



Original Article

부산 특별관리해역 내 수영만 유역 하천수와 강우유출수에서의 용존 및 입자상 중금속 연구

정혜령^{1,4} · 이지현^{1,4} · 최진영^{2,5} · 김경태³ · 김은수³ · 선철인⁶ · 박준건⁷ · 나공태^{3,5,†}

¹한국해양과학기술원 해양환경연구센터 UST학생연구원

²한국해양과학기술원 해양환경연구센터 선임연구원

³한국해양과학기술원 해양환경연구센터 책임연구원

⁴과학기술연합대학원대학교 한국해양과학기술원 스쿨 해양과학(해양학) 대학원생

⁵과학기술연합대학원대학교 한국해양과학기술원 스쿨 해양과학(해양학) 교수

⁶해양환경공단 해양수질팀 대리

⁷해양환경공단 해양수질팀 차장

Study on Dissolved and Particulate Heavy Metals in Stream Water and Stormwater Runoff from Suyeong Watershed in Busan Special Management Area, Korea

Hyeryeong Jeong^{1,4}, Jihyun Lee^{1,4}, Jin-Young Choi^{2,5}, Kyung-Tae Kim³, Eun-Soo Kim³, Chulin Sun⁶,
Jun-Kun Park⁷, and Kongtae Ra^{3,5,†}

¹UST Student, Marine Environmental Research Center,

Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Busan 49111, Korea

²Senior Research Scientist, Marine Environmental Research Center,

Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Busan 49111, Korea

³Principal Research Scientist, Marine Environmental Research Center,

Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Busan 49111, Korea

⁴Graduate Student, Department of Ocean Science (Oceanography), KIOST School,

University of Science & Technology (UST), Daejeon 34113, Korea

⁵Professor, Department of Ocean Science (Oceanography), KIOST School,

University of Science & Technology (UST), Daejeon 34113, Korea

⁶Assistant Manager, Marine Environment Monitoring Team,

Korea Marine Environment Management Corporation (KOEM), Busan 49111, Korea

⁷Deputy General Manager, Marine Environment Monitoring Team,

Korea Marine Environment Management Corporation (KOEM), Busan 49111, Korea

요 약

본 연구에서는 특별관리해역인 부산 수영만에서 비강우시와 강우시의 하천수 중금속 농도의 분포 특성을 파악하였다. 비강우시 총 평균농도는 Zn이 25.99 µg/L로 가장 많이 존재하였고, Co와 Cd은 각각 0.131 µg/L, 0.041 µg/L로 적게 존재함을 알 수 있었다. 수영강 상류에는 산업단지가 존재하고 있어 다른 지역보다 높은 금속농도를 나타냈다. 입자-용존 분배계수(K_d)의 값은 $Pb > Cr > Zn > Cu > Co > As > Cd > Ni$ 의 순이었다. Pb의 K_d 값이 가장 높았으며, 이는 Pb이 입자와 강한 친화성이 있다는 것을 의미한다. Pb과 Cr은 80%이상이 입자상으로 존재하는 반면, Ni, As, Cd은 주로 용존상으로 존재하였다. 강우시 하천수의 입자상 금속의 농도는 비강우시보다 높게 나타났으며, 농집지수를 사용한 오염도 평가에서 강우시에 Cu, Zn, Cd, Pb의 오염도 또한 증가하였다. 입자상에서의 높은 금속 농도는 육상 오염물질의 배출, 특히 도로, 콘크리트, 지붕 등과 같은 불투수면에서의 인위적인 유입에 의한 퇴적물의 재부유 및 이동을 암시한다. 따라서 강우시에 수영만 유역에 하천 주변과 석대산업단지의 산업활동에 의한 도로먼지가 금속 오염원으로 유입될 수 있으므로 이를 고려하여 조사 및 연구를 시행할 필요가 있다고 판단된다.

†Corresponding author: ktra@kiost.ac.kr

Abstract – The distribution and behavior of heavy metals in stream water from non-rainfall periods and rainfall event were investigated in the land basin of Busan Special management area. Based on mean of total concentrations, Zn (25.99 µg/L) was the most abundant metal, whereas Co (0.131 µg/L) and Cd (0.041 µg/L) were the less abundant. The concentrations of metals collected from the upper stream of Suyeong were higher than those from other sites. The higher metal concentrations were related to intense industrial activities in the upper stream of Suyeong. The order of the partition coefficient (K_d) between particulate and dissolved phases, considering mean value, were: Pb>Cr>Zn>Cu~Co>As~Cd>Ni. K_d value for Pb were the highest, indicating its strong affinity for particle. Pb and Cr were for the most part (>80%) in the particulate phase, whereas Ni, As, Cd were mainly associated with the dissolved phase. Additionally, particulate metals in stream water from rainfall event were higher than those from non-rainfall periods. The Cu, Zn, Cd, Pb contamination degree using a geo-accumulation index (I_{geo}) was also increasing in rainfall event. High metal concentration in particulate phase implied potential discharge of those contaminants from land-based sources, especially, the resuspension and mobility of deposited sediments by anthropogenic inputs from the adjacent impervious surface area (e.g., road, concrete, roofs, etc.). These results indicate that road dust in street around stream sources for the study area during rainfall event.

Keywords: Stream water(하천수), Dissolved metal(용존상 금속), Particulate metal(입자상 금속), Stormwater runoff(강우유출수), Busan Special management area(부산 특별관리해역)

1. 서 론

중금속은 자연적인 풍화과정과 인위적인 인간활동(산업, 채광, 도시지역 지표 유출수)에 의해 생성되며, 대기나 하천 등을 통해 수환경으로 유입된다(Carpenter[1925]; Iwasaki *et al.*[2009]; Bentum *et al.*[2011]). 강이나 하천 시스템은 다양한 형태(용존, 입자)와 크기를 가지고 가변성(lability)이 큰 금속을 포함하며, 중금속 오염은 지속성(persistence), 이동성(mobility), 생물이용성(bioavailability), 독성(toxicity)으로 인하여 수환경 및 생태계 관리의 관점에서 중요하게 다루어지고 있다(van Leeuwen *et al.*[2005]; Brooks *et al.*[2006]; Bradac *et al.*[2010]; Gueguen *et al.*[2011]; Chakraborty *et al.*[2014]; Frohne *et al.*[2014]). 수층에서 중금속은 용존상과 입자상으로 구분되며, 자유이온으로 존재하는 용존 중금속은 수층에서 더 긴 체류시간을 가지며 장거리로 이동하거나, 입자표면에 결합하여 저층환경으로 퇴적된다. 각각의 금속은 용해도(solubility), 결합친화도(binding affinity)에 영향을 받는 특유한 성질을 가지고 있으며, 수환경에서 용존상 및 입자상 중금속 연구는 이동(transport), 반응성(reactivity), 생물이용성(bioavailability) 및 거동(fate)을 이해하는데 활용되고 있다(Honeyman and Santschi[1988]; Zhang *et al.*[1994]; Ciffroy *et al.*[2009]).

일반적으로 오염원은 크게 점오염원(point source)과 비점오염원(non-point source)으로 구분할 수 있다. 점오염원은 폐수배출시설, 하수발생시설, 축사 등 오염물질이 하나의 기원을 가지므로 유출경로가 명확해 수집이 쉽고, 계절에 따른 영향이 상대적으로 적기 때문에 정량화 및 관리가 용이하다(Carpenter *et al.*[1998]). 강우유출수(stormwater runoff)와 같은 비점오염원은 토지이용 및 이용형태의 변화에 따라 넓은 지역에 인위적·자연적 오염원이 분산되어 있기 때문에 농도의 변동폭이 크게 나타난다(Novotny[1999]). 또한 일정한 유출경로가 없고 강우량이 급증할 경우 일시적으로 오염부하가 증가하기 때문에 처리가 어렵다.

도시화 및 산업화로 인하여 인구밀도가 높아지고 개발이 가속화

되어 불투수층 면적이 증가해 도시하수관과 지표면에 축적된 다량의 고농도 오염물질이 강우유출수에 의해 단시간동안 인근 수역으로 유입되어 수질 및 생태계에 악영향을 준다(Kim *et al.*[2002]; Ra *et al.*[2014]; Jeong *et al.*[2019]). 강우유출수에는 중금속 등 다양한 오염물질을 포함하고 있으며(Yu *et al.*[2012]; Kuusisto-Hjort and Hjort[2013]; Memon *et al.*[2013]; Xu *et al.*[2013]), 처리되지 않은 생활폐수보다 금속의 농도가 높은 것으로 나타났다(Sansalone *et al.*[2005]). 차량통행에 의하여 발생한 아연(Zn), 구리(Cu), 납(Pb), 카드뮴(Cd) 등의 금속은 강우유출수에 의한 오염의 중요한 지시자(indicator)로 활용되고 있다(De carlo and Anthony[2002]; Zhao *et al.*[2010]; Apeagyei *et al.*[2011]).

연구지역인 부산은 인구 355만명, 사업별 총생산 기여비율은 제조업 17.6%, 운수업 10.1%로 전형적인 물류중심 연안도시 특성을 보이며, 해수 유동 특성에 따라 기장 연안, 수영만 연안, 부산항 연안, 낙동강 하구연안 4개의 권역으로 구분되며, 2015년 9월 부산 수영만 해역의 해양환경과 생태계 보전, 오염된 수질을 개선하기 위하여 연안오염 총량관리제가 시행되었다. 부산 수영만 해역의 면적은 24.5 km²이며, 연안 육역은 부산광역시 8개 구·군을 포함한 221.8 km²로 육역이 해역에 비해 9배 면적이 크기 때문에 해역의 효율적인 수질관리를 위해서는 육역의 오염원 관리가 무엇보다 중요하다. 또한 수영만 해역 및 육역은 해운대 등을 중심으로 지속적인 도시개발 및 인구증가, 수영강 상류에는 석대산업단지가 존재하여 오염물질 배출로 인한 수질오염이 우려되고 있다(Jeong *et al.*[2016]). 부산 특별관리해역의 수영만권역에서 목표수질은 WQI 하계 2등급 이하 80% 유지, COD농도 1.0 ppm 이하이며 중금속은 항목에 포함되어 있지 않다. 또한, 하천수의 일반수질 항목은 하천수질측정망(Water Information System, <http://water.nier.go.kr>)을 통한 지속적인 조사가 이루어지고 있으나, 하천수 내 중금속 자료는 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 연안오염 총량관리제가 시행되고 있는 부산 수영만 육역의 온천천과 수영강에서의 하천수와 강우유출수 내 용존상 및 입자상 중금속의 분포특성, 오염도에 대한 조사를 실시하였다.

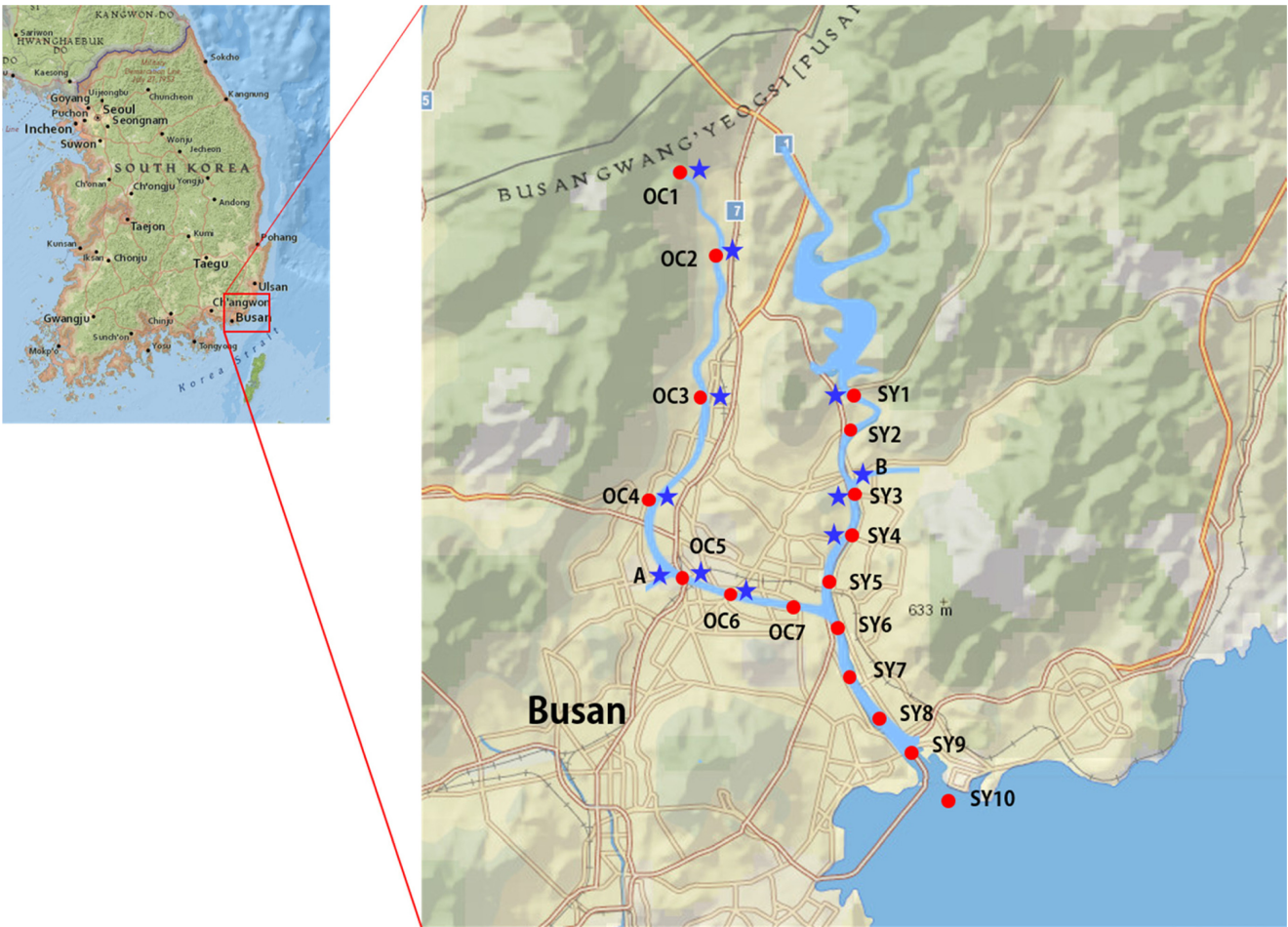


Fig. 1. Map of sampling sites for stream water in Busan, Korea. Red circles and blue stars indicate sampling sites during non-rainfall periods and rainfall events, respectively.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취

수영만으로 유입되는 온천천(OC1-OC7)과 수영강(SY1-SY10)의 17개 정점에 대하여 2015년 10월, 12월과 2016년 2월 총 3회에 걸쳐 하천수를 채취하였다(Fig. 1). 수영강은 회동저수지로부터 내려오는 상류지역(SY1-SY5)과 온천천과 합류되어 해양으로 연결되는 하류지역(SY6-SY10)으로 구분하였다. 강우유출수는 2016년 2월 12~13일(총강우량 61.6 mm) 강우시 11개 정점에서 채취하였고, 몇 개의 정점에서 시료를 반복 채취하여 총 시료 개수는 20개이다(Fig. 1). 채취된 하천수 및 강우유출수 시료는 실험실 청정벤치(class 100) 내에서 미리 산세척되어 무게가 측정된 공극 0.4 μm 폴리카보네이트 막여과지(Whatman 47 mm)로 여과하여 용존상과 입자상으로 구분하였다. 용존상 중금속 분석을 위한 여과된 시료는 고순도(Ultrapure grade, Merck Co., Germany) 질산(HNO₃)을 가해 pH 2 이하로 보존하였다. 여과지는 건조하여 입자상 부유물질의 양을 측정 한 뒤 산 세척된 플라스틱 케이스(petridish)에 보관하였다.

2.2 중금속 분석

용존상 중금속은 특별한 전처리없이 유도결합 플라즈마 질량 분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; ICP-MS, iCAP Q, Thermo Scientific Co.)와 연결하여 분석할 수 있는 미량금속 자동화 분석시스템(seaFAST, Elemental Scientific Inc., USA)으로 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd 및 Pb의 8개 금속원소를 측정하였다. 입자상 중금속은 여과지를 60 mL 산분해 용기(Savillex™, PFA)에 넣고 고순도(ultrapure grade)의 불산(HF), 질산(HNO₃)을 가한 뒤 가열판에서 180 °C로 24시간동안 가열하여 완전분해 시킨 뒤 증발 건조하여 1% 질산으로 재용해시켜 ICP-MS로 측정하였다. 분석된 용존상과 입자상 중금속 자료의 정확도를 검증하기 위하여 하천수 중금속 표준물질인 SLRS-6(National Research Council, Canada), 연안해수 중금속 표준물질 SLEW-3(National Research Council, Canada)와 퇴적물 표준물질인 MESS-4(National Research Council, Canada)를 시료와 함께 처리하여 측정하였다. 하천수 미량금속 표준물질은 SLRS-6의 중금속 회수율(n=5)은 88.3%(Cu)~104.0%(Cd), SLEW-3의 회수율(n=5)은 80.7%(As)~110.6%(Ni)로 양호한 결과를 얻었으며, MESS-4(n=5)의 회수율은 90.4%(Cd)~110.6%

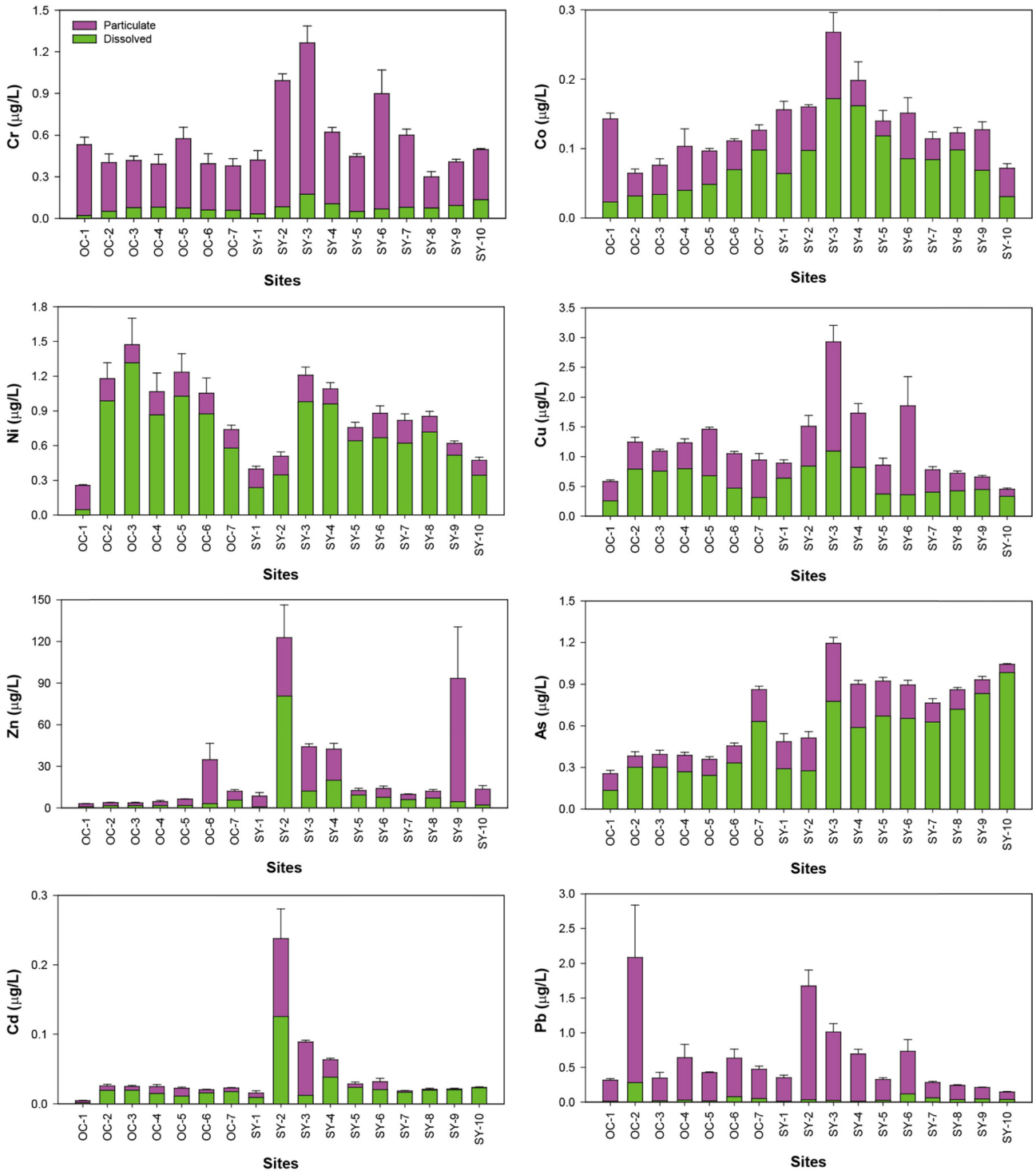


Fig. 2. Spatial distributions of total concentration for heavy metals in stream water from Oncheon and Suyeong streams.

(As)로 매우 양호한 결과를 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하천수 중 용존 및 입자상 중금속의 분포 특성

비강우시 조사지역에 따른 하천수 내 총 중금속의 농도분포는

Fig. 2에 나타냈다. 아연(Zn)의 평균농도가 25.99 µg/L로 분석된 금속원소 중 가장 높았으며, 아연(Zn)>구리(Cu)>니켈(Ni)>비소(As)>납(Pb)>크롬(Cr)>코발트(Co)>카드뮴(Cd)의 순이었다. 변동계수 (coefficient of variance; CV)가 >100%를 초과하면 지역에 따른 변이성이 큰 것으로 주로 인위적인 요인에 의한 영향이 높은 것을 나타낸다(Phil-Eze[2010]). 각 원소별 CV는 Zn 194%, Cd 158%, Pb

Table 1. Comparison of mean concentrations of total, dissolved and particulate phases ($\mu\text{g/L}$) and coefficient variance (%) in stream water. Relative percentage of heavy metals between dissolved and particulate phases relative to total concentration in stream water during non-rainfall periods and rainfall event and other literature data

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Reference
non-rainfall periods (concentration; $\mu\text{g/L}$)									
Total	0.561	0.131	0.859	1.177	25.99	0.683	0.041	0.624	This study
Dissolved	0.077	0.078	0.690	0.577	9.77	0.508	0.024	0.053	
Particulate	0.484	0.053	0.170	0.600	16.22	0.175	0.017	0.571	
rainfall event (concentration; $\mu\text{g/L}$)									
Total	9.854	1.680	3.933	29.872	174.84	2.253	0.343	13.341	This study
Dissolved	0.192	0.237	1.411	2.121	10.43	0.623	0.018	0.145	
Particulate	9.558	1.437	2.553	27.086	156.89	1.659	0.317	12.793	
non-rainfall periods (CV; %)									
Total	62	53	54	68	194	44	158	140	This study
Dissolved	56	69	67	45	247	53	156	211	
Particulate	68	74	47	116	243	63	188	137	
rainfall event (CV; %)									
Total	188	155	92	147	96	140	107	110	This study
Dissolved	76	110	41	67	73	63	54	150	
Particulate	194	165	135	161	108	174	115	115	
non-rainfall periods (relative percentage; %)									
Dissolved	17.2	59.4	74.8	55.3	44.3	72.0	65.7	11.4	This study
Particulate	82.8	40.6	25.2	44.7	55.7	28.0	34.3	88.6	
rainfall event (relative percentage; %)									
Dissolved	7.9	29.5	48.4	19.6	12.9	39.7	12.8	2.3	This study
Particulate	92.1	70.5	51.6	80.4	87.1	60.3	87.2	97.7	
Dissolved phase (concentration; $\mu\text{g/L}$)									
Yeongsan River	1.20	0.16	11.2	1.96	5.80	0.67	0.06	0.38	Kang <i>et al.</i> , 2009
Taehwa River	-	-	-	-	-	0.5~6.3	-	-	Hong <i>et al.</i> , 2016
Shihwa stream	-	0.6	2.4	1.2	1.4	-	0.01	0.2	Jeong <i>et al.</i> , 2017
Particulate phase (concentration; $\mu\text{g/L}$)									
Taehwa River	-	-	-	-	-	0.03~0.31	-	-	Hong <i>et al.</i> , 2016
Shihwa stream (urban)	-	0.4	0.9	1.9	8.8	-	0.03	1.9	Jeong <i>et al.</i> , 2017

140%로 다른 원소에 비해 높은 CV값을 보여 지역간의 차이가 크고 인위적 요인에 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 나머지 원소는 44~62%의 CV값을 나타냈다. 3회의 조사시기별 총 중금속 농도의 CV는 11~42%로 조사시기에 따른 농도변화 보다는 지역간 차이가 크게 나타났다.

하천수 중 총 중금속 농도의 공간분포 특성은 Cr, Co, Cu, As는 수영강 상류인 SY3 정점에서, Ni, Pb는 온천천 상류인 OC2 정점에서, Zn, Cd는 SY2 정점에서 최대농도를 보였다. 온천천에서는 Co, Cu, Zn, As 등의 금속 원소가 상류에서 하류로 갈수록 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 수영강의 경우, 대부분의 원소는 석대 산업단지가 존재하는 SY2, SY3 정점에서 높은 농도를 보인 뒤 하류로 갈수록 농도가 감소하고 있었으나, As만이 하류로 갈수록 오히려 농도가 증가하고 있었다.

용존상 중금속의 평균농도 크기는 $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 순서로 최대농도와 최소농도를 보인 Zn과 Cd를 제외하고는 총 중금속과 상이한 결과를 보였다(Table 1). Zn, Cd, Pb의 CV값이 각각 247%, 156%, 211%로 총 중금속에 비해 지역에 따른 농도차

이가 더 크게 나타났다. 용존상 Zn과 Cd는 SY2 정점에서 $80.61 \mu\text{g/L}$ 와 $0.125 \mu\text{g/L}$ 로 가장 높았으며, Pb는 OC2 정점에서 $0.281 \mu\text{g/L}$, Cr, Co, Cu는 SY3 정점에서 $0.175 \mu\text{g/L}$, $0.172 \mu\text{g/L}$, $1.094 \mu\text{g/L}$, As는 SY10 정점에서 $0.984 \mu\text{g/L}$ 의 최대농도를 보였다. 수영강에서는 회동저수지의 영향을 받는 최상류 지역에서는 용존상 중금속의 농도가 낮았으나, 산업단지 인근인 SY 정점, 석대천을 통한 유입이 있는 SY3 정점 이후 하류로 갈수록 As를 제외한 금속의 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 용존상 As는 하천의 상류에서 하류(해양)으로 갈수록 농도가 증가하고 있었다. 오스트레일리아 McArthur강에서 As의 농도는 $0.439 \mu\text{g/L}$ 로 인접한 해양($1.010 \mu\text{g/L}$)에 비해 낮았으며, 염분과 음(-)의 상관성을 나타내는 것으로 보고되었다(Munksgaard and Parry[2001]). 따라서 하류에서 용존상 As의 농도 증가는 상대적으로 높은 As 농도를 가지는 해수 유입의 영향으로 판단된다.

입자상 중금속의 평균농도는 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$ 의 크기순이었으며, 용존상 중금속에서는 상대적으로 농도가 낮았던 Pb이 입자상에서는 3번째로 평균농도가 높은 것으로 나타났다(Table 1). 입자상 중금속 역시 온천천에서는 뚜렷한 공간분포 특성이 보

이지는 않았으나, 수영강에서는 모든 원소가 상류에서 하류로 갈수록 농도가 감소하는 특징을 보였다. 수영강 상류와 하류에서 하천수 중 부유물질(SS)의 평균농도는 각각 10.6 mg/L와 4.3 mg/L로 나타났다. 수영강 하류에서 용존상과 입자상 중금속 모두 상대적으로 농도가 감소하고 있어, 조석으로 인한 해수 유입에 따라 농도가 희석된 것을 알 수 있었다. 용존상 As는 하류로 갈수록 농도가 증가하였으나, 석대천 유입의 영향을 받은 SY3 정점에서 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 입자상 As 역시 이들 정점에서 최대농도를 보였다. As는 제초제 등 농약 혹은 방부제에 사용되고 있으며 As의 농도가 높았던 석대천에는 규모가 큰 농산물 시장이 존재하여 이를 통한 유입의 영향을 받은 것으로 판단된다.

하천수 총 중금속 중 용존상과 입자상 중금속의 상대적 비율은 Table 1에 나타났다. 비강우시 Co, Ni, As, Cd는 용존상이 입자상에 비해 우세하게 존재(59.4~74.8%)하고 있었다. Cr, Pb은 입자상이

총 중금속 중 82.8%, 88.6%를 차지하고 있었으며, Cu와 Zn은 두 가지의 존재형태가 혼합되어 있는 결과를 얻었다. 용존상과 입자상 중금속의 평균농도를 비교한 결과, Co, Ni, Cu, As, Cd은 용존상 중금속이, Cr, Zn, Pb은 입자상 중금속이 높은 결과를 보였다(Table 1). 본 연구지역인 온천천과 수영강 하천수 내 용존상과 입자상 중금속의 농도는 영산강(Zn 제외), 국가산업단지가 존재하는 시화호 하천, 울산 태화강에 비해 낮은 수준임을 알 수 있었다.

총 중금속 농도를 온천천, 수영강 상류, 하류로 유역에 따른 농도비교는 Fig. 3에 나타났다. Ni은 온천천에서 1.001 µg/L의 평균 농도로 수영강에 비해 약 1.3배 높았다. Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Pb은 수영강 상류가 온천천에 비해 1.2(Pb)~4.7(Zn)배 높았다. As는 수영강 하류에서의 평균농도가 0.899 µg/L로 온천천에 비해 1.8배 높은 결과를 보였다. Cd과 Pb은 수영강 상류가 하류에 비해 각각 3.7배와 2.5배 높은 농도를 나타냈다. 이와 같이 수영강 상류에서 하천수 내

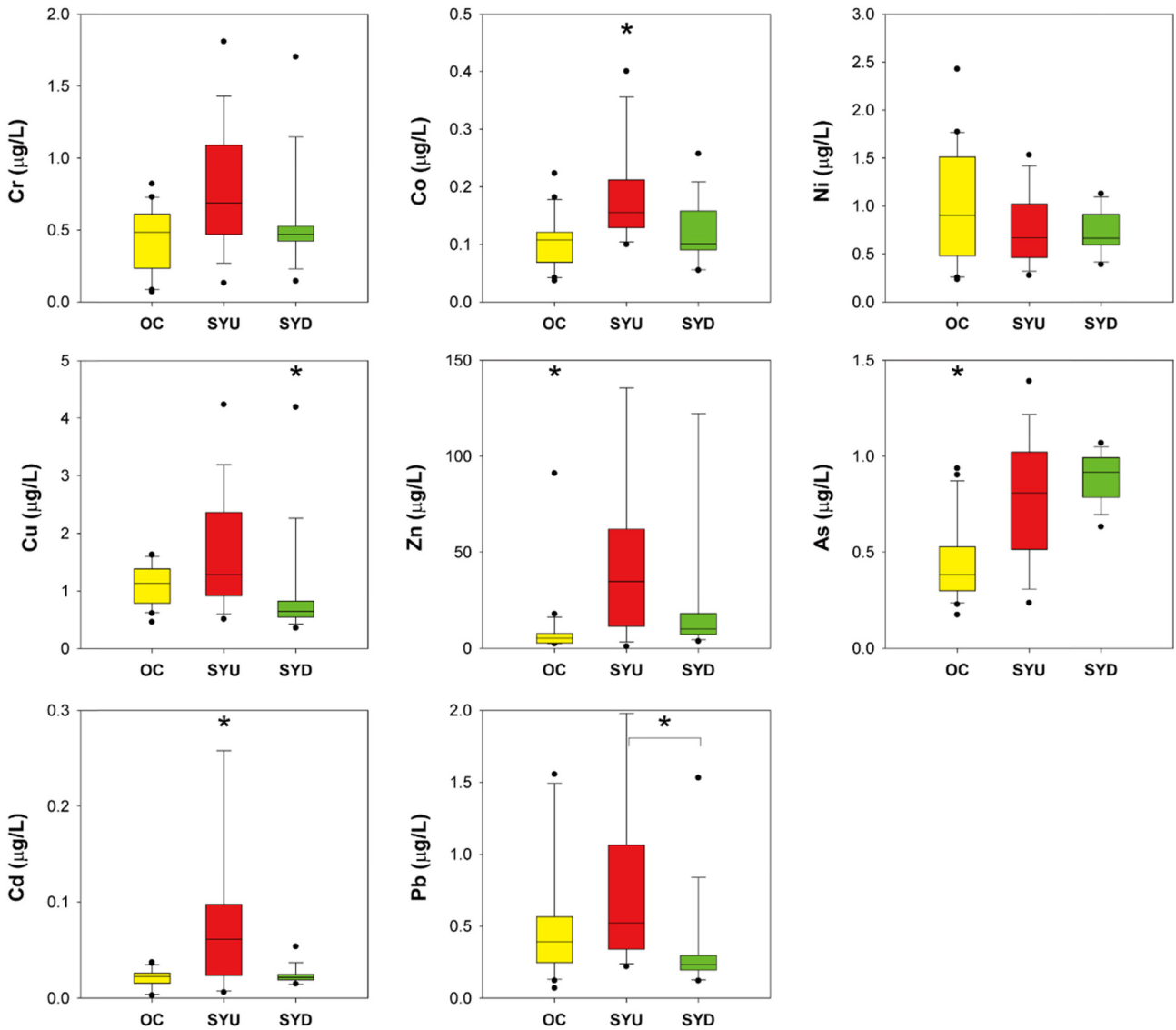


Fig. 3. Comparison of total concentration of heavy metals in stream water from Oncheno (OC), the upper (SYU) and down (SYD) parts of Suyeong streams. Asterisks indicate that there are significant differences between the groups ($p < 0.05$).

총 중금속 농도가 높은 원인은 석대산업단지과 농산물 시장에서의 인위적인 활동에 의한 금속 유입이 있을 것으로 판단된다.

3.2 강우시 하천수 중 용존 및 입자상 중금속 농도 비교

강우시 하천수 내 용존상 중금속은 Zn과 Cd이 최대농도(10.43 µg/L)와 최소농도(0.018 µg/L)를 보였으며, Zn>Cu>Ni>As>Co>Cr>Pb>Cd로 비강우시와 유사한 농도순이었으나, 강우시에는 Cu가 Ni에 비해 농도가 상대적으로 증가하였다. 온천천에서는 상류지역에서 하류지역으로 갈수록 용존상 중금속의 농도가 증가하는 공간분포를 나타냈다. 수영만에서는 최상류지역에서는 용존상 중금속 농도가 낮았으나, SY2와 SY3 정점에서 중금속의 농도가 큰 폭으로 증가하여 산업단지 및 석대천을 통한 중금속의 유입이 있었을 것으로 판단된다. 강우시 용존상 중금속의 평균농도는 비강우시에 비해 Cd를 제외한 금속원소가 1.1(Zn)~3.0(Cu)배 높은 결과를 보였다(Table 1).

입자상 중금속의 평균농도는 Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>As>Co>Cd로 비강우시에 비해 높아진 결과를 보였다. 모든 금속에서 입자상 중금속이 용존상 중금속에 비해 1.8(Ni)~88.5(Pb)배 높은 농도였다. 원소에 따라 차이는 있으나, 상류보다는 중·하류에서 농도가 증가하며 강우시 부유물질의 평균농도는 106.7 mg/L로 비강우시 9.0 mg/L로 약 12배 농도가 높았다. 강우시 총 중금속 중 입자상 중금속이 차지하는 비율은 Cr 92.1%, Co 70.5%, Ni 51.6%, Cu 80.4%, Zn 87.1%, As 60.3%, Cd 87.2%, Pb 97.7%로 비강우시에 비해 입자가 차지하는 비율이 큰 폭으로 증가했음을 알 수 있었다(Table 1). 따라서 육상유역에 축적되어 있던 퇴적물이 강우유출수에 관거를 통해 유입되거나 저층 퇴적물의 재부유 등의 영향을 동시에 받고 있는 것을 알 수 있었다. 본 연구와 마찬가지로 도시지역 강우유출수 내 용존상과 입자상 중금속 농도가 모두 비강우시에 비해 증가하는 것으로 보고된 바 있다(Xanthopoulos and Hahn[1990]).

오염원 관리에 있어 점오염원이 감소함에 따라, 도시지역 내의

비점오염원이 이슈가 되고 있으며, 특히 강우유출수(우수유출수)가 심각한 비중을 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다(Sanudo-Wilhemly and Gill[1999]; Brezonik[2002]; Buffleben *et al.*[2002]). 인구밀집으로 인한 도시개발은 지붕, 도로, 주차장, 빌딩 등과 같은 불투수층을 증가시키면서 적은량의 강우에도 강우유출수를 이전보다 빠르게 하천으로 유출시키기 때문에 도시지역의 자연적인 물순환 과정에 변화를 야기하며(Mays[2001]), 도시지역의 불투수층 면적은 전체 육역면적에 60-100%를 차지하는 것으로 보고된 바 있다(Lindholm[2004]; Lu and Weng[2006]). 부산광역시 전체의 불투수면의 평균비율은 30.3%(234.2 km²)이며, 연구지역인 온천천과 수영강이 위치한 수영구, 연제구, 동래구 등의 불투수율은 70% 이상으로 높고, 수영강 소권역에서의 불투수면적률은 45.7%(45.1 km²)였다(NIER[2014]). 특히 도로는 도시지역 불투수면의 큰 부분을 차지하며, 대부분 하수 등 관거시스템과 직접 연결되어 있고, 강우 집중시에는 도로 위에 퇴적되어 있는 중금속, 유기물에 고농도로 오염된 노면축적 퇴적물이 별다른 처리과정 없이 하천으로 씻겨져 내려가, 하천 수질 및 생태계에 악영향을 미치는 것으로 보고되었다(Stone and Marsalek[1996]; Legret and Pagotto[1999]; Sorme and Lagerkvist[2002]; Yunker *et al.*[2002]). 본 연구에서도 역시 강우시 하천수 내 입자상 중금속의 농도가 비강우시에 비해 큰 폭으로 증가하는 것으로 나타나, 강우시 연구지역의 주변에 존재하는 도랑, 도로, 콘크리트에 축적되어 있는 퇴적물이 강우유출수에 따라 하천 시스템으로 유입된 영향으로 판단된다.

3.3 중금속 오염도와 위해성 평가

본 연구에서 비강우시/강우시 하천수는 수영만 해역으로 지속적으로 유출되기 때문에, 해양생태계의 보호기준(MOF[2013])과 농도비교를 실시하였다. Cu는 비강우시에는 모든 조사시기, 지역에서 장기기준(1.2 µg/L) 이하의 낮은 농도를 보였으며, 강우시에는 수영강의 일부정점에서 단기기준(3.0 µg/L)을 초과하고 있는 것으로 나타났다. Zn은 비강우시에도 수영강 상류 지역에서 장기기준인

Table 2. Assessment of sediment quality by metal concentrations in particulate phase from non-rainfall periods (N=51) and rainfall event (N=20) of stream water based on the sediment quality guidelines (SQGs) for freshwater sediment (NIER, 2015)

	Non-rainfall periods				Rainfall event			
	Class I	Class II	Class III	Class IV	Class I	Class II	Class III	Class IV
Cr	41 (80.4%)	10 (19.6%)	0 (0%)	0 (0%)	18 (90.0%)	2 (10.0%)	0 (0%)	0 (0%)
Ni	44 (86.3%)	7 (13.7%)	0 (0%)	0 (0%)	20 (100%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Cu	21 (41.2%)	30 (58.8%)	0 (0%)	0 (0%)	3 (15.0%)	9 (45.0%)	8 (40.0%)	0 (0%)
Zn	20 (39.2%)	14 (27.5%)	15 (29.4%)	2 (3.9%)	1 (5.0%)	7 (35.0%)	12 (60.0%)	0 (0%)
As	22 (43.1%)	29 (56.9%)	0 (0%)	0 (0%)	12 (60.0%)	8 (40.0%)	0 (0%)	0 (0%)
Cd	22 (43.1%)	29 (56.9%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	7 (35.0%)	13 (65.0%)	0 (0%)
Pb	30 (58.8%)	19 (37.3%)	2 (3.9%)	0 (0%)	5 (25.0%)	11 (55.0%)	4 (20.0%)	0 (0%)

11 µg/L을 초과하였으며, 산업단지 인근 SY2에서는 3회의 조사시 기 모두 단기기준(34 µg/L)을 초과하고 있었다. 나머지 용존상 중금속은 기준 이하의 낮은 농도로 나타났다. 강우시에는 주로 수영만의 정점들에서 Ni, Cu, Zn가 장기기준을 초과하였으나, 장기기준을 초과하는 농도는 없었다.

하천수 중 입자상 중금속은 결국 하천 혹은 연안지역에 퇴적되어 환경에 지속적으로 영향을 미치게 된다. 우리나라 국립환경과학원에서 제시한 하천퇴적물 중금속 항목별 오염평가기준(국립환경과학원 예규 제 2015-687호)을 이용하여 입자상 중금속의 오염도를 평가하였다(NIER[2015]). 오염기준에 의하면 저서생물의 독성 발현여부에 I 등급은 독성이 나타날 가능성이 없음, II 등급은 독성이 나타날 가능성이 있음, III 등급은 독성이 나타날 가능성이 비교적 높음, IV 등급은 독성이 나타날 가능성이 매우 높음의 4 단계로 오염여부를 세분화하였다. 본 연구에서 비강우시 입자상 중금속의 농도는 총 51개 시료 중 Cr 10개, Ni, 7개, Cu 30개, Zn 14개, As 29개, Cd 29개, Pb 19개가 II 등급에 해당되었다(Table 2). Cr, Ni, Cu, As, Cd은 독성이 나타날 가능성이 비교적 높은 III 등급 이상은 없는 것으로 나타났다. 그러나 Zn은 15개와 2개의 정점이 각각 III 등급과 IV 등급에 해당되어 오염이 심각한 수준임을 알 수 있었다. 강우시 총 20개 시료 중 Cr 2개, Cu 9개, Zn 7개, As 8개, Cd 7개, Pb 11개가 II 등급의 오염상태에 해당되었으며, Ni은 모든 시료가 I 등급에 해당되었다. 그러나 강우시에 Cu, Zn, Cd, Pb이 각각 8개(40%), 12개(60%), 13개(65%), 4개(20%)가 저서생물에 독성이 나타날 가능성이 비교적 높은 III 등급의 오염상태로 나타났다.

농집지수(geo-accumulation index)는 개별 중금속 원소의 오염도를 평가하기 위해 다음과 같은 식에 의하여 계산된다(Muller *et al.*[1969]).

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right)$$

C_n 과 B_n 은 분석된 농도와 배경농도를 의미하며, 1.5는 지각기원에 대한 영향을 보정하기 위해 사용된다. 배경농도는 Rudnick and Gao[2003]의 지각의 금속농도를 이용하였다. I_{geo} 의 계산결과는 Table 3에 나타났다. 비강우시 평균농도는 $Zn > Cd > As > Pb > Cu > Cr > Ni > Co$ 의 순으로 지각에 비해 Zn과 Cd의 오염이 심한 특징을 보였다. 비강우시 Cr, Co, Ni는 unpolluted, Cu는 slightly polluted, As,

Pb는 moderately polluted, Zn, Cd는 moderately to heavily polluted의 오염상태를 보였다. 강우시에는 Cr, Co, Ni은 오염등급이 변하지 않았으며, As는 오히려 평균 I_{geo} 의 값이 1.5에서 0.9로 감소하였다. Cu, Zn, Cd, Pb의 평균 I_{geo} 값이 비강우시에 비해 증가하였으며, 특히 Zn과 Cd이 각각 3.7(heavily polluted)과 4.3(heavily to extremely polluted)의 심각한 오염상태로 나타났다. 강우시 부유물질의 평균 농도는 106.7 mg/L로 비강우시 9.0 mg/L에 비해 12배 증가하였으며, 입자물질 내 중금속의 농도 역시 크게 증가한 결과를 보여, 강우유출수를 통해 다량의 중금속이 하천으로 유입되는 것을 알 수 있었다.

3.4 입자-용존 분배계수 및 상관관계 분석

입자-용존 분배계수(partition coefficient; K_d)는 지화학과정과 오염물질 플럭스를 이해하기 위하여 사용되며, 개별 금속과 부유물질 사이 상대적인 결합의 세기와 정도를 나타내고 다음과 같은 식에 의하여 계산된다(Ng *et al.*[1996]; Turner[1996]; Vesely *et al.*[2001]).

$$K_d = \frac{\text{Total concentration of particulate phase (mg/kg)}}{\text{Concentration of a dissolved metal in water (mg/L)}}$$

비강우시 $\log K_d$ 는 Pb이 6.2로 가장 크며, $Pb > Cr > Zn > Cu > Co >$

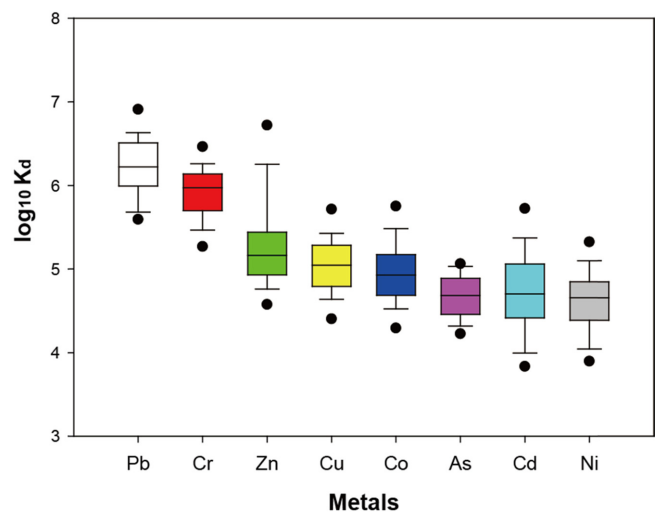


Fig. 4. Plots of partition coefficient ($\log K_d$) values in stream water of the present study.

Table 3. Average I_{geo} and contamination levels of particulate phase in stream water

	Non-rainfall periods		Rainfall event	
	I_{geo}	Contamination Level	I_{geo}	Contamination Level
Cr	-1.4	unpolluted	-1.3	unpolluted
Co	-2.2	unpolluted	-1.6	unpolluted
Ni	-1.7	unpolluted	-1.8	unpolluted
Cu	0.5	slightly polluted	1.9	moderately polluted
Zn	2.9	moderately to heavily polluted	3.7	heavily polluted
As	1.5	moderately polluted	0.9	slightly polluted
Cd	2.5	moderately to heavily polluted	4.3	heavily to extremely polluted
Pb	1.0	moderately polluted	2.0	moderately to heavily polluted

Table 4. Relationship among suspended solids (SS) and measured metals in dissolved (upper) and particulate (lower) phase of stream waters

	SS	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
SS	-								
Cr	0.26	-							
Co	0.84**	0.26	-						
Ni	0.45**	0.46**	0.50**	-					
Cu	0.29	0.75**	0.53**	0.60**	-				
Zn	-0.02	0.14	0.10	0.02	0.16	-			
As	0.34**	0.43**	0.55**	0.24	0.42**	-0.06	-		
Cd	0.00	0.02	0.12	0.02	0.10	0.95**	-0.05	-	
Pb	0.18	0.45**	0.13	0.30**	0.55	0.07	0.15	0.05	-
SS	-								
Cr	0.91**	-							
Co	0.94**	0.98**	-						
Ni	0.98**	0.96**	0.97**	-					
Cu	0.96**	0.98**	0.97**	0.98**	-				
Zn	0.88**	0.76**	0.78**	0.88**	0.86**	-			
As	0.91**	0.99**	0.99**	0.95**	0.96**	0.74**	-		
Cd	0.96**	0.92**	0.93**	0.98**	0.96**	0.91**	0.91**	-	
Pb	0.96**	0.89**	0.90**	0.97**	0.94**	0.93**	0.87**	0.99**	-

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

As>Cd>Ni의 순이었다(Fig. 4). 높은 K_d 값은 금속원소가 입자물질에 대한 친화력이 높아 입자에 흡착되어 이동하여 최종적으로는 저층환경으로 퇴적되는 것을 의미한다. 강우시 $\log K_d$ 는 비강우시와 마찬가지로 Pb이 6.1의 평균으로 가장 컸으며 Pb>Cr>Cd>Zn>Cu>Co>As>Ni의 순으로 나타났다. 비강우시 Cd의 K_d 값의 평균은 4.7이었으나 강우시 5.2로 증가한 경향을 보였으며, 강우시 부유물질의 농도가 큰 폭으로 증가하였음에도 불구하고 K_d 값은 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다. Pb, Cu 등은 입자물질에 큰 친화력을 가지고 있으며, Zn은 용존상태로 존재하는 것으로 보고된 바 있다(Choubert *et al.*[2011]; Schijf and Zoll[2011]). Table 4는 부유물질과 용존상 중금속들간의 상관관계를 나타냈다. SS와 용존상 Cr, Zn, Cu, Pb이 상관성이 없는 이유는, Cr, Zn, Cu, Pb이 다른 원소에 비해 빠르게 입자에 흡착하여 제거되거나 용존상태로 우세하게 존재하기 때문으로 설명된다. 또한 Ni, Cu, As, Co 간에는 양호한 상관관계가 있었고, Zn은 Cd과만 상관성이 있었다. 부유물질과 입자상 중금속간의 상관관계는 모두 양호한 양(+)의 상관성을 보여, 비강우시와 강우시 모두 입자상 중금속의 농도는 인위적인 활동에 의해 유입된 부유물질 유출의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. Fig. 3에서 Kruskal-Wallis test를 이용하여 각 집단간의 유의한 차이를 확인하였으며, Mann-Whitney U 및 Bonferroni Correction Method를 사용하여 각 개별집단간의 유의성을 검정하였다. 결과적으로 Co, Cu, Zn, As, Cd, Pb은 지역적으로 유의한 차이가 있었으며($p<0.05$), Cr과 Ni은 차이가 없는 것으로 나타났다($p>0.05$).

Malmquist[1978]에 의하면 시간당 10 mm 이상의 강우의 경우, 도로노면에 축적되어 있는 도로먼지의 약 80%를 감소시키며, 시간당 7 mm 이상의 강우시 상당한 양의 도로먼지를 강우유출수를 통해 제거시키는 것으로 보고된 바 있다(Ball *et al.*[1998]). 또한 교

통활동(traffic activity)은 차량, 브레이크, 타이어의 부식 혹은 마모로 발생시킨 Cu, Cd, Pb, Zn을 노면에 축적시키고 재부유 혹은 강우유출수를 통해 수환경으로 중금속을 이동시킨다(Alloway and Ayres[1997]; De Miguel *et al.*[1997]; Li *et al.*[2001]; Yeung *et al.*[2003]). 또한 Ellis and Revitt[1982]는 도로먼지 내 중금속 용출실험을 통해 Cd>Zn=Cu>Pb의 순으로 중금속이 용출된다고 제시한 바 있다. 본 연구에서 강우시 하천수 내 용존상 및 입자상 농도가 크게 증가하였으며, 특히 입자상 Cu, Zn, Cd, Pb의 오염도를 심각하게 악화시킨 것으로 나타났다. 또한 하천수 내 중금속의 공간분포 특성을 통해 석대산업단지가 존재하며, 버스 차고지가 위치한 수영만 상류 정점에서 중금속 오염이 심한 것을 알 수 있었다. 따라서 부산 특별관리해역의 육상유역의 도로노면에 축적되어 있는 중금속의 주요한 오염원은 차량 통행 및 바람 등에 의해 재부유되거나 강우시 지표면을 흐르는 강우유출수를 통해 하천으로 유입되고 있음에 기인하는 것을 알 수 있었다. 연구해역인 수영만 유역에 존재하는 하천수 내 중금속은 하천과 연안해역에 퇴적되어 수환경 및 저서생태계에 지속적으로 해로운 영향을 미칠 우려가 높아 보다 정확한 오염원 추적을 위한 추가적인 조사가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 부산 특별관리해역의 육상유역인 온천천과 수영장에서 하천수 중 용존 및 입자상 중금속의 농도분포 및 거동 등을 조사하였다. 하천수 중 중금속은 3회에 걸친 조사시기에 따른 차이를 보이지 않았다. 총 중금속 농도는 Zn과 Cu가 각각 25.99 $\mu\text{g/L}$ 와 1.177 $\mu\text{g/L}$ 의 평균으로 가장 농도가 높았으며, Co와 Cd이 각각 0.131 $\mu\text{g/L}$ 와 0.041 $\mu\text{g/L}$ 로 적게 존재하였다. 수영강 상류에서의

중금속 농도가 하류 혹은 온천천에 비해 높은 결과를 보였으며, 이는 상류지역에 존재하는 산업단지의 영향으로 판단된다. 입자-용존 분배계수는 평균적으로 $Pb > Cr > Zn > Cu > Co > As > Cd > Ni$ 의 순이었으며, 입자와 친화력이 높은 Pb이 가장 높은 값을 나타냈다. Pb과 Cr은 80% 이상이 입자의 형태로 존재하였으며, Ni, As, Cd은 용존 형태가 우세하였다. 강우시에는 입자-용존 분배계수는 크게 변화하지 않았으나, 총 중금속 중 입자상 중금속이 차지하는 비율이 급격히 증가하여 대부분의 금속이 입자형태가 우세한 것으로 나타났다. 그리고 입자상 중금속의 농도가 용존상 중금속에 비해 높은 결과를 보였다. 오염도 평가에 사용되는 농집지수 결과는 강우시 입자상 Cu, Zn, Cd, Pb이 저서생물에 독성영향을 줄 가능성이 비교적 높은 수준까지 급격히 증가한 것을 알 수 있었다. 이러한 높은 오염도는 도로, 콘크리트, 지붕 등 불투수표면에 축적되어 있는 퇴적물이 재부유 혹은 강우유출수를 통한 이동에 의해 하천으로 유출된다는 것을 보여주며, 주요한 오염원은 하천 주변의 도로와 수영강 상류의 석대 산업단지로 판단된다.

후 기

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

References

- [1] Alloway, B.J. and Ayres, K.C., 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie academic and Professional (2nd edition).
- [2] Apegyei, E., Bank, M.S. and Spengler, J.D., 2011. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. Atmos. Environ., 45, 2310-2323.
- [3] Ball, J.E., Jenks, R. and Aubourg, D., 1998. An assessment of the availability of pollutant constituents on road surfaces. Sci. Total Environ. 209(2), 243-254.
- [4] Bentum, J.K., Anang, M., Boadu, K.O., Koranteng-Addo, E.J. and Antwi, E.O., 2011. Assessment of heavy metals pollution of sediments from Fosu Lagoon in Ghana. Bull. Chem. Soc. Ethiop., 25(2), 191-196.
- [5] Bradac, P., Wagner, B., Kistler, D., Traber, J., Behra, R. and Sigg, L., 2010. Cadmium speciation and accumulation in periphyton in a small stream with dynamic concentration variations. Environ. Pollut., 158, 641-648.
- [6] Brezonik, L.P., 2002. Analysis and predictive models of storm water runoff volumes, loads, and pollution concentration from watersheds in the Twins Cities metropolitan area, Minnesota, USA. Water Research, 36, 1742-1757.
- [7] Brooks, B.W., Riley, T.M. and Taylo, R.D., 2006. Water quality of effluent-dominated ecosystems: ecotoxicological, hydrological, and management considerations. Hydrobiologia, 556, 365-379.
- [8] Buffleben, M. S., Zayeed, K., Kimbrough, D., Stenstrom, M.K. and Suffet, I.H., 2002. Evaluation of urban non-point source runoff of hazardous metals entering Santa Monica Bay, California. Water Sci. Technol., 45, 263-268.
- [9] Carpenter, K.E., 1925. On the biological factors involved in the destruction of river fisheries by pollution due to lead-mining. Ann. Appl. Biol., 12(1), 1-13.
- [10] Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N. and Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution on surface waters with phosphorus and nitrogen. Ecol. Appl., 8, 559-568.
- [11] Chakraborty, P., Yao, K.M., Chennuri, K. and Babu, P.V.R., 2014. Interactions of mercury with different molecular weight fractions of humic substances in aquatic systems. Environ. Earth Sci., 72(3), 931-939.
- [12] Choubert, J.M., Pomies, M., Coquery, M. and Ruel, S.M., 2011. Influent concentrations and removal performances of metals through municipal wastewater treatment processes. Water Sci. Technol., 63(9), 1967-1973.
- [13] Ciffroy, P., Durrieu, G. and Garnier, J.M., 2009. Probabilistic distribution coefficients (K_d s) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, CO., Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th-implication for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. J. Environ. Radioact., 100, 785-794.
- [14] De Carlo, E.H. and Anthony, S.S., 2002. Spatial and temporal variability of trace element concentrations in an urban subtropical watershed, Honolulu, Hawaii. Appl. Geochem., 17, 475-492.
- [15] De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacon, E., Berg, T., Larssen, S., Rgyset, O. and Vadset, M., 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead. Atmos. Environ., 31, 2733-2740.
- [16] Ellis, J.B. and Revitt, D.M., 1982. Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size studies. Water, Air Soil Pollut., 17(1), 87-100.
- [17] Frohne, T., Rinklebe, J. and Diaz-Bone, R.A., 2014. Contamination of floodplain soils along the Wupper river, Germany with As, Co, Cu, Ni, Sb, and Zn and the impact of pre-definite redox variations on the mobility of these elements. Soil Sediment Contam., 23(7), 779-799.
- [18] Gueguen, C., Clarisse, O., Perroud, A. and McDonald, A., 2011. Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada). J. Environ. Monit., 13(10), 2865-2872.
- [19] Honeyman, B.D. and Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic system. Environ. Sci. Technol., 22, 862-871.
- [20] Hong, S., Kwon, H.-O., Choi, S.-D., Lee, J.-S. and Khim, J.-S., 2016. Arsenic speciation in water, suspended particles, and coastal organisms from the Taehwa River Estuary of South Korea. Mar. Pollut. Bull., 108, 155-162.

- [21] Iwasaki, Y., Kagaya, T., Miyamoto, K.I. and Matsuda, H., 2009. Effects of heavy metals on riverine benthic macroinvertebrate assemblages with reference to potential food availability for drift-feeding fishes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28(2), 354-363.
- [22] Jeong, H., Ra, K., Kim, K.T., Kim, E.S., Lee, S.Y., Choi, J.Y. and Kim, K.R., 2016. Evaluation of the distributions and status of heavy metal pollution in stream sediments of the Sooyoung River Basin in Busan, in proc. of KOSMEE Spring meeting, Busan, Korea, 205-211.
- [23] Jeong, H., Kim, K.T., Kim, E.S., Lee, S.Y. and Ra, K., 2017. Regional variation and discharge characteristics of stream water quality and heavy metals around Shihwa Lake Basin. *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 20(2), 1-8.
- [24] Jeong, H., Lee, J., Kim, K.T., Kim, E.S. and Ra, K., 2019. Identification on metal pollution sources in road dust of industrial complex using magnetic property around Shihwa Lake Basin. *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 22(1), 18-33.
- [25] 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.*, 407(11), 3482-3493.
- [26] 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. Korean Soc. Environ. Eng.*, 23(11), 2019-2027.
- [27] Kuusisto-Hjort, P. and Hjort, J., 2013. Land use impacts on trace metal concentrations of suburban stream sediments in the Helsinki region, Finland. *Sci. Total Environ.*, 456-457, 222-230.
- [28] Legret, M. and Pagotto, C., 1999. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highways. *Sci. Total Environ.*, 235, 143-150.
- [29] Li, X., Poon, C. and Liu, P.S., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.*, 16, 79-90.
- [30] Lindholm, O., 2004. Pollutants in stormwater runoff from impervious surfaces — literature study). NIVA Report 4775, 42.
- [31] Lu, D. and Weng, Q., 2006. Use of impervious surface in urban land-use classification. *Remote Sens. Environ.*, 102, 146-160.
- [32] Malmquist, P.A., 1978. Atmospheric fallout and street cleaning: effects on urban storm water and snow. *Prog. Water Technol.*, 10(5), 495-505.
- [33] Mays, L.W., 2001. Introduction to storm drainage (Chapter 1). In: Mays LW, editor. *Stormwater collection systems design handbook*. New York: McGraw-Hill, 1.1-1.53
- [34] Memon, S., Paule, M.C., Park, S.J., Lee, B.Y., Kang, S., Umer, R. and Lee, C.H., 2013. Monitoring of land use change impact on stormwater runoff and pollutant loading estimation in Yongin watershed Korea. *Desalin. Water Treat.*, 51, 4088-4096.
- [35] Ministry of Oceans and Fisheries, 2013. Marine water and sediment quality standard in Korea.
- [36] Muller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.*, 2(3), 108-118.
- [37] Munksgaard, N.C. and Parry, D.L., 2001. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater. *Mar. Chem.*, 75, 165-184.
- [38] National Institute of Environmental Research, 2014. A research on control targets and strategies for impervious surface management. NIER-SP2014-321, 260.
- [39] National Institute of Environmental Research, 2015. Criteria of assessment pollution for freshwater sediment. No. 2015-687.
- [40] Ng, B., Turner, A., Tyler, A.O., Falconer, R.A. and Millward, G.E., 1996. Modelling contaminants geochemistry in estuaries. *Water Res.* 30, 63-74.
- [41] Novotny, V., 1999. Integrating diffuse/nonpoint pollution control and water body restoration into watershed management. *J. Am. Water Resour. As.*, 35(4), 717-727.
- [42] Phil-Eze, P.O., 2010. Variability of soil properties related to vegetation cover in a tropical rainforest landscape. *J. Geogr. Reg. Plann.*, 3, 177-184.
- [43] 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. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 17(4), 1-14.
- [44] Rudnick, R.I. and Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L., editor. *The crust*, Elsevier, 1-64.
- [45] Sansalone, J.J., Hird, J.P., Cartledge, F.K. and Tittlebaum, M.E., 2005. Event-based stormwater quality and quantity loadings from elevated urban infrastructure affected by transportation. *Water Environ. Res.*, 77, 348-365.
- [46] Sanudo-Wilhelmy, S.A. and Gil, G.A., 1999. Impact of the clean water Act on the levels of toxic metals in urban estuaries: the Hudson river Estuary revisited. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3477-3481.
- [47] Schijf, J. and Zoll, A.M., 2011. When dissolved is not truly dissolved the importance of colloids in studies of metal sorption on organic matter. *J. Colloid Interface Sci.*, 361, 137-147.
- [48] Sorme, L. and Lagerkvist, R., 2002. Source of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci. Total Environ.*, 298, 131-145.
- [49] Stone, M. and Marsalek, J., 1996. Trace metal composition and speciation in street sediments. *Water Air Soil Pollut.*, 87, 149-169.
- [50] Turner, A., 1996. Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Mar. Chem.*, 54, 27-39.
- [51] van Leeuwen, H.P., Town, R.M., Buffle, J., Cleven, R.F., Davison, W., Puy, J., van Riemsdijk, W.H. and Sigg, L., 2005. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8545-8556.
- [52] Vesely, J., Majer, V. and Kucera, J., 2001. Solid-water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Appl. Geochem.*, 16, 437-450.
- [53] Yeung, Z.L.L., Kwok, R.C.W. and Yu, K.N., 2003. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Appl. Radiat. Isotopes*, 58, 339-346.
- [54] Yu, S., Yu, G.B., Liu, Y., Li, G.L., Feng, S., Wu, S.C. and Hong, M.H., 2012. Urbanization impairs surface water quality: eutrophication

- cation and metal stress in the Grand Canal of China. *River Res. Appl.*, 28(8), 1135-1148.
- [55] Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. and Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, 33, 489-515.
- [56] Xanthopoulos, C and Hahn, H.H., 1990. Pollutants attached to particles from drainage areas. *Sci. Total Environ.*, 93, 441-448.
- [57] Xu, L., Wang, T.Y., Ni, K., Liu, S.J., Wang, P., Xie, S.W., Meng, J., Zheng, X. and Lu, Y., 2013. Metals contamination along the watershed and estuarine areas of southern Bohai Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* 74(1), 453-463.
- [58] Zhang, J., Huang, W.W. and Huang, J.H., 1994. Trace metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China—examination of data from in situ measurements and laboratory approach. *Chem. Geol.*, 114, 83-94.
- [59] Zhao, H.T., Li, X.Y., Wang, X.M. and Tian, D., 2010. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China. *J. Hazard. Mater.*, 183, 203-210.

Received 20 May 2019

Revised 16 August 2019

Accepted 16 September 2019