

## 시화호 유역 하천수 일반수질 및 중금속의 변화 및 유출 특성 연구

정혜령<sup>1,2</sup> · 김경태<sup>1,2</sup> · 김은수<sup>1</sup> · 이승용<sup>1</sup> · 나공태<sup>1,2,†</sup><sup>1</sup>한국해양과학기술원 환경기반연구센터<sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 해양융합학과

## Regional Variation and Discharge Characteristics of Stream Water Quality and Heavy Metals Around the Shihwa Lake Basin

Hyeryeong Jeong<sup>1,2</sup>, Kyung-Tae Kim<sup>1,2</sup>, Eun-Soo Kim<sup>1</sup>, Seung-Yong Lee<sup>1</sup>, and Kongtae Ra<sup>1,2,†</sup><sup>1</sup>Marine Chemistry & Geochemistry Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), Ansan 15627, Korea<sup>2</sup>Department of Integrated Ocean Sciences, Korea University of Science and Technology (UST), Ansan 15627, Korea

## 요 약

본 연구에서는 시화호 유역 하천수의 일반수질 및 중금속의 변화 및 유출특성을 파악하기 위하여 시화호로 유입되는 하천수 중 일반수질 및 중금속의 분포 특성, 토지이용형태에 따른 농도비교 및 하천을 통한 유출부하량 조사를 실시하였다. 시화호 유역 하천을 토지이용형태에 따라 산업지역, 도심 및 농업지역으로 구분하여 일반수질 농도 비교를 실시하였을 때, 하천수 중 DO, SS, POC, NO<sub>3</sub>와 Chl-a는 농업지역이 산업 및 도심지역에 비해 높은 농도를 보였으며 COD, DIN, PO<sub>4</sub>, TN, TP, DOC와 TOC는 산업지역이 상대적으로 높은 농도를 보였다. 하천수 내 수질 및 중금속 분석항목에 따라 약간의 차이가 존재하지만, 3월~5월 조사시기에 상대적으로 농도가 높고 7월~8월에는 강우에 의한 영향으로 농도가 감소하는 결과를 보였다. 하천유량과 농도를 이용하여 계산된 일반수질의 유출부하량은 SS 1,172 kg/d, TN 151 kg/d, TP 11.1 kg/d, TOC 389 kg/d이었고, 농업지역인 장전보가 전체 유출부하량에서 47.5%(TP)~75.1%(SS)를 차지하고 있었다. 하천수 내 Cu, Zn, Cd은 산업단지 하천을 통한 유출부하량이 전체의 92%를 초과하고 있는 것을 알 수 있었으며, Zn>Cu>Ni>Pb>Co>Cd의 순으로 나타났다.

**Abstract** – In order to investigate the characteristics of water quality and heavy metals in Shihwa Lake, concentration comparisons according to land use types and mass discharge through streams were carried out. Based on classification for streams according to land use types, the concentration of DO, SS, POC, NO<sub>3</sub> and Chl-a showed higher concentrations in agricultural areas than in industrial and urban areas. However, COD, DIN, DIP, TN, TP, DOC, TOC and heavy metal concentrations showed relatively high values in industrial areas. The concentrations of water qualities and heavy metals were relatively high in March to May and the concentration decreased in summer seasons (July-August). The averages of stream discharges of water qualities were 1,172 kg/d for SS, 151 kg/d for TN, 11.1 kg/d for TP and 389 kg/d for TOC, respectively. The agricultural area, Jangjunbo(S8), accounted for 47.5%(TP)~75.1%(SS) in the total stream discharges. Cu, Zn and Cd in stream waters were found to be more than 92% of the total discharges in industrial area, showing descending order of Zn>Cu>Ni>Pb>Co>Cd.

**Keywords:** Shihwa Lake(시화호), Stream water(하천수), Water quality(수질), Heavy metal(중금속), stream discharge(하천유출량)

## 1. 서 론

강이나 하천은 주요한 오염원인 산업·도시폐수, 비료유출, 농경지와 도로 등에서 발생하는 강우유출수 등을 주변해역으로 운반하

는 중요한 역할을 한다(Ward and Elliot[1995]). 담수수질은 자연적 요인과 인위적 요인의 영향에 의하여 시·공간적인 변화가 크게 나타난다. 또한 취수, 도시화, 저류, 배출, 유역의 토지이용형태 등 인간활동에 주요한 원인이며 강이나 하천과 연결된 주변해역 수질에도 영향을 주고 있다(Meybeck *et al.*[1989]; Mouri *et al.*[2011]).

†Corresponding author: ktra@kiost.ac.kr

강이나 하천수를 통하여 유출되는 영양염은 강의 수문·수리·생태적인 특징에 조절되나, 연간 총유출량의 질소는 최대 80%, 인은 최대 70%를 차지하기도 하는 것으로 보고되고 있다(Haag and Kaupenjohann [2001]; Grizzetti *et al.*[2005]; Dierk and Michael[2008]). 강이나 하천 등 담수를 통한 과도한 영양염(질소, 인)의 공급은 수질 및 담수생태계 악화시키며(Bowes *et al.*[2010]; Houser and Richardson [2010]), 하류지역의 호소, 하구역 및 연안의 부영영화 및 빈산소환경 등의 원인이 되기 때문에 전세계적으로 관심이 증대되고 있다(Pieterse *et al.*[2003]; Diaz and Rosenberg[2008]; Edwards and Withers[2008]; Gao and Zhang[2010]; Howeden *et al.*[2011]; Trevisan *et al.*[2012]). 담수를 통한 영양염과 같은 유기물 공급을 줄이기 위해서는 일최대배출부하량(TMDLs, total maximum daily loads)과 같은 선진 유역관리 체계 및 전략이 필요하다(Freeman *et al.*[2008]; Bowes *et al.*[2009]; Chen *et al.*[2012]). 미국, 일본 등은 오염총량관리제를 시행하고 있으며, 미국은 수체가 감당할 수 있는 모든 오염물질의 총량인 TMDLs를 설정하여 수질개선 노력을 하고 있다.

과거 인위적인 방조제 건설에 의한 수질오염의 대명사로 불리며 특별관리해역으로 지정된 시화호는 시화호 종합관리대책 등의 수질개선과 환경보전노력 및 2012년 조력발전소 가동에 따른 해수유통량 증가에 의하여 수질이 다소 개선되고 있는 것으로 보고되고 있다(Ra *et al.*[2013]). 시화호 주변유역에서는 MTV(multi techno valley), 송산그린시티, 대송단지 등 다양한 개발사업이 진행 혹은 예정되어 있으며, 이러한 개발압력은 토지이용형태의 변화에 따른 불투수층 증가 등으로 인하여 비점오염원 유입량을 증가 시킬 것이다. 조력발전소의 장기적인 운영에도 불구하고, 여전히 여름철과 산업단지 인근 지역에서의 수질등급은 나쁨 혹은 매우 나쁨에 해당되고 중금속의 오염도가 여전히 큰 것으로 나타났으며, 시화호 유역 하천의 담수를 통해 유입되는 영양염 및 중금속이 주요한 원

인으로 나타났다(MOF[2015]). 이전 연구에서는 산업단지 유역 내 하천퇴적물은 중금속이 심각하게 오염되어 있는 것으로 보고된 바 있다(Jeong *et al.*[2016]). 현재 시화호 연안오염총량관리제의 도입·시행으로 시화호 수질개선 및 생태계를 복원을 하기 위해서는 체계적인 육상오염원 관리가 가장 중요하다. 시화호의 목표수질설정과 수질예측을 위해서는 실제 분석에 근거한 모델의 입력 및 검증 등의 다양한 기초자료가 확보되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 시화호 유역에 존재하는 하천수 중 일반수질항목과 중금속의 시·공간적인 분포 및 유출특성에 대하여 조사하였으며, 하천을 통해 유입되는 유출부하량에 대한 고찰을 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시료 채취 및 분석방법

시화호로 유입되는 제1간선수로(S1), 제2간선수로(S2), 제3간선수로(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 하천수를 채취하였다(Fig. 1). 하천수는 용존산소(DO), 수소이온농도(pH), 부유물질(SS), 화학적산소요구량(COD), 용존영양염(nitrate, nitrite, ammonia, phosphate, silicate), 총질소(TN), 총인(TP), 용존유기탄소(DOC), 입자성유기탄소(POC) 클로로필-a(Chl-a), 용존 및 입자성 중금속(Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)의 항목에 대하여 분석을 실시하였다.

용존영양염류는 GF/F 막여과지로 여과한 시료를 영양염 자동분석기(BRAN+LUEBBE, Quattro, Germany)로 측정하였으며, 총질소 및 총인은 여과되지 않는 시료를 과황산칼륨 용액으로 산화시킨 다음 영양염자동분석기로 분석하였다. 화학적산소요구량은 해양환경공

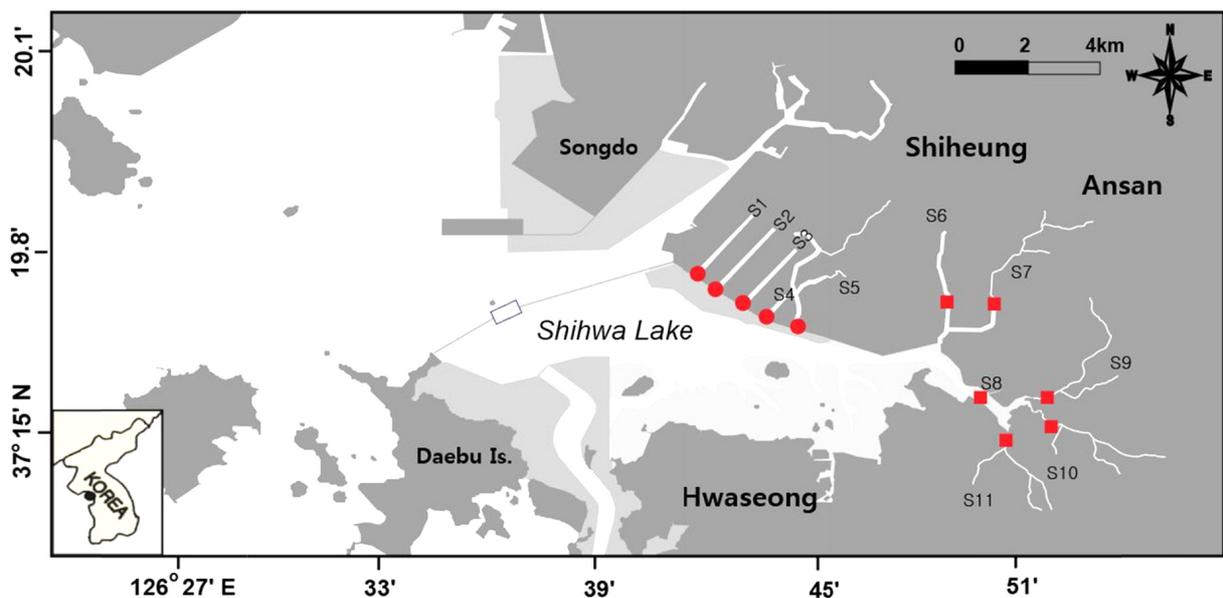


Fig. 1. Location of sampling sites in the stream waters around Shihwa Lake. The circle and square symbols represent industrial and rural/urban regions, respectively.

정시험방법(MOF[2013])에 따라 분석하였으며, 클로로필-a는 90% 아세톤으로 추출한 뒤 자외 및 가시선 분광분석기(UV-VIS Spectrometer, Milton Roy Spectronic-3000)로 측정하였다. 입자성유기탄소 및 질소는 500°C에서 5시간 회화시켜 무게를 측정한 GF/F로 시료를 여과한 후 여과지를 1N 염산으로 무기탄소를 제거하였고 Tin capsule에 넣은 뒤 원소분석기(Flash 2000 series, Thermo Scientific)로 측정하였다. 용존유기탄소는 GF/F로 여과된 시료를 HTCO(high-temperature catalytic oxidation)/NDIR(non-dispersive infrared gas analysis)의 방법으로 유기탄소분석기(TOC-VCPH, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다(Sugimura and Suzuki[1988]).

중금속 분석을 위한 시료는 실험실로 옮겨서 미리 산으로 세척되어 무게가 측정된 0.4 mm 폴리카보네이트 막여과지(PC filter, Whatman 47 mm)로 여과하여 용존 중금속과 입자성 중금속을 분리하였다. 용존성 중금속은 고순도(ultrapur grade, Merck, Germany) 질산(HNO<sub>3</sub>)을 가해 pH 2 이하로 보존하였으며, 청정벤치(class 100)내에서 시료를 APDC-DDTC-Freon(HCHC 141b) 용매추출법으로 추출한 뒤(Statham[1985]), 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, X7, Thermo Scientific)로 측정하였다. 입자성 중금속 분석은 여과지를 건조하여 부유물질의 양을 측정하였으며, 산분해용기에 넣고 고순도의 불산(HF)과 질산(HNO<sub>3</sub>)으로 완전분해, 증발 건조 및 재용해과정을 거쳐 ICP-MS로 측정하였다.

## 2.2 하천수 유출 오염부하량

반월천, 동화천과 삼화천이 합류되어 시화호 흐르는 장전보에서의 유속은 프라이스타입 유속계를 이용하여 조사시기별로 측정하여 평균유량을 사용하였으며, 나머지 하천의 유량은 Choi *et al.*[2011]이 측정한 하천의 평균 유량을 이용하였다. 화정천과 안산천은 하류에서 합류되어 시화호로 유출되기 때문에 이들 지역의 평균농도를 유출 부하량 산정에 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 하천수 중 일반수질의 분포 특성

시화호 유역 하천에 따른 일반수질의 공간분포 특성은 Fig. 2에 나타났다. 조사지역에 따른 평균 pH는 장전보, 동화천 등 농업지역의 하천이 8.3으로 높았으며 산업단지인 1간선수로에서는 pH 평균이 6.9로 낮은 값을 보였다. 용존산소(DO)의 평균농도는 8.2 mg/L였으며, 농업지역에 위치한 하천(장전보, 반월천, 동화천, 삼화천)은 11 mg/L를 초과하는 높은 DO 농도를 나타냈고, 4간선수로로는 3.5 mg/L의 값을 보여 조사지역에 따라 3.5배의 농도차이를 보였다. 하천수 내 부유물질(SS)의 평균농도 및 농도범위는 각각 19.7 mg/L와 9.7-42.3 mg/L로 장전보가 최대농도를, 화정천이 최소농도를 나타냈다. 화학적산소요구량(COD)은 1간선수로가 22.1 mg/L로 가장 높은 농도를 보였으며, 화정천이 5.7 mg/L의 최소농도로 하천에 따라 11.6배의 큰 농도차이가 존재하는 것을 알 수 있었다.

용존영양염 중 아질산질소(NO<sub>2</sub>)의 평균농도는 0.14 mg/L였으며,

최소농도와 최대농도는 각각 화정천(0.06 mg/L)과 2간선수로(0.27 mg/L)였다. 질산질소(NO<sub>3</sub>)의 평균농도는 1.47 mg/L로 아질산질소에 비해 약 10배 높은 농도를 보였고, 4간선수로에서의 평균농도가 2.58 mg/L로 가장 높았고, 신길천에서 가장 낮은 농도를 나타내고 있었다. 암모니아질소(NH<sub>4</sub>)의 평균농도는 1.89 mg/L로 아질산질소와 질산질소에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이고 있었으며, 아질산농도가 가장 낮았던 신길천에서 6.25 mg/L의 최대농도를 보였고, 정점에 따라 23.7배의 큰 농도차이가 있는 것으로 나타났다. 아질산질소, 질산질소 및 암모니아질소의 합인 용존무기질소(DIN)는 신길천에서 6.98 mg/L의 최대농도를 보였으며, 도심지역인 안산천이 1.41 mg/L의 가장 낮은 평균농도를 나타내고 있었다. 산업지역의 하천(1-4간선수로, 신길천)에서 용존무기질소 중 아질산질소, 질산질소 및 암모니아질소가 차지하는 상대적인 비율은 암모니아질소가 45.8~89.4%로 가장 높았으며 질산질소>아질산질소의 순이었다. 그러나 도심 및 농업지역(화정천, 안산천, 장전보, 반월천, 동화천, 삼화천)의 경우, 용존무기질소 중 질산질소가 차지하는 비율이 57.4~78.6%로 가장 높았고 암모니아질소>아질산질소의 순으로 나타났다. 산업지역 하천에서는 산업단지 폐수로 인한 암모니아질소가 농업지역은 비료사용으로 인한 질산질소의 유출이 있는 것으로 판단된다. 규산규소(SiO<sub>2</sub>)는 용존무기질소와 마찬가지로 신길천에서 가장 높은 평균농도(3.26 mg/L)를 보였으며, 최소농도를 보인 장전보에서의 1.63 mg/L에 비해 약 2.4배 높은 것으로 나타났다. 인산인(PO<sub>4</sub>; DIP)은 용존무기질소 및 규산규소와 같이 신길천이 0.21 mg/L로 농도가 높았으며, 화정천이 0.02 mg/L로 가장 낮은 평균농도를 나타내고 있었다.

시화호 유역 하천수 중 총질소의 평균농도는 4.15 mg/L였으며 신길천에서 최대농도(7.91 mg/L)를, 화정천에서 최소농도(1.76 mg/L)를 나타내 지역에 따라 4.5배의 농도차이가 있는 것으로 나타났다. 총질소 중 용존무기질소가 차지하는 비율은 66.1~89.8%였고, 농업지역이 도심 및 산업지역에 비해 용존무기질소가 차지하는 비율이 높은 결과를 나타냈다. 총인의 평균농도는 0.30 mg/L로 총질소와 마찬가지로 신길천과 화정천에서 각각 최대농도(0.73 mg/L)와 최소농도(0.13 mg/L)를 보이고 있었다. 총인 중 인산인(DIP)이 차지하는 비율은 17.2~30.0%로 총질소와는 다르게 용존형태보다는 입자형태의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

총유기탄소(TOC)는 COD와 마찬가지로 1간선수로에서 최대농도를(19.2 mg/L), 화정천에서 최소농도(5.4 mg/L)의 결과를 보였다. 용존유기탄소(DOC)는 1간선수로에서 농도가 가장 높았으나, 입자성유기탄소(POC)는 4간선수로와 장전보에서 높은 농도를 나타내고 있었다. TOC 중 DOC와 POC가 차지하는 상대적인 비율은 평균적으로 각각 67.5%와 32.5%로 DOC가 POC에 비해 약 2배 높은 것을 알 수 있었다. 클로로필-a(Chl-a)는 농업지역인 장전보에서 109.5 µg/L로 농도가 높았으며, 산업지역인 1간선수로가 낮은 Chl-a 농도(4.5 µg/L)를 보이고 있어 지역에 따라 24배의 큰 농도차이가 존재하고 있었다.

하천수 중 일반수질항목간의 상관관계는 Table 1에 나타났다.

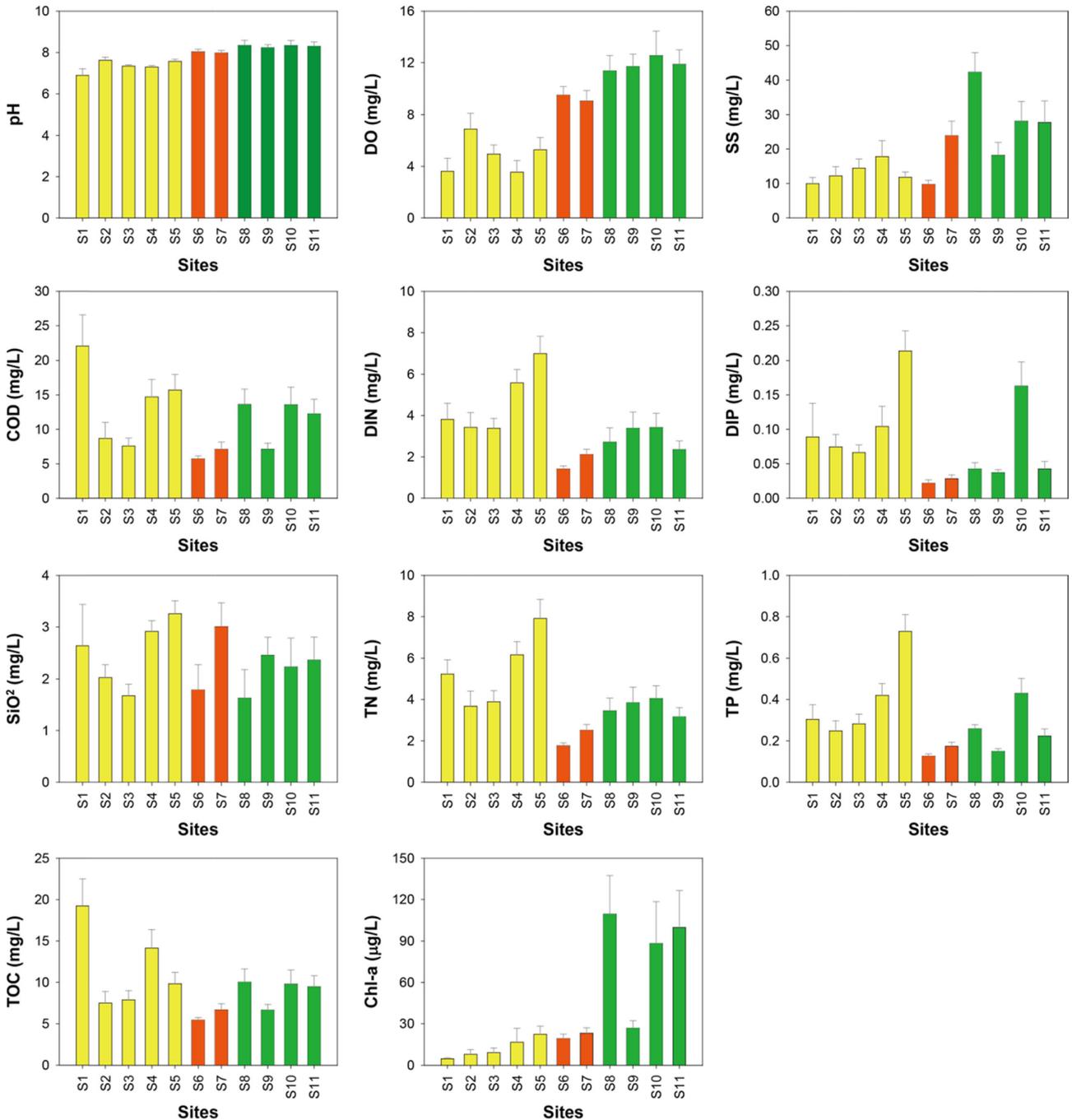


Fig. 2. Comparison of mean concentrations for water quality parameters in stream water around the Shihwa Lake basin. Error bar means the standard error of mean value.

DO와 pH는 SS 및 Chl-a와는 양(+)의 상관성을 나타냈으나, 용존 영양염 항목과는 음(-)의 상관성을 보이고 있었다. COD는 규산규소를 제외한 분석항목과 양호한 양(+)의 상관성을 나타냈으며, 용존영양염류(용존무기질소, 인산인, 규산규소)간에는 양(+)의 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있었다.

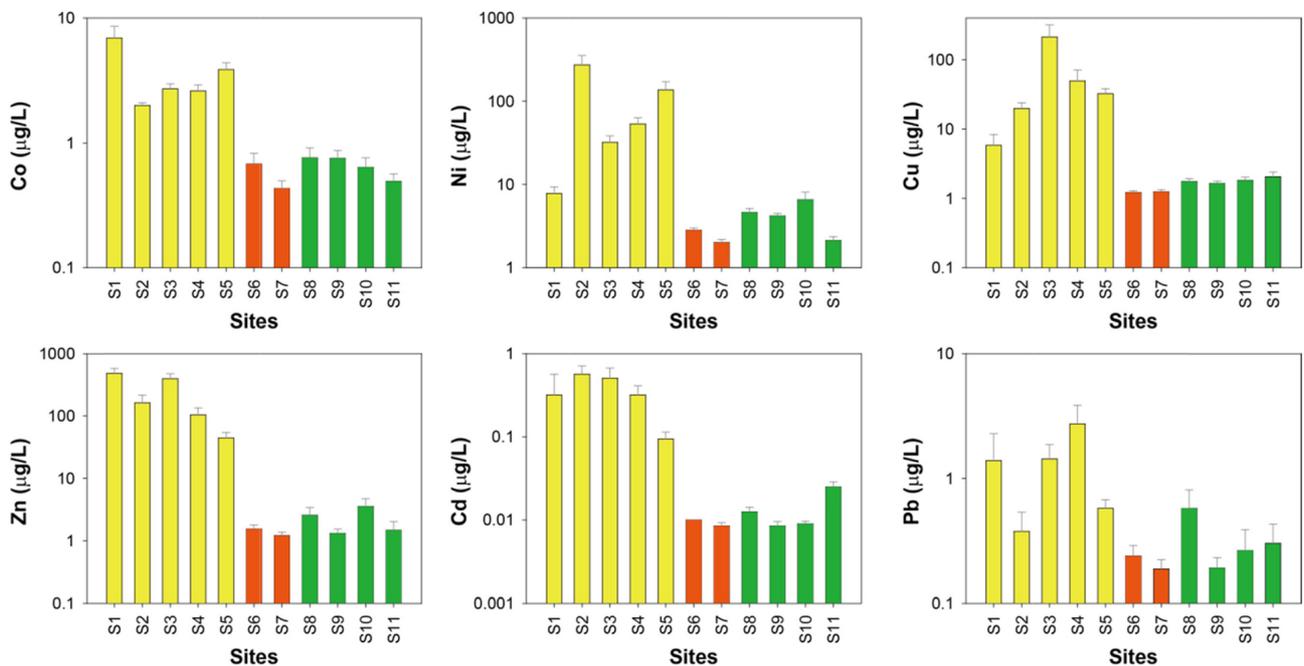
### 3.2 하천수 중 중금속의 분포 특성

시화호 유역 하천에 따른 용존성 미량금속과 입자성 미량금속의

공간분포 특성은 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다. 용존성 Co와 Zn은 1간선수로(S1), Ni과 Cd은 2간선수로, Cu와 Pb은 각각 3간선수로과 4간선수로에서 최대농도를 나타내고 있었다. 금속 원소에 따라 약간의 차이는 있으나 화정천과 안산천에서 가장 낮은 용존성 중금속 농도를 나타냈으며, 조사지역에 따라 14.5(Pb)-396(Zn)배의 큰 농도차이를 보였다. 용존성 중금속의 평균농도는 Zn이 109.0 µg/L로 가장 높았으며 Ni>Cu>Co>Pb>Cd의 순으로 나타났다. 입자성 중금속의 경우, Co는 신길천, Ni은 2간선수로, Cu는 3간선수로, Zn은 1

**Table 1.** Pearson's correlation (r) among water quality parameters in stream water around the Shihwa Lake basin. Bold indicates that correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

	DO	pH	SS	COD	DIN	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>4</sub>	TN	TP	TOC	Chl-a
DO	-										
pH	<b>0.77</b>	-									
SS	<b>0.39</b>	<b>0.34</b>	-								
COD	-0.04	-0.12	0.16	-							
DIN	<b>-0.29</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.27</b>	<b>0.37</b>	-						
SiO <sub>2</sub>	<b>-0.28</b>	<b>-0.48</b>	<b>-0.29</b>	-0.13	<b>0.35</b>	-					
PO <sub>4</sub>	-0.10	<b>-0.29</b>	-0.16	<b>0.33</b>	<b>0.60</b>	<b>0.34</b>	-				
TN	<b>-0.30</b>	<b>-0.33</b>	-0.23	<b>0.46</b>	<b>0.98</b>	<b>0.30</b>	<b>0.58</b>	-			
TP	-0.10	-0.15	0.02	<b>0.56</b>	<b>0.68</b>	0.05	<b>0.78</b>	<b>0.70</b>	-		
TOC	-0.15	<b>-0.25</b>	0.10	<b>0.87</b>	<b>0.32</b>	-0.02	0.24	<b>0.42</b>	<b>0.43</b>	-	
Chl-a	<b>0.56</b>	<b>0.51</b>	<b>0.69</b>	<b>0.32</b>	-0.21	<b>-0.36</b>	-0.04	-0.15	0.14	0.17	-

**Fig. 3.** Comparison of mean concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) for dissolved heavy metals in stream water around the Shihwa Lake basin. Error bar means the standard error of mean value.

간선수로, Cd와 Pb는 4간선수로에서 최대농도를 보이고 있어, 하천에 따라 오염된 금속이 다른 특성을 보였다. 하천에 따른 입자성 중금속의 평균농도는 Co가 2.2배의 농도차이로 조사지역에 따른 농도변화가 적었으며, Cu가 435배로 농도변화폭이 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 입자성 중금속의 평균농도는 용존성 중금속과 마찬가지로 Zn이  $79.1 \mu\text{g/L}$ 로 가장 높았고  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$  순의 결과를 보였다. 하천수 중 총 중금속의 평균농도의 경우, Co와 Zn은 1간선수로, Ni와 Cd는 2간선수로, Cu는 3간선수로, Pb는 4간선수로에서 가장 높은 농도를 보이고 있었으며, 금속 원소에 따라 차이는 있으나, 농업지역의 하천에서 최소농도를 나타내고 있었다.

하천수 총 중금속 중 용존성 중금속이 차지하는 비율은 평균적으로 Co 74.7%, Ni 83.8%, Cu 46.4%, Zn 40.0%, Cd 52.1%, Pb 16.5%로

Co, Ni와 Cd는 용존형태가 입자형태보다 많은 비율로 존재하며, Cu, Zn과 Pb는 입자형태가 우세한 것으로 나타났다. 산업지역 하천의 경우, Co, Ni는 각각 88.8%와 92.0%를 용존형태가 차지하고 있는 것으로 나타났으며, Zn과 Cd는 각각 60.6%와 57.9%로 나타났다. 그러나 Cu와 Pb는 입자형태가 차지하는 비율이 각각 65.7%와 85.5%의 결과를 보였다. 도심 및 농업지역 하천에서는 Co, Ni과 Cu는 용존형태가, Zn, Cd과 Pb는 입자형태가 상대적으로 더 높은 특징을 나타냈다. 시화호 유역 하천수 중 용존성 중금속의 농도는 Zn을 제외하고는 반월산업단지 도구 내 강우유출수의 농도보다 높은 결과를 나타내고 있어 산업폐수 등의 영향을 크게 받고 있는 것을 알 수 있었다(Table 2). 하천수 중 입자성 중금속은 모든 중금속 원소가 반월스마트 허브 도구 강우유출수 내 입자성 중금속에 비해

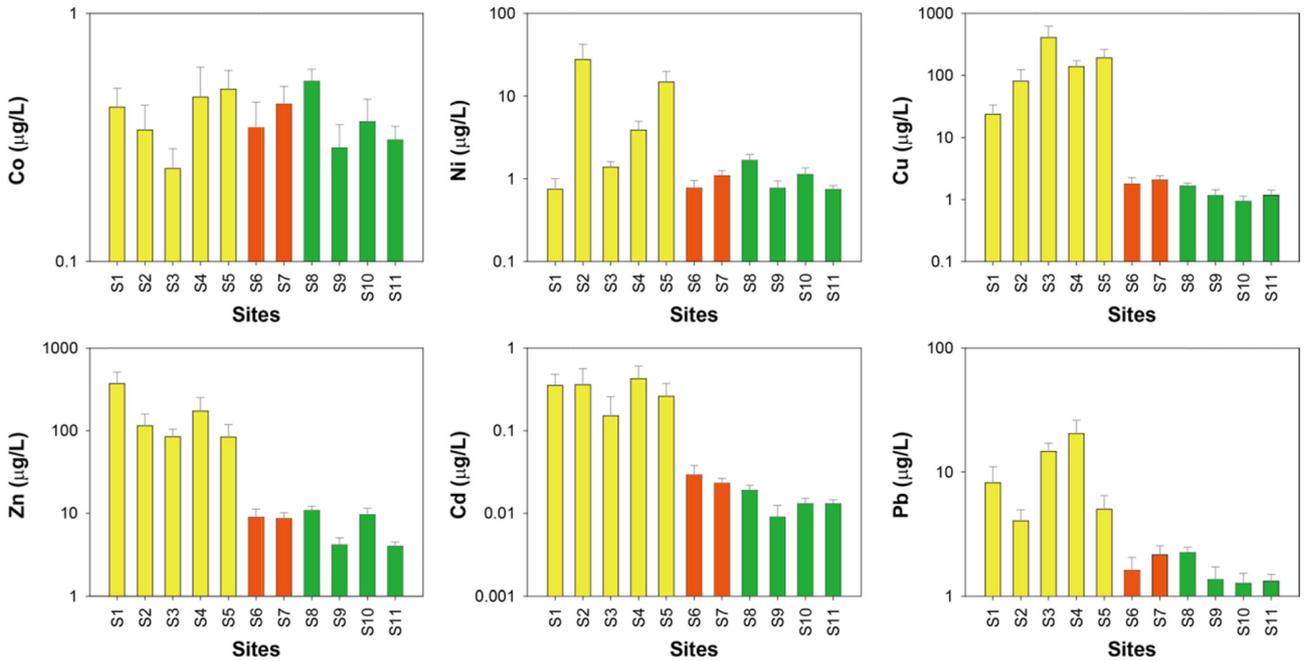


Fig. 4. Comparison of mean concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) for particulate heavy metals in stream water around the Shihwa Lake basin. Error bar means the standard error of mean value.

Table 2. Comparison of mean heavy metal concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) among land-use types in the stream water around the Shihwa Lake basin

Region	Dissolved phase						Particulate phase					
	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Industrial (S1-S5)	3.6	100.7	64.2	237.5	0.36	1.3	0.4	9.7	168.5	164.8	0.31	10.5
Urban (S6-S7)	0.6	2.4	1.2	1.4	0.01	0.2	0.4	0.9	1.9	8.8	0.03	1.9
Rural (S8-S11)	0.7	4.4	1.8	2.2	0.01	0.3	0.4	1.1	1.2	7.1	0.01	1.5
Stormwater runoff <sup>1)</sup>	2.1	61.8	34.0	458	0.23	0.7	6.8	79.3	1,131	1,443	1.26	147

<sup>1)</sup>Ra et al.[2014]

농도가 낮은 것을 알 수 있었다(Ra et al.[2014]).

### 3.3 토지이용형태에 따른 농도비교 및 하천을 통한 유출 오염부하량 파악

본 연구에서 수행된 10회의 조사시기에 따른 일반수질 및 중금속의 농도 비교 결과, 넓은 유역에 다양한 토지이용형태를 보이는 하천이 산재되어 있기 때문에 농도의 변화폭이 매우 큰 특징을 보였다. 수질 및 중금속 분석 원소에 따라 약간의 차이는 있으나 3월~5월 조사시기에서 상대적으로 농도가 높았으며 하계인 7월~8월에는 강우를 통한 희석효과의 영향으로 농도가 감소하고 있었다. 시화호 유역 하천을 주변의 토지이용형태에 따라 산업지역(1-4간선수로, 신길천), 도심지역(화정천, 안산천) 및 농업지역(장전보, 반

월천, 동화천, 삼화천)으로 구분하여 일반수질 농도를 비교를 실시한 결과는 Table 3에 나타났다. 하천수 중 DO, SS, POC, NO<sub>3</sub>와 Chl-a는 농업지역이 산업 및 도심지역에 비해 높은 농도를 보였다. COD, DIN, PO<sub>4</sub>, TN, TP, DOC와 TOC는 산업지역이 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 농업지역>도심지역의 순으로 나타났다. 하천수 중 SiO<sub>2</sub> 농도는 산업지역이 약간 높은 농도를 보였으며 SiO<sub>2</sub>를 제외한 일반수질 분석항목은 도심지역에서 가장 농도가 낮았다. 하천수 내 중금속은 모든 중금속 원소에서 용존성과 입자성 중금속 모두 산업지역이 농업 및 도심지역에 비해 매우 높은 결과를 나타내고 있어, 산업활동을 통한 중금속 오염이 진행되고 있음을 알 수 있었다(Table 2).

본 연구에서 조사된 하천수 수질과 중금속의 평균농도 및 하천

Table 3. Comparison of mean water quality parameters among land-use types in the stream water around the Shihwa Lake basin

Region	pH	mg/L														
		DO	SS	COD	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	DIN	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>4</sub>	TN	TP	POC	DOC	TOC	Chl-a
Industrial (S1-S5)	7.3	4.8	13.3	13.8	0.16	1.28	3.19	4.63	2.50	0.11	5.37	0.40	3.0	8.7	11.7	12.0
Urban (S6-S7)	8.0	9.3	16.8	6.4	0.08	1.28	0.41	1.76	2.39	0.03	2.14	0.15	2.3	3.8	6.1	21.2
Rural (S8-S11)	8.3	11.9	29.1	11.6	0.15	1.81	1.00	2.97	2.17	0.07	3.63	0.27	3.6	5.4	9.0	81.1

**Table 4.** Summary of mean concentrations of water quality parameters and total heavy metals and mass discharge in the stream water around the Shihwa Lake basin

Stream	Mean discharge (million L/d)	concentration (mg/L)					concentration (µg/L)					Mass discharge (kg/d)					Mass discharge(g/d)																																												
		SS	TN	TP	TOC	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	SS	TN	TP	TOC	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb																																								
S1	2.07 <sup>2)</sup>	9.9	5.23	0.30	19.2	7.3	8.5	29.5	850	0.67	9.6	20.5	10.8	0.6	39.7	15.1	17.6	61.1	1,760	1.4	19.9																																								
S2	1.43 <sup>2)</sup>	12.2	3.68	0.25	7.5	2.3	301.0	100.7	276	0.93	4.4	17.4	5.3	0.4	10.7	3.3	430	144	395	1.3	6.3																																								
S3	8.73 <sup>2)</sup>	14.5	3.89	0.28	7.9	3.0	33.5	620.7	480	0.66	16.1	126.6	34.0	2.4	69.0	26.2	292	5,419	4,190	5.8	141																																								
S4	0.89 <sup>2)</sup>	17.8	6.16	0.42	14.1	3.1	57.2	188.7	276	0.74	23.1	15.8	5.5	0.4	12.5	2.8	50.9	168	246	0.7	20.6																																								
S5	1.48 <sup>2)</sup>	11.8	7.91	0.73	9.8	4.4	151.8	224.2	128	0.36	5.6	17.5	11.7	1.1	14.5	6.5	225	332	189	0.5	8.3																																								
Ansan	5.63 <sup>2)</sup>	16.8	2.14	0.15	6.1	0.9	3.4	3.2	10	0.04	2.1	94.6	12.0	0.8	34.3	5.1	19.1	18.0	56.3	0.2	11.8																																								
S8	20.8 <sup>3)</sup>	42.3	3.45	0.26	10.0	1.3	6.3	3.4	13	0.03	2.8	880	71.8	5.4	208	27.0	131.0	70.7	270	0.6	58.2																																								
Total discharge												1,172					151					11.1					389					86					1,166					6,212					7,106					10.5					266				

<sup>2)</sup>Choi *et al.*[2011], <sup>3)</sup>this study

유량을 활용하여 하천을 통해 시화호로 유출되는 유출부하량을 계산한 결과를 Table 4에 나타냈다. 하천의 평균유량은 반월천, 동화천 및 삼화천이 합류되어 흐르는 장전보가 20.8 million L/d로 가장 큰 유량을 보였으며, 하천의 길이가 가장 짧은 4간선수로에서 유량이 가장 적은 결과를 보였다. 일반수질의 유출부하량은 SS 1,172 kg/d, TN 151 kg/d, TP 11.1 kg/d, TOC 389 kg/d이었고(Table 4), 농업 지역인 장전보가 전체 유출부하량의 SS 75.1%, TN 47.5%, TP 48.6%, TOC 53.5%를 차지하고 있었다. TN과 TP는 하천의 유량은 적었으나 농도가 상대적으로 높았던 산업단지가 차지하는 비율이 각각 44.5%와 43.8%로 농업지역과 유사하였다. 도심지역 하천을 통한 유출부하량은 전체의 7.6~8.8%에 불과한 것을 알 수 있었다. 시화호 유역 하천을 통한 총 중금속의 유출부하량은 Co 86 g/d, Ni 1,166 g/d, Cu 6,212 g/d, Zn 7,106 g/d, Cd 10.5 g/d, Pb 266 g/d로 Zn>Cu>Ni>Pb>Co>Cd의 농도 순이었고 Zn이 Cd에 비해 677배 부하량이 높았다(Table 4). 총 중금속 중 Cu, Zn, Cd은 산업단지 하천을 통한 유출부하량이 전체의 92%를 초과하였으며, Co 62.7%, Ni 87.1%, Pb 73.6%로 산업단지 하천을 통한 유출부하량이 다른 지역에 비해 큰 것으로 나타났다. 총 중금속에 대한 유출부하량은 일반수질 항목과 마찬가지로 도심지역이 차지하는 비율이 0.3~5.9%로 농업지역에 비해 낮은 결과를 보였으며, 이는 장전보에서는 높은 유량이 반영된 결과로 판단된다.

본 연구에서 시화호 유역에 존재하는 하천수 내 일반수질 및 중금속의 평균농도를 이용한 유출부하량은 비강우시의 결과이며, 강우를 통하여 유출되는 양에 대한 조사를 포함하지 않고 있다. 집중적으로 강우가 발생하는 하계 조사시기에 시화호 내측 상류지역에서의 수질악화가 매년 보고되고 있어, 강우시 조사자료의 확보와 유역에서 발생하는 오염물질을 저감시키기 위한 대책이 시급한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비강우시 시화호로 유입되는 유역 하천수 내 일반수질 및 중금속의 시·공간에 따른 농도분포 및 유출 특성에 대한 조사를 실시하였다. 수질 및 중금속 분석항목에 따라 약간의 차이

가 존재하지만, 3월~5월 조사시기에 상대적으로 농도가 높고 7월~8월에는 강우에 의한 영향으로 농도가 감소하는 것을 알 수 있었다. COD, TOC, Co, Zn는 1간선수로에서, Ni, Cd은 2간선수로에서, Cu는 3간선수로에서, Pb은 4간선수로에서, DIN, DIP, SiO<sub>2</sub>, TN, TP는 신길천에서, SS와 Chl-a는 장전보에서 최대농도를 보이고 있었다. 유입하천을 토지이용형태에 따라 구분하여 비교한 결과, COD, DIN, DIP, SiO<sub>2</sub>, TN, DOC, TOC는 산업단지에서 최대농도를 보였으며, pH, DO, SS, TP, POC, Chl-a는 농업지역에서 최대농도를 나타냈다. 하천수 내 중금속은 산업지역의 하천에서의 평균농도가 도심과 농업지역에 비해 높은 결과를 보였다. 하천유량 및 평균농도를 이용하여 하천을 통한 유출부하량을 계산한 결과, SS 1,172 kg/d, TN 151 kg/d, TP 11.1 kg/d, TOC 389 kg/d, Co 86 g/d, Ni 1,166 g/d, Cu 6,212 g/d, Zn 7,106 g/d, Cd 10.5 g/d, Pb 266 g/d이었으며, 중금속은 산업지역, 나머지 일반수질 항목은 농업지역에서 가장 높은 유출부하량을 보였다. 시화호의 수질개선을 위해서는 이들 하천을 통한 오염물질에 대한 관리가 필요한 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 한국해양과학기술원 연구사업 “금속 안정동위원소를 활용한 오염원 추적 연구(PE99502)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

- [1] Bowes, M.J., Smith, J.T., Jarvie, H.P., Neal, C., Barden, R., 2009, “Changes in point and diffuse source phosphorus inputs to the River Frome (Dorset, UK) from 1966 to 2006”, *Sci. Total Environ.*, Vol. 407, No. 6, 1954-1966.
- [2] Bowes, M.J., Neal, C., Jarvie, H.P., Smith, J.T., Davis, H.N., 2010, “Prediction phosphorus concentrations in British rivers resulting from the introduction of improved phosphorus removal from sewage effluent”, *Sci. Total Environ.*, Vol. 408, No. 19, 4239-4250.
- [3] Chen, D.J., Dahlgren, R.A., Shen, Y.N., Lu, J., 2012, “A Bayes-

- ian approach for calculating variables total maximum daily loads and uncertainty assessment”, *Sci. Total Environ.*, Vol. 430, 59-67.
- [4] Choi, M., Furlong, E.T., Moon, H.B., Yu, J., Choi, H.G., 2011, “Contamination of nonylphenolic compounds in creek water, wastewater treatment plant effluents, and sediments from Lake Shihwa and vicinity, Korea: Comparison with fecal pollution”, *Chemosphere*, Vol. 85, No. 8, 1406-1413.
- [5] Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008, “Spreading dead zone and consequences for marine ecosystems”, *Science*, Vol. 321, No. 5891, 926-929.
- [6] Dierck, W., Michael, R., 2008, “Modelling the impact of river morphology on nitrogen retention-a case study of the Weisse Elster River (Germany)”, *Ecol. Modell.*, Vol. 211, No. 1-2, 224-232.
- [7] Edwards, A.C., Withers, P.J.A., 2008, “Transport and delivery of suspended solid, nitrogen and phosphorus from various sources to freshwater in the UK”, *J. Hydrol.*, Vol. 350, No. 3-4, 144-153.
- [8] Freedman, P.L., Shabman, L., Reckhow, K., 2008, “Don’t debate; Adaptive implementation can help water quality professionals achieve TMDL goals”, *Water Environ. Technol.*, Vol. 20, No. 8, 1023-2031.
- [9] Gao, C., Zhang, T.L., 2010, “Eutrophication in a Chinese context: Understanding various physical and socio-economic aspects”, *Ambio*, Vol. 39, No. 5-6, 385-393.
- [10] Grizzetti, B., Bouraoui, F., Marsily, G.D., Bidoglio, G.A., 2005, “Statistical method for source apportionment of riverine nitrogen loads”, *J. Hydrol.*, Vol. 304, No. 1-4, 302-315.
- [11] Haag, D., Kaupenjohann, M., 2001, “Landscape fate of nitrate fluxes and emission in Central Europe-a critical review of concepts, data, and models for transport and retention”, *Agri, Ecosyst. Environ.*, Vol. 86, No. 1, 1-21.
- [12] Houser, J.H., Richardson, W.B., 2010, “Nitrogen and phosphorus in the Upper Mississippi River: transport, processing, and effects on the river ecosystem”, *Hydrobiologia*, Vol. 640, No. 1, 71-88.
- [13] Howden, N.J.K., Burt, T.P., Mathias, S.A., Worrall, F., Whelan, M.J., 2011, “Modelling long-term diffuse nitrate pollution at the catchment-scale: data, parameter and epistemic uncertainty”, *J. Hydrol.*, Vol. 40, No. 3-4, 337-351.
- [14] Jeong, H., Kim, K.T., Kim, E.S., Ra, K., Lee, S.Y., 2016, “Sediment quality assessment for heavy metals in streams around the Shihwa Lake”, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, Vol. 19, No. 1, 25-36
- [15] Meybeck, M., Chapman, D.V., Helmer, R., 1989, “Global Freshwater quality, A first assessment”, WHO and UNEP/Blackwell Ltd.
- [16] MOF(Ministry of Oceans and Fisheries), 2013, “Standard analytical method for marine environment”, 516.
- [17] MOF (Ministry of Oceans and Fisheries), 2015, “Project to improve the marine environmental of Lake Shihwa”, 714.
- [18] Mouri, G., Takizawa, S., Oki, T., 2011, “Spatial and temporal variation in nutrient parameters in stream water in a rural-urban catchment, Shikoku, Japan: Effects of land cover and human impact”, *J. Environ. Manage.*, Vol. 92, No. 7, 1837-1848.
- [19] Ra, K., Kim, J.K., Kim, E.S., Kim, K.T., Lee, J.M., Kim, S.K., Kim, E.Y., Lee, S.Y., Park, E.J., 2013, “Evaluation of spatial and temporal variations of water quality in Lake Shihwa and outer Sea by using water quality index in Korea: A case study of influence of tidal power plant operation”, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, Vol. 16, No. 2, 102-114.
- [20] Ra, K., Kim, J.K., Lee, J.M., Lee, S.Y., Kim, E.S., Kim, K.T., 2014, “Characteristics and risk assessment of heavy metals in the stormwater runoff from industrial region discharged into Shihwa Lake”, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, Vol. 17, No. 4, 1-14.
- [21] Pieterse, N.M., Bleuten, W., Jorgensen, S.E., 2003, “Contribution of point sources and diffuse sources to nitrogen and phosphorus loads in lowland river tributaries”, *J. Hydrol.*, Vol. 271, No. 1-4, 213-225.
- [22] Statham, P.J., 1985, “The determination of dissolved manganese and cadmium in sea water at low nmol-l concentration by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 169, No. 2, 149-159.
- [23] Sugimura, Y., Suzuki, Y., 1988, “A high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample”, *Mar. Chem.*, Vol. 24, No. 2, 105-131.
- [24] Trevisan, D., Quetin, P., Barbet, D., Dorioz, J.M., 2012, “POP-EYE: A river-load oriented model to evaluate the efficiency of environmental policy measures for reducing phosphorus losses”, *J. Hydrol.*, Vol. 450-451, 254-266.
- [25] Ward, A.D., Elliot, W.J., 1995, “Environmental Hydrology, In: Ward, S.D., Elliot, W.J. (Eds.)”, CRC Press, Boca Raton 1.

---

Received 22 February 2017

Revised 3 April 2017

Accepted 3 April 2017