0.084 (0.041-0.203) |
| S4 | 1.70 | 7.2 | 1144 | 19.4 | 174 | 2,831 | 4,635 | 16.6 | 9.11 | 2,522 | 1.670 |
| | (0.39-4.82) | (5.4-14.0) | (131-3,313) | (10.2-35.8) | (38-401) | (201-9,891) | (469-15,674) | (6.5-43.6) | (2.37-24.87) | (107-9,246) | (0.132-5.300) |
| S 5 | 1.13 | 6.8 | 274 | 25.2 | 188 | 721 | 446 | 6.9 | 1.85 | 118 | 0.090 |
| | (0.33-3.13) | (5.6-7.8) | (95-692) | (20.4-34.3) | (131-280) | (211-1,848) | (217-867) | (2.7-10.1) | (0.63-4.15) | (45-277) | (0.021-0.190) |
| S6 | 0.53 | 6.2 | 39 | 11.3 | 20 | 24 | 133 | 5.6 | 0.24 | 36 | 0.014 |
| | (0.22-0.98) | (5.4-7.7) | (32-47) | (8.7-14.7) | (16-24) | (18-35) | (99-202) | (3.2-8.1) | (0.18-0.35) | (29-48) | (0.008-0.025) |
| S 7 | 0.27 | 6.3 | 48 | 7.5 | 20 | 16 | 79 | 3.3 | 0.14 | 35 | 0.007 |
| | (0.06-0.74) | (5.9-6.8) | (33-105) | (6.5-8.8) | (13-45) | (13-23) | (56-104) | (0.6-7.0) | (0.08-0.24) | (28-50) | (0.003-0.011) |
| S 8 | 0.14 | 4.6 | 22 | 3.9 | 9 | 9 | 59 | 1.7 | 0.05 | 24 | 0.005 |
| | (0.06-0.36) | (3.9-6.1) | (15-35) | (2.8-6.8) | (7-15) | (5-15) | (33-110) | (0.1-4.2) | (0.01-0.08) | (16-30) | (0.003-0.007) |
| S9 | 0.68 | 9.5 | 81 | 14.6 | 34 | 26 | 101 | 9.1 | 0.10 | 31 | 0.018 |
| | (0.50-0.85) | (8.3-14.3) | (68-101) | (12.2-15.9) | (28-37) | (21-59) | (85-126) | (6.4-13.2) | (0.08-0.13) | (28-38) | (0.012-0.033) |
| S10 | 0.54 | 8.3 | 73 | 13.2 | 29 | 19 | 116 | 7.4 | 0.15 | 30 | 0.011 |
| | (0.34-0.61) | (7.4-9.6) | (49-83) | (9.3-14.6) | (20-33) | (16-23) | (84-207) | (5.3-11.8) | (0.08-0.38) | (25-44) | (0.009-0.017) |
| S11 | 0.73 | 8.8 | 84 | 14.6 | 35 | 36 | 121 | 9.9 | 0.18 | 39 | 0.024 |
| | (0.46-0.87) | (6.9-10.1) | (48-106) | (8.5-17.2) | (23-42) | (21-67) | (92-156) | (7.7-11.9) | (0.10-0.31) | (31-54) | (0.013-0.040) |
| Industrial | 2.76 | 7.4 | 558 | 36.1 | 149 | 1,791 | 2,764 | 20.5 | 5.31 | 964 | 0.558 |
| Mean | (0.24-11.54) | (4.7-14.0) | (46-3,313) | (7.2-167.2) | (18-464) | (98-9,891) | (217-15,674) | (2.7-265.7) | (0.57-24.87) | (45-9,246) | (0.019-5.300) |
| Rural/Urban | 0.48 | 7.3 | 58 | 10.9 | 25 | 22 | 102 | 6.2 | 0.14 | 32 | 0.013 |
| Mean | (0.06-0.98) | (3.9-14.3) | (15-106) | (2.8-17.2) | (7-45) | (5-67) | (33-207) | (0.1-13.2) | (0.01-0.38) | (16-54) | (0.003-0.040) |



Fig. 2. Comparison of mean concentrations for total organic carbon and heavy metals in the creek sediments around Shihwa Lake. Dashed and solid lines indicate the TEL (threshold effect level) and PEL (probable effect level) of sediment quality guideline by Smith *et al.* (1996), respectively.

대 농도를 나타내고 있었으며, Cu는 2간선수로와 4간선수로에서 각각 2,823 mg/kg와 2,831 mg/kg의 최대농도를 보여 조사지역에 따라 최대농도를 보이는 중금속 원소가 다른 특성을 보였다. Ni과 Cu 모두 다른 중금속과 마찬가지로 장전보에서 최소농도를 나타내고 있었으며, Cu는 조사지역에 따라 329배의 큰 농도차이가 있음을 알 수 있었다.

Zn은 조사시기에 따라 477~12,348 mg/kg의 매우 큰 농도범위를 보였으며, Cr과 마찬가지로 하계 조사시기인 7월에 최대값을 나타 내고 있었다. Zn은 Co와 마찬가지로 1간선수로에서 5,580 mg/kg의 최대농도를 보였고 장전보에서 59 mg/kg의 최소농도를 보여 지역에 따라 95배의 큰 농도차이가 존재하고 있었다. 4간선수로에서도 Zn의 평균농도는 4,635 mg/kg으로 상대적으로 높은 특징을 보이고 있었다. As는 3간선수로에서 41.4 mg/kg의 최대농도를 보여 앞서 언급한 금속원소와는 최대농도를 보인 조사지역이 다른 것을 알 수 있었다. Cd은 Co 및 Zn과 마찬가지로 1간선수로에서 12.1 mg/kg의 가장 높은 농도를 보였으며, 최소농도를 보인 장전보(0.05 mg/kg)와는 238배의 농도차이가 존재하고 있었다. Pb은 4간선수로에서 2,522 mg/kg 의 최대농도를 보였으며 조사시기에 따라 107~9,246 mg/kg의 큰 농도범위를 나타냈으며, 10회의 조사시기 중 7월 조사가 가장 높은 특 징을 나타내고 있었다. Hg은 Cr, Cu 및 Pb과 마찬가지로 4간선수 로에서 1.67 mg/kg의 최대농도를 보였으며, 장전보의 0.005 mg/kg과는 300배 이상의 농도차이가 있는 것으로 나타났다.

산업단지인 1간선수로에서는 Co, Zn, Cd이 최대농도를 보였으 며, 2간선수로는 Ni, 3간선수로는 As, 4간선수로는 Cr, Cu, Pb, Hg 이 최대농도를 나타내고 있어, 하천 주변에 존재하는 산업형태에 따라 오염되는 중금속 원소가 상이함을 알 수 있었다. 원소에 따라 약간의 차이는 있으나 몬순기후의 영향으로 강우량 및 강우빈도가 높은 하계 조사시기에 상대적으로 높은 중금속 농도를 나타내고 있 었다. 4간선수로(S4) 퇴적물 내 Cu의 농도는 3월~7월 조사시기에는 201~435 mg/kg의 농도를 보였으나, 7월 21일, 8월 5일, 8월 27일 조사에서는 각각 9,891 mg/kg, 7,742 mg/kg, 8,125 mg/kg으로 농 도가 급격히 증가하였으며, 10월 조사에서는 366 mg/kg으로 농도가 감소한 결과를 보였다. 이는 산업시설 주변 및 도로 등의 노면에 축 적되어 있는 중금속 물질이 하계 조사시기 강우유출수에 의해 하 천으로 유입된 것으로 생각된다.

본 연구에서 조사한 시화호 유역 하천을 주변 지역의 토지이용 특성에 따라 산업지역(S1~S5)과 농업/도심지역(S6~S11)으로 구분 하여 중금속 농도 비교를 실시하였다(Table 2). Al의 농도는 산업 지역과 농업/도심지역이 각각 7.4%와 7.3%의 평균농도로 지역에 따른 농도차이는 보이지 않고 있었다. 퇴적물 내 총 유기탄소의 평 균농도는 산업지역이 2.76%로 농업/도심지역의 0.48%에 비해 5.8배 높아 산업활동에 의하여 발생한 유기물이 하천으로 유입된 것을 알 수 있었다. 퇴적물 내 중금속 농도는 Al을 제외한 모든 금속 원소에서 산업지역이 농업/도심지역에 비해 높은 결과를 보였다. Co, As, Ni 및 Cr은 산업지역에서의 평균농도가 농업/도심지역에 비해 3.3~9.7배 높은 결과를 보였으며 Cu는 산업지역에서의 평균농도가 농업/도심에 비해 83배 높은 결과를 보여, 중금속 원소 중 가장 심한 오염을 나 타내고 있었다. 나머지 중금속 원소(Zn, Cd, Pb 및 Hg) 역시 산업 지역이 27.2~42.1배 높은 결과를 보였다(Table 2). 결과적으로 산 업지역을 관통하여 흐르는 하천퇴적물 내에는 심각한 중금속 오염 이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

시화호 유역 하천 퇴적물 내 중금속 농도를 국내·외 오염이 진행 되고 있는 강이나 하천 퇴적물과 비교를 실시한 결과, 산업지역뿐만 아 니라 농업 및 도심지역을 포함하여 평균농도를 계산했음에도 Ni을 제외한 모든 중금속이 시화호 유역이 가장 높은 농도를 나타내고 있었다(Table 3). 산업지역만을 고려하면 Ni 역시 다른 강이나 하 천에 비해 중금속에 매우 오염되어 있는 것으로 나타났다. 또한 시 화호 표층퇴적물에 비해 1.3(As)~9.1(Cu)배 높은 중금속 농도를 나 타내고 있어, 시화호 중금속 오염의 주요한 공급원이 하천임을 알 수 있었다.

본 연구에서는 분석한 TOC 및 중금속간의 상관관계 분석결과를 Table 4에 나타냈다. TOC는 As를 제외한 모든 항목에서, Al은 Co와 As를 제외한 모든 항목에서 양호한 양(+)의 상관성을 보였다. Co는 TOC, Zn, Cd을 제외한 다른 중금속 원소와는 상관성이 없는 것으로

| - | | | τυ | 0) | | | 5 | | | | |
|----------------|-------|------|-------|-------|---------|------|-----|-------|-------|------------------------|--|
| | Cr | Со | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Pb | Hg | Reference | |
| Shihwa stream | 285.1 | 22.3 | 81.0 | 826.1 | 1,311.6 | 12.7 | 2.5 | 456.0 | 0.261 | This study | |
| Busan stream | - | - | 10.7 | 56.6 | 199.6 | - | 1.2 | 35.7 | - | Lee et al.[2010] | |
| Kumho River | 76.3 | 18.9 | 112.8 | 183.3 | 365.8 | - | 4.0 | 243.0 | - | Kim et al.[2006] | |
| Geum River | 46.4 | - | 13.6 | 16.2 | 81.4 | 3.8 | 0.2 | 14.8 | 0.058 | Lee et al.[2014] | |
| Alabama stream | 15.8 | - | 8.0 | 10.5 | 25.3 | 5.6 | 0.1 | 20.6 | 0.151 | Lafabrie et al.[2013] | |
| Day River | 102.3 | - | - | 108.6 | 100.1 | - | 1.3 | 109.0 | - | Barakat et al.[2012] | |
| Huaihe River | - | - | 32.8 | 31.3 | 183.6 | - | - | 53.4 | - | Wang et al. [2015] | |
| Ogunpa River | 42.9 | 16.0 | 14.5 | 72.14 | 274.0 | - | 1.7 | 133.0 | - | Ladigbolu et al.[2011] | |
| Tigris River | 84.8 | - | 145.6 | 344.6 | 203.1 | 4.6 | 1.8 | 265.3 | - | Memet Varol [2011] | |
| Shihwa Lake | 86.8 | 13.2 | 38.4 | 91.2 | 233.0 | 9.5 | 0.4 | 54.3 | 0.064 | Ra et al.[2013] | |

Table 3. Comparison of metal concentrations (mg/kg) in stream sediments around Shihwa Lake and other regions in the literature

Table 4. Pearson's correlation (r) between TOC and metals in the stream sediments around Shihwa Lake. Bold indicates that correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

| | TOC | Al | Cr | Со | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Pb | Hg |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| TOC | - | | | | | | | | | | |
| Al | 0.270 | - | | | | | | | | | |
| Cr | 0.555 | 0.308 | - | | | | | | | | |
| Co | 0.669 | 0.217 | 0.120 | - | | | | | | | |
| Ni | 0.646 | 0.249 | 0.792 | 0.219 | - | | | | | | |
| Cu | 0.642 | 0.336 | 0.870 | 0.152 | 0.766 | - | | | | | |
| Zn | 0.692 | 0.324 | 0.700 | 0.635 | 0.585 | 0.715 | - | | | | |
| As | 0.241 | 0.139 | 0.216 | 0.139 | 0.208 | 0.233 | 0.254 | - | | | |
| Cd | 0.655 | 0.280 | 0.624 | 0.726 | 0.538 | 0.619 | 0.936 | 0.217 | - | | |
| Pb | 0.426 | 0.338 | 0.792 | 0.199 | 0.604 | 0.810 | 0.853 | 0.243 | 0.739 | - | |
| Hg | 0.363 | 0.371 | 0.802 | 0.238 | 0.561 | 0.779 | 0.813 | 0.193 | 0.794 | 0.881 | - |

 Table 5. Mean values of geo-accumulation index (Igeo), pollution load index (PLI), mPELQ (mean-PEL-Quotient) and Sediment quality index (SQI) for metals in the stream sediments around Shihwa Lake

| Sites | | | DII | mDEL O | SOI | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|----------|-------|
| Sites - | Cr | Со | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Pb | Hg | I LI | IIII ELQ | SQI |
| S1 | 1.6 | 1.7 | 0.2 | 4.3 | 5.4 | 1.4 | 6.3 | 4.7 | 2.7 | 14.6 | 5.9 | 20.1 |
| S2 | 2.1 | -0.7 | 1.3 | 5.3 | 3.5 | 1.2 | 3.0 | 3.1 | 0.6 | 7.9 | 4.8 | 31.4 |
| S 3 | 1.0 | -0.8 | 0.3 | 3.8 | 3.6 | 1.5 | 3.5 | 4.1 | 0.0 | 6.7 | 3.9 | 36.5 |
| S4 | 1.9 | -0.6 | 0.8 | 4.5 | 4.2 | 0.8 | 5.6 | 4.6 | 3.3 | 19.0 | 10.2 | 27.4 |
| S5 | 0.7 | -0.1 | 1.4 | 3.8 | 2.0 | -0.1 | 3.6 | 2.0 | 0.0 | 4.6 | 2.0 | 46.7 |
| S6 | -1.8 | -1.2 | -1.8 | -0.9 | 0.4 | -0.4 | 0.8 | 0.5 | -2.5 | 0.9 | 0.3 | 100.0 |
| S 7 | -1.6 | -1.8 | -2.0 | -1.4 | -0.4 | -1.4 | 0.0 | 0.4 | -3.5 | 0.6 | 0.3 | 98.2 |
| S8 | -2.7 | -2.8 | -3.0 | -2.4 | -0.9 | -2.9 | -1.6 | -0.1 | -4.0 | 0.3 | 0.1 | 100.0 |
| S9 | -0.8 | -0.8 | -1.1 | -0.7 | 0.0 | 0.3 | -0.5 | 0.3 | -2.1 | 1.0 | 0.6 | 92.2 |
| S10 | -0.9 | -1.0 | -1.3 | -1.2 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | -2.8 | 0.9 | 0.4 | 100.0 |
| S11 | -0.8 | -0.9 | -1.0 | -0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.6 | -1.7 | 1.2 | 0.4 | 91.0 |
| Industrial Mean | 1.3 | -0.1 | 0.8 | 4.3 | 3.8 | 0.9 | 4.4 | 3.7 | 1.3 | 10.5 | 5.3 | 32.4 |
| Rural/Urban Mean | -1.4 | -1.4 | -1.7 | -1.1 | -0.1 | -0.7 | -0.2 | 0.3 | -2.8 | 0.8 | 0.3 | 96.9 |





나타났으며, As 역시 Zn과의 상관성 0.254를 제외하고는 다른 중 금속들과 상관성이 없는 것을 알 수 있었다. 그러나 Co와 As를 제 외한 중금속 원소간에 높은 상관성을 보이고 있는 것으로 나타났다.

3.2 하천 퇴적물 내 중금속 오염도 평가

시화호 하천퇴적물 내 중금속 각각의 오염도를 평가하기 위하여

오염등급을 7개로 세분화한 농집지수를 사용하였고 계산결과는 Table 5에 나타냈다. 산업지역 내 농집지수의 평균값은 Cd이 4.4로 가장 높았으며 Cu, Zn, Pb은 농집지수가 3을 초과하고 있어 moderately to highly polluted의 오염상태인 것으로 나타났으나, Cr, Co, Ni, As 및 Hg은 오염도는 크지 않은 것을 알 수 있었다(Fig. 3). 농업/ 도심지역에서의 농집지수의 평균은 음(-)의 값을 가져 오염되지 않은



Fig. 4. Spatial distribution of pollution load index (PLI), mean PEL quotient (mPELQ) and sediment quality index (SQI) by CCME (2000) in the stream sediments around Shihwa Lake.

상태로 구분되었다.

본 연구에서 분석된 9개 중금속 원소에 대한 지역에 따른 종합 적인 오염 부하를 PLI 결과는 Table 5 및 Fig. 4에 나타냈다. 4간 선수로에서 PLI가 19.0으로 가장 높은 결과를 보였으며 1간선수로 (14.6)>2간선수로(7.9)>3간선수로(6.7)>신길천(4.6)의 순으로 나타 났으며 PLI가 1을 큰 폭으로 초과하고 있어 인위적인 오염이 심각한 것을 알 수 있었다(Table 5). 농업/도심 지역에서 PLI값은 0.3(장전 보; S8)~1.2(삼화천; S11)의 범위였으며 삼화천이 다른 농업/도심 지역에 비해 약간 높은 오염도를 보였다. 산업지역과 농업/도심지 역에서의 PLI의 평균값은 각각 10.5와 0.8로 산업지역이 약 13배 높은 결과를 보였고, 이 중에서 4간선수로의 종합적인 중금속 오염 도가 가장 심한 상태임을 알 수 있었다.

하천 퇴적물 내 중금속 농도는 조사지역 및 조사시기에 따른 변 동이 매우 크며 중금속 원소에 따라 다른 특성을 나타내기 때문에 조사시기에 따른 오염도를 비교하기 위하여 토지이용형태에 따른 조사시기별 PLI의 변화 특성은 Fig. 5에 나타냈다. 산업지역에서는 3월 PLI값이 7.2를 보였으며 하계 조사시기로 갈수록 점차적으로 증가하여 7월 21일 조사에서 20.1의 PLI값으로 오염부하가 가장 큰 것을 알 수 있었다. 7월과 8월 조사시기에서 상대적으로 높은 PLI 값을 나타내고 있어 하계 조사시기에 강우유출수를 통해 산업 지역 표면에 축적되어 있는 중금속 오염물질이 하천으로 유입된 것 으로 판단된다. 농업/도심지역은 모든 조사시기에서 PLI 값이 1 이



Fig. 5. Temporal distribution of pollution load index (PLI), mean PEL quotient (mPELQ) and sediment quality index (SQI) by CCME (2000) in the stream sediments from industrial region (left side) and rural/urban region (right side).

하의 평균농도를 나타내고 있어 오염이 되지 않은 것을 알 수 있었 으며 산업지역과는 다르게 하계 조사시기가 다른 조사시기에 비해 PLI값이 높지 않은 것으로 나타났다.

3.3 퇴적물 기준과의 비교를 통한 퇴적물 위해성 평가

퇴적물 내 중금속은 환경 내 지속적으로 존재하며, 저서생태계 및 수생태계에 직·간접적으로 영향을 미치기 때문에 각국은 퇴적물 기준을 마련하여 관리를 실시하고 있다. 본 연구에서는 주의기준인 TEL(threshold effect level)과 관리기준인 PEL(probable effect level)의 퇴적물 기준(sediment quality index)과의 비교를 실시하였으며, 우 리나라에는 담수에 대한 퇴적물 기준이 설정되어 있지 않아 Smith et al.[1996]의 TEL과 PEL을 이용하였다.

총 110개 하천퇴적물 시료 중 TEL을 초과하는 시료는 Cr이 83.6%(92개)로 가장 많았으며 Hg은 23.6%(26개)만이 초과하는 것 으로 나타났다. PEL을 초과하는 농도는 Ni이 59개(53.6%)로 분석 된 중금속 원소 중 가장 많았으며, Cr은 절반에 해당되는 55개 시 료가 PEL을 초과하는 것으로 나타났고, Cu(48개)>Zn(47개)>Pb(44 개)>As(21개)>Cd(19개)>Hg(11개)의 순이었다(Table 6).

산업지역(n=50)파 농업/도심지역(n=60)으로 구분하여 퇴적물 기 준과 비교를 실시한 결과, 산업지역은 Cr, Ni, Cu 및 Zn은 90%를 초과하는 시료에서 PEL을 초과하는 것으로 나타났으며, Pb 역시 86%에 해당되는 시료(43개)가 PEL을 초과하고 있었다. As는 21 개가 PEL을 초과하고 있었으며 1간선수로와 3간선수로가 PEL을 초과하는 빈도가 가장 높았다. Cd과 Hg의 경우, PEL을 초과하는 시료는 각각 19개와 11개였으며, 1간선수로와 4간선수로가 PEL을 초과하는 빈도가 높은 것으로 나타났다. 따라서 산업지역 하천 퇴 적물 내 중금속 농도는 모든 조사시기에 걸쳐 PEL을 초과하는 농 도를 보이고 있어 하천퇴적물에 서식하는 저서생물 등에 심각한 위 해 영향을 줄 것으로 판단되며, 강우유출수를 통하여 시화호로 유 입되면 해양생태계에도 심각한 영향을 미칠 것으로 생각된다. 농업

| Site | | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb | Cd | Hg |
|------------------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | <tel< td=""><td>18</td><td>20</td><td>56</td><td>50</td><td>32</td><td>41</td><td>62</td><td>84</td></tel<> | 18 | 20 | 56 | 50 | 32 | 41 | 62 | 84 |
| All sites $(n=110)$ | TEL-PEL | 37 | 31 | 6 | 13 | 57 | 25 | 29 | 15 |
| (II-110) | >PEL | 55 | 59 | 48 | 47 | 21 | 44 | 19 | 11 |
| Industrial region (n=50) | <tel< td=""><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>24</td></tel<> | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 2 | 24 |
| | TEL-PEL | 1 | 1 | 2 | 3 | 25 | 7 | 29 | 15 |
| | >PEL | 49 | 49 | 48 | 47 | 21 | 43 | 19 | 11 |
| Rural/urban region (n=60) | <tel< td=""><td>18</td><td>20</td><td>56</td><td>60</td><td>28</td><td>41</td><td>60</td><td>60</td></tel<> | 18 | 20 | 56 | 60 | 28 | 41 | 60 | 60 |
| | TEL-PEL | 36 | 30 | 4 | 0 | 32 | 18 | 0 | 0 |
| | >PEL | 6 | 10 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |

Table 6. Assessment of sediment quality toxicity with ranges of metals concentrations in the stream sediments defined by the sediment quality guidelines (SQGs), especially TEL and PEL by Smith *et al.*[1996]

/도심지역의 경우, Ni(10개)과 Cr(6개)이 PEL을 초과하는 것으로 나타났으며, 도심지역보다는 반월천과 삼화천 등으로 이를 제외한 다른 중금속 원소의 오염이 되지 않은 지역이었다. 이는 국내에는 담수환경의 퇴적물 기준이 존재하지 않아, 외국의 PEL 기준을 사 용하였기 때문으로 지역에 따른 배경농도 차이에 기인한 결과이며 시화호 유역의 농업/도심지역에서는 Ni과 Cr의 오염은 없는 것으로 판단된다.

퇴적물기준을 가지고 있는 8개 원소에 대한 종합적인 위해성을 평가하기 위하여 사용된mPELQ의 평균은 4간선수로(S4)가 10.2로 독성영향이 매우 큰 것(highly toxic)으로 나타났다(Table 5, Fig. 4). 4간선수로의 경우, 6월을 제외한 모든 조사시기에서 mPELQ가 1을 초과하는 값을 보이고 있어 지속적인 독성영향이 존재하는 것을 알 수 있었다. 산업지역의 하천에서 mPELQ의 평균값은 2.0(신길천; S5)~5.9(1간선수로; S1)로 독성영향이 큰 것(highly toxic)으로 나 타났다. 농업/도심지역 모든 하천의 mPELQ값은 0.1(장전보; S8)~0.6(반월천; S9)으로 작지만 독성영향이 존재하는 것(marginally toxic)을 알 수 있었다. 조사시기별 mPELQ값의 평균은 산업지역의 경우, 7월 21일과 8월 27일 조사에서 각각 13.41과 9.22의 값을 보여 하계 조사시기가 상대적으로 독성영향이 클 것으로 예상되었으며, 나머지 조사시기 역시 mPELQ 값이 1을 초과하여 독성영향이 큰 것(highly toxic)을 알 수 있었다(Fig. 5). 농업/도심지역의 경우 0.28(8월 27일)~0.35(10월 7일)의 범위를 나타내고 있어, 다소 독 성영향이 존재하는 것으로 나타났으며 조사시기에 따른 차이는 보 이지 않았다(Fig. 5).

앞서 설명한 mPELQ는 환경 시료 내 중금속 농도가 퇴적물 기 준을 얼마나 초과하여 저서생태계에 독성영향을 줄 것인지를 판단 하는 것으로, 독성영향을 미칠 것인지에 대한 평가에 주로 사용한다. 그러나 실제 환경시료에서 중금속 등 오염물질은 몇 가지 대상물 질이 얼마나 높은 농도로 기준을 초과하는지에 대한 종합적인 고 려가 필요하므로 본 연구에서는 퇴적물 내 존재하는 오염도 및 위해 영향을 종합적으로 판단하기 위하여 SQI(CCME-PEL)를 활용하였 다(Grapentine *et al.*[2002]; Shim and Hong[2007]; Hong *et al.* [2014])).

조사지역에 따른 SQI 지수는 산업지역인 1간선수로에서 20.1로

매우 나쁨(very poor)에 해당되는 퇴적물 상태인 것으로 나타났으며, 나머지 산업지역인 2~4간선수로 역시 매우 나쁨(very poor)에 해 당되는 것을 알 수 있었다. 신길천에서의 SOI의 평균은 46.7로 평 균적으로 나쁨(poor)에 해당되는 것으로 나타나, 간선수로에 비해 오염도 및 독성영향이 작은 것으로 나타났다. 농업/도심지역에서의 SQI는 91.0~100으로 좋음(good)에서 매우 좋음(excellent)에 해당 되는 상태를 보이고 있었다(Fig. 4). 산업지역과 농업/도심지역으로 조사지역을 구분하여 조사시기에 따른 SQI 값은 Fig. 5에 나타냈 다. 산업지역은 10월 조사가 47의 SQI값을 나타내 나쁨(poor)에 해 당되는 상태이며, 나머지 모든 조사시기에서 44이하의 SQI 값을 보여 매우 나쁨(very poor)에 해당되는 오염 및 독성영향 상태로 나타났 고, 하계 조사인 7월 21일 조사가 가장 심각한 오염을 보임을 알 수 있었다(Fig. 5). 농업/도심지역의 경우 7월21일과 10월 조사에서 각 각 90과 94의 값을 나타내 좋음(good)의 등급이었으며, 나머지 조 사시기는 95이상의 SQI 값을 나타내 매우 좋음(excellent)의 해당 되는 등급인 것으로 나타났다(Fig. 5).

4. 결 론

본 연구에서는 시화호 중금속 오염의 유입원을 파악하기 위하여 유역에 존재하는 하천 퇴적물 내 중금속 시·공간적인 오염특성 파 악, 오염도 및 위해성을 평가하였다. Co, As, Ni은 산업지역에서의 평균농도가 농업/도심지역에 비해 각각 3.3~6.0배 정도 높은 결과 를 나타냈다. Cr, Cu, Zn, Cd, Pb 및 Hg는 산업지역이 농업/도심지 역에 비해 각각 9.7배, 82.8배, 27.2배, 36.9배, 29.8배 및 42.1배 높 은 평균농도를 보이고 있어, 산업지역의 하천퇴적물은 이들 중금속 원소에 심각하게 오염된 상태임을 알 수 있었다. 퇴적물 관리기준 과의 비교를 통하여, 농업/도심지역에서는 Cu(10개), Zn(6개), Pb(1 개)가 PEL을 초과하고 있었으나, 산업지역은 Cr, Ni, Cu, Zn의 금 속원소가 90%가 PEL을 초과하고 있는 것으로 나타났다. 독성영향의 유무를 평가하는 mPELQ와 퇴적물의 종합적인 오염도를 나타내는 SQI 분석결과, 산업지역은 독성영향이 크며 퇴적물 오염상태가 매우 나쁨(very poor)인 것으로 나타났다. 특히 하계 조사시기에 중금속 농도 및 오염상태가 악화되는 결과를 보여, 강우유출수를 통해 산 업지역 표면에 축적되어 있는 중금속 오염물질이 하천으로 유입된 것으로 판단된다. 하천퇴적물 및 주변 유역의 표면에 축적되어 있 는 높은 농도의 중금속은 별다른 처리과정 없이 강우유출수와 함 께 시화호로 직접 이동되어 수질, 저질 및 생태계에 해로운 영향을 미칠 것이기 때문에 각각의 중금속의 정확한 오염원을 밝히기 위 한 추가적인 조사가 필요할 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 한국해양과학기술원 연구사업 "금속 안정동위원소를 활용한 오염원 추적 연구(PE99402)"의 연구비 지원에 의해 수행되 었습니다.

References

- Adams, W.J., Kimerle, R.R. and Barnett, J.W., 1992, "Sediment quality and aquatic life assessment", Environ. Sci. Technol., Vol. 26, No. 10, 1864-1875.
- [2] Barakat, A., Baghdadi, M. El, Rais, J. and Nadem, S., 2012, "Assessment of heavy metal in surface sediments of Day River at Beni-Mellal region, Morocco", Res. J. of Environ. Earth Sci., Vol. 4, No. 8, 797-806.
- [3] Buffleben, M.S., Zayeed, K., Kimbrough, D., Stenstrom, M.K. and Suffer, I.H., 2002, "Evaluation of urban non-point source runoff of hazardous metals entering Santa Monica Bay, California", Water Sci. Technol., Vol. 45, No. 9, 263-268.
- [4] Brown, J.N. and Peake, B.M., 2006, "Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff", Sci. Total Environ., Vol. 359, No. 1-3, 145-155.
- [5] CCME, 2001, "Canadian water quality guidelines of the protection of aquatic life: Canadian Water Quality index 1.0 Technical Report, *In* Canadian environmental quality guidelines", 1999, Winnipeg, Manitoba.
- [6] Dawson, E.J. and Macklin, M.G., 1998, "Speciation of heavy metals in floodplain and flood sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire", Great Britain. Environ. Geochem. Health, Vol. 20, No. 2, 67-76.
- [7] Demirak, A., Yilmaz, F., Tuna, A.L. and Ozdemir, N., 2006, "Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus ceph-alus* from a stream in southwestern Turkey", Chemosphere, Vol. 63, No. 9, 1451-1458.
- [8] Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T. and Zeman, J., 2006, "Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Pribram, Czech Republic", Environ. Pollut., Vol. 142, No. 3, 409-417.
- [9] Fairy, R., Long, E.D., Roberts, C.A., Anderson, B.S., Phillips, B.M., Hung, J.W., Puckett, H.R. and Wilson, C.J., 2001, "An evaluation of methods for calculating, mean sediment quality guideline quotients and indicators of contamination and acute toxicity

to amphipods by chemical mixtures", Environ. Toxicol. Chem., Vol. 20, No. 10, 2276-2286.

- [10] Fang, T.-H. and Hong, E., 1999, "Mechanisms influencing the spatial distribution of trace metals in surficial sediments off the southwestern Taiwan", Mar. Pollut. Bull., Vol. 38, No. 11, 1026-1037.
- [11] Garpentine, L., Marvin, C. and Painter, S., 2002, "Initial development and evaluation of a sediment quality index for the Great Lakes region", Hum. Ecol. Risk Assess., Vol. 8, No. 7, 1549-1567.
- [12] Harrison, R.M. and Wilson, S.J., 1985, "The chemical composition of high-way drainage waters. I: Major ions and selected trace metals", Sci. Total Environ., Vol. 43, No. 1-2, 63-77.
- [13] Hillier, S., Suzuki, K. and Cotter-Howells, J., 2001, "Quantitative determination of cerussite (lead carbonate) by X-ray powder diffraction and interferences for lead speciation and transport in stream sediments from a former lead mining area in Scotland", Appl. Geochem., Vol. 16, No. 6, 597-608.
- [14] Hong, S.H., Han, G.M., Yim, U.H., Lim, D.-I., Ha, S.Y, Kim, N.S. and Shim, W.J., 2014. "Integrative assessment of sediment quality in terms of chemical contamination in Jinhae Bay, South Korea", Ocean Sci. J., Vol. 49, No. 3, 265-278.
- [15] Hwang H.M., Green, P.G. and Young, T.M., 2008, "Tidal salt marsh sediment in California, USA; part 3. Current and historic toxicity potential of contaminants and their bioaccumulation", Chemosphere, Vol. 71, No. 11, 2139-2149.
- [16] 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.
- [17] Kim, B.K., Kim, Y., Nam, E.-K., Jung, D.-H. and Lee, J.E., 2006, "Mineralogical composition and heavy metal concentrations in the sediments of the Kumho River", J. Miner. Soc. Kor., Vol. 19, No. 4, 291-300.
- [18] Klavins, M., Briede, A., Rodinov, V., Kokorite, I., Parele, E. and Klavina, I., 2000, "Heavy metals in rivers of Latvia", Sci. Total Environ., Vol. 262, No. 1-2, 175-183.
- [19] Lafabrie, C., Major, K.M., Major, C.S. and Cebrian, J., 2013, "Trace metal contamination of the aquatic plant Hydrilla verticillata and associated sediment in a coastal Alabama creek (Gulf of Mexico - USA)", Mar. Pollut. Bull., Vol. 68, No. 1-2, 147-151.
- [20] Ladigbolu, I.A. and Balogun, K.J., 2011, "Distribution of heavy metals in sediments of selected streams in Ibadan metropolis, Nigeria", International J. of Environ. Sci., Vol. 1, No. 6, 1193-1198.
- [21] Lee, J., Kim, S., Song, J. and Lee, T., 2010, "Evaluation of organic compounds and heavy metals in sediments from the urban streams in the Busan City", Kor. Geo-Environ. Soc., Vol. 11, No. 1, 35-43.
- [22] Lee, J.-B., Hong, S.-H., Kim, D.-H., Huh, I.-A., Huh, Y.-J., Khan, J.-B., Oh, D.-Y., Kim, K.-Y., Lee, Y.-J., Lee, S.-H. and Shin, H.-S., 2014, "Measurement of metals in sediment of the Geum-River and their correlation", Analytical Sci. Technol., Vol. 27, No. 1, 11-21.

- [23] Marvin, C., Grapentine, L. and Painter, S., 2004, "Application of a sediment quality index to the lower Laurentian Great Lakes", Environ. Monit. Assess., Vol. 91, No. 1, 1-16.
- [24] MOF, 2014, Annual report of project to improve the marine environments of the Shihwa Lake, BSPG 48391-10564-4, MOF Report, Seoul, Korea (In Korean).
- [25] Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S.D. and Bordalo, A.A., 2003, "Macrobenthic community in the Douro Estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics", Environ. Pollut., Vol. 121, No. 2, 169-180.
- [26] Muller, G, 1969, "Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River", Geol. J., Vol. 2, No. 3, 108-118.
- [27] Pekey, H., 2006, "The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream", Mar. Pollut. Bull., Vol. 52, No. 10, 1197-1208.
- [28] Pitt, R., Field, R., Lalor, M. and Brown, M., 1995, "Urban stormwater toxic pollutants: Assessment, sources, and treatability", Water Environ. Res., Vol. 63, No. 3, 260-275.
- [29] Ra, K., Bang, J.-H., Lee, J.-M., Kim, K.-T. and Kim, E.-S., 2011, "The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea", Mar. Pollut. Bull., Vol. 62, No. 8, 1814-1821.
- [30] Ra, K., Kim, E.-S., Kim, K.-T., Kim, J.K., Lee, J.M. and Choi J.-Y., 2013a, "Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea", J. Coastal Res., Vol. SI65, No. 1, 105-110.
- [31] Ra, K., Kim, E.-S., Kim, J.-K., Kim, K.-T., Lee, J.-M. and Kim, E.Y., 2013b, "Distribution and Pollution Assessment of Trace Metals in Core Sediments from the Artificial Lake Shihwa, Korea", Ocean Polar Res., Vol. 35, No. 2, 69-83.
- [32] Ra, K., Kim, J.-K., Lee, J.-M., Lee, S.-Y., Kim, E.-S. and Kim, K.-T., 2014, "Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Stormwater Runoffs from Industrial Region Discharged into Shihwa Lake", J. Kor. Soc. Mar. Environ. Ener., Vol. 17, No. 4, 283-296.
- [33] Rudnick, R.L. and Gao, S., 2003, "Composition of the continental crust, *In*: Rudnick, R.L. (Ed.), The Crust. Treatise on Geochemistry", Elesvier, Oxford, 1-64.
- [34] Sansalone, J.J. and Buchberger, S.G., 1997, "Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water", J. Environ. Eng., Vol. 123, No. 2, 134-143.
- [35] Schiff, K., Allen, M.J., Zeng, E.Y. and Bay, S.M., 2000, "Southern California", Mar. Pollut. Bull., Vol. 41, No. 1-6, 76-93.
- [36] Shim, W.J. and Hong, S.H., 2007. "Application of sediment quality index to the Masan Bay, Korea", Ocean Polar Res., Vol. 29, No. 4, 367-378.

- [37] Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G. and Field, J., 1996, "A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystem", J. Great Lakes Res., Vol. 22, No. 3, 624-638.
- [38] Smullen, J.T., Shallcross, A.L. and Cave, K.A., 1999, "Updating the US nationwide urban runoff quality database", Water Sci. Technol., Vol. 39, No. 12, 9-16.
- [39] Soares, H.M.V.M., Boaventura, B.A.R., Machado, A.A.S.C. and Esteves da Silva, J.C.G., 1999, "Sediments as monitors of heavy metal contamination in Ave river basin (Portugal): multi-variation analysis of data", Environ. Pollut., Vol. 105, No. 5, 311-323.
- [40] Tam, N.F.Y. and Wong, Y.S., 2000, "Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong Mangrove Swamps", Environ. Pollut., Vol. 110, No. 2, 195-205.
- [41] Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffrey, D.W., 1980, "Problems in the assessment of heavy metals in estuarines and the formation pollution index", Helgoland Mar. Res., Vol. 33, No. 1-4, 566-575.
- [42] US EPA, 1983, Results of the Nationwide Urban Runoff Program: Vol. 1-final Report, National Technical Information Service Publication, No. 83-185552, United States Environmental Protection Agency, USA.
- [43] US EPA, 1999. Integrated risk information system (IRIS). National center for environmental assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.
- [44] Varol, M., 2011 "Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques", J. Hazard. Mater., Vol. 195, 355-364.
- [45] Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L. and Jiang, G. 2004, "Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China sea by ICP-MS with sequential extraction", Environ. International Vol. 30, No. 6, 769-783.
- [46] Wang, J., Liu, G., Lu, L., Zhang, J. and Liu, H., 2015, "Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China", Catena, Vol. 129, 30-38.
- [47] Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C. Lewis, F.G and Rawlinson, C.H., 1989, "Natural trace metals concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United states", Environ. Sci. Technol., Vol. 23, No. 3, 314-320.

Received 12 November 2015 1st Revised 27 January 2016, 2nd Revised 1 February 2016 Accepted 15 February 2016