

Original article

## 시화산업단지 강우유출수 내 중금속 오염도 평가 및 오염원 추적 연구

이지현<sup>1,2</sup> · 정혜령<sup>1,2</sup> · 최진영<sup>1,2</sup> · 나공태<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>한국해양과학기술원 해양환경연구센터, <sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 한국해양과학기술원 스쿨 해양과학(해양학)

**Characteristics and Assessment of Metal Pollution and their Potential Source in Stormwater Runoff from Shihwa Industrial Complex, Korea.** Jihyun Lee<sup>1,2</sup> (0000-0001-8175-344X), Hyeryeong Jeong<sup>1,2</sup> (0000-0002-6280-9206), Jin-Young Choi<sup>1,2</sup> (0000-0001-6439-4932) and Kongtae Ra<sup>1,2,\*</sup> (0000-0003-1882-2886) (<sup>1</sup>Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Busan 49111, Republic of Korea; <sup>2</sup>Department of Ocean Science (Oceanography), KIOST School, University of Science and Technology, Busan 49111, Republic of Korea)

**Abstract** Stormwater runoff is known as a major non-point water pollution source that transports heavy metals, which have accumulated in road surface, to stream and coastal area. Dissolved and particulate metals in stormwater runoffs have been investigated to understand the outflow characteristics of heavy metals during rainfall events and to identify their pollution sources. The concentration of dissolved Co and Ni decreased after the outflow with high concentrations at the beginning of the rainfall, and other metals showed different characteristics depending on the rainfall and rate of discharge. Particulate metals showed a similar trend with the temporal variation of suspended solids concentration in stormwater runoffs. The results of geo-accumulation index ( $I_{geo}$ ) indicated that the stormwater runoffs from industrial region were very highly polluted with Cu, Zn and Cd. As a result of comparing the metal concentrations of  $<125 \mu\text{m}$  for road dust near the study area, Cu, Zn and Cd were originated from inside of metal manufacturing facilities rather than traffic activities at road surface and these metals accumulated on the surface area of facilities were transported to the water environments during stormwater event. The average discharged amounts of heavy metals for one rainfall event were Cr 128 g, Co 12.35 g, Ni 98.5 g, Cu 607.5 g, Zn 8,429.5 g, As 6.95 g, Cd 3.7 g, Pb 251.75 g, indicating that metal runoff loads in the stormwater runoffs are closely related to surrounding industry types.

**Key words:** metal pollution, stormwater runoff, geo-accumulation index, Shihwa industrial region

## 서 론

다양한 인간활동 목적에 따라 토지의 이용 형태가 세분화/밀집화되고 있어 토지 피복 등 유역특성에 따라 다양한 오염물질이 생성된다(Tong and Chen, 2002; Lee *et al.*, 2009). 오

염물질의 발생 및 배출 지점이 비교적 명확한 점오염원은 법률에 따른 관리와 규제가 이루어지고 있으나, 도로나 산업시설 등에 산재되어 있는 중금속 및 다양한 유·무기 오염물질은 별다른 처리 없이 강우 시 지표면을 따라 흐르는 강우유출수를 통하여 주변의 하천과 해양으로 운반되어 오염을 일으키고 있다. 도로에 축적된 퇴적물은 강우 시에 크기가 작은 입자가 상대적으로 쉽게 쓸려가고(Ma *et al.*, 2018), 퇴적물 입자의 크기가 세립할수록 중금속 농도가 높기 때문에 강우

Manuscript received 13 November 2019, revised 16 December 2019, revision accepted 17 December 2019

\* Corresponding author: Tel: +82-51-664-3184,  
E-mail: ktra@kiost.ac.kr

© The Korean Society of Limnology. All rights reserved.

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

유출수가 유입되는 주변 수역에 중금속 농도가 높게 나타난다(Zhao *et al.*, 2010; Gunawardena *et al.*, 2013; Jayarathne *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017). 특히 도시지역과 산업지역에는 도로, 주차장, 지붕 등 인공적으로 조성된 불투수성 면적의 비율이 높기 때문에 강우 시 지표면으로 흡수되는 양에 비해 유출되어 하수관거로 유출되는 양이 많다. 또한 빌딩, 산업시설 등은 지붕, 건물 외벽 등에 오염물질을 축적하고 있어 유역면적에 비해 불투수성 면적이 높아 단위면적당 강우 유출수 내 오염부하량이 크게 나타난다(Becher *et al.*, 2000). 강우유출수 유입에 따른 주변 수역의 수질 악화는 여러 연구를 통하여 지속적으로 보고되고 있으며, 강우유출수는 중금속 오염을 일으키는 주요한 비점오염원으로서 인식되고 있다(Drake *et al.*, 2014; Zafra *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018).

국가산업단지인 반월 및 시화 스마트허브(이하 산업단지)는 각각 경기도 안산시와 시흥시에 걸쳐 위치하고 있으며, 총 면적은 31.9 km<sup>2</sup>에 달하고, 총 18,327개(2019년 6월 기준)의 업체가 가동 중이다. 업종별로는 기계 52%, 전기·전자 23%, 석유·화학 7% 순으로 높았고, 산업단지의 토지 피복은 공업지역 38.5%, 교통지역 31.5% 등으로 구성되어 있어서 산업

단지 및 차량 기원의 수많은 중금속 오염원이 존재하고 있다. 산업단지를 관통하여 흘러 시화호로 유입되는 5개의 하천은 강우 시에 사업장 부지에 축적되어 있는 금속 원료 및 폐기물과 불법방류로 인한 고농도의 공장폐수가 우수토구를 통해 불규칙적으로 유입될 수 있고, 관거오점에 따라 유입되는 폐수 등으로 인하여 하천 수질에 직간접적인 영향을 받을 수 있다(Lee and Choi, 2015). 반월 및 시화 산업단지 유역의 도로먼지 및 하천수, 하천퇴적물의 중금속 오염도는 이전 연구를 통해 보고된 바 있으며(Jeong *et al.*, 2016, 2017; 2019a, b), 강우유출수가 최종적으로 도달하게 되는 산업단지 인근 시화호 연안에서도 지속적으로 높은 중금속 오염이 나타나고 있다(Ra *et al.*, 2011, 2013; Lee *et al.*, 2019). 강우유출수를 통한 비점오염의 체계적인 관리 및 대책 마련을 위해서는 먼저 강우 시 유출되는 중금속의 유출특성 파악 및 오염도 평가가 우선시되어야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 시화 산업단지를 관통하여 흐르는 하천의 토구를 통하여 배출되는 강우유출수 내 중금속의 시간에 따른 농도변화 및 유출특성을 조사하였고, 강우유출수 내 중금속의 오염원에 대한 고찰을 실시하였다.



**Fig. 1.** Location of sampling site for stormwater runoff at storm-water sewer overflows from 3<sup>rd</sup> water way (Jungwang stream) of Shihwa Industrial Complex. Red box indicates the watershed area (0.168 km<sup>2</sup>) of stormwater sewer overflows of the study site.

## 재료 및 방법

### 1. 연구지역 및 시료 채취

시화 산업단지를 관통하여 흐르는 5개의 하천 중 3간선수로(정왕천)는 다른 하천에 비하여 하천수에서 Cu의 농도가 높았으며(Jeong *et al.*, 2017), 도로 노면 축적퇴적물에서는 Cr, Ni, Cu 등의 중금속 오염도가 높은 특징을 보인 바 있다(Jeong *et al.*, 2019a). 3간선수로로 유출되는 비점오염 중금속 오염을 모니터링하기 위하여 3간선수로 유역 중 소유역 면적이 0.168 km<sup>2</sup>인 우수토구에서 2018년 6월 26일과 2018년 7월 9일 총 2회의 강우 사상에 따른 강우유출수를 채취하였다(Fig. 1). 강우량에 따라 15분에서 2시간 간격으로 산 세척된 폴리에틸렌 시료병을 이용하여 강우유출수를 채취하였으며, 부유물질(SS)과 용존과 입자 형태의 중금속(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb)을 분석하였다. 강우유출수 유량은 유속-면적법(Velocity-Area method)을 이용하여 측정하였으며, 대상지점에서의 단면(수심, 폭) 값과 실측된 유속(전자식 유속계; AEM 1-D)을 이용하여 산정하였다.

### 2. 중금속 분석

강우유출수 시료를 청정실험실로 옮긴 후 산 세척된 0.4 μm 폴리카보네이트 여과지(PC filter, Whatman 47 mm)를 이용하여 용존과 입자 형태로 중금속을 분리하였다. 용존 형태의 중금속은 여과된 시료에 고순도(Ultrapure grade, Merck, Germany) 질산을 가해 pH 2 이하로 보존한 뒤 해수 극미량원소 자동화 분석시스템(seaFAST SP3, Perkin Elmer)과 결합된 ICP-MS (NexION2000, Perkin Elmer)로 측정하였다. 입자물질 내 중금속은 여과지를 건조하여 부유물질의 양을 측정한 후 고순도의 혼합산(불산, 질산, 과염소산)으로 완전분해, 증발건고 및 재용해하여 ICP-MS (iCAP-Q, Thermo Scientific)로 분석하였다. 분석된 중금속 자료의 정확도 검증은 위하여 캐나다 국립연구원(National Research Council Canada)의 SLRS-6 (하천수)와 MESS-4 (퇴적물)를 시료와 동일한 방법으로 전처리~분석하였을 때, SLRS-6은 94.5% (As)-112.2% (Cd), MESS-4은 96.6% (Co)-108.0% (Zn)의 매우 양호한 회수율을 보였다.

### 3. 중금속 오염도 평가

강우유출수 내에 입자 형태로 존재하는 중금속 원소의 개별 오염도 평가를 위하여 농집지수(I<sub>geo</sub>; geo-accumulation index)를 이용하였다. 농집지수는 Muller (1969)가 제안한 퇴적물 내 금속 오염도 평가 방법으로서, 금속 원소에 따른 오

염여부를 총 7개 등급으로 세분화하여 나타내며 다음과 같은 식에 의하여 계산된다.

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_i}{1.5 \times B_i} \right)$$

여기서 C<sub>i</sub>과 B<sub>i</sub>은 중금속 원소별 측정농도와 배경농도이며, 1.5는 지각기원에 의한 영향을 보정하기 위하여 사용되었다. 강우유출수 내 입자물질은 하천을 통해 시화호로 유입되어 해저에 퇴적되므로 본 연구에서는 과거 인위적인 오염 영향이 없었던 1900년대 시화호 해양 표층퇴적물의 농도(Ra *et al.*, 2011)를 배경농도로 이용하여 오염도를 계산하였다. 농집지수 값이 0보다 작으면 background concentration, 0~1이면 unpolluted to moderately polluted, 1~2이면 moderately polluted, 2~3이면 moderately to highly polluted, 3~4이면 highly polluted, 4~5이면 highly to very highly polluted, 5 이상이면 very highly polluted의 오염상태를 의미한다(Muller, 1969).

## 결과 및 고찰

### 1. 용존 중금속의 유출 특성

6월과 7월에 실시한 강우 조사기간 동안의 강우량은 각각 74.5 mm와 16.0 mm로 나타났으며, 6월 조사에서는 조사시작 5시간 후 최대유량을 보인 뒤 감소하고 있었으나, 강우량이 적었던 7월 조사에서는 강우 후반으로 갈수록 강우량과 유량이 점차적으로 증가하는 특징을 보였다. 3간선수로 우수토구에서 평균유량은 6월이 13.9 ton min<sup>-1</sup>, 7월이 2.4 ton min<sup>-1</sup>로 6월이 7월에 비해 약 6배 높은 결과를 보였으며, 강우량과 유량은 유사한 시간변화를 나타내고 있었다.

강우유출수 내 용존 중금속의 시간에 따른 유출 특성을 Fig. 2에 나타냈다. 2회의 조사 모두 강우 지속 시간별로 채취한 강우유출수 내 중금속의 평균농도는 Zn가 각각 817 μg L<sup>-1</sup> (6월, n=16), 1,129 μg L<sup>-1</sup> (7월, n=16)로 8개 원소 중 가장 농도가 높았고, 2회 조사의 평균농도는 Zn > Cu > Ni > Co > Cr > Cd > As > Pb 순이었다. 강우량이 적었던 7월 조사는 Pb를 제외한 용존 중금속의 평균농도가 상대적으로 낮았고, 이는 높은 강우량과 유량에 의한 희석효과에 영향을 받은 것으로 판단된다(Table 1).

용존 Co와 Ni은 6월과 7월 모두 강우 초반에 최대농도를 보인 뒤 점차적으로 감소하는 시간변화 특성을 나타내고 있었다. Cr은 점차적으로 농도가 증가하고 강우 종료시까지 꾸준히 높은 농도를 유지하다가 유량이 급격히 감소한 후 농



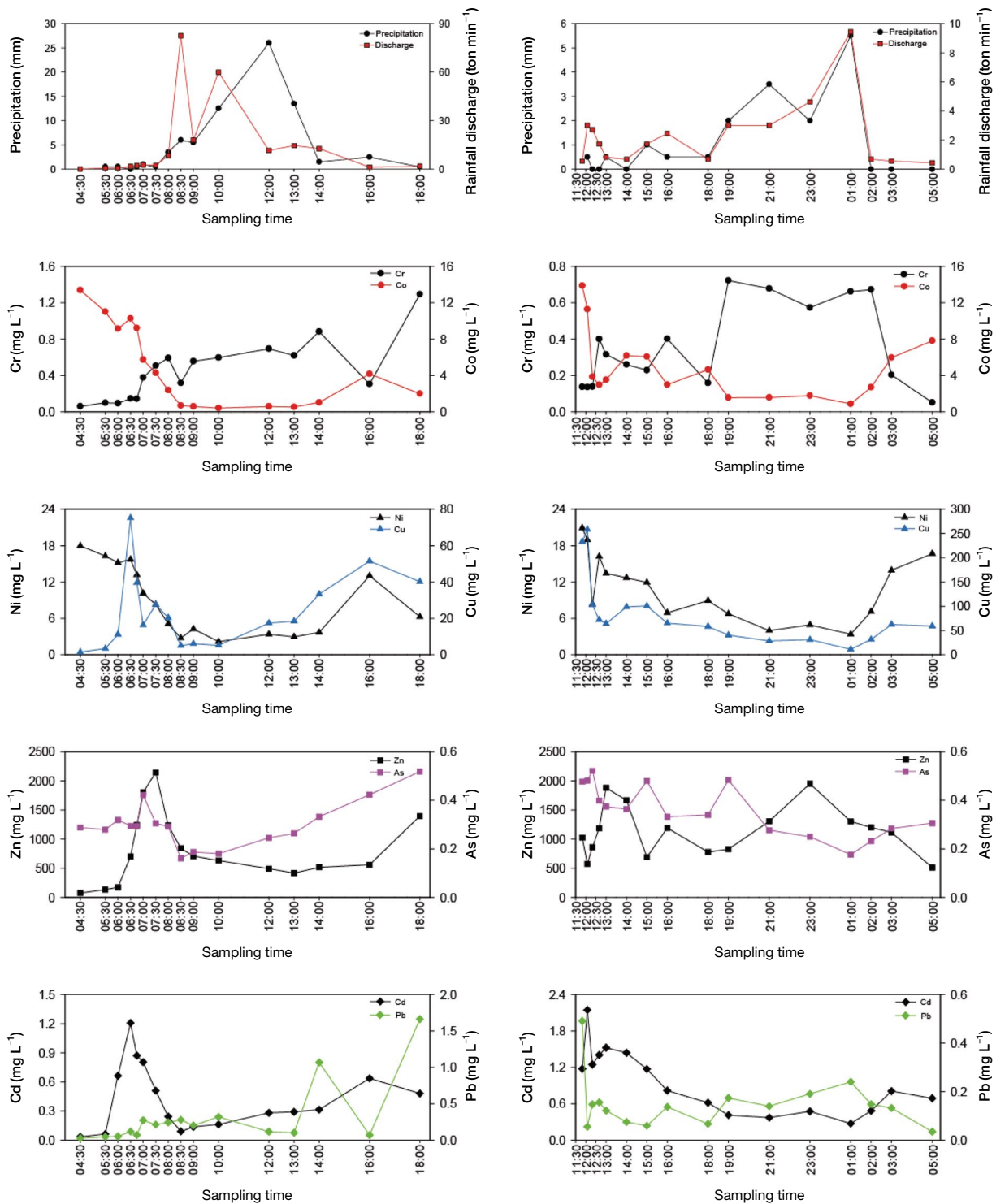


Fig. 2. Temporal changes of precipitation (mm), water discharge ( $\text{ton min}^{-1}$ ) and dissolved metal concentrations ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in stormwater runoff from sewer outlet in June (left) and July (right).

도가 감소하는 시간 변화 특징을 보였다. 6월 조사에서 Cu, Zn, Cd는 조사시작 2~3시간 후 급격히 농도가 증가하여 최

대농도를 보였으며, 이후 감소한 뒤 다시 농도가 증가한 결과를 보였다. 강우량이 적은 7월 조사에서는 강우 초반 상대적

**Table 1.** Comparison of mean metal concentrations of dissolved and particulate phases ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in stormwater runoff at 3<sup>rd</sup> water way (Jungwang stream) with other literature data.

|  | Cr        | Co        | Ni        | Cu        | Zn       | As        | Cd        | Pb        | References   |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|--|
| Dissolved metal concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )   |           |           |           |           |          |           |           |           |  |
| June   | 0.50      | 3.54      | 12.3      | 19.5      | 817      | 0.30      | 0.28      | 0.30      | Stormwater runoffs (this study)                              |
| July   | 0.43      | 3.65      | 17.5      | 70.0      | 1,129    | 0.36      | 0.62      | 0.15      |  |
| Mean (CV, %)   | 0.47 (11) | 3.60 (2)  | 14.9 (25) | 44.8 (80) | 973 (23) | 0.33 (13) | 0.45 (53) | 0.23 (47) |  |
| Suyeong (Busan)  | 0.19      | 0.24      | 1.41      | 2.12      | 10.4     | 0.62      | 0.02      | 0.14      | Stormwater runoffs (Jeong <i>et al.</i> , 2019c)             |
| Jungwang   | –         | –         | 15.5      | 42.2      | 332.2    | –         | 0.09      | 1.40      | Dry weather (Jeong <i>et al.</i> , 2019a)                    |
| Sewer outlet   | –         | 2.00      | 80.6      | 56.8      | 339      | –         | 0.39      | 0.60      | Stormwater runoffs from Shihwa I.C (Ra <i>et al.</i> , 2014) |
| Particulate metal concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |           |           |           |           |          |           |           |           |  |
| June   | 10.9      | 0.95      | 5.66      | 221       | 409      | 0.61      | 0.66      | 26.8      | Stormwater runoffs (this study)                              |
| July   | 6.53      | 0.40      | 2.12      | 129       | 268      | 0.48      | 0.31      | 17.6      |  |
| Mean (CV, %)   | 8.72 (35) | 0.68 (58) | 3.89 (64) | 175 (37)  | 338 (29) | 0.55 (17) | 0.49 (51) | 22.2 (29) |  |
| Suyeong (Busan)  | 9.56      | 1.44      | 2.55      | 27.1      | 157      | 1.66      | 0.32      | 12.8      | Stormwater runoffs (Jeong <i>et al.</i> , 2019c)             |
| Jungwang   | –         | –         | 0.6       | 66.1      | 75.6     | –         | 0.05      | 20.6      | Dry weather (Jeong <i>et al.</i> , 2019a)                    |
| Sewer outlet   | –         | 4.76      | 89.2      | 1416      | 789      | –         | 1.57      | 123       | Stormwater runoffs from Shihwa I.C (Ra <i>et al.</i> , 2014) |

으로 높은 농도를 보이다가 강우 후반으로 갈수록 점차적으로 농도가 감소하는 특징을 보여, 강우 사상에 따라 유출특성이 다른 것을 알 수 있었다. 용존 As와 Pb는 6월 조사에서는 강우 후반으로 갈수록 점차적으로 농도가 증가하였으나, 7월 조사에서는 강우 초반에 고농도로 유출된 후 점차적으로 농도가 감소하고 있었다. 6월과 7월 용존 중금속 평균농도의 변동계수(%)는 2~80%로 Cu가 조사시기에 따른 평균농도 차이가 가장 큰 특징을 보였다(Table 1). Co, Cr, As, Ni, Zn은 조사시기에 따른 변동계수가 25% 미만으로 평균농도 차이가 작았으며 유사한 시간 변화 특징을 보였으나, 변동계수가 큰 원소(Cu, Cd, Pb)는 조사시기에 따라 유출되는 특징도 약간 다르게 나타났다.

용존 중금속은 강우량 및 유량 상관없이 강우초기에 최고 농도를 나타내거나 다소 시간이 경과한 후 큰 폭으로 농도가 증가하는 경향을 나타내, 불투수층 위를 흐르는 지표유출수가 이동여건만 형성되면 쉽게 우수토구로 유출되는 것을 알 수 있었다. 또한 강우 후반에 농도가 증가하는 특징을 보이는 것은 강우 초반 초기세척 효과에 의해서 유출되었다 감소한 중금속이 추가적인 강우의 영향으로 유출되거나 입자물질에

흡착되어 있던 오염물질이 서서히 유출되는 영향으로 판단된다.

본 연구에서 산업단지 우수토구 강우유출수 내 용존 중금속 농도는 도시지역인 부산 수영천에 비해 1.6 (Pb)~93.6 (Zn)배 높아 산업활동의 영향을 크게 받고 있었으며, 동일지역 비강우 시 하천수에 비해 Zn는 2.9배, Cd는 5배 높은 특징을 보였다(Table 1).

## 2. 입자성 중금속의 유출 특성

2회 조사의 강우유출수 내 입자성 중금속의 평균농도는 Zn가  $339 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 가장 높았고, 이어서  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{As} > \text{Cd}$  순으로 용존 중금속과 유사하게 Zn와 Cu의 오염도가 높은 것을 알 수 있었다. 본 연구지역은 산업단지 내에 위치하여 포장지역이 우세하며 작은 유역 면적으로 배수로에 이르는 거리가 짧아 단기간에 높은 농도로 다량의 입자물질 및 중금속과 같은 비점오염물질이 유출되는 초기세척현상이 나타나는 것으로 알려져 있다(Kayhanian and Stenstrom, 2008). 6월과 7월 조사에서 부유물질의 평균농도

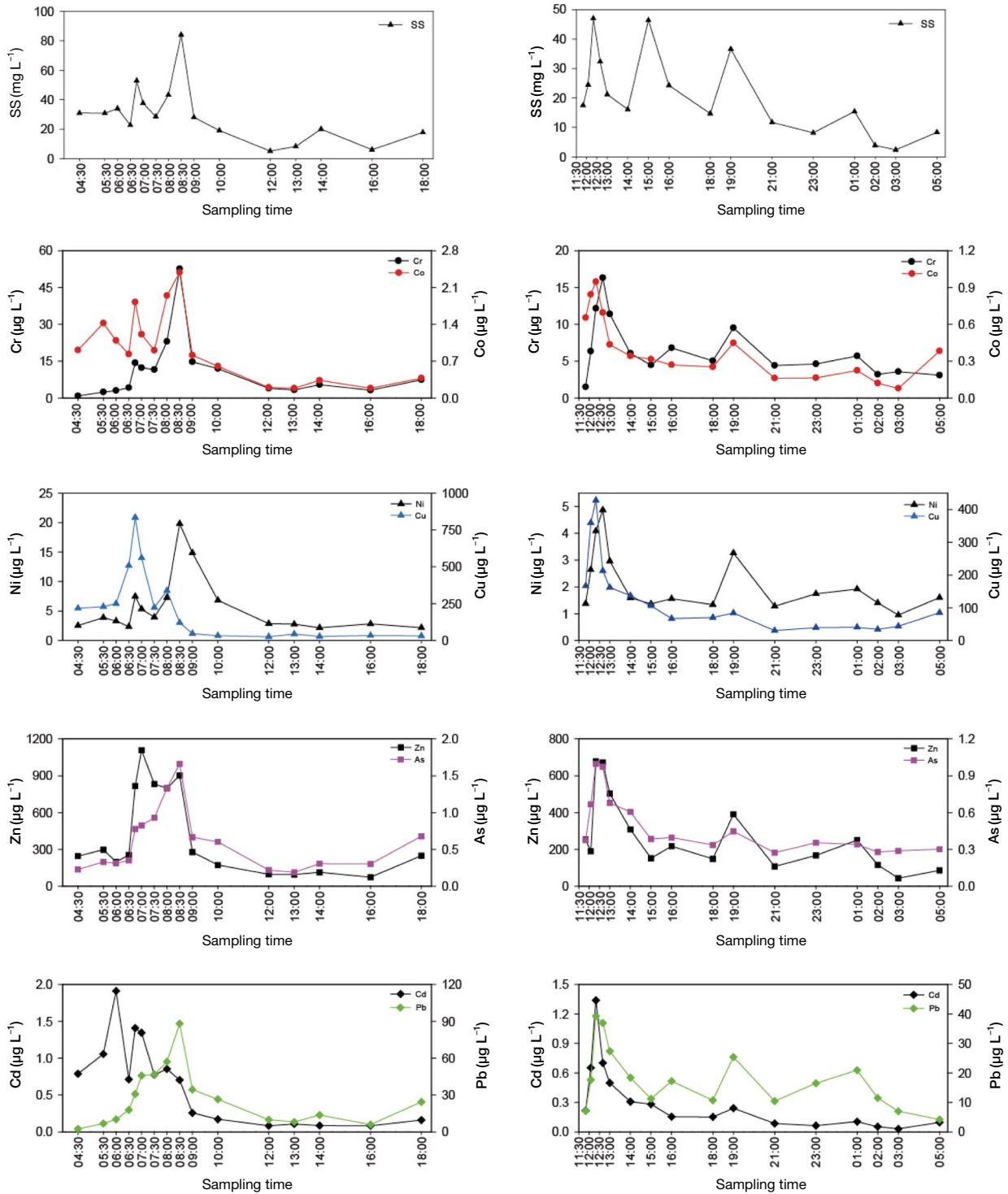


Fig. 3. Temporal changes of suspended solids ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and dissolved metal concentrations ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in stormwater runoff from sewer outlet in June (left) and July (right).

는 각각  $29.4 \text{ mg L}^{-1}$ 와  $20.7 \text{ mg L}^{-1}$ 로 강우량이 많았던 6월 조사에서의 상대적으로 높은 부유물질 농도를 보였다. 입자

성 중금속의 평균농도 역시 6월이 7월에 비해 1.3(As)~2.7(Ni)배 높은 특징을 보였다. 6월 조사의 선행무강우일수는

11일로 7월의 5일에 비해 약 2배 높아 연구지역의 지표면에 축적된 입자물질이 더 많았던 영향임을 알 수 있었다.

다른 강우 사상을 보인 6월과 7월 모두 입자성 중금속의 농도는 부유물질의 유출특성과 유사하게 강우시작 1~3시간 후 최대농도를 보인 후 점차적으로 농도가 감소하고 있었다 (Fig. 3). 강우량이 많았던 6월 조사에서 Cr, Co, Ni, As, Pb는 강우량이 점차적으로 증가하여 유량이 급격히 증가한 강우시작 4시간 후 최대농도를 보여, 우수관거 혹은 불투수층 표면에 축적되어 있던 입자물질이 유출된 것을 알 수 있었다. 그러나 Cu, Zn, Cd는 1~3시간 후 최대농도를 보여 작은 강우에도 이동성이 더 높은 영향을 받은 것으로 판단된다.

강우유출수 내 입자성 Cr, Cu, As, Cd, Pb은 용존 형태에 비해 1.1~98.7배 높았으나, Co, Ni, Zn는 19~35% 수준으로 나타났다. 2회 조사시기의 입자성 중금속 평균농도의 변동계수(%)는 17~64%로 용존 중금속에 비해 더 차이가 큰 것으로 나타났다. 강우초기세척에 의해 용출되어 유출되는 용존 중금속은 다른 강우 사상(약 4배의 강우량 차이)에 큰 영향을 받지 않았으나, 입자성 중금속은 용존 중금속에 비해 강우량 등 강우 사상에 더 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 산업지역의 특징을 가지는 3간선수로 강우유출수 내 입자성 중금속의 농도는 도심지역인 부산 수영천에 비해 Co, Ni 2배, Cr 46배, Cu 83배, Zn 33배, Cd 24배, Pb 159배 높아 산업시설 내 적재되어 있던 금속 원료 내 폐기물 등이 강우 시에 유출된 것으로 판단된다. 동일지역 비강우 시 하천수 자료와 비교하면, Ni은 30% 수준으로 농도가 감소하였으나, Cu, Cd, Pb는 4.1~15.9배 강우유출수 내 농도가 높은 결과를 보였다(Table 1). 동일 산업단지 내 다른 연구지역과 비교하면, Co, Ni, Zn, Cd는 3간선수로 강우유출수의 농도가 낮거나 유사하지만, Cu와 Pb는 연구지역이 각각 3배와 37배 농도가 높아 산업시설의 업종 및 형태에 의한 영향도 존재하는 것을 알 수 있었다.

### 3. 용존/입자의 상대적 비율 비교 및 PCA 분석

강우유출수 내 입자성 Cr, Cu, As, Cd, Pb은 용존 형태에 비해 1.1~98.7배 높았으나, Co, Ni, Zn는 19~35% 수준으로 나타났다. 2회의 조사시기에서 총 중금속 중 용존과 입자성 중금속이 차지하는 비율은 Cr, Cu, As, Pb는 입자성이 58.5~98.7%로 우세하였으나, Co, Ni, Zn, Cd는 용존 중금속이 54.6~78.4%로 우세한 결과를 보였다. Cd는 강우량이 많았던 6월 조사에서는 입자성이 차지하는 비율이 62.3%였으나, 강우량이 적었던 7월 조사에서는 28.5%로 감소한 결과를 보였고, 대부분의 금속 원소에서 6월 조사가 7월에 비해 입자성 중금속이 차지하는 비율이 상대적으로 높은 결과

를 보였다. 이와 같이 강우유출수 내 금속 원소는 강우 사상에 영향을 받으며, 원소에 따라 용존 혹은 입자 형태가 차지하는 비율이 다르게 나타나므로 강우유출수 내 중금속 오염의 효과적인 관리 및 제거를 위해서는 각 금속 원소별로 강우 시 유출되는 우세한 존재형태에 따른 저감방안이 구분되어야 할 것으로 판단된다.

주성분 분석법(Principle component analysis; PCA)은 변수의 분산을 이용하여 강우유출수와 같은 환경 연구에서 변수 간의 상관관계를 설명하기 위해 활용되고 있으며, 주성분 분석을 통하여 추출된 요소는 상호간의 밀접하게 관련된 변수를 나타낸다(Joshi and Balasubramanian, 2010; Shajib *et al.*, 2019). 본 연구에서 용존과 입자성 중금속과 강우량, 유량, 부유물질 등의 상호연관성을 분석하기 위하여 주성분 분석법을 실시하였다(Table 2).

주성분 분석에 의하여 3개의 요인이 추출되었으며, 세 가지 요인의 누적 적재값은 74.9%로 나타났다. 부유물질과 모든 원소의 입자성 중금속이 요인 1로 설명되며, 35.3%의 기여율을 나타내었다. 이는 연구지역 주변에 존재하는 퇴적물

**Table 2.** Result of principal component analysis (PCA) among the measured parameters in the present study of stormwater runoffs.








| Element            | Factor       |               |              |
|--------------------|--------------|---------------|--------------|
|                    | 1            | 2             | 3            |
| Precipitation      | -0.142       | <b>-0.703</b> | 0.008        |
| Runoff discharge   | 0.492        | <b>-0.685</b> | 0.027        |
| SS                 | <b>0.896</b> | 0.019         | -0.131       |
| Dissolved Cr       | -0.179       | -0.317        | <b>0.856</b> |
| Co                 | 0.013        | <b>0.604</b>  | -0.699       |
| Ni                 | -0.086       | <b>0.734</b>  | -0.542       |
| Cu                 | -0.106       | <b>0.704</b>  | -0.164       |
| Zn                 | 0.225        | 0.330         | <b>0.592</b> |
| As                 | -0.039       | <b>0.777</b>  | 0.191        |
| Cd                 | -0.004       | <b>0.835</b>  | -0.177       |
| Pb                 | 0.017        | -0.013        | <b>0.715</b> |
| Particulate Cr     | <b>0.885</b> | -0.294        | 0.115        |
| Co                 | <b>0.904</b> | -0.064        | -0.289       |
| Ni                 | <b>0.782</b> | -0.473        | -0.070       |
| Cu                 | <b>0.558</b> | 0.482         | -0.370       |
| Zn                 | <b>0.896</b> | 0.196         | 0.111        |
| As                 | <b>0.938</b> | 0.048         | 0.182        |
| Cd                 | <b>0.618</b> | 0.327         | -0.430       |
| Pb                 | <b>0.941</b> | -0.126        | 0.244        |
| Initial eigenvalue | 6.705        | 5.330         | 2.204        |
| % of variance      | 35.3         | 28.1          | 11.6         |
| Cumulative %       | 35.3         | 63.3          | 74.9         |



**Table 3.** Mean Igeo values and contamination levels in particulate metals of stormwater runoffs at Jungwang stream.

|      | Cr  | Co  | Ni  | Cu  | Zn  | As  | Cd  | Pb  |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| June | 1.9 | 1.3 | 3.0 | 8.8 | 7.5 | 1.7 | 6.9 | 4.5 |
| July | 2.3 | 0.8 | 2.4 | 9.2 | 7.7 | 2.2 | 6.5 | 4.9 |

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
|  Unpolluted      |  Unpolluted to moderately polluted |  Moderately polluted  |  Moderately to highly polluted |
|  Highly polluted |  Highly to very highly polluted    |  Very highly polluted |   |

과 금속물질들이 강우량 유량 증가에 의해 지표유출수에 의해 부유되어 관거를 통해 우수토구로 유입된 것을 의미한다. 노면에 축적된 퇴적물 내 존재하는 금속 오염물질은 강우유출수에 의해 주변 수역으로 이동할 수 있으며, 수계에 유입된 대부분의 중금속은 부유물질과 연관되어 있는 것으로 널리 알려져 있다(Calmano *et al.*, 1993; Wei *et al.*, 2016). 요인 2는 28.1%의 기여율을 가지며 강우량, 유량 및 용존 Co, Ni, Cu, As, Cd로 분류되었다. 이들 금속원소는 강우 초반에 농도가 높았다가 감소한 뒤 다시 증가하는 시간변화 특징을 보여, 강우초기세척효과에 의하여 노면퇴적물에 흡착된 금속원소가 강우초기 급격히 유출된 영향으로 판단된다. 요인 3은 11.6%의 기여율로 용존 Cr, Zn, Pb로 구분되었다. 이들 원소는 강우 중반 혹은 후반에 농도가 급격히 증가한 시간 변화 특징을 보여, 입자표면에 흡착되어 있는 오염물질이 천천히 유출되거나 추가적인 용존 형태의 오염원이 존재하는 것으로 판단된다.

#### 4. 강우유출수 내 중금속 오염도 평가와 오염기원 파악

우리나라 환경정책기본법에 의한 하천수의 중금속 수질환경 기준은 Cd ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Pb ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Cr<sup>6+</sup> ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ )만이 설정되어 있다(환경정책기본법 제10조, 동법 시행령 제2조). 중국의 경우, 하천수질환경기준은 3등급으로 구분되며 지표수 오염방지를 위한 최소한의 수질요건에서의 중금속 기준 농도는 As  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ , Cd  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , Cr  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , Pb  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , Cu  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ 이다(NIER, 2000). 본 연구에서 용존 Cd, As, Pb, Cr는 한국과 중국의 하천수 수질환경기준 이하의 농도였으나, Cu만이 중국 수질 3등급을 초과하는 농도로 나타났다. 산업단지 강우유출수 내 Cu와 Zn의 평균농도는 각각  $44.8 \mu\text{g L}^{-1}$ 와  $973 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 미국환경청의 담수 내 급성기준치(critical maximum concentration)인 Cu  $13 \mu\text{g L}^{-1}$ , Zn  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  (US EPA, 1999)를 큰 폭으로 상회하여, 강우유출수 내 Cu와 Zn의 오염이 심각하며 하천생태 환경에 유해한 영향을 미칠 것으로 판단된다.

농집지수( $I_{\text{geo}}$ )를 이용한 산업단지 강우유출수 내 입자성 중금속의 오염도 평가 결과를 Table 3에 나타냈다. Cu,

Zn, Cd는 농집지수가 6월과 7월 조사시기 모두 very highly polluted의 오염상태를 보이는 5의 값을 큰 폭으로 초과한 매우 심각한 오염물질이 유출되고 있었다. Pb의 농집지수 값은 6월과 7월 각각 4.5와 4.9로 highly to very highly polluted의 오염상태를 보였다. Ni은 강우량이 많았던 6월은 3.0의 평균 농집지수로 highly polluted의 오염도를 보였으나, 상대적으로 강우량이 적었던 7월 조사에서는 2.4의 농집지수값(moderately to high polluted)을 보였다. Co와 Ni은 6월에 비하여 7월 조사에서 오염도가 감소하였으나, Cr과 As는 오히려 7월 조사에서 moderately to highly polluted의 오염상태로 오염도가 증가한 결과를 보였다. Co와 Cd를 제외한 금속원소에서 7월 조사에서의 농집지수가 6월 조사에 비해 약간 증가한 결과를 보였으며, 이는 적은 강우량으로 인하여 지표유출수가 입자크기가 작은 금속 오염물질을 이동 및 토구를 통해 유출시킨 영향으로 판단된다.

산업단지 유역의 불투수층 면적에는 도로, 주차장, 지붕, 건물외벽 등이 포함되며, 산업활동 기인 오염물질이 축적된 후 강우유출수에 의해 수환경으로 유입된다. 자연적인 강우 시 도로먼지 중  $105 \mu\text{m}$  이하의 입자가 수계로 이동되는 유입 부하의 60~80%를 기여한다고 보고된 바 있다(Zhao *et al.*, 2016). 6월 조사에서는 강우시간별 강우유출수 내 입자물질의 입도는 평균  $111.6 \mu\text{m}$ 였고,  $63 \mu\text{m}$  이하의 입자는 전체 입자물질의 64.5%,  $125 \mu\text{m}$  이하는 79.9%를 차지했다. 6월에 비해 상대적으로 강우강도가 작았던 7월 조사에서는 입자물질의 평균 입도가  $46.8 \mu\text{m}$ 로 6월 조사보다 세립한 입자물질이 강우유출수에 쓸려 내려간 것을 결과를 보였다. 또한 7월 조사에서  $63 \mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 67.8%,  $125 \mu\text{m}$  이하는 87.7%를 차지하고 있었다. 강우유출수 내 입자성 중금속의 농도( $\text{mg kg}^{-1}$ )를 동일 연구지역 도로먼지 중  $63 \sim 125 \mu\text{m}$ 와  $63 \mu\text{m}$  이하의 입자 농도와 비교한 결과를 Table 4에 나타내었다. Cr, Co, Ni, As, Pb는 강우유출수 내 입자물질 내 농도가 도로먼지에 비해 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나 농집지수의 오염도가 very highly polluted 오염상태를 초과하였던 Cu, Zn, Cd는 강우유출수 중 입자물질이 시화 산업단지 내  $125 \mu\text{m}$  이하 크기의 도로먼지에 비해 3.1~5.7배 높은 결



**Table 4.** Comparison of heavy metals (mg kg<sup>-1</sup>) in particulate matter (PM) of stormwater runoff and two sizes of road dust (RD) from Industrial complex.

| Sample type |           | Cr  | Co | Ni  | Cu    | Zn     | As | Cd  | Pb    | References                           |
|-------------|-----------|-----|----|-----|-------|--------|----|-----|-------|--------------------------------------|
| PM          | June      | 328 | 27 | 195 | 5,506 | 11,704 | 20 | 18  | 840   | This study                           |
|             | July      | 370 | 20 | 125 | 6,114 | 14,029 | 28 | 13  | 1,003 |                                      |
| RD          | 63~125 μm | 579 | 28 | 231 | 1,997 | 3,290  | 19 | 1.9 | 706   | Lee <i>et al.</i> 2020<br>(in press) |
|             | <63 μm    | 769 | 39 | 312 | 1,810 | 3,605  | 24 | 3.5 | 1,438 |                                      |

**Table 5.** Estimation of discharged amount (g) of dissolved and particulate metals in stormwater runoff sampled in June and July.

|                   | Cr  | Co   | Ni   | Cu    | Zn      | As   | Cd  | Pb    |
|-------------------|-----|------|------|-------|---------|------|-----|-------|
| g                 |     |      |      |       |         |      |     |       |
| Dissolved metal   |     |      |      |       |         |      |     |       |
| June              | 8   | 8    | 56   | 121   | 8,456   | 3    | 2   | 4     |
| July              | 2   | 5    | 26   | 93    | 3,631   | 0.8  | 1   | 0.5   |
| Average           | 5   | 6.5  | 41   | 107   | 6,043.5 | 1.9  | 1.5 | 2.25  |
| Particulate metal |     |      |      |       |         |      |     |       |
| June              | 230 | 11   | 110  | 819   | 4,143   | 9    | 4   | 449   |
| July              | 16  | 0.7  | 5    | 182   | 629     | 1.1  | 0.4 | 50    |
| Average           | 123 | 5.85 | 57.5 | 500.5 | 2,386   | 5.05 | 2.2 | 249.5 |

과를 보였다. 연구지역의 토지피복은 공업지역 58%, 교통지역 36%를 차지하고 있어, 도로에 의한 유출보다는 산업시설 내에 야적된 원료 혹은 폐기물 등이 강우에 의해 우수토구로 유출된 것을 알 수 있었다. 또한 강우유출수 채취 우수토구의 배수구역 내에는 금속가동제품 제조업, 기타 기계 및 장비제조업 및 자동차 트레일러 제조업 등 금속사용도가 높은 업종이 전체 면적 중 약 70%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 따라서 강우유출수 내 입자성 중금속의 주요한 오염원은 금속과 관련된 제품을 제조하는 시설에서 절삭 혹은 가공 등의 불필요한 부분의 금속 제거 시 생성된 작은 사이즈의 금속이 산업시설 내에 축적되어 있다가 강우유출수에 의해 우수토구로 유출된 것으로 판단된다.

강우유출수 내 용존과 입자성 중금속의 농도와 우수토구의 유량을 이용하여 강우 시 유출되는 중금속의 총 유출량을 계산하였다(Table 5). 2회의 조사시기의 한계로 인하여 다양한 강우 사상을 반영하기는 어려울 수도 있으나, 1회 강우 시 평균적으로 용존 중금속은 1.5 (Cd)~6,043.5 (Zn) g이, 입자성 중금속은 2.2 (Cd)~2,386 (Zn) g이 0.168 km<sup>2</sup>의 배수구역에서 발생하고 있었다. 강우유출수 조사를 실시한 3간선수로에만 50개 이상의 우수토구가 존재하면 시화/반월 산업단지

를 관통하여 흐르는 4개의 간선수로와 1개의 하천에서는 수백개의 우수토구가 존재하고 있다. 산업단지가 존재하는 안산지역의 연간 강우일수는 88일(2018년 기준)이며 산업단지의 전체 면적은 연구지역의 180배를 초과하는 31 km<sup>2</sup>로 18,000개 이상의 산업체가 존재하고 있다. 따라서 산업시설 내 퇴적되어 있는 금속들의 강우 시 유출이 주변 하천오염 및 시화호 중금속 오염의 중요한 오염원임을 알 수 있었다.

## 적 요

본 연구에서는 특별관리해역인 시화호 유역의 산업단지 하천에 강우 시 비점오염의 형태로 유입되는 중금속의 유출 특성 파악 및 오염원 파악을 하천 토구를 통해 배출되는 강우유출수 내 용존 및 입자성 중금속(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb)을 조사하였다. 용존성 Co와 Ni은 강우 초반에 고농도로 유출된 후 시간에 따라 감소하는 결과를 보였으나, 대부분의 원소는 조사시기별 강우량 및 유량 변화에 따라 각각 다른 특징을 보였다. 입자성 중금속의 경우, 시간에 따른 부유물질의 농도 변화와 유사한 경향을 보였다. 강우유출수

내 존재하는 중금속 중 Co, Ni, Zn는 용존 상태로 유출되는 비율이 높았고, Cr, Cu, Pb은 입자상 유출 비율이 상대적으로 높았다. 입자 상태로 유출되는 중금속의 인위적 오염도를 평가하기 위해 농집지수를 계산한 결과, Cu, Zn, Cd은 very highly polluted에 해당하는 심각한 오염수준으로 나타났다. 연구지역인 3간선수로 유역 인근의 도로먼지 중 125  $\mu\text{m}$  이하에서의 중금속 농도와 비교한 결과, 강우유출수 내 Cu, Zn, Cd의 중금속이 금속제조관련 시설에서 철삭 혹은 가공 중에 발생하여 산업시설 표면에 축적되어 있는 금속물질이 강우 유출수와 함께 수환경으로 유출된 것을 알 수 있었다. 강우유출수 내 총중금속 평균 유출부하량은 1회 강우 시 Cr 128 g, Co 12.35 g, Ni 98.5 g, Cu 607.5 g, Zn 8,429.5 g, As 6.95 g, Cd 3.7 g, Pb 251.75 g으로 금속제조와 관련된 산업시설이 주로 존재하는 유역의 특성을 잘 반영한 것으로 판단된다.

**저자정보** 이지현 (한국해양과학기술원 및 과학기술연합대학원대학교 UST학생연구원 및 대학원생), 정혜령 (한국해양과학기술원 및 과학기술연합대학원대학교 UST학생연구원 및 대학원생), 최진영 (한국해양과학기술원 및 과학기술연합대학원대학교 선임연구원 및 교수), 나공태 (한국해양과학기술원 및 과학기술연합대학원대학교 책임연구원 및 교수)

**저자기여도** 개념설정: 이지현, 정혜령, 최진영, 나공태; 방법론: 이지현, 나공태; 시료 채취 및 분석: 이지현, 정혜령, 최진영, 나공태; 자료관리: 이지현, 정혜령; 원고 초안작성: 이지현; 원고 교정 및 편집: 이지현, 나공태.

**이해관계** 본 연구에 참여한 모든 저자들은 학술출판에 있어서 어떠한 이해충돌의 여지가 없음.

**연구비** 본 연구는 한국해양과학기술원 연구사업 “생지화학순환 및 해양환경변동 연구(PE99812)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 시료채취에 도움을 주신 명지대학교와 (주)하이드로코어의 연구원들께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Becher, K.D., D.J. Schnoebelen and K.K. Akers. 2000. Nutrients discharged to the Mississippi river from eastern Iowa watershed. *Journal of the American Water Resourced Association* **36**(1): 161-173.
- Calmano, W., J. Hong and U. Forstner. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* **28**(8-9): 223-235.
- Drake, J., A. Bradford and T.V. Seters. 2014. Stormwater quality of spring-summer-fall effluent from three partial-infiltration permeable pavement systems and conventional asphalt pavement. *Journal of Environmental Management* **139**: 69-79.
- Gunawardena, J., P. Egodawatta, G.A. Ayoko and A. Goonetilleke. 2013. Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. *Atmospheric Environment* **68**: 235-242.
- Jayarathne, A., P. Egodawatta, G.A. Ayoko and A. Goonetilleke. 2017. Geochemical phase and particle size relationships of metals in urban road dust. *Environmental Pollution* **230**: 218-226.
- Jeong, H., K.T. Kim, E.S. Kim, K. Ra and S.Y. Lee. 2016. Sediment quality assessment for heavy metals in streams around the Shihwa Lake. *Journal of Korean Society for Marine Environment and Energy* **19**(1): 25-36.
- Jeong, H., K.T. Kim, E.S. Kim, S.Y. Lee and K. Ra. 2017. Regional variation and discharge characteristics of stream water quality and heavy metals around the Shihwa Lake basin. *Journal of Korean Society for Marine Environment and Energy* **20**(2): 76-83.
- Jeong, H., J. Lee, K.T. Kim, E.S. Kim and K. Ra. 2019a. Identification on metal pollution sources in road dust of industrial complex using magnetic property around Shihwa Lake basin. *Journal of Koran Society of Marine Environment and Energy* **22**(1):18-33.
- Jeong, H., J. Lee, J.Y. Choi, K.T. Kim, E.S. Kim and K. Ra. 2019b. Assessment of contamination and sources identification of heavy metals in stream water and sediments around industrial complex. *Korean Journal of Environment and Ecology* **52**(3): 179-191.
- Jeong, H., S.Y. Lee, K.T. Kim, E.S. Kim, J.Y. Choi, C.I. Sun, J.K. Park and K. Ra. 2019c. Study on dissolved and particulate metals in stream water and stormwater runoffs from Suyeong watershed in Busan special management area, Korea. *Journal of Koran Society of Marine Environment and Energy* **22**(4): 203-214.
- Joshi, U.M. and R. Balasubramanian. 2010. Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff. *Chemosphere* **80**: 310-318.
- Kayhanian, M., A. Singh, C. Suverkropp and S. Borroum. 2003. Impact of annual average daily traffic on highway runoff pollutant concentrations. *Journal of Environmental Engineering* **129**(11): 975-990.
- Lee, H.W. and J.H. Choi. 2015. Analysis of rainfall-runoff characteristic in Shihwa industrial watershed using SWMM. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* **37**(1): 14-22.
- Lee, J., H. Jeong, J.Y. Choi and K. Ra. 2019. The spatial and vertical variations of metal pollution in sediments after tidal power plant operation in Shihwa Lake. *The Korean Society of Oceanography* **24**(4): 535-547.
- Lee, J., H. Jeong, K. Ra and J.Y. Choi. 2020. Assessment of par-

- ticle size distribution and pollution impact of heavy metals in road-deposited sediments (RDS) from Shihwa Industrial complex. *Journal of Environmental Impact* (in press).
- Lee, S.W., S.J. Hwang, S.B. Lee, H.S. Hwang and H.C. Sung. 2009. Landscape ecological approach to the relationships of land use patterns in watersheds to water quality characteristics. *Landscape and Urban Planning* **92**: 80-89.
- Liu, A., Y. Ma, J.M.A. Gunawardena, P. Egodawatta, G.A. Ayoko and A. Goonetilleke. 2018. Heavy metals transport pathways: The importance of atmospheric pollution contributing to stormwater pollution. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **164**: 696-703.
- Ma, Y., S. Hao, H. Zhao, J. Fang, J. Zhao and X. Li. 2018. Pollutant transport analysis and source apportionment of the entire non-point source pollution process in separate sewer systems. *Chemosphere* **211**: 557-565.
- Muller, G. 1969. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geochemical Journal* **2**: 108-118.
- NIER (National Institute of Environmental Research), 2000. Study on the water quality standard and criteria for the policy-maker. 194pp.
- Ra, K., E.S. Kim, K.T. Kim, J.K. Kim, J.M. Lee and J.Y. Choi, 2013. Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea. *Journal of Coastal Research* **Special Issue** (65): 105-110.
- Ra, K., J.H. Bang, J.M. Lee, K.T. Kim and E.S. Kim. 2011. The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea. *Marine Pollution Bulletin* **62**: 1814-1821.
- Ra, K., J.K. Kim, J.M. Lee, S.Y. Lee, E.S. Kim and K.T. Kim. 2014. Characteristics and risk assessment of heavy metals in the stormwater runoffs from industrial region discharged into Shihwa Lake. *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy* **17**(4): 283-296.
- Shajib, M.T.I., H.C.B. Hansen and T. Liang. 2019. Metals in surface specific urban runoff in Beijing. *Environmental Pollution* **248**: 584-598.
- Tong, S.T.Y. and W. Chen. 2002. Modeling the relationship between land use and surface water quality. *Journal of Environmental Management* **66**(4): 377-393.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1999. National recommended water quality criteria-correction (EPA 822-Z-99-001). 24pp.
- Wei, X., L. Han, B. Gao, H. Zhou, J. Lu and X. Wan. 2016. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: The impact of water impoundment. *Ecological Indicators* **62**: 667-675.
- Zafra, C., J. Temprano and J. Suarez. 2017. A simplified method for determining potential heavy metal loads washed-off by stormwater runoff from road-deposited sediment. *Science of the Total Environment* **601-602**: 260-270.
- Zhao, B., A. Liu, G. Wu, D. Li and Y. Guan. 2017. Characterization of heavy metal desorption from road-deposited sediment under acid rain scenarios. *Journal of Environmental Sciences* **51**: 284-293.
- Zhao, H., X. Chen, S. Hao, Y. Jiang, J. Zhao, C. Zou and W. Xie. 2016. Is the wash-off process of road-deposited sediment source limited or transport limited? *Science of the Total Environment* **563-564**: 60-70.
- Zhao, H., X. Li, X. Wang and D. Tian. 2010. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials* **183**: 203-210.