

요 약 문

I. 제목

“경안천 지천 및 하류 유역 수계 및 퇴적물 내 중금속 유해물질 오염원 분포 특성에 미치는 영향 조사”

II. 연구의 목적 및 필요성

수계에서 검출되는 여러 가지 유해물질 중 금속류는 자체의 강한 독성 뿐만 아니라 높은 잔류성으로 생물체에 큰 위협을 나타내기 때문에 잔류성 중금속 유해물질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 중금속은 물에 대한 용해도가 매우 낮아 수계에 비하여 퇴적물에 높은 농도로 존재하고 있으며 계절, 강우, 기타 요인들에 의하여 수중으로 용출된다. 또한 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)가 수계에 존재할 경우, 퇴적물에 안정적으로 흡착되어 있던 중금속들이 킬레이트 구조를 가지는 EDTA에 의하여 다시 수계로 용존되어 2차 오염을 유발할 수 있다.

경안천은 서울 및 수도권 주민들의 식수 공급원이 되고 있는 팔당호의 지류이며 팔당 취수원이 위치한 곳으로 이들 유해물질이 수계로 유입되면 음용수를 포함한 음용수용 수자원의 확보에 치명적인 문제점으로 대두될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 경안천 하천 및 퇴적물의 중금속 오염실태와 현황에 대해 정확히 파악할 뿐만 아니라, 수계에 중금속 용출을 촉진시킨다고 알려진 EDTA가 존재할 경우의 중금속 용출 특성 및 중금속 이동 특성에 대한 심도 깊은 연구를 통하여 경안천 퇴적물 관리방안을 제안함과 동시에 추후 경안천 수계의 오염물질 저감 관리방안 마련의 기초자료를 제시하고자 한다.

III. 연구의 내용 및 범위

본 연구는 경안천 전 유역을 대상으로 9개 지점을 대상으로 하천수의 경우 pH, temperature, DO, T-N, T-P, CODcr의 분석을, 퇴적토를 대상으로는 pH, temperature, T-N, T-P, CODcr, 강열감량, 수분함량, 입도분포의 분석을 기본분석으로 하였고, 중금속을 대상으로 유해물질을 분석하였다. 또한 추후 수계에 존재하는 EDTA와 EDTA-metal complex를 조사하고자 하며, 별도의 회분식 실험을 통하여 중금속의 용출특성을 평가하고자 한다. 분석은 수질공정시험법 및 해양공정시험법, US EPA method, 폐기물공정시험법을 토대로 수행하였다.

IV. 연구결과

COD_{Cr}, T-N, T-P 의 경우 하천수 보다는 퇴적토에서 높은 농도를 보였으며 하천수와 퇴적토 내의 농도의 상관성은 높지 않았다. 이는 퇴적토의 이동속도와 강물의 이동속도는 크게 상이한 이유로 직접적인 상관관계를 관측하기는 어렵기 때문이다. 또한 퇴적토상의 농도는 그 지점에서 가까운 오염원과 더불어 상류지점에서의 퇴적층의 이동에 따른 결과 이기 때문으로 판단된다.

경안천 유역에서 조사된 9개 지점의 입도분석 결과를 살펴보면, 모든 지점이 세립사 ~ 극조립사에 속했으며 분급도값이 1.74 ~ 2.36범위에 포함되어 좋지 않은 분급도(Poorly sorted ~ Very poorly sorted)를 보였다. 또한 대부분의 지점이 모래(Sand)의 함량비가 가장 높았으나 하류로 갈수록 입경이 작은 실트(Silt)의 함량비가 높아졌다. 또한 8 ~ 9월과 같은 홍수기의 경우,

상류지점의 경우 자갈의 함량비가 커지고 모래의 함량비가 작아지는 경향을 보였으나 하류의 경우는 이와는 반대의 경향을 보였다.

하천수내의 중금속을 고농도 순으로 나열한 결과, 경우 거의 모든 지점에서 $Al > Zn > Mn > Ba > Cu \approx Se > Pb > Ni \approx As > Cd > Cr^{6+} > Be > Hg$ 순으로 나타났으며 모든 수질항목이 환경부 하천수질환경기준을 만족하는 것으로 조사되었다.

퇴적토의 중금속 농도는 기준치가 존재하지 않으며 국내의 다른 조사연구도 드물기 때문에 비교하기가 쉽지 않아 본 연구에서는 비교대상으로 '토양오염우려기준 가지역'의 기준을 적용하여 비교하였다. 지점간의 평균값을 기준으로 중금속 항목을 고농도 순으로 나열한 결과, $Al > Mn > Ba > Zn > Ni > Cu \approx Pb > As > Be > As > Be > Cr^{6+} \approx Se > Cd > Hg$ 순으로 나타났다. EPA법을 이용한 분석에서는 직리천의 As, 폐기물공정시험법을 이용한 분석에서는 경안천2, 곤지암천, 경안천5, 경안천6 지점에서 '토양오염대책기준 가지역'의 기준농도인 6 mg/kg을 초과하는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 결과는 단지 2회차의 조사결과에 의해 높은 것으로 3회차에는 급격히 낮아지는 경향을 보여 좀더 심도있는 조사가 필요할 것으로 판단된다.

EDTA농도에 따른 퇴적토내 중금속의 용출 특성을 실내실험을 통해 분석한 결과, Ca, Mg, Ba는 EDTA 농도가 0 ~ 0.05 M범위에서 증가할수록 지속적으로 증가한 반면, Al, Fe, Zn, Mn, Cd의 경우는 EDTA농도가 0 M인 경우 보다는 EDTA 농도가 0.001 M 정도 함유되어 있을 경우 급속하게 증가하였으나 EDTA농도가 누적될수록 지속적으로 증가하지는 않았다. 즉, 중금속의 종류에 따라서 EDTA에 반응하는 정도는 상이한 결과를 보였다.

퇴적물의 평균입결과 중금속 농도와의 관계를 분석한 결과, 항목별로 차이를 보였다.

퇴적토에 대한 분석방법별 차이를 살펴보면, Cr⁶⁺와 Hg를 제외한 11개 중금속의 경우 토양오염공정시험법보다 EPA법에서 높은 농도로 검출되었다. 폐기물공정시험법으로 분석된 Cd, Cr, Cu, As, Hg, Pb의 6개 항목의 경우 Hg, Pb를 제외한 Cd, Cr⁶⁺, Cu, As 모두 토양오염공정시험법에 비해 폐기물공정시험법에서 높은 농도를 보였다. 시험방법별과 얻어지는 결과값은 매우 큰 차이를 보임에 따라 국내의 담수내 퇴적토의 공정시험법의 개발이 시급한 것으로 판단된다. CODCr, T-P의 경우 하천수 보다는 퇴적토에 다량 존재하고 있음을 알 수 있었으며, 각 지점별 상관관계는 나타나지 않았다.

v. 연구결과의 활용계획

본 연구에서 수행된 자료는 오염퇴적물 처리 및 관리방안 마련을 위한 기초자료, 수질개선 및 수환경 개선을 위한 방향성을 제시하는 자료, 경안천 및 팔당수계 수질개선을 위한 기초자료로 활용이 가능하다. 또한 유해물질 및 준설퇴적물에 대한 관리 강화의 척도로 사용되는 한편, 점오염원과 비점오염원의 관리를 강화하여 퇴적물에 의한 수계의 오염을 저감시키는 방안을 제시할 수 있다.

Summary

I. Title

Characteristics of heavy metals distributions as harmful pollutants in sediment and water of Kyungan stream

II. Previous research

There is no regulations and laws in Korea for sampling, analyzing and evaluating the sediment from the river. Therefore, almost all the researches which were done in Korea based on the analytical method from other laws and other countries. That is why we should gather some data about effective policies and practices for Korea.

III. Objectives and significance of the study

Some of the harmful contaminants, such as heavy metals and pesticides, have very low water solubility and are present in significant amounts in freshwater sediments. With changes of water condition(pH, temperature, turbulence, etc.), the contaminants come out from the sediment into the water system. These materials have high persistence and biological concentration and toxicity. That is why they should be monitored and treated in the water system.

Kyungan stream is one of the tributaries of Paldang reservoir which is not a big stream but has high unit pollution loading and discharge pollution loading. It is polluted by organic matter and nutritive salt. Moreover, small amount of water, low water depth and stagnation make the pollution serious.

Therefore, this study aimed to investigate the pollution status of Kyungan stream by general pollutants(COD, T-N, T-P), heavy metals as harmful pollutant, and EDTA and to research effective pollutant reduction policies and practices performed in Korea or other countries for making an administration plan for Kyungan stream.

IV. Research methodology

There were 9 sites in Kyungan stream water shed studied. Sampling was done three times a year to monitor the pollution status of Kyungan stream. As fundamental analysis, pH, temperature, DO, T-N, T-P and COD_{Cr} for water samples, and pH, temperature, T-N, T-P, COD_{Cr}, ignition loss, moisture content and size distribution for sediment samples were performed. Also, heavy metal analysis is performed for water and sediment samples. In addition, lab scale experiments for EDTA were performed to determine whether EDTA has been prolific to typical aquatic systems and to understand how it may affect the heavy metal deposits on sediments.

V. Results

The results showed sediment has higher value than stream water for almost all the contaminants we measured and there are no relationship among sampling sites. The particle size distribution(PSD) data demonstrated river bed of the Kyungan stream is formed by sand. From the results of contaminants and PSD, we assumed that the sediment which is formed by fine particle has higher contaminants concentration, because of higher specific surface area. Aside from that, contaminants concentration is increased as goes to downstream. It is regarded that contaminants are settled as goes to downstream because the flow rate is slowed. From EDTA experiments, the amount of metal in the aqueous phase was clearly related with its level at the sediment phase and its stability constant for EDTA complexation. However, when EDTA concentration is further increased, slight decrease or increase in aqueous concentrations according to each metal are observed.

VI. Management plan and political direction for contaminated sediment

Kyungan stream is the major pollution source of Paldang reservoir, and it has been debated about the high pollution level. Therefore, dredging is mentioned to clean the stream, but secondary pollution is worried after the dredging. So, Yongin city is now making wet land around the stream.

It is difficult to identify and treat the contaminants in sediment. Also, it is not expected that the contaminants are decreased by self-purification in case of sediment contaminants. Therefore, management for contaminated sediment should be planned to protect the river(stream)/sediment from contaminants and maintain the quality of sediment. Also, identification of the source, source specification, pollution route and other characteristics of water system is needed.

VII. Application plan

The data from this study can be used as reference to establish a treatment and control plan for polluted sediment and to improve the water quality of Kyungan stream and Paldang reservoir.

Also, this data can propose a scheme to reduce pollutants by strengthening the rules about harmful pollutants and sediment.

CONTENTS

Summary (Korean)	i
Summary (English)	iv
Contents	vii
Chapter 1. Objectives and significance of the study	1
1.1 Importances of the study	2
1.2 Significance of the study	3
Chapter 2. Previous study	5
2.1 Domestic policies and practices of heavy metals & EDTA	6
2.2 Foreign policies and practices of heavy metals & EDTA	14
Chapter 3. Research methodology	35
3.1 Range of the study	36
3.2 Contents of the study	52
Chapter 4. Research results	58
4.1 Temporal and spatial changes in heavy metals	59
4.2 Heavy metals & EDTA	101
4.3 Heavy metals & Particle Size Distribution	110
4.4 Comparition between different pre-treatment methods	112
4.5 Conclusion	120
Chapter 5. Management plan for contaminated sediment	122
5.1 Problems	123
5.2 Management plan	123
Chapter 6. Application plan	127
5.1 Expectation	128
5.2 Application plan	128

목 차

요약문	i
SUMMARY	iv
CONTENTS	vii
제 1 장 연구의 필요성 및 목적	1
1.1 연구의 필요성	2
1.2 연구의 목적	3
제 2 장 국내의 연구현황	5
2.1 국내 퇴적물 및 EDTA 오염관리 현황	6
2.2 국외 퇴적물 및 EDTA 오염관리 현황	14
제 3 장 연구의 범위 및 내용	35
3.1 연구의 범위	36
3.2 연구의 내용	52
제 4 장 연구 결과	58
4.1 항목별 시·공간적 변화	59
4.2 중금속과 EDTA의 관계	101
4.3 퇴적토 평균입도와 중금속과의 관계	110
4.4 중금속 공정시험방법별 비교	112
4.5 결론	120
제 5 장 담수 퇴적물 관리방안	122
5.1 오염퇴적물 관리의 문제점	123
5.2 오염퇴적물 관리방안	123
제 6 장 연구 결과의 활용 계획	127
6.1 기대 성과	128
6.2 활용 방안	128

〈표 목 차〉

표 2.1 퇴적물 오염현황 파악을 위한 국내 선행 조사 요약4)	6
표 2.2 국내 하천 및 호소 표층퇴적물 내 영양염류 및 중금속 조사 현황	7
표 2.3 우리나라 주요 호수 퇴적물 중금속 조사결과	8
표 2.4 오염물질의 종류별로 본 수역별 퇴적물의 영양염류 및 중금속 오염	9
표 2.5 퇴적물 내의 중금속 분석방법	10
표 2.6 최근 퇴적물 내의 중금속 오염현황 연구 결과들	11
표 2.7 한강 퇴적물 내 주요 중금속 검출 현황	12
표 2.8 저서생물 보호를 위한 미국환경보호청의 퇴적물질 준거기준	14
표 2.9 미국의 퇴적물질 관련기준 개발현황	15
표 2.10 뉴욕주의 퇴적물 환경기준 중금속 항목	16
표 2.11 뉴저지주의 퇴적물 환경기준 중금속 항목	16
표 2.12 워싱턴주의 퇴적물 환경기준 중금속 항목	17
표 2.13 플로리다주의 퇴적물 환경기준 중금속 항목	17
표 2.14 텍사스주의 퇴적물 환경기준 중금속 항목	18
표 2.15 캐나다 중금속에 관한 담수퇴적물질권고기준	19
표 2.16 퇴적물, 토양, 수질에서의 무기물 오염농도	20
표 2.17 퇴적물, 토양, 수질에서의 유기물 오염농도	21
표 2.18 퇴적물 오염 조사와 연구	22
표 2.19 일본의 담수퇴적물 유해판정 기준	24
표 2.20 국외 지표수에서의 EDTA 농도	24
표 2.21 국외 퇴적물에서의 EDTA 농도	26
표 2.22 미국 환경청이 보고한 산업폐수 중에 EDTA가 포함될 수 있는 폐수	27
표 2.23 국외 EDTA 처리기술	28
표 3.1 조사대상 중금속 목록	54
표 3.2 기본항목 및 분석방법	55
표 3.3 중금속 항목 및 분석방법	56
표 3.4 Microwave 운전 조건	57
표 3.5 ICP-MS 조건	58
표 4.1 입도 등급표	67
표 4.2 분급도 구분	68
표 4.3 경안천 본류 입도분포 결과	69
표 4.4 토양오염기준(환경부)	74
표 4.5 하천수질환경기준(환경부)	74
표 4.6 하천수내 중금속의 회차별 통계값	75
표 4.7 퇴적토내 중금속의 회차별 통계값(EPA법)	76
표 4.8 퇴적토내 중금속의 회차별 통계값(토양오염공정시험법)	76
표 4.9 퇴적토내 중금속의 회차별 통계값(폐기물공정시험법)	77
표 4.10 하천수내 중금속의 지점별 산술평균값	78
표 4.11 퇴적토내 중금속의 지점별 산술평균값(EPA법)	78

표 4.12 퇴적토내 중금속의 지점별 산술평균값(토양오염공정시험법)	79
표 4.13 퇴적토내 중금속의 지점별 산술평균값(폐기물공정시험법)	79
표 4.14 2007년도 하천수내 중금속 농도	97
표 4.15 2008년도 하천수내 중금속 농도	97
표 4.16 2007년도 퇴적토내 중금속 농도(EPA법)	97
표 4.17 2008년도 퇴적토내 중금속 농도(EPA법)	98
표 4.18 Tessier's method의 개괄적 내용	102
표 4.19 Kinetic 실험 조건	103
표 4.20 직리천 지점의 퇴적토 특성	103
표 4.21 방법별 중금속 농도 비교	105
표 4.22 EDTA에 대한 중금속별 안정화 상수	107

<그림 목 차>

그림 3.1 경안천 유역의 토지이용도 (a) 1975년 토지피복도, (b) 2000년 토지피복도	37
그림 3.2 경안천 유역의 토양도 (a) 토양명칭별 분석, (b) 토양종류별 분석, (c) 토양심도 별 분석, (d) 토양배수별 분석	38
그림 3.3 경안천 유역도와 9개 시료 채취 지점	40
그림 4.1 하천수 및 퇴적토내 온도 변화	62
그림 4.2 하천수 및 퇴적토내 pH 변화	63
그림 4.3 하천수 및 퇴적토내 CODCr 농도변화	64
그림 4.4 하천수 및 퇴적토내 T-N 농도변화	65
그림 4.5 하천수 및 퇴적토내 T-N 농도변화	66
그림 4.6 지점별 크기별 분류 분포(6월)	70
그림 4.7 지점별 크기별 분류 분포(9월)	70
그림 4.8 지점별 크기별 분류 분포(11월)	71
그림 4.9 하천수내 DO 농도변화	72
그림 4.10 퇴적토내 수분함량 변화	73
그림 4.11 퇴적토내 강열감량 변화	73
그림 4.12 하천수 및 퇴적토내 As 농도변화	80
그림 4.13 하천수 및 퇴적토내 Cd 농도변화	82
그림 4.14 하천수 및 퇴적토내 Cr ⁶⁺ 농도변화	83
그림 4.15 하천수 및 퇴적토내 Cu 농도변화	84
그림 4.16 하천수 및 퇴적토내 Pb 농도변화	86
그림 4.17 하천수 및 퇴적토내 Ni 농도변화	87
그림 4.18 하천수 및 퇴적토내 Zn 농도변화	88
그림 4.19 하천수 및 퇴적토내 Al 농도변화	89
그림 4.20 하천수 및 퇴적토내 Ba 농도변화	90
그림 4.21 하천수 및 퇴적토내 Be 농도변화	91
그림 4.22 하천수 및 퇴적토내 Mn 농도변화	93
그림 4.23 하천수 및 퇴적토내 Se 농도변화	94
그림 4.24 하천수 및 퇴적토내 Hg 농도변화	95
그림 4.25 2007년 대비 하천수 내 중금속 농도변화	99
그림 4.26 2007년 대비 퇴적토내 중금속 농도변화	100
그림 4.27 직리천 지점의 퇴적토의 중금속 연속추출 결과	104
그림 4.28 EDTA 농도에 따른 중금속 농도변화	106
그림 4.29 L/S ratio에 따른 중금속 농도변화(Case 1: 퇴적토의 총량을 조절하고 EDTA 농도 및 총량은 일정하게 유지한 상태)	108
그림 4.30 L/S ratio에 따른 중금속 농도변화(Case 2 : EDTA 농도를 조절하고 EDTA 총 량 및 퇴적토의 총량은 일정하게 유지한 상태)	108
그림 4.31 L/S ratio에 따른 중금속 추출총량 변화(그림 4.30의 Case1과 Case2)	109
그림 4.32 평균입도와 중금속 농도와의 상관관계(13개 중금속)	110

그림 4.33 분석법에 따른 Be 농도 비교	113
그림 4.34 분석법에 따른 Al 농도 비교	114
그림 4.35 분석법에 따른 Cr ⁶⁺ 농도 비교	114
그림 4.36 분석법에 따른 Mn 농도 비교	115
그림 4.37 분석법에 따른 Ni 농도 비교	115
그림 4.38 분석법에 따른 Cu 농도 비교	116
그림 4.39 분석법에 따른 Zn 농도 비교	116
그림 4.40 분석법에 따른 As 농도 비교	117
그림 4.41 분석법에 따른 Se 농도 비교	117
그림 4.42 분석법에 따른 Cd 농도 비교	118
그림 4.43 분석법에 따른 Ba 농도 비교	118
그림 4.44 분석법에 따른 Pb 농도 비교	119
그림 4.45 분석법에 따른 Hg 농도 비교	119