

## 시화호 산업지역 강우유출수 내 중금속 유출특성 및 위해성 평가

나공태<sup>1</sup> · 김종근<sup>1</sup> · 이정무<sup>2</sup> · 이승용<sup>1</sup> · 김은수<sup>2</sup> · 김정태<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>한국해양과학기술원 해양환경·보전연구부

<sup>2</sup>한국해양과학기술원 기기검교정·분석센터

## Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Stormwater Runoffs from Industrial Region Discharged into Shihwa Lake

Kongtae Ra<sup>1</sup>, Jung-Keun Kim<sup>1</sup>, Jung-Moo Lee<sup>2</sup>, Seung-Yong Lee<sup>1</sup>, Eun-Soo Kim<sup>2</sup>, and Kyung-Tae Kim<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Marine Environments and Conservation Research Division, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), Ansan 426-744, Korea

<sup>2</sup>Oceanographic Measurement and Instrument Calibration Service Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), Ansan 426-744, Korea

### 요 약

본 연구에서는 연안오염총량관리가 시행되고 있는 시화호 유역에서 비점오염 형태로 유입되는 중금속 유출 특성, 오염도 및 위해성을 평가하기 위하여 반월 스마트 허브(산업단지)에 위치한 강우유출수 내 용존성분과 입자성 중금속(Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Pb)을 조사하였다. 용존성 Co와 Ni는 강우초반에 농도가 높고 이후 감소하는 경향을 보였으나, 나머지 용존성 중금속과 입자성 중금속은 강우량 증가에 따라 농도가 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다. 총 중금속 중 입자성 중금속이 차지하는 상대적인 비율은 Pb이 97.2%로 가장 높고 Cu>Cd>Co>Zn>Ni순이었으며, 입자-용존 분배계수( $K_d$ ) 결과는 강우유출수 내 존재하는 Pb는 다른 중금속에 비해 빠르게 입자형태로 제거되는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 1일의 강우 이벤트 동안 2개의 토구를 통해 유출되는 총 중금속의 유출량은 Co 2.21 kg, Ni 30.5 kg, Cu 278.3 kg, Zn 398.3 kg, Cd 0.39 kg 및 Pb 40.0 kg로 나타났다. 연안오염총량관리제도가 시행되고 있는 시화호의 유역면적, 연간 강우량 등을 고려할 때 막대한 양의 중금속이 비점오염의 형태로 시화호로 유입되고 있음을 알 수 있었다. 무엇보다 강우유출수 내 용존성 Ni, Cu 및 Zn의 평균농도는 급성 독성을 나타내는 수질기준(급성 단기기준)을 초과하고 있으며, 입자성 중금속 역시 모든 원소가 배경농도에 비해 농축도(오염도)가 매우 높고, 국내 퇴적물 관리기준(PEL)을 큰 폭으로 초과하고 있어, 주변 해양 환경 및 생태계에 악영향을 미칠 것으로 판단된다.

**Abstract** – The distribution of heavy metals in the stormwater runoffs from industrial sites around Shihwa Lake that implements the total pollutant load management system (TPLMS) was studied to characterize the temporal changes of metal concentrations and to assess the ecological risk in dissolved and particulate phases of the selected metals. The dissolved Co and Ni concentration demonstrated first flush and tended to decrease with increasing of the duration of rainfall. The intensity of precipitation was found to be the main controlling factor of particulate metals in the stormwater runoffs. The particulate concentration of Pb accounted for 97.2% so the particulate phase was its main form. Other metals followed the sequence: Pb>Cu>Cd>Co>Zn>Ni. The particulate-dissolved partitioning coefficient ( $K_d$ ) indicated that the  $K_d$  of Pb were bigger than that of other metals because the metal Pb in the stormwater runoffs is quickly removed into the particulate phase. In a single day rainfall event, total runoff fluxes for total metals as the sum of dissolved and particulate forms through only two sewer outlets were 2.21 kg for Co, 30.5 kg for Ni, 278.3 kg for Cu, 398.3 kg for Zn, 0.39 kg for Cd and 40.0 kg for Pb, respectively. Given the annual rainfall, the number of rain days and the basin area for total pollutant load management system (TPLMS) of Shihwa area, enormous amount of non-point metal pollutants were entered into Lake with any treatment. The dissolved metals (e.g., Ni, Cu and Zn) in the stormwater runoffs exceeded the acute water quality criteria. Additionally, all metals were significantly enriched in the particulate phase and exceeded the PEL criteria of sediment quality guidelines

<sup>†</sup>Corresponding author: ktkim@kiost.ac

(SQGs). These results indicated that the heavy metals in the stormwater runoffs may pose a very high ecological risk to the coastal environments and ecosystem.

**Keywords:** Heavy metal(중금속), Lake Shihwa(시화호), stormwater runoff(강우유출수), dissolved metal(용존성 중금속), particulate metal(입자성 중금속)

## 1. 서 론

연안오염총량관리제도는 농도만으로 규제하던 기존의 수질 관리제도와 달리, 연안에서 인간활동에 의해 인위적으로 발생하여 해역으로 유입되는 오염물질 총량을 추정하고 정해진 목표할당량을 설정하며 오염해역의 수질을 개선하기 위한 종합적인 관리시스템이다. 2008년 마산만 해역을 대상으로 처음 연안오염총량관리제도가 시행되었으며 특별관리해역인 시화호·인천연안, 부산연안 및 울산연안 해역으로 확대해 나가고 있다. 점증하는 개발압력과 조력발전 등에 따른 해수유통 등의 환경여건 변화에 대응하여 시화호 환경 개선을 도모하기 위하여 해양환경관리법 제15조 3항에 근거하여 2013년 7월 시화호 연안오염총량관리제도가 마산만에 이어 시행되었다. 연안오염총량관리제도가 시행 또는 도입예정인 특별관리해역은 대규모 국가산업단지가 존재하기 때문에 중금속 및 유해화학물질에 대한 오염의 우려가 매우 높으며, 이들 특별관리해역의 퇴적물 내 중금속 오염이 다른 해역에 비해 높은 것으로 보고되었다(Ra *et al.*[2013a]). 그러나 마산만 및 시화호와 같이 연안오염총량관리제도가 시행된 해역에서의 수질관리는 화학적 산소요구량(COD) 및 인(P) 등의 관리대상 오염물질만을 대상으로 하고 있다.

육상기인 오염물질의 발생원은 점오염원(point pollutants source)와 비점오염원(non-point pollutants source)로 구분된다. 점오염원은 특정한 지점에서 지속적으로 유입되며 강우시나 비강우시 배출량의 큰 변동이 없어 관리가 용이하며 발생원과 이동경로가 비교적 명확하다. 비점오염원은 대부분 강우시에 유역에서 발생되기 때문에 오염물질을 발생시키는 지역 혹은 장소를 특정하기 어려우며, 시기 및 지역에 따라 배출량의 차이가 크기 때문에 정량화하기에는 많은 어려움이 존재한다(Kim *et al.*[2002]). 도시화 및 산업화로 인하여 토지이용형태가 변하고 고도화 되면서 인위적인 인간활동에 의해 발생된 오염물질이 지표면에 축적되었다가 강우시 지표유출수를 통하여 해역으로 직접적으로 유출되고 있다. 따라서 연안오염총량관리제도의 시행으로 연안해역의 효율적인 수질 관리 및 보전을 위해서는 유역 내에 분포하는 비점오염 발생량의 시·공간적 분포 및 수역으로 유출되는 오염발생량을 연구하는 것이 무엇보다 중요하다.

시화호 관리구역은 행정구역상으로 경기도 군포시, 시흥시, 안산시 및 화성시가 포함되어 있으며 시화호 연안오염총량관리 관리구역의 면적은 328.7 km<sup>2</sup>으로 1994년 12.7 km의 방조제 공사에 의해 인공적으로 생성된 시화호 해역 수표면적 48.9 km<sup>2</sup>에 비해 6.7배 크다. 안산시와 시흥시에는 각각 반월 및 시화 스마트허브인 국가산업단지가 존재하며, 총면적과 가동중인 업체 수는 각각 31.9km<sup>2</sup>와 15,948개(2012년 12월말 기준)이고 철강, 기계, 전기전자, 운송장

비 등의 업체가 전체의 약 67%를 차지하고 있다(<http://www.e-cluster.net>) 반월 스마트허브에는 7개의 토구가 위치하고 있으며 비강우시에는 전량 차집되어 안산 및 시화 하수처리장에서 처리과정을 거친 후 시화외해에 위치한 방류관거를 통하여 유출하고 있으나 강우시에는 차집되는 양보다 월류되는 양이 많아 별도의 처리 없이 시화호로 직접 유출되고 있는 실정이다. 효율적인 연안오염총량관리제도의 시행을 위해서는 강우유출수의 관리가 비점오염원 관리에 가장 중요한 부분이나 시화호로 유입되는 비점오염원에 대한 기초 자료는 아직도 많이 부족한 실정이다. 이전연구를 통해 반월 스마트허브의 토구를 통하여 1회 강우시 많은 양의 총 부유물질, 화학적 산소요구량, 총인 및 총질소가 유출되는 것으로 보고한 바 있다(Ra *et al.*[2011b]). 반월 스마트허브(산업단지)의 총면적은 시화호 연안오염총량관리 관리유역에 약 5%에 불과하나, 산업시설이 밀집되어 있는 지역적인 특성으로 인하여 비점오염원을 통한 오염물질 발생량이 높기 때문에 시화호 퇴적물 내 중금속 오염의 오염원이기도 하다(Ra *et al.*[2011a]; [2013b]).

강우유출수는 도로, 농경지, 산업단지 및 도심 등 표면에 축적되어 있는 다양한 종류의 오염물질(부유물질, 영양염, 유기물, 박테리아, 중금속)을 포함하고 있기 때문에(US EPA[1994]; Grout *et al.*[1999]; Lee *et al.*[2004]; Gobel *et al.*[2007]; Kayhanian *et al.*[2007]; Kim *et al.*[2007]; Chun *et al.*[2010]), 유출되는 연안 해역 수질에 해로운 영향을 미치는 주요한 오염원이기도 하다(Birch and Taylor [2002]; Laurenson *et al.*[2013]). 중금속은 독성 및 환경 내 지속성으로 인하여 환경 및 생태계에 장기적인 악영향을 주는 것으로 널리 알려져 있다(Cook *et al.*[1990]). Davis and Birch[2009]는 도시 지역에서 유출되는 중금속(Cu, Pb 및 Zn)오염의 19-40%를 강우유출수가 차지하는 것으로 보고하였고, 강우유출수 내 용존성 중금속은 유기물이나 입자성물질에 흡착되어 빠르게 제거되나, 독성이 높고 지하수 등에 큰 영향을 주기도 하는 것으로 나타났다(Harrison and Wilson[1985]; Pitt *et al.*[1995]; Hatje[2003]).

본 연구에서는 시화호로 유입되는 비점오염원 중 반월 스마트허브 내에 위치한 토구 강우유출수 내 용존성과 입자성 중금속(Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Pb)의 농도변화 특성, 유출특성 및 수질 및 퇴적물 기준과의 비교를 통하여 환경 및 생태계에 미치는 위해성에 대한 평가를 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

강우시인 2009년 7월 9일 약 10시간에 걸쳐 3토구와 7토구에서 15분~1시간 간격으로 PVC 막대에 산 세척된 폴리에틸렌 시료병

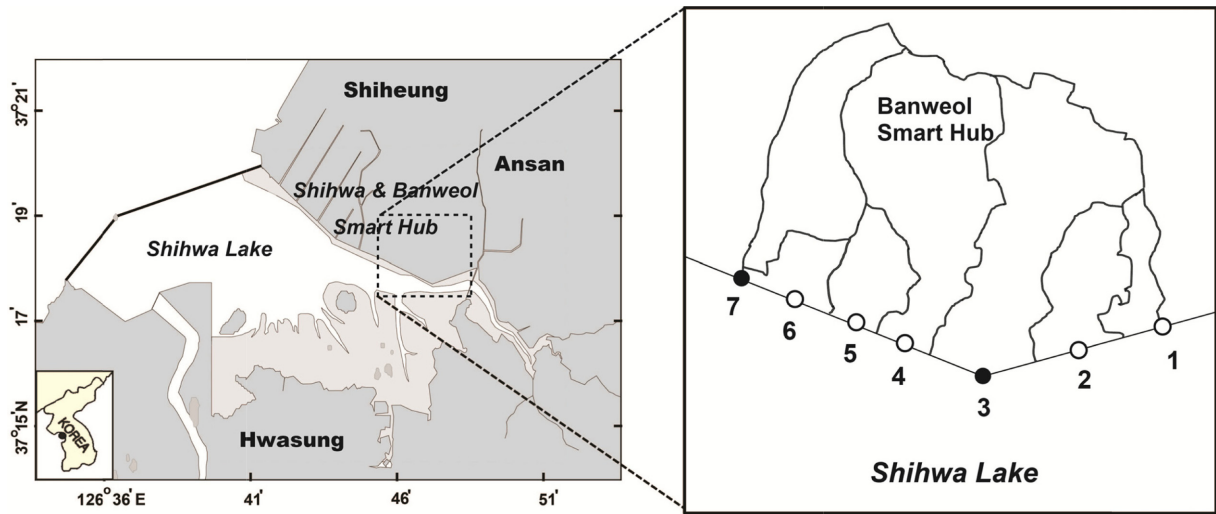


Fig. 1. Location of sampling sites in stormwater runoffs of sewer outlet from industrial region around Shihwa Lake.

을 매달아 강우유출수를 채수하였다(Fig. 1). 조사지역강우 내 중금속 농도의 바탕농도를 모니터링 하기 위하여 2014년 7월 강우시료를 채취하였다. 채수된 시료는 실험실로 옮겨서 미리 산으로 세척되어 무게가 측정된 공극 0.4 mm 폴리카보네이트 막여과지(Whatman 47 mm)로 여과하여 용존성 중금속과 입자성 중금속을 분리하였다. 여과된 용존성 중금속은 고순도(ultrapur grade, Merck Co., Germany) 질산(HNO<sub>3</sub>)을 가해 pH 2 이하로 보존하였으며, 여과지는 건조하여 입자성 부유물질의 양을 측정한 뒤 산 세척된 petri dish에 보관하였다.

용존성 중금속은 청정벤치(class 100) 내에서 시료를 APDC-DDTC-Freon(HCHC 141b) 용매추출법으로 추출한 뒤(Statham[1985]), ICP-MS(Thermo-Elemental X7)로 측정하였다. 입자성 중금속은 여과지를 60 mL 산분해 용기(Savillex, PFA)에 넣고 고순도의 불산(HF)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 가한 뒤 가열판에서 180 °C로 24시간동안 가열하여 완전분해 시킨 후 증발건고하고 1% 질산으로 재 용해시켜 ICP-MS로 측정하였다. 분석된 용존성과 입자성 중금속 자료의 정확도를 검증하기 위하여 하천수 중금속 표준물질인 SLRS-4(National Research Council, Canada)와 퇴적물 표준물질인 MESS-3(National Research Council, Canada)를 시료와 함께 처리하여 측정하였다. 하천수 미량금속 표준물질인 SLRS-4의 중금속 회수율(n=6)은

93.9(Cd)%~108.1(Ni)%로 양호한 수준이었으며, MESS-3의 회수율(n=6) 역시 Ni(94.5)%~Pb(104.5)%로 매우 양호한 결과를 얻었다(Table 1). 토구를 통한 강우유출수의 총부하량은 유량관측을 실시하여 수위-유량관계식(수위-유량곡선)을 사용하고 통계프로그램을 이용해 회귀분석으로 관계식을 구한 뒤 각 시료 채수시 관측한 수위를 유량으로 산출한 뒤 각 중금속 농도를 이용하여 총 유출량을 계산하였다(MTLM[2009]).

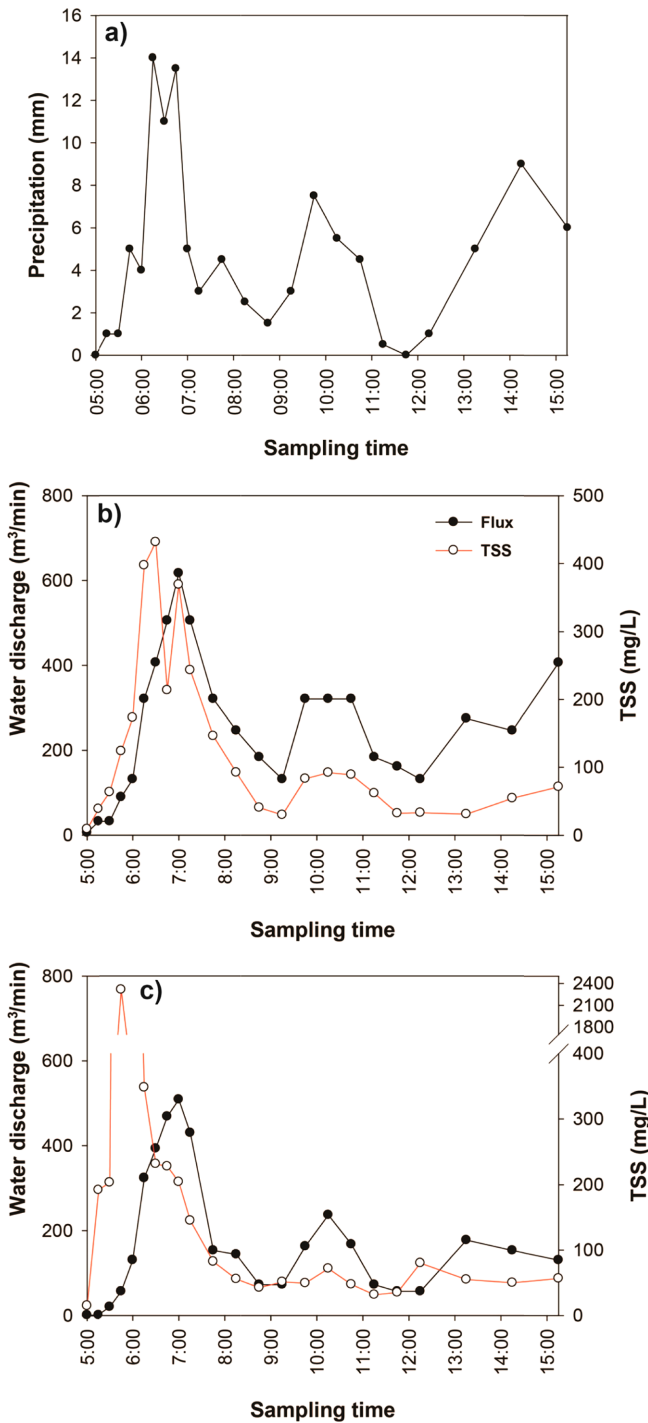
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 강우량, 유량 및 총 부유물질의 변화 특성

2009년 7월 9일 비점오염 조사는 10시간 동안 수행되었으며 누적강우량은 108 mm(안산기준)이었다. 강우량은 강우시작 1시간 후 강우량이 급격히 증가하였다가 감소한 뒤 다시 증감을 반복하였다(Fig. 2). 3토구에서 총 부유물질(TSS)은 강우 시작 후 급격하게 증가하여 431.4 mg/L의 최대농도를 보인 후 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었으며 126.9 mg/L의 평균농도를 보였다(Fig. 2). 7 토구에서 TSS 농도변화는 3토구와 마찬가지로 강우 시작과 함께 농도가 급격히 증가하여 45분 후 2,311 mg/L의 최대농도를 보이고 강우 후반부로 갈수록 감소하고 있었으며 평균농도는 243.1 mg/L로

Table 1. Comparison of the analytical results of metals for Certified Reference Material MESS-3 (n=6) and SLRS-4 (n=6) from National Research Council of Canada with certified values

Metals	MESS-3 (mg/kg)			SLRS-4 (mg/L)		
	Certified value	Measured value	Recoveries	Certified value	Measured value	Recoveries
Co	14.4±2.0	13.6±0.5	94.6	0.033±0.006	0.031±0.005	95.4
Ni	46.9±2.2	44.4±0.6	94.5	0.67±0.08	0.72±0.07	108.1
Cu	33.9±1.6	32.6±0.9	96.1	1.81±0.08	1.76±0.14	97.2
Zn	159±8	155±4	97.7	0.93±0.10	0.91±0.10	98.0
Cd	0.24±0.01	0.25±0.01	103.7	0.012±0.002	0.011±0.001	93.9
Pb	21.1±0.7	22.0±0.8	104.5	0.086±0.007	0.083±0.009	96.6



**Fig. 2.** Temporal changes of precipitation (a), water discharge ( $\text{m}^3/\text{min}$ ) and total suspended solid (TSS) in the stormwater runoffs from 3<sup>rd</sup> sewer outlet (b) and 7<sup>th</sup> sewer outlet (c) located on Banweol Smart Hub.

3토구에 비해 1.9배 높았다(Fig. 2). 3토구와 7토구 모두 강우량이 급증한 초반에는 유량증가와 함께 TSS의 농도가 크게 증가하였으나, 강우시작 5시간 뒤 강우량 및 유량이 증가하였음에도 강우초반과 같은 급격한 SS 농도의 증가는 보이지 않는 것으로 나타났다. 이는 강우 초반에는 각 유역의 지표면에 축적되어 있던 입자물질

이 강우로 인하여 대부분 유출되었기 때문에 강우 중반에는 유량은 증가하였으나 TSS는 확연히 감소한 것을 알 수 있었다.

**3.2 용존성 중금속의 비점오염 유출특성 및 농도비교**

3토구 강우유출수 내 용존성 Co의 농도범위는 0.58~3.93 mg/L (평균 2.00 mg/L)로 강우 초반 3.61 mg/L에서 1시간 후 약 10% 농도가 증가하여 3.93 mg/L의 최대농도를 보인 뒤 다시 감소하는 경향을 보였다(Fig. 3 and Table 2). 용존성 Ni의 농도범위는 35.0~249 mg/L (평균 80.6 mg/L)이었으며, Co와 유사하게 강우 초기 249 mg/L의 최대농도 이후 37.4 mg/L로 급격히 농도가 감소하였다가 강우후반 강우량 증가와 함께 Ni 농도 역시 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 3 and Table 2). 용존성 Cu의 농도범위는 6.61~216.5 mg/L (평균 56.8 mg/L)였다(Fig. 3 and Table 2). 용존성 Zn의 농도범위는 159~807 mg/L(평균 339 mg/L)로 5.1배의 농도차이가 존재하였다. Cu와 Zn 모두 강우 초반 보다는 강우시작 약 1시간 뒤 농도가 급격하게 증가한 뒤 감소하였다가 강우량이 급증한 시간대에 다시 농도가 증가하고 있었다. 용존성 Cd의 농도범위는 0.04~1.75 mg/L (평균 0.39 mg/L)이었으며, Zn와 마찬가지로 강우량이 높은 조사 시기에 상대적으로 높은 농도를 보였다(Fig. 3 and Table 2). 용존성 Pb의 농도범위는 0.06~2.78 mg/L로 중금속 원소 중 가장 큰 폭의 농도차이를 보였으며(Table 2), 강우초반에는 농도가 급격히 감소하는 경향은 Co 및 Ni와 유사하였으며 강우량이 급증한 9시 이후 용존성 Pb가 증가하는 경향은 Zn와 유사하게 나타났다.

7토구에서 강우유출수 내 용존성 중금속의 시간변화 특성은 Fig. 4에 나타났다. 용존성 Co와 Ni은 농도범위는 각각 0.52~9.87 mg/L(평균 2.11 mg/L)와 8.0~281 mg/L(평균 42.9 mg/L)로 3토구와 유사하게 강우 초반에 높은 농도를 보이고 이후 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4 and Table 2). 3토구에서 Co와 Ni 농도는 강우량이 증가한 조사시간에 약간 증가하는 경향을 보였으나, 7토구는 강우량 증가에도 농도의 변화가 상대적으로 적게 나타났다. 용존성 Cu의 농도범위는 0.8~93.0 mg/L(평균 11.1 mg/L)이었으며, 3토구와 마찬가지로 강우초반보다는 강우량이 높았던 조사시간에 최대농도를 보인 뒤 약간 감소하였다가 강우량이 다시 증가함에 따라 용존성 Cu의 농도 역시 증가하였다. 용존성 Zn의 농도범위는 24.0~1,723 mg/L(평균 577 mg/L)로 718배의 매우 큰 농도차이를 보였으며, 강우 초반 초반 1,724 mg/L의 최대농도에서 급격히 농도가 감소하여 용존성 Co와 유사한 농도변화 특징을 보이고 있었다(Fig. 4 and Table 2). 용존성 Cd와 Pb는 강우 초반 강수량이 큰 조사시기보다는 강우 후반에 큰 폭으로 농도가 증가한 뒤 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 4 and Table 2). 3토구와 7토구 강우유출수 내 용존성 중금속의 평균농도를 비교한 결과, Ni, Cu 및 Cd는 3토구에서 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 나머지 원소들(Co, Zn 및 Pb)는 7토구에서 높은 농도를 나타냈다. Table 3은 3토구와 7토구 강우유출수 내 유량 및 용존성 중금속간의 상관관계를 나타냈다. 유량은 Co, Ni 및 Zn와 양호한 음(-)의 상관성을 보이고 있어 강우로 인하여 토구 내에 존재하는 높은 중금속 농도가 희석되어 유출되는 것으로 나타났으나,

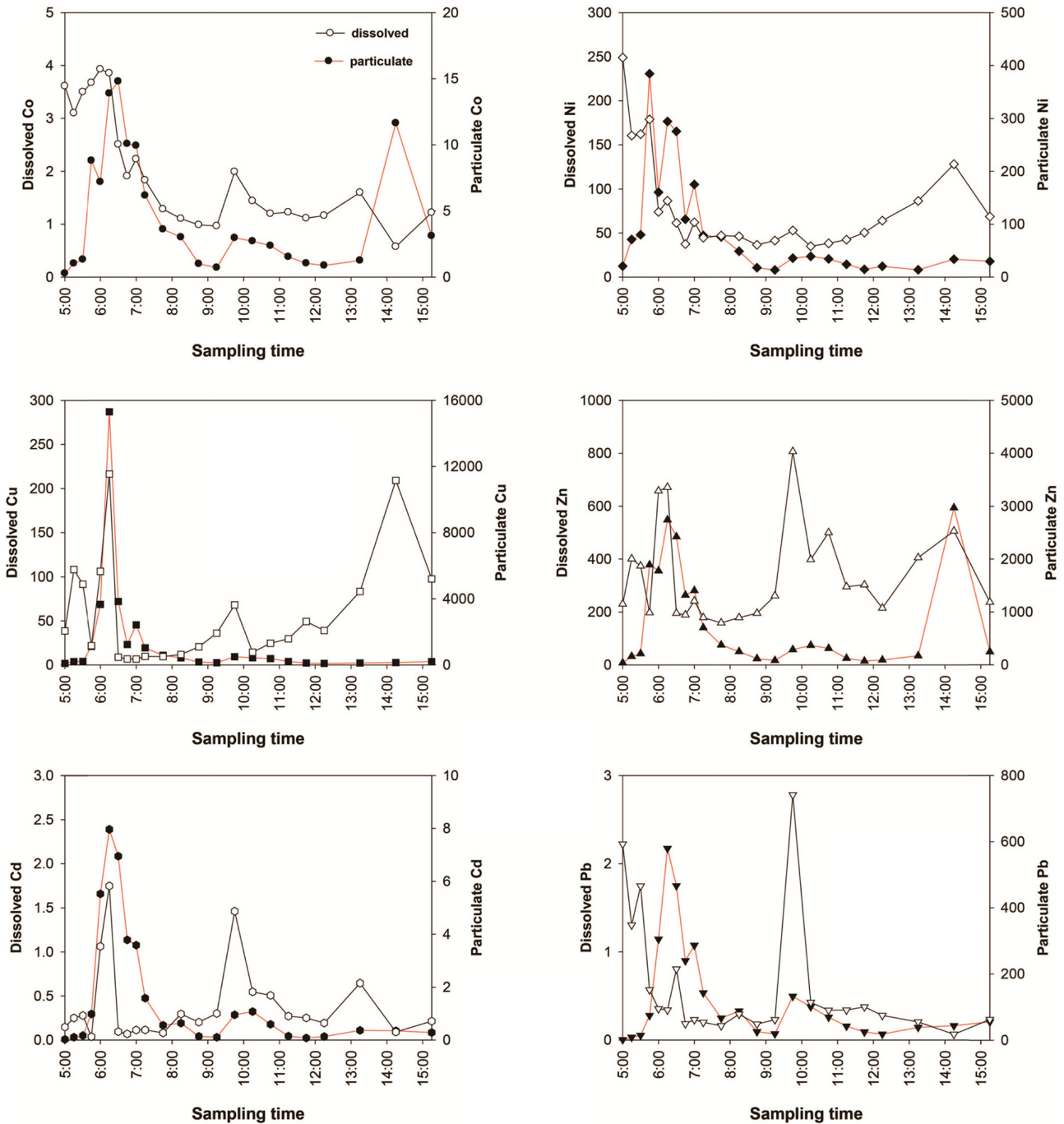


Fig. 3. Discharge patterns of dissolved and particulate metal concentrations (mg/L) in the stormwater runoffs from 3<sup>rd</sup> sewer outlet.

Table 2. Mean and range of dissolve and particulate heavy metal concentrations (mg/L) in the stormwater runoffs from sewer outlets at Banwool Smart Hub

Metals	3rd sewer outlet		7th sewer outlet	
	Dissolved	Particulate	Dissolved	Particulate
Co	2.00 (0.58-3.93)	4.76 (0.28-14.8)	2.11 (0.52-9.87)	8.90 (0.60-36.8)
Ni	80.6 (35.0-249)	89.2 (13.5-384)	42.9 (8.0-281)	69.5 (6.0-345)
Cu	56.8 (6.6-216)	1,416 (86.3-15,305)	11.1 (0.80-93.0)	847 (137-4,748)
Zn	339 (159-807)	789 (36.7-2,970)	577 (24-1,723)	2,077 (116-12,320)
Cd	0.39 (0.04-1.75)	1.57 (0.02-7.96)	0.07 (0.002-0.36)	0.95 (0.12-4.14)
Pb	0.60 (0.06-2.78)	123 (1.0-580)	0.83 (0.03-3.35)	170 (4.4-670)



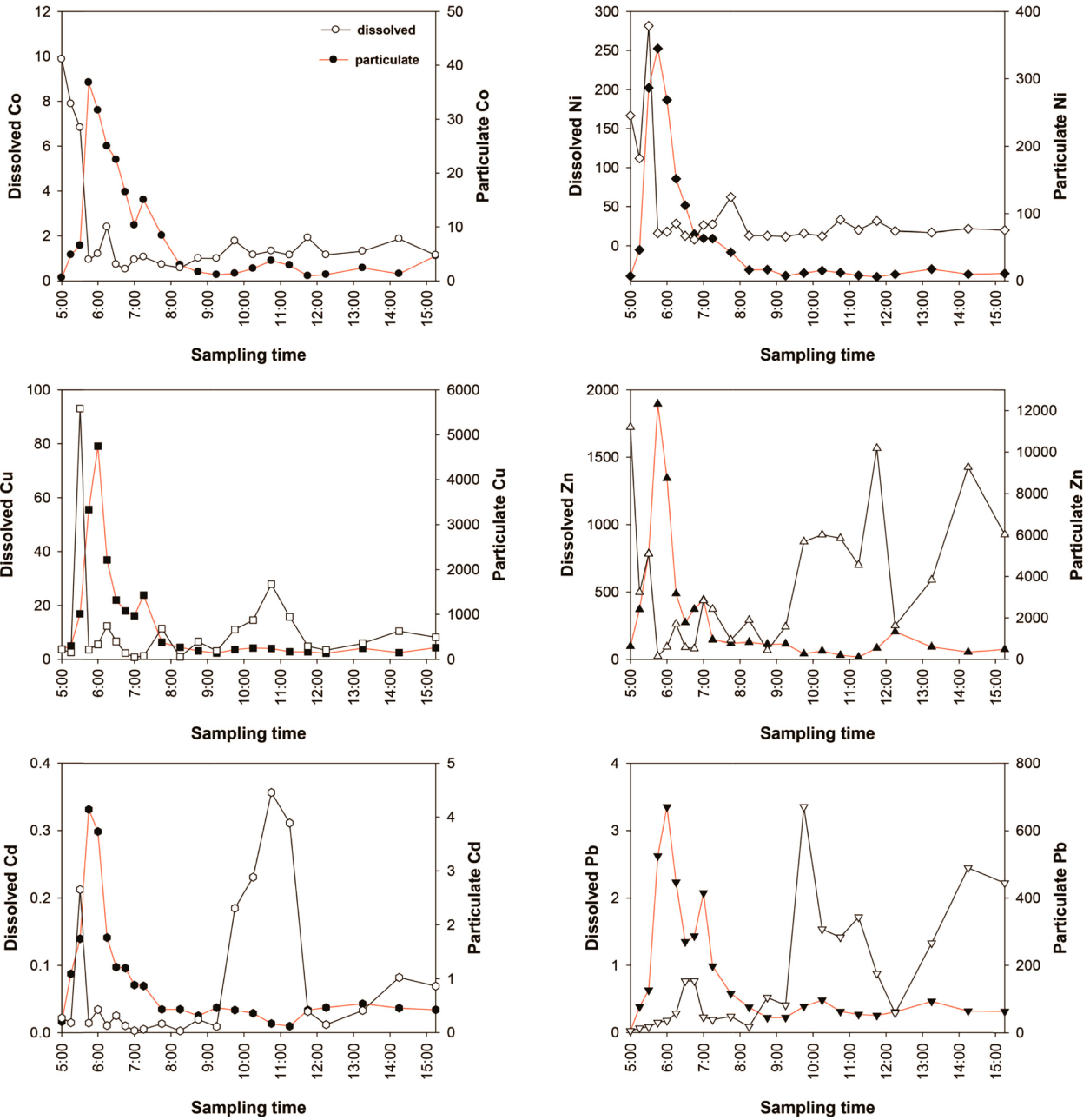


Fig. 4. Discharge patterns of dissolved and particulate metal concentrations (mg/L) in the stormwater runoffs from 7<sup>th</sup> sewer outlet.

Table 3. Correlation matrix among the water discharge (m<sup>3</sup>/min) and dissolved metal concentrations in the stormwater runoffs from the sewer outlets by Pearson's correlation analysis

	Flux	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Flux	-						
Co	-0.360*	-					
Ni	-0.364*	0.692**	-				
Cu	-0.048	0.154	0.455**	-			
Zn	-0.293*	0.436**	0.117	0.074	-		
Cd	0.094	0.108	0.087	0.615**	0.173	-	
Pb	-0.192	-0.071	-0.018	-0.042	0.416**	0.168	-

\*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

**Table 4.** Concentrations of heavy metals (mg/g dry weight) in the stormwater runoffs relative to other studies in literature. All data are in the mean value

Metals	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Source types
Dissolved	2.06	61.8	34.0	458	0.23	0.72	Industrial runoff, this study
	0.05	0.82	0.67	8.3	0.10	1.43	Rainfall, this study
	0.17	3.53	1.77	2.53	0.06	0.02	Seawater <sup>1)</sup>
	0.13	2.22	2.14	8.83	0.03	0.07	River runoff <sup>2)</sup>
	0.16	11.2	1.96	5.80	0.06	0.38	River runoff <sup>3)</sup>
	0.1	2.89	12.4	52.2	0.11	1.06	Residential runoff <sup>4)</sup>
	0.56	4.71	19.2	239	0.47	6.63	Industrial runoff <sup>4)</sup>
	-	4.9	14.9	68.8	0.24	7.6	Highway runoff <sup>5)</sup>
	-	11	3.0	34	19	7.6	Water quality(short-term) criteria <sup>6)</sup>
Particulate	6.83	79.3	1,131	1,433	1.26	147	Industrial runoff, this study
	0.03	0.09	0.25	1.41	0.002	0.16	Seawater <sup>1)</sup>
	0.35	5.94	33.5	389	1.72	52.8	Residential runoff <sup>4)</sup>
	2.58	11.6	217	892	4.21	87.1	Industrial runoff <sup>4)</sup>
	-	6.3	18.6	118.3	0.46	40.2	Highway runoff <sup>5)</sup>
Total	8.89	141	1,165	1,891	1.49	148	Industrial runoff, this study
	0.20	3.52	2.02	3.94	0.057	0.18	Seawater <sup>1)</sup>
	0.48	8.88	44.8	436	1.82	51.3	Residential runoff <sup>4)</sup>
	-	2.34	11.8	23.0	0.09	4.74	Residential runoff <sup>7)</sup>
	-	-	7.5	100	0.12	1.5	Residential runoff <sup>8)</sup>
	2.84	15.2	241	1,127	4.57	90.2	Industrial runoff <sup>4)</sup>
	-	5.39	57.5	142	0.33	16.1	Industrial runoff <sup>7)</sup>
	-	11.2	33.5	187.1	0.7	47.8	Highway runoff <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>MLTM[2009]; <sup>2)</sup>Ki *et al.*[2011]; <sup>3)</sup>Kang *et al.*[2009]; <sup>4)</sup>Joshi and Balasubramanian[2010]; <sup>5)</sup>Kayhanian *et al.*[2007]; <sup>6)</sup>MOF[2013]; <sup>7)</sup>Rule *et al.*[2006]; <sup>8)</sup>Davis *et al.*[2001]

Cu, Cd 및 Pb는 유량과 상관성이 없었다. 또한 유량과 상관성이 좋은 Co, Ni 및 Zn 간에는 상호간에 좋은 상관성을 보이고 있으나 Cu는 Cd만이 양호한 상관성을 보이고 있어 중금속 원소에 따라 상이한 오염원이 존재하는 것으로 판단된다.

Table 4은 토구를 통한 강우유출수 내 용존성 중금속 농도를 조사지역의 빗물 및 토지이용형태가 다른 지역에 따른 비교를 실시하였다. 토구를 통한 강우유출수의 평균농도는 같은 지역에서의 빗물에 비해 Co 41.2배, Ni 75.4배, Cu 50.7배, Zn 55.2배, Cd 2.3배 높은 것으로 나타나, 강우를 통하여 지표면에 축적된 오염물질을 통하여 용출되었을 것으로 판단된다. Pb는 강우(빗물) 내 농도가 강우유출수에 비해 약 2배 높은 농도를 보였다. 강우유출수 내 용존성 중금속 농도는 지속적으로 유출이 되고 있는 시화호 내측 용존성 중금속에 비해 4.2(Cd)~181(Zn)배 농도가 높았다. 주변에 특별한 오염원이 적은 금강, 영산강 등 유역에 비해 반월 스마트허브 강우유출수가 1.9(Pb)~51.9(Zn)배 농도가 높은 것으로 나타나, 산업지역의 특성으로 강우유출수 내 중금속 오염이 심각한 것을 알 수 있었다(Kang *et al.*[2009]; Ki *et al.*[2011]). 주거지역, 산업지역 및 고속도로 강우유출수 내 용존성 중금속의 평균농도 비교를 통하여 Co, Ni, Cu 및 Zn는 반월 스마트허브가 1.8~13.1배 농도가 높았으나, Cd와 Pb는 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있었다(Kayhanian *et al.*[2007]; Joshi and Balasubramanian [2010]).

### 3.3 입자성 중금속의 비점오염 유출특성 및 농도비교

3토구 강우유출수 내 입자성 Co의 농도범위는 0.28~14.8 mg/L (평균 4.76 mg/L)이었으며, 강우량이 급증한 조사시작 2시간 후 농도가 급증한 뒤 감소하였다가 강우 후반 다시 농도가 증가하는 경향을 나타냈다(Fig. 3 and Table 2). 입자성 Ni은 Co와 마찬가지로 강우시작 직후에는 20.6 mg/L의 낮은 농도를 보였으나 강우시작 2시간 후 384.5 mg/L로 18.6배 농도가 급증하였고 이후 점차적으로 감소하였다(Fig. 3). 입자성 Cu의 농도범위는 86.3~15,305 mg/L(평균 1,416 mg/L)로 입자성 Ni와 유사한 시간에 따른 변화 특성을 나타내고 있었다. 입자성 Zn의 농도범위는 36.7~2,970 mg/L(평균 789 mg/L)이었으며 Co와 유사하게 강우량이 급증한 강우초반과 후반부에 급격히 농도가 증가하였다. 입자성 Cd와 Pb의 농도범위는 각각 0.02~7.96 mg/L(평균 1.57 mg/L)와 1.0~580 mg/L(평균 123 mg/L)로 조사시간에 따라 큰 폭의 농도차이를 보였으며, 다른 중금속 원소와 마찬가지로 강우량이 급증한 시간에 이들 농도 역시 증가하고 있었다(Fig. 3).

7토구 강우유출수 내 입자성 Co의 농도범위와 평균농도는 각각 0.6~36.8 mg/L와 8.90 mg/L로 3토구의 평균농도와 비교하면 1.8배 높은 수준이었다(Table 2). 시간에 따른 강우유출수 내 입자성 Co의 농도변화는 3토구와 유사하게 강우량이 급증한 시간에 입자성 Co의 농도 역시 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 4). 입자성 Ni의 평균농도는 69.5 mg/L로 3토구의 89.2 mg/L에 비해 78% 수준으로 낮은 평균농도를 보였으나 시간에 따른 농도변화는 유사하였

다. 입자성 Cu의 농도범위는 137~4,748 mg/L(평균 847 mg/L)로 약 35배의 농도차이가 보였으며, 강우시작 2시간 후 4,748 mg/L의 최대농도를 보인 이후 지속적으로 감소하고 있었다(Fig. 4). 강우유출수 내 입자성 Cd의 농도범위는 0.12~4.14 mg/L(평균 0.95 mg/L)로 3토구에 비해 평균농도는 낮았으나 3토구 및 다른 중금속 원소와 유사한 농도변화를 보이고 있었다. 입자성 Pb의 농도범위는 4.4~670 mg/L(평균 170 mg/L)로 조사시간에 따른 농도차이가 152배로 다른 중금속에 비해 매우 큰 것으로 나타났다.

유량과 입자성 중금속의 상관성은 Cd( $r=0.312, p<0.05$ )와 Pb( $r=0.392, p<0.01$ )만이 유량과 양호한 양(+)의 상관성을 보였다. 용존성 중금속(Co, Ni 및 Zn)는 유량과 음(-)의 상관성을 보여 강우유출수 증가로 인하여 토구 내 높은 농도로 존재하던 용존성 중금속이 희석되는 효과를 보이고 있었으나, 입자성 중금속은 유량과 양(+)의 상관성을 나타내 다량의 강우가 조사지역 내 지표면을 흐르면서 축적되어 있던 입자성 물질을 더 많이 유출 시키고 있는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 총 부유물질(TSS)은 모든 입자성 중금속과 매우 양호한 상관성( $p<0.01$ )을 보였고, 중금속 원소간에도 매우 높은 상관성을 나타냈다(Table 5).

강우유출수 내 입자성 중금속의 평균농도는 시화호 표층수 입자성 중금속에 비해 230(Co)~4,524(Cu)배 높은 결과를 보였다(Table 4). Joshi and Balasubramanian[2010]가 연구한 주거지역 및 산업지역 강우유출수 내 입자성 중금속 농도와 비교한 결과, Co, Ni, Cu, Zn 및 Pb를 반월 스마트허브가 상대적으로 농도가 높았으나, Cd는 오히려 농도가 낮은 것으로 나타났다. 반월 스마트허브 강우유출수 내 총 중금속의 평균농도는 주거지역에 비해 0.8~155.3배 높은 수준이었으며, 산업지역 및 교통량이 많은 고속도로 유역과 비교한 결과 역시 0.3~34.8배 높은 농도인 것으로 나타났다. 반월 스마트허브 강우유출수 내 중금속은 운송과 관련되어 배출되어 지표면에 축적된 것과 더불어 산업시설 과정에서 발생한 중금속 등이 유출되었기 때문에 대부분의 중금속 원소가 다른 지역 및 토지 이용형태에 비해 오염도가 높은 것으로 판단된다.

### 3.4 용존성/입자성 중금속의 유출특성

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 3토구와 7토구 강우유출수 내 용존성 중

금속과 입자성 중금속의 상대적인 비율을 나타냈다. 3토구의 경우, Co, Ni, Cu, Zn 및 Cd는 강우초반 용존성 중금속이 차지하는 비율이 높았으나 강우가 진행됨에 따라 용존성 중금속의 비율이 감소하였다가 강우 후반부에 다시 증가하는 것으로 나타났다. Pb는 강우 초반에 용존성 중금속이 총 중금속 중 68.5%를 차지하였으나 강우가 진행됨에 따라 급격히 감소하였으며 강우 후반에도 입자성 중금속이 더 우세하였다. 총 중금속 중 용존성 중금속이 차지하는 비율은 평균적으로 Co 39.5%, Ni 54.9%, Cu 16.1%, Zn 47.1%, Cd 39.8%, Pb 4.6%로 Ni를 제외하고는 입자성 중금속이 용존성 중금속에 비해 높았다. 7토구의 경우, Co, Ni 및 Zn는 강우 초반과 중반 이후 용존성 중금속이 차지하는 비율이 더 높은 특징을 나타냈다. Cu는 강우 초반과 후반부에 용존성 중금속이 차지하는 비율이 약간 상승하긴 하였으나 대부분이 입자성 중금속의 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. Cd의 경우, 강우 초반에는 용존성 중금속이 약 10% 정도 차지하였으나 강우 후반부로 갈수록 증가하고 있었다. Pb는 3토구와 마찬가지로 입자성 중금속이 대부분을 차지하고 있었다. 7토구에서 총 중금속 중 용존성 중금속이 차지하는 비율은 평균적으로 Co 31.7%, Ni 48.3%, Cu 2.9%, Zn 36.3%, Cd 12.8% 및 Pb 1.1%로 3토구에 비해 입자성 중금속이 차지하는 비율이 더 높은 결과를 보였다. 입자성 중금속은 강우 초반 강우량(유량)이 증가한 조사 시간대에 지표면의 부유물질이 대부분 토구 내로 유입되어 높은 농도를 보였으나 강우량이 적은 조사시간에는 부유물질의 유입이 큰 폭으로 감소한 것을 알 수 있었다. 그러나 용존성 중금속의 농도와 총 중금속 중 용존성 중금속 비율이 강우 중반 이후 증가하는 것은 강우량 영향과 함께 판로오점 및 불법적인 배출과 같은 영향을 받았을 것으로 판단된다.

중금속의 존재형태는 pH, salinity, 부유물질의 양, 입자크기 등 다양한 요인에 영향을 받으며, 이동, 거동 및 생물이용성과 연관되어 있다(Bac[1987]; Wang *et al.*[2012]). 해양으로 유입되는 Zn, Cd, Cu 및 Pb는 대부분 입자형태로 유입된다고 보고된바 있다(Martin and Maybeck[1979]; Martin and Whitefield[1983]). Table 6은 토구 강우유출수 내 용존성과 입자성 중금속의 상대적인 비율과 입자-용존 분배계수( $K_d$ )를 나타내고 있다. Pb과 Cu는 입자성 형태가 각각 97.2%와 90.5%로 총 중금속 중 입자성이 주요한 부분을 차

**Table 5.** Correlation matrix among the water discharge (m<sup>3</sup>/min), total suspended solid (TSS) and particulate metal concentrations in the stormwater runoffs from the sewer outlets by Pearson's correlation analysis

	Flux	TSS	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Flux	-							
TSS	0.017	-						
Co	0.274	0.805**	-					
Ni	0.093	0.642**	0.682**	-				
Cu	0.204	0.389**	0.473**	0.662**	-			
Zn	-0.062	0.912**	0.846**	0.712**	0.400**	-		
Cd	0.312*	0.512**	0.559**	0.730**	0.838**	0.501**	-	
Pb	0.392**	0.687**	0.856**	0.702**	0.732**	0.729**	0.808**	-

\*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)



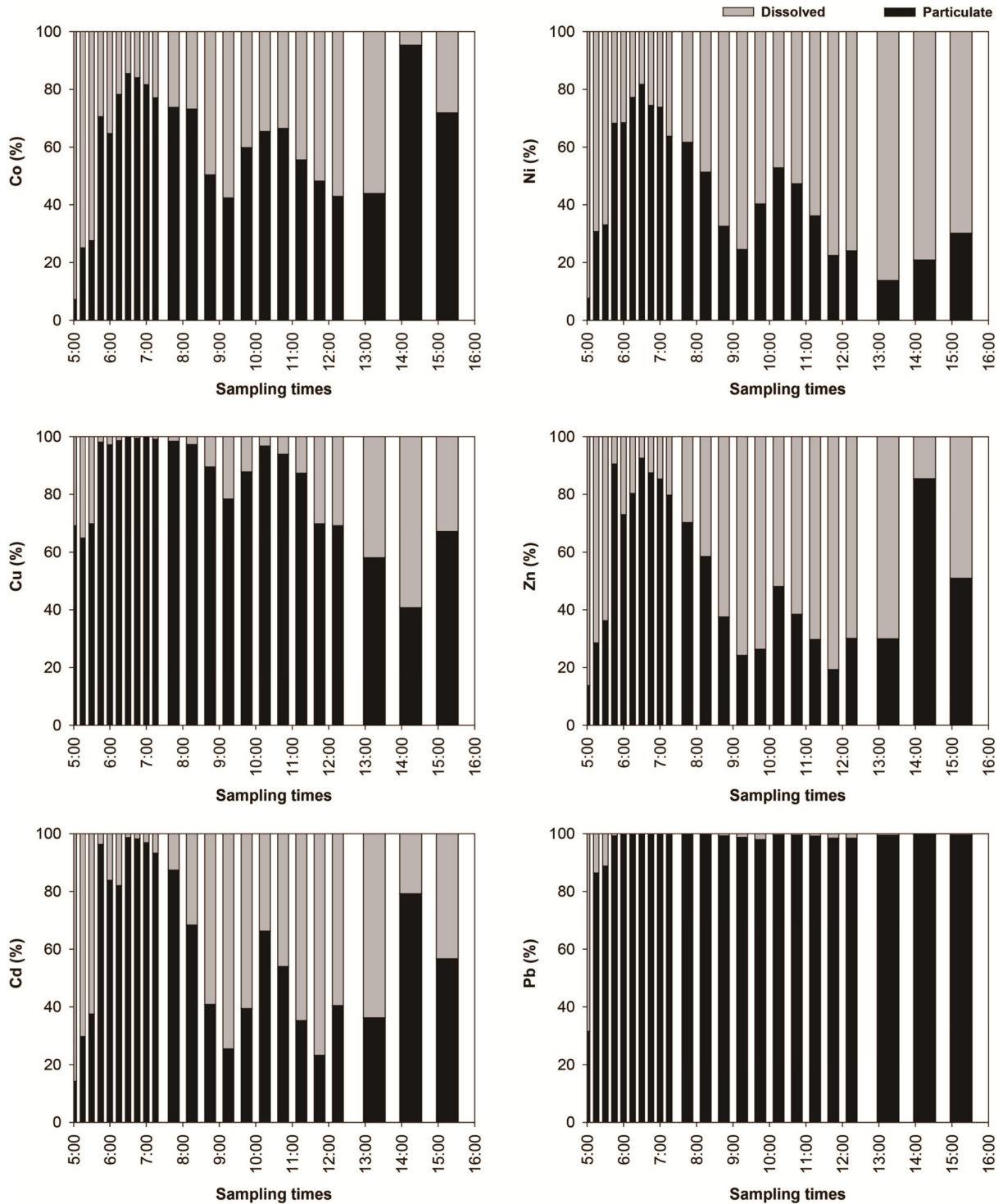


Fig. 5. Relative contributions (%) between dissolved and particulate metals in the stormwater runoffs from 3<sup>rd</sup> sewer outlet.

지하고 있었다. Co, Zn 및 Cd는 각각 64.4%, 58.3% 및 73.7%가 입자성 형태가 우세하나, Ni은 용존성 형태가 51.6%로 더 우세한 것으로 나타났다. 입자-용존 분배계수( $K_d$ )는 다음과 같은 식으로 계산된다(Balls[1989]).

$$K_d = C_s/C_w$$

여기서  $C_s$ 와  $C_w$ 는 각각 입자성과 용존성 중금속의 농도이다. 본 연구에서 강우유출수 내  $K_d$ 의 평균은 Pb이 580.6으로 가장 크며, Cu(155.6)>Cd(41.9)>Zn(17.0)>Co(5.8)>Ni(2.3)의 순이었다. Pb는 입자와 반응성이 가장 크기 때문에 강우유출수 내 존재하는 Pb은 대부분 입자로 빠르게 제거된 것을 알 수 있었다. 같은 조사시기 시화호에서도 입자-용존 분배계수  $K_d$ 는 Pb가 8로 가장 높았으며, 나

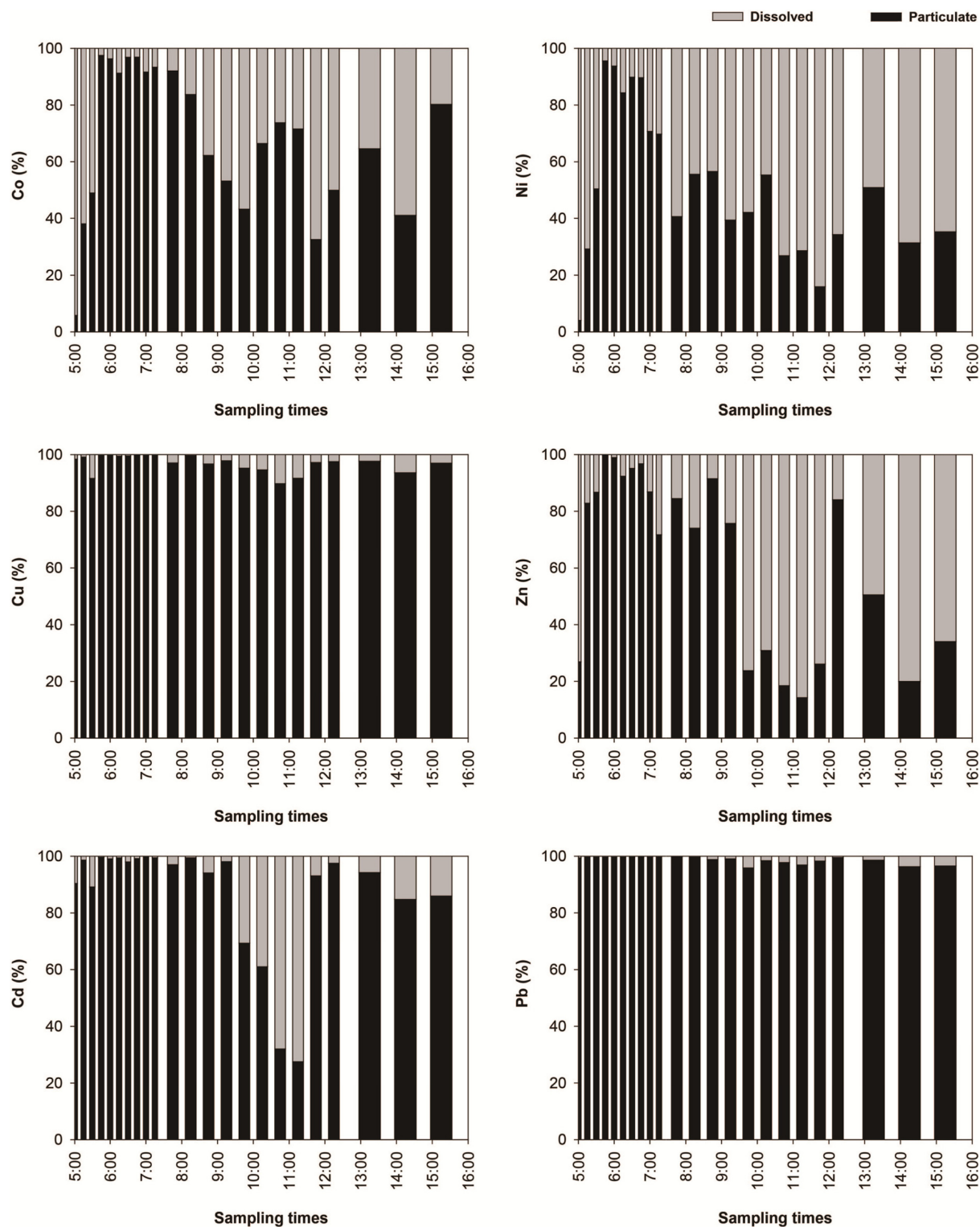


Fig. 6. Relative contributions (%) between dissolved and particulate metals in the stormwater runoffs from 7<sup>th</sup> sewer outlet.

Table 6. The solid-water partitioning coefficient of heavy metals in the stormwater runoffs from the sewer outlet. All data are in the mean value

Item	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Dissolved ratio %	35.6	51.6	9.5	41.7	26.3	2.8
Particulate ratio %	64.4	48.4	90.5	58.3	73.7	97.2
$K_d$	5.8	2.3	155.6	17.0	41.9	580.6

머지 중금속은 1 이하의 낮은 값을 보여 Pb의 빠른 입자형태로의 제거되는 거동을 뒷받침 하고 있다. Cu의 경우, Cu-organic complex가 입자성 물질에 흡착을 방해하기 때문에  $K_d$ 가 낮은 값을 보이며, 일반적인 해양에서 입자성 형태가 40% 이하를 나타내는 것으로 보고되었다(Muller *et al.*[1994]; Wells *et al.*[2000]). 그러나 본 연구에서 강우유출수 내 입자성 형태가 90%를 차지하는 것은 산업 및 운송과 관련되어 지표면에 축적되어 있는 Cu를 고농도로 함유한 금속성 입자가 배출되었기 때문으로 판단된다.

**3.5 강우유출수 내 중금속 오염도 및 위해성 평가**

강우유출수 내 용존성 및 입자성 중금속은 별다른 처리과정 없이 직접 시화호로 유출되어 확산 되거나 저층으로 퇴적되기 때문에 시화호 수환경, 퇴적물 및 생태계에 악영향을 미칠 우려가 매우 높다. 따라서 본 연구에서는 담수의 중금속 기준보다는 해양에서의 수질 및 퇴적물 기준과의 비교를 실시함으로써 오염도 및 위해성을 평가하였다. 강우유출수 내 Ni의 평균농도는 61.8 mg/L로 해양생태계 보호기준의 단기기준인 11 mg/L에 비해 약 6배 높은 수준이었으며 모든 조사시간에서 기준을 초과하는 높은 농도를 보였다(Table 3). Cu와 Zn 역시 강우유출수 내 34.0 mg/L와 458 mg/L의 평균농도를 보여 단기기준인 3.0 mg/L와 34 mg/L를 높은 수준으로 상회하는 것으로 나타났다. 강우유출수 내 Cd와 Pb의 평균농도는 각각 0.23 mg/L와 0.72 mg/L로 단기기준인 19 mg/L와 7.6 mg/L에 이하의 낮은 농도임을 알 수 있었다. 결과적으로 강우유출수 내 용존성 Ni, Cu 및 Zn은 높은 농도로 오염되어 있어 유출되는 해역 생태계에 단·장기적으로 지속적인 영향을 줄 우려가 매우 높은 것으로 판단된다.

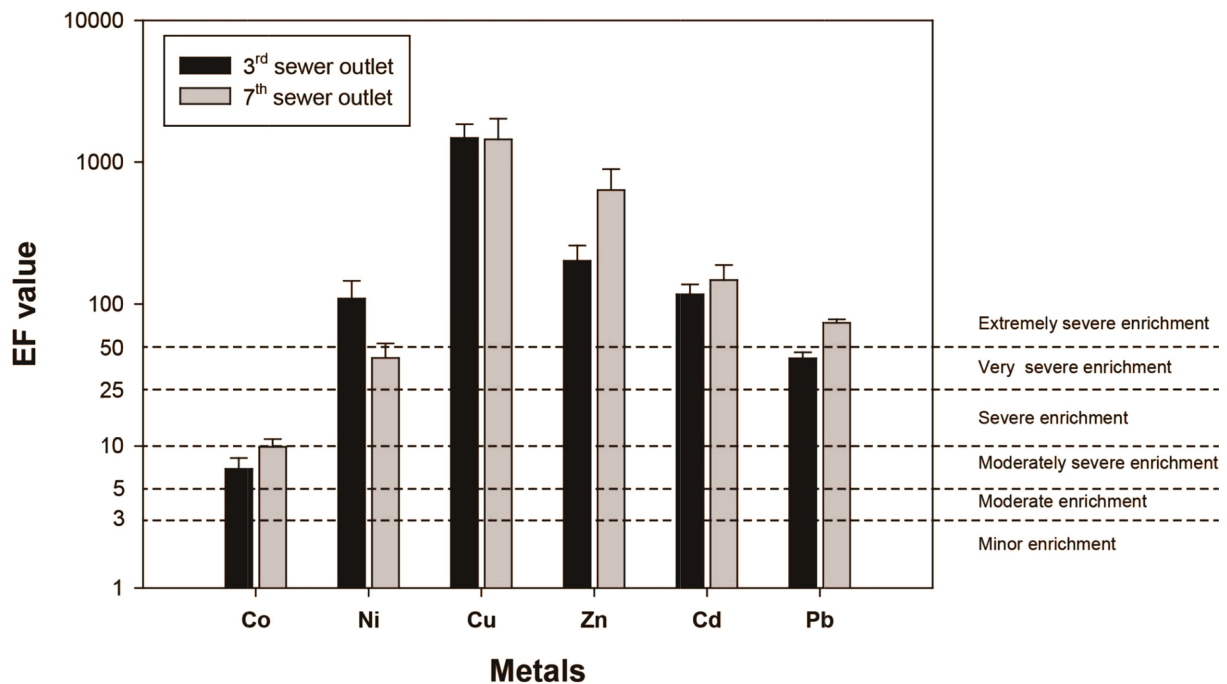
입자성 중금속의 농축도(오염도)를 평가하기 위하여 AI를 이용

하여 다음과 같은 식으로 농축계수를 계산하였다.

$$EF = (\text{metal}/AI)_{\text{particulate}} / (\text{metal}/AI)_{\text{background}}$$

배경농도로는 과거 인위적인 오염이 없던 시화호 지역에 중금속 농도를 사용하였다(Ra *et al.*[2011a]). 농축계수는 각 중금속 원소에 대하여 총 7개의 등급으로 구분되며, 1이하의 no enrichment, 1-3은 minor enrichment, 3-5는 moderate enrichment, 5-10은 moderately severe enrichment, 10-25는 severe enrichment, 25-50은 very severe enrichment, 50 이상은 extremely severe enrichment를 나타낸다(Talyor[1964]). 3토구에서 EF의 평균은 Co와 Pb가 각각 6.9와 41.5로 moderately severe enrichment와 very severe enrichment의 상태로 나타났다. Ni(109), Cu(1,476), Zn(202), Cd(117)는 평균 EF가 50을 초과하여 7 등급 중 농축도가 가장 높은 extremely severe enrichment 상태임을 알 수 있었다. 7토구는 입자성 Co의 평균 EF가 9.9로 3 토구와 마찬가지로 moderately severe enrichment로 나타났으며, Ni는 41.8의 평균 EF를 나타내 very severe enrichment인 것으로 나타났다. Cu(1,449), Zn(638), Cd(148), Pb(74)는 평균적으로 extremely severe enrichment의 등급에 해당되었으며, 2개의 토구를 통한 강우유출수 내 입자성 중금속의 농축도(오염도)가 매우 심한 것을 알 수 있었다(Fig. 7).

Table 7은 강우유출수 내 입자성 중금속의 평균농도와 해양퇴적물 관리기준인 주의기준(threshold effect levels: TEL)과 관리기준(probable effect levels: PEL)과의 비교를 실시하였다(MOF[2013]). 3토구와 7토구 입자성 Ni의 평균농도는 각각 793 mg/kg과 340 mg/kg로 부정적인 생태영향이 발현된 개연성이 매우 높은 농도인 PEL 기준을 큰 폭으로 초과하고 있었다. Li으로 보정된 Cu 역시 PEL 기준인



**Fig. 7.** Enrichment factor (EF) of the particulate metals in the stormwater runoffs. Bar and error bar represent mean and the standard error, respectively.

**Table 7.** Summary of concentrations between the particulate metals (mg/g dry weight) of stormwater runoff and sediment quality guideline values in Korea. All data of this study are in the mean value

Metals	Li	Co	Ni	Cu	Cu <sub>Li</sub>	Zn	Zn <sub>Li</sub>	Cd	Pb
3 <sup>rd</sup> sewer outlet	29.6	40.9	793	7,084	15,328	6,748	12,259	8.5	818
7 <sup>th</sup> sewer outlet	23.0	514	340	4,931	4,931	12,017	12,017	6.7	1,141
TEL <sup>1)</sup>	-	-	47.2	-	20.6	-	68.4	0.75	44
PEL <sup>2)</sup>	-	-	80.5	-	64.4	-	157	2.72	119

<sup>1)</sup>Threshold effect levels (TEL); <sup>2)</sup>Probable effect levels (PEL) of sediment quality guidelines by MOF[2013]

64.4 mg/kg를 3토구와 7토구 모두 238배와 77배 초과하는 것으로 나타났다. Zn 역시 2개의 토구 모두 PEL 기준을 70배 이상 초과하는 높은 농도가 입자형태로 유출되고 있었다. 입자성 Cd와 Pb 역시 PEL 기준을 초과하는 매우 높은 농도로 존재하였으며, 모든 조사시기에서 PEL을 초과하였다(Table 7).

반월 스마트허브 3토구와 7토구 각각 수위-유량 관계식에 의해 유량을 계산한 후 각 조사시간에 따른 중금속 유출량을 적분하는 방법으로 2009년 7월 9일(10시간) 조사기간 동안 용존성 및 입자성 중금속의 총 유출량을 계산하였다. 3토구와 7토구의 평균유량은 각각 256.5 ton/min와 173.6 ton/min로 소유역별 면적(3토구: 2.94 km<sup>2</sup>, 7토구: 1.73 km<sup>2</sup>)과 비례( $r^2=1.00$ )하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다른 조사시기(강우사상)에 반월 스마트허브 7개 토구의 평균 유량과 소유역면적의 양의 상관성( $r^2=0.946$ )과 일치하는 결과를 보여(Ra *et al.*[2011b]) 강우시 지표면을 따라 흐르는 강우유출수의 강우량 및 해당유역면적과 밀접한 연관이 있음을 알 수 있었다. 3토구의 경우, 1회 조사시 Co 1.15 kg, Ni 23.01 kg, Cu 198.05 kg, Zn 197.20 kg, Cd 0.30 kg, Pb 20.57 kg의 총 중금속이 유출되고 있었으며 평균적으로 약 78%가 입자성 중금속의 형태로 유출되고 있음을 알 수 있었다(Table 8). 7토구에서는 Co 1.05 kg, Ni 7.45 kg, Cu 80.26 kg, Zn 201.73 kg, Cd 0.09 kg, Pb 18.32 kg의 총 중금속이 유출되는 것으로 나타났으며, 3토구가 7토구에 비해 유역면적은 1.7배 크지만 Zn의 총 유출량은 7토구가 오히려 더 높은 것으로 나타나 중금속의 유출은 토구 유역 내 존재하는 산업시설 종류 등에도 영향을 받고 있는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 수행한 약 10시간의 조사기간 동안 108 mm의 누적강우량을 통해 3토구와 7토구를 통한 총 중금속 유출량은 Co 2.21 kg, Ni 30.46 kg, Cu 278.31 kg, Zn 201.73 kg, Cd 0.39 kg, Pb 38.89 kg로 매우 큰 것으로 나타났다(Table 8). 무엇보다 강우유출수를 통하여 유역으로 유출되는 용존성 및 입자성 중금속은 해양생태계 보호기준(단기기준) 및 퇴적물 관리기준을 초과하는 오염도가 매우 높기 때문에 처

리시설 확충 등 시급한 관리가 필요하다. 강우유출수 내 오염물질을 제거하여 환경에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 사질로움(sand loam), 유기물, vermiculite, perlite 등 다양한 처리방법이 활용되고 있다(Davis *et al.*[2009]). Lim *et al.*[2015]은 퇴비나 슬러지 같은 biofiltration system을 통하여 유출되는 유기탄소와 중금속을 90% 이상을 제거할 수 있다고 보고하였다. 본 연구결과를 통하여 반월 스마트허브를 통해 유출되는 총 중금속은 입자성 형태가 평균적으로 82.1%를 차지하고 있는 것으로 나타나 침강지와 모래여과지로 구성된 모래여과시설을 토구의 말단부에 설치하는 것만으로도 토구를 통하여 유출되는 중금속 비점오염을 상당부분 제거 가능할 것으로 판단된다.

강우유출수 내 오염물질의 농도 matrix는 계절적 요인(초기유출 패턴, 총강우량, 강우사상 등; Brozonik and Stadelmann[2002]; Lee *et al.*[2004]), 지역적 요인(토지사용형태, 배수시설 등; Kim *et al.*[2005]; Gobel *et al.*[2007]; Kayhanian *et al.*[2007]), 수질조건(pH, salinity, 유기물함량, 부유물질 등; Guecguen and Dominik[2003]; Nguyen *et al.*[2005]), 관심오염물질 종류(총 부하량 등; Grout *et al.*[1999]; Surbeck *et al.*[2006]) 등에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다. 반월 스마트허브의 연간 강수량 및 강우일수는 각각 1,541 mm와 107일(2012년 기준)이며, 3토구와 7토구의 총 유역면적은 4.67 km<sup>2</sup>로 나머지 5개 토구의 유역면적 5.56 km<sup>2</sup>과 조사기간의 연간강우량 및 강우일수를 이용하여 반월 스마트허브를 통한 총 유출량을 평가가 가능하지만 현재의 자료로는 과소평가 혹은 과대평가될 우려가 높아, 본 연구에서는 산업지역에서 발생하는 강우유출수 내 중금속 배출특성, 오염도 및 유출에 심각성을 알리는데 중점을 두고 있다. 시화호의 경우, 연안오염총량제의 관리구역이 총 328.7 km<sup>2</sup>로 매우 넓은 유역을 대상으로 하며 도심, 산업시설 및 농업지역 등 다양한 토지이용형태를 포함하고 있기 때문에 시화호 비점오염원의 총 유출량을 산정하기 위해서는 지속적인 모니터링이 지속되어야 할 것이다. 특히 반월 스마트허브는 시화호 전

**Table 8.** Estimation of discharged amount (kg) of dissolved, particulate and total metals in the storm water runoffs from sewer outlets

Sites	states	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
3 <sup>rd</sup> sewer outlet	Dissolved	0.27	11.26	10.72	58.92	0.07	0.07
	Particulate	0.88	11.76	187.33	138.28	0.24	20.49
	Total	1.15	23.01	198.05	197.20	0.30	20.57
7 <sup>th</sup> sewer outlet	Dissolved	0.13	2.39	0.83	60.66	0.01	0.11
	Particulate	0.98	5.06	79.43	141.07	0.08	18.20
	Total	1.05	7.45	80.26	201.73	0.09	18.32

체 관리구역에 1.4%에 불과하나, 산업시설이 밀집되어 있는 특성 상 연안오염총량관리제도의 관리대상물질에는 중금속과 같은 유해 물질을 반드시 포함하여야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연안오염총량관리가 시행되고 있는 시화호 유역에서 비점오염 형태로 유입되는 중금속 유출 특성, 오염도 및 위해성을 평가하기 위하여 반월 스마트허브(산업단지)에 위치한 강우 유출수 내 용존성분과 입자성 중금속(Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Pb)을 조사를 실시하였다. 용존성 Co와 Ni은 강우초반에 농도가 높고 이후 감소하는 경향을 보였으나, 나머지 용존성 중금속과 입자성 중금속은 강우량 증가에 따라 농도가 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다. 총 중금속 중 입자성 중금속이 차지하는 상대적인 비율은 Pb이 97.2%로 가장 높았으며 Cu>Cd>Co>Zn>Ni순이었으며, 입자-용존 분배계수( $K_d$ )를 통해 강우유출수 내 존재하는 Pb는 다른 중금속에 비해 빠르게 입자형태로 제거되는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 1일의 강우 이벤트 동안 2개의 토구를 통해 유출되는 총 중금속의 유출량은 Co 2.21 kg, Ni 30.5 kg, Cu 278.3 kg, Zn 398.3 kg, Cd 0.39 kg 및 Pb 40.0 kg이었다. 연안오염총량관리제도가 시행되고 있는 시화호의 유역면적, 연간 강우량 등을 고려할 때 막대한 양의 중금속이 비점오염의 형태로 시화호로 유입되고 있음을 알 수 있었다. 무엇보다 강우유출수 내 용존성 Ni, Cu 및 Zn의 평균농도는 급성 독성을 나타내는 수질기준을 초과하고 있으며, 입자성 중금속 역시 모든 원소가 배경농도에 비해 농축도(오염도)가 매우 높고, 국내 퇴적물 관리기준(PEL)을 큰 폭으로 초과하고 있어, 주변 해역 환경 및 생태계에 악영향을 미칠 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 해양수산부 연구사업 “시화호 해양환경 개선사업 (PG48391)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

[1] Bac, M., 1987, “Trace metal adsorption modeling and particle-water interaction in estuarine environments”, *Continental Shelf Res.*, Vol. 7, No. 11-12, 1319-1332.

[2] Balls, R.W., 1989, “The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal water: A compilation of field data and comparison with laboratory studies”, *Environ. Monit. Assessment*, Vol. 23, No. 1, 7-14.

[3] Birch, G.F. and Taylor, S.E., 2002, “Assessment of possible sediment toxicity of contaminated sediments in Port Jackson, Sydney, Australia”, *Hydrobiologia*, Vol. 472, No. 1-3, 19-27.

[4] Brozonik, P.L. and Stadelmann, T.H., 2002, “Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads and pollutant

concentrations from watersheds in the twin cities metropolitan area, Minnesota, USA”, *Water Res.*, Vol. 36, No. 7, 1743-1757.

[5] Chun, J.A., Cooke, R.A., Kang, M.S., Choi, M., Timlin, D. and Park, S.W., 2010, “Runoff losses of suspended sediment, nitrogen and phosphorus from a small watershed in Korea”, *J. Environ. Quality*, Vol. 39, No. 3, 981-990

[6] Cook, J.A., Andrew, S.M. and Johnson, M.G., 1990, “Lead, zinc, cadmium and fluoride in small mammals from contaminated grass-land established on fluorspar tailing”, *Water Air Soil Pollut.*, Vol.51, No.1-2, 43-54.

[7] Davis, B.S. and Birch, G.F., 2009, “Catchment-wide assessment of the cost-effectiveness of stormwater remediation measures in urban areas”, *Environ. Sci. Policy*, Vol. 12, No. 1, 84-91.

[8] Davis, A.P., Hunt, W.F., Traver, R.G. and Clar, M., 2009, “Bio-retention technology: overview of current practice and future needs”, *J. Environ. Eng.*, Vol. 135, No. 3, 109-117.

[9] Davis, A.P., Shokouhian, M. and Ni, S.B., 2001, “Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban runoff from specific sources”, *Chemosphere*, Vol. 44, No. 5, 997-1009.

[10] Gobel, P., Dierkes, C. and Coldewey, W.C., 2007, “Storm water runoff concentrations matrix for urban areas”. *J. Contaminant Hydrology*, Vol. 91, No. 1-2, 26-42.

[11] Grout, H., Wiesner, M.R. and Bottero, J.Y., 1999, “Analysis of colloidal phases in urban stormwater runoff” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, No. 6, 831-839

[12] Gueguen, C. and Dominik, J., 2003, “Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fraction in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland)”, *Appl. Geochem.*, Vol. 18, No. 3, 457-470

[13] Harrison, R.M. and Wilson, S.J., 1985, “The chemical composition of highway drainage waters. I: Major ions and selected trace metals”, *Sci. Total Environ.*, Vol. 43, No. 1-2, 63-77.

[14] Hatje, V., Apte, S.C., Hales, L.T. and Birch, G.F., 2003, “Dissolved trace metal distribution in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia”, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 46, No. 6, 719-930.

[15] Joshi, U.M. and Balasubramanian R., 2010, “Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff”, *Chemosphere*, Vol 80, No. 3, 310-318.

[16] Kang, J.H., Lee Y.S., Ki, S.J., Lee, Y.G., Cha, S.M., Cho, K.H. and Kim, J.H., 2009, “Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan watershed, Korea”, *Sci. Total Environ.*, Vol. 407, No. 11, 3482-3493.

[17] Kayhanian, M., Suverkropp, C., Ruby, A. and Tsay, K., 2007, “Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration”, *J. Environ. Management*, Vol. 85, No. 2, 279-295

[18] Ki, S.J., Kang J.H., Lee S.W., Lee, Y.S., Cho, K.H., An, K.G. and Kim J.H., 2011, “Advancing assessment and design of stormwater monitoring programs using a self-organizing map: Characterization of trace metal concentrations profiles in stormwater runoff”, *Water Res.*, Vol 45, No. 14, 4183-4197.

- [19] Kim, G., Chung, S. and Lee, C., 2007, "Water quality of runoff from agricultural-forestry watersheds in the Guem River Basin", *Environ. Monitoring Assessment*, Vol. 134, No. 1-3, 441-452.
- [20] Kim, L.H., Kayahanian, M., Zoh, K.D. and Stenstrom, M.K., 2005, "Modeling of highway stormwater runoff", *Sci. Total Environ.* Vol. 348, No. 1-3, 1-18.
- [21] Kim, S.S., Kim, J.S., Bang, K.Y., Gwon, E.M. and Chung, W.J., 2002, "The estimation of the unit load and characteristics of non-point source discharge according to rainfall in Kyongan watershed", *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, Vol. 23, No.11, 2019-2027.
- [22] Laurenson, G., Laurenson, S., Bolan, N., Beecham, S. and Clark, I., 2013, "The role of bioretention system in the treatment of stormwater", In: Spark, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, vol. 120, Elsevier Inc., PA., pp. 223-274.
- [23] Lee, H., Lau, S.L., Kayahanian, M. and Stenstrom, M.K., 2004, "Seasonal first flush phenomenon of urban stormwater discharge", *Water Res.*, Vol. 38, No. 19, 4153-4163.
- [24] Lim, H.S., Lim, W., Hu, J.H., Ziegler, A. and Ong, S.L., 2015, "Comparison of filter materials for heavy metal removal from urban stormwater runoff using biofiltration systems", *J. Environ. Management*, Vol. 147, No. 1, 24-33.
- [25] Martin, J.M. and Meybeck, M., 1979, "Elemental mass-balance of material carried by major world river", *Mar. Chem.*, Vol. 7, No. 3, 173-206.
- [26] Martin, J.M. and Whitefield, M., 1983, "The significance of the river input of chemical elements to the ocean", In: Wong, C.S., Boyle, E.A., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D.(Eds.), *Trace metals in seawater*, Plenum Press, New York, pp. 265-296.
- [27] MLTM(Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs), 2009, "Project to improve the marine environmental of Lake Shihwa", 762pp.
- [28] MOF(Ministry of Oceans and Fisheries), 2013, "Marine water and sediment quality standard in Korea", <http://www.mof.go.kr>
- [29] Muller, F.L.L., Tranter, M. and Balls, P.W., 1994, "Distribution and transport of chemical constituents in the Clyde estuary", *Estuarine Coast. Shelf Sci.*, Vol. 39, No. 2 105-126.
- [30] Nguyen, H.L., Leermakers, M., Elskens, M., De Ridder, F., Doan, T.H. and Baeyens, W., 2005, "Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton", *Sci. Total Environ.*, Vol. 341, No. 1-3, 211-226.
- [31] Pitt, R., Field, R., Lalor, M. and Brown, M., 1995, "Urban stormwater toxic pollutants: Assessment, sources, and treatability", *Water Environ. Res.*, Vol. 67, No. 3, 260-275.
- [32] Ra, K., Bang, J.H., Lee, J.M., Kim, K.T. and Kim, E.S., 2011a, "The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.62, No.8, 1814-1821.
- [33] Ra, K., Kim, K.T., Kim, J.K., Bang, J.H., Lee, J.M., Kim, S.K., Kim, E.S., Yun, M.S. and Cho, S.R., 2011b, "Study on the characteristics and non-point source pollution loads in storm water runoff of Shihwa Lake", *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Energy*, Vol.14, No.1, 40-50.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Rule, K.L., Comber, S.D.W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C.K. and Rautiu, R., 2006, "Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment", *Chemosphere*, Vol. 63, No. 1, 64-72.
- [37] Statham, P.J., 1985, "The determination of dissolved manganese and cadmium in sea water at low nmol<sup>-1</sup> concentration by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 169, No. 2, 149-159.
- [38] Stubeck, C.Q., Jiang, S.C., Ahn, J. H. and Grant, S.B., 2006, "Flow fingerprinting fecal pollution and suspended solids in stormwater runoff from an urban coastal watershed", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 14, 4435-4441.
- [39] Talyor, S.R., 1964, "Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 28, No. 8, 1273-1285.
- [40] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1994, "Nonpoint sources pollution control program", Report number 841-F-94-005, Office of Water, Washington, DC, USA.
- [41] Wang, J., Liu, R.H., Yu, P., Tang, A.K., Xu, L.Q. and Wang, J.Y., 2012, "Study on the pollution characteristics of heavy metals in seawater of Jinzhou Bay", *Procedia Environ. Sci.*, Vol. 13, 1507-1516.
- [42] Wells, M.L., Smith, G.J. and Bruland, K.W., 2000, "The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett bay, RI", *Mar. Chem.*, Vol. 71, No. 1-2, 143-163.

---

Received 7 April 2014

1st Revised 13 May 2014, 2nd Revised 27 October 2014

Accepted 21 November 2014