

금속 안정동위원소를 활용한 오염원 추적 연구

Study of tracing the pollutants sources in
coastal environments using
metallic stable isotope

2018. 2.



by HRJEONG



주 의

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 수행한 주요연구사업 연구결과 보고서입니다.
2. 보고서 내용을 발표시에는 반드시 한국해양과학기술원에서 수행한 연구 결과임을 밝혀야 합니다.

금속 안정동위원소를 활용한 오염원 추적 연구

2018. 2.

한국해양과학기술원



금속 안정동위원소를 활용한 오염원 추적 연구

Study of tracing the pollutants sources in
coastal environments using
metallic stable isotope

2018. 2.

제 출 문

한국해양과학기술원장 귀하

본 보고서를 “금속 안정동위원소를 이용한 오염원 추적연구”사업의 최종보고서로 제출합니다.

2018년 2월 28일

연구책임자 : 나공태
연구원 : 김은수, 김경태,
정혜령, 이승용,
남예진, 이민형

목 차

| | |
|-----------------------------------|----|
| 요약문 | xi |
| 제1장 과제개요 | 1 |
| 제2장 연구추진 체계 | 11 |
| 제3장 연구개발 내용 및 결과 | 15 |
| 제1절 동위원소 분리/분석기법 개발 | 17 |
| 제2절 국내 연안 금속 오염현황 조사 | 35 |
| 제3절 금속 안정동위원소 분석을 통한 오염원 추적 | 86 |
| 참고문헌 | 98 |
| 부록 | 99 |

CONTENTS

| | |
|---|----|
| Summary | xi |
| Chapter 1. Outline of the study | 1 |
| Chapter 2. Driving system of the study | 11 |
| Chapter 3. Results of the study | 15 |
| Section 1. Method setup for separation and measurement of metallic stable isotopes | 17 |
| Section 2. Status of metal contamination in marine environments of Korea | 35 |
| Section 3. Tracing of metal pollution sources using metallic stable isotope | 86 |
| Reference | 98 |
| Appendix | 99 |

Table List

| | |
|---|----|
| Table 3.1.1. Instrumental setting for Pb isotopic measurements using MC-ICP-MS (Neptune plus) | 30 |
| Table 3.1.2. Instrumental setting for Cu and Zn isotopic measurements using MC-ICP-MS (Neptune plus) | 30 |
| Table 3.1.3. Comparison of Cu isotope data in rock reference materials from USGS after column separation in the study and other studies | 30 |

Figure List

| | |
|---|----|
| Figure 3.1.1. Various chemical interferences for Cu and Zn isotopic measurements (Petit et al., 2008) | 17 |
| Figure 3.1.2. Various chemical interferences for Fe isotopic measurements (Chen et al., 2005) | 18 |
| Figure 3.1.3. Delta ‰ notation for Cu isotopic measurement | 18 |
| Figure 3.1.4. Scheme for standard-sample-standard bracketing method .. | 19 |
| Figure 3.1.5. Characteristics separation of various metal elements in different acid concentration using AP-MP1 resin | 20 |
| Figure 3.1.6. Characteristics separation of Pb, Cu, Fe, Zn and Cd in different metal amounts using AP-MP1 resin | 21 |
| Figure 3.1.7. Characteristics separation of Pb, Cu, Fe, Zn and Cd for various certified reference materials using AP-MP1 resin | 22 |
| Figure 3.1.8. Characteristics separation of Cd using AP-MP1 resin in Biorad prep column | 23 |
| Figure 3.1.9. Separation of Cu, Fe, Zn, Cd in mixed standard using AP-MP1 resin | 24 |
| Figure 3.1.10. Separation of Cu, Fe, Zn in mixed standard using AP-MP1 resin | 24 |
| Figure 3.1.11. Separation of Cu, Fe, Zn in artificial seawater, marine, freshwater and road-deposited sediments, oyster (1566b) and mussel (SRM2976) using AG-MP1 resin | 25 |
| Figure 3.1.12. Characteristics of Cu separation in mussel CRM (SRM2976) in different sample weight using AP-MP1 | 25 |
| Figure 3.1.13. Separation of Cu, Fe and Zn fraction in various rock standard materials (AGV-2, BIR-1a, BHVO-2, GSP-2) from USGS using AG-MP1 resin | 26 |
| Figure 3.1.14. Separation of Cd in 0.4M HCl using AG50W-X8 resin | 26 |
| Figure 3.1.15. Separation of Mg and Ca using AG50W-X8 resin | 27 |

| | |
|---|----|
| Figure 3.1.16. Conceptual scheme of separation for Cu, Fe and Zn in 1 st and 2 nd column using AG-MP1 resin | 28 |
| Figure 3.1.17. Results of mass fractionation in either 1 st column or 2 nd column and both columns using AG-MP1 resin | 32 |
| Figure 3.1.18. Results of mass fractionation in different evaporation temperatures for both resins using AG-MP1 resin | 33 |
| Figure 3.1.19. Results of long-term stability for Cu isotopic ratio in Cu isotopic reference materials for AE647 using MC-ICP-MS | 34 |
| Figure 3.1.20. Results of long-term stability for Cu isotopic ratio in Cu isotopic reference materials for AE633 using MC-ICP-MS | 34 |
| Figure 3.2.1. Map of sampling sites in marine, freshwater and road-deposited sediments from Shihwa special management sea area of Korea | 37 |
| Figure 3.2.2. Distribution of Li concentrations in sediments from Shihwa region | 39 |
| Figure 3.2.3. Distribution of Cr concentrations in sediments from Shihwa region | 40 |
| Figure 3.2.4. Distribution of Ni concentrations in sediments from Shihwa region | 41 |
| Figure 3.2.5. Distribution of Cu concentrations in sediments from Shihwa region | 42 |
| Figure 3.2.6. Distribution of Zn concentrations in sediments from Shihwa region | 43 |
| Figure 3.2.7. Distribution of As concentrations in sediments from Shihwa region | 44 |
| Figure 3.2.8. Distribution of Cd concentrations in sediments from Shihwa region | 45 |
| Figure 3.2.9. Distribution of Pb concentrations in sediments from Shihwa region | 46 |
| Figure 3.2.10. Map of sampling sites in marine, freshwater and road-deposited sediments from Ulsan special management sea area of | |

| | |
|--|----|
| Korea | 47 |
| Figure 3.2.11. Distribution of Li concentrations in sediments from Ulsan region | 50 |
| Figure 3.2.12. Distribution of Cr concentrations in sediments from Ulsan region | 51 |
| Figure 3.2.13. Distribution of Ni concentrations in sediments from Ulsan region | 52 |
| Figure 3.2.14. Distribution of Cu concentrations in sediments from Ulsan region | 53 |
| Figure 3.2.15. Distribution of Zn concentrations in sediments from Ulsan region | 54 |
| Figure 3.2.16. Distribution of As concentrations in sediments from Ulsan region | 55 |
| Figure 3.2.17. Distribution of Cd concentrations in sediments from Ulsan region | 56 |
| Figure 3.2.18. Distribution of Pb concentrations in sediments from Ulsan region | 57 |
| Figure 3.2.19. Comparison of mean metal concentrations from Ulsan and Shihwa regions in Korea. (UC: Ulsan marine sediments, US: Ulsan stream sediments, UR: Ulsan road-deposited sediments, SC: Shihwa marine sediments, SS: Shihwa stream sediments, SR: Shihwa road-deposited sediments) | 58 |
| Figure 3.2.20. Map of sampling sites for stream sediments in industrial regions around Shihwa Lake | 59 |
| Figure 3.2.21. Distribution of Li concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 64 |
| Figure 3.2.22. Distribution of Cr concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 65 |
| Figure 3.2.23. Distribution of Ni concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 66 |
| Figure 3.2.24. Distribution of Cu concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 67 |
| Figure 3.2.25. Distribution of Zn concentrations in stream sediments from | |

| | |
|---|----|
| industrial regions around Shihwa Lake | 68 |
| Figure 3.2.26. Distribution of As concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 69 |
| Figure 3.2.27. Distribution of Cd concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 70 |
| Figure 3.2.28. Distribution of Pb concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 71 |
| Figure 3.2.29. Distribution of Hg concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake | 72 |
| Figure 3.2.30. Comparison of mean metal concentrations of each stream sediment from industrial regions around Shihwa Lake | 73 |
| Figure 3.2.31. Map of sampling sites for marine surface sediments of the coast of Korea | 75 |
| Figure 3.2.32. Distribution of Cr concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 76 |
| Figure 3.2.33. Distribution of Ni concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 77 |
| Figure 3.2.34. Distribution of Cu concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 78 |
| Figure 3.2.35. Distribution of Zn concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 79 |
| Figure 3.2.36. Distribution of Cd concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 80 |
| Figure 3.2.37. Distribution of As concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 81 |
| Figure 3.2.38. Distribution of Pb concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | |

| | |
|--|----|
| | 82 |
| Figure 3.2.39. Distribution of Hg concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea | 83 |
| Figure 3.2.40. Comparison of mean metal concentration in different region of Korea coast sediments(HI-harbor inside, OS-outer sea, EP-environmental protection area, SM-special management sea area) | 84 |
| Figure 3.2.41. Comparison of mean metal concentration in different region of Korea coast sediments(US-Ulsan, BS-Busan, MS-masan, GY-Gwangyang, SH-shihwa) | 85 |
| Figure 3.3.1. Periodic table for studying metal stable isotopes (Bullen and Eisenhauer, 2009) | 87 |
| Figure 3.3.2. Conceptual figure for metal stable isotopes as environmental source traces (Environmental metal isotope conference, 2013) | 87 |
| Figure 3.3.3. Plot among Pb concentration and Pb isotopic ration in marine, stream and road-deposited sediments collected from Shihwa Lake region | 88 |
| Figure 3.3.4. Distribution of Cu isotopic value (‰) in various sediments of Shihwa Lake region | 89 |
| Figure 3.3.5. Plot between concentrations and isotopic values for Cu in Shihwa Lake region | 90 |
| Figure 3.3.6. Plot among Pb concentration and Pb isotopic ration in marine, stream and road-deposited sediments collected from Ulsan region | 90 |
| Figure 3.3.7. Distribution of Cu isotopic value (‰) in various sediments of Ulsan region | 92 |
| Figure 3.3.8. Plot between concentrations and isotopic values for Cu in Ulsan region | 93 |
| Figure 3.3.9. Vertical profiles of concentration, enrichment factor and isotopic value for Cu in core sediments from Ulsan region | 93 |
| Figure 3.3.10. Vertical profiles of concentration, enrichment factor and | |

| | |
|---|----|
| isotopic value for Pb in core sediments from Ulsan region | 94 |
| Figure 3.3.11. Plots between Pb isotopic ratios in surface sediments of Korea coastal region | 95 |
| Figure 3.3.12. Plots between Pb isotopic ratios in stream sediments of Shihwa Lake region | 96 |
| Figure 3.3.13. Plots between concentration and isotopic values for Cu in stream sediments of Shihwa Lake region | 97 |

요 약 문

금속 안정 동위원소는 이전의 연구에서 해양에서의 현재-과거의 생지화학적 순환을 규명하거나 오염원을 추적하는데 사용되어왔다. 그러나 Cu, Fe, Zn의 경우 다양한 동위원소의 간섭으로 인해 정확도 및 정밀도 향상을 위한 화학적 분리가 필수적이며 MC-ICP-MS로 분석 시 동위원소의 분별현상으로 인한 기기분석의 어려움이 있으므로 Cu, Fe, Zn 동위원소의 분석기법 및 이에 관련된 연구가 거의 없는 실정이다. Cu, Fe, Zn 안정 동위원소 분석을 위해 음이온 교환수지(AG-MP1)를 사용하여 다양한 농도의 염산, 질산을 이용해 금속을 단계별로 복합 분리하였다. 그리고 분석시료의 농도를 $\pm 5\%$ 이내로 맞추고 Cu, Fe, Zn 동위원소의 표준물질을 이용해 표준시료-샘플-표준시료의 방법을 사용하여 질량 분별을 보정하였다. 분석기법의 신뢰성 검증을 위해 동위원소 표준물질 및 암석 표준물질에 대한 분석을 실시하였고 기존에 보고된 값과 오차범위 내에서 일치하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 개발한 분석기법은 해수, 퇴적물, 생물 등 다양한 환경시료에 적용이 가능하다는 장점이 있으므로 향후 다양한 연구분야에 활용될 것으로 기대된다.

연안의 산업단지와 인구가 많은 도시의 오염물질 유입은 수질오염과 중금속 오염과 같은 심각한 환경 문제를 야기했다. 시화호 울산 산업단지는 국내 최대규모의 국가 산업단지 중 하나이며 국내 총 생산량의 49%를 차지한다. 시화 산업단지는 기계, 전기, 전자, 석유화학, 섬유, 자동차 등 중소기업과 경공업이 주를 이루고 있다. 울산 산업단지는 조선, 자동차, 석유, 화학제품, 철 금속, 정유산업 등 규모가 큰 중공업이 주를 이루고 있다. 연안, 하천, 도로노면 축적퇴적물 내 금속과 금속 안정동위원소비 측정을 통하여 두 가지 다른 특징을 가지는 국가산업단지에서의 납 오염원을 조사하였다. 울산 연안 퇴적물은 온산 산업단지에서 최대농도를 보였으며, 지역간에 약 21배의 농도차이가 존재하였다. 온산 산업단지의 항만 인근 도로노면 축적퇴적물에서 가장 높은 농도를 보였다. 산업활동에 덜 영향을 받는 해역, 하천 등에서는 상대적으로 낮은 농도가 관측되었다. 시화의 경우, 산업단지 근처의 상류지역에서 상대적으로 높은 금속 농도를 보였으며 시흥천 주변에서 가장 높은 농도를 보였다. 인의적 납은 주로 석탄 연소, 납 휘발유 연소, 납 정련 및 산업 배출과정을 통해 환경으로 방출된다. 납 안정동위원소비는 농도가 증가함에 따라 감소하고 있어 잠재적인

오염원은 낮은 동위원소 값을 가지는 특징을 보인다. 울산에서는 제련소와 납 광석 수입항구 근처에서 높은 농도와 낮은 안정동위원소 비를 보여, 항만에서 제련시설로 운송 중 도로 표면으로 배출된 후 하천을 통해 해양으로 유입되었음을 알 수 있었다. 그러나 시화에서는 19,000개 이상의 공장이 운영되고 있는 특성으로 인하여 다양한 오염원의 영향을 복합적으로 받고 있었다. 따라서 해양환경에서 금속 안정동위원소 분석을 통한 오염원을 정밀하게 추적하기 위해서는 해당지역에서 실제로 사용되는 다양한 원자재 및 물품에 대한 동위원소 비 데이터 구축이 필요할 것으로 판단된다.

전국연안에서 채취한 표층퇴적물 내 금속 농도와 금속 안정동위원소를 분석한 결과, 금속은 특별관리해역과 항만 주변의 정점에서 상대적으로 높은 농도를 보였다. 퇴적물 내 납 안정동위원소의 분포 특성을 토지이용방식과 다양한 산업단지의 존재로 인하여 정확한 오염원 규명에는 어려움이 있어 각 해역 특성에 맞는 오염원 추적연구가 필요할 것으로 판단된다.

Summary

Metallic isotopes have been used as an efficient tool to identify current and past biogeochemical processes in the ocean and to trace metal pollution sources. However, the chemical separation is essential to improve accuracy in the case of Cu, Fe and Zn due to inter-elemental isobaric interferences. Instrumental mass bias can occur whereby a measured isotope ratio using MC-ICP-MS. AG MP1 was used for the anion exchange purification of the samples. The metal was separated stepwise using various concentrations HCl and HNO₃. The concentration of samples was adjusted within $\pm 5\%$ and mass bias during isotopic measurements was corrected using standard sample bracketing method. In order to verify the analytical method, the isotope reference materials were analyzed. It was agreed with the previously reported values within the error range. The analytical method developed in this study is expected to be applied to various research fields because it is applicable to various environmental samples such as seawater, sediment, and biological samples.

The input of pollutants from industrial complexes and populated cities in the coastal area caused serious environmental problem such as water quality deterioration and heavy metal contamination. Shihwa and Ulsan industrial complexes are one of the largest national industrial complexes in Korea and contribute 49% of the total national production. Shihwa industrial complex is characterized by the small enterprises and light industry (19,182 facilities) including machinery, electric and electric goods, petrochemicals, textile and automobiles. Ulsan industrial complex is characterized by the large enterprises (1,053 facilities) and heavy industry including shipbuilding, automobile, petrochemical production, ferrous metal, oil refinery retention industries.

The concentrations and isotope ratios (MC-ICP- MS) for Pb in the coastal, stream and road-deposited sediments were investigated to identify the Pb pollution sources from two different national industrial complex areas. The coastal sediments from Ulsan showed the highest concentration of 501.8 mg/kg at St. A28 of Onsan Industrial Complexes and the concentration difference was about 21 times that of St. A33. The mean

concentration of Pb in stream sediments was 1190.0 mg/kg ranged from 18.8 mg/kg to 11,686 mg/kg. Similar to stream sediments, the highest concentration of 12,121 mg/kg in road-deposited sediments (RDS) of Onsan industrial complex, especially Onsan port. Relatively low concentration was observed in upstream areas including coastal, stream, road-deposited sediments that are less affected by industrial activities. For the case of Shihwa, Pb concentration in coastal sediments varied between 19.2 mg/kg and 55.0 mg/kg with an average of 32.1 mg/kg. Relatively high Pb concentration was observed in the upstream areas near the industrial complex. The maximum concentration in stream sediments was 2,587 mg/kg (Shiheung stream) and the concentration difference was 97 times. The concentration of RDS ranged from 63.9 mg/kg to 3,177 mg/kg and showed the highest concentration at St. F5 around Shiheung stream.

Anthropogenic Pb is mainly released into the environment through the process of coal burning, leaded gasoline combustion, lead refining, and industrial discharge. Pb isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) tend to decrease with increasing Pb concentrations. It seems that the potential Pb source has low isotopic value. For Ulsan, these isotopic ratios between $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ showed a positive correlation, indicating that a simple Pb contamination source may exist. High concentrations and low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios were observed nearby the smelter and lead ore import harbor, indicating that Pb was released into the road surface during transportation using the vehicle and then moved to the marine area through streams. However, there are scattered plots of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in the Shihwa sediments. Shihwa area operated more than 19,000 factories including machinery, electric, electric goods, petrochemicals, textile, and automobiles, so it seems to be due to various Pb pollution sources. Therefore, in order to accurately trace contamination sources with Pb isotopes in marine environments, it will be necessary to establish a comprehensive database of isotope composition for various products with Pb actually used in the region.

193 surface sediment samples from the whole Korean coast including harbor inside, special management sea area, environmental preservation sea area and offshores were collected in 2017 not only to study the spatial distribution and pollution assessment of 8 heavy metals (ICP-MS), but also

to identify anthropogenic pollutions for Pb isotopes (MC-ICP-MS). Especially, sediments in Busan harbor which is the largest port in South Korea, showed high concentrations for Cu, Zn, Pb and Hg. Metals except for Cr, Ni in sediments from special management sea area had the second highest concentration. The isotopic signature of sediments have difficult to classify the Pb pollution sources due to the different geographical features, land-use types and industry facilities. It is necessary to investigate various types of metal pollution sources which are used not only for imported ore but also for manufacturing metal products.

과 제 개 요

제1장 과제 개요

제1절 연구개발의 필요성

환경오염의 복잡성, 오염물질의 다양화 등으로 인하여 오염원인 규명이 어려운 환경분쟁 및 사회적 문제가 증대되고 있으며 이에 대한 신속하고 정확한 해결을 위한 새로운 분석과 학적 해결책이 요구되고 있다. 환경오염·복원 등은 오염자 부담원칙이 적용되나, 현재 사용되는 오염물질의 정량적 평가방법으로는 오염원이 다양하고 복잡한 연안환경에서 과학적인 원인자를 명백히 가려내기 어려운 실정이다. 국내 연안해역 특히 특별관리해역에는 국가산업단지가 밀집(국내 산업시설의 80%를 차지)되어 있어 유해물질 오염이 심화되고 있으며, 이들 해역에서 채취한 수산자원의 섭취는 인체에 악영향을 미칠 우려가 매우 높다. 연안해역의 오염은 주로 육상기인과 해상활동에 의한 오염원의 영향을 동시에 받고 있으며 육상기인 오염원의 체계적 관리에는 한계가 있고, 오염실태 및 오염원에 대한 정보부족 및 오염물 관리의 체계성이 결여되어 있다.

환경 오염원 정밀 추적을 위해서는 특별관리해역 및 육역의 오염원에 대한 정밀조사가 필요하나 이에 대한 연구는 양적·질적으로 부족한 상황이다. 특별관리해역에서 발생하는 오염 등 환경문제의 적극적인 해결을 위해서는 국제적으로 신뢰성 있는 오염물질 기원 및 이동 추적자 기술과 같은 새로운 기술개발과 분석과학적 접근이 요구되고 있다. 최근 선진국에서는 금속 안정동위원소를 이용한 환경과학 수사기법(environmental forensic) 관련 환경오염 추적 등의 연구가 활성화되기 시작하였으나 국내의 기술수준은 시작단계에 불과하다. 이러한 금속 오염원 추적기법 개발을 오염 우심해역이며, 산업시설과 같이 다양한 오염원이 존재하는 특별관리해역에 적용함으로써 오염물질 배출지역, 분포 및 오염 환경 변화 이력 추적 등을 위한 과학적 자료를 생산이 시급하다. 해양환경 보전·관리를 위해 육상기원 오염물질의 유입량이 정확히 평가되어야 이를 대비한 연안 환경 문제의 진단과 예측이 가능하며 오염물질들의 기원에 대한 파악이 필요하나 이런 연구는 부족한 상황이다.

금속 안정동위원소는 다양한 물질의 기원 판별과 환경오염 추적자로 지질학 및 환경 분석분야에서 활발히 이용되고 있으며, 최근에는 환경오염의 원인과 피해에 대한 명확한 인과관계 규명을 위한 환경마커로서 안정동위원소는 환경 연구 분야에서 그 중

요성이 높아지고 있다. 선진국에서는 금속 안정동위원소를 이용한 환경과학 수사기법 (environmental forensic)이 활성화되고 있으나 국내연구는 아직 시작단계에 불과하다.

금속 안정동위원소를 이용한 정확한 환경과학 수사연구는 해양환경 분야 오염현상 규명에 있어 강력한 과학적 근거자료로써 특별관리해역 뿐만 아니라 국내 전 연안해역의 효율적인 오염 관리기법에 활용됨으로써 해양환경보전·관리 방안 제시 및 향후 환경분쟁 해역과 환경 분야의 정책결정의 합리성과 실효성을 극대화 시킬 것으로 기대되나, 국내의 연구기반은 해양선진국에 비해 낮은 수준에 불과한 실정이다. 이에 본 연구에서는 국내 연안환경에서 지속적인 문제가 되는 금속 오염을 해결하기 위하여, 다양한 금속 안정동위원소의 분리/분석 기법 개발을 통하여 해양환경 금속 오염의 원인을 규명하고자 한다.

1. 기술적 필요성

- 해양환경의 금속 오염 원인은 인접한 육상의 인구집중에 의한 도시화 및 산업시설에 있으나, 특히 유해물질을 다량 배출하는 산업시설 기인 오염원, 이동경로 및 해양오염에 대한 기여율의 정량화 산정은 미비함. 특별관리해역은 해역별 환경문제 연구가 미흡하며, 오염자, 오염원 및 오염경로 추정 기술 개발을 통한 체계적인 해역관리가 시급함
- 특별관리해역 금속 오염 관리 대책을 수립하기 위해서는 산업활동과 해상활동 등 인위적인 오염원 파악과 환경에서의 과정에 대해 추적할 수 있는 기술이 필요함
- 해양에서 발생하는 다양한 환경 오염원 추적자로서의 안정동위원소 연구기반 조성을 통해 체계적이고 종합적인 안정동위원소 분석기법 개발 및 적용 등 국내 연구기반 선진화가 필요함
- 현재의 오염물질 관련 해양환경 연구는 현황파악에 그치는 “평가를 위한 평가”에 지나지 않으므로 새로운 환경과학 수사기법을 도입을 통하여 정책적인 기여가 가능한 “관리를 위한 평가”의 방식 도입이 필요함

2. 경제적 필요성

- 국내 연안 및 환경관리해역의 체계적 관리를 위하여 투입된 예산의 효과를 극대화시키기 위하여 각 해역별 금속 오염 및 관리의 우선순위를 효율적으로 결정할

수 있는 해역 특성에 맞는 정확한 금속오염 진단과 평가가 요구됨

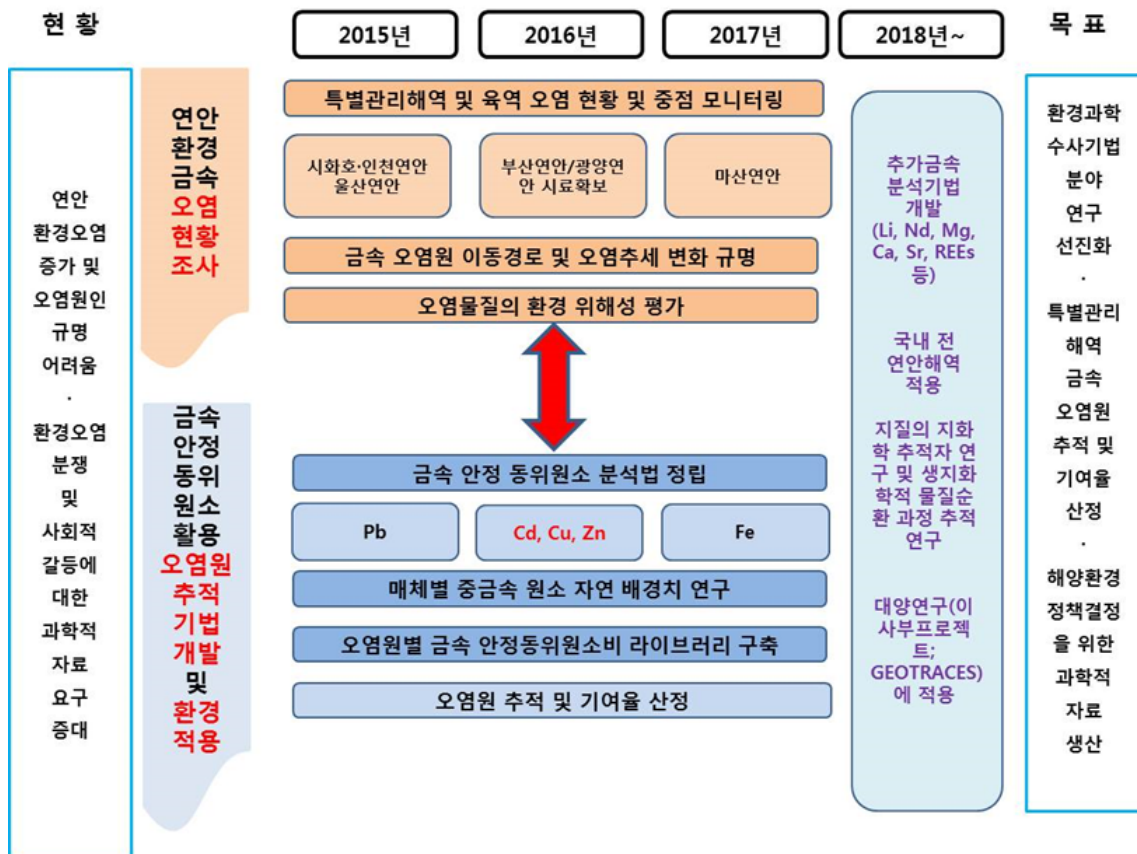
- 국내 환경과학 연구기반 선진화를 통하여 향후 다양한 오염 배출원의 안정동위원소비 인벤토리가 구축되면 오염물질에 대한 보다 명확한 오염원 추적이 가능하며, 해양환경 오염현상 규명에 있어 강력한 과학적 근거로 활용되어 해양환경보전·관리 대응안 제시가 필요함

제2절 연구개발 목표 및 내용

1. 연구개발의 최종목표

국내 해양환경에서의 금속 오염문제 해결을 위해서는 환경과학수사연구기법인 금속 안정동위원소의 분리/분석방법 개발하고 이를 활용하여 각 해역별 문제가 되는 금속의 오염원을 정밀하게 추적하는 기술을 정립함

2. 연구개발의 연차별 목표 및 세부내용



3. 각 연도별 연구개발의 내용 및 범위

| 구분 | 연차별 목표, 연구내용 및 범위 | |
|-----------------------|--|---|
| | 목표 | 연구내용 및 범위 |
| 1차년도 (2015년) | 1. 연안환경 금속 오염현황 조사(특별관리해역) | 1-1. 연안해역 금속 오염분포 모니터링, 오염역사 규명, 오염추세 평가 |
| | | 1-2. 육상기인 오염원 현황 및 오염도 모니터링 |
| | 2. 금속 안정동위원소 활용 오염추적기법 개발 | 2-1. Pb 안정동위원소 환경변화 파악 - 금속 오염경로별 오염원과 배경지점의 농도 및 동위원소 비율 특성 평가 - 시공간적인 관계와 동위원소 비율을 활용한 혼합관계의 끝점(End-member) 결정 |
| | | 2-2. 환경시료 내 Cu, Zn 안정동위원소 분리 및 분석기술 정립 - 환경시료 금속 물질별 분리/정제/농축 과정의 정밀도/정확도 계산 - 분석과정에서의 각 금속물질별 농도효과, 간섭물질 등 문제 해결 |
| 3. 금속 오염원 추적기법의 환경 적용 | 3.1. 특별관리해역 내 금속오염원 추적 - 오염금속의 이동경로, 거동 및 오염원에 대한 기여도의 정량적 해석 | |

| 구분 | 연차별 목표, 연구내용 및 범위 | |
|-----------------|------------------------------------|--|
| | 목표 | 연구내용 및 범위 |
| 2차년도 (2016년) | 1. 금속 안정동위원소 정밀 분석을 위한 분리/분석 기법 개발 | <p>1-1. 환경시료 내 Pb, Cu, Zn, Cd의 분리기법 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 단일 금속 분리 - 혼합 분리 <p>1-2. Pb, Cu, Zn, Cd 안정동위원소 분석법 정립</p> <ul style="list-style-type: none"> - 분리과정시 동위원소 분별여부 확인 - 동위원소비 분석결과에 대한 단기안정성 확인 - Standard-sample bracketing 법 혹은 Double-spike법에 의한 동위원소 정밀 측정확인 <p>1-3. 개발된 분리/분석법을 통한 환경시료 적용</p> |
| | 2. 금속 안정동위원소 활용 오염원 추적기술 개발 | <p>2-1. 시화호 및 울산연안 내 금속 오염원 추적</p> <ul style="list-style-type: none"> - 납 오염원 추적을 위한 동위원소비 라이브러리 조사 - 오염원 추적기법의 환경 적용을 위한 다양한 환경시료 적용가능성 제시 |

| 구분 | 연차별 목표, 연구내용 및 범위 | |
|-----------------|---|---|
| | 목표 | 연구내용 및 범위 |
| 3차년도 (2017년) | 1. 금속 분리기법/분석기법 개발 | 1-1. 지질학적 추적자 활용 및 기후변화 대응을 위한 환경시료 내 Li, Nd, Mg, Ca, Sr 분리기법 개발 1-2. Li, Nd, Mg, Ca, Sr 안정동위원소 분석법 정립 - 동위원소 분별여부 - 단기 안정성 평가 |
| | 2. 금속 오염원 추적기법의 환경 적용 | 2-1. 시화, 울산, 광양, 부산, 마산 특별관리해역의 Cu, Zn, Cd, Pb 동위원소 분석을 통한 오염원 추적 |
| | | 2-2. 금속 오염원 인근에서의 비점오염물질 내 금속 안정동위원소 비 분석 |
| | | 2-3. 오염도 높은 지점에서의 해수-생물-퇴적물 내 금속 안정동위원소 분석을 통한 환경/생물영향 평가 |
| | 2-4. 국내 금속오염에 대한 Cu, Zn, Pb 안정동위원소 비 라이브러리 조사 | |

제2장

연구추진 체계

제2장 연구추진 체계

제1절 추진 전략

1. 동위원소 분리/분석 기법 개발

- ◎ 이온교환수지(음이온: AG-MP1, 양이온: AG50W-X8, X12)를 이용한 금속 분리 기법 정립(단일분리, 복합분리)
- ◎ 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용한 분석기법 정립
- ◎ 환경시료 금속 물질별 분리/정제/농축 과정의 정밀도/정확도 계산
- ◎ 동위원소 분별여부, 단기안정성 평가를 통한 분석법 최종확립

2. 국내 연안 금속 오염현황 조사

- ◎ 국내 5개 특별관리해역 및 전국연안 표층퇴적물 내 중금속 오염 현황자료 구축
- ◎ 시화, 울산 특별관리해역 해역, 육역 등 잠재적 오염원 자료 구축
- ◎ 해역 인근 육상 유역에 대한 오염원 정밀 조사 자료 구축

3. 금속 안정동위원소 분석을 통한 오염원 추적

- ◎ 시화, 울산 특별관리해역 오염원 추적 기법 적용
- ◎ 오염금속의 이동경로, 거동 및 오염원에 대한 기여도의 정량적 해석
- ◎ 국내 다양한 금속 오염원에 대한 금속 안정동위원소비 라이브러리 구축

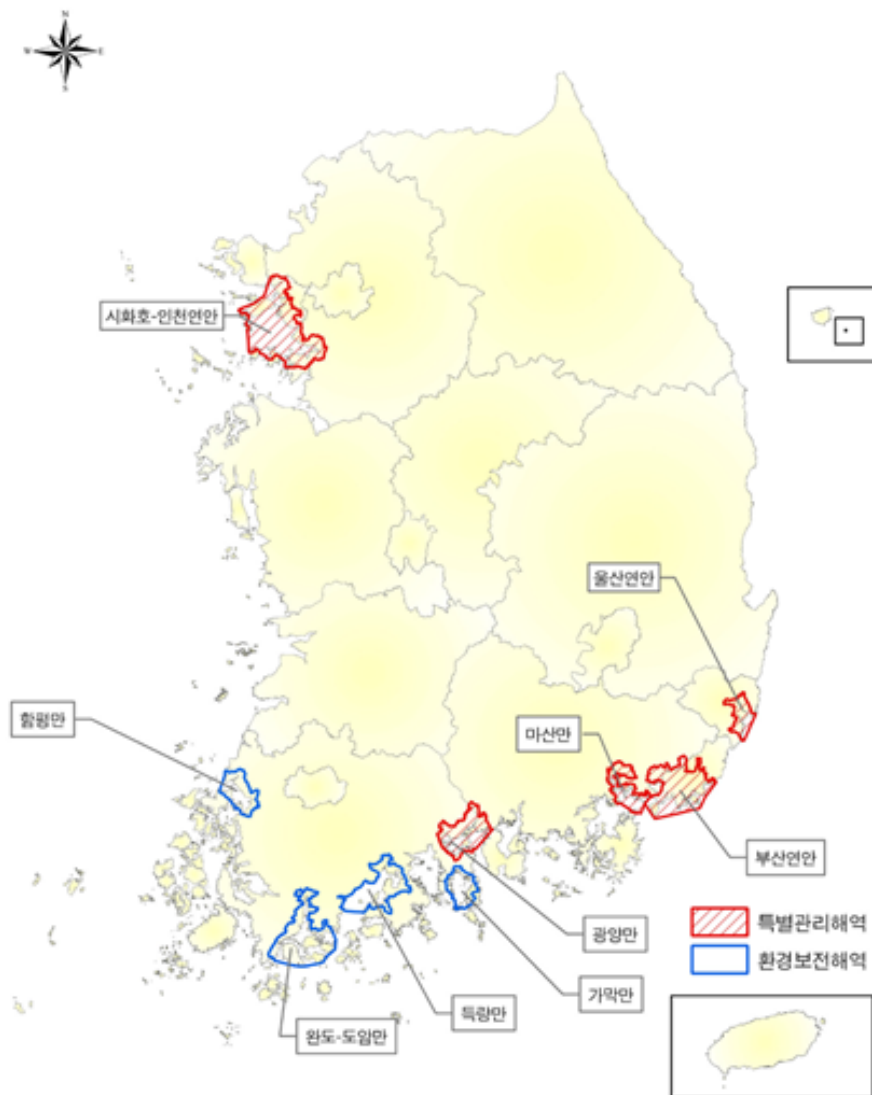
제2절 추진 방법

1. 이온교환수지 활용

- ◎ 음이온(AP-MP1)과 양이온(AG50W-X8, X12)를 활용한 금속 분리기법에 대한 단일 분리 및 복합분리법 개발(acid 농도, column 규격에 따른 변화특성)

2. 조사해역

- ◎ 국내 5개 특별관리해역(시화호, 울산, 부산, 마산, 광양)을 포함한 전국 연안
- ◎ 시화, 울산 특별관리해역 인접 육상 구역



제3장

연구개발 내용 및 결과

제3장 연구개발 내용 및 결과

제1절 동위원소 분리/분석기법 개발

1. 연구개요

환경시료 중 수많은 금속들이 각기 다른 농도로 존재하고 있으며, 타겟 원소의 동위원소 분석에 다른 금속 원소의 존재는 다양한 종류의 방해물질(interference)로 작용하게 된다(Figure 3.1.1-2). 정밀도 및 정확도 높은 금속 안정동위원소를 분석하기 위해서는 이온교환수지를 활용하여 타겟 원소를 분리/정제하는 기술이 필요하다. 환경에 존재하는 해수, 입자, 퇴적물, 생물 내에 금속의 농도는 각기 다른 농도의 비로 존재하기 때문에 이온교환수지를 활용한 분리/정제시에는 이러한 시료의 종류 및 농도 등을 고려해야 한다. 금속 안정동위원소 분석시에는 고농도의 시료에서 정확도 높은 결과를 제시하지만 분석과정에서 발생하는 교차오염 등을 고려하면 최적의 분석결과를 생산가능한 이상적인 농도를 결정하고 이를 고려하여 화학적인 분리가 진행되어야 한다. 또한 높은 회수율뿐만 아니라 실제 동위원소 분석을 통하여 분리/정제 등의 화학적 분리과정에서 동위원소 분별이 존재하지 않음을 증명해야 한다. 따라서 본 연구에서는 이온교환수지를 활용하여 해양환경 내 금속 안정동위원소 연구를 위하여 다양한 환경시료에 적용가능한 분리/분석기법을 개발하였다.

| 63 - Cu | 64 - Zn | 65 - Cu | 66 - Zn | 67 - Zn | 68 - Zn |
|---|---|---|---|---|----------------------------------|
| $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$ | $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{52}\text{Cr}^{14}\text{N}^+$ | $^{53}\text{Cr}^{14}\text{N}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^+$ |
| $^{40}\text{Ca}^{23}\text{Na}^+$ | $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$ | $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ |
| $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ | $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ | $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{54}\text{Fe}^{14}\text{N}^+$ |
| $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{50}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ | | $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ | | |
| $^{49}\text{Ti}^{14}\text{N}$ | $^{64}\text{Ni}^+$ | | $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ | | |
| | $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ | | | | |

Figure 3.1.1. Various chemical interferences for Cu and Zn isotopic measurements (Petit et al., 2008)

| 54 - Fe | 56 - Fe | 57 - Fe | 58 - Fe |
|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|
| $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ |
| $^{53}\text{Cr}^1\text{H}^+$ | $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ | $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ |
| $^{108}\text{Cd}^{++}$ | $^{55}\text{Mn}^1\text{H}^+$ | $^{56}\text{Fe}^1\text{H}^+$ | $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ |
| $^{108}\text{Pd}^{++}$ | $^{112}\text{Cd}^{++}$ | $^{114}\text{Cd}^{++}$ | $^{57}\text{Fe}^1\text{H}^+$ |
| $^{54}\text{Cr}^+$ | $^{112}\text{Sn}^{++}$ | $^{114}\text{Sn}^{++}$ | $^{116}\text{Cd}^{++}$ |
| | | | $^{116}\text{Sn}^{++}$ |
| | | | $^{58}\text{Ni}^+$ |

Figure 3.1.2. Various chemical interferences for Fe isotopic measurements (Chen et al., 2005)

2. 연구방법

Cu, Fe, Zn, Cd의 분리/정제를 위하여 양이온교환수지(AG-MP1)와 음이온교환수지(AG50W-X12)를 이용하여 산농도(acid concentration)와 컬럼타입, 교환수지의 양(혹은 볼륨)의 변경시키면서 연속용출 실험을 실시하였다. 컬럼을 통과한 1ml의 용출액은 테프론 용기에 넣어 핫플레이트에서 증발건고 후 다시 1% 질산으로 희석하여 ICP-MS(Thermo iCAP-Q)로 분석을 실시하였다. 컬럼분리를 위하여 사용한 용액은 mixed standard와 다양한 퇴적물, 생물, 토양 표준물질을 total digestion에 따른 전함량 분석법으로 준비하였다. 컬럼 통과 후 얻어진 각 금속은 최종 농도를 100ppb로 맞춘 뒤 MC-ICP-MS(Thermo Neptune plus)로 측정하였고, Cu 안정동위원소의 경우 delta(‰) notation으로 표기하였다(Figure 3.1.3).

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{ERM-AE647}}} - 1 \right] \times 1000$$

Figure 3.1.3. Delta ‰ notation for Cu isotopic measurement

또한 standard-sample-standard bracketing법을 사용하여 최종결과를 얻었다(Figure 3.1.4)

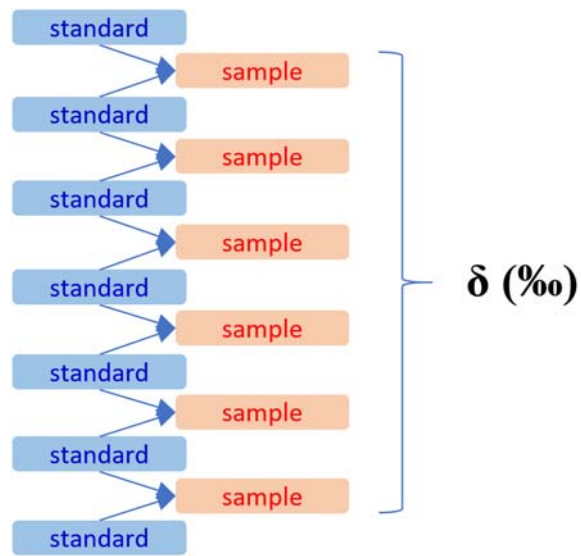


Figure 3.1.4. Scheme for standard-sample-standard bracketing method

2. 연구결과 및 토의

1) 이온교환수지를 이용한 금속 개별/혼합 분리기법 개발

- 금속 안정동위원소를 정밀하게 분석하기 위하여 3가지 종류의 음이온교환수지 (AG-MP1)와 양이온교환수지(AG50W-X8, AG50W-X12)를 이용하여 Pb, Cu, Fe, Zn, Cd의 분리기법을 적용하였다. 기존의 분리방법을 재현하기보다는 연구 경험 축적 및 활용 가능성을 높이기 위한 다양한 기초실험이 수반되어 실제 해양환경 시료에 적용이 가능하도록 하였다.

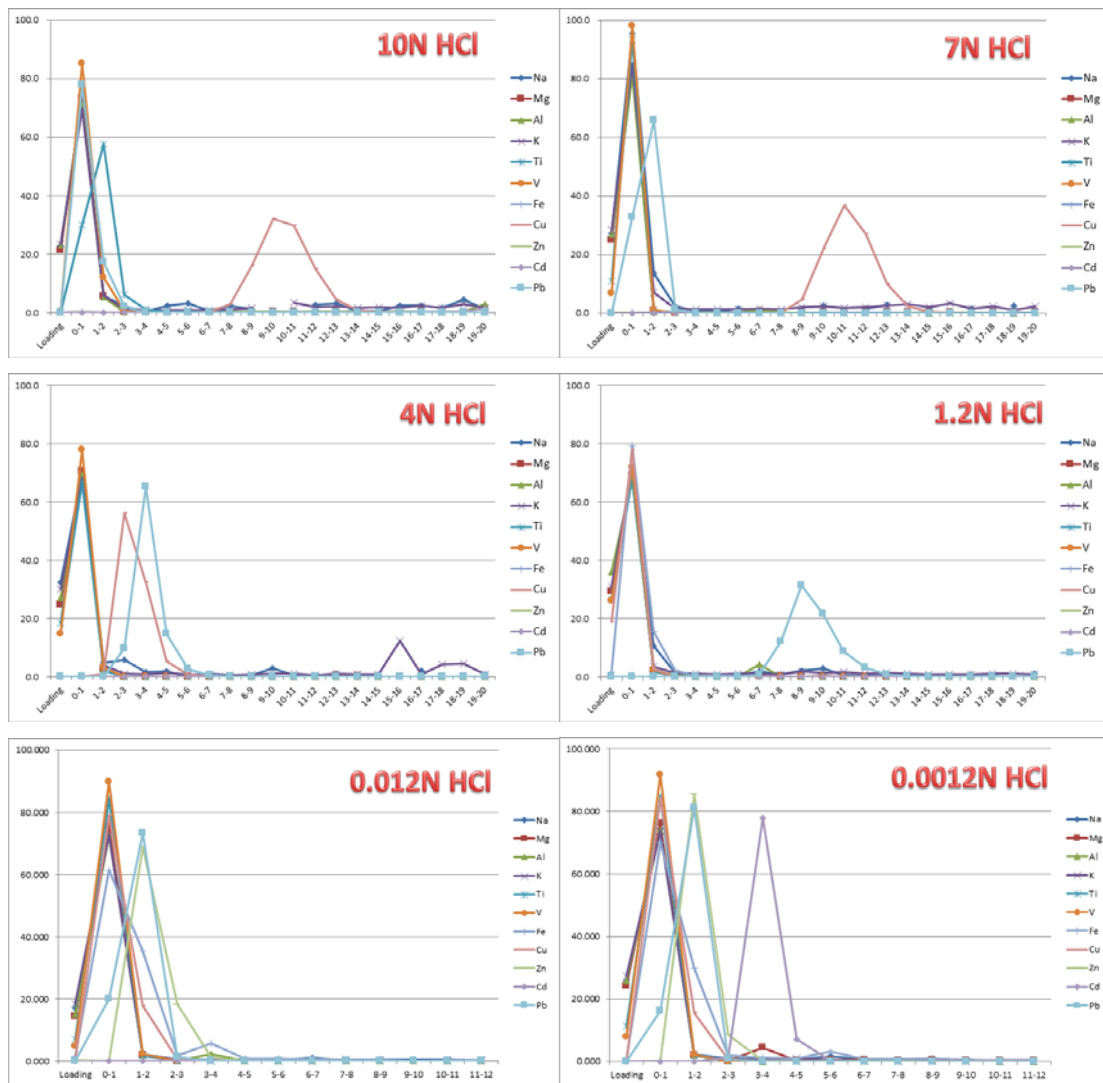


Figure 3.1.5. Characteristics separation of various metal elements in different acid concentration using AP-MP1 resin

① 음이온 교환수지를 이용한 Pb, Cu, Fe, Zn, Cd 분리 기법 개발

- 음이온교환수지(AG-MP1)을 이용하여 Savilex의 I.D. 4.0mm의 PFA column을 이용하였으며, AG-MP1을 1ml 넣은 뒤 다양한 산농도에서의 금속원소 유출 특성을 파악하였다. Pb는 고농도와 저농도 산(acid)에서는 5ml 이내에 용출되었으나 1.2N에서는 6-12ml에서 용출되는 특성을 보이고 있었다. 나머지 금속 원소는 산(acid)의 농도가 증가할수록 빠르게 용출되는 특성을 보였으며, 10N과 7N의 염산에서 Pb와 Cu의 분리가능성을 확인하였다(Figure 3.1.5). 해수 중 농축된 금속(Pb, Cu, Fe, Zn, Cd)를 분리하기 위하여 Merck 사의 표준용액을 mixing한 내부표준물질을 제조한 뒤 최종적으로 각각의 금속 분리를 위한 산(acid) 농도를 결정하였으며, 다른 금속 함유량(100~1000ng)에서 금속 농도에서의 유출 특성을 파악한 결과는 다음과 같다. Pb는 7N의 염산으로 0~6ml, Cu는 4N의 염산으로 7~15ml, Fe은 1N의 염산으로 15~28ml, Zn는 0.012N의 염산으로 28~35ml, Cd는 0.0012N의 염산으로 35~42ml에서 유출되었으며 각 금속원소의 회수율은 99.9%이상으로 분리가 가능한 결과를 보였다(Figure 3.1.6).

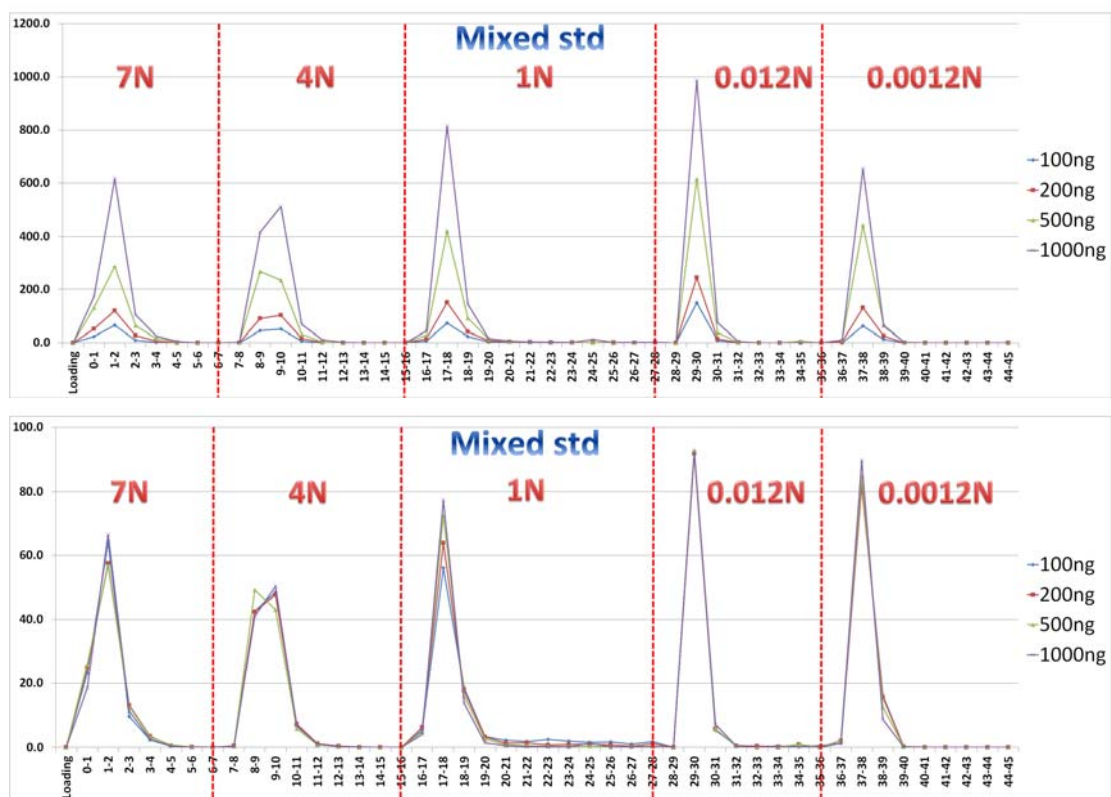


Figure 3.1.6. Characteristics separation of Pb, Cu, Fe, Zn and Cd in different metal amounts using AP-MP1 resin

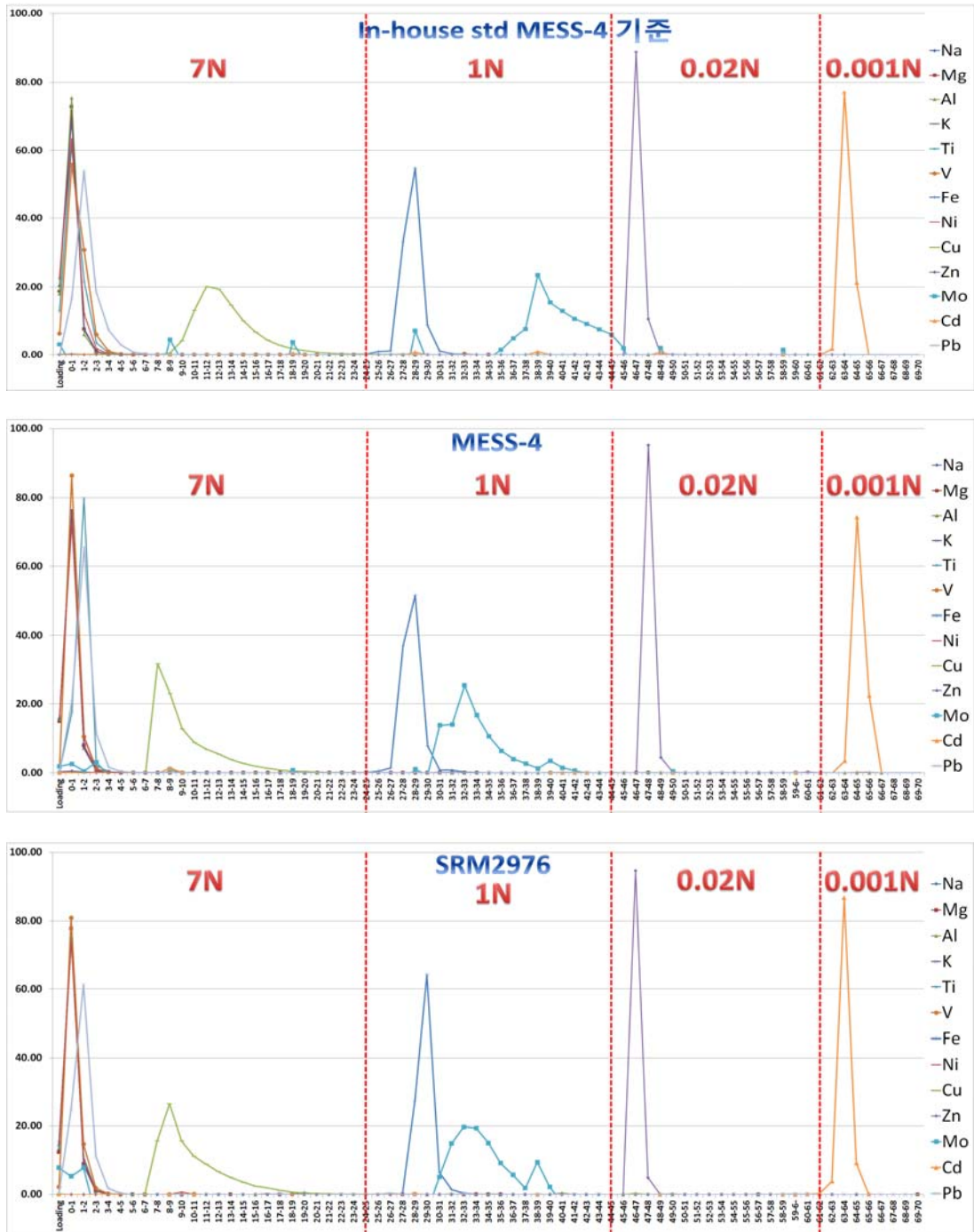


Figure 3.1.7. Characteristics separation of Pb, Cu, Fe, Zn and Cd for various certified reference materials using AP-MP1 resin

- 해역오염원 추적을 위해서는 퇴적물이 중요한 환경시료이기 때문에, 퇴적물 내 조성과 유사한 표준물질을 제조시료, 해양퇴적물시료(MESS-4)에 대한 분리와 더불어 오염에 의한 생물영양/농축 영향을 위하여 해양생물시료(DORM4, SRM2976,

SRM1566b)를 적용한 경우에 대한 금속 분리 특성은 다음과 같다. Pb는 7N의 염산으로 0~6ml, Cu는 7N의 염산으로 6~24ml, Fe은 1N의 염산으로 산 농도를 변경한 후 24~44ml, Zn는 0.02N의 염산으로 44~61ml, Cd는 0.001N의 염산으로 61~70ml에서 99.9%이상의 회수율로 분리가 되는 결과를 얻었다(Figure 3.1.7).

- 컬럼을 이용한 금속의 농도분리는 해양환경 내 퇴적물 시료 및 해양시료의 농도 수준을 고려하여 개발되었으나, Cd는 분리는 가능하지만 환경 내 Cd의 농도가 매우 낮은 이유로 동시분리 후 동위원소 분석을 위한 시료확보가 불가능하다. 따라서, 농도가 낮은 Cd 연구시에는 시료량을 증가시켜야하는 문제가 발생한다. 시료의 양을 증가시킨 경우 해양시료에 존재하는 주요이온(Al, Fe, Na, Mg, Ti 등)의 양이 음이온교환수지의 효율을 급격하게 떨어트리는 것으로 나타났다. 이런 문제를 해결하기 위하여 오염된 지역을 제외하고는 단독분리가 적절하므로 Biorad의 prep colum에 AP-MP1 resin을 2ml 넣고 Cd 단독분리실험을 진행하였다. Biorad prep column은 유출속도는 매우 빠르나, 이로 인하여 Cd의 분리가 broad하게 일어나고 있어 동위원소 분별이 예상되는 결과를 보였다(Figure 3.1.8).

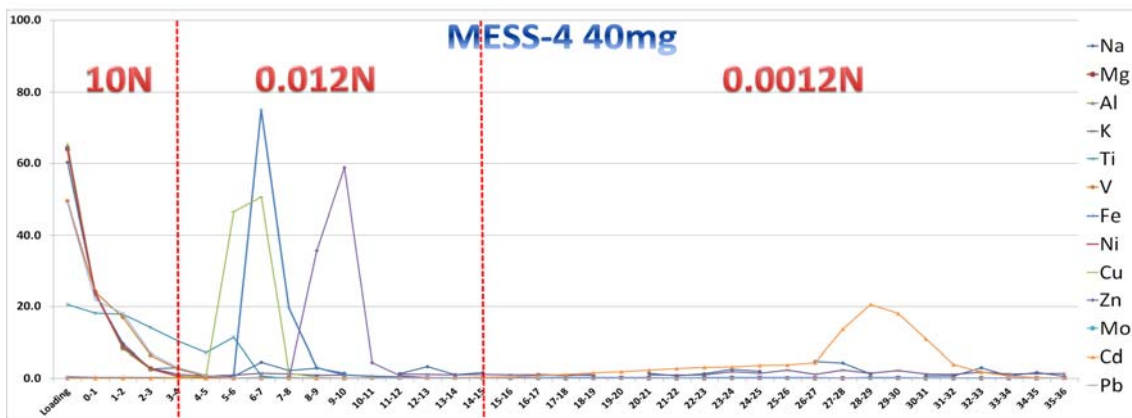


Figure 3.1.8. Characteristics separation of Cd using AP-MP1 resin in Biorad prep column

- 컬럼 분리에 소요되는 시간단축을 위해 AG-MP1 resin을 사용하여 Cu, Fe, Zn, Cd을 각각 7N, 1N, 0.02N, 0.001N HCl로 분리하였다(Figure 3.1.9). 그러나 국내 퇴적물 내 중금속 농도를 고려하였을 때, Cd의 경우 농도가 너무 낮기 때문에 실제 시료를 적용하기에는 어려움이 있다고 판단하여 최종적으로 Cd을 제외한 Cu, Fe, Zn를 각각 7N HCl+0.001% H₂O₂, 1N HCl,+0.001% H₂O₂, 0.5N HNO₃로 분리하는 분석기법을 정립하였다(Figure 3.1.10).

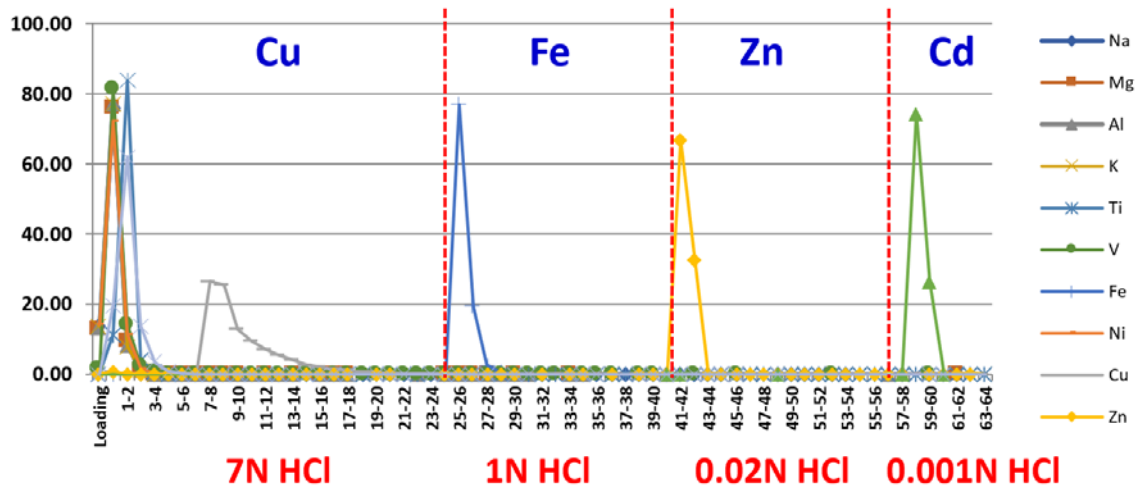


Figure 3.1.9. Separation of Cu, Fe, Zn, Cd in mixed standard using AP-MP1 resin

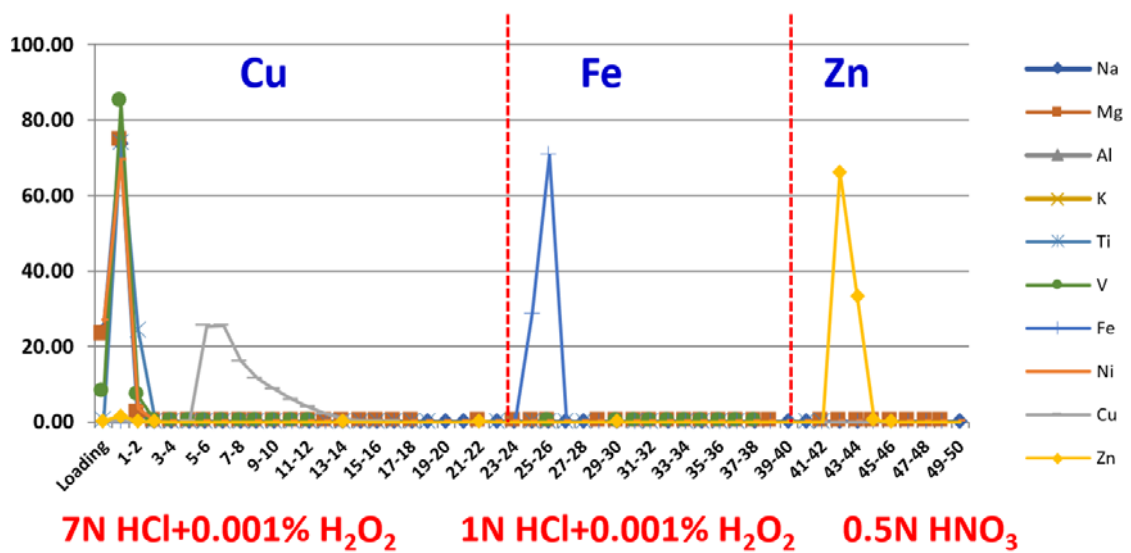


Figure 3.1.10. Separation of Cu, Fe, Zn in mixed standard using AP-MP1 resin

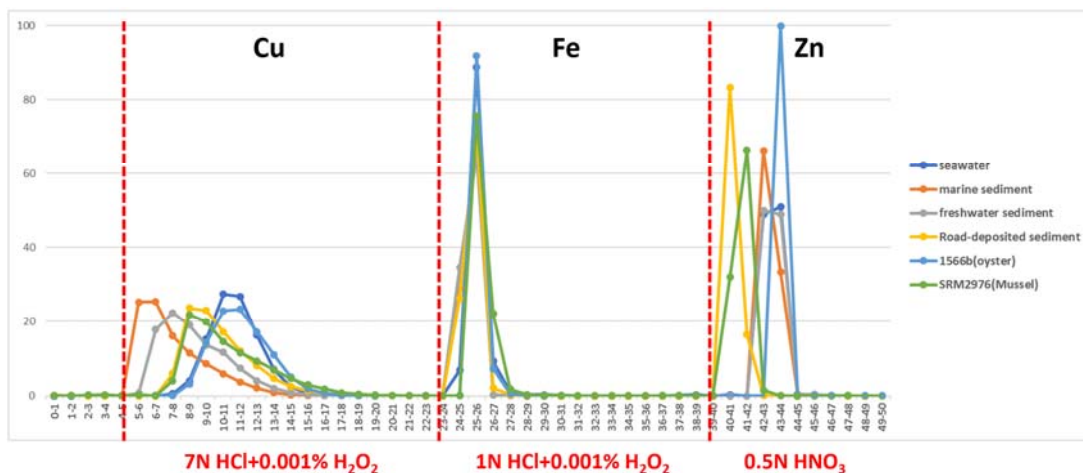


Figure 3.1.11. Separation of Cu, Fe, Zn in artificial seawater, marine, freshwater and road-deposited sediments, oyster (1566b) and mussel (SRM2976) using AG-MP1 resin

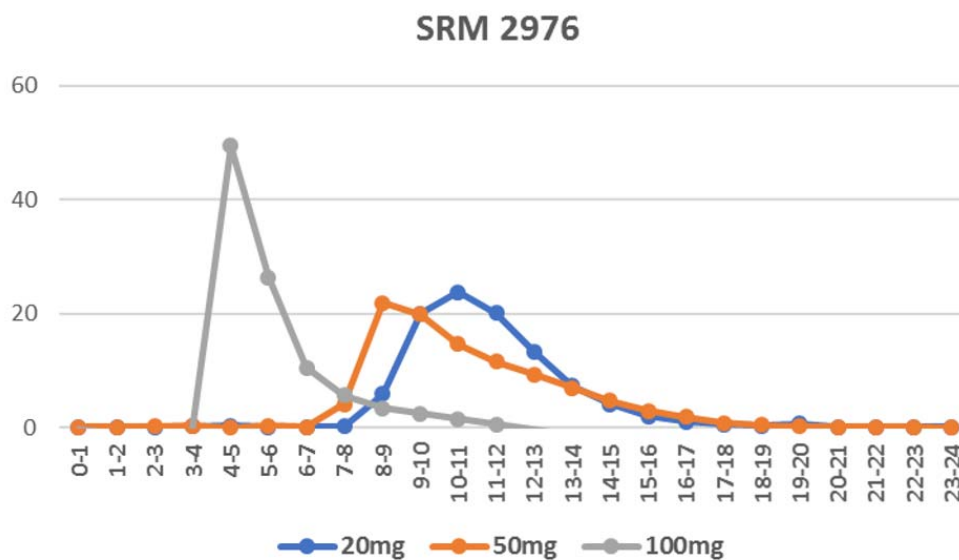


Figure 3.1.12. Characteristics of Cu separation in mussel CRM (SRM2976) in different sample weight using AP-MP1

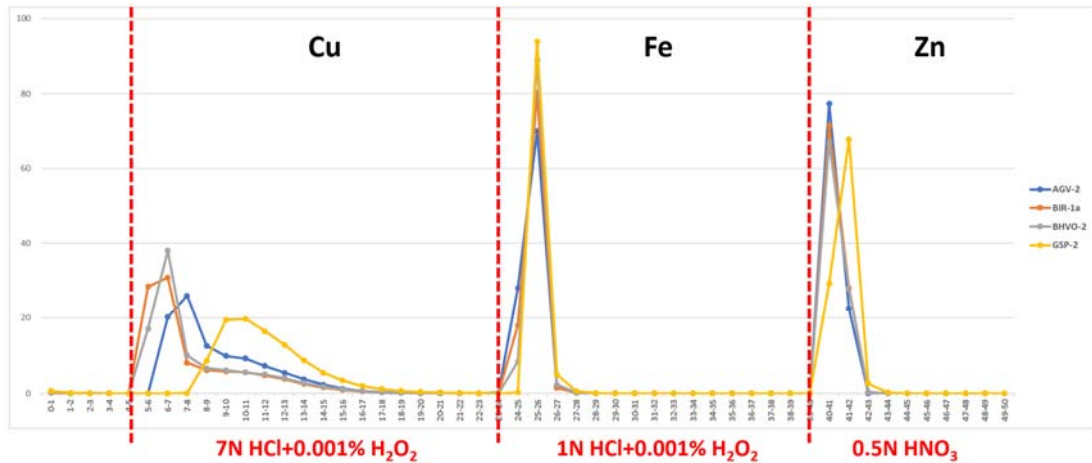


Figure 3.1.13. Separation of Cu, Fe and Zn fraction in various rock standard materials (AGV-2, BIR-1a, BHVO-2, GSP-2) from USGS using AG-MP1 resin

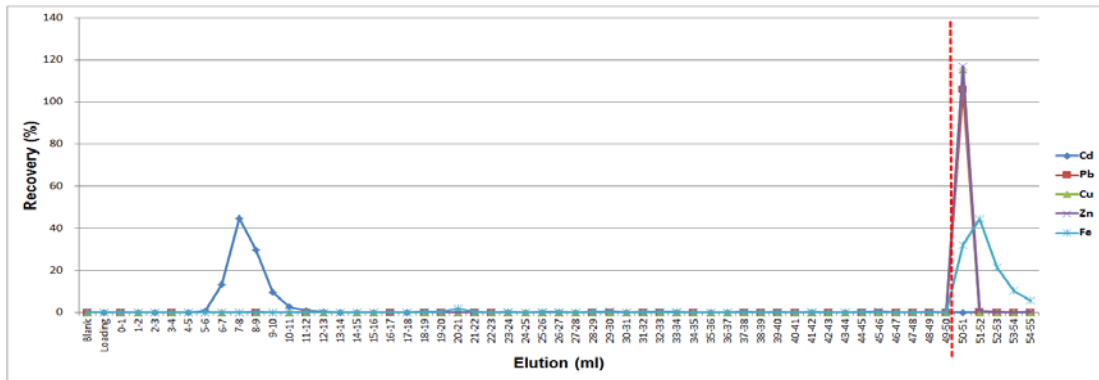


Figure 3.1.14. Separation of Cd in 0.4M HCl using AG50W-X8 resin

- 모든 해양환경 시료에서의 적용 가능성을 확인하기 위하여 해수, 퇴적물(해양, 담수, 도로노면), 1566b (굴 CRM), SRM2976 (홍합 CRM)을 이용하여 최종 적용된 분석기법으로 컬럼분리를 실시하였다(Figure 3.1.11). 결과적으로 모든 해양환경시료가 Cu, Fe, Zn가 분리되어야 하는 범위내에서 용출되는 결과를 보였다.
- SRM2976을 이용하여 시료량에 따른 Cu의 용출 특성을 확인하였다(Figure 3.1.12). 시료량이 20, 50, 100 mg으로 많아질수록 주요이온의 농도가 높아져 Cu가 용출되는 시간을 앞당기는 결과를 보였다. 따라서 Cu의 양을 많이 모으기 위하여 시료량을 무조건적으로 증가시키면 컬럼분리에 실패할 가능성이 있으므로 주요이온의 농도를 고려하여 시료준비를 해야한다고 판단하였다.
- 미국지질국(USGS)에서 만든 암석표준물질(AGV-2, BIR-1a, BHVO-2, GSP-2)를 이용하여 컬럼분리를 실시하였다(Figure 3.1.13). 모든 암석표준물질 시료가

Cu, Fe, Zn 각각의 금속 원소 분리구간에 맞게 용출되었다. 따라서 본 분석기법은 지역적인 기반암 차이가 고려되어 전국연안 뿐만 아니라 대양 퇴적물 등 모든 환경시료에 적용이 가능할 것이라 판단된다.

② 양이온 교환수지를 이용한 Pb, Cu, Fe, Zn, Cd의 분리기법 개발

- AG50W-X8, AG50W-X12 2가지 타입의 이온교환수지를 이용하여 금속 분리 연구를 수행한 결과는 다음과 같다. 양이온교환수지는 음이온교환수지와는 다르게 낮은 농도에서 Cd가 유출되며 농도가 높아질수록 Pb, Cu, Fe, Zn가 유출되는 특성을 보였다(Figure 3.1.14). 음이온 교환수지의 경우, Cd는 높은 농도의 산(Acid)로 나머지 원소 제거 후 마지막에 Cd를 분리하여 시간과 많은 양의 고순도 산(acid)가 소모되나, 양이온교환수지는 낮은 산(acid)의 농도에서 초반에 분리되므로 양이온교환수지가 적당할 것으로 판단된다. 음이온 교환수지(AG-MP1)는 산농도 및 금속 원소에 따라 sample loading시 유출되는 원소가 존재하나, 양이온교환수지(AG50W-X8,X12)는 sample loading 시에 분석된 모든 원소의 유출이 없는 결과를 보였다. 양이온교환수지(AG50W-X8,X12)를 이용한 결과, Li, Nd, Mg, Ca의 분리가능성을 확인하였다(Figure 3.1.15).

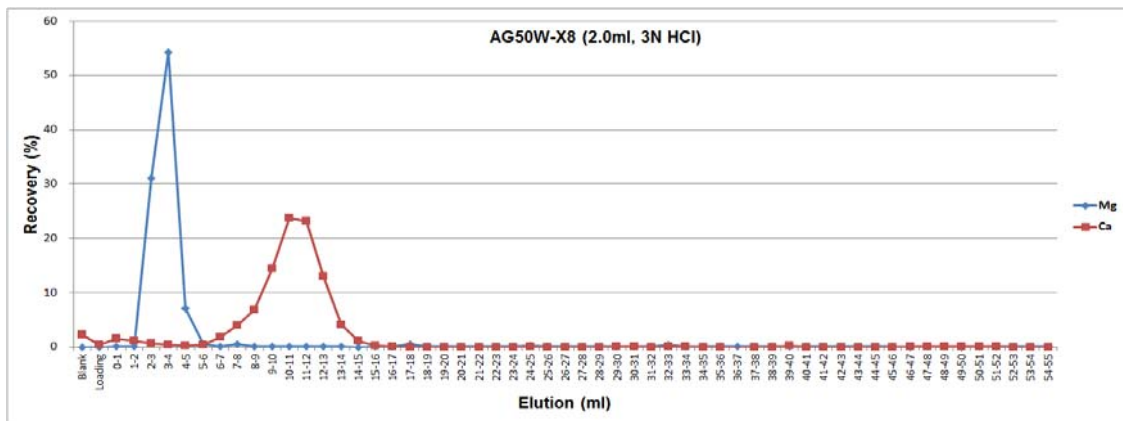


Figure 3.1.15. Separation of Mg and Ca using AG50W-X8 resin

Column 분리 모식도

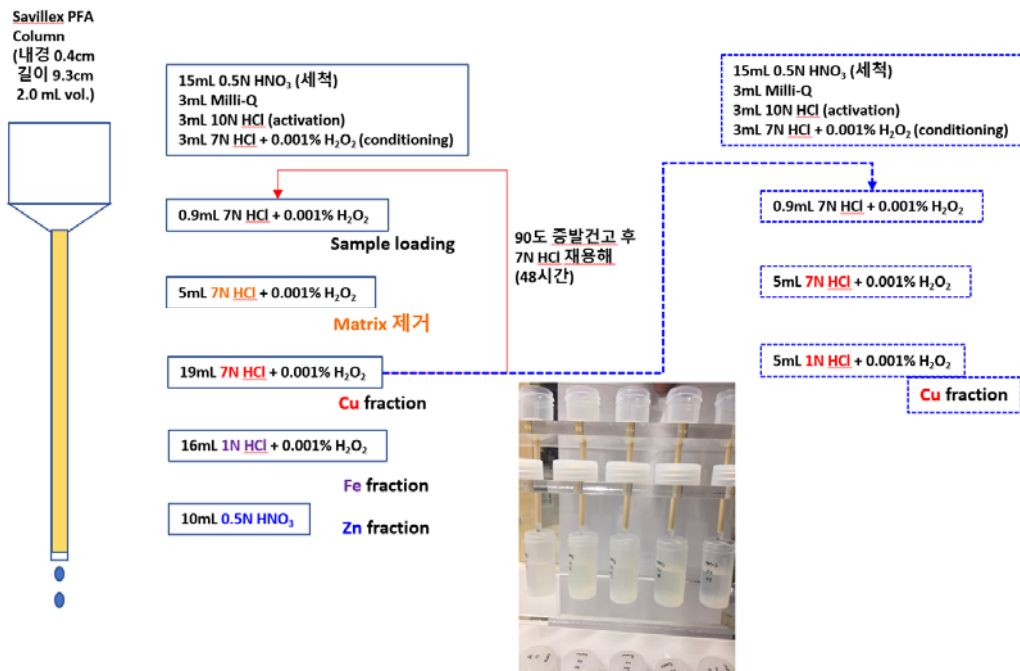


Figure 3.1.16. Conceptual scheme of separation for Cu, Fe and Zn in 1st and 2nd column using AG-MP1 resin

③ 컬럼 분리 방법

- Savillex PFA column (내경 0.4cm, 길이 9.3cm, 부피 2.0ml)를 사용하여 컬럼분리를 실시하였다(Figure 3.1.16). 0.5N HNO₃ 15ml로 세척 후 산이 섞이지 않게 하기 위해 Milli Q 3ml를 넣었다. 10N HCl 3ml로 activation 후 7N HCl+0.001% H₂O₂로 conditioning을 하고 7N HCl+0.001% H₂O₂ 0.9ml의 시료를 넣음. 7N HCl+0.001% H₂O₂ 5ml로 주요이온을 제거한 후 Cu 부분을 5~24ml에서 분리하였다. Fe은 1N HCl+0.001% H₂O₂로 산 농도를 변경한 후 24~40ml, Zn는 0.5N HNO₃로 40~50ml에서 분리하였다. Cu는 두 번째 컬럼을 사용하여 한 번 더 주요이온을 제거해주었다. 세척, activation, conditioning, sample loading, matrix 제거과정은 첫 번째 컬럼과 동일한 방법으로 실험하였다. Cu 부분은 1N HCl+0.001% H₂O₂를 사용하여 5~10ml에서 분리하였다.

Table 3.1.1. Instrumental setting for Pb isotopic measurements using MC-ICP-MS (Neptune plus)

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| RF power | 1200 W | | | | | | | | |
| Cooling gas flow rate | 16 L/min | | | | | | | | |
| Auxiliary gas flow rate | 0.7 L/min | | | | | | | | |
| Nebulizer gas flow rate | ~1.1 L/min | | | | | | | | |
| Sampling cone | Ni sampler cone | | | | | | | | |
| Skimmer cone | Ni 'H' skimmer cone | | | | | | | | |
| Integration time | 4 s | | | | | | | | |
| Number of cycles | 20 | | | | | | | | |
| cup configuration | L4 | L3 | L2 | L1 | Center | H1 | H2 | H3 | H4 |
| | | ²⁰² Hg | ²⁰³ Tl | ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁵ Tl | ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁷ Pb | ²⁰⁸ Pb | |

Table 3.1.2. Instrumental setting for Cu and Zn isotopic measurements using MC-ICP-MS (Neptune plus)

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|------------------|
| RF power | 1250 W | | | | | | | | |
| Cooling gas flow rate | 16 L/min | | | | | | | | |
| Auxiliary gas flow rate | 0.85 L/min | | | | | | | | |
| Nebulizer gas flow rate | ~1.2 L/min | | | | | | | | |
| Sampling cone | Ni Jet sampler cone | | | | | | | | |
| Skimmer cone | Ni 'x' skimmer cone | | | | | | | | |
| Integration time | 8 s | | | | | | | | |
| Number of cycles | 20 | | | | | | | | |
| cup configuration | L4 | L3 | L2 | L1 | Center | H1 | H2 | H3 | H4 |
| | | ⁶² Ni | ⁶³ Cu | ⁶⁴ Zn | ⁶⁵ Cu | ⁶⁶ Zn | ⁶⁷ Zn | | ⁶⁸ Zn |

2) 금속 안정동위원소 분석조건 정립

- 본 연구개발에서 필요한 Pb, Cu에 대한 분석조건을 정립하였으며 각 금속 원소에 대한 cup position 세팅을 완료하였다(Table 3.1.1, 3.1.2). 각 금속의 안정동위원소 분석은 다검출기 유도결합 플라즈마 질량 분석기(MC-ICP-MS) Neptune Plus(Thermo Fisher Scientific Co.)를 사용하여 분석하였다.

3) 금속 안정동위원소 분석을 위한 분리 효율(회수율) 산정

- 음이온교환수지(AG-MP1)을 이용하여 분리된 Pb, Cu, Fe, Zn에 대한 분리 효율(회수율)을 산정하였으며, 내부표준물질로 사용될 Merck, Kanto사의 Mixed standard, 퇴적물시료를 대표하는 MESS-4, 해양생물 시료를 대표하는 DORM-4 (어류), SRM2976(홍합), SRM1566b(굴)을 이용한 회수율은 99.9% 이상의 높은 회수율을 보이고 있었다.

- 분석기법의 신뢰성 검증을 위해 미국 지질조사국(USGS; United States Geological Survey)의 암석 표준물질(BHVO-2, GSP-2, AGV-2)을 사용하여 컬럼 분리 후 Cu 안정동위원소를 분석하였다. 분석결과 $\delta^{65}\text{Cu}$ 값이 이전에 보고된 값과 오차범위 내에서 일치하는 것을 알 수 있었다(Table 3.1.3).

Table 3.1.3. Comparison of Cu isotope data in rock reference materials from USGS after column separation in the study and other studies

| USGS CRM | | $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{reference}}$ | $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{This study}}$ | n | Reference |
|----------|--------------|---|--|---|------------------------|
| BHVO-2 | basalt | 0.15±0.05 | 0.15±0.04 | 3 | Liu et al., 2014 |
| GSP-2 | granidiorite | 0.35±0.06 | 0.38±0.02 | 3 | Bigalke et al., 2010 |
| AGV-2 | Andesite | 0.10±0.10 | 0.09±0.01 | 2 | Weinstein et al., 2011 |

4) 동위원소 질량분별 여부, 장·단기 안정성 평가

① 동위원소의 질량분별현상 여부 확인

- 컬럼통과에 따른 동위원소 질량분별현상 여부를 확인하기 위해 컬럼을 통과하지 않은 것, 첫 번째 컬럼만 통과한 것, 두 번째 컬럼만 통과한 것, 첫 번째와 두 번째 컬럼을 모두 통과한 것으로 나누어 $\delta^{65}\text{Cu}$ 의 값을 나타내었다(Figure 3.1.17). 결과적으로 컬럼통과여부에 상관없이 동위원소 분별현상이 발생하지 않았다.

- 온도에 따른 동위원소 질량분별현상 여부를 확인하기 위해 각각 90, 120, 150°C에서 증발건고한 $\delta^{65}\text{Cu}$ 의 값을 나타내었다(Figure 3.1.18). 90°C일 때 동위원소 분별현상이 나타나지 않았으며, 낮은 온도일수록 동위원소 분별현상이 적게 나타났다. 따라서 낮은 온도(90°C)에서 증발건고가 필요함을 알 수 있었다.

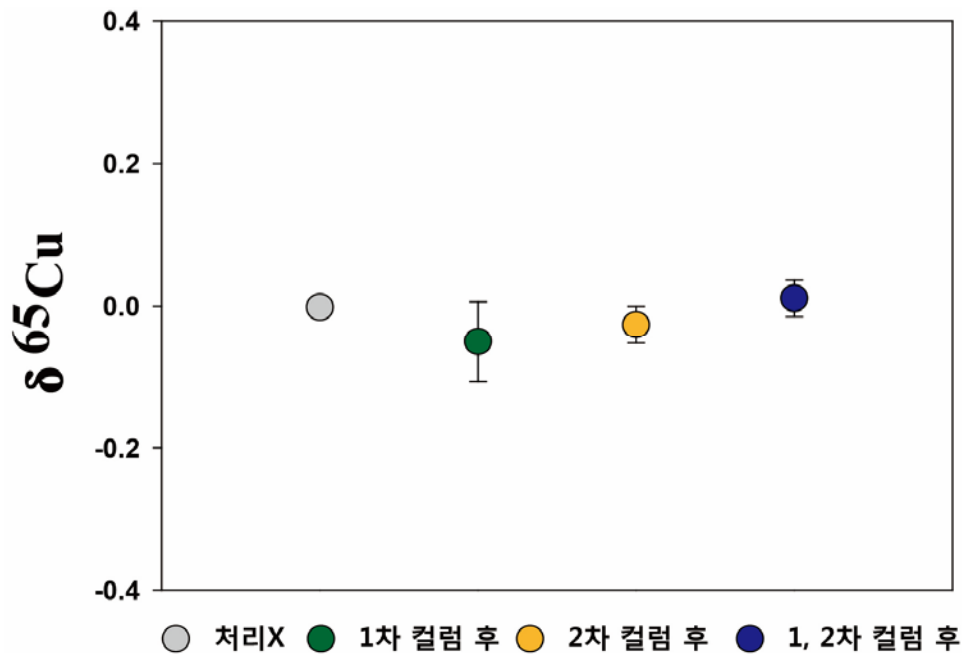


Figure 3.1.17. Results of mass fractionation in either 1st column or 2nd column and both columns using AG-MP1 resin

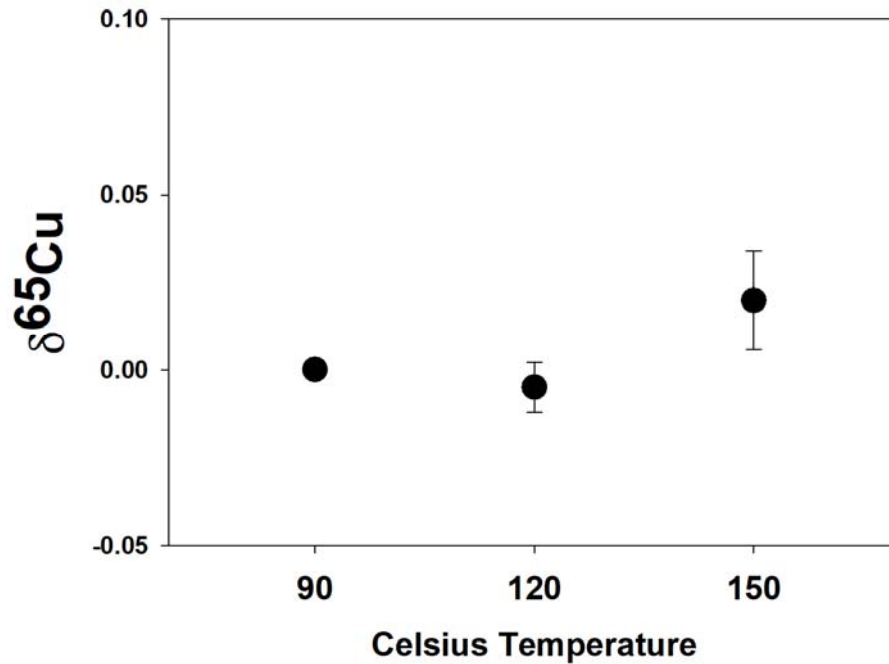


Figure 3.1.18. Results of mass fractionation in different evaporation temperatures for both resins using AG-MP1 resin

② 장·단기 안정성 평가 결과

- Cu 동위원소 인증표준물질인 AE647을 사용하여 장기 안정성 테스트를 실시하였다(Figure 3.1.19). 장기 안정성 테스트 결과, 평균값이 $0.00 \pm 0.01\%$ (n=46)로 안정적인 결과를 보였다. Cu 동위원소 인증표준물질인 AE647과 AE633의 $\delta^{65}\text{Cu}$ 값의 차이 이용하여 단기 안정성 테스트를 실시하였다(Figure 3.1.20). 단기 안정성 테스트 결과, 평균값이 $-0.21 \pm 0.02\%$ (n=24)로 기존의 연구자들이 분석한 값과 같은 값을 가졌다. 따라서 MC-ICP-MS를 통한 Cu 동위원소 분석 데이터 결과는 정밀도/정확도 높은 자료가 지속적으로 얻어짐을 알 수 있었다.

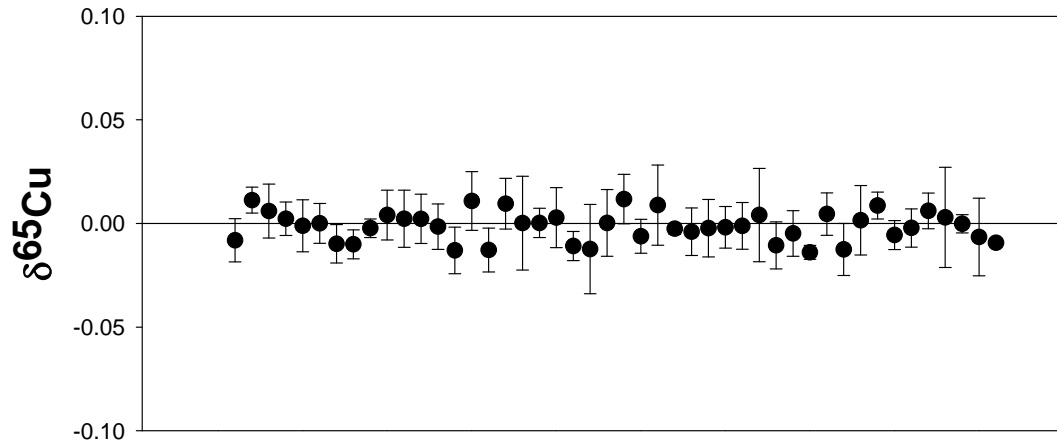


Figure 3.1.19. Results of long-term stability for Cu isotopic ratio in Cu isotopic reference materials for AE647 using MC-ICP-MS

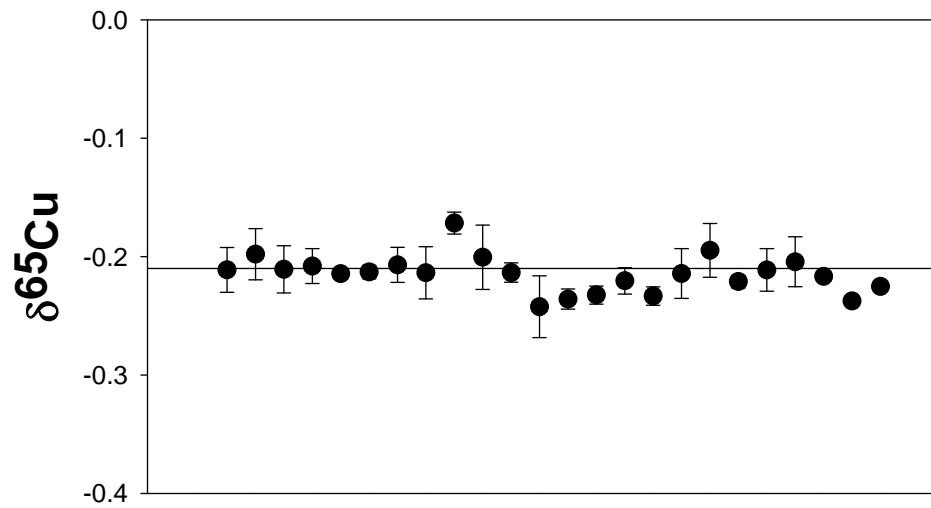


Figure 3.1.20. Results of long-term stability for Cu isotopic ratio in Cu isotopic reference materials for AE633 using MC-ICP-MS

제2절 국내 연안 금속 오염현황 조사

1. 연구배경

해양환경관리법 제15조에 의하여 부산연안, 울산연안, 광양만, 마산만 및 시화호·인천연안의 육역 및 해역을 특별관리해역으로 지정하여 해양환경의 보전·관리를 실시하고 있다. 국내 특별관리해역은 5개 해역으로 총 해역면적 1,172 km², 총 육역면적이 1,718 km²이며 국내 산업시설의 80%가 존재하고 있어 오염이 심화되고 있다. 2008년 연안오염총량제를 도입하여 육상오염원이 관리강화되고 있으며 체계적인 관리를 위하여 기본계획수립의 법적근거를 마련하였으며, 2008년부터 마산만에서 연안오염총량제가 시작되었으며, 시화호·인천연안 및 부산연안으로 확대되고 있다.

연안오염총량관리제의 목표수질은 화학적산소요구량 및 총인을 주요한 대상물질로 하기 때문에 금속, 유기오염물질 등 해역의 오염이 심화되고 있는 현안문제 해결에는 어려움이 있으며, 오염원 제거 및 관리를 위한 효과적인 관리기술 및 방안이 필요하며, 현재 특별관리해역은 해양환경관리공단에서 “해양환경측정망”을 통하여 계절조사의 기본적인 모니터링 조사에 수준에 그치고 있어, 실제 이 해역의 오염수준에 대한 정밀 조사는 미흡한 상황이다. COD, TP, WQI 등의 해양수질 항목 중심의 해양환경 관리체계를 중금속 오염에 대응할 수 있는 해양환경관리체계로 전환이 필요하며, 국내 최대의 산업단지가 연안 배후에 입지, 국지적으로 퇴적물 중금속 오염이 된 울산연안에 중금속을 관리대상물질로 하는 연안오염총량관리제 도입의 필요성이 대두되기 시작하였다.

| | 시화호 인천연안 | 울산연안 | 부산연안 | 마산연안 | 광양연안 |
|----------------------------|---|---|---|---|---------------------------------------|
| 해역면적 (km ²) | 605.8 | 56.6 | 235.7 | 143.0 | 131.4 |
| 육역면적 (km ²) | 576.1 | 144.3 | 505.8 | 157.7 | 334.6 |
| 환경관리 현안 | 중금속 퇴적물 오염진행, 유류 오염사고 발생빈 도 증가 등 | 해역 퇴적물 중 금속 오염심각, 국지적 유기물 오염잔존 등 | 퇴적물 중금속 관리, WQI 기준 수질관리, 오염 퇴적물 준설 등 | 마산만 안쪽 해 역 해양환경상태 와 하수종말처리 장 배출구 해역 의 상태 심각 | 하계 수질악화, 중금속 오염, 오 염지표중 우점 등 |
| 환경목표 | 하계 수질평가지 수(WQI) 3등급 이하 유지 | 수질 5,8월 3등 급 이하(80%) 중금속 오염도를 관리기준 이하로 개선 | 수질 2등급 이하, Cu, Zn 관리기준 Pb, Hg 주의기 준 이하 | 하계 수질 3등급 이하(70%), 중금 속 | 수질 3등급이하 (80%) |

현재 해양환경보전을 위한 해양환경측정망 조사를 통하여 전국 연근해 정점에 대한 조사를 실시하고 있으나 특별관리해역은 다른 해역에 비해 조사 정점수와 조사 빈도를 추가하는 정도에 그치고 해역의 오염분포만을 평가할 뿐 오염원에 대한 정밀조사는 실시하지 않고 있다. 특별관리해역 내에는 대규모 국가산업단지가 운영 중에 있어 오염원이 다양하고 비점오염원의 경우 출처가 모호하여 현재의 조사방법 및 금속분석 방법으로는 정확한 오염원을 밝혀내기 어려워 국가의 경제적 손실로 이어질 것이다. 특별관리해역은 해역과 육역을 포함하기 때문에 금속 오염발생시 관리 주체가 불분명(해역-해양수산부, 육역-환경부)하여 정부부처 및 지자체간 책임소재 및 관리 부실이 우려되며, 특별관리해역의 효율적인 연안오염총량관리제를 통한 연안환경 보전을 위해서 적절한 오염원 조사, 오염부하량 산정방법 및 할당이 필요하나 현재의 연구방법 및 기술수준으로는 이해당사자간의 갈등이 발생할 여지가 높다. 현재 금속의 정량분석(농도)을 통해 오염물질의 배출원, 분포, 이동경로 및 오염물질간의 인과관계를 밝히는 노력이 시행되고 있으나, 오염원과 오염원별 기여율 산정에는 한계가 있다. 따라서 금속 안정동위원소를 활용한 오염원 추적연구를 위해서는 무엇보다 국내 연안환경에 대한 시료확보와 오염현황자료 구축이 무엇보다 중요하다고 할 수 있다.

2. 연구방법

시화와 울산 해역에서 grab sampler를 이용하여 표층퇴적물을 채취하였으며, 이들 유역에서 하천의 말단에서 퇴적물을 채취하였다. 도로노면축적퇴적물은 시화와 울산 유역의 도로에서 vacuum sampler (Dyson 35)를 이용하여 도로의 연석에서 시료를 채취하였다. 채취된 퇴적물은 동결건조(Labconco Freezone 6) 및 자동분쇄기(Fritsch Corp. Pulverisette 6)로 분쇄하여 분석 시까지 산 세척된 폴리에틸렌 시료병에 넣어 보관하였다. 퇴적물 내 중금속 분석은 분쇄 및 균질화된 시료 약 0.1g을 테프론 산분해 용기(digestion bomb)에 넣고 고순도의 불산, 질산 및 과염소산을 넣은 뒤 가열판에서 180°C로 24시간 가열하여 완전분해를 실시하였다(Windom et al.[1989]). 용기내의 시료가 완전히 분해되면 1% 질산으로 재용해 시킨 뒤 원소에 따라 적절하게 희석하여 ICP MS (Thermo iCAP-Q)로 분석하였다. 퇴적물 내 수은은 미국 환경청에 기초를 둔 열분해와 금아말감법 (US EPA Method 7473)을 이용한 자동수은분석기(Hydra C)를 이용하여 측정하였다.

3. 연구결과 및 토의

1) 특별관리해역(시화호, 울산만)에서의 금속 오염현황 조사

① 시화호 퇴적물 금속 오염현황 조사

- 시화호 특별관리해역에서 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물 내 금속 농도 분석을 실시하였다(Figure 3.2.1, Appendix 1-4).



Figure 3.2.1. Map of sampling sites in marine, freshwater and road-deposited sediments from Shihwa special management sea area of Korea

- 시화호 내측, 외측 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물에서 Li의 평균 농도는 각각 47.8 mg/kg, 46.3 mg/kg, 35.0 mg/kg, 17.4 mg/kg 이었다 (Figure 3.2.2).

- Cr은 내측 정점 SH-02에서 96.4 mg/kg으로 최대농도를 보였고, B-2정점에서 36.2 mg/kg으로 최소농도를 나타냈다. 외측정점의 평균 및 농도범위는 각각 63.9 mg/kg, 36.4-89.1 mg/kg이었다. 하천퇴적물의 평균 농도는 35.0 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 6배의 농도차이가 존재하였다. 도로노면퇴적물의 최대 농도는 RD-10(57.4 mg/kg)에서, 최소 농도는 RD-25(12.8 mg/kg)에서 나타났다(Figure 3.2.3).

- 시화호 내측에서 Ni의 농도는 Li과 마찬가지로 SH-12에서 최대농도(45.4 mg/kg), B-2에서 최소농도(11.2 mg/kg)을 나타냈다. 외측에서의 Ni 평균 농도 및 농도범위는 각각 25.2 mg/kg, 14.1-37.2 mg/kg이었다. 하천퇴적물의 최대, 최소 농도는 Cr과 마찬가지로 각각 8월 4간선(304.9 mg/kg), 8월 보통천(10.0 mg/kg)에서 나타났다. 도로노면퇴적물의 평균농도는 155.1 mg/kg이었으며, 정점에 따라 약 27배의 농도차이가 존재했다(Figure 3.2.4).

- Cu는 내측, 외측 정점에서 평균농도가 각각 40.1 mg/kg, 29.3 mg/kg이었다.

하천퇴적물은 8월 4간선에서 3257.0 mg/kg으로 최대농도를 보였으며, 8월 안산천에서 13.5 mg/kg으로 최소농도를 나타냈다. 도로노면퇴적물은 정점에 따라 약 702배의 큰 농도차이가 존재했으며 최대농도는 RD-23(22202.8 mg/kg)에서 나타났다(Figure 3.2.5).

- Zn의 경우 내측 평균 농도 및 농도범위는 각각 114.3 mg/kg, 34.2-283.9 mg/kg이었다. 외측에서는 정점 17에서 최대농도(237.9 mg/kg)를 나타냈고, 정점 Y-12에서 최소농도(41.0 mg/kg)를 보였다. 하천퇴적물은 Cu와 마찬가지로 최대농도는 8월 4간선(5395.0 mg/kg), 최소농도는 8월 안산천(74.1 mg/kg)에서 나타났다. 도로노면퇴적물의 평균농도는 1913.8 mg/kg이었으며, 정점에 따라 약 86배의 큰 농도차이가 존재하고 있었다(Figure 3.2.6).

- 내측정점에서 As는 Zn와 마찬가지로 SH-03에서 12.0 mg/kg으로 최대농도를 보였으며, B-2정점에서 4.4 mg/kg의 최소농도는 나타냈다. 외측에서의 As의 평균 농도 및 농도범위는 각각 8.3 mg/kg, 5.5-12.4 mg/kg이었다. 하천퇴적물은 Cr, Ni과 마찬가지로 8월 4간선에서 최대농도(29.7 mg/kg), 8월 보통천에서 최소농도(3.9 mg/kg)를 보였다. 도로노면퇴적물의 평균농도는 17.4 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 5배의 농도차이가 존재하였다(Figure 3.2.7).

- 내측에서의 Cd은 Li, Ni과 마찬가지로 SH-12정점에서 최대농도(0.82 mg/kg)를 보였고, B-2에서 최소농도(0.06 mg/kg)를 나타냈다. 외측에서의 Cd 평균 농도 및 농도범위는 각각 0.17 mg/kg, 0.07-0.58 mg/kg이었다. 하천에서는 3월(17.42 mg/kg)과 8월(25.95 mg/kg)의 1간선수로에서 매우 높은 Cd 농도를 보였으며, 정점에 따라 약 265배의 큰 농도 차이가 존재하고 있었다. 도로노면축적퇴적물의 Cd 평균농도는 1.90 mg/kg이었으며 최대농도는 Cu, Zn와 마찬가지로 RD-23(4.99 mg/kg)에서 나타났다(Figure 3.2.8).

- Pb의 경우 내측에서는 Cu와 마찬가지로 SH-05정점에서 최대농도(55.0 mg/kg)를 나타냈고, B-2에서 최소농도(20.2 mg/kg)를 보였다. 외측에서의 Pb 평균 농도 및 농도 범위는 각각 27.8 mg/kg, 19.2-45.8 mg/kg이었다. 하천퇴적물은 8월의 1간선(1076.4 mg/kg), 4간선(2587.3 mg/kg)에서 매우 높은 Pb 농도를 나타냈으며 정점에 따라 약 97배의 큰 농도 차이가 존재하였다. 도로노면퇴적물의 Pb농도는 Cr, Ni과 마찬가지로 RD-5에서 3176.7 mg/kg으로 최대농도를 나타냈고, RD-15에서 63.9 mg/kg으로 최소농도를 보였다(Figure 3.2.9).

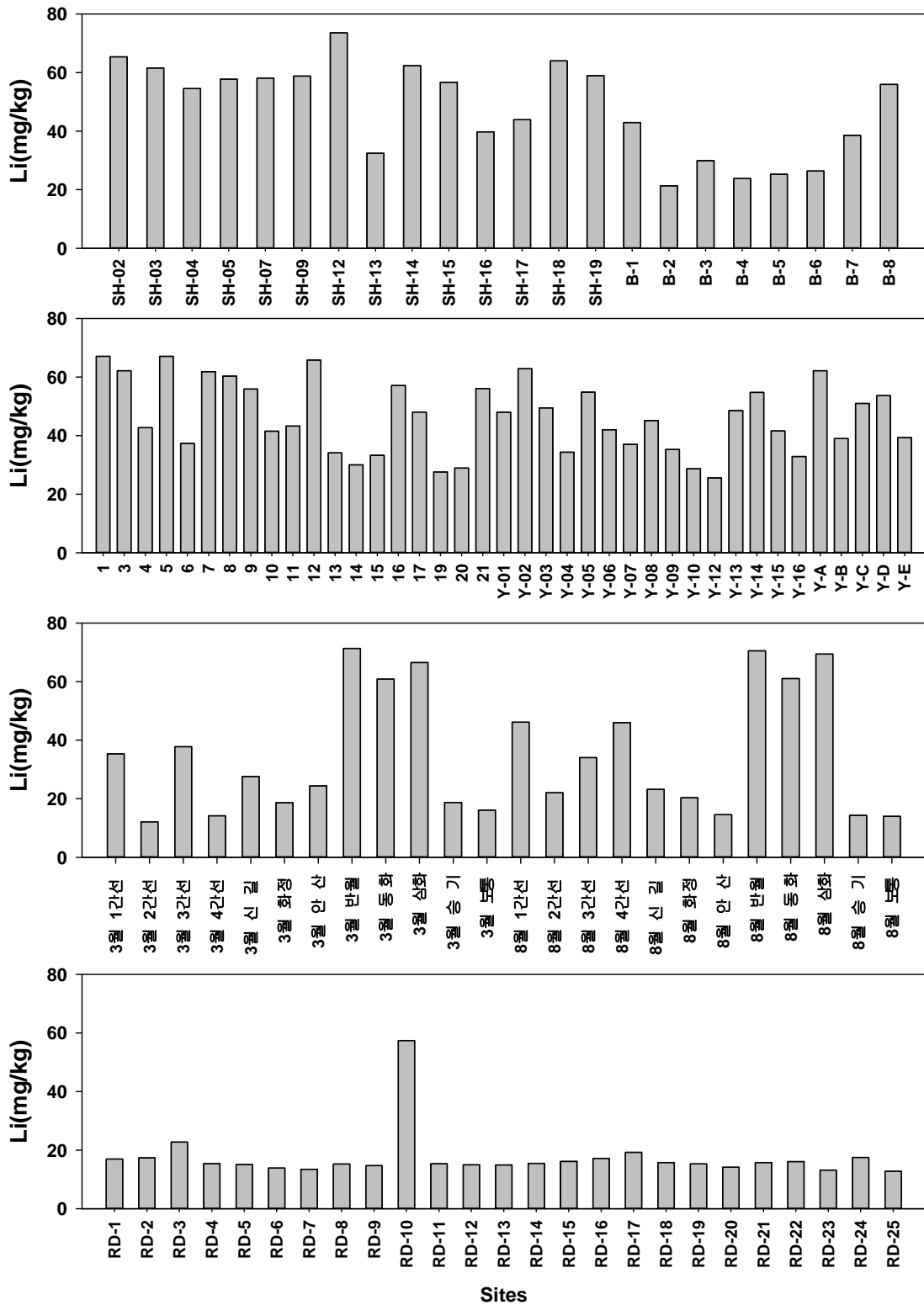


Figure 3.2.2. Distribution of Li concentrations in sediments from Shihwa region

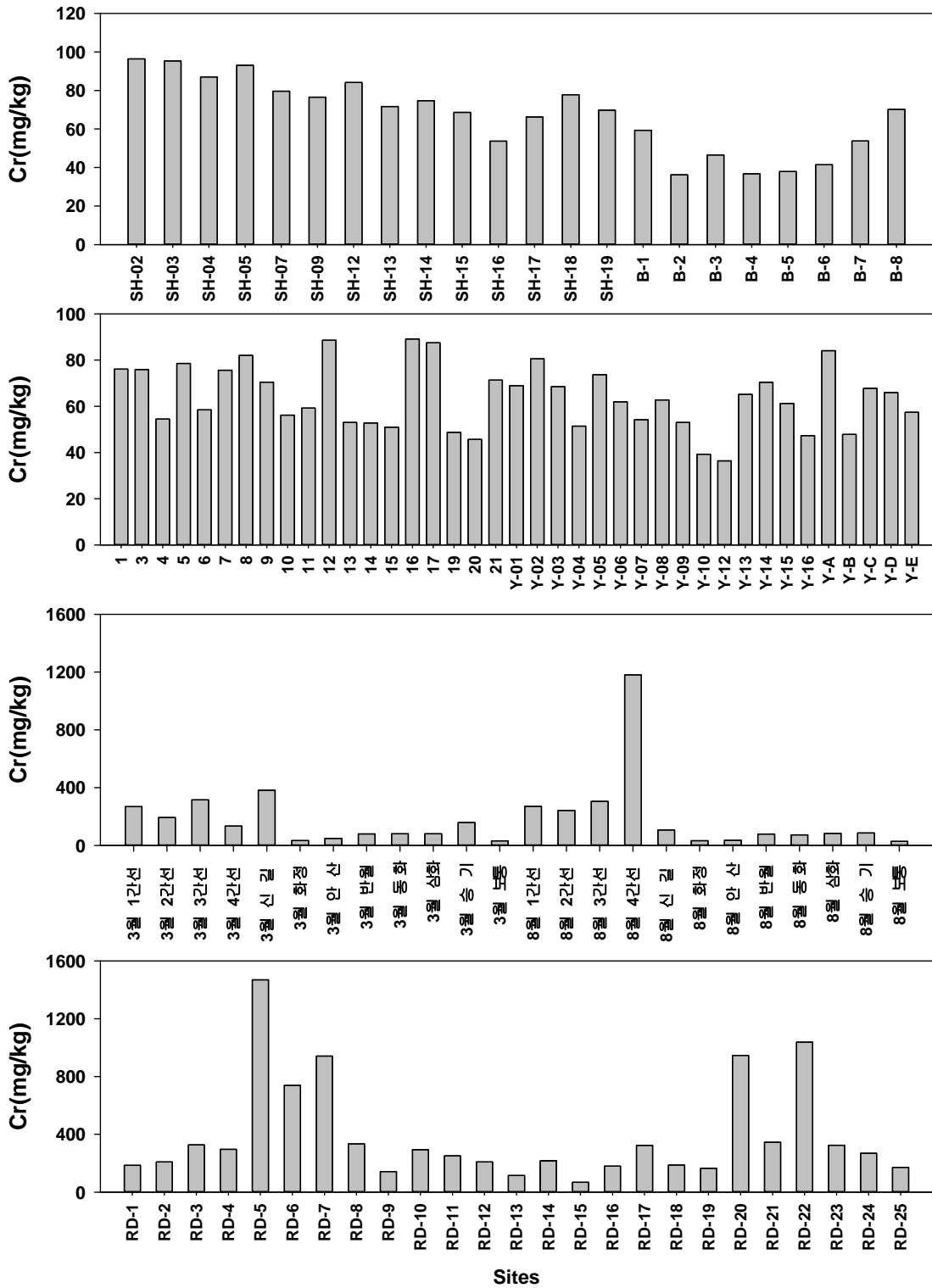


Figure 3.2.3. Distribution of Cr concentrations in sediments from Shihwa region

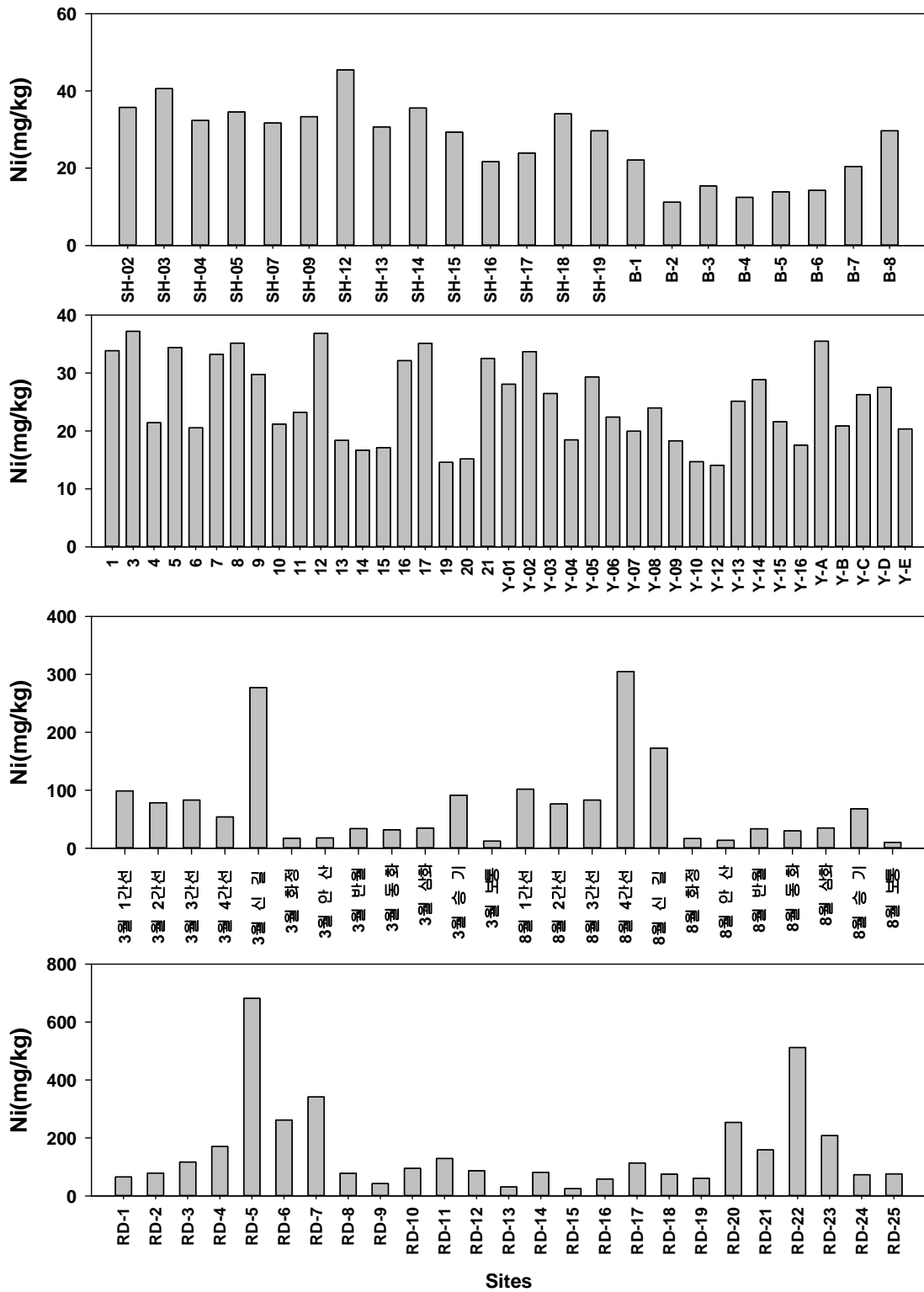


Figure 3.2.4. Distribution of Ni concentrations in sediments from Shihwa region

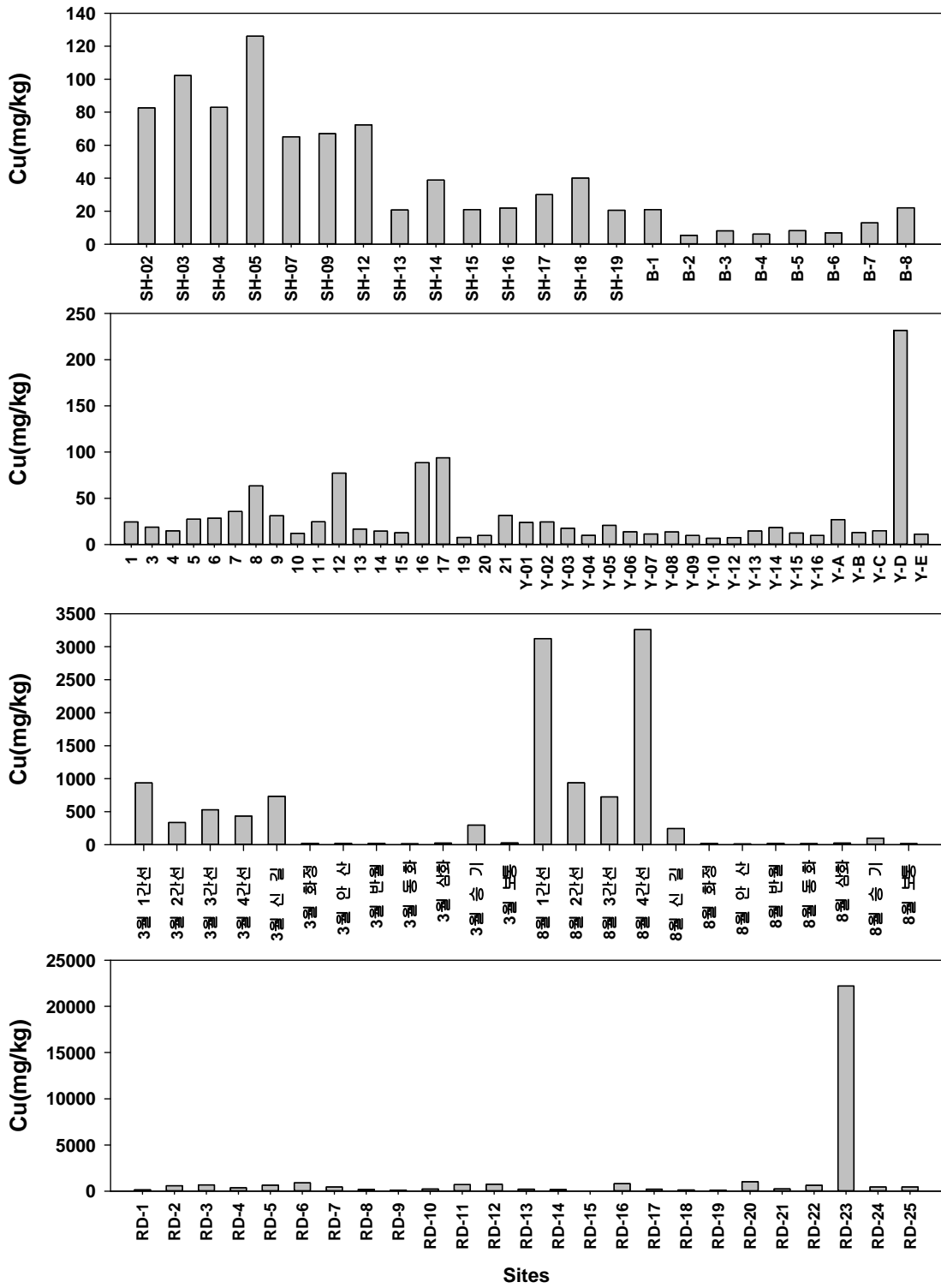


Figure 3.2.5. Distribution of Cu concentrations in sediments from Shihwa region

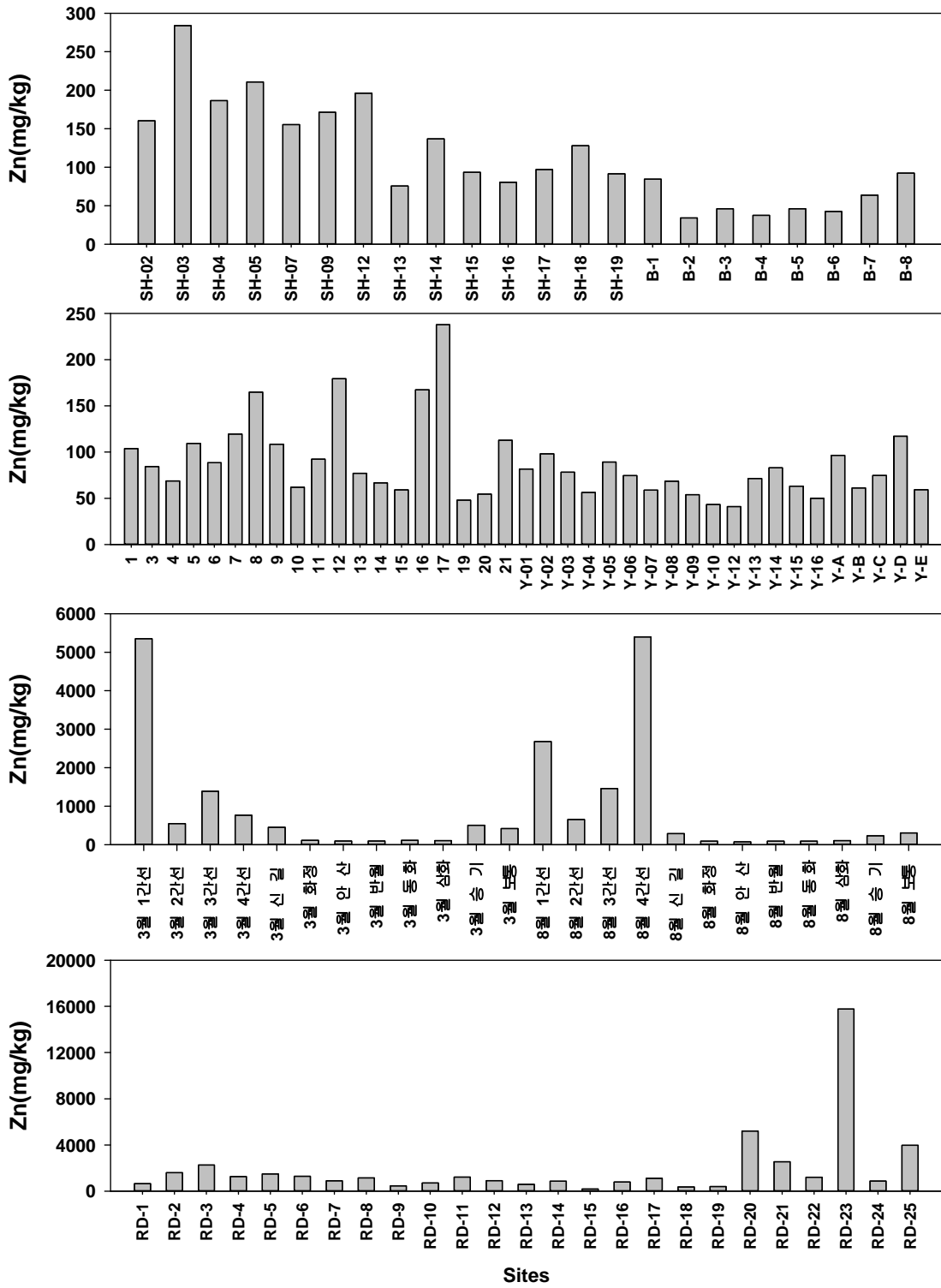


Figure 3.2.6. Distribution of Zn concentrations in sediments from Shihwa region

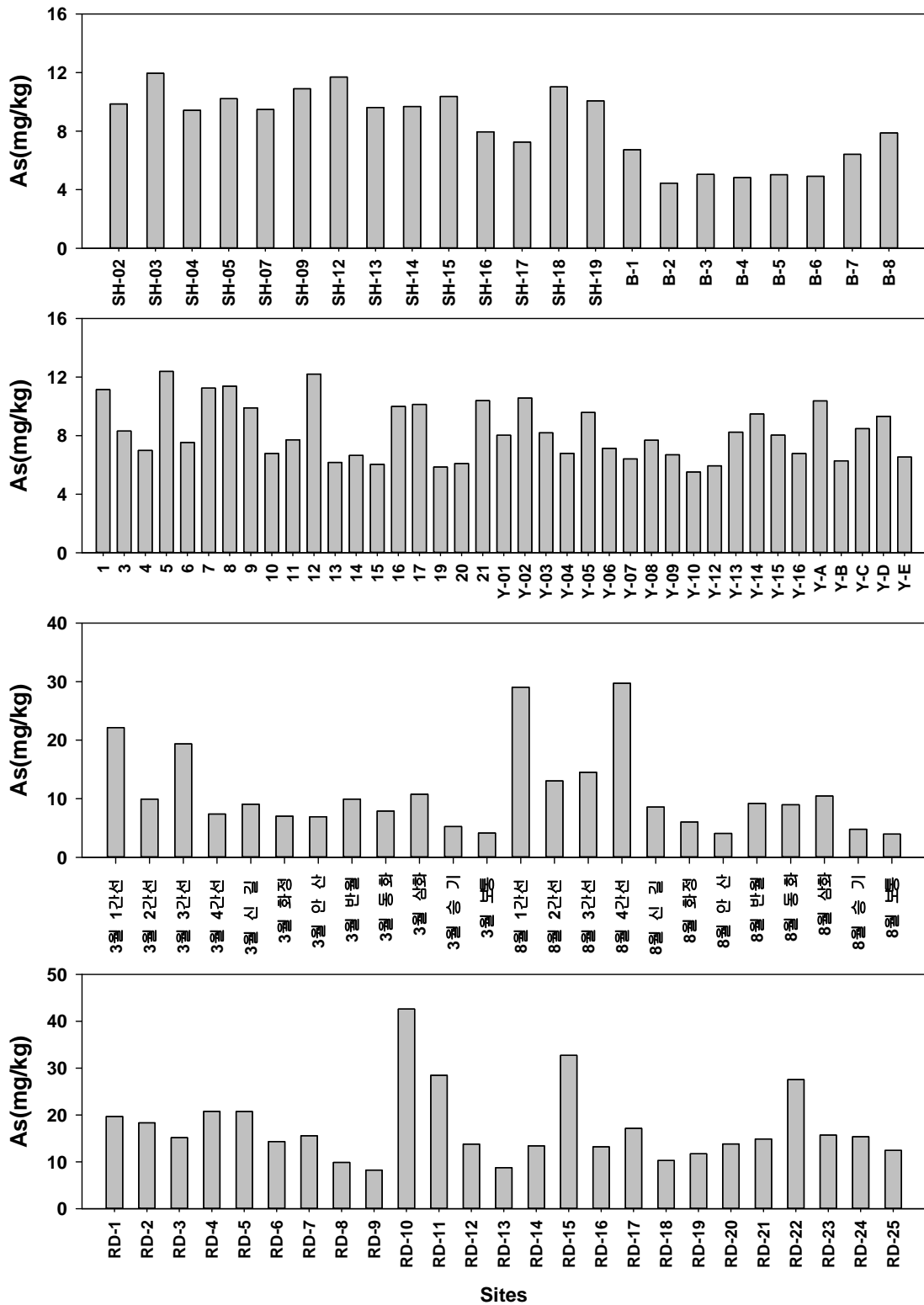


Figure 3.2.7. Distribution of As concentrations in sediments from Shihwa region

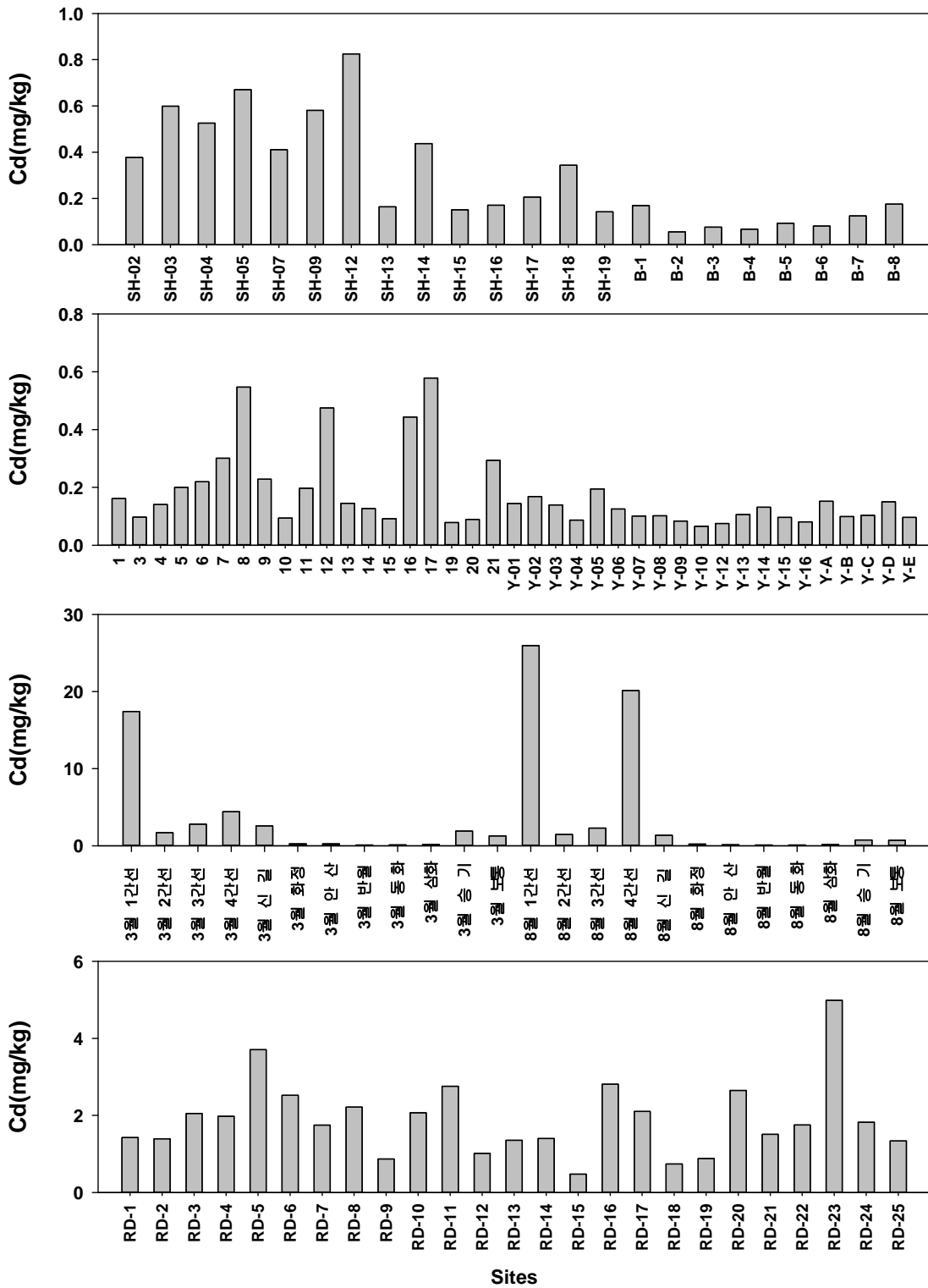


Figure 3.2.8. Distribution of Cd concentrations in sediments from Shihwa region

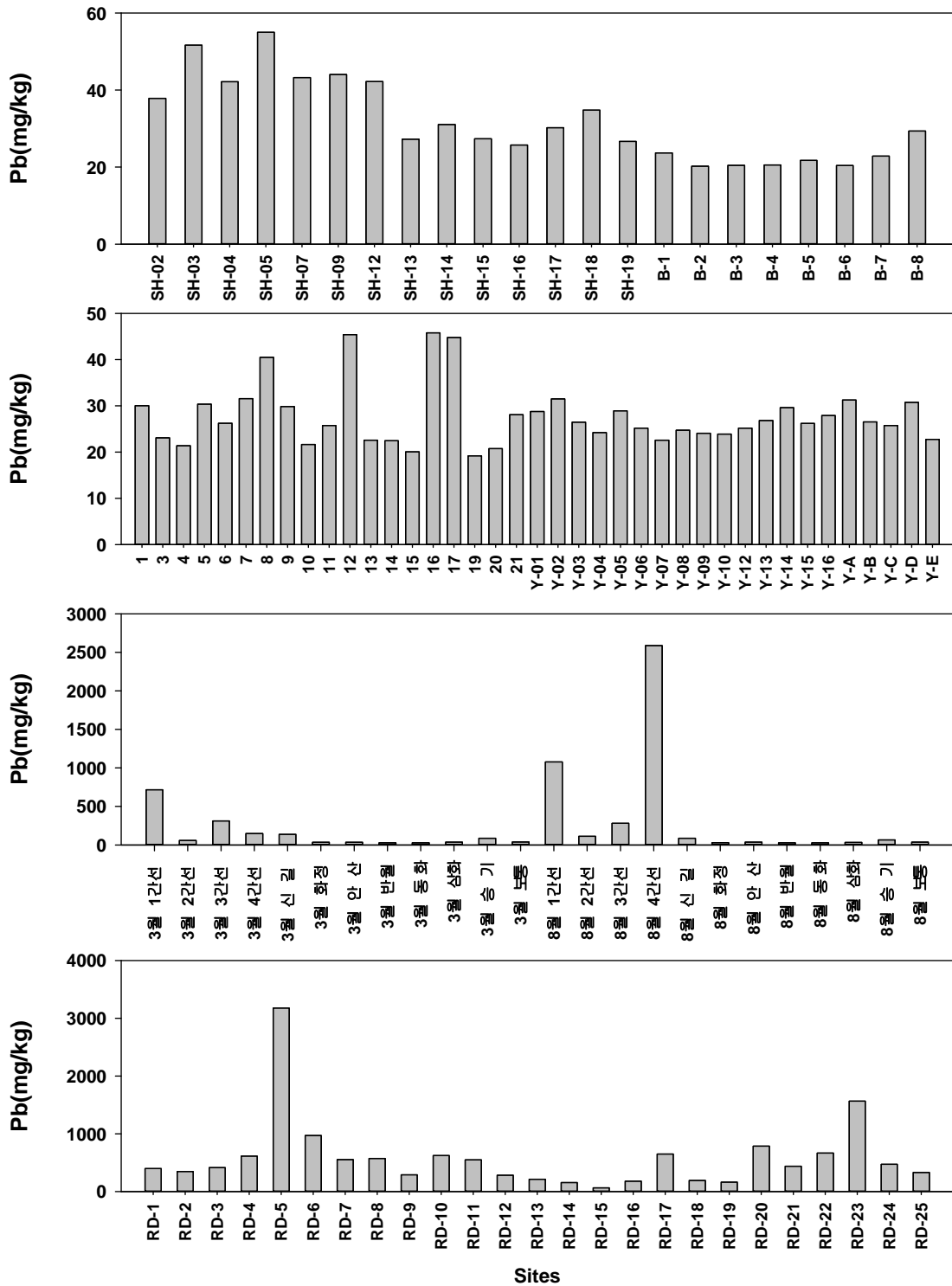


Figure 3.2.9. Distribution of Pb concentrations in sediments from Shihwa region

② 울산만 퇴적물 금속 오염현황 조사

- 울산만 특별관리해역에서 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물 내 금속 농도 분석을 실시하였다(Figure 3.2.10, Appendix 5-7).

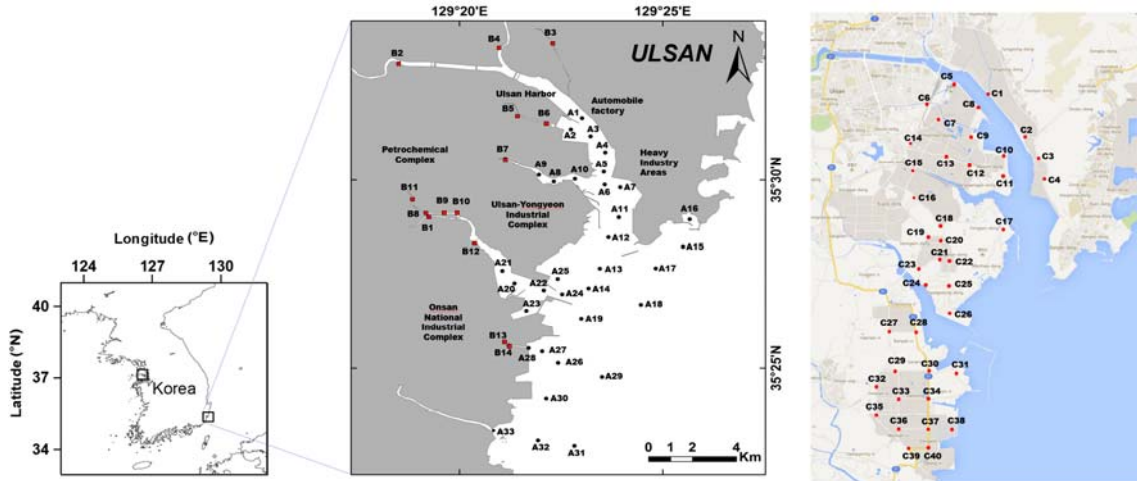


Figure 3.2.10. Map of sampling sites in marine, freshwater and road-deposited sediments from Ulsan special management sea area of Korea

- 울산만 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물의 Li 농도 평균은 각각 53.5 mg/kg, 38.9 mg/kg, 24.4 mg/kg이었다(Figure 3.2.11).

- Cr의 표층퇴적물 평균 및 농도범위는 각각 65.9 mg/kg, 13.9-101.3 mg/kg이었다. 하천퇴적물의 온산단지1-1, 2-2 정점에서 각각 1589.6 mg/kg, 873.1 mg/kg으로 아주 높은 농도를 나타냈으며, 동천강에서 21.1 mg/kg로 최소농도를 보였다. 도로노면축적퇴적물의 Cr 평균농도는 284.0 mg/kg이며 정점에 따라 약 51배의 농도 차이가 존재하였다(Figure 3.2.12).

- Ni의 경우 표층퇴적물은 U11-2정점에서 최대농도(44.0 mg/kg)를 나타냈고, U10-3 정점에서 최소농도(5.8 mg/kg)를 보였다. 하천퇴적물은 온산단지 1-1(313.5 mg/kg), 2-2(233.6 mg/kg)에서 높은 농도를 나타냈으며 태화강에서 최소농도(9.0 mg/kg)를 보였다. 도로노면축적퇴적물의 Ni 평균 농도 및 농도 범위는 각각 103.8 mg/kg, 7.4-304.8 mg/kg이었다(Figure 3.2.13).

- 표층퇴적물의 Cu의 평균 농도는 84.1 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 83배의 큰 농도 차이가 존재하였다. 하천퇴적물은 Cr과 마찬가지로 온산단지1-1에서 최대 농도(27288.3 mg/kg)를 나타냈으며 동천강에서 최소농도(9.7 mg/kg)를 보였다. 도로노면축적퇴적물의 평균 및 농도 범위는 각각 1755.1 mg/kg, 54.2-10795.5 mg/kg이었다(Figure 3.2.14).

- Zn의 경우 표층퇴적물은 Cu와 마찬가지로 U11-2에서 최대농도(789.5 mg/kg)를 보였고, U13-2에서 최소농도(75.5 mg/kg)를 나타냈다. 하천퇴적물의 Zn 평균농도는 1938.0 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 325배의 큰 농도 차이가 존재하였다. 도로노면축적퇴적물의 평균농도는 5283.3 mg/kg이었으며, 온산-5 정점에서 48624.4 mg/kg으로 최대농도를 나타냈다(Figure 3.2.15).
- 표층퇴적물의 As는 Cr, Ni과 마찬가지로 U11-2에서 79.5 mg/kg으로 최대농도를 나타냈으며 최소농도(6.2 mg/kg)는 U10-3에서 나타냈다. 하천퇴적물의 평균농도 및 농도범위는 각각 567.8 mg/kg, 4.9-4111.7 mg/kg이었다. 도로노면축적퇴적물은 온산-12에서 최대농도(757.1 mg/kg)를 나타냈으며 정점에 따라 약 95배의 농도차이가 존재하였다(Figure 3.2.16).
- Cd의 경우 표층퇴적물에서 Cu, Zn와 마찬가지로 U11-2에서 최대농도(4.78 mg/kg), U13-2에서 최소농도(0.13 mg/kg)를 나타냈다. 하천퇴적물의 평균농도는 27.73 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 1591배의 큰 농도차이가 존재하였다. 도로노면축적퇴적물은 Zn와 마찬가지로 온산-5에서 257.24 mg/kg으로 최대농도를 나타냈으며 울산-16에서 최소농도(0.51 mg/kg)를 보였다(Figure 3.2.17).
- 표층퇴적물 중 Pb의 평균농도 및 농도범위는 각각 63.2 mg/kg, 24.0-501.8 mg/kg이었다. 하천퇴적물은 온산단지2-2에서 최대농도(11686.2 mg/kg)를 나타냈으며 정점에 따라 약 622배의 큰 농도차이가 존재하였다. 도로노면축적퇴적물의 평균농도는 1785.8 mg/kg이었고, 온산-4 정점에서 12121.8 mg/kg으로 최대농도를 나타냈다(Figure 3.2.18).
- 특별관리해역인 시화호와 울산만에서의 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물의 평균 중금속 농도를 비교하였다(Figure 3.2.19).
- Li의 농도는 시화호와 울산만 모두 표층퇴적물>하천퇴적물>도로노면퇴적물의 순이었으며, 울산만 해양퇴적물이 53.5 mg/kg으로 가장 높은 평균농도를 나타냈고 시화호 도로노면축적퇴적물이 17.4 mg/kg으로 가장 낮은 평균농도를 보였다.
- 시화호와 울산만에서 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb의 평균농도는 모두 도로노면축적퇴적물>하천퇴적물>해양퇴적물의 순이었으며, Cr의 평균농도는 시화호와 울산만 표층퇴적물이 비슷한 농도수준이었으며, 하천퇴적물은 울산만이 시화호보다 약 1.4배 높은 농도를 보였고 도로노면축적퇴적물은 시화호가 울산만보다 약 1.4배 높은 농도를 나타냈다.

- Ni의 평균농도는 두 개 지역에서 표층퇴적물과 하천퇴적물이 각각 비슷한 농도 수준으로 나타났고, 도로노면축적퇴적물은 시화호가 울산만보다 약 1.5배 높은 농도를 보였다.
- Cu, Zn의 평균농도는 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물 모두 울산만이 시화호보다 높았다. 하천퇴적물의 Cu 평균농도는 울산만이 시화호보다 약 6배 높은 농도를 나타냈으며, 도로노면축적퇴적물의 Zn 평균농도는 울산만이 시화호보다 약 3배 높은 농도를 보였다.
- As의 평균농도는 하천퇴적물에서 울산만이 시화호보다 약 52배 높은 농도를 나타냈고, Cd의 평균농도는 노면축적 퇴적물에서 울산만이 시화호 보다 약 47배 높은 농도를 보였다.
- Pb의 평균농도는 표층퇴적물, 하천퇴적물, 도로노면축적퇴적물 모두 울산만이 시화호보다 높았으며, 하천퇴적물이 약 5배 높은 농도를 나타냈다.

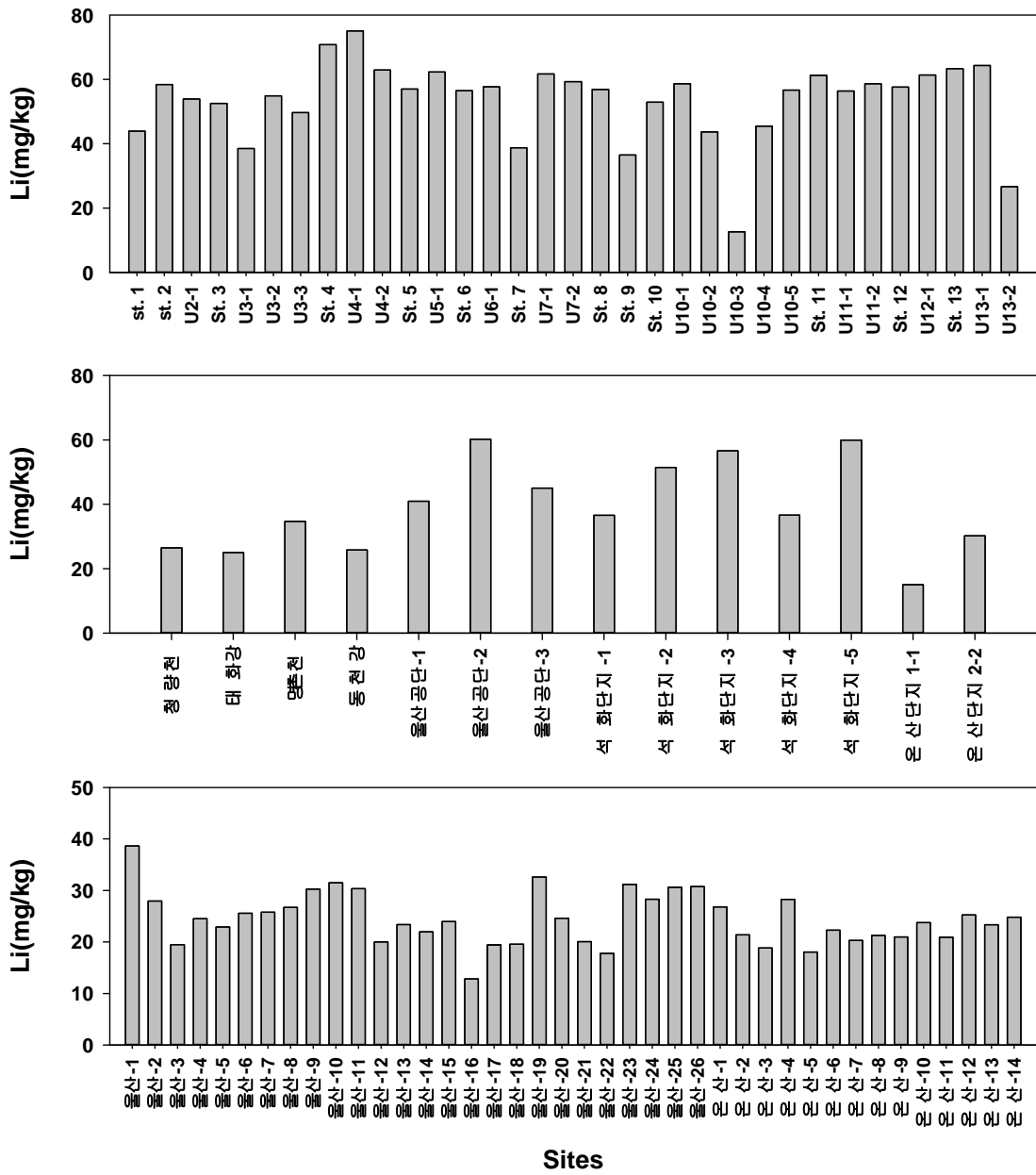


Figure 3.2.11. Distribution of Li concentrations in sediments from Ulsan region

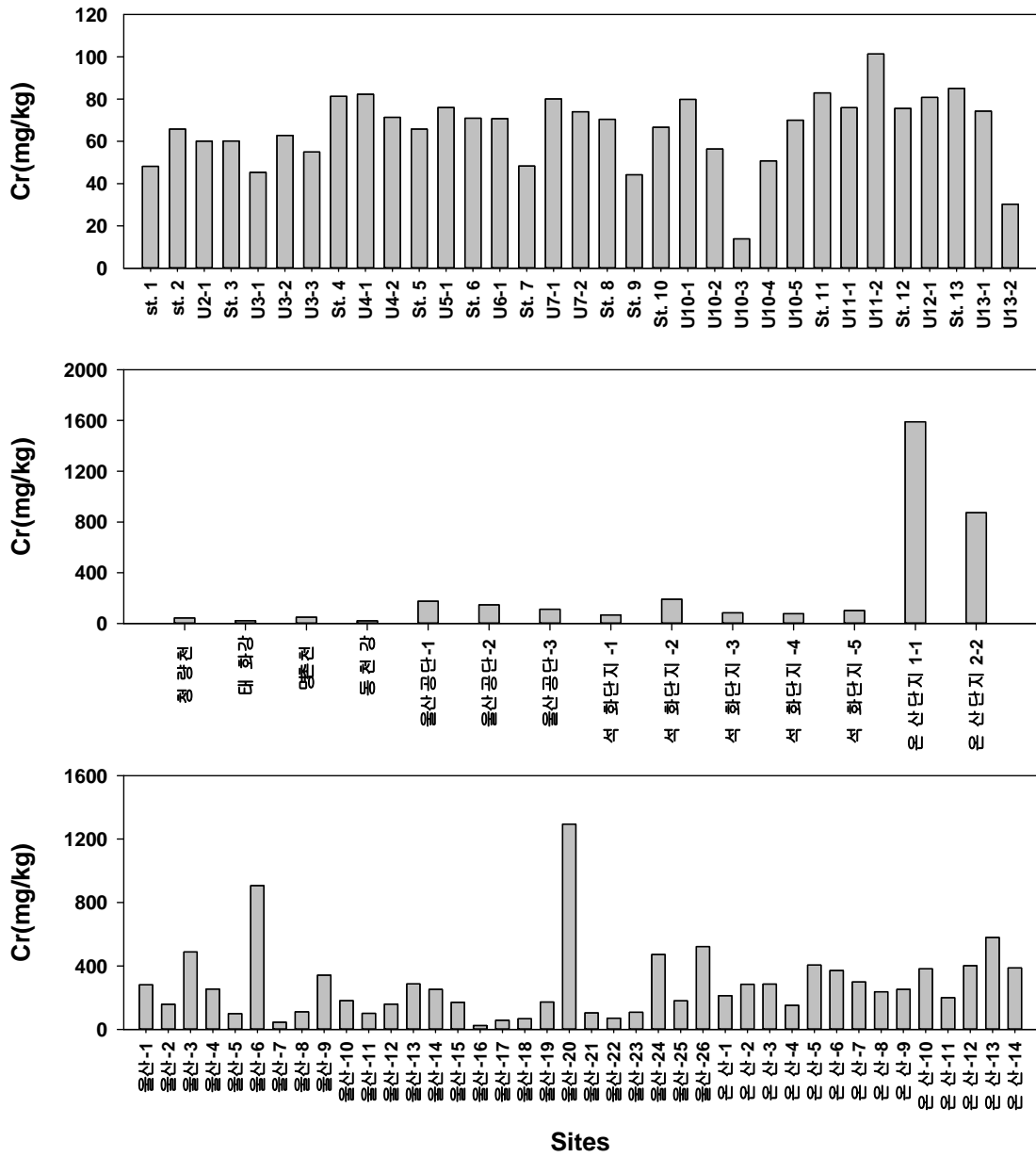


Figure 3.2.12. Distribution of Cr concentrations in sediments from Ulsan region

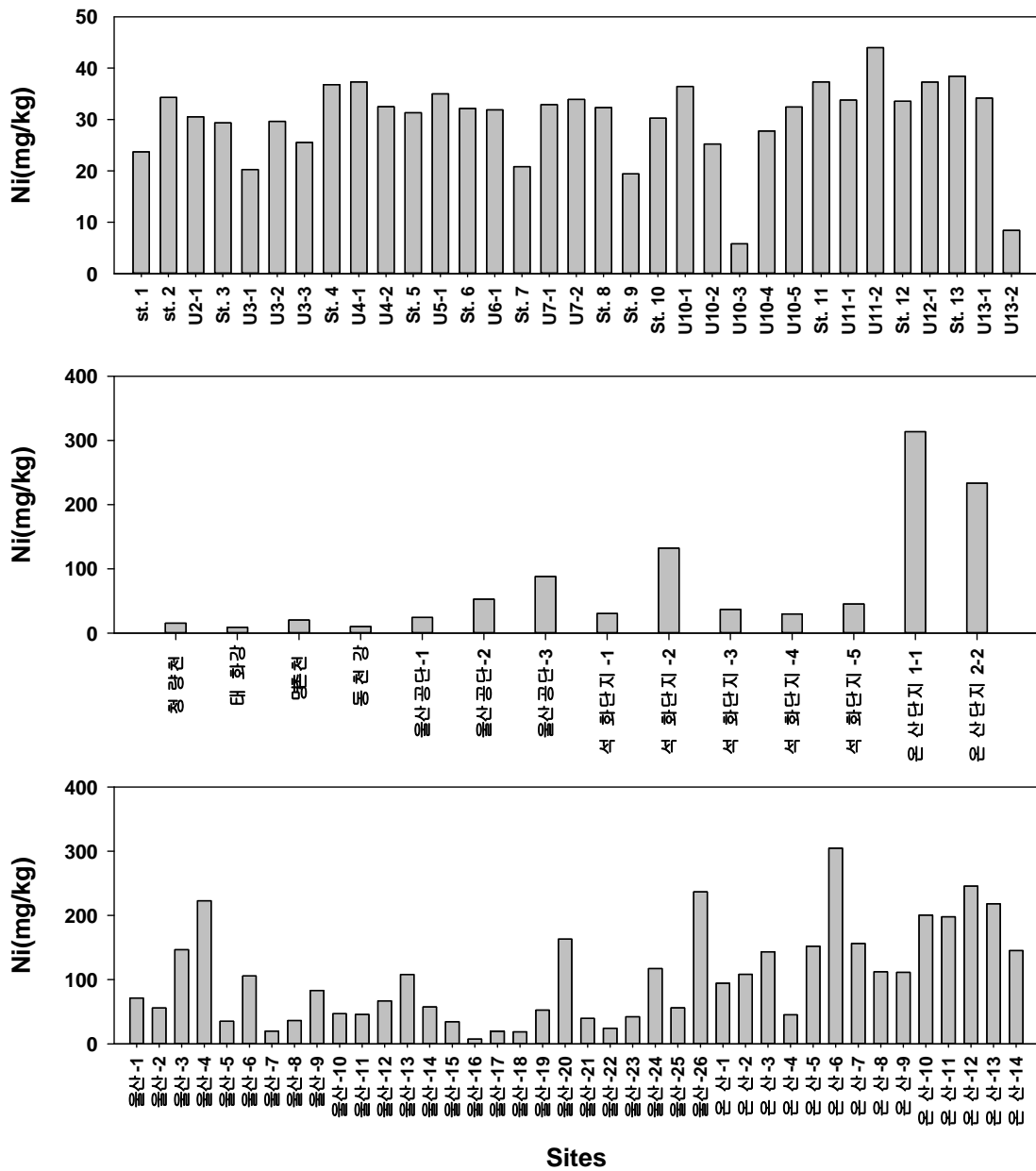


Figure 3.2.13. Distribution of Ni concentrations in sediments from Ulsan region

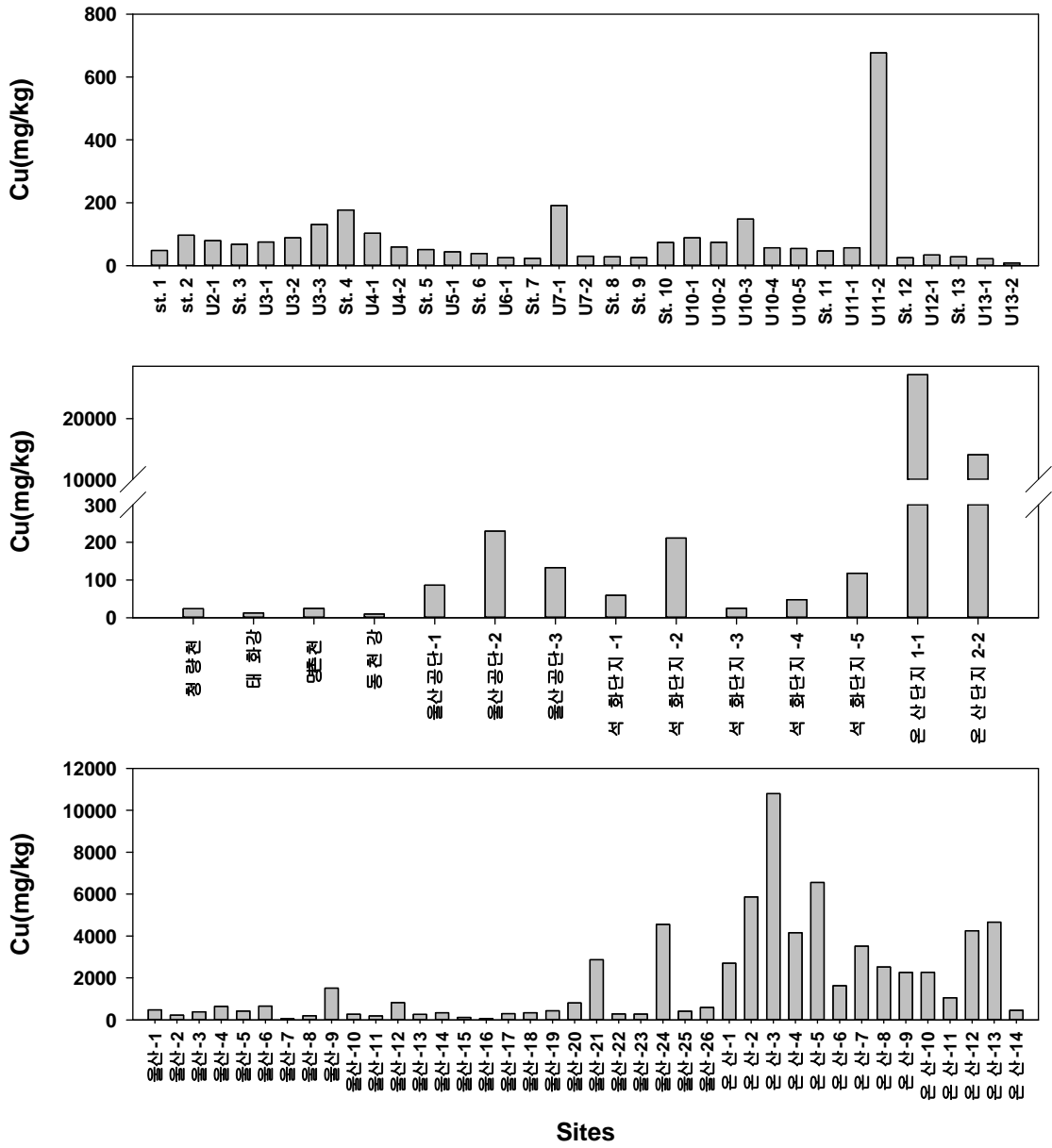


Figure 3.2.14. Distribution of Cu concentrations in sediments from Ulsan region

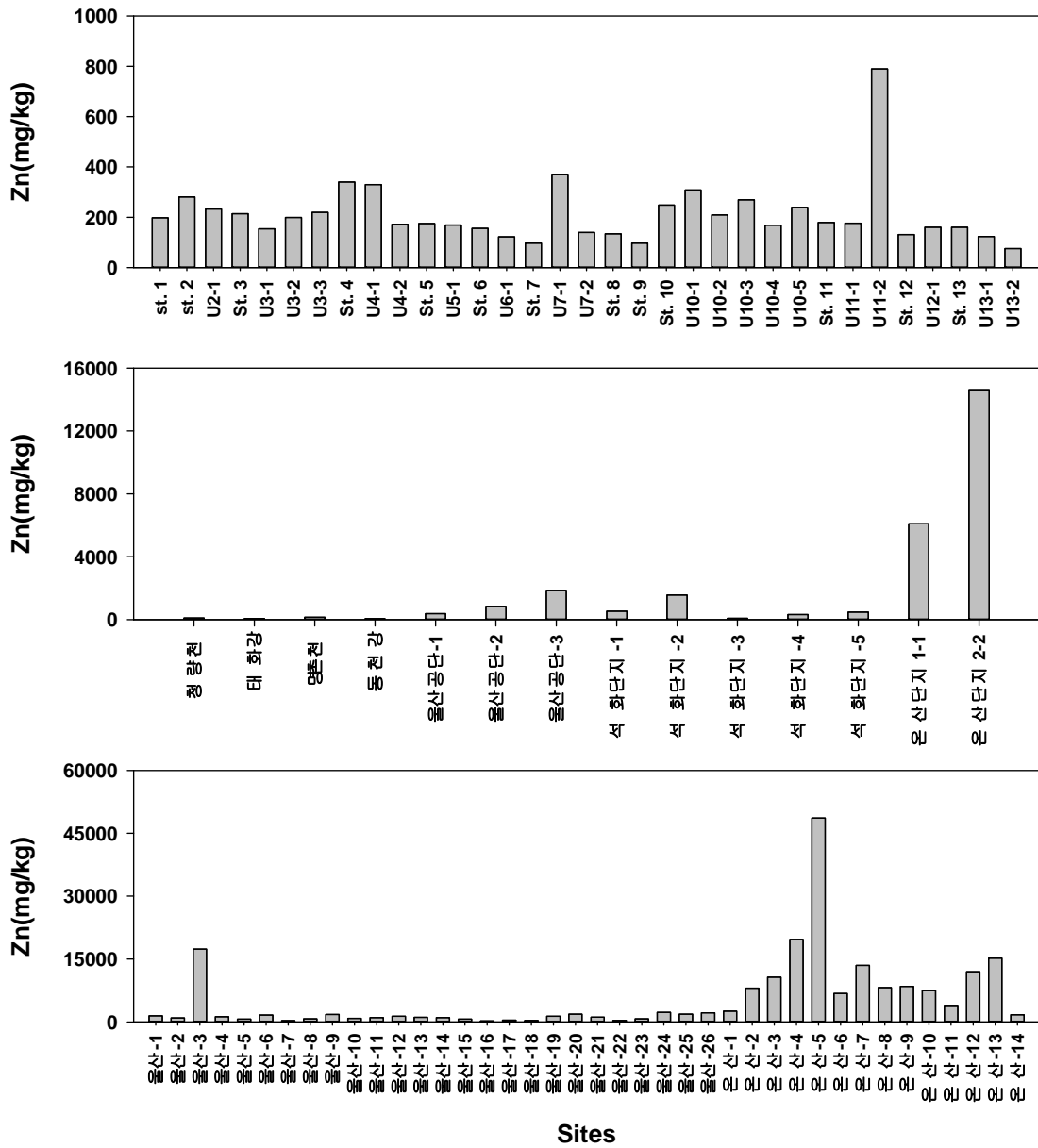


Figure 3.2.15. Distribution of Zn concentrations in sediments from Ulsan region

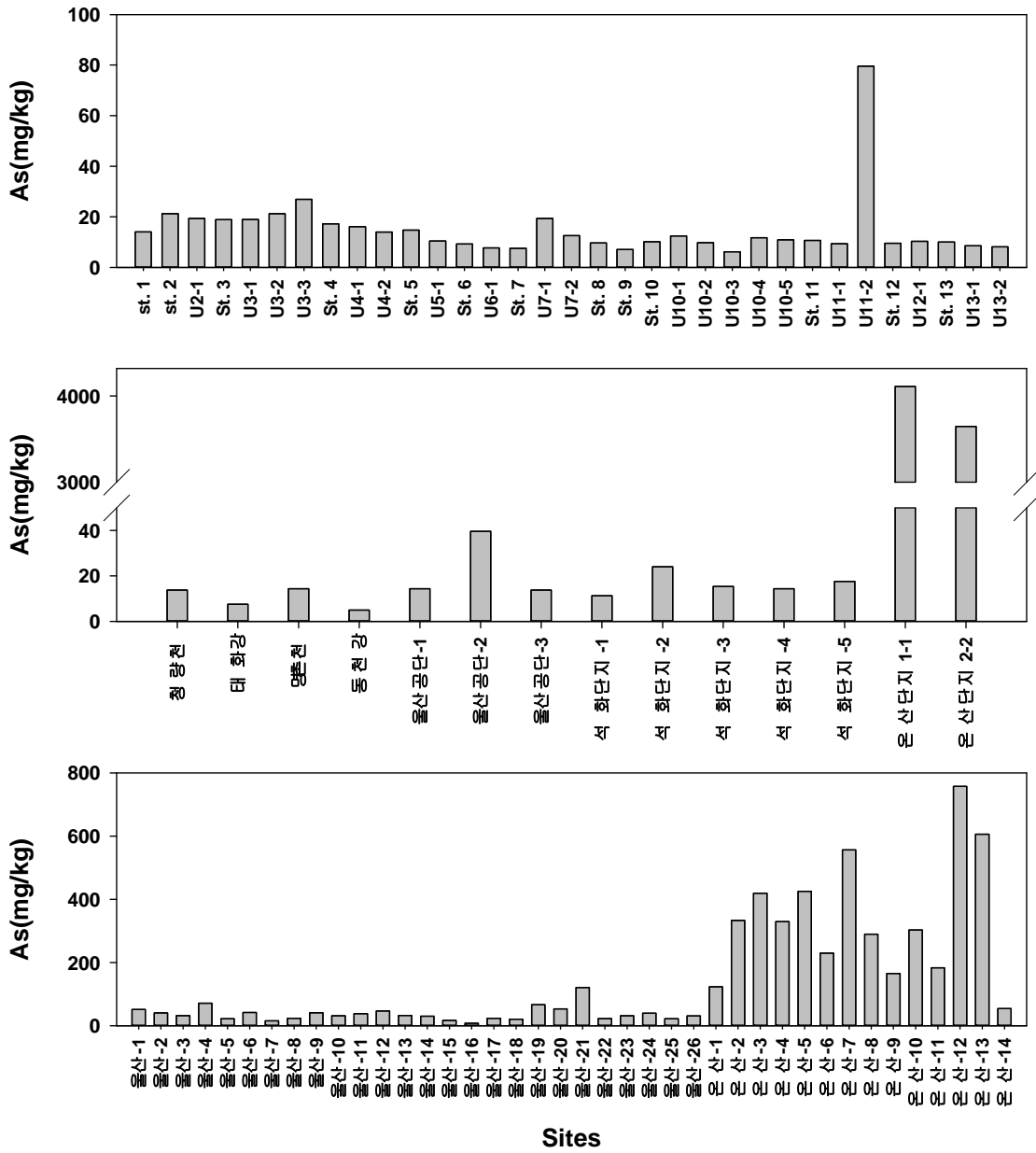


Figure 3.2.16. Distribution of As concentrations in sediments from Ulsan region

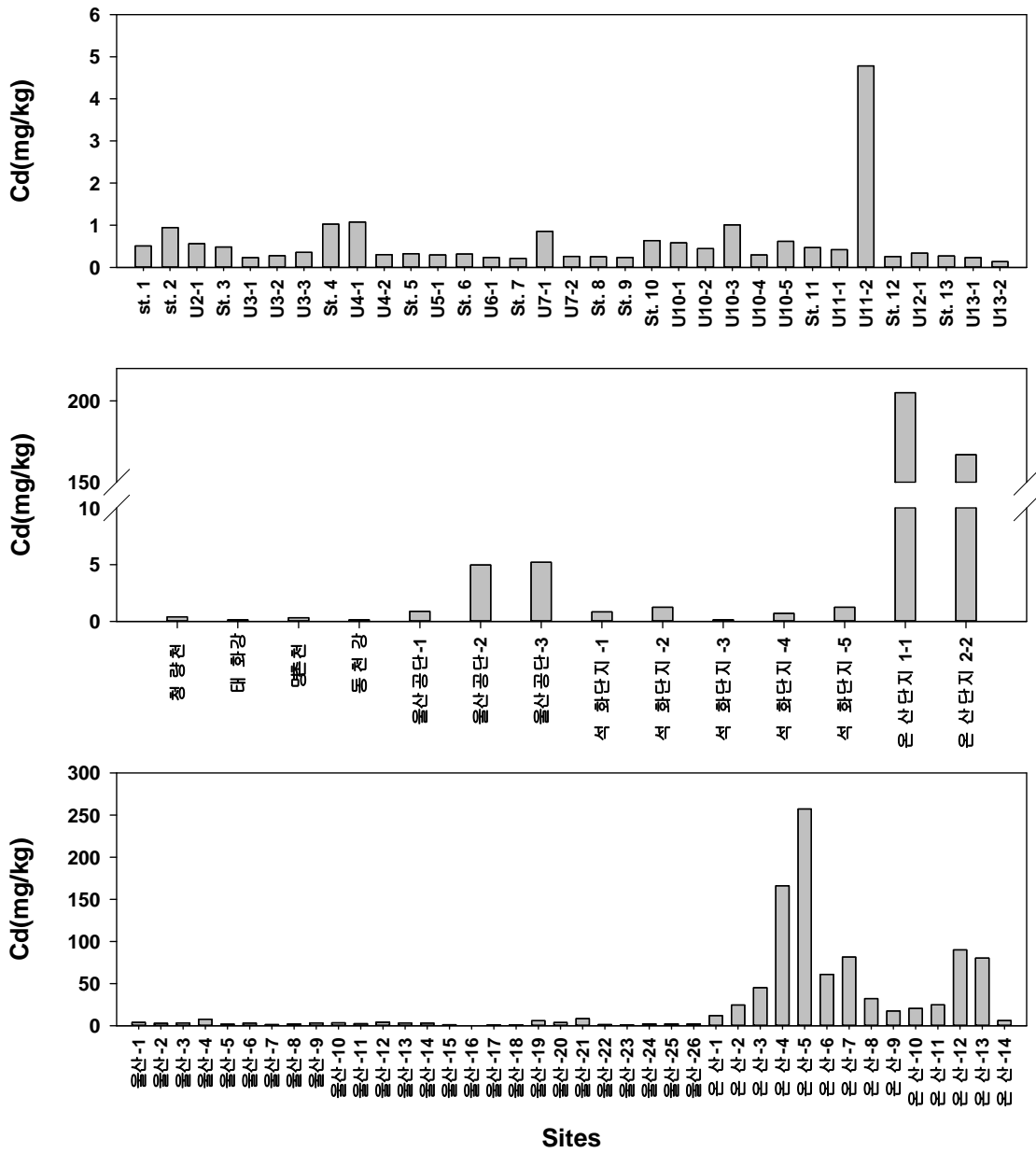


Figure 3.2.17. Distribution of Cd concentrations in sediments from Ulsan region

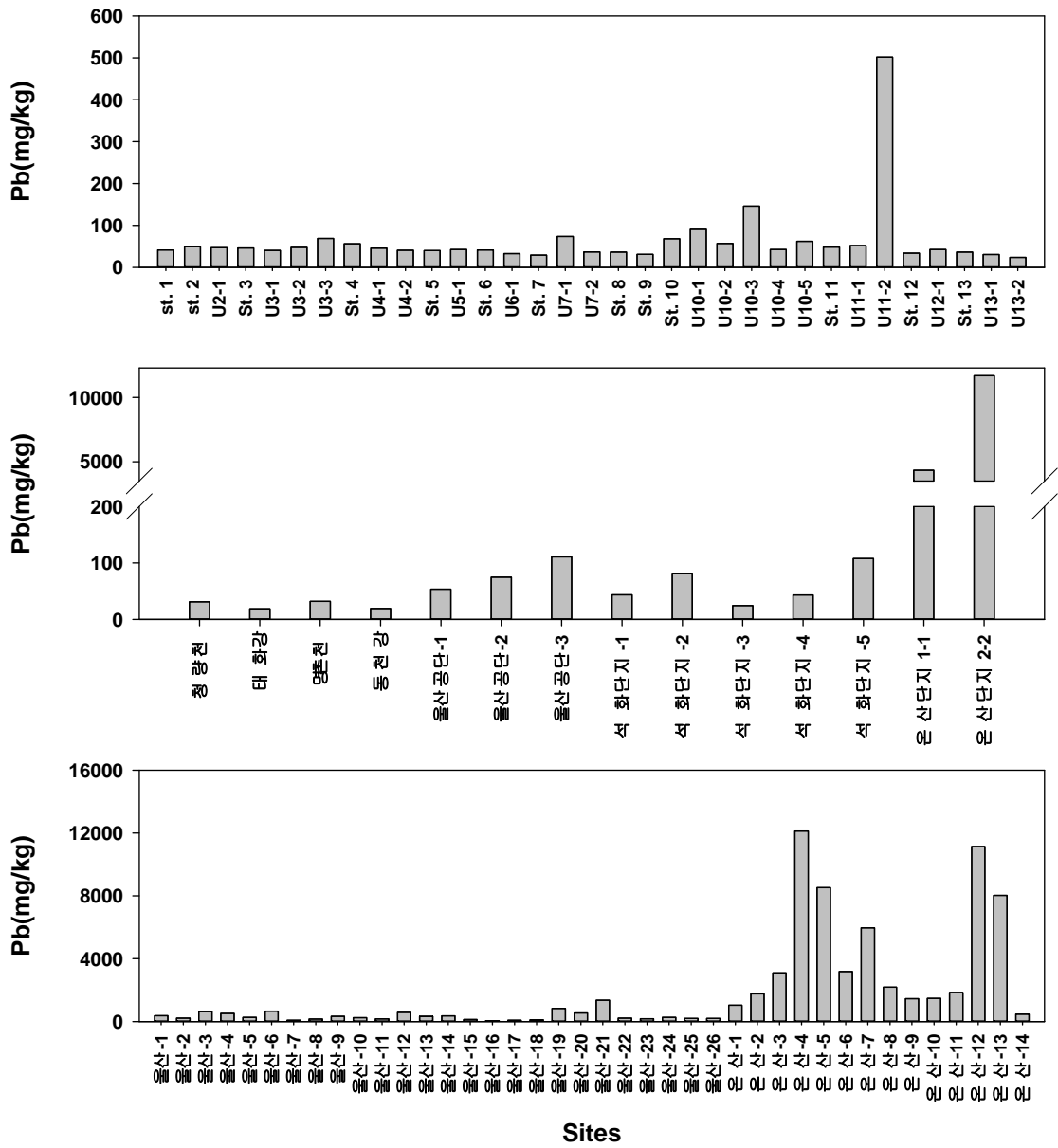


Figure 3.2.18. Distribution of Pb concentrations in sediments from Ulsan region

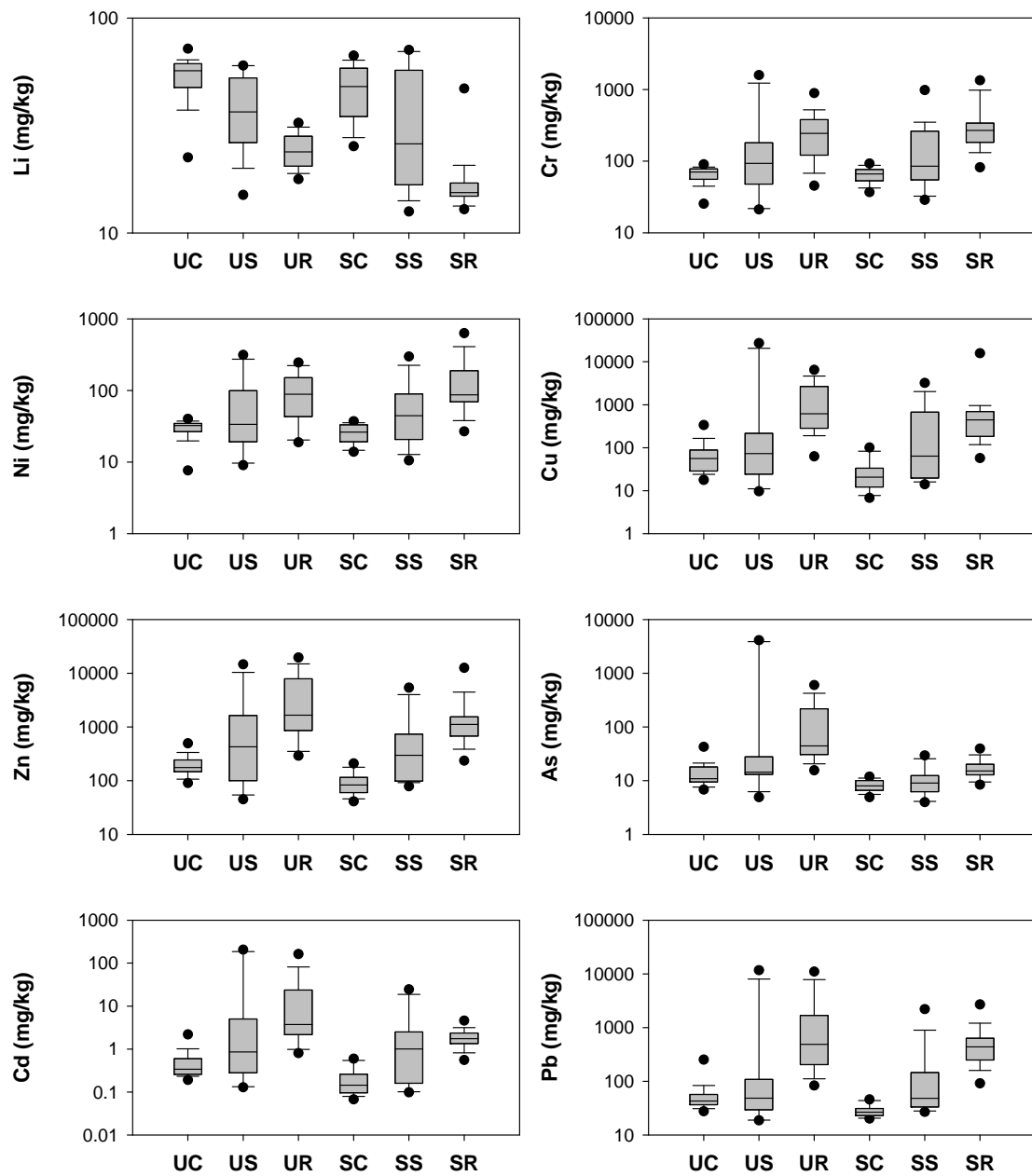


Figure 3.2.19. Comparison of mean metal concentrations from Ulsan and Shihwa regions in Korea. (UC: Ulsan marine sediments, US: Ulsan stream sediments, UR: Ulsan road-deposited sediments, SC: Shihwa marine sediments, SS: Shihwa stream sediments, SR: Shihwa road-deposited sediments)

2) 시화호 유입하천에서의 퇴적물 금속 오염현황 상세조사

- 시화호로 유입되는 하천에서의 퇴적물 내 금속 농도 분석을 실시하였다(Figure 3.2.20, Appendix 8-13).

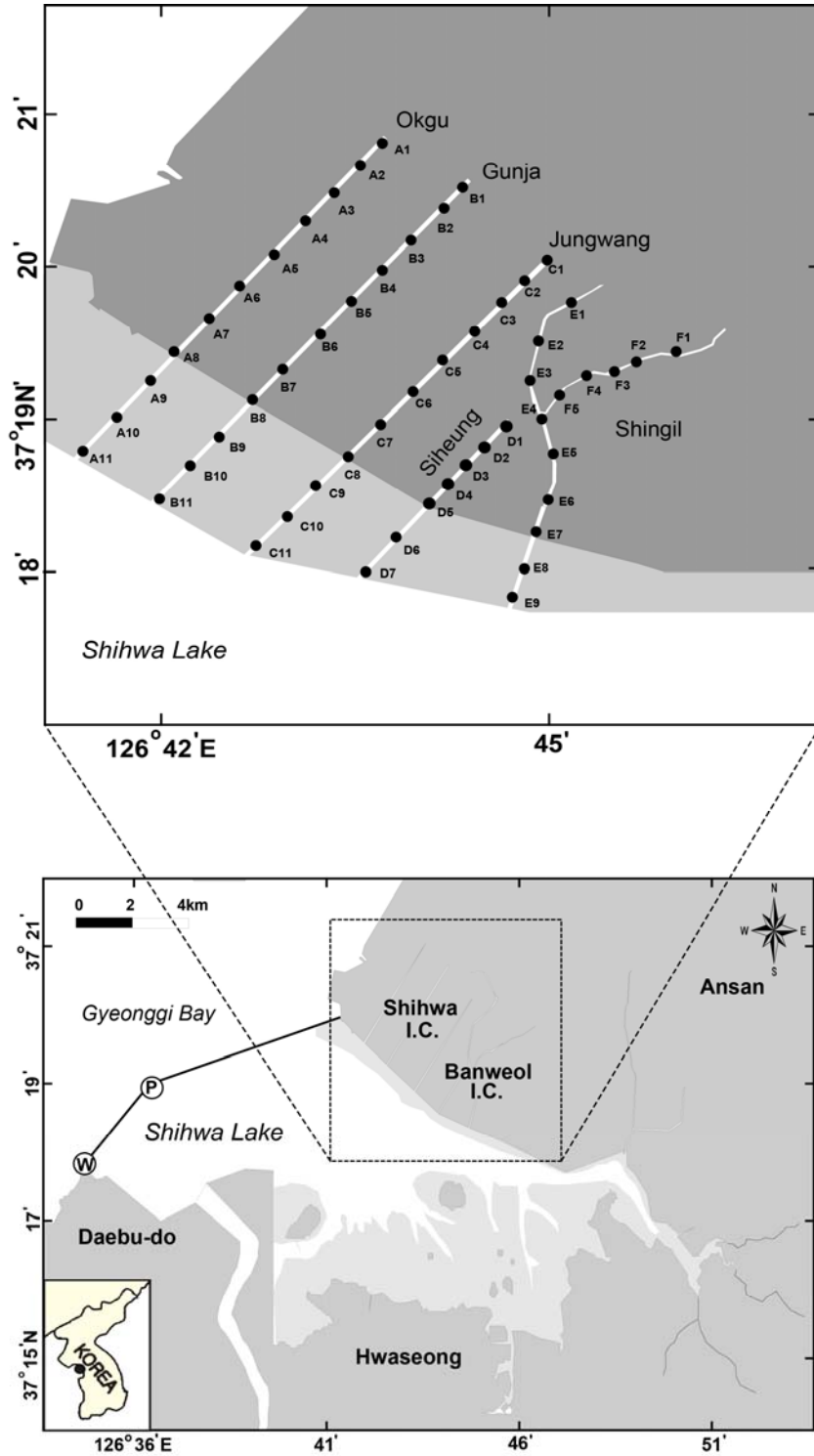


Figure 3.2.20. Map of sampling sites for stream sediments in industrial regions around Shihwa Lake

- Li 농도는 A하천의 하류(A8-11)로 갈수록 증가하는 경향을 보였으며, 최하류 정점인 A11에서 최대농도(54.9 mg/kg)를 나타냈다. B하천에서는 A하천과 마찬가지로 하류(B8-11)로 갈수록 농도가 증가하였으며, B9에서 55.8 mg/kg으로 가장 높은 농도를 보였다. C하천에서의 Li 평균 농도 및 농도범위는 각각 31.6 mg/kg, 14.9-65.8 mg/kg이었다. D하천에서는 D6 정점에서 최대농도(52.8 mg/kg)를 보였고, 이를 제외한 정점에서는 비슷한 농도분포(26.4-35.9 mg/kg) 나타냈다. E하천에서는 하류로 갈수록 Li 농도가 감소하는 경향을 보였으며, E7 정점에서 최소농도(6.7 mg/kg)를 나타냈다. F하천은 F3정점에서 최대농도(32.9 mg/kg), F5정점에서 최소농도(6.4 mg/kg)를 보였다(Figure 3.2.21).

- A하천에서 Cr의 평균농도 및 농도범위는 각각 148.3 mg/kg, 58.8-370.0 mg/kg이었다. B하천에서는 B5정점에서 Cr이 최대농도(796.6 mg/kg)를 나타냈으며 정점에 따라 약 11배의 농도차이가 존재하였다. C하천에서는 C6 정점에서 최대농도(906.3 mg/kg)를 나타낸 후 하류로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였다. D하천은 D1-4 정점까지 농도가 증가하였고, 이 후 하천의 하류 (D5-7)로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였다. E하천의 최대, 최소농도는 각각 2751.8 mg/kg(E7), 79.9 mg/kg(E3)이었으며 정점에 따라 약 34배의 큰 농도차이가 존재하였다. F하천은 하류로 갈수록 Cr 농도가 증가하는 경향을 나타냈으며 F5정점에서 최대농도(1009.0 mg/kg)를 보였다(Figure 3.2.22).

- A하천에서 Ni의 농도는 Cr과 마찬가지로 A4정점에서 최대농도(134.2 mg/kg)를 나타냈으며, 평균농도는 52.9 mg/kg이었다. B하천에서는 B1-6 정점으로 갈수록 Ni 농도가 증가하는 경향을 보이다가 B7-11 정점으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 나타냈다. C하천의 Ni 농도는 Cr과 마찬가지로 C6에서 최대농도(201.3 mg/kg), C2에서 최소농도(21.9 mg/kg)를 보였다. D하천의 Ni 평균농도 및 농도범위는 각각 108.6 mg/kg, 25.7-182.8 mg/kg이며 D2에서 최대농도를 나타냈다. E하천은 상류에서 하류로 갈수록 Ni 농도가 증가하는 경향을 보였으며 E9 정점에서 최대농도(1661.8 mg/kg)를 나타냈다. F하천의 Ni 평균농도는 2125.8 mg/kg 이었고 정점에 따라 약 22배의 농도차이가 존재하였다(Figure 3.2.23).

- Cu 농도는 A하천의 A4정점에서 최대농도(501.2 mg/kg)를 나타냈고 A11정점에서 최소농도(54.9 mg/kg)를 보였다. B하천의 Cu 평균농도 및 농도범위는 각각 333.0 mg/kg, 61.7-1021.1 mg/kg이었다. C하천에서는 C4정점에서 최대농도

(3626.5 mg/kg)를 나타냈으며 정점에 따라 약 85배의 큰 농도차이가 존재하였다. D하천의 Cu 농도는 Ni과 마찬가지로 D2정점에서 최대농도(11080.4 mg/kg), D7에서 최소농도(91.4 mg/kg)를 보였으며 평균농도는 2714.2 mg/kg이었다. E하천의 Cu 농도는 Cr과 마찬가지로 E7 정점에서 최대농도(9551.1 mg/kg)를 보였으며 정점에 따라 약 208배의 큰 농도차이가 존재하였다. F하천은 F1-5 정점으로 갈수록 Cu 농도가 증가하는 경향을 보였으며 F5 정점에서 8275.7 mg/kg의 최대 농도를 나타냈다(Figure 3.2.24).

- A하천에서 Zn 농도는 Ni과 마찬가지로 A4 정점에서 최대농도(5047.9 mg/kg), A2 정점에서 최소농도(344.9 mg/kg)를 나타냈다. B하천에서의 Zn 평균농도 및 농도범위는 각각 856.5 mg/kg, 266.8-2522.5 mg/kg이었다. C하천에서는 C1-6 정점으로 갈수록 Cu 농도가 증가하는 경향을 보이다가 C7-11 정점으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 나타냈다. D하천의 Zn 농도는 Ni, Cu와 마찬가지로 D2 정점에서 최대농도(3832.1 mg/kg), D7 정점에서 최소농도(162.9 mg/kg)를 보였다. E하천은 E8 정점을 제외하고 하류로 갈수록 Zn 농도가 증가하는 경향을 보였으며 E9에서 최대농도(36784.2 mg/kg)를 나타냈다. F하천은 F5 정점에서 최대농도(82008.5 mg/kg)를 보였고 정점에 따라 약 135배의 큰 농도차이가 존재하였다(Figure 3.2.25).

- A하천에서 As의 평균농도 및 농도범위는 각각 15.7 mg/kg, 8.4-26.9 mg/kg이었다. As는 B8 정점에서 최대농도(24.0 mg/kg)를 보였고, 이를 제외한 나머지 정점에서는 비슷한 농도분포를 나타냈다. C하천의 As 평균농도는 10.0 mg/kg이었고, 최소농도를 나타낸 C2 정점(5.3 mg/kg)을 제외하고는 대체적으로 비슷한 농도분포를 보였다. D하천은 D1 정점을 제외하고는 하류로 갈수록 As 농도가 조금씩 감소하는 경향을 나타냈다. E하천은 E7 정점에서 최대농도(28.7 mg/kg)를 나타냈으며 하류로 갈수록 As 농도가 증가하는 경향을 보였다. F하천은 최소농도를 보인 F2 정점(9.9 mg/kg)을 제외하고는 비슷한 농도분포를 나타냈다(Figure 3.2.26).

- A하천에서의 Cd 평균농도 및 농도범위는 각각 2.57 mg/kg, 0.56-5.46 mg/kg이었다. B하천은 B6 정점에서 최대농도(4.87 mg/kg), B10 정점에서 최소농도(0.35 mg/kg)를 나타냈으며 정점에 따라 약 14배의 농도차이가 존재하였다. C하천은 상류지역(C1-3)에서 상대적으로 Cd 농도가 낮았으나 이 후 농도가 증가해

C4-10 정점에서 비슷한 농도분포(2.26-3.00 mg/kg)를 보였고, C5 정점에서 최대 농도를 나타냈다. D하천의 Cd 농도는 Ni, Cu, Zn, As와 마찬가지로 D2 정점에서 최대농도(26.15 mg/kg), D7 정점에서 최소농도(0.31 mg/kg)를 보였으며 정점에 따라 약 84배의 큰 농도차이가 존재하였다. Eg하천은 하류로 갈수록 Cd 농도가 증가하는 경향을 보였으며 E8 정점에서 최대농도(13.21 mg/kg)를 나타냈다. F하천의 Cd 평균농도 및 농도범위는 각각 3.58 mg/kg, 1.97-4.68 mg/kg이었다 (Figure 3.2.27).

- A하천에서 Pb의 농도는 Cd와 마찬가지로 A5 정점에서 최대농도(1120.5 mg/kg)를 나타냈으며, A11 정점에서 최소농도(50.4 mg/kg)를 보였다. B하천은 B5 정점에서 최대농도(2259.9 mg/kg)를 보였으며 정점에 따라 약 51배의 농도차이가 존재하였다. C하천의 Pb 평균농도 및 농도범위는 각각 221.0 mg/kg, 56.3-506.7 mg/kg이었다. D하천은 D2-4 정점에서 상대적으로 높은 농도 분포를 보였으며 D2 정점에서 최대농도(1729.2 mg/kg)를 나타냈다. E하천의 Pb 농도는 Cr, Cu, As와 마찬가지로 E7 정점에서 최대농도(1073.6 mg/kg)를 보였으며 정점에 따라 약 27배의 농도차이가 존재하였다. F하천은 F1-5 정점으로 갈수록 Pb 농도가 증가하는 경향을 보였으며 평균농도는 308.2 mg/kg이었다(Figure 3.2.27).

- Hg 농도는 A하천에서 Ni, Zn와 마찬가지로 A4 정점에서 최대농도(1.310 mg/kg)를 보였고, A2 정점에서 최소농도(0.039 mg/kg)를 나타냈다. B하천의 Hg 평균농도 및 농도범위는 각각 0.211 mg/kg, 0.039-1.310 mg/kg이었다. C하천은 최상류 정점인 C1 정점에서 최대농도(0.188 mg/kg)를 나타냈으며 C7 정점에서 최소농도(0.029 mg/kg)를 보였다. D하천의 평균농도는 0.480 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 15배의 농도차이가 존재하였다. E하천의 Hg 농도는 Cu와 마찬가지로 E7 정점에서 최대농도(0.431 mg/kg)를 나타냈고, E2 정점에서 최소농도(0.034 mg/kg)를 보였다. F하천의 Hg의 평균농도 및 농도범위는 각각 1.382 mg/kg, 0.230-2.748 mg/kg이었으며 정점에 따라 약 12배의 농도차이가 존재하였다 (Figure 3.2.29).

- 시화호로 유입되는 하천에서의 퇴적물 내 중금속 평균농도를 비교하였다(Figure 3.2.30).

- Li의 농도는 A-F하천 모두 비슷한 농도분포(23.0-34.0 mg/kg)를 보였다.

- Cr의 평균농도는 D>E>F>B>C>A의 순이었으며 하천에 따라 약 5배의 농도차이

가 존재하였다.

- Ni은 A-F 하천으로 갈수록 농도가 증가하는 경향을 보였으며 F하천이 2125.8 mg/kg으로 가장 높은 평균농도를 나타냈다.

- Cu는 D하천에서 최대 평균농도(2714.2 mg/kg)를 나타냈으며 정점에 따라 약 14배의 농도차이가 존재하였다.

- Zn의 평균농도는 F>E>A>D>C>B의 순이었으며 하천에 따라 약 25배의 농도차이가 존재하였다.

- As의 경우 A-F하천 모두 비슷한 농도분포(10.0-18.2 mg/kg)를 나타냈다.

- Cd은 Cu와 마찬가지로 D하천에서 최대 평균농도(8.05 mg/kg)를 보였고 정점에 따라 약 5배의 농도차이가 존재하였다.

- Pb은 최대 평균농도를 보인 D하천(897.1 mg/kg)을 제외하고는 나머지 하천에서 모두 비슷한 농도분포(221.0-338.3 mg/kg)를 나타냈다.

- Hg의 평균농도는 F>D>A>E>B>C의 순이었으며 하천에 따라 약 15배의 농도차이가 존재하였다.

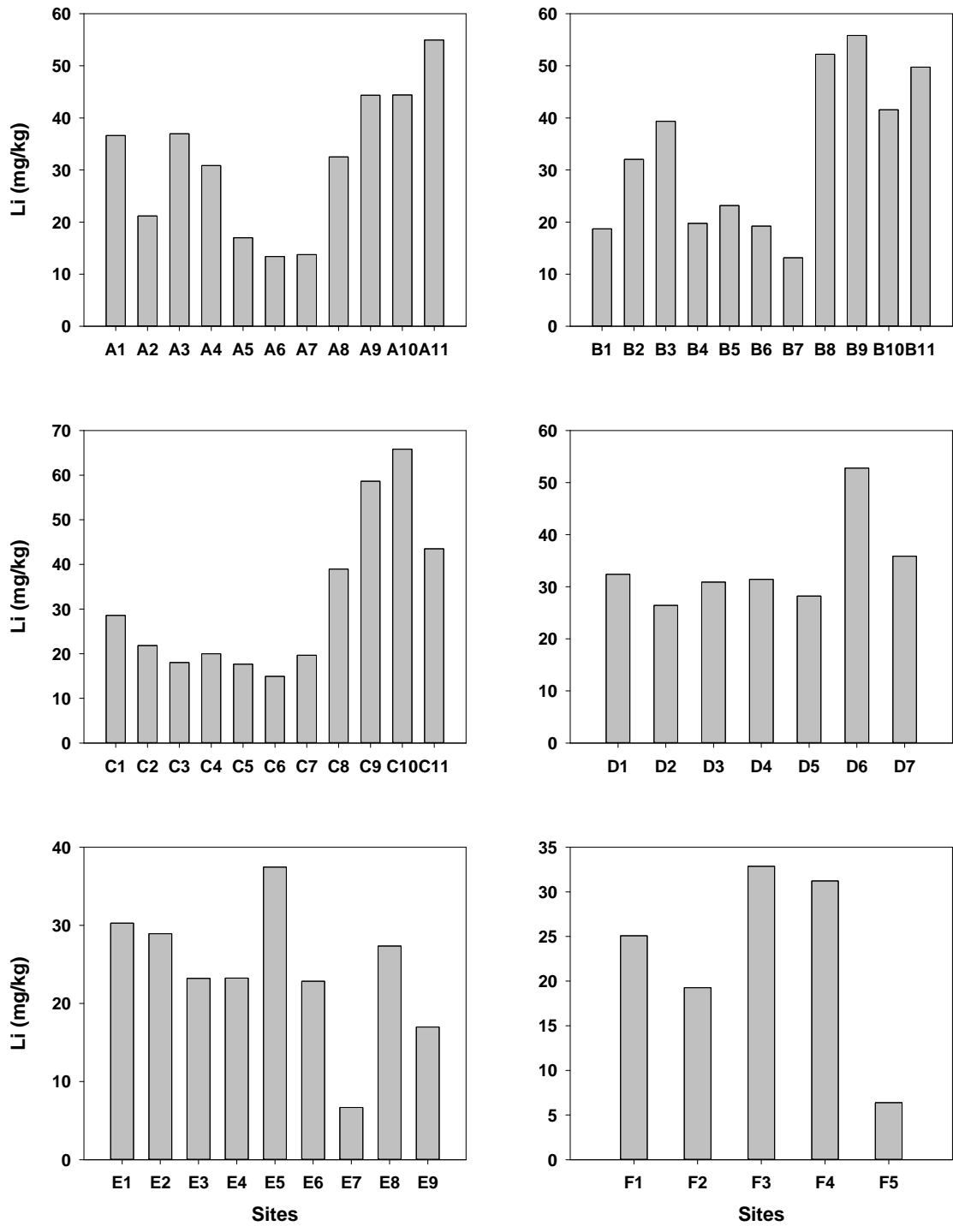


Figure 3.2.21. Distribution of Li concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

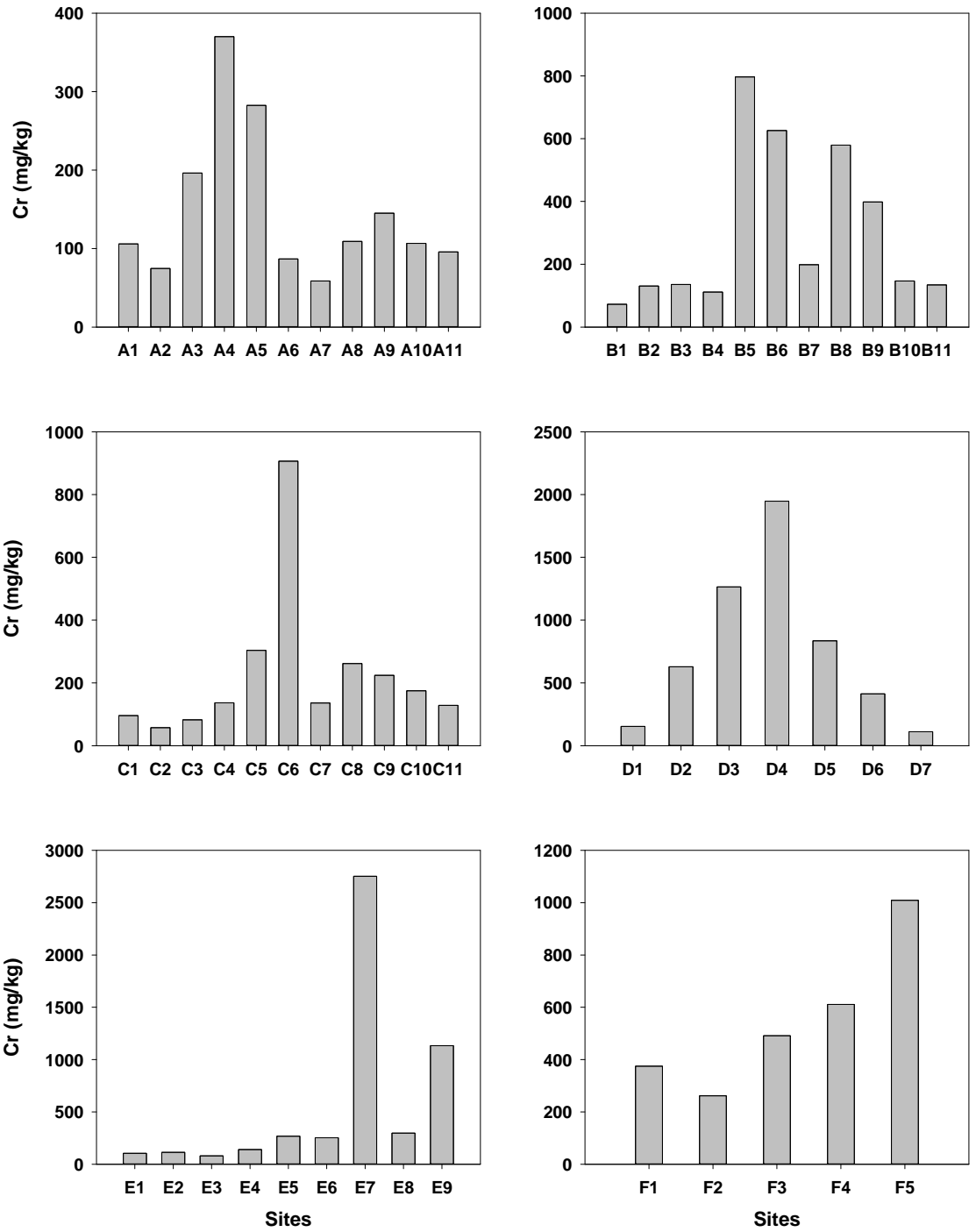


Figure 3.2.22. Distribution of Cr concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

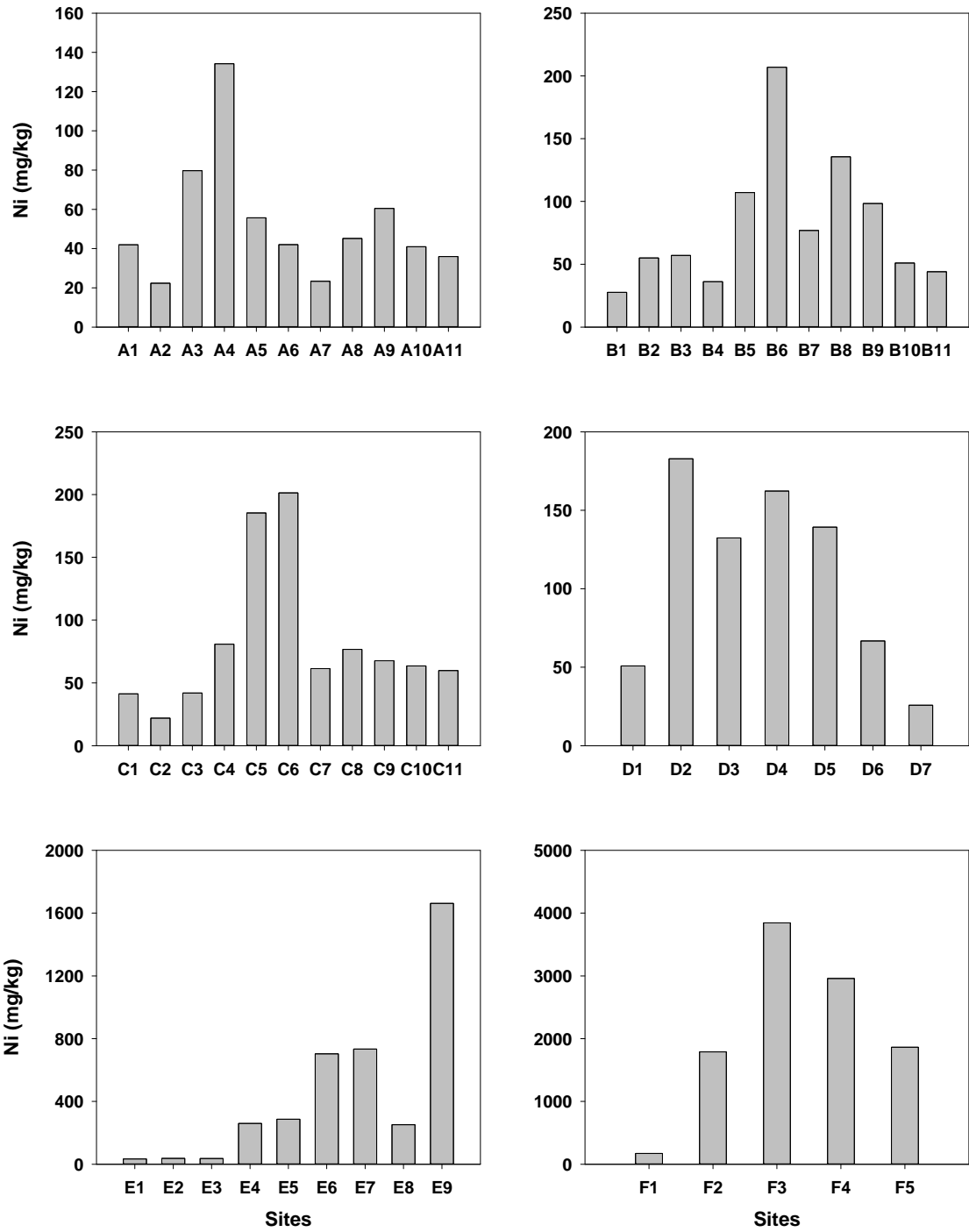


Figure 3.2.23. Distribution of Ni concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

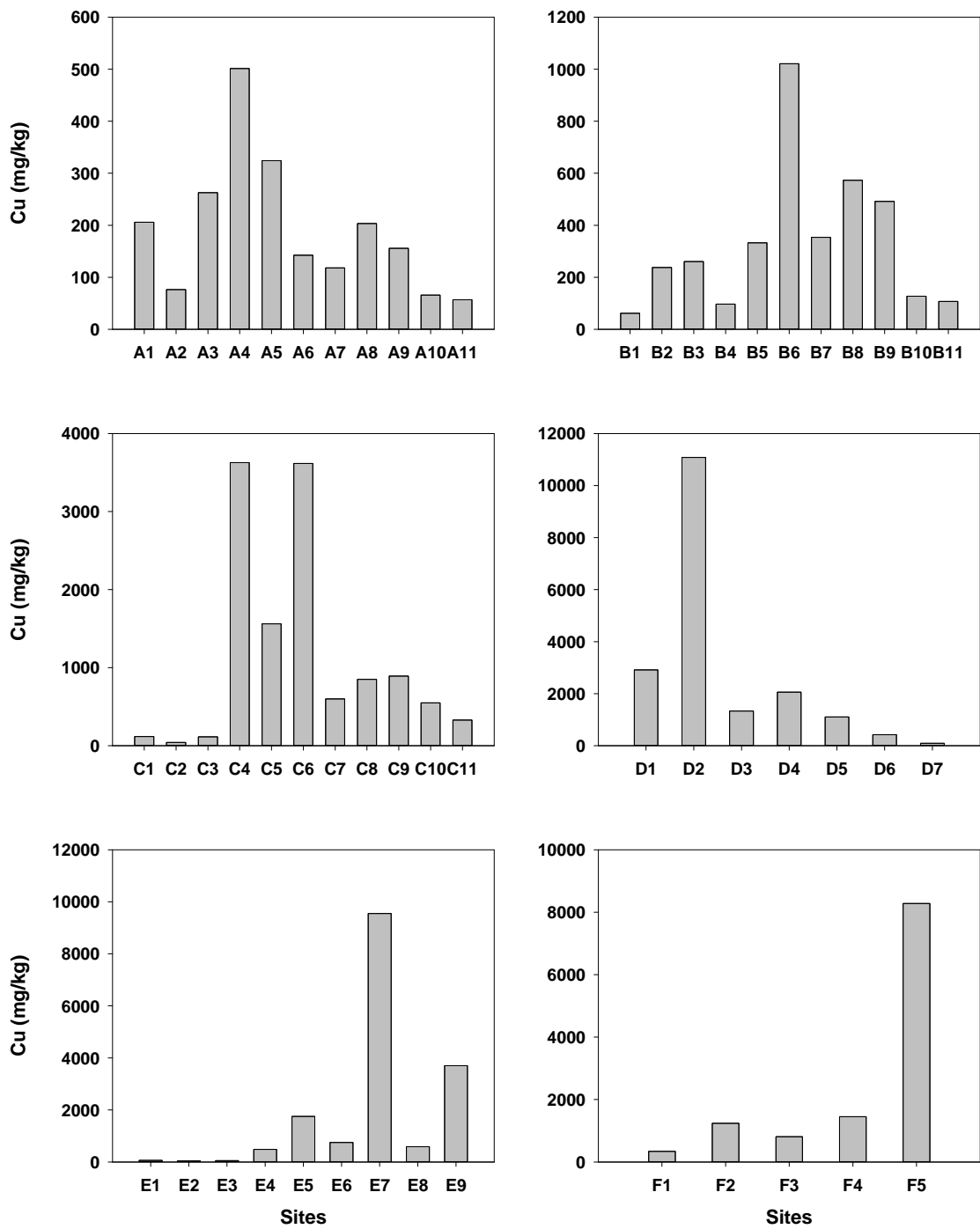


Figure 3.2.24. Distribution of Cu concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

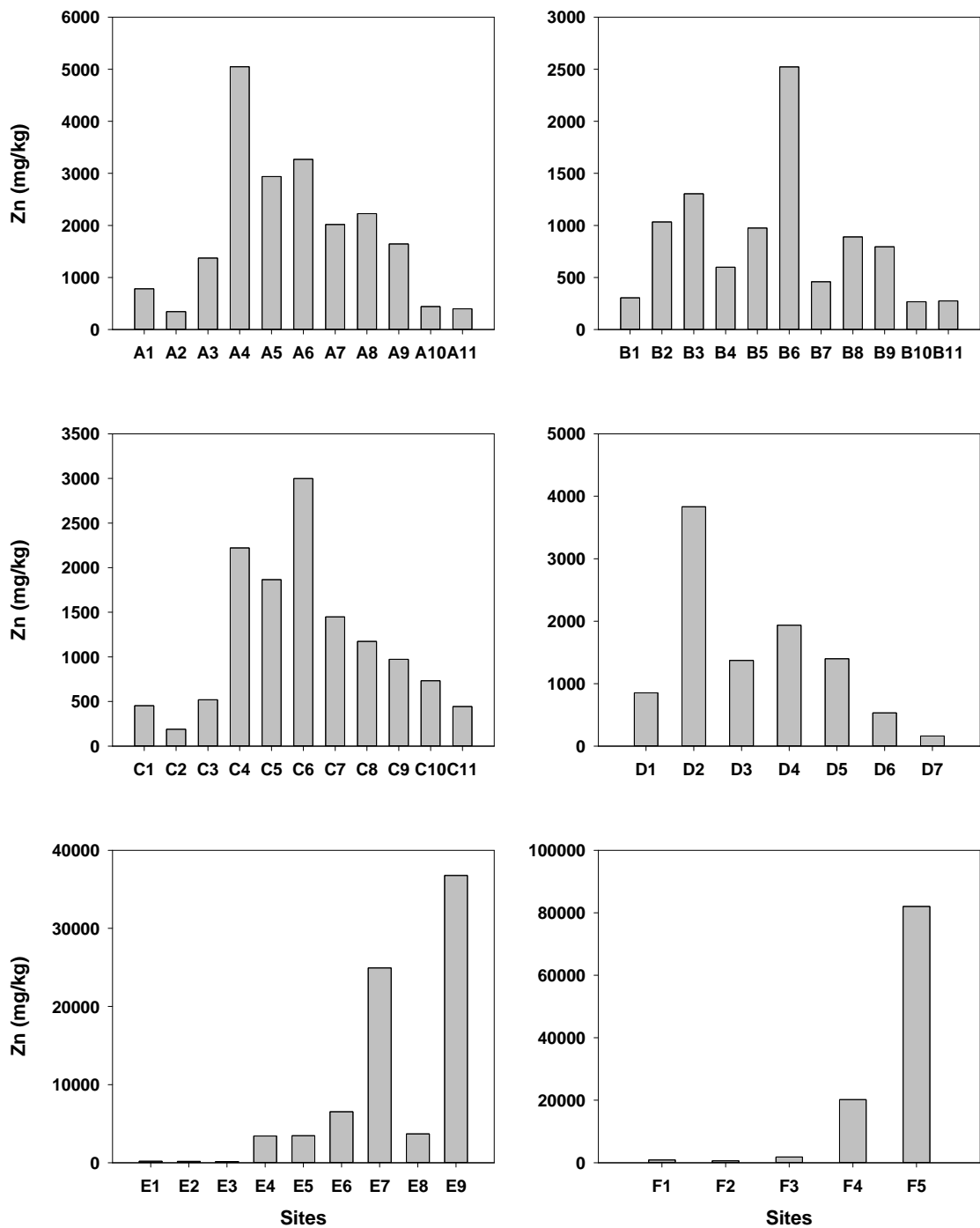


Figure 3.2.25. Distribution of Zn concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

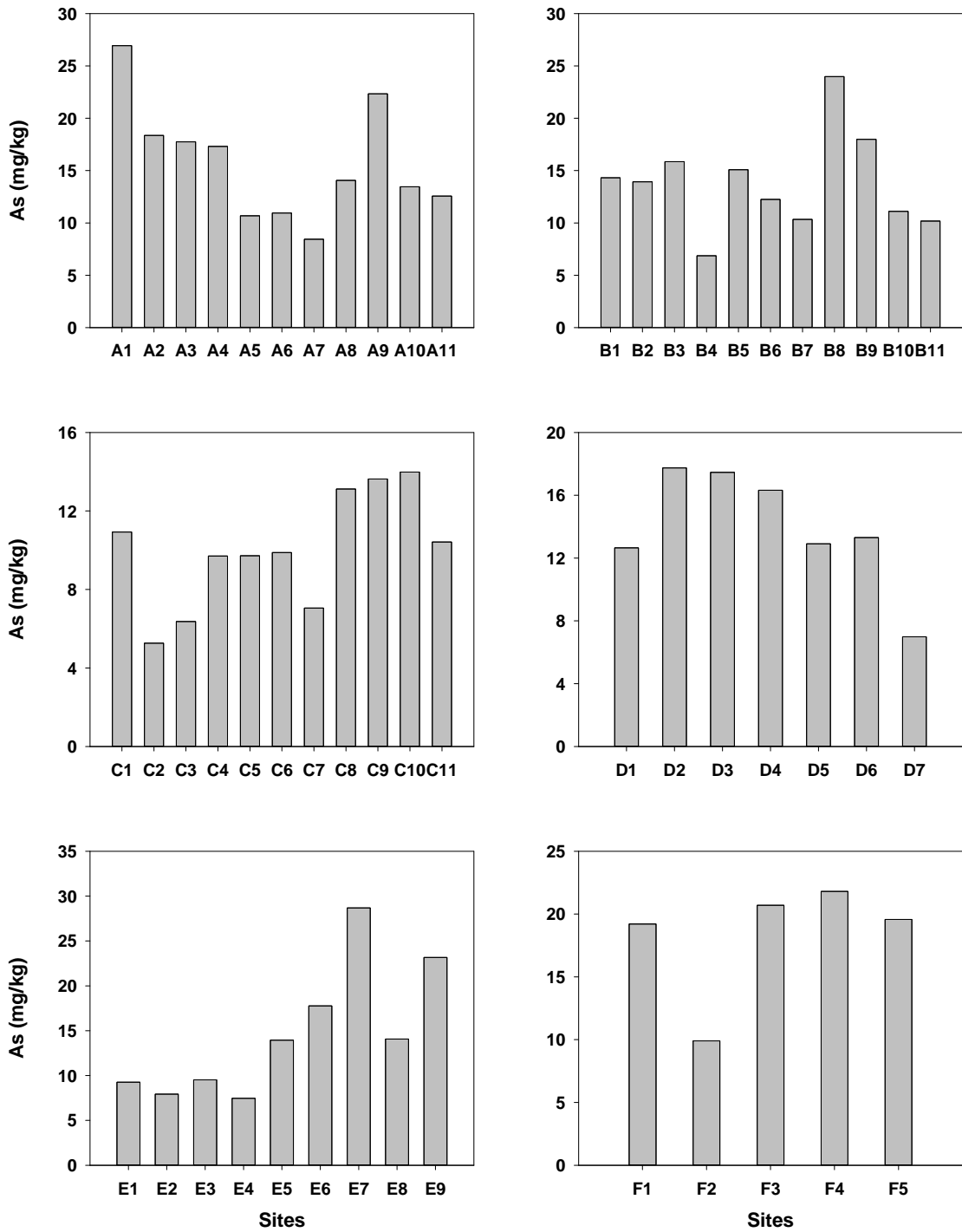


Figure 3.2.26. Distribution of As concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

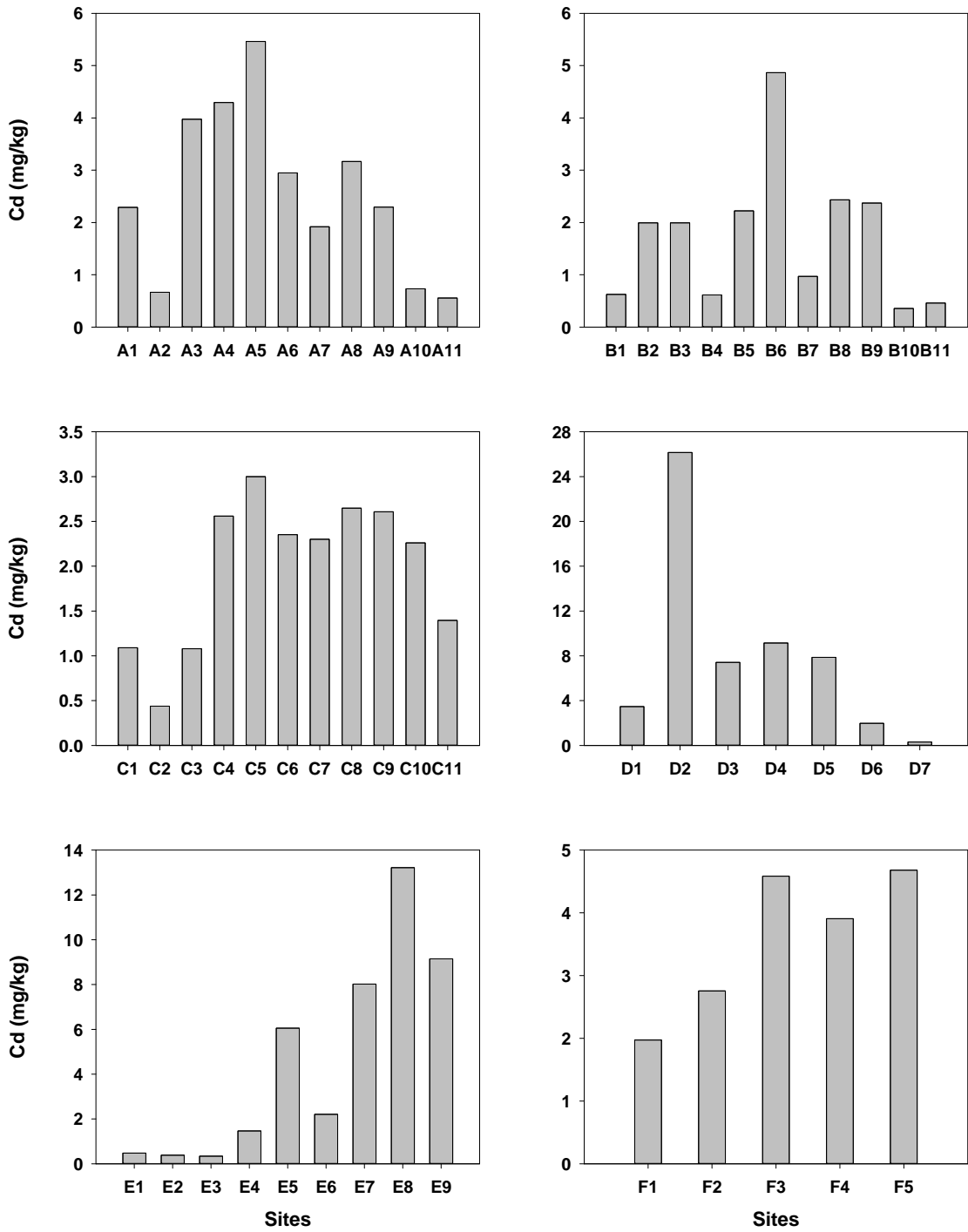


Figure 3.2.27. Distribution of Cd concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

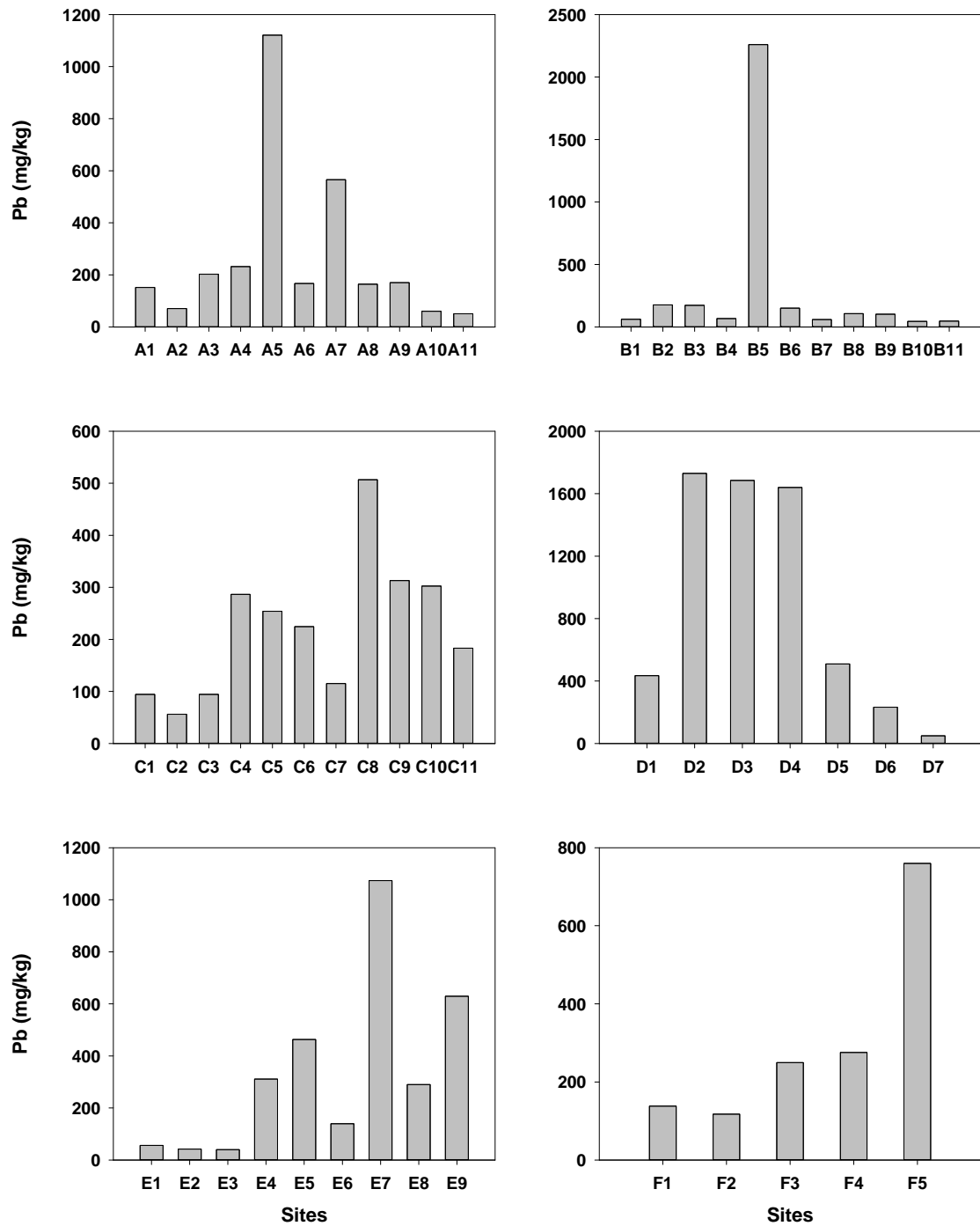


Figure 3.2.28. Distribution of Pb concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

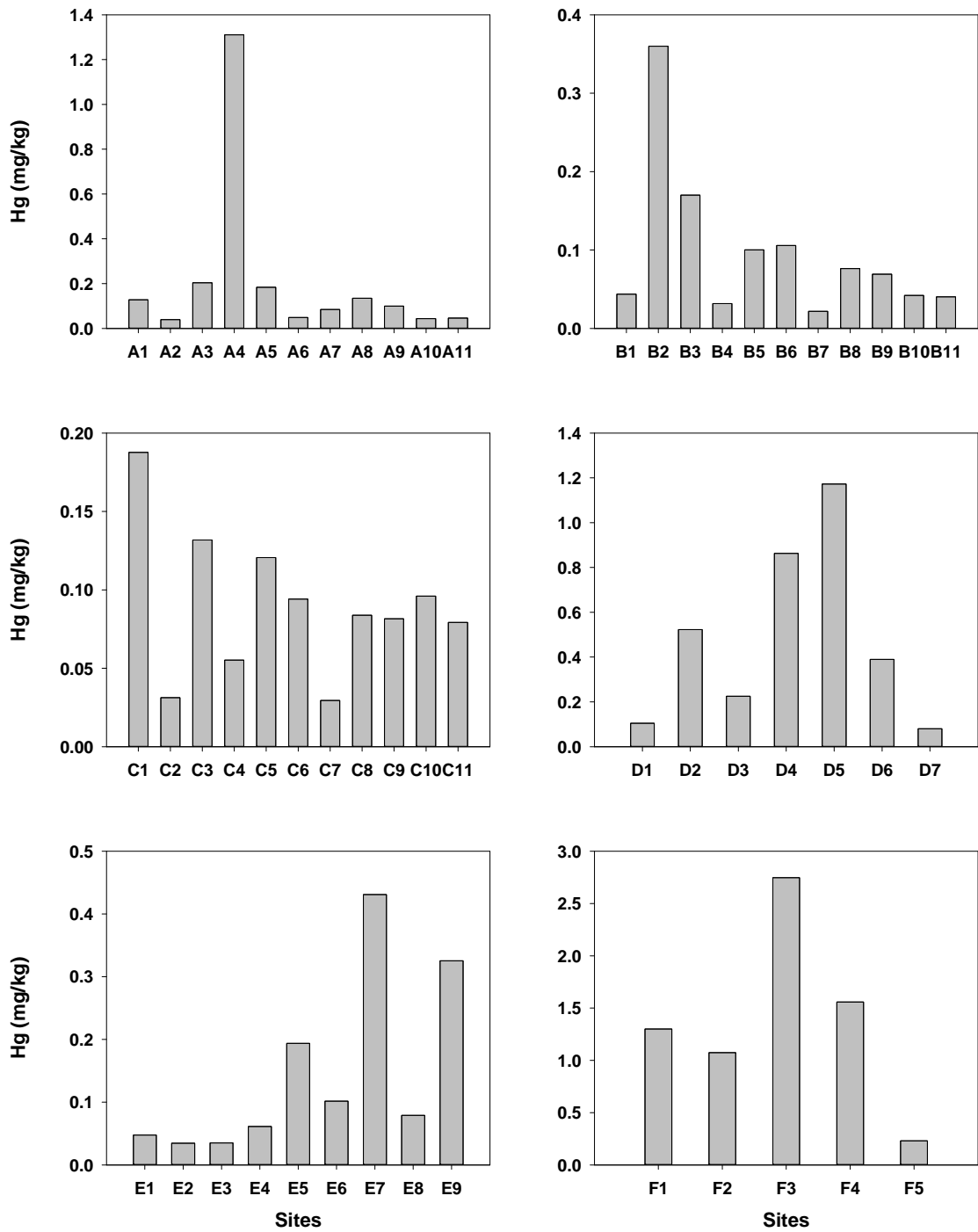


Figure 3.2.29. Distribution of Hg concentrations in stream sediments from industrial regions around Shihwa Lake

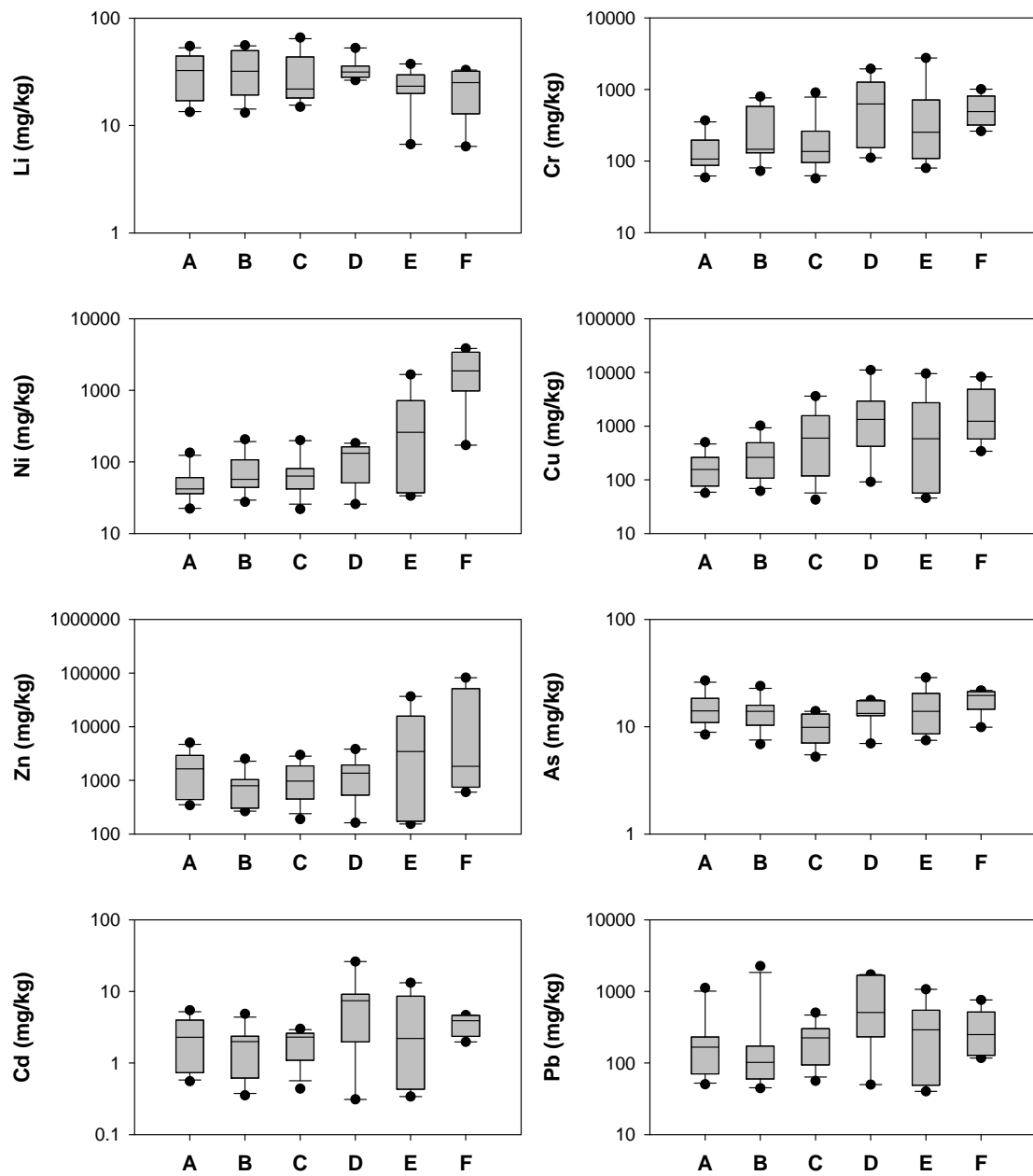


Figure 3.2.30. Comparison of mean metal concentrations of each stream sediment from industrial regions around Shihwa Lake

3) 전국연안에서의 퇴적물 금속 오염현황 조사

- 전국연안에서의 표층퇴적물 내 중금속 농도 분석을 실시하였다(Figure 3.2.31-39, Appendix 14). 표층퇴적물 내 중금속의 평균농도는 Zn가 가장 높았으며, Cr>Cu>Pb>Ni>As> Cd>Hg의 순으로 나타났다. 조사지역에 따라 Cr 19배, Ni 42배, Cu 188배, Zn 41배, As 10배, Cd 70배, Pb 34배, Hg 485배의 큰 농도차이를 보였다. 중금속 원소에 따라 차이는 있으나, 마산만, 울산만 및 시화호 내측 등 산업단지 주변에서 매우 높은 농도를 보여 이들 지역에 중금속 오염의 hot-spot이 존재하는 것으로 판단된다.

- 해역의 특성에 따라 항만, 연근해 및 관리해역으로 구분하여 중금속 농도를 비교한 결과, 항만지역이 가장 높은 평균농도를 보였으며, 관리해역>연근해 순이었고 가장 농도가 낮은 연근해 해역의 평균에 비해 1.2(Co)~3.1(Cu)배 높은 농도를 보였다(Figure 3.2.40). 관리해역 내 중금속 농도가 항만에 비해 낮은 이유는 특별관리해역 뿐만 아니라 환경보전해역을 포함하고 있기 때문이며, 우리나라 5개 특별관리해역 내 중금속의 농도 비교는 Figure 3.2.41에 나타났다. 특별관리해역 표층퇴적물 내 중금속의 평균농도는 As, Hg는 울산만 해역이 가장 높았으며, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb는 마산만이 약간 높았으나 마산만과 울산만은 유사한 평균농도를 나타내고 있었다. 울산만은 외해역과 연결된 해역으로 외해역에서 상대적으로 낮은 농도를 보이는 정점을 제외하면 모든 중금속에 있어 높은 농도를 보였다.

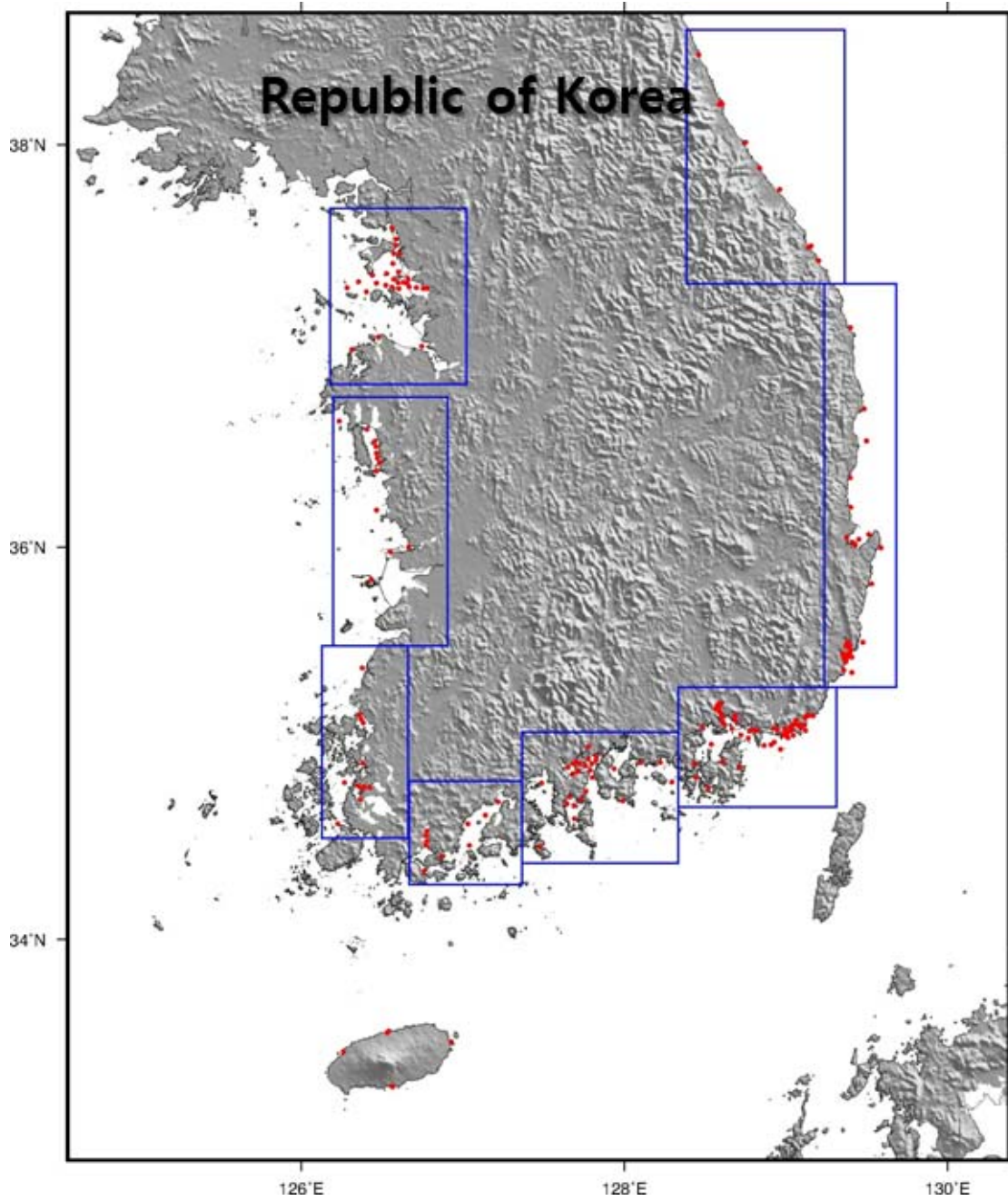


Figure 3.2.31. Map of sampling sites for marine surface sediments of the coast of Korea

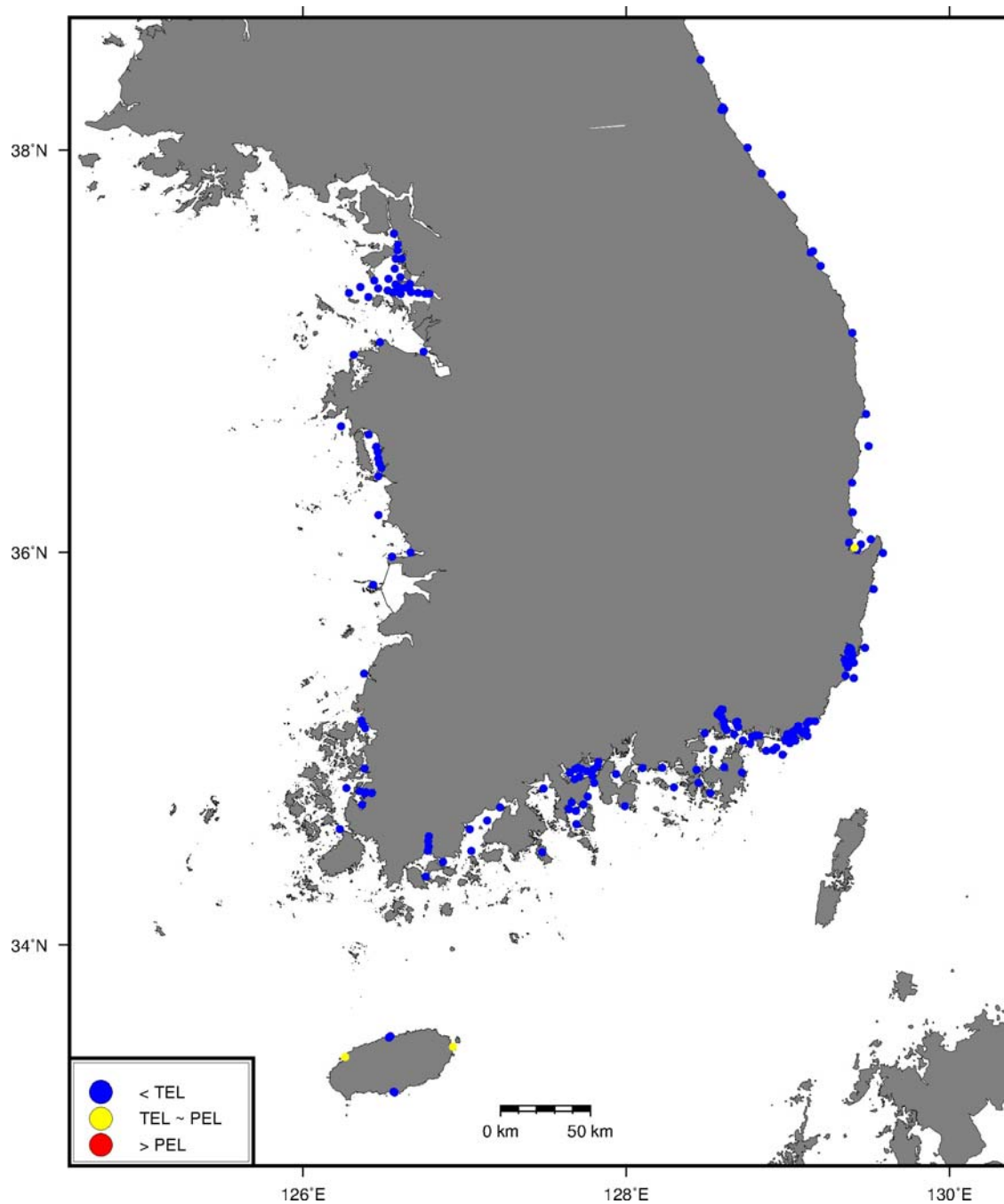


Figure 3.2.32. Distribution of Cr concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

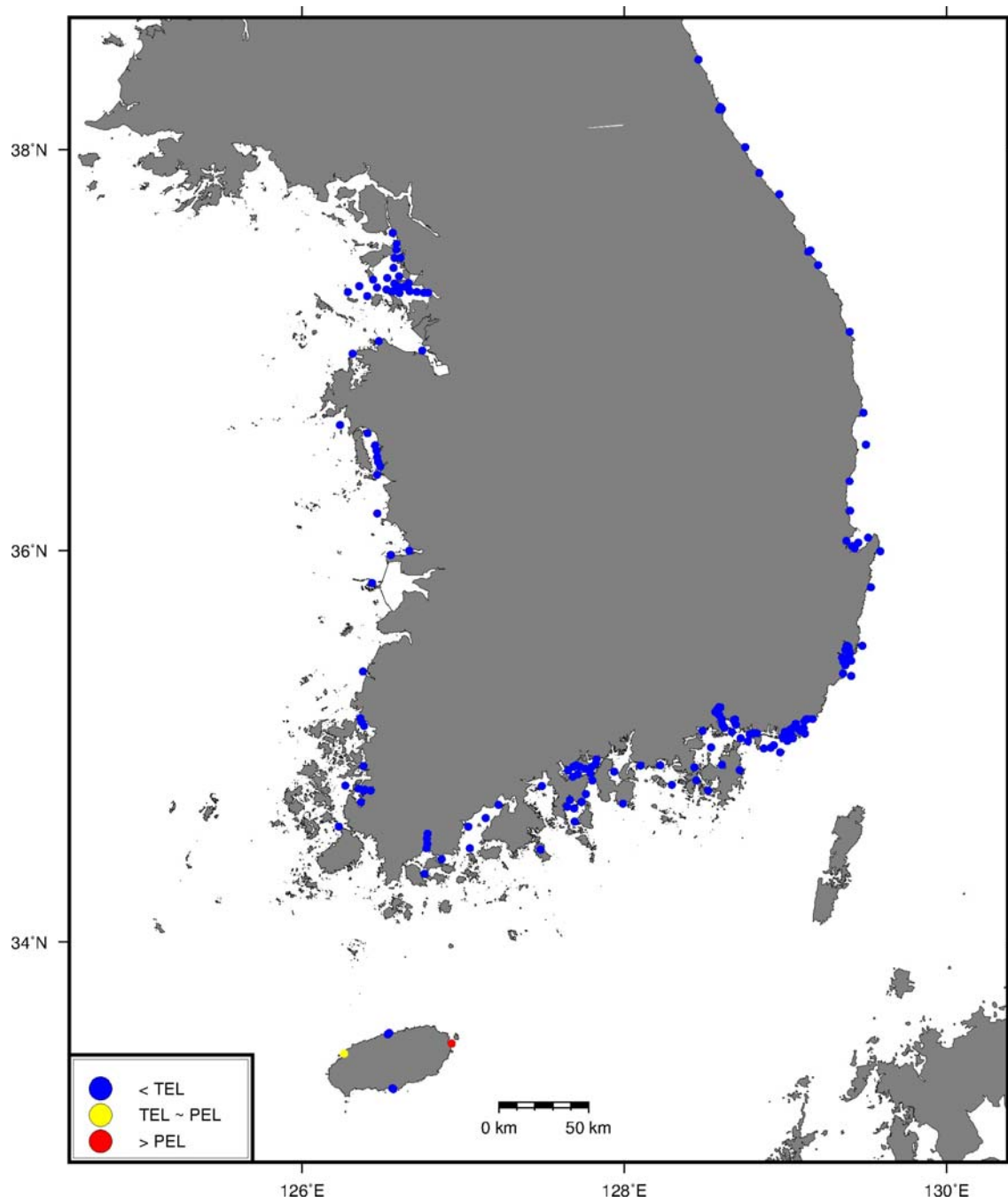


Figure 3.2.33. Distribution of Ni concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

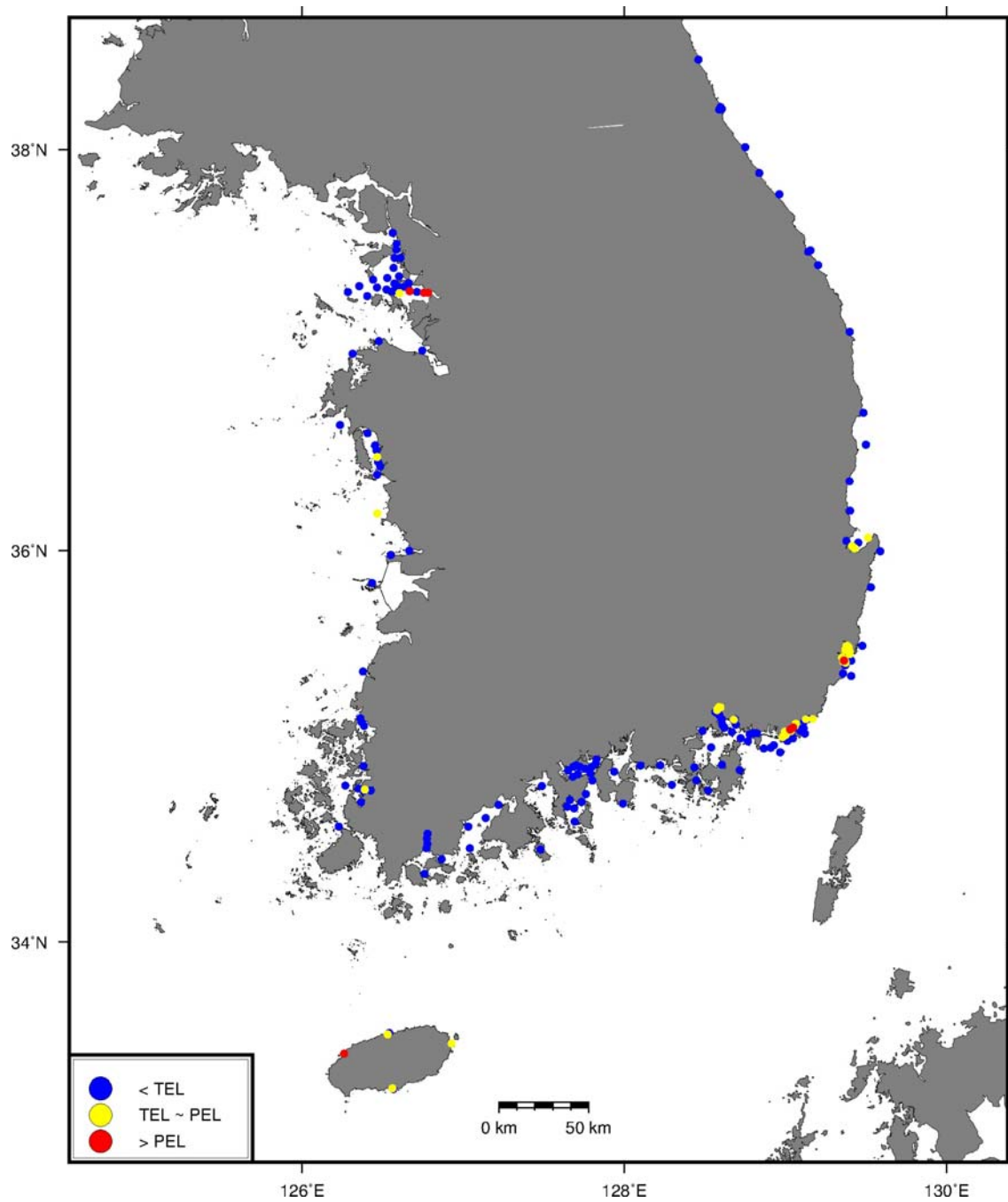


Figure 3.2.34. Distribution of Cu concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

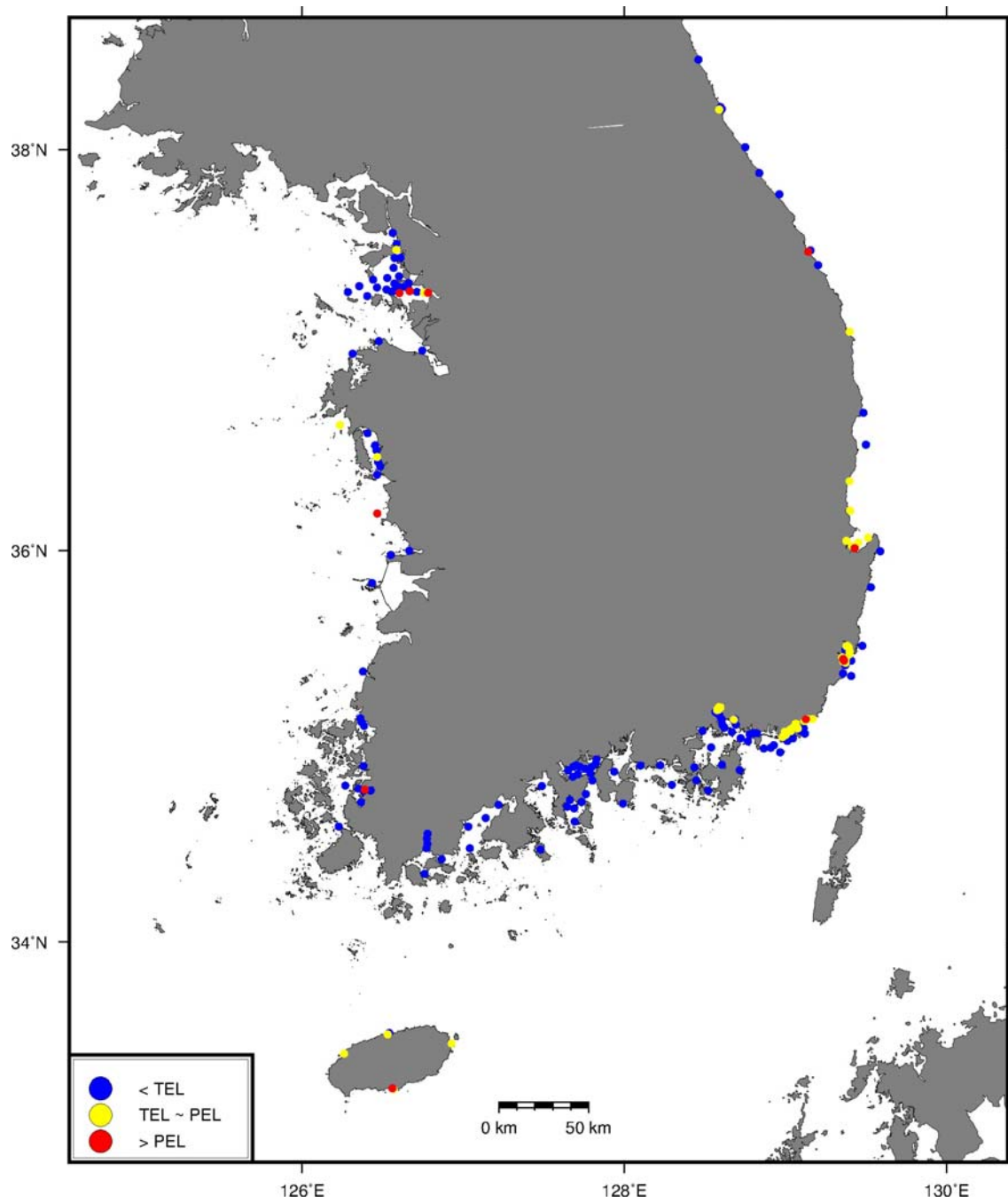


Figure 3.2.35. Distribution of Zn concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

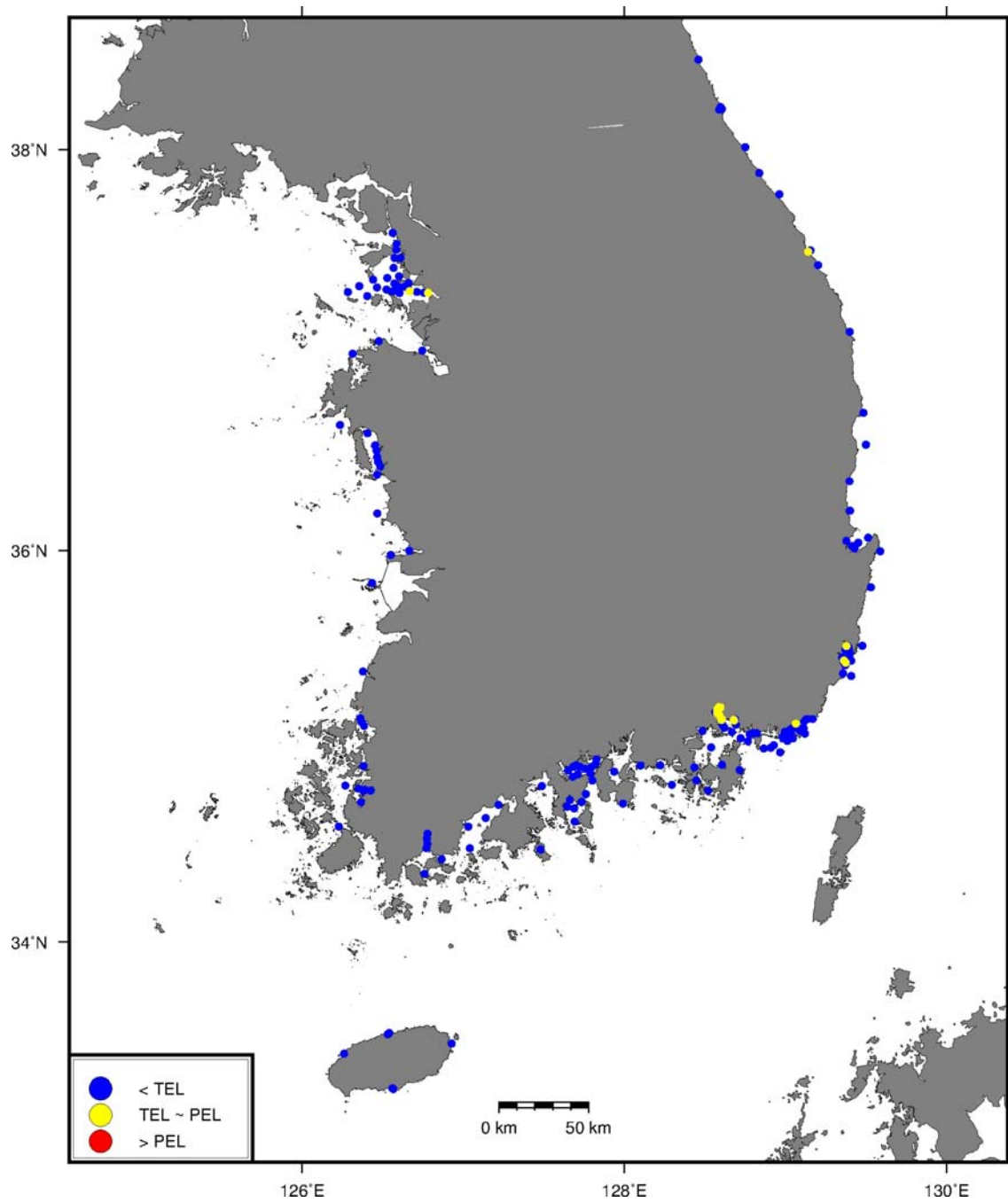


Figure 3.2.36. Distribution of Cd concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

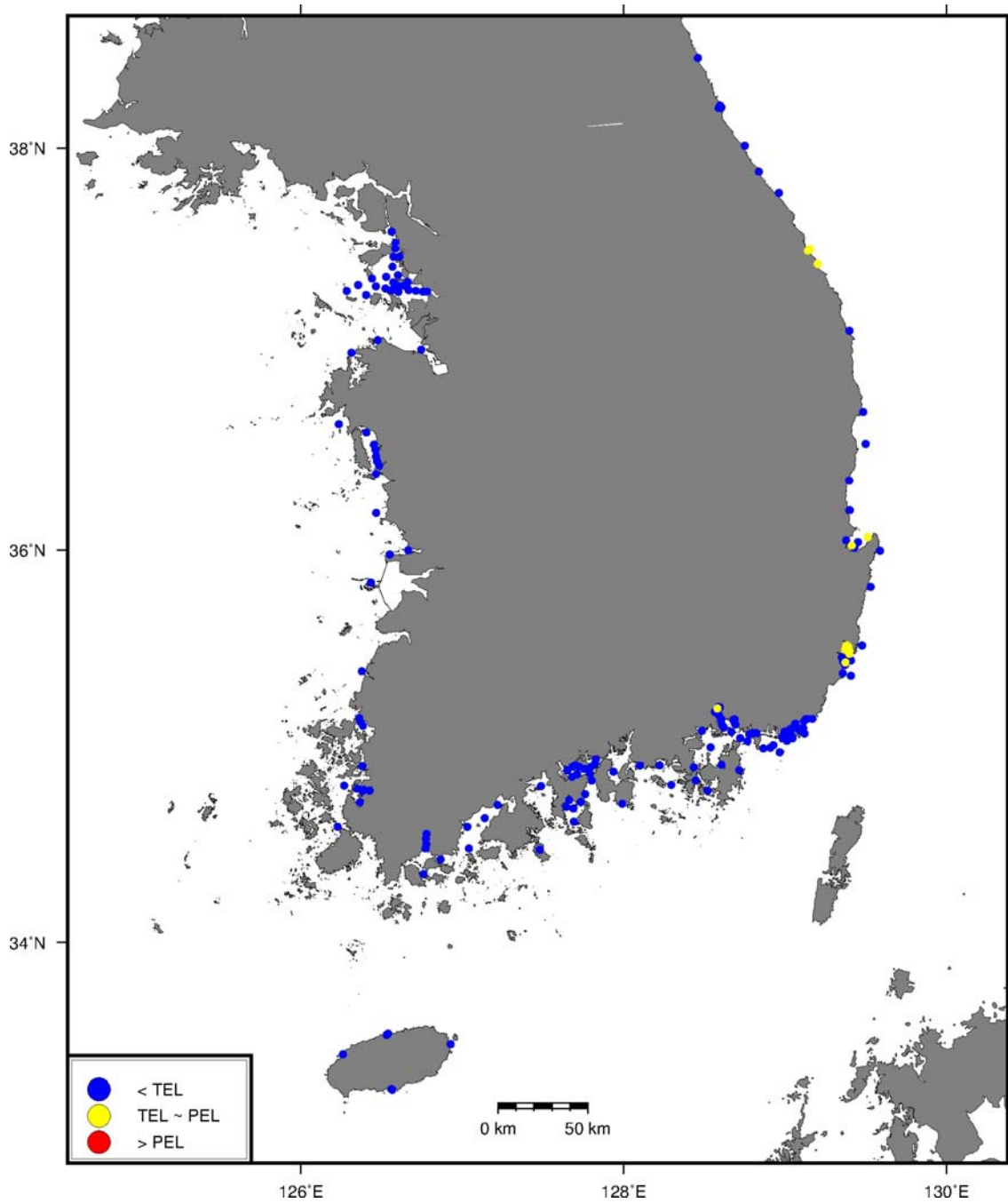


Figure 3.2.37. Distribution of As concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

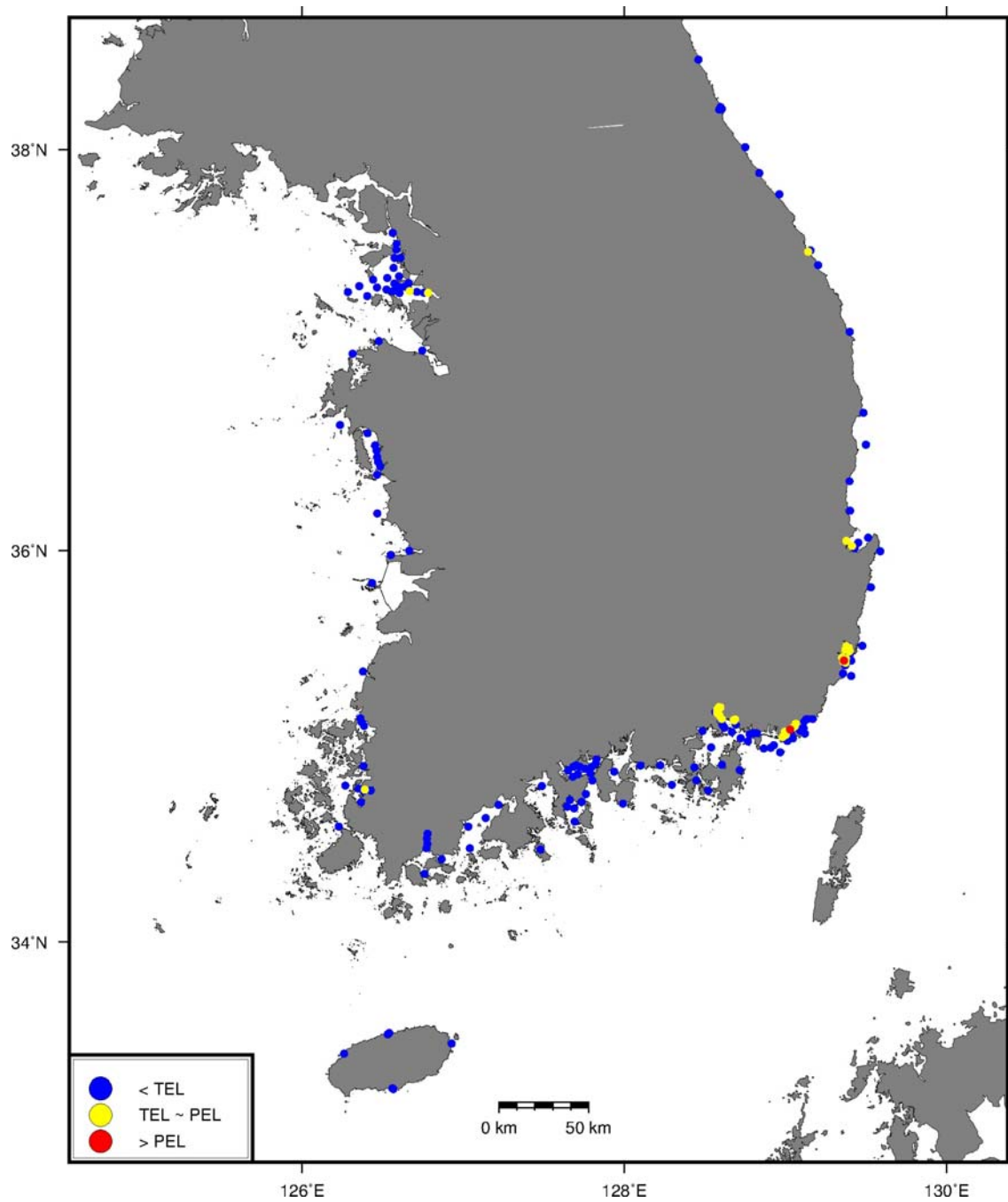


Figure 3.2.38. Distribution of Pb concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

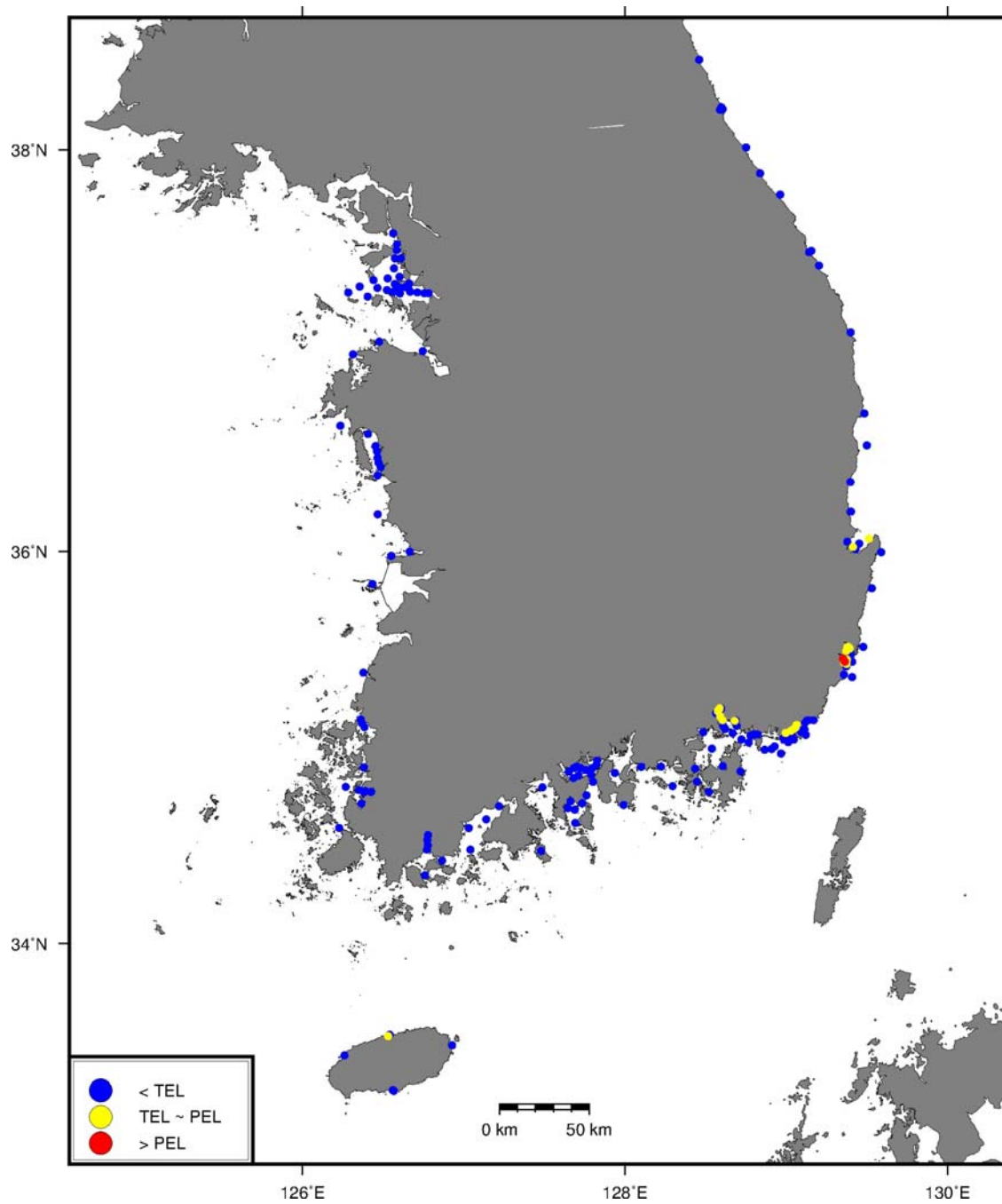


Figure 3.2.39. Distribution of Hg concentrations in surface sediments with comparison of sediment quality guidelines (TEL and PEL) in Korea

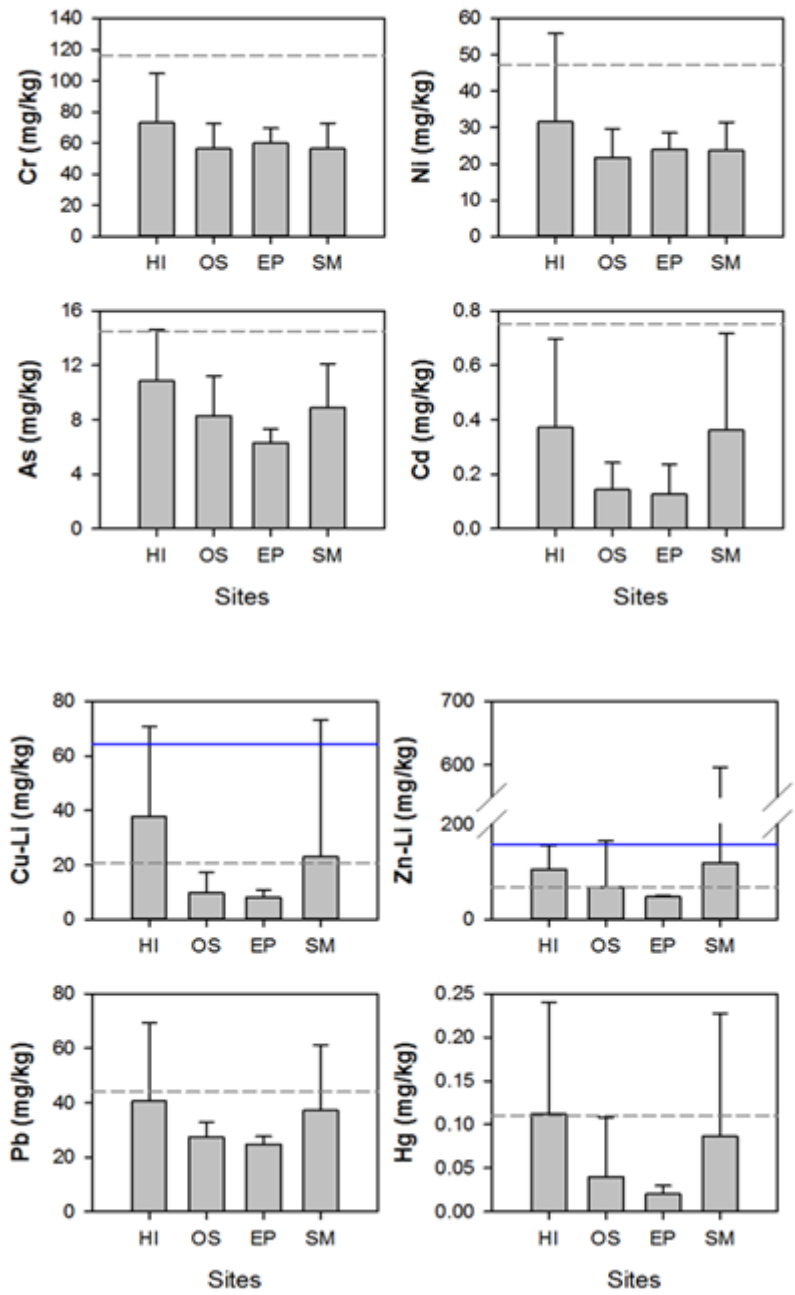


Figure 3.2.40. Comparison of mean metal concentration in different region of Korea coast sediments(HI-harbor inside, OS-outer sea, EP-environmental protection area, SM-special management sea area)

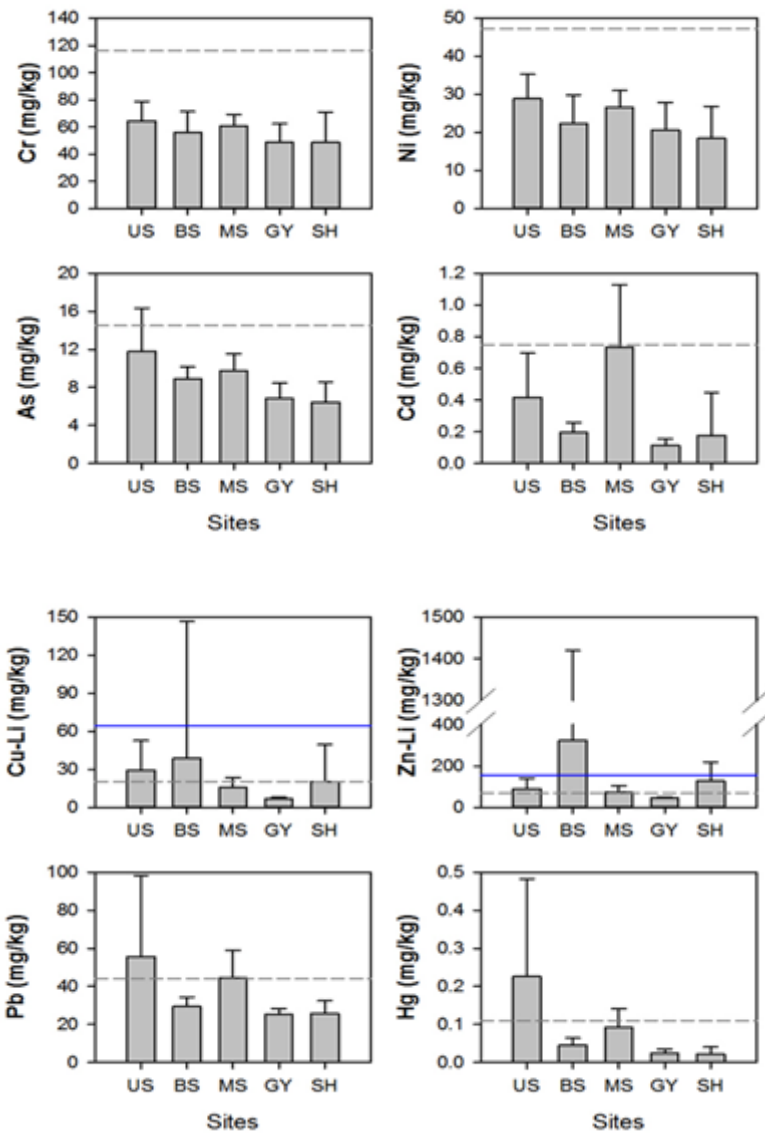


Figure 3.2.41. Comparison of mean metal concentration in different region of Korea coast sediments(US-Ulsan, BS-Busan, MS-masan, GY-Gwangyang, SH-shihwa)

제3절 금속 안정동위원소 분석을 통한 오염원 추적

1. 연구배경

2000년대 초 다검출기 유도결합플라즈마 질량분석기(MC/ICP/MS)의 발달로 인하여 금속안정동위원소에 대한 연구가 시작되었으며 지질 및 해양분야에서 한정적으로 연구가 수행되고 있다(Figure 3.3.1). 금속 안정동위원소의 경우, 분석기술과 자연 변이(산화-환원반응, 생물흡수, 금속제련, 흡착, 광상 등)의 확립에 오랜 연구기간이 소요되어 분석기법 적립 및 환경 적용 가능성 제공 위주의 연구가 주를 이루고 있으며, 특별한 샘플전처리 과정 및 정제 등이 필요하지 않은 Pb이 처음으로 오염원 추적으로 사용되기 시작한 바 있다. 물필수원소인 구리(Cu)와 아연(Zn)은 다양한 오염원을 통해 환경으로 유입되어 생물에 농축되며 수산자원으로 이들 오염된 생물의 이용은 인체에 악영향을 미칠 우려가 높기 때문에 오염원 추적 및 생물 흡수 등의 연구에서 관심높은 금속 원소이다(Figure 3.3.2). 카드뮴(Cd)은 생물 불필수원소이나 독성이 높고 인위적인 오염에 의해 환경으로 유입되는 특성을 가지고 있으나 환경 내 농도가 상대적으로 적어 동위원소 분별과정 없는 농축 등의 추가적인 전처리 과정이 필요한 실정이다. 현재 금속 안정동위원소를 활용한 환경과학 수사 연구가 점차적으로 증대되고 있으며, 이는 오염원을 정밀하게 추적함으로써 환경보전에 큰 역할을 할 것으로 기대되고 있다. 따라서 연안환경 보전·관리를 위하여 국제적으로 신뢰성 있는 새로운 오염추적자 기술 개발 필요성이 높아지고 있으나 현재는 일부 연구자에 의해 안정동위원소 활용 기초적인 연구가 매우 중요하다.

국내 금속 안정동위원소 분석 기기의 선진국 대비 늦은 도입으로 다양한 환경시료에 적용 가능한 시료처리 및 기기 분석법 등이 제대로 정립되지 않았다. 오염원이 단순한 육상이 아닌 다수의 오염원이 존재하는 연안해역의 경우, 오염원 추적 및 기여율 산정을 위한 안정동위원소비의 end-member가 정립되지 않았으며 안정동위원소 분석결과의 데이터베이스화가 필요하다. 무엇보다 금속 안정동위원소를 이용한 환경과학 수사기법 연구의 해양환경 분야 도입이 시급하며 연구기반 확충 및 연구역량 증대를 통해 해양환경 보전·관리를 위한 신뢰성 높은 과학적 자료 생산이 중요하다. 이에 체계적인 오염원 추적연구를 위해서는 빠른 성과위주의 목표보다는 동위원소 분석법 정립 등에 우선 순위를 두어 선택과 집중을 통한 연구개발을 해야 한다.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|-----|
| 1A | 2A | | | | | | | | | | | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8A | | |
| 1 | 2 | | | | | | | | | | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| H Hydrogen | He Helium | | | | | | | | | | | B Boron | C Carbon | N Nitrogen | O Oxygen | F Fluorine | Ne Neon | | |
| 3 | 4 | | | | | | | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Li Lithium | Be Beryllium | | | | | | | | | | | Al Aluminum | Si Silicon | P Phosphorus | S Sulfur | Cl Chlorine | Ar Argon | | |
| 11 | 12 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Na Sodium | Mg Magnesium | | | | | | | | | | | Ga Gallium | Ge Germanium | As Arsenic | Se Selenium | Br Bromine | Kr Krypton | | |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 |
| K Potassium | Ca Calcium | Sc Scandium | Ti Titanium | V Vanadium | Cr Chromium | Mn Manganese | Fe Iron | Co Cobalt | Ni Nickel | Cu Copper | Zn Zinc | Ga Gallium | Ge Germanium | As Arsenic | Se Selenium | Br Bromine | Kr Krypton | | |
| 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
| Rb Rubidium | Sr Strontium | Y Yttrium | Zr Zirconium | Nb Niobium | Mo Molybdenum | Tc Technetium | Ru Ruthenium | Rh Rhodium | Pd Palladium | Ag Silver | Cd Cadmium | In Indium | Sn Tin | Sb Antimony | Te Tellurium | I Iodine | Xe Xenon | | |
| 55 | 56 | 57-71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 |
| Cs Cesium | Ba Barium | Lanthanides | Hf Hafnium | Ta Tantalum | W Tungsten | Re Rhenium | Os Osmium | Ir Iridium | Pt Platinum | Au Gold | Hg Mercury | Tl Thallium | Pb Lead | Bi Bismuth | Po Polonium | At Astatine | Rn Radon | | |
| 87 | 88 | 89-103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 |
| Fr Francium | Ra Radium | Actinides | Rf Rutherfordium | Db Dubnium | Sg Seaborgium | Bh Bohrium | Hs Hassium | Mt Meitnerium | Ds Darmstadtium | Rg Roentgenium | Uub Ununbium | Uut Ununtrium | Uuq Ununquadium | Uup Ununpentium | Uuh Ununhexium | Uus Ununseptium | Uuo Ununoctium | | |
| Lanthanides | | 27 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | |
| | | La Lanthanum | Ce Cerium | Pr Praseodymium | Nd Neodymium | Pm Promethium | Sm Samarium | Eu Europium | Gd Gadolinium | Tb Terbium | Dy Dysprosium | Ho Holmium | Er Erbium | Tm Thulium | Yb Ytterbium | Lu Lutetium | | | |
| Actinides | | 88 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | | | |
| | | Ac Actinium | Th Thorium | Pa Protactinium | U Uranium | Np Neptunium | Pu Plutonium | Am Americium | Cm Curium | Bk Berkelium | Cf Californium | Es Einsteinium | Fm Fermium | Md Mendelevium | No Nobelium | Lr Lawrencium | | | |

Figure 3.3.1. Periodic table for studying metal stable isotopes (Bullen and Eisenhauer, 2009)

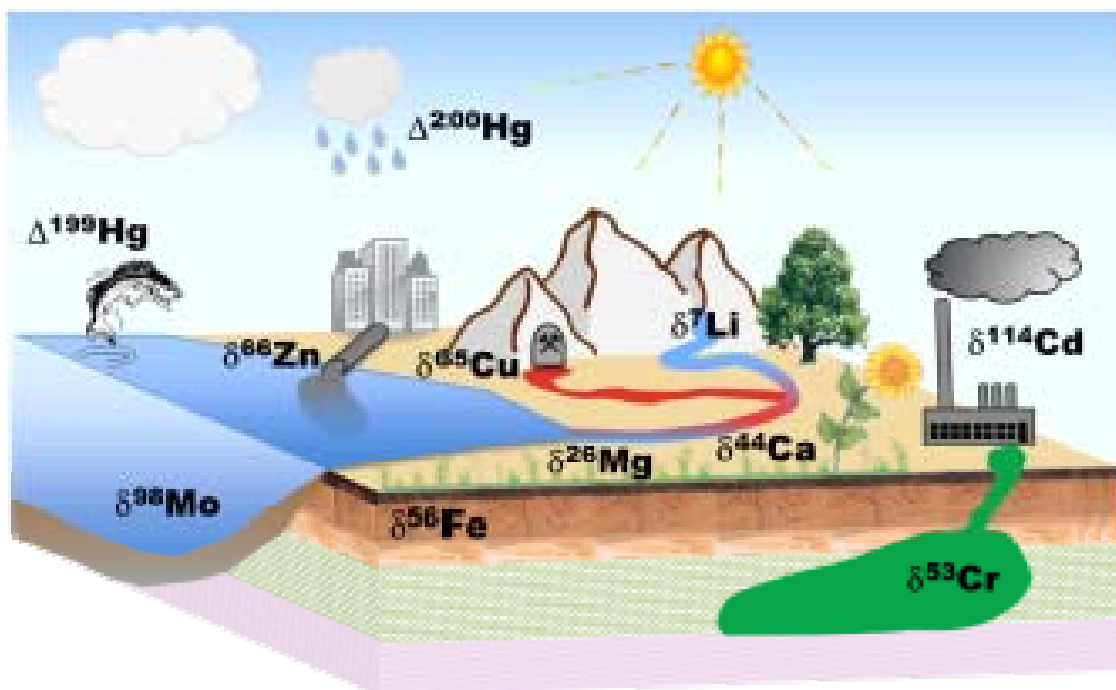


Figure 3.3.2. Conceptual figure for metal stable isotopes as environmental source tracers (Environmental metal isotope conference, 2013)

2. 연구결과 및 토의

1) 시화호 및 울산만에서의 안정동위원소를 이용한 분포특성 및 오염추적

- 시화호 해양퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비의 평균 및 범위는 각각 1.178과 1.158-1.228이었으며, 정점 19에서 가장 높은 동위원소비를 보였고, 조력발전소 인근인 SH13에서 상대적으로 낮은 동위원소비를 나타냈다. 하천퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비의 평균 및 범위는 각각 1.150과 1.119-1.180이었다. 노면축적퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비의 평균 및 범위는 각각 1.148과 1.128-1.158이었으며, 정점 RD-4에서 가장 높은 동위원소비를 보였고, 납농도가 432.8 mg/kg인 RD-25에서 가장 낮은 동위원소비를 보였다. 납 농도가 증가할수록 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위원소비는 감소하는 특성을 보이고 있었다(Figure 3.3.3).

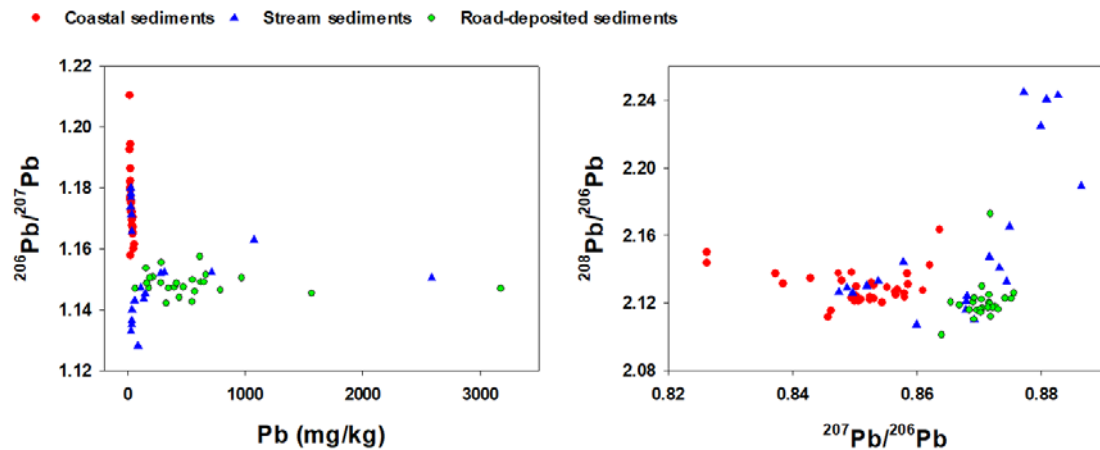


Figure 3.3.3. Plot among Pb concentration and Pb isotopic ratio in marine, stream and road-deposited sediments collected from Shihwa Lake region

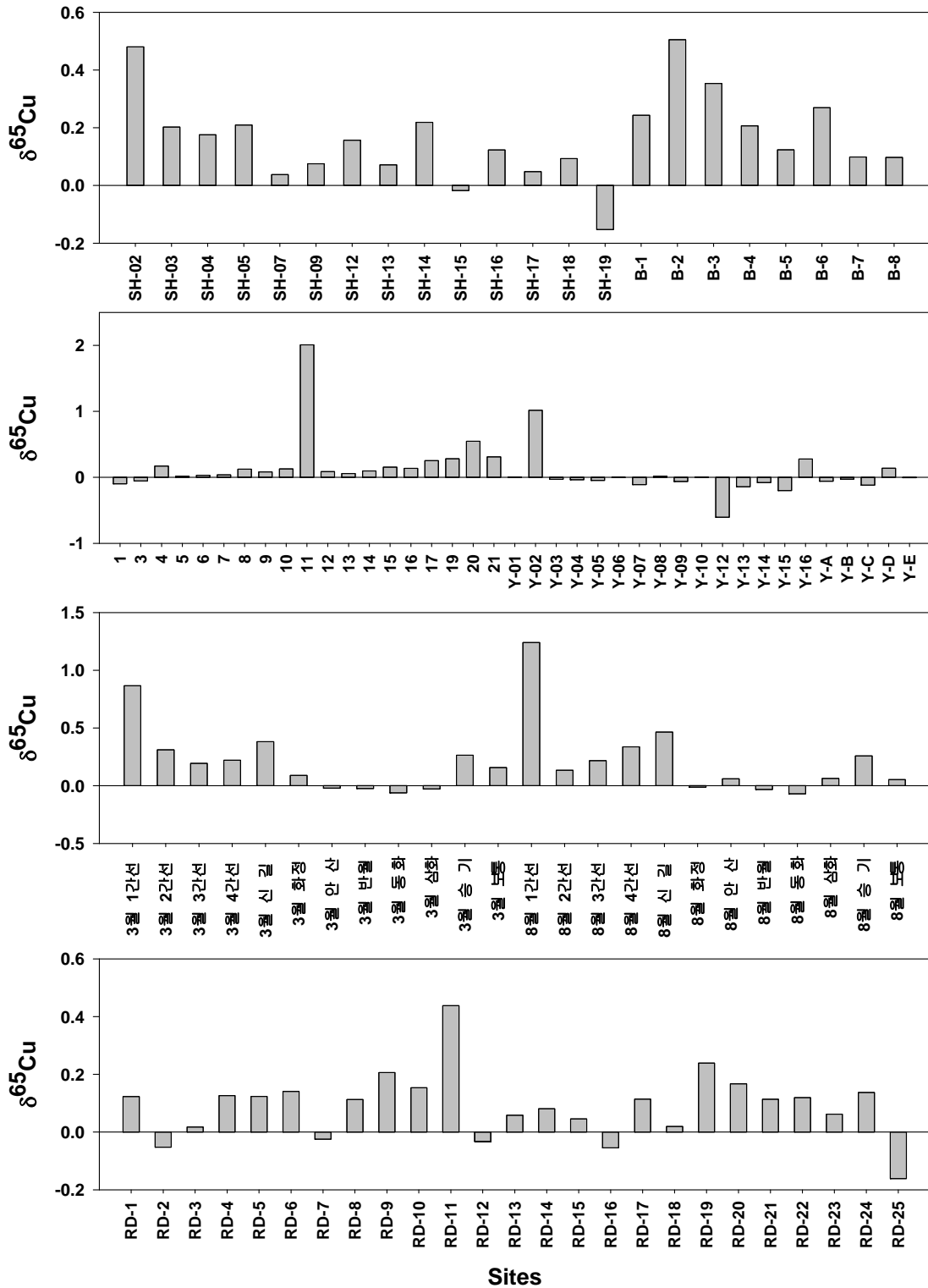


Figure 3.3.4. Distribution of Cu isotopic value (‰) in various sediments of Shihwa Lake region

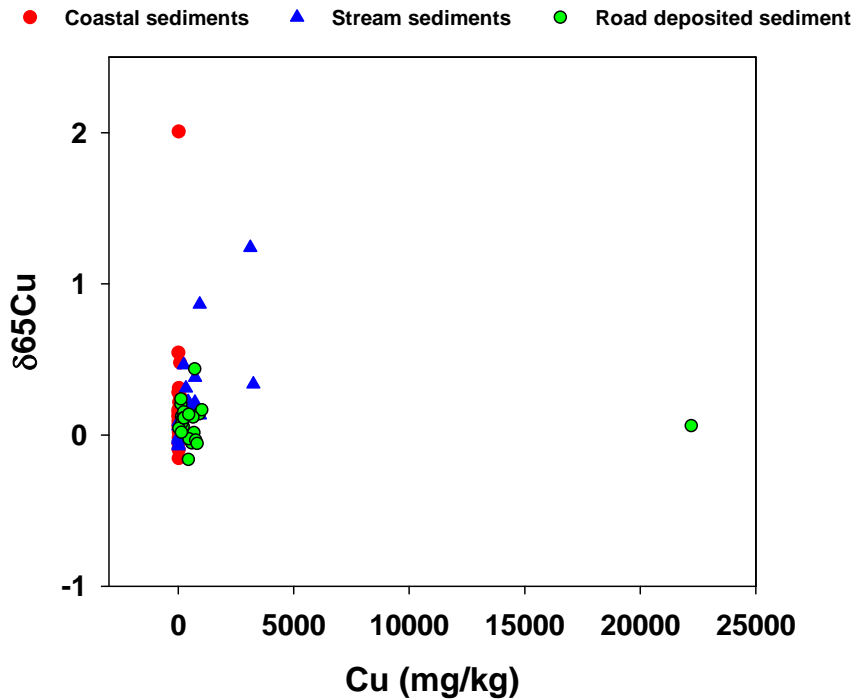


Figure 3.3.5. Plot between concentrations and isotopic values for Cu in Shihwa Lake region

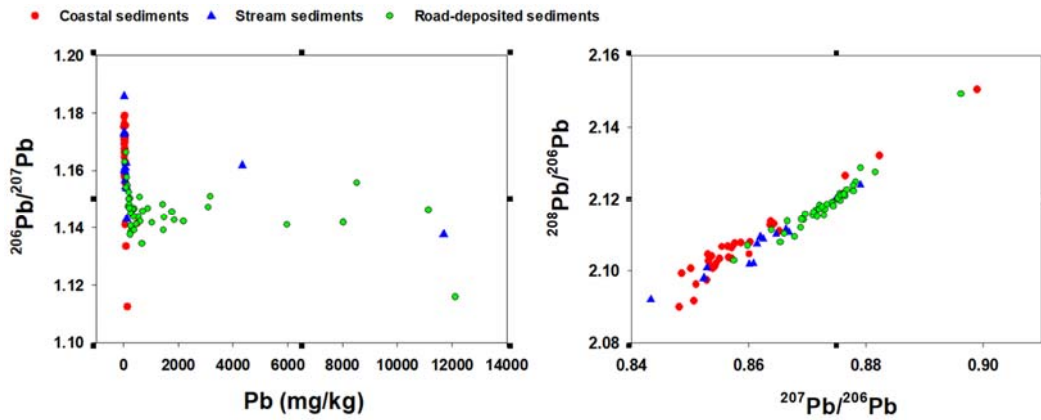


Figure 3.3.6. Plot among Pb concentration and Pb isotopic ratio in marine, stream and road-deposited sediments collected from Ulsan region

- 울산만의 경우 해양퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비의 평균 및 범위는 각각 1.164와 1.113-1.179이었으며, 정점 U3-1에서 가장 높은 동위원소비를 보였고, 정점 U10-3에서 상대적으로 낮은 동위원소비를 보였다(Figure 3.3.6). 하천퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비의 평균 및 범위는 각각 1.161과 1.138-1.185이었으며 석화산업단지 인근에서 가장 높은 동위원소비를 나타내었고, 온산산업단지 부근에서는 가장 낮은 동위원소비를 나타냈다. 노면축적퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비의 평균 및 범위는 각

각 1.147과 1.116-1.168이었으며, 정점 울산-24에서 가장 높은 동위원소비를 보였고 정점 온산-5에서 가장 낮은 동위원소비를 나타냈으며, 시화호 지역과 유사하게 납 농도가 증가할수록 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위원소비는 감소하는 특성을 보였다.

- 시화호와 울산만에서 퇴적물 시료 내 납 농도와 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위원소비 간의 상관성을 나타낸 결과, 지역에 따른 납 농도와 동위원소비의 범위는 다르게 나타나지만, 납 농도가 증가할수록 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위원소비가 감소하는 경향을 보이며, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비와 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비 간에는 음의 양호한 상관성을 나타내고 있었다. 시화호와 울산만 해역 및 육상유역에서 채취한 해양퇴적물, 하천퇴적물 및 노면축적퇴적물의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비를 비교 결과, 납 농도가 상대적으로 낮은 해양퇴적물에서는 상대적으로 높은 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비를 보였으며, 농도가 높았던 하천퇴적물 및 노면축적퇴적물은 낮은 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비를 보였다. 시화호와 울산만 유역에서 채취한 하천퇴적물과 노면축적퇴적물의 경우, 산업단지의 영향을 미치지 않는 정점이 포함된 것을 고려할 경우 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비가 낮은 납 오염원이 존재하는 것으로 판단된다. 납 농도와 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비 간의 상관관계를 통해 유사한 납 농도를 보임에도 서로 다른 납 안정동위원소 비를 보이는 것은 한 개의 오염원의 영향보다는 납을 포함하고 있는 제품 혹은 오염원의 영향을 복합적으로 받은 것을 알 수 있었다.

- 납광석 내 포함되어 있는 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비는 1.179-1.198로 아연 및 구리광석에 포함되어 있는 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 에 비해 낮은 값을 나타내고 있었다. 본 연구에서의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위원소 비는 납광석과 아연광석의 중간정도에 해당되는 결과를 얻었다. 실제 해양환경에서 납 동위원소를 이용한 정밀한 오염원 추적을 위해서는 그 지역에서 실제적으로 사용하고 있는 납 제품에 대한 광범위한 동위원소비 데이터베이스 구축이 반드시 필요할 것이다.

- 시화호 내측의 $\delta^{65}\text{Cu}$ 의 평균값은 0.16이었으며 B-2에서 최대값(0.50 ± 0.03), SH-19에서 최소값(-0.15 ± 0.03)을 나타냈다. 시화호 외측은 내측보다 약 1.5배 낮은 $\delta^{65}\text{Cu}$ 값을 보였고 정점 11에서 2.01 ± 0.03 의 최대값을 나타냈다. 하천은 시기(3월, 8월)에 상관없이 1, 2, 3, 4간선수로, 신길천, 승기천, 보통천에서 양의값을 나타냈고, 반월천과 동화천에서 음의값을 가졌으며 3월 8월 모두 1간선에서 최대 $\delta^{65}\text{Cu}$ 값(0.87 ± 0.06 , 1.24 ± 0.08)을 나타냈다. 노면축적퇴적물의 $\delta^{65}\text{Cu}$ 평균값은 0.09 였으며, RD-11 정점에서 최대값(0.44 ± 0.05)을 보였고 RD-25 정점에서 최소값(-0.16 ± 0.09)을 나타냈다(Figure 3.3.4, 3.3.5).

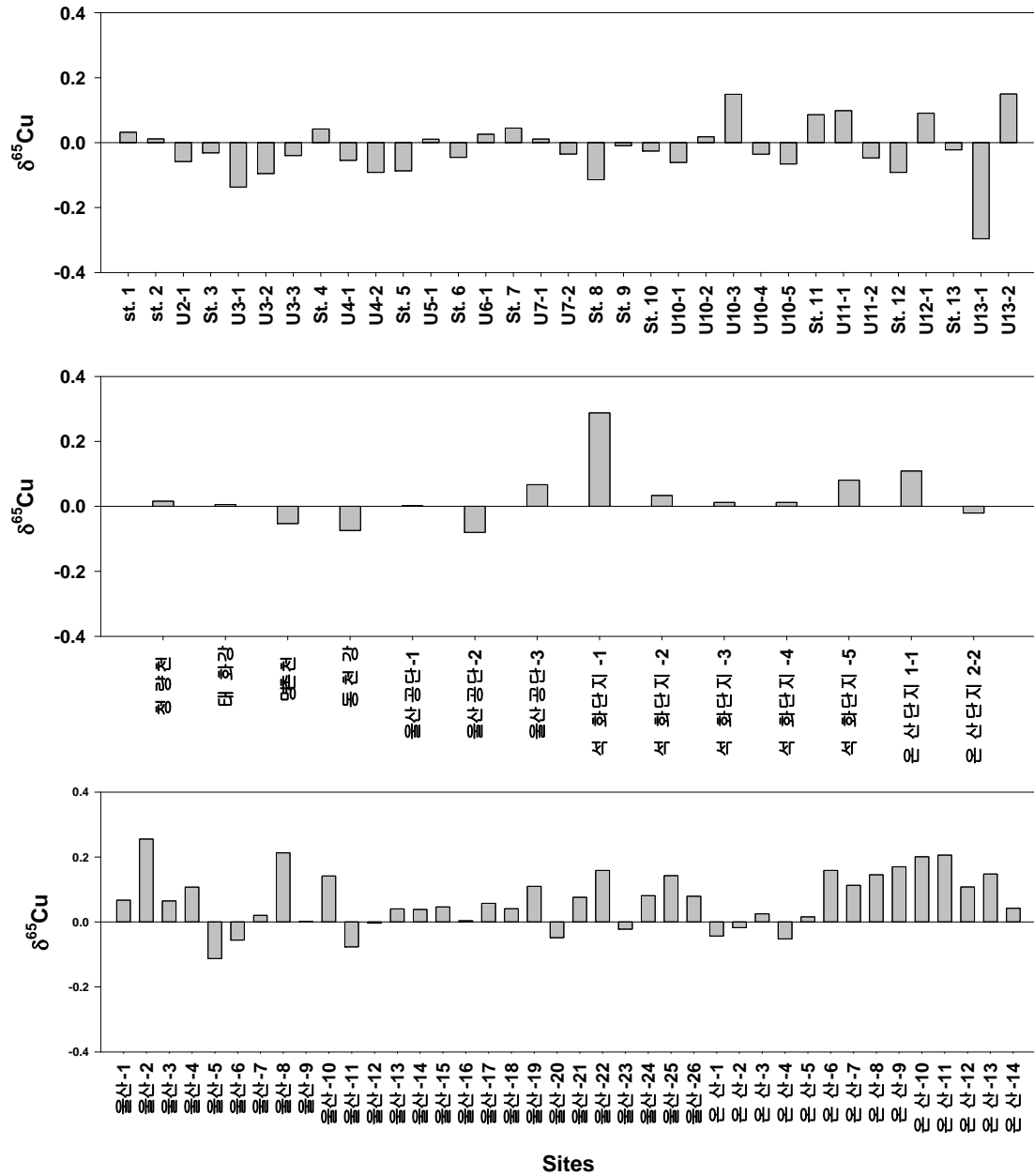


Figure 3.3.7. Distribution of Cu isotopic value (%) in various sediments of Ulsan region

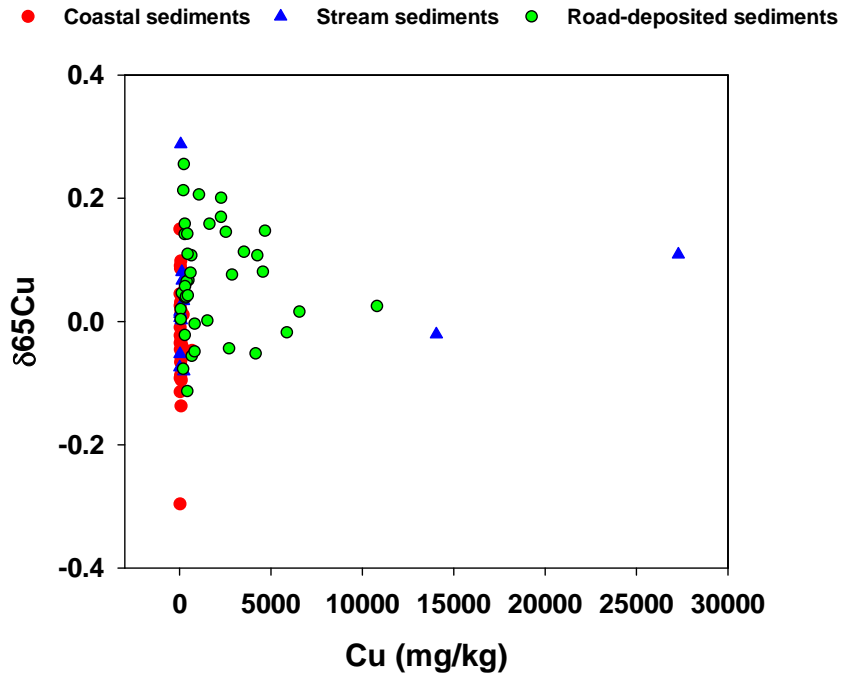


Figure 3.3.8. Plot between concentrations and isotopic values for Cu in Ulsan region

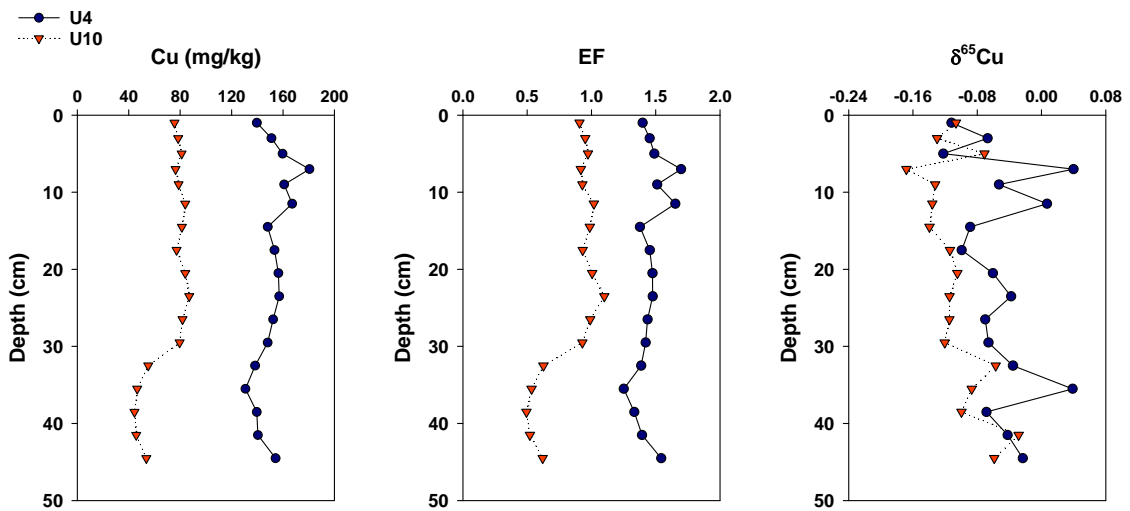


Figure 3.3.9. Vertical profiles of concentration, enrichment factor and isotopic value for Cu in core sediments from Ulsan region

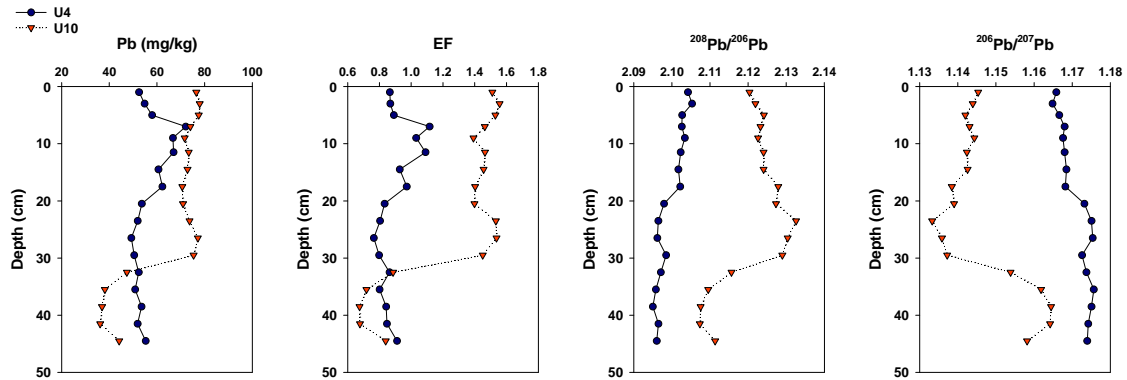


Figure 3.3.10. Vertical profiles of concentration, enrichment factor and isotopic value for Pb in core sediments from Ulsan region

- 울산만 해양퇴적물의 $\delta^{65}\text{Cu}$ 평균값은 -0.02 였으며, U10-3에서 최대값(0.15)을 나타냈고 U13-1에서 최소값(-0.30 ± 0.05)을 보였다. 하천퇴적물은 명춘천, 동천강, 울산공단-2, 온산단지2-2만이 음의값을 나타냈으며 나머지 모든정점에서 양의값을 나타냈다. 노면축적퇴적물은 울산-2 정점에서 최대값 0.26 ± 0.04 , 울산-5 정점에서 최소값 -0.11 ± 0.03 을 나타냈다(Figure 3.3.7, 3.3.8). 울산만 해역의 2개 정점(U4, U10)에서 코어퇴적물을 채취해 분석한 결과, Cu 농도는 U4가 U10보다 약 2배 높았으며 EF(Cu)의 분포는 두 개의 코어 모두 Cu 농도와 거의 일치하는 경향을 보였다. $\delta^{65}\text{Cu}$ 값은 U4, U10 코어 모두 약간의 증감은 있으나 저층에서 표층으로 갈수록 약간 감소하는 경향을 나타냈다(Figure 3.3.9). 납의 평균농도는 두 개의 코어가 비슷한 수준이었고, EF(Pb)와 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 거의 같은 수직분포를 나타냈으며, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 경우에는 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 와 반대되는 수직분포를 보였다(Figure 3.3.10).

2) 전국연안 표층퇴적물 내 안정동위원소를 이용한 분포특성 및 오염추적

- 전국 연안 표층퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 와 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위원소비는 각각 17.393~18.576과 15.477~15.683의 범위를 나타냈다. 항만지역, 연근해, 관리해역으로 구분한 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위원소비의 평균(범위)는 각각 15.612(15.576~15.655), 15.625(15.539~15.683)과 15.622(15.477~15.675)로 연근해가 높은 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위원소비를 보였으며, 항만지역이 낮은 특징을 보였다(Figure 3.3.11). 농도범위는 관리해역이 가장 큰 것으로 나타났으나 이는 특별관리해역과 환경보전해역을 포함한 영향으로 판단된다.

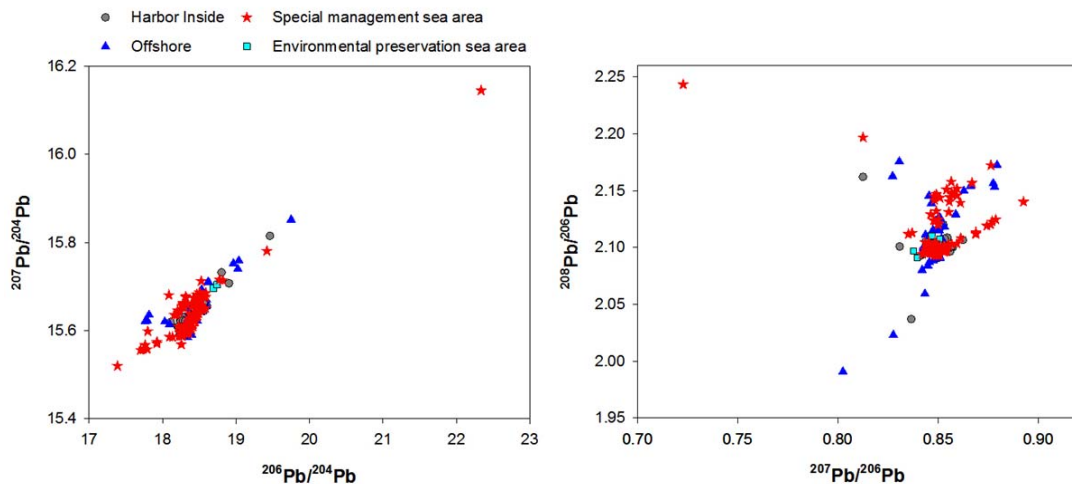


Figure 3.3.11. Plots between Pb isotopic ratios in surface sediments of Korea coastal region

- 5개 특별관리해역(울산:US, 부산:BS, 마산:MS, 광양:KY, 시화:SH) 퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 와 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위원소비는 좋은 상관성을 보였으며, 각각 17.393~18.576과 15.477~15.683의 범위를 나타냈다. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 와 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 로 동위원소비로 구분한 결과 지역에 따른 차이가 존재하는 결과를 보였다. 5개 특별관리해역(울산:US, 부산:BS, 마산:MS, 광양:KY, 시화:SH) 퇴적물 내 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위원소비의 평균은 울산이 18.100으로 가장 낮았으며 광양이 18.480으로 가장 높은 값을 보였다. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위원소비와 Cs/Pb 농도비의 비교결과, 납 농도가 높을수록 상대적으로 높은 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위원소비를 가지는 특징을 나타냈다. 항만, 연근해, 관리해역에서의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위원소비의 분포특성은 세 지역 모두 1.13~1.19의 동위원소 비의 범위를 보이고 있었으며, 5개 특별관리해역만을 비교

한 결과, 시화호와 울산을 제외하고는 좁은 동위원소비를 보였다. 시화호와 울산만은 인천연안과 외해역의 넓은 지역을 포함하였기 때문에 판단된다. 납 동위원소를 활용하여 오염해역에서 오염원 추적연구를 위해서는 광범위한 연구지역 설정보다는 Hot-spot을 포함한 좁은 연구지역 내에서 유입원 산정이 유리할 것으로 판단된다.

- 시화호 유입하천(A, B, C, D, E, F) 퇴적물에서의 납, 구리 안정동위원소 분석을 실시하였다(Figure 3.3.12, 3.3.13). $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 의 평균 및 범위는 각각 2.1331, 2.0983-2.1990 이었고 B>E>C>F>A>D의 순이었다. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 E하천에서 최대값(0.8761)을 나타냈으며 D하천에서 최소값(0.8682)을 보였다. $\delta^{65}\text{Cu}$ 의 평균값 및 범위는 각각 0.15, -0.38~0.64 이었으며, E>F>D>B>C>A의 순이었다.

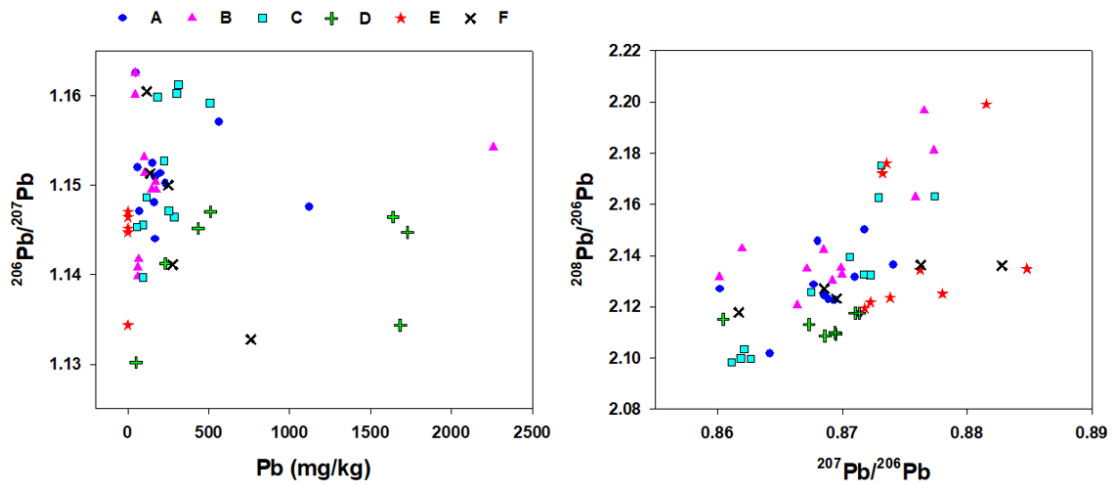


Figure 3.3.12. Plots between Pb isotopic ratios in stream sediments of Shihwa Lake region

참고문헌

Bigalke, M., Weyer, S. and Wilcke, W. 2010. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid.

Bullen, T.D., Eisenhauer, A.E., 2009. Metal stable isotopes in low temperature system: a primer. *Elements* 5, 349-352.

Chen, Z., Griffin, I.J., Plumlee, L.M. and Abrams, S.A. 2005. High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry allows rapid assessment of iron absorption in infants and children.

Liu, S.-A., Teng, F.-Z., Li, S., Wei, G.-J., Ma, J.-L. and Li, D. 2014. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles.

Pitit, J.C.J., de Jong, J., Chou, L. and Mattielli, N. 2008. Development of Cu and Zn isotope MC-ICP-MS measurements: Application to suspended particulate matter and sediments from the Scheldt estuary.

Weinstein, C., Moynier, F., Wang, K., Paniello, R., Foriel, J., Catalano, J and Pichat, S. 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants.

부 록

- Appendix 1. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from Shihwa Lake
- Appendix 2. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from the outer sea of Shihwa Lake
- Appendix 3. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream around Sihwa Lake
- Appendix 4. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the road-deposited sediments from Shihwa Lake
- Appendix 5. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from Ulsan coastal region
- Appendix 6. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from river around Ulsan coastal
- Appendix 7. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the road-deposited sediments from Ulsan and Onsan industrial complex
- Appendix 8. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream A around Sihwa Lake
- Appendix 9. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream B around Sihwa Lake
- Appendix 10. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream C around Sihwa Lake
- Appendix 11. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream D around Sihwa Lake
- Appendix 12. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream E around Sihwa Lake
- Appendix 13. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream F around Sihwa Lake
- Appendix 14. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from the coast of Korea

Appendix 1. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from Shihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| SH02 | 65.4 | 96.4 | 35.7 | 82.7 | 160.4 | 9.85 | 0.38 |
| SH03 | 61.5 | 95.3 | 40.6 | 102.2 | 283.9 | 11.95 | 0.60 |
| SH04 | 54.5 | 87.0 | 32.4 | 82.9 | 186.5 | 9.42 | 0.53 |
| SH05 | 57.8 | 93.0 | 34.6 | 126.0 | 210.7 | 10.21 | 0.67 |
| SH07 | 58.1 | 79.6 | 31.7 | 65.1 | 155.4 | 9.48 | 0.41 |
| SH09 | 58.8 | 76.5 | 33.3 | 67.0 | 171.3 | 10.89 | 0.58 |
| SH12 | 73.5 | 84.2 | 45.4 | 72.3 | 196.1 | 11.70 | 0.82 |
| SH13 | 32.5 | 71.6 | 30.7 | 20.7 | 75.7 | 9.62 | 0.16 |
| SH14 | 62.4 | 74.7 | 35.6 | 38.9 | 137.0 | 9.69 | 0.44 |
| SH15 | 56.7 | 68.7 | 29.3 | 21.0 | 93.5 | 10.37 | 0.15 |
| SH16 | 39.8 | 53.7 | 21.7 | 22.0 | 80.3 | 7.95 | 0.17 |
| SH17 | 43.9 | 66.2 | 23.9 | 30.0 | 97.0 | 7.25 | 0.21 |
| SH18 | 64.0 | 77.8 | 34.1 | 40.1 | 127.8 | 11.03 | 0.34 |
| SH19 | 58.9 | 69.7 | 29.7 | 20.6 | 91.6 | 10.07 | 0.14 |
| B-1 | 42.9 | 59.3 | 22.1 | 21.0 | 84.4 | 6.73 | 0.17 |
| B-2 | 21.3 | 36.2 | 11.2 | 5.3 | 34.2 | 4.45 | 0.06 |
| B-3 | 29.9 | 46.5 | 15.4 | 8.1 | 46.1 | 5.04 | 0.08 |
| B-4 | 23.8 | 36.7 | 12.5 | 6.1 | 37.6 | 4.82 | 0.07 |
| B-5 | 25.3 | 38.0 | 13.9 | 8.2 | 46.1 | 5.03 | 0.09 |
| B-6 | 26.4 | 41.4 | 14.3 | 6.9 | 42.5 | 4.92 | 0.08 |
| B-7 | 38.6 | 53.8 | 20.4 | 12.9 | 63.5 | 6.42 | 0.12 |
| B-8 | 55.9 | 70.2 | 29.7 | 22.1 | 92.5 | 7.88 | 0.18 |
| St.01 | 67.1 | 76.1 | 33.8 | 24.3 | 103.6 | 11.15 | 0.16 |
| St.03 | 62.1 | 75.9 | 37.2 | 18.8 | 84.4 | 8.32 | 0.10 |
| St.04 | 42.7 | 54.4 | 21.4 | 14.8 | 68.7 | 6.99 | 0.14 |
| St.05 | 67.1 | 78.5 | 34.4 | 27.3 | 109.4 | 12.39 | 0.20 |
| St.06 | 37.3 | 58.5 | 20.5 | 28.3 | 88.4 | 7.53 | 0.22 |
| St.07 | 61.8 | 75.6 | 33.2 | 35.6 | 119.5 | 11.24 | 0.30 |
| St.08 | 60.3 | 82.0 | 35.2 | 63.5 | 164.9 | 11.37 | 0.55 |
| St.09 | 55.9 | 70.4 | 29.7 | 31.1 | 108.5 | 9.89 | 0.23 |

Appendix 1. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| St.10 | 41.5 | 56.2 | 21.2 | 12.0 | 61.9 | 6.78 | 0.09 |
| St.11 | 43.3 | 59.2 | 23.2 | 24.6 | 92.4 | 7.72 | 0.20 |
| St.12 | 65.8 | 88.6 | 36.8 | 77.2 | 179.4 | 12.20 | 0.47 |
| St.13 | 34.1 | 53.0 | 18.4 | 16.7 | 77.0 | 6.17 | 0.14 |
| St.14 | 30.1 | 52.8 | 16.7 | 14.4 | 66.6 | 6.65 | 0.13 |
| St.15 | 33.3 | 50.9 | 17.1 | 12.6 | 59.1 | 6.05 | 0.09 |
| St.16 | 57.1 | 89.1 | 32.1 | 88.4 | 167.4 | 10.00 | 0.44 |
| St.17 | 48.0 | 87.5 | 35.1 | 93.8 | 237.9 | 10.14 | 0.58 |
| St.19 | 27.6 | 48.7 | 14.6 | 7.6 | 47.9 | 5.86 | 0.08 |
| St.20 | 28.9 | 45.7 | 15.2 | 9.8 | 54.5 | 6.10 | 0.09 |
| St.21 | 56.1 | 71.3 | 32.5 | 31.6 | 112.9 | 10.39 | 0.29 |
| 최소 | 21.3 | 36.2 | 11.2 | 5.3 | 34.2 | 4.45 | 0.06 |
| 최대 | 73.5 | 96.4 | 45.4 | 126.0 | 283.9 | 12.39 | 0.82 |
| 평균 | 48.1 | 67.1 | 27.0 | 36.9 | 110.2 | 8.58 | 0.27 |

Appendix 1. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|-------|------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| SH02 | 37.9 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 2.1294 | 0.8552 |
| SH03 | 51.7 | 0.06 | 0.06 | 0.09 | 2.1423 | 0.8620 |
| SH04 | 42.2 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 2.1312 | 0.8585 |
| SH05 | 55.0 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 2.1273 | 0.8609 |
| SH07 | 43.2 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 2.1250 | 0.8566 |
| SH09 | 44.1 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 2.1280 | 0.8569 |
| SH12 | 42.2 | 0.09 | 0.09 | 0.03 | 2.1205 | 0.8544 |
| SH13 | 27.2 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 2.1636 | 0.8637 |
| SH14 | 31.1 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 2.1210 | 0.8506 |
| SH15 | 27.3 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 2.1230 | 0.8495 |
| SH16 | 25.7 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 2.1297 | 0.8502 |
| SH17 | 30.2 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 2.1237 | 0.8524 |
| SH18 | 34.8 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 2.1226 | 0.8531 |
| SH19 | 26.7 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 2.1212 | 0.8500 |
| B-1 | 23.7 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 2.1293 | 0.8534 |
| B-2 | 20.2 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 2.1531 | 0.8468 |
| B-3 | 20.4 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 2.1302 | 0.8436 |
| B-4 | 20.6 | 0.01 | 0.02 | 0.07 | 2.1409 | 0.8456 |
| B-5 | 21.7 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | 2.1509 | 0.8494 |
| B-6 | 20.4 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 2.1536 | 0.8433 |
| B-7 | 22.9 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 2.1349 | 0.8487 |
| B-8 | 29.4 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | 2.1211 | 0.8494 |
| St.01 | 30.0 | 0.07 | 0.04 | 0.04 | 2.1210 | 0.8505 |
| St.03 | 23.1 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 2.1117 | 0.8457 |
| St.04 | 21.4 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 2.1376 | 0.8473 |
| St.05 | 30.4 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 2.1220 | 0.8510 |
| St.06 | 26.2 | 0.04 | 0.01 | 0.03 | 2.1346 | 0.8428 |
| St.07 | 31.6 | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 2.1221 | 0.8524 |
| St.08 | 40.5 | 0.06 | 0.01 | 0.03 | 2.1267 | 0.8565 |
| St.09 | 29.9 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 2.1321 | 0.8527 |

Appendix 1. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|-------|------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| St.10 | 21.7 | 0.02 | 0.18 | 0.02 | 2.1155 | 0.8462 |
| St.11 | 25.8 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 2.1237 | 0.8502 |
| St.12 | 45.4 | 0.06 | 0.01 | 0.05 | 2.1258 | 0.8579 |
| St.13 | 22.6 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 2.1332 | 0.8479 |
| St.14 | 22.5 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 2.1374 | 0.8372 |
| St.15 | 20.1 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 2.1313 | 0.8384 |
| St.16 | 45.8 | 0.06 | 0.01 | 0.03 | 2.1236 | 0.8580 |
| St.17 | 44.8 | 0.18 | 0.01 | 0.03 | 2.1374 | 0.8584 |
| St.19 | 19.2 | 0.01 | 0.01 | 0.08 | 2.1498 | 0.8262 |
| St.20 | 20.8 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 2.1435 | 0.8262 |
| St.21 | 28.1 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 2.1304 | 0.8531 |
| 최소 | 19.2 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 2.1117 | 0.8262 |
| 최대 | 55.0 | 0.18 | 0.18 | 0.09 | 2.1636 | 0.8637 |
| 평균 | 30.4 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 2.1313 | 0.8501 |

Appendix 2. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from the outer sea of Shihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | mg/kg | | | | | | |
| Y-01 | 48.0 | 68.9 | 28.1 | 23.8 | 81.7 | 8.02 | 0.14 |
| Y-02 | 62.9 | 80.5 | 33.7 | 24.4 | 98.0 | 10.57 | 0.17 |
| Y-03 | 49.5 | 68.5 | 26.5 | 17.6 | 78.2 | 8.19 | 0.14 |
| Y-04 | 34.4 | 51.4 | 18.5 | 9.8 | 56.3 | 6.79 | 0.09 |
| Y-05 | 54.9 | 73.6 | 29.3 | 20.6 | 89.2 | 9.58 | 0.19 |
| Y-06 | 42.0 | 61.9 | 22.4 | 13.8 | 74.5 | 7.13 | 0.13 |
| Y-07 | 37.0 | 54.2 | 19.9 | 11.3 | 58.9 | 6.41 | 0.10 |
| Y-08 | 45.2 | 62.7 | 24.0 | 13.6 | 68.3 | 7.69 | 0.10 |
| Y-09 | 35.3 | 53.0 | 18.3 | 9.7 | 53.8 | 6.69 | 0.08 |
| Y-10 | 28.7 | 39.3 | 14.7 | 6.8 | 43.3 | 5.52 | 0.07 |
| Y-12 | 25.6 | 36.4 | 14.1 | 7.4 | 41.0 | 5.94 | 0.08 |
| Y-13 | 48.5 | 65.1 | 25.1 | 14.5 | 71.4 | 8.25 | 0.11 |
| Y-14 | 54.7 | 70.4 | 28.8 | 18.3 | 83.0 | 9.48 | 0.13 |
| Y-15 | 41.6 | 61.2 | 21.6 | 12.4 | 63.1 | 8.04 | 0.10 |
| Y-16 | 32.9 | 47.3 | 17.6 | 9.8 | 49.9 | 6.77 | 0.08 |
| Y-A | 62.2 | 84.1 | 35.5 | 26.8 | 96.4 | 10.37 | 0.15 |
| Y-B | 39.0 | 47.8 | 20.9 | 13.1 | 61.2 | 6.27 | 0.10 |
| Y-C | 51.0 | 67.7 | 26.3 | 14.9 | 74.6 | 8.48 | 0.10 |
| Y-D | 53.6 | 65.9 | 27.5 | 231.7 | 117.1 | 9.32 | 0.15 |
| Y-E | 39.3 | 57.4 | 20.3 | 11.1 | 59.3 | 6.54 | 0.10 |
| 최소 | 3.5 | 2.7 | 4.1 | 5.3 | 8.3 | 2.79 | 0.06 |
| 최대 | 73.5 | 96.4 | 45.4 | 231.7 | 283.9 | 12.39 | 14.79 |
| 평균 | 45.4 | 62.7 | 24.9 | 31.1 | 89.8 | 8.17 | 0.53 |

Appendix 2. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{SD}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|-------|------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| Y-01 | 28.8 | 0.03 | 0.00 | 0.05 | 2.1352 | 0.8513 |
| Y-02 | 31.5 | 0.03 | 1.02 | 0.06 | 2.1206 | 0.8496 |
| Y-03 | 26.5 | 0.02 | -0.03 | 0.03 | 2.1199 | 0.8475 |
| Y-04 | 24.2 | 0.02 | -0.03 | 0.08 | 2.1387 | 0.8489 |
| Y-05 | 28.9 | 0.03 | -0.05 | 0.03 | 2.1197 | 0.8492 |
| Y-06 | 25.2 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 2.1251 | 0.8507 |
| Y-07 | 22.6 | 0.02 | -0.11 | 0.02 | 2.1302 | 0.8438 |
| Y-08 | 24.7 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 2.1269 | 0.8454 |
| Y-09 | 24.1 | 0.02 | -0.06 | 0.03 | 2.1412 | 0.8426 |
| Y-10 | 23.9 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 2.1460 | 0.8521 |
| Y-12 | 25.2 | 0.01 | -0.60 | 0.03 | 2.1459 | 0.8458 |
| Y-13 | 26.8 | 0.02 | -0.14 | 0.04 | 2.1262 | 0.8477 |
| Y-14 | 29.6 | 0.03 | -0.08 | 0.02 | 2.1273 | 0.8511 |
| Y-15 | 26.2 | 0.02 | -0.20 | 0.07 | 2.1322 | 0.8452 |
| Y-16 | 27.9 | 0.02 | 0.28 | 0.04 | 2.1294 | 0.8365 |
| Y-A | 31.3 | 0.03 | -0.06 | 0.05 | 2.1203 | 0.8469 |
| Y-B | 26.5 | 0.02 | -0.03 | 0.01 | 2.1485 | 0.8588 |
| Y-C | 25.8 | 0.03 | -0.12 | 0.04 | 2.1258 | 0.8489 |
| Y-D | 30.8 | 0.03 | 0.14 | 0.04 | 2.1376 | 0.8544 |
| Y-E | 22.8 | 0.02 | -0.01 | 0.01 | 2.1279 | 0.8468 |
| 최소 | 2.9 | 0.01 | -0.60 | 0.01 | 1.0246 | 0.8262 |
| 최대 | 55.0 | 0.03 | 6.29 | 10.17 | 2.1636 | 1.0453 |
| 평균 | 27.7 | 0.72 | 0.16 | 0.27 | 2.1050 | 0.8523 |

Appendix 3. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 3월 1간선 | 35.3 | 268.8 | 98.8 | 936.6 | 5348.7 | 22.16 | 17.42 |
| 3월 2간선 | 12.1 | 192.6 | 78.4 | 336.5 | 547.3 | 9.95 | 1.68 |
| 3월 3간선 | 37.7 | 314.7 | 83.1 | 528.6 | 1388.4 | 19.37 | 2.79 |
| 3월 4간선 | 14.2 | 133.3 | 53.9 | 433.8 | 767.3 | 7.38 | 4.40 |
| 3월 신길천 | 27.6 | 382.6 | 277.1 | 734.1 | 451.1 | 9.06 | 2.57 |
| 3월 화정천 | 18.6 | 33.4 | 16.9 | 20.3 | 113.3 | 7.02 | 0.26 |
| 3월 안산천 | 24.4 | 48.5 | 17.8 | 20.3 | 96.2 | 6.93 | 0.25 |
| 3월 반월천 | 71.3 | 79.2 | 33.8 | 19.7 | 95.3 | 9.95 | 0.10 |
| 3월 동화천 | 60.8 | 79.7 | 31.5 | 15.9 | 113.4 | 7.89 | 0.11 |
| 3월 삼화천 | 66.5 | 79.9 | 34.7 | 24.1 | 108.8 | 10.79 | 0.16 |
| 3월 승기천 | 18.7 | 158.7 | 91.3 | 298.2 | 503.6 | 5.25 | 1.90 |
| 3월 보통천 | 16.1 | 32.1 | 12.1 | 27.3 | 419.6 | 4.15 | 1.27 |
| 8월 1간선 | 46.1 | 269.9 | 101.9 | 3124.6 | 2678.6 | 29.03 | 25.95 |
| 8월 2간선 | 22.0 | 241.6 | 76.3 | 937.7 | 653.6 | 13.06 | 1.46 |
| 8월 3간선 | 34.0 | 305.5 | 83.0 | 725.2 | 1460.5 | 14.51 | 2.30 |
| 8월 4간선 | 46.0 | 1180.6 | 304.9 | 3257.0 | 5395.0 | 29.72 | 20.12 |
| 8월 신길천 | 23.2 | 107.1 | 172.8 | 245.1 | 286.6 | 8.58 | 1.36 |
| 8월 화정천 | 20.3 | 32.8 | 16.6 | 18.0 | 91.7 | 6.03 | 0.23 |
| 8월 안산천 | 14.6 | 35.7 | 13.5 | 13.5 | 74.1 | 4.08 | 0.13 |
| 8월 반월천 | 70.5 | 78.2 | 33.6 | 19.8 | 93.0 | 9.22 | 0.10 |
| 8월 동화천 | 61.0 | 72.7 | 29.7 | 16.2 | 93.2 | 8.97 | 0.10 |
| 8월 삼화천 | 69.4 | 83.2 | 35.0 | 26.4 | 103.6 | 10.48 | 0.16 |
| 8월 승기천 | 14.3 | 86.6 | 67.9 | 100.6 | 232.1 | 4.78 | 0.73 |
| 8월 보통천 | 14.0 | 27.7 | 10.0 | 16.5 | 305.6 | 3.95 | 0.71 |
| 최소 | 12.1 | 27.7 | 10.0 | 13.5 | 74.1 | 3.95 | 0.10 |
| 최대 | 71.3 | 1180.6 | 304.9 | 3257.0 | 5395.0 | 29.72 | 25.95 |
| 평균 | 35.0 | 180.2 | 73.9 | 495.7 | 892.5 | 10.93 | 3.59 |

Appendix 3. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|--------|--------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| 3월 1간선 | 715.0 | 0.87 | 0.06 | 2.1160 | 0.8678 |
| 3월 2간선 | 58.5 | 0.31 | 0.03 | 2.1652 | 0.8749 |
| 3월 3간선 | 311.8 | 0.19 | 0.07 | 2.1208 | 0.8679 |
| 3월 4간선 | 148.3 | 0.22 | 0.03 | 2.1408 | 0.8732 |
| 3월 신길천 | 138.4 | 0.38 | 0.04 | 2.1328 | 0.8744 |
| 3월 화정천 | 34.6 | 0.09 | 0.05 | 2.2248 | 0.8799 |
| 3월 안산천 | 33.9 | -0.02 | 0.01 | 2.2405 | 0.8809 |
| 3월 반월천 | 28.9 | -0.03 | 0.03 | 2.1289 | 0.8487 |
| 3월 동화천 | 27.2 | -0.06 | 0.06 | 2.1301 | 0.8519 |
| 3월 삼화천 | 35.2 | -0.03 | 0.04 | 2.1441 | 0.8578 |
| 3월 승기천 | 87.0 | 0.26 | 0.07 | 2.1298 | 0.8690 |
| 3월 보통천 | 38.2 | 0.16 | 0.06 | 2.2062 | 0.8837 |
| 8월 1간선 | 1076.4 | 1.24 | 0.08 | 2.1072 | 0.8599 |
| 8월 2간선 | 112.6 | 0.13 | 0.03 | 2.1473 | 0.8717 |
| 8월 3간선 | 281.0 | 0.22 | 0.02 | 2.1240 | 0.8680 |
| 8월 4간선 | 2587.3 | 0.34 | 0.06 | 2.1100 | 0.8692 |
| 8월 신길천 | 88.1 | 0.46 | 0.03 | 2.1892 | 0.8864 |
| 8월 화정천 | 29.1 | -0.01 | 0.05 | 2.2428 | 0.8827 |
| 8월 안산천 | 36.7 | 0.06 | 0.02 | 2.2447 | 0.8772 |
| 8월 반월천 | 28.9 | -0.03 | 0.02 | 2.1261 | 0.8496 |
| 8월 동화천 | 26.7 | -0.07 | 0.07 | 2.1265 | 0.8474 |
| 8월 삼화천 | 32.9 | 0.06 | 0.08 | 2.1332 | 0.8537 |
| 8월 승기천 | 64.4 | 0.26 | 0.09 | 2.1216 | 0.8583 |
| 8월 보통천 | 36.3 | 0.05 | 0.05 | 2.2138 | 0.8859 |
| 최소 | 26.7 | -0.07 | 0.01 | 2.11 | 0.85 |
| 최대 | 2587.3 | 1.24 | 0.09 | 2.24 | 0.89 |
| 평균 | 252.4 | 0.21 | 0.05 | 2.16 | 0.87 |

Appendix 4. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the road- deposited sediments from Shihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|--------|-------|---------|---------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| RD-1 | 17.0 | 185.9 | 65.2 | 144.1 | 651.5 | 19.67 | 1.42 |
| RD-2 | 17.4 | 209.6 | 79.0 | 585.1 | 1597.0 | 18.31 | 1.39 |
| RD-3 | 22.8 | 327.3 | 116.9 | 682.6 | 2261.6 | 15.18 | 2.05 |
| RD-4 | 15.4 | 296.0 | 170.4 | 371.9 | 1264.2 | 20.77 | 1.98 |
| RD-5 | 15.1 | 1469.3 | 681.7 | 654.9 | 1498.4 | 20.73 | 3.71 |
| RD-6 | 13.9 | 739.3 | 262.3 | 909.3 | 1296.9 | 14.34 | 2.52 |
| RD-7 | 13.5 | 941.2 | 341.4 | 461.9 | 902.0 | 15.57 | 1.75 |
| RD-8 | 15.3 | 333.9 | 78.3 | 200.5 | 1149.6 | 9.90 | 2.22 |
| RD-9 | 14.7 | 142.8 | 42.6 | 116.9 | 464.4 | 8.25 | 0.87 |
| RD-10 | 57.4 | 293.8 | 95.2 | 237.7 | 704.7 | 42.63 | 2.07 |
| RD-11 | 15.3 | 250.8 | 128.9 | 712.1 | 1226.6 | 28.47 | 2.76 |
| RD-12 | 15.0 | 208.4 | 86.8 | 757.8 | 906.2 | 13.79 | 1.01 |
| RD-13 | 14.9 | 114.6 | 31.0 | 216.2 | 593.1 | 8.77 | 1.35 |
| RD-14 | 15.5 | 216.8 | 81.6 | 166.4 | 871.1 | 13.43 | 1.40 |
| RD-15 | 16.1 | 67.8 | 25.0 | 31.6 | 183.5 | 32.73 | 0.48 |
| RD-16 | 17.2 | 179.6 | 58.2 | 820.4 | 801.9 | 13.21 | 2.81 |
| RD-17 | 19.2 | 323.9 | 114.1 | 227.4 | 1112.9 | 17.15 | 2.10 |
| RD-18 | 15.8 | 186.9 | 75.5 | 139.3 | 358.9 | 10.29 | 0.74 |
| RD-19 | 15.3 | 164.2 | 60.7 | 118.4 | 406.1 | 11.73 | 0.88 |
| RD-20 | 14.1 | 946.5 | 253.8 | 1026.9 | 5207.2 | 13.82 | 2.65 |
| RD-21 | 15.7 | 344.6 | 158.5 | 248.2 | 2551.5 | 14.89 | 1.51 |
| RD-22 | 16.1 | 1038.1 | 512.3 | 645.1 | 1213.8 | 27.57 | 1.76 |
| RD-23 | 13.2 | 324.5 | 208.1 | 22202.8 | 15767.6 | 15.70 | 4.99 |
| RD-24 | 17.5 | 269.4 | 73.5 | 455.1 | 875.2 | 15.38 | 1.82 |
| RD-25 | 12.8 | 170.9 | 76.2 | 445.0 | 3979.8 | 12.43 | 1.34 |
| 최소 | 12.8 | 67.8 | 25.0 | 31.6 | 183.5 | 8.25 | 0.48 |
| 최대 | 57.4 | 1469.3 | 681.7 | 22202.8 | 15767.6 | 42.63 | 4.99 |
| 평균 | 17.4 | 389.8 | 155.1 | 1303.1 | 1913.8 | 17.39 | 1.90 |

Appendix 4. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|--------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| RD-1 | 397.2 | 0.12 | 0.07 | 2.1201 | 0.8716 |
| RD-2 | 347.6 | -0.05 | 0.06 | 2.1195 | 0.8718 |
| RD-3 | 414.6 | 0.02 | 0.06 | 2.1168 | 0.8705 |
| RD-4 | 614.3 | 0.13 | 0.09 | 2.1011 | 0.8640 |
| RD-5 | 3176.7 | 0.12 | 0.04 | 2.1118 | 0.8718 |
| RD-6 | 970.8 | 0.14 | 0.07 | 2.1103 | 0.8692 |
| RD-7 | 553.4 | -0.02 | 0.08 | 2.1158 | 0.8696 |
| RD-8 | 572.8 | 0.11 | 0.08 | 2.1181 | 0.8726 |
| RD-9 | 288.8 | 0.21 | 0.04 | 2.1204 | 0.8654 |
| RD-10 | 621.9 | 0.15 | 0.11 | 2.1161 | 0.8702 |
| RD-11 | 550.5 | 0.44 | 0.05 | 2.1225 | 0.8752 |
| RD-12 | 283.6 | -0.03 | 0.17 | 2.1221 | 0.8704 |
| RD-13 | 215.2 | 0.06 | 0.05 | 2.1206 | 0.8690 |
| RD-14 | 155.8 | 0.08 | 0.03 | 2.1187 | 0.8668 |
| RD-15 | 63.9 | 0.05 | 0.07 | 2.1727 | 0.8718 |
| RD-16 | 180.0 | -0.05 | 0.04 | 2.1247 | 0.8716 |
| RD-17 | 649.2 | 0.11 | 0.06 | 2.1145 | 0.8703 |
| RD-18 | 191.9 | 0.02 | 0.08 | 2.1229 | 0.8692 |
| RD-19 | 162.5 | 0.24 | 0.01 | 2.1300 | 0.8705 |
| RD-20 | 787.4 | 0.17 | 0.07 | 2.1172 | 0.8722 |
| RD-21 | 438.6 | 0.11 | 0.09 | 2.1226 | 0.8742 |
| RD-22 | 664.9 | 0.12 | 0.02 | 2.1160 | 0.8684 |
| RD-23 | 1566.0 | 0.06 | 0.02 | 2.1162 | 0.8731 |
| RD-24 | 473.1 | 0.14 | 0.06 | 2.1174 | 0.8714 |
| RD-25 | 330.6 | -0.16 | 0.03 | 2.1258 | 0.8756 |
| 최소 | 63.9 | -0.16 | 0.01 | 2.10 | 0.86 |
| 최대 | 3176.7 | 0.44 | 0.17 | 2.17 | 0.88 |
| 평균 | 586.9 | 0.09 | 0.06 | 2.12 | 0.87 |

Appendix 5. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from Ulsan coastal region

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| st. 1 | 43.90 | 48.15 | 23.71 | 48.23 | 197.85 | 14.02 | 0.51 |
| st. 2 | 58.40 | 65.77 | 34.29 | 96.56 | 280.73 | 21.28 | 0.94 |
| U2-1 | 53.89 | 60.09 | 30.51 | 79.37 | 233.10 | 19.31 | 0.56 |
| St. 3 | 52.53 | 60.16 | 29.35 | 68.03 | 214.03 | 18.88 | 0.48 |
| U3-1 | 38.50 | 45.33 | 20.25 | 74.79 | 153.90 | 18.93 | 0.23 |
| U3-2 | 54.88 | 62.79 | 29.65 | 88.50 | 199.29 | 21.27 | 0.28 |
| U3-3 | 49.68 | 54.95 | 25.52 | 130.50 | 219.62 | 26.89 | 0.36 |
| St. 4 | 70.77 | 81.28 | 36.78 | 176.83 | 340.26 | 17.25 | 1.03 |
| U4-1 | 75.00 | 82.22 | 37.33 | 102.91 | 329.63 | 16.11 | 1.08 |
| U4-2 | 62.92 | 71.34 | 32.50 | 59.06 | 171.84 | 13.98 | 0.30 |
| St. 5 | 56.97 | 65.79 | 31.31 | 50.92 | 175.17 | 14.74 | 0.32 |
| U5-1 | 62.28 | 75.96 | 34.98 | 43.60 | 169.08 | 10.44 | 0.30 |
| St. 6 | 56.45 | 70.90 | 32.13 | 38.84 | 155.56 | 9.29 | 0.32 |
| U6-1 | 57.66 | 70.74 | 31.85 | 25.45 | 121.90 | 7.71 | 0.23 |
| St. 7 | 38.75 | 48.36 | 20.81 | 23.56 | 96.61 | 7.54 | 0.22 |
| U7-1 | 61.69 | 80.08 | 32.90 | 191.22 | 371.10 | 19.33 | 0.86 |
| U7-2 | 59.28 | 73.99 | 33.91 | 29.66 | 140.09 | 12.57 | 0.26 |
| St. 8 | 56.86 | 70.44 | 32.32 | 27.76 | 134.26 | 9.68 | 0.26 |
| St. 9 | 36.52 | 44.21 | 19.42 | 25.64 | 97.07 | 7.09 | 0.24 |
| St. 10 | 52.94 | 66.65 | 30.26 | 73.70 | 248.30 | 10.14 | 0.64 |
| U10-1 | 58.59 | 79.85 | 36.42 | 88.62 | 308.13 | 12.39 | 0.58 |
| U10-2 | 43.64 | 56.37 | 25.22 | 74.34 | 208.78 | 9.76 | 0.45 |
| U10-3 | 12.67 | 13.92 | 5.80 | 148.29 | 269.36 | 6.17 | 1.01 |
| U10-4 | 45.46 | 50.77 | 27.77 | 57.12 | 168.22 | 11.78 | 0.30 |
| U10-5 | 56.66 | 70.01 | 32.41 | 54.33 | 239.54 | 10.87 | 0.62 |
| St. 11 | 61.26 | 82.90 | 37.31 | 47.12 | 179.19 | 10.70 | 0.47 |
| U11-1 | 56.37 | 75.89 | 33.80 | 56.51 | 176.38 | 9.38 | 0.42 |
| U11-2 | 58.64 | 101.30 | 43.97 | 676.83 | 789.50 | 79.55 | 4.78 |

Appendix 5. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| St. 12 | 57.60 | 75.58 | 33.55 | 25.09 | 131.30 | 9.54 | 0.26 |
| U12-1 | 61.37 | 80.80 | 37.26 | 33.75 | 160.31 | 10.31 | 0.34 |
| St. 13 | 63.34 | 85.04 | 38.42 | 27.83 | 160.45 | 10.03 | 0.27 |
| U13-1 | 64.29 | 74.31 | 34.18 | 21.91 | 123.74 | 8.58 | 0.23 |
| U13-2 | 26.67 | 30.35 | 8.41 | 8.16 | 75.47 | 8.09 | 0.13 |
| 최소 | 12.67 | 13.92 | 5.80 | 8.16 | 75.47 | 6.17 | 0.13 |
| 최대 | 75.00 | 101.30 | 43.97 | 676.83 | 789.50 | 79.55 | 4.78 |
| 평균 | 53.53 | 65.95 | 30.13 | 84.09 | 213.33 | 14.96 | 0.58 |

Appendix 5. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|--------|--------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| st. 1 | 41.45 | 0.03 | 0.03 | 2.1010 | 0.8533 |
| st. 2 | 49.14 | 0.01 | 0.04 | 2.1037 | 0.8565 |
| U2-1 | 47.03 | -0.06 | 0.04 | 2.1011 | 0.8542 |
| St. 3 | 46.17 | -0.03 | 0.03 | 2.1013 | 0.8540 |
| U3-1 | 40.33 | -0.14 | 0.02 | 2.0899 | 0.8481 |
| U3-2 | 47.57 | -0.10 | 0.04 | 2.0974 | 0.8528 |
| U3-3 | 69.00 | -0.04 | 0.00 | 2.0917 | 0.8506 |
| St. 4 | 56.41 | 0.04 | 0.03 | 2.1034 | 0.8571 |
| U4-1 | 45.85 | -0.05 | 0.03 | 2.1006 | 0.8539 |
| U4-2 | 40.65 | -0.09 | 0.02 | 2.1020 | 0.8544 |
| St. 5 | 40.04 | -0.09 | 0.03 | 2.1034 | 0.8550 |
| U5-1 | 42.47 | 0.01 | 0.02 | 2.1065 | 0.8570 |
| St. 6 | 41.56 | -0.05 | 0.02 | 2.1077 | 0.8576 |
| U6-1 | 32.98 | 0.03 | 0.05 | 2.1067 | 0.8554 |
| St. 7 | 29.24 | 0.04 | 0.04 | 2.1028 | 0.8531 |
| U7-1 | 73.75 | 0.01 | 0.05 | 2.1047 | 0.8601 |
| U7-2 | 36.60 | -0.03 | 0.02 | 2.1040 | 0.8537 |
| St. 8 | 36.48 | -0.11 | 0.04 | 2.1035 | 0.8533 |
| St. 9 | 31.31 | -0.01 | 0.02 | 2.1079 | 0.8587 |
| St. 10 | 68.34 | -0.03 | 0.05 | 2.1110 | 0.8653 |
| U10-1 | 90.52 | -0.06 | 0.05 | 2.1321 | 0.8822 |
| U10-2 | 57.02 | 0.02 | 0.02 | 2.1265 | 0.8764 |
| U10-3 | 146.21 | 0.15 | - | 2.1505 | 0.8990 |
| U10-4 | 42.63 | -0.04 | 0.04 | 2.1127 | 0.8636 |
| U10-5 | 62.44 | -0.07 | 0.03 | 2.1080 | 0.8602 |
| St. 11 | 48.27 | 0.09 | 0.04 | 2.1137 | 0.8637 |
| U11-1 | 52.03 | 0.10 | 0.05 | 2.1130 | 0.8643 |
| U11-2 | 501.78 | -0.05 | 0.02 | 2.1214 | 0.8761 |

Appendix 5. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|--------|--------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| St. 12 | 33.90 | -0.09 | 0.04 | 2.1007 | 0.8501 |
| U12-1 | 42.92 | 0.09 | 0.03 | 2.1068 | 0.8564 |
| St. 13 | 36.46 | -0.02 | 0.04 | 2.1046 | 0.8530 |
| U13-1 | 30.68 | -0.30 | 0.05 | 2.0992 | 0.8486 |
| U13-2 | 24.02 | 0.15 | 0.06 | 2.0962 | 0.8510 |
| 최소 | 24.02 | -0.30 | 0.00 | 2.0899 | 0.8481 |
| 최대 | 501.78 | 0.15 | 0.06 | 2.1505 | 0.8990 |
| 평균 | 63.19 | -0.02 | 0.03 | 2.1071 | 0.8591 |

Appendix 6. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from river around Ulsan coastal

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|---------|-------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 청량천 | 26.49 | 44.06 | 15.63 | 23.71 | 104.58 | 13.78 | 0.41 |
| 태화강 | 24.99 | 22.43 | 9.04 | 12.52 | 63.36 | 7.53 | 0.14 |
| 명춘천 | 34.65 | 49.12 | 20.35 | 24.55 | 146.92 | 14.40 | 0.33 |
| 동천강 | 25.79 | 21.11 | 10.27 | 9.69 | 45.03 | 4.94 | 0.13 |
| 울산공단-1 | 40.95 | 176.41 | 24.43 | 86.37 | 377.91 | 14.37 | 0.89 |
| 울산공단-2 | 60.18 | 146.53 | 52.94 | 230.06 | 844.85 | 39.63 | 4.97 |
| 울산공단-3 | 45.06 | 113.69 | 88.03 | 132.72 | 1855.51 | 13.79 | 5.21 |
| 석화단지-1 | 36.59 | 67.08 | 30.33 | 59.51 | 532.86 | 11.27 | 0.83 |
| 석화단지-2 | 51.45 | 191.16 | 132.44 | 211.45 | 1566.63 | 24.02 | 1.24 |
| 석화단지-3 | 56.62 | 83.53 | 36.94 | 24.79 | 86.54 | 15.36 | 0.15 |
| 석화단지-4 | 36.62 | 76.96 | 29.83 | 47.71 | 319.66 | 14.37 | 0.70 |
| 석화단지-5 | 59.92 | 102.16 | 45.17 | 118.03 | 475.26 | 17.55 | 1.24 |
| 온산단지1-1 | 15.02 | 1589.64 | 313.51 | 27288 | 6086.5 | 4111.75 | 205.07 |
| 온산단지2-2 | 30.21 | 873.08 | 233.59 | 14045 | 14626 | 3646.33 | 166.86 |
| 최소 | 15.02 | 21.11 | 9.04 | 9.69 | 45.03 | 4.94 | 0.13 |
| 최대 | 60.18 | 1589.64 | 313.51 | 27288 | 14626 | 4111.75 | 205.07 |
| 평균 | 38.90 | 254.07 | 74.46 | 3022.47 | 1938.02 | 567.79 | 27.73 |

Appendix 6. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------|----------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| 청량천 | 31.14 | 0.02 | 0.06 | 2.1095 | 0.8620 |
| 태화강 | 18.79 | 0.01 | 0.04 | 2.1009 | 0.8528 |
| 명춘천 | 32.11 | -0.05 | 0.05 | 2.0981 | 0.8524 |
| 동천강 | 19.28 | -0.07 | 0.02 | 2.0978 | 0.8522 |
| 울산공단-1 | 53.50 | 0.00 | 0.02 | 2.1075 | 0.8614 |
| 울산공단-2 | 74.80 | -0.08 | 0.00 | 2.1019 | 0.8601 |
| 울산공단-3 | 110.76 | 0.07 | 0.03 | 2.1107 | 0.8668 |
| 석화단지-1 | 43.57 | 0.29 | 0.04 | 2.1102 | 0.8646 |
| 석화단지-2 | 81.74 | 0.03 | 0.03 | 2.1116 | 0.8663 |
| 석화단지-3 | 24.22 | 0.01 | 0.05 | 2.0920 | 0.8433 |
| 석화단지-4 | 43.11 | 0.01 | 0.04 | 2.1089 | 0.8624 |
| 석화단지-5 | 107.71 | 0.08 | 0.01 | 2.1201 | 0.8748 |
| 온산단지1-1 | 4332.96 | 0.11 | 0.03 | 2.1021 | 0.8608 |
| 온산단지2-2 | 11686.25 | -0.02 | 0.04 | 2.1239 | 0.8790 |
| 최소 | 18.79 | -0.08 | 0.00 | 2.0920 | 0.8433 |
| 최대 | 11686.25 | 0.29 | 0.06 | 2.1239 | 0.8790 |
| 평균 | 1190.00 | 0.03 | 0.03 | 2.1068 | 0.8614 |

Appendix 7. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the road- deposited sediments from Ulsan and Onsan industrial complex

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|---------|--------|---------|----------|--------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 울산-1 | 38.62 | 280.47 | 71.40 | 479.52 | 1447.71 | 51.42 | 4.05 |
| 울산-2 | 27.95 | 157.84 | 55.99 | 226.12 | 914.43 | 40.70 | 2.97 |
| 울산-3 | 19.47 | 487.96 | 146.51 | 381.35 | 17341.51 | 31.74 | 3.34 |
| 울산-4 | 24.51 | 254.33 | 222.88 | 640.68 | 1222.53 | 71.43 | 7.73 |
| 울산-5 | 22.88 | 99.20 | 35.32 | 414.72 | 660.40 | 22.22 | 1.96 |
| 울산-6 | 25.55 | 906.17 | 105.72 | 661.75 | 1623.10 | 41.95 | 3.10 |
| 울산-7 | 25.75 | 44.81 | 19.88 | 54.22 | 291.39 | 15.56 | 1.48 |
| 울산-8 | 26.71 | 110.72 | 36.47 | 198.49 | 746.42 | 23.38 | 2.09 |
| 울산-9 | 30.25 | 341.84 | 83.12 | 1512.22 | 1773.63 | 41.29 | 3.25 |
| 울산-10 | 31.47 | 181.72 | 46.97 | 268.89 | 842.91 | 31.63 | 3.59 |
| 울산-11 | 30.32 | 101.15 | 45.90 | 189.47 | 1022.82 | 38.30 | 2.46 |
| 울산-12 | 20.01 | 158.84 | 66.95 | 822.84 | 1313.30 | 47.09 | 4.22 |
| 울산-13 | 23.38 | 286.52 | 108.20 | 263.03 | 1084.91 | 32.89 | 3.47 |
| 울산-14 | 21.95 | 252.03 | 57.53 | 337.33 | 1028.67 | 30.34 | 3.16 |
| 울산-15 | 23.96 | 171.22 | 34.44 | 121.38 | 652.45 | 16.88 | 1.36 |
| 울산-16 | 12.85 | 25.16 | 7.41 | 59.90 | 215.37 | 7.98 | 0.51 |
| 울산-17 | 19.40 | 57.68 | 19.70 | 292.58 | 408.53 | 23.27 | 0.91 |
| 울산-18 | 19.55 | 67.41 | 18.81 | 341.28 | 308.87 | 20.36 | 0.94 |
| 울산-19 | 32.59 | 172.56 | 52.46 | 433.44 | 1354.00 | 66.62 | 6.01 |
| 울산-20 | 24.60 | 1294.22 | 163.21 | 810.41 | 1857.04 | 53.58 | 3.86 |
| 울산-21 | 20.09 | 104.69 | 39.66 | 2864.70 | 1123.56 | 120.71 | 8.49 |
| 울산-22 | 17.77 | 71.00 | 24.34 | 282.29 | 343.55 | 22.48 | 1.41 |
| 울산-23 | 31.16 | 107.76 | 42.22 | 280.04 | 749.06 | 31.50 | 0.80 |
| 울산-24 | 28.30 | 471.60 | 117.41 | 4556.11 | 2264.29 | 39.58 | 2.16 |
| 울산-25 | 30.61 | 180.33 | 56.11 | 414.35 | 1831.70 | 22.23 | 2.19 |
| 울산-26 | 30.75 | 523.15 | 236.84 | 592.98 | 2175.11 | 31.20 | 2.17 |

Appendix 7. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|--------|--------|----------|----------|--------|--------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 온산-1 | 26.81 | 212.68 | 94.29 | 2702.78 | 2573.84 | 123.29 | 11.90 |
| 온산-2 | 21.38 | 284.51 | 108.42 | 5864.36 | 8034.01 | 333.47 | 24.60 |
| 온산-3 | 18.84 | 285.52 | 143.40 | 10795.50 | 10676.43 | 419.16 | 45.25 |
| 온산-4 | 28.27 | 151.20 | 45.41 | 4157.82 | 19675.02 | 329.49 | 166.21 |
| 온산-5 | 18.03 | 406.26 | 152.10 | 6551.86 | 48624.37 | 425.66 | 257.24 |
| 온산-6 | 22.29 | 371.61 | 304.79 | 1628.85 | 6765.39 | 229.67 | 61.02 |
| 온산-7 | 20.31 | 298.81 | 156.40 | 3519.70 | 13478.53 | 556.24 | 81.53 |
| 온산-8 | 21.27 | 236.48 | 112.38 | 2526.14 | 8186.29 | 289.98 | 32.16 |
| 온산-9 | 20.96 | 252.38 | 111.41 | 2264.26 | 8453.50 | 165.76 | 17.38 |
| 온산-10 | 23.76 | 381.51 | 200.61 | 2269.79 | 7484.48 | 302.74 | 20.49 |
| 온산-11 | 20.91 | 199.96 | 197.88 | 1056.06 | 3948.04 | 183.64 | 24.77 |
| 온산-12 | 25.24 | 402.07 | 245.74 | 4249.14 | 11954.36 | 757.15 | 89.99 |
| 온산-13 | 23.35 | 580.19 | 218.10 | 4666.13 | 15183.27 | 605.85 | 80.22 |
| 온산-14 | 24.80 | 387.23 | 145.39 | 451.29 | 1698.55 | 54.33 | 6.11 |
| 최소 | 12.8 | 25.2 | 7.4 | 54.2 | 215.4 | 8.0 | 0.5 |
| 최대 | 38.6 | 1294.2 | 304.8 | 10795.5 | 48624.4 | 757.1 | 257.2 |
| 평균 | 24.4 | 284.0 | 103.8 | 1755.1 | 5283.3 | 143.8 | 24.9 |

Appendix 7. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|---------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| 울산-1 | 380.21 | 0.07 | 0.03 | 2.1174 | 0.8722 |
| 울산-2 | 218.14 | 0.26 | 0.04 | 2.1143 | 0.8694 |
| 울산-3 | 638.07 | 0.07 | 0.05 | 2.1275 | 0.8816 |
| 울산-4 | 514.45 | 0.11 | 0.03 | 2.1192 | 0.8743 |
| 울산-5 | 265.97 | -0.11 | 0.03 | 2.1248 | 0.8782 |
| 울산-6 | 663.83 | -0.06 | 0.05 | 2.1155 | 0.8728 |
| 울산-7 | 87.11 | 0.02 | 0.03 | 2.1029 | 0.8575 |
| 울산-8 | 159.08 | 0.21 | 0.02 | 2.1169 | 0.8715 |
| 울산-9 | 333.19 | 0.00 | 0.03 | 2.1190 | 0.8741 |
| 울산-10 | 246.42 | 0.14 | 0.01 | 2.1226 | 0.8767 |
| 울산-11 | 178.00 | -0.08 | 0.02 | 2.1158 | 0.8696 |
| 울산-12 | 589.10 | 0.00 | 0.06 | 2.1215 | 0.8755 |
| 울산-13 | 320.75 | 0.04 | 0.04 | 2.1176 | 0.8722 |
| 울산-14 | 365.39 | 0.04 | 0.02 | 2.1238 | 0.8778 |
| 울산-15 | 135.92 | 0.05 | 0.03 | 2.1103 | 0.8660 |
| 울산-16 | 50.34 | 0.00 | 0.07 | 2.1070 | 0.8598 |
| 울산-17 | 83.42 | 0.06 | 0.07 | 2.1138 | 0.8666 |
| 울산-18 | 108.93 | 0.04 | 0.04 | 2.1113 | 0.8638 |
| 울산-19 | 840.57 | 0.11 | 0.04 | 2.1183 | 0.8721 |
| 울산-20 | 551.20 | -0.05 | 0.04 | 2.1143 | 0.8690 |
| 울산-21 | 1359.34 | 0.08 | 0.03 | 2.1154 | 0.8709 |
| 울산-22 | 226.63 | 0.16 | 0.04 | 2.1287 | 0.8791 |
| 울산-23 | 185.48 | -0.02 | 0.03 | 2.1095 | 0.8678 |
| 울산-24 | 263.09 | 0.08 | 0.02 | 2.1185 | 0.8734 |
| 울산-25 | 200.73 | 0.14 | 0.05 | 2.1163 | 0.8710 |
| 울산-26 | 196.50 | 0.08 | 0.05 | 2.1172 | 0.8720 |

Appendix 7. continue

| Sites | Pb | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|----------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | ‰ | ‰ | | |
| 온산-1 | 1033.71 | -0.04 | 0.02 | 2.1214 | 0.8759 |
| 온산-2 | 1765.29 | -0.02 | 0.04 | 2.1171 | 0.8730 |
| 온산-3 | 3091.95 | 0.03 | 0.06 | 2.1152 | 0.8717 |
| 온산-4 | 12121.83 | -0.05 | 0.06 | 2.1493 | 0.8962 |
| 온산-5 | 8522.40 | 0.02 | 0.04 | 2.1080 | 0.8654 |
| 온산-6 | 3177.60 | 0.16 | 0.02 | 2.1121 | 0.8689 |
| 온산-7 | 5960.73 | 0.11 | 0.03 | 2.1210 | 0.8765 |
| 온산-8 | 2187.17 | 0.15 | 0.05 | 2.1195 | 0.8756 |
| 온산-9 | 1451.98 | 0.17 | 0.02 | 2.1222 | 0.8779 |
| 온산-10 | 1471.86 | 0.20 | 0.03 | 2.1181 | 0.8744 |
| 온산-11 | 1848.69 | 0.21 | 0.05 | 2.1203 | 0.8752 |
| 온산-12 | 11139.86 | 0.11 | 0.04 | 2.1179 | 0.8725 |
| 온산-13 | 8032.07 | 0.15 | 0.03 | 2.1211 | 0.8758 |
| 온산-14 | 464.82 | 0.04 | 0.03 | 2.1213 | 0.8763 |
| 최소 | 50.3 | -0.1 | 0.0 | 2.1029 | 0.8575 |
| 최대 | 12121.8 | 0.3 | 0.1 | 2.1493 | 0.8962 |
| 평균 | 1785.8 | 0.1 | 0.0 | 2.1181 | 0.8728 |

Appendix 8. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream A around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| A1 | 36.63 | 105.92 | 41.92 | 205.79 | 783.20 | 26.93 | 2.29 |
| A2 | 21.18 | 74.70 | 22.31 | 76.52 | 344.93 | 18.36 | 0.67 |
| A3 | 36.94 | 196.20 | 79.67 | 262.51 | 1374.54 | 17.75 | 3.98 |
| A4 | 30.84 | 370.03 | 134.22 | 501.23 | 5047.85 | 17.31 | 4.29 |
| A5 | 16.99 | 282.37 | 55.70 | 324.16 | 2939.49 | 10.68 | 5.46 |
| A6 | 13.37 | 86.82 | 42.01 | 142.36 | 3266.74 | 10.96 | 2.95 |
| A7 | 13.75 | 58.81 | 23.31 | 118.13 | 2018.19 | 8.45 | 1.92 |
| A8 | 32.50 | 109.29 | 45.14 | 203.37 | 2226.11 | 14.06 | 3.17 |
| A9 | 44.34 | 145.01 | 60.43 | 155.77 | 1645.93 | 22.33 | 2.29 |
| A10 | 44.42 | 106.68 | 40.93 | 65.89 | 442.55 | 13.46 | 0.73 |
| A11 | 54.95 | 95.80 | 35.94 | 56.81 | 396.34 | 12.56 | 0.56 |
| 최소 | 13.37 | 58.81 | 22.31 | 56.81 | 344.93 | 8.45 | 0.56 |
| 최대 | 54.95 | 370.03 | 134.22 | 501.23 | 5047.85 | 26.93 | 5.46 |
| 평균 | 31.44 | 148.33 | 52.87 | 192.05 | 1862.35 | 15.71 | 2.57 |

Appendix 8. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|---------|-------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| A1 | 151.96 | 0.128 | 0.05 | 0.06 | 2.1287 | 0.8677 |
| A2 | 70.66 | 0.039 | 0.06 | 0.05 | 2.1501 | 0.8718 |
| A3 | 202.74 | 0.204 | 0.08 | 0.03 | 2.1244 | 0.8685 |
| A4 | 231.70 | 1.310 | 0.25 | 0.03 | 2.1227 | 0.8694 |
| A5 | 1120.48 | 0.183 | -0.16 | 0.08 | 2.1171 | 0.8714 |
| A6 | 167.21 | 0.049 | 0.01 | 0.06 | 2.1363 | 0.8741 |
| A7 | 565.91 | 0.085 | 0.10 | 0.03 | 2.1019 | 0.8642 |
| A8 | 164.28 | 0.135 | 0.13 | 0.05 | 2.1315 | 0.8710 |
| A9 | 170.17 | 0.100 | 0.21 | 0.04 | 2.1229 | 0.8689 |
| A10 | 60.57 | 0.044 | 0.10 | 0.04 | 2.1458 | 0.8680 |
| A11 | 50.43 | 0.046 | 0.09 | 0.03 | 2.1270 | 0.8602 |
| 최소 | 50.43 | 0.039 | -0.16 | 0.03 | 2.1019 | 0.8602 |
| 최대 | 1120.48 | 1.310 | 0.25 | 0.08 | 2.1501 | 0.8741 |
| 평균 | 268.74 | 0.211 | 0.08 | 0.05 | 2.1280 | 0.8687 |

Appendix 9. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream B around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|--------|--------|---------|---------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| B1 | 18.69 | 72.70 | 27.61 | 61.72 | 304.83 | 14.31 | 0.62 |
| B2 | 32.04 | 130.55 | 54.97 | 237.88 | 1032.44 | 13.92 | 1.99 |
| B3 | 39.35 | 135.71 | 57.02 | 260.65 | 1303.69 | 15.84 | 1.99 |
| B4 | 19.75 | 111.48 | 36.15 | 96.95 | 597.95 | 6.87 | 0.62 |
| B5 | 23.16 | 796.64 | 107.07 | 332.42 | 974.85 | 15.08 | 2.22 |
| B6 | 19.24 | 626.08 | 206.90 | 1021.08 | 2522.54 | 12.25 | 4.87 |
| B7 | 13.14 | 198.70 | 76.95 | 353.66 | 458.73 | 10.34 | 0.97 |
| B8 | 52.22 | 579.46 | 135.60 | 572.74 | 890.29 | 23.97 | 2.43 |
| B9 | 55.83 | 398.37 | 98.37 | 491.55 | 794.40 | 17.99 | 2.37 |
| B10 | 41.57 | 146.70 | 51.01 | 127.51 | 266.79 | 11.11 | 0.35 |
| B11 | 49.73 | 134.31 | 44.07 | 107.17 | 274.82 | 10.17 | 0.46 |
| 최소 | 13.14 | 72.70 | 27.61 | 61.72 | 266.79 | 6.87 | 0.35 |
| 최대 | 55.83 | 796.64 | 206.90 | 1021.08 | 2522.54 | 23.97 | 4.87 |
| 평균 | 33.16 | 302.79 | 81.43 | 333.03 | 856.48 | 13.81 | 1.72 |

Appendix 9. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|---------|-------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| B1 | 60.76 | 0.044 | -0.07 | 0.04 | 2.1967 | 0.8766 |
| B2 | 176.03 | 0.360 | 0.09 | 0.05 | 2.1326 | 0.8699 |
| B3 | 172.80 | 0.170 | 0.08 | 0.07 | 2.1302 | 0.8692 |
| B4 | 66.34 | 0.032 | 0.13 | 0.05 | 2.1629 | 0.8758 |
| B5 | 2259.93 | 0.100 | 0.11 | 0.04 | 2.1205 | 0.8664 |
| B6 | 150.14 | 0.106 | 0.20 | 0.02 | 2.1353 | 0.8699 |
| B7 | 59.92 | 0.022 | -0.08 | 0.05 | 2.1810 | 0.8773 |
| B8 | 106.06 | 0.076 | 0.14 | 0.08 | 2.1424 | 0.8685 |
| B9 | 102.09 | 0.069 | 0.22 | 0.03 | 2.1349 | 0.8671 |
| B10 | 44.56 | 0.042 | 0.17 | 0.04 | 2.1428 | 0.8619 |
| B11 | 47.05 | 0.040 | 0.21 | 0.03 | 2.1316 | 0.8602 |
| 최소 | 44.56 | 0.022 | -0.08 | 0.02 | 2.1205 | 0.8602 |
| 최대 | 2259.93 | 0.360 | 0.22 | 0.08 | 2.1967 | 0.8773 |
| 평균 | 295.06 | 0.096 | 0.11 | 0.04 | 2.1464 | 0.8694 |

Appendix 10. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream C around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|--------|--------|---------|---------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| C1 | 28.58 | 95.71 | 41.32 | 118.24 | 452.77 | 10.92 | 1.09 |
| C2 | 21.83 | 57.33 | 21.90 | 42.80 | 190.06 | 5.26 | 0.44 |
| C3 | 18.02 | 82.62 | 41.92 | 114.18 | 519.66 | 6.36 | 1.08 |
| C4 | 19.98 | 136.34 | 80.89 | 3626.50 | 2220.89 | 9.70 | 2.56 |
| C5 | 17.67 | 303.51 | 185.33 | 1560.69 | 1865.31 | 9.72 | 3.00 |
| C6 | 14.92 | 906.35 | 201.30 | 3615.04 | 2997.30 | 9.88 | 2.35 |
| C7 | 19.67 | 135.92 | 61.40 | 598.79 | 1448.86 | 7.06 | 2.30 |
| C8 | 38.95 | 261.69 | 76.64 | 850.77 | 1174.47 | 13.12 | 2.65 |
| C9 | 58.63 | 224.12 | 67.71 | 891.43 | 972.37 | 13.63 | 2.61 |
| C10 | 65.82 | 174.81 | 63.50 | 548.50 | 732.09 | 13.98 | 2.26 |
| C11 | 43.52 | 128.54 | 59.83 | 327.62 | 444.46 | 10.42 | 1.40 |
| 최소 | 14.92 | 57.33 | 21.90 | 42.80 | 190.06 | 5.26 | 0.44 |
| 최대 | 65.82 | 906.35 | 201.30 | 3626.50 | 2997.30 | 13.98 | 3.00 |
| 평균 | 31.60 | 227.90 | 81.98 | 1117.69 | 1183.48 | 10.01 | 1.98 |

Appendix 10. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|--------|-------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| C1 | 94.35 | 0.188 | 0.08 | 0.07 | 2.1626 | 0.8729 |
| C2 | 56.26 | 0.031 | 0.15 | 0.02 | 2.1751 | 0.8731 |
| C3 | 94.34 | 0.132 | 0.12 | 0.05 | 2.1631 | 0.8774 |
| C4 | 286.39 | 0.055 | -0.02 | 0.02 | 2.1325 | 0.8723 |
| C5 | 254.00 | 0.121 | 0.09 | 0.05 | 2.1326 | 0.8717 |
| C6 | 224.63 | 0.094 | 0.01 | 0.03 | 2.1258 | 0.8675 |
| C7 | 115.30 | 0.029 | 0.07 | 0.02 | 2.1395 | 0.8706 |
| C8 | 506.74 | 0.084 | 0.05 | 0.05 | 2.0996 | 0.8627 |
| C9 | 312.97 | 0.082 | 0.16 | 0.03 | 2.0983 | 0.8611 |
| C10 | 302.52 | 0.096 | 0.12 | 0.01 | 2.1000 | 0.8619 |
| C11 | 183.11 | 0.079 | 0.09 | 0.01 | 2.1036 | 0.8622 |
| 최소 | 56.26 | 0.029 | -0.02 | 0.01 | 2.0983 | 0.8611 |
| 최대 | 506.74 | 0.188 | 0.16 | 0.07 | 2.1751 | 0.8774 |
| 평균 | 220.96 | 0.090 | 0.08 | 0.03 | 2.1302 | 0.8685 |

Appendix 11. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream D around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|---------|--------|----------|---------|-------|-------|
| | mg/kg | | | | | | |
| D1 | 32.39 | 153.57 | 50.81 | 2915.07 | 852.97 | 12.66 | 3.47 |
| D2 | 26.41 | 628.10 | 182.79 | 11080.40 | 3832.09 | 17.74 | 26.15 |
| D3 | 30.87 | 1265.06 | 132.40 | 1332.90 | 1372.82 | 17.46 | 7.42 |
| D4 | 31.43 | 1947.12 | 162.25 | 2058.36 | 1935.17 | 16.32 | 9.15 |
| D5 | 28.21 | 835.43 | 139.24 | 1100.96 | 1399.11 | 12.91 | 7.86 |
| D6 | 52.78 | 412.99 | 66.75 | 420.00 | 532.50 | 13.30 | 1.98 |
| D7 | 35.85 | 110.98 | 25.75 | 91.44 | 162.88 | 6.99 | 0.31 |
| 최소 | 26.41 | 110.98 | 25.75 | 91.44 | 162.88 | 6.99 | 0.31 |
| 최대 | 52.78 | 1947.12 | 182.79 | 11080.40 | 3832.09 | 17.74 | 26.15 |
| 평균 | 33.99 | 764.75 | 108.57 | 2714.16 | 1441.08 | 13.91 | 8.05 |

Appendix 11. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|---------|-------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| D1 | 435.20 | 0.105 | -0.04 | 0.03 | 2.1175 | 0.8710 |
| D2 | 1729.21 | 0.523 | -0.03 | 0.03 | 2.1086 | 0.8686 |
| D3 | 1683.93 | 0.226 | 0.15 | 0.06 | 2.1094 | 0.8695 |
| D4 | 1639.49 | 0.863 | 0.19 | 0.04 | 2.1099 | 0.8694 |
| D5 | 509.59 | 1.173 | 0.24 | 0.08 | 2.1176 | 0.8714 |
| D6 | 232.53 | 0.390 | 0.23 | 0.02 | 2.1131 | 0.8673 |
| D7 | 49.91 | 0.081 | 0.17 | 0.03 | 2.1151 | 0.8605 |
| 최소 | 49.91 | 0.081 | -0.04 | 0.02 | 2.1086 | 0.8605 |
| 최대 | 1729.21 | 1.173 | 0.24 | 0.08 | 2.1176 | 0.8714 |
| 평균 | 897.12 | 0.480 | 0.13 | 0.04 | 2.1130 | 0.8682 |

Appendix 12. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream E around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|---------|---------|---------|----------|-------|-------|
| | mg/kg | | | | | | |
| E1 | 30.28 | 103.64 | 33.60 | 63.63 | 181.03 | 9.26 | 0.47 |
| E2 | 28.92 | 113.57 | 37.72 | 45.87 | 167.03 | 7.93 | 0.39 |
| E3 | 23.20 | 79.89 | 36.37 | 49.33 | 154.51 | 9.52 | 0.34 |
| E4 | 23.24 | 140.29 | 259.75 | 487.19 | 3409.64 | 7.47 | 1.47 |
| E5 | 37.44 | 267.86 | 286.23 | 1751.10 | 3452.90 | 13.95 | 6.05 |
| E6 | 22.84 | 253.60 | 703.73 | 746.53 | 6533.72 | 17.77 | 2.21 |
| E7 | 6.69 | 2751.82 | 733.66 | 9551.08 | 24930.15 | 28.69 | 8.02 |
| E8 | 27.35 | 297.76 | 252.19 | 585.13 | 3681.57 | 14.08 | 13.21 |
| E9 | 16.97 | 1132.94 | 1661.84 | 3701.66 | 36784.22 | 23.16 | 9.15 |
| 최소 | 6.69 | 79.89 | 33.60 | 45.87 | 154.51 | 7.47 | 0.34 |
| 최대 | 37.44 | 2751.82 | 1661.84 | 9551.08 | 36784.22 | 28.69 | 13.21 |
| 평균 | 24.10 | 571.26 | 445.01 | 1886.84 | 8810.53 | 14.65 | 4.59 |

Appendix 12. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|---------|-------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| E1 | 55.90 | 0.048 | 0.23 | 0.02 | 2.1721 | 0.8732 |
| E2 | 42.05 | 0.034 | 0.05 | 0.03 | 2.1760 | 0.8735 |
| E3 | 40.23 | 0.035 | 0.03 | 0.04 | 2.1990 | 0.8815 |
| E4 | 311.06 | 0.061 | 0.37 | 0.02 | 2.1218 | 0.8723 |
| E5 | 463.30 | 0.194 | 0.39 | 0.02 | 2.1193 | 0.8718 |
| E6 | 139.60 | 0.102 | 0.64 | 0.06 | 2.1345 | 0.8762 |
| E7 | 1073.63 | 0.431 | 0.45 | 0.03 | 2.1348 | 0.8848 |
| E8 | 290.26 | 0.079 | 0.53 | 0.04 | 2.1235 | 0.8738 |
| E9 | 629.09 | 0.325 | 0.48 | 0.03 | 2.1250 | 0.8780 |
| 최소 | 40.23 | 0.034 | 0.03 | 0.02 | 2.1193 | 0.8718 |
| 최대 | 1073.63 | 0.431 | 0.64 | 0.06 | 2.1990 | 0.8848 |
| 평균 | 338.35 | 0.145 | 0.35 | 0.03 | 2.1451 | 0.8761 |

Appendix 13. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from stream F around Sihwa Lake

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|-------|-------|---------|---------|---------|----------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| F1 | 25.09 | 374.86 | 171.96 | 340.84 | 890.33 | 19.21 | 1.97 |
| F2 | 19.27 | 261.61 | 1789.56 | 1236.90 | 606.18 | 9.91 | 2.76 |
| F3 | 32.86 | 491.37 | 3844.71 | 809.29 | 1834.51 | 20.70 | 4.58 |
| F4 | 31.22 | 610.98 | 2959.34 | 1453.12 | 20192.62 | 21.80 | 3.90 |
| F5 | 6.39 | 1008.96 | 1863.37 | 8275.68 | 82008.54 | 19.57 | 4.68 |
| 최소 | 6.39 | 261.61 | 171.96 | 340.84 | 606.18 | 9.91 | 1.97 |
| 최대 | 32.86 | 1008.96 | 3844.71 | 8275.68 | 82008.54 | 21.80 | 4.68 |
| 평균 | 22.96 | 549.55 | 2125.79 | 2423.17 | 21106.44 | 18.24 | 3.58 |

Appendix 13. continue

| Sites | Pb | Hg | $\delta^{65}\text{Cu}$ | $\pm 2\text{sd}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-------|--------|-------|------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | ‰ | ‰ | | |
| F1 | 138.39 | 1.300 | 0.56 | 0.03 | 2.1271 | 0.8686 |
| F2 | 117.55 | 1.074 | -0.38 | 0.03 | 2.1178 | 0.8617 |
| F3 | 249.70 | 2.748 | 0.34 | 0.04 | 2.1232 | 0.8695 |
| F4 | 275.67 | 1.557 | 0.25 | 0.05 | 2.1364 | 0.8763 |
| F5 | 759.62 | 0.230 | 0.30 | 0.05 | 2.1361 | 0.8828 |
| 최소 | 117.55 | 0.230 | -0.38 | 0.03 | 2.1178 | 0.8617 |
| 최대 | 759.62 | 2.748 | 0.56 | 0.05 | 2.1364 | 0.8828 |
| 평균 | 308.19 | 1.382 | 0.21 | 0.04 | 2.1281 | 0.8718 |

Appendix 14. Metal concentration, Cu and Pb isotopic data in the surface sediments from the coast of Korea

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|----------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 속초항-H1 | 35.13 | 32.82 | 10.36 | 7.55 | 49.09 | 6.18 | 0.09 |
| 속초항-H2 | 24.87 | 35.83 | 10.80 | 6.90 | 57.53 | 6.63 | 0.09 |
| 동해연안-H2 | 50.71 | 51.09 | 19.45 | 37.01 | 462.92 | 15.92 | 1.53 |
| 영일만-H1 | 41.16 | 54.02 | 19.27 | 20.25 | 138.81 | 12.53 | 0.41 |
| 영일만-H2 | 41.17 | 115.99 | 23.53 | 33.87 | 182.58 | 15.14 | 0.52 |
| 울산연안-H1 | 59.15 | 67.04 | 34.01 | 101.32 | 237.13 | 23.87 | 0.80 |
| 부산연안-H1 | 56.98 | 70.59 | 24.96 | 148.13 | 198.46 | 10.37 | 0.31 |
| 부산연안-H2 | 30.08 | 31.57 | 10.87 | 22.23 | 72.26 | 7.10 | 0.17 |
| 부산연안-H3 | 70.77 | 85.21 | 32.37 | 120.12 | 234.32 | 10.91 | 0.23 |
| 부산연안-H4 | 58.89 | 79.27 | 26.73 | 133.34 | 362.65 | 12.73 | 0.85 |
| 부산연안-H5 | 63.54 | 87.95 | 29.11 | 279.47 | 300.76 | 12.37 | 0.55 |
| 부산연안-H6 | 51.43 | 71.31 | 22.34 | 363.47 | 353.78 | 11.59 | 0.55 |
| 부산연안-H7 | 64.46 | 93.33 | 30.00 | 221.64 | 394.03 | 12.32 | 0.58 |
| 부산연안-H8 | 69.65 | 75.62 | 30.14 | 215.04 | 216.68 | 11.60 | 0.21 |
| 부산신항-H1 | 70.96 | 61.73 | 27.77 | 15.56 | 89.62 | 9.34 | 0.13 |
| 거제도동안-H1 | 81.83 | 72.67 | 32.78 | 19.94 | 99.82 | 6.20 | 0.16 |
| 목포연안-H1 | 57.63 | 65.28 | 32.05 | 94.62 | 531.89 | 11.59 | 0.34 |
| 목포연안-H2 | 69.55 | 79.62 | 33.07 | 25.42 | 108.23 | 8.14 | 0.12 |
| 인천연안-H1 | 60.72 | 85.97 | 35.36 | 57.62 | 145.07 | 11.29 | 0.45 |
| 제주연안-H1 | 8.74 | 42.34 | 22.14 | 6.21 | 61.69 | 8.62 | 0.08 |
| 제주연안-H2 | 34.79 | 74.96 | 40.49 | 71.69 | 185.75 | 10.40 | 0.39 |
| 성산연안-H1 | 8.00 | 163.86 | 131.63 | 27.23 | 93.43 | 11.18 | 0.22 |
| 서귀포연안-H1 | 14.38 | 40.29 | 14.18 | 12.40 | 67.41 | 8.99 | 0.12 |
| 서귀포연안-H2 | 28.43 | 47.92 | 23.17 | 39.62 | 136.04 | 8.96 | 0.26 |
| 한림연안-H2 | 18.87 | 139.40 | 72.79 | 86.37 | 122.72 | 7.93 | 0.16 |
| 최소 | 8.00 | 31.57 | 10.36 | 6.21 | 49.09 | 6.18 | 0.08 |
| 최대 | 81.83 | 163.86 | 131.63 | 363.47 | 531.89 | 23.87 | 1.53 |
| 평균 | 46.88 | 73.03 | 31.57 | 86.68 | 196.11 | 10.88 | 0.37 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb |
|----------|--------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 속초항-H1 | 25.56 | 0.016 | 2.1620 | 0.8126 |
| 속초항-H2 | 21.35 | 0.013 | 2.1008 | 0.8309 |
| 동해연안-H2 | 43.88 | 0.070 | 2.0370 | 0.8366 |
| 영일만-H1 | 41.34 | 0.066 | 2.0916 | 0.8505 |
| 영일만-H2 | 45.59 | 0.138 | 2.0907 | 0.8502 |
| 울산연안-H1 | 43.86 | 0.220 | 2.0998 | 0.8550 |
| 부산연안-H1 | 46.34 | 0.511 | 2.0995 | 0.8540 |
| 부산연안-H2 | 34.12 | 0.042 | 2.0978 | 0.8535 |
| 부산연안-H3 | 44.62 | 0.103 | 2.0970 | 0.8517 |
| 부산연안-H4 | 63.91 | 0.211 | 2.1001 | 0.8574 |
| 부산연안-H5 | 73.50 | 0.365 | 2.0994 | 0.8565 |
| 부산연안-H6 | 152.14 | 0.328 | 2.0990 | 0.8554 |
| 부산연안-H7 | 68.77 | 0.173 | 2.0964 | 0.8560 |
| 부산연안-H8 | 46.29 | 0.072 | 2.0991 | 0.8522 |
| 부산신항-H1 | 25.75 | 0.019 | 2.0930 | 0.8415 |
| 거제도동안-H1 | 22.96 | 0.020 | 2.0943 | 0.8427 |
| 목포연안-H1 | 45.70 | 0.063 | 2.0992 | 0.8512 |
| 목포연안-H2 | 29.05 | 0.023 | 2.1010 | 0.8452 |
| 인천연안-H1 | 33.17 | 0.069 | 2.1202 | 0.8526 |
| 제주연안-H1 | 6.35 | 0.010 | 2.0967 | 0.8482 |
| 제주연안-H2 | 33.42 | 0.147 | 2.1000 | 0.8560 |
| 성산연안-H1 | 14.66 | 0.019 | 2.1066 | 0.8624 |
| 서귀포연안-H1 | 11.44 | 0.022 | 2.1085 | 0.8548 |
| 서귀포연안-H2 | 19.80 | 0.046 | 2.1077 | 0.8533 |
| 한림연안-H2 | 20.18 | 0.044 | 2.1011 | 0.8568 |
| 최소 | 6.35 | 0.010 | 2.0370 | 0.8126 |
| 최대 | 152.14 | 0.511 | 2.1620 | 0.8624 |
| 평균 | 40.55 | 0.112 | 2.0999 | 0.8495 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 거진연안-2 | 69.45 | 66.99 | 28.40 | 23.55 | 132.45 | 11.73 | 0.23 |
| 속초연안-1 | 48.75 | 55.70 | 22.95 | 22.14 | 119.08 | 10.72 | 0.23 |
| 양양연안-1 | 49.55 | 74.28 | 28.17 | 13.70 | 78.50 | 9.70 | 0.14 |
| 주문진연안-1 | 57.26 | 85.00 | 30.37 | 12.66 | 84.43 | 8.73 | 0.13 |
| 강릉연안-1 | 62.66 | 66.22 | 23.86 | 11.44 | 84.17 | 9.76 | 0.17 |
| 동해연안-2 | 66.09 | 60.22 | 22.70 | 17.51 | 96.57 | 15.15 | 0.26 |
| 삼척연안-2 | 65.74 | 62.79 | 24.09 | 19.35 | 97.38 | 15.09 | 0.23 |
| 죽변연안-2 | 44.14 | 48.11 | 17.73 | 15.91 | 109.55 | 13.11 | 0.28 |
| 후포연안-2 | 63.88 | 66.67 | 30.29 | 22.93 | 109.52 | 13.38 | 0.18 |
| 축산연안-2 | 61.98 | 66.57 | 30.36 | 23.17 | 110.79 | 12.35 | 0.18 |
| 강구연안-2 | 34.40 | 30.12 | 12.61 | 11.42 | 100.64 | 11.20 | 0.22 |
| 월포연안-1 | 23.75 | 28.72 | 9.15 | 5.98 | 50.80 | 9.62 | 0.11 |
| 영일만-2 | 22.19 | 77.88 | 11.41 | 7.96 | 87.27 | 9.96 | 0.26 |
| 영일만-6 | 26.59 | 44.31 | 10.45 | 9.26 | 98.66 | 11.86 | 0.24 |
| 영일만-11 | 43.74 | 57.85 | 21.72 | 64.51 | 211.56 | 14.08 | 0.63 |
| 구룡포연안-2 | 59.17 | 69.40 | 29.86 | 23.15 | 121.53 | 10.39 | 0.28 |
| 감포연안-2 | 56.67 | 66.03 | 29.69 | 22.73 | 110.29 | 7.51 | 0.21 |
| 거제도남안-2 | 63.28 | 68.95 | 29.29 | 32.24 | 104.69 | 5.57 | 0.11 |
| 통연연안-2 | 70.21 | 71.35 | 28.85 | 38.64 | 116.23 | 7.54 | 0.13 |
| 통영외안-2 | 72.62 | 73.80 | 31.63 | 19.31 | 98.14 | 6.06 | 0.11 |
| 고성자란만-2 | 88.93 | 73.13 | 31.83 | 20.41 | 108.43 | 6.29 | 0.18 |
| 사천연안-2 | 80.47 | 67.03 | 29.72 | 21.85 | 102.64 | 6.88 | 0.12 |
| 진주만-2 | 85.88 | 64.35 | 29.23 | 20.80 | 100.95 | 7.88 | 0.15 |
| 남해도남안-4 | 13.36 | 12.79 | 3.87 | 3.29 | 32.28 | 2.99 | 0.07 |
| 여수연안-2 | 71.82 | 62.38 | 25.20 | 18.18 | 88.99 | 6.98 | 0.11 |
| 여자만-1 | 55.41 | 63.60 | 25.50 | 13.06 | 78.91 | 5.44 | 0.09 |
| 고흥연안-5 | 44.60 | 52.85 | 20.63 | 8.59 | 57.54 | 4.91 | 0.09 |
| 진도연안-1 | 43.26 | 48.67 | 20.05 | 10.70 | 58.62 | 6.30 | 0.08 |
| 해남만-1 | 40.97 | 46.31 | 17.27 | 12.05 | 59.79 | 6.29 | 0.08 |
| 목포연안-1 | 50.98 | 59.01 | 22.17 | 15.42 | 78.87 | 8.04 | 0.10 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 목포연안-3 | 62.67 | 75.69 | 30.65 | 17.40 | 88.32 | 9.73 | 0.09 |
| 신안연안-1 | 52.73 | 61.97 | 24.55 | 12.81 | 73.07 | 5.58 | 0.08 |
| 무안연안-1 | 61.74 | 71.83 | 28.02 | 15.13 | 82.55 | 10.08 | 0.08 |
| 고창연안-3 | 18.87 | 31.42 | 9.43 | 3.32 | 28.61 | 4.11 | 0.04 |
| 전주포연안-2 | 43.33 | 56.29 | 20.98 | 10.81 | 58.43 | 6.53 | 0.08 |
| 군산연안-2 | 30.17 | 40.43 | 15.36 | 9.51 | 51.71 | 8.25 | 0.11 |
| 군산연안-4 | 55.35 | 65.67 | 26.94 | 17.50 | 78.81 | 9.14 | 0.12 |
| 보령연안-4 | 20.24 | 34.92 | 11.10 | 5.12 | 33.43 | 5.78 | 0.07 |
| 천수만-1 | 66.47 | 77.25 | 32.98 | 23.04 | 95.74 | 9.05 | 0.21 |
| 천수만-2 | 53.19 | 65.65 | 26.86 | 17.28 | 78.68 | 8.02 | 0.13 |
| 천수만-3 | 21.02 | 40.15 | 12.37 | 7.14 | 34.64 | 5.16 | 0.07 |
| 천수만-4 | 35.24 | 52.47 | 19.96 | 12.68 | 58.86 | 6.75 | 0.11 |
| 천수만-5 | 12.01 | 19.12 | 8.54 | 4.61 | 19.04 | 6.29 | 0.04 |
| 천수만-6 | 44.77 | 56.84 | 22.34 | 13.67 | 66.63 | 6.66 | 0.12 |
| 천수만-7 | 31.30 | 50.55 | 18.01 | 10.18 | 50.73 | 6.39 | 0.09 |
| 태안연안-3 | 20.61 | 35.23 | 11.19 | 4.47 | 34.02 | 4.88 | 0.06 |
| 가로림연안-2 | 30.58 | 43.48 | 15.71 | 8.02 | 44.12 | 5.80 | 0.06 |
| 대산연안-1 | 12.89 | 27.82 | 8.60 | 3.49 | 23.55 | 5.21 | 0.04 |
| 아산연안-4 | 46.99 | 59.51 | 24.15 | 15.82 | 73.62 | 8.21 | 0.10 |
| 최소 | 12.01 | 12.79 | 3.87 | 3.29 | 19.04 | 2.99 | 0.04 |
| 최대 | 88.93 | 85.00 | 32.98 | 64.51 | 211.56 | 15.15 | 0.63 |
| 평균 | 48.12 | 56.27 | 21.77 | 15.79 | 80.89 | 8.31 | 0.14 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 거진연안-2 | 31.49 | 0.071 | 2.1182 | 0.8532 |
| 속초연안-1 | 30.53 | 0.053 | 2.1080 | 0.8518 |
| 양양연안-1 | 34.17 | 0.077 | 2.1726 | 0.8794 |
| 주문진연안-1 | 31.00 | 0.046 | 2.1565 | 0.8776 |
| 강릉연안-1 | 33.35 | 0.057 | 2.1531 | 0.8782 |
| 동해연안-2 | 36.40 | 0.065 | 2.0592 | 0.8435 |
| 삼척연안-2 | 34.20 | 0.060 | 2.0230 | 0.8277 |
| 죽변연안-2 | 36.82 | 0.033 | 1.9908 | 0.8026 |
| 후포연안-2 | 31.92 | 0.054 | 2.0800 | 0.8421 |
| 축산연안-2 | 32.59 | 0.055 | 2.0841 | 0.8449 |
| 강구연안-2 | 30.31 | 0.025 | 2.0921 | 0.8500 |
| 월포연안-1 | 20.24 | 0.016 | 2.0871 | 0.8456 |
| 영일만-2 | 24.01 | 0.036 | 2.0885 | 0.8476 |
| 영일만-6 | 28.34 | 0.047 | 2.0915 | 0.8497 |
| 영일만-11 | 40.97 | 0.487 | 2.0908 | 0.8511 |
| 구룡포연안-2 | 36.28 | 0.079 | 2.0996 | 0.8529 |
| 감포연안-2 | 33.62 | 0.064 | 2.1003 | 0.8522 |
| 거제도남안-2 | 26.86 | 0.037 | 2.0980 | 0.8474 |
| 통연연안-2 | 30.11 | 0.049 | 2.0986 | 0.8488 |
| 통영외안-2 | 26.47 | 0.028 | 2.0981 | 0.8461 |
| 고성자란만-2 | 30.38 | 0.030 | 2.0986 | 0.8474 |
| 사천연안-2 | 29.69 | 0.033 | 2.0999 | 0.8482 |
| 진주만-2 | 29.85 | 0.037 | 2.1001 | 0.8479 |
| 남해도남안-4 | 15.82 | 0.007 | 2.1092 | 0.8460 |
| 여수연안-2 | 25.27 | 0.022 | 2.1003 | 0.8427 |
| 여자만-1 | 25.25 | 0.019 | 2.1023 | 0.8455 |
| 고흥연안-5 | 19.44 | 0.010 | 2.1008 | 0.8441 |
| 진도연안-1 | 24.03 | 0.012 | 2.1069 | 0.8444 |
| 해남만-1 | 27.44 | 0.011 | 2.1038 | 0.8497 |
| 목포연안-1 | 22.88 | 0.017 | 2.0992 | 0.8429 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 목포연안-3 | 25.60 | 0.019 | 2.1001 | 0.8442 |
| 신안연안-1 | 25.50 | 0.019 | 2.1033 | 0.8441 |
| 무안연안-1 | 25.28 | 0.016 | 2.1011 | 0.8432 |
| 고창연안-3 | 18.53 | 0.006 | 2.1292 | 0.8588 |
| 전주포연안-2 | 22.78 | 0.014 | 2.1153 | 0.8475 |
| 군산연안-2 | 27.10 | 0.017 | 2.1113 | 0.8438 |
| 군산연안-4 | 29.76 | 0.032 | 2.1167 | 0.8494 |
| 보령연안-4 | 22.19 | 0.011 | 2.1627 | 0.8273 |
| 천수만-1 | 31.53 | 0.042 | 2.1153 | 0.8505 |
| 천수만-2 | 28.41 | 0.032 | 2.1175 | 0.8507 |
| 천수만-3 | 26.15 | 0.013 | 2.1498 | 0.8629 |
| 천수만-4 | 25.08 | 0.023 | 2.1246 | 0.8497 |
| 천수만-5 | 21.86 | 0.007 | 2.1541 | 0.8663 |
| 천수만-6 | 25.15 | 0.024 | 2.1230 | 0.8505 |
| 천수만-7 | 23.50 | 0.017 | 2.1262 | 0.8508 |
| 태안연안-3 | 19.17 | 0.008 | 2.1388 | 0.8467 |
| 가로림연안-2 | 21.26 | 0.014 | 2.1455 | 0.8456 |
| 대산연안-1 | 22.46 | 0.005 | 2.1756 | 0.8307 |
| 아산연안-4 | 24.95 | 0.027 | 2.1258 | 0.8511 |
| 최소 | 15.82 | 0.005 | 1.9908 | 0.8026 |
| 최대 | 40.97 | 0.487 | 2.1756 | 0.8794 |
| 평균 | 27.47 | 0.040 | 2.1091 | 0.8483 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------|------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 가막만-1 | 74.97 | 64.69 | 27.05 | 67.98 | 135.56 | 7.98 | 0.22 |
| 가막만-2 | 61.48 | 68.18 | 28.02 | 13.73 | 84.02 | 6.29 | 0.10 |
| 가막만-3 | 53.97 | 63.09 | 25.29 | 13.67 | 77.06 | 5.13 | 0.09 |
| 가막만-4 | 74.88 | 66.82 | 30.03 | 41.70 | 130.98 | 8.03 | 0.53 |
| 가막만-5 | 60.45 | 67.17 | 27.15 | 16.28 | 88.43 | 5.59 | 0.15 |
| 득량만-1 | 54.64 | 63.97 | 25.95 | 12.13 | 76.21 | 5.88 | 0.09 |
| 득량만-2 | 54.82 | 67.46 | 26.47 | 12.31 | 69.51 | 5.29 | 0.09 |
| 득량만-4 | 51.97 | 62.62 | 24.98 | 11.66 | 72.85 | 5.56 | 0.09 |
| 득량만-5 | 52.74 | 61.92 | 25.33 | 12.39 | 73.43 | 5.41 | 0.09 |
| 완도연안-2 | 53.04 | 65.15 | 26.36 | 16.00 | 94.27 | 7.05 | 0.20 |
| 도암만-1 | 54.32 | 62.57 | 25.84 | 12.89 | 77.59 | 5.72 | 0.09 |
| 도암만-3 | 55.17 | 65.07 | 26.15 | 12.53 | 79.56 | 7.41 | 0.09 |
| 도암만-4 | 52.04 | 60.46 | 24.11 | 11.66 | 74.60 | 7.10 | 0.09 |
| 도암만-5 | 45.29 | 47.13 | 18.85 | 9.59 | 63.82 | 6.61 | 0.09 |
| 도암만-6 | 40.06 | 39.39 | 15.23 | 7.72 | 54.14 | 6.15 | 0.08 |
| 함평연안-1 | 44.61 | 60.99 | 21.79 | 10.79 | 62.45 | 7.13 | 0.08 |
| 함평연안-3 | 30.10 | 35.82 | 12.89 | 6.89 | 41.34 | 4.56 | 0.06 |
| 함평연안-4 | 42.31 | 59.91 | 20.77 | 10.21 | 59.64 | 6.96 | 0.07 |
| 최소 | 30.10 | 35.82 | 12.89 | 6.89 | 41.34 | 4.56 | 0.06 |
| 최대 | 74.97 | 68.18 | 30.03 | 67.98 | 135.56 | 8.03 | 0.53 |
| 평균 | 53.16 | 60.13 | 24.01 | 16.67 | 78.64 | 6.32 | 0.13 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb |
|--------|-------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 가막만-1 | 30.89 | 0.047 | 2.1015 | 0.8488 |
| 가막만-2 | 25.28 | 0.021 | 2.1038 | 0.8460 |
| 가막만-3 | 24.12 | 0.017 | 2.1025 | 0.8460 |
| 가막만-4 | 31.75 | 0.044 | 2.1073 | 0.8509 |
| 가막만-5 | 25.61 | 0.021 | 2.1020 | 0.8459 |
| 득량만-1 | 23.78 | 0.019 | 2.1033 | 0.8462 |
| 득량만-2 | 23.92 | 0.016 | 2.1044 | 0.8454 |
| 득량만-4 | 24.06 | 0.016 | 2.1012 | 0.8454 |
| 득량만-5 | 24.08 | 0.017 | 2.1014 | 0.8452 |
| 완도연안-2 | 26.14 | 0.021 | 2.1024 | 0.8464 |
| 도암만-1 | 25.13 | 0.017 | 2.1014 | 0.8457 |
| 도암만-3 | 25.60 | 0.018 | 2.1010 | 0.8455 |
| 도암만-4 | 25.57 | 0.017 | 2.1015 | 0.8456 |
| 도암만-5 | 23.43 | 0.016 | 2.0910 | 0.8396 |
| 도암만-6 | 21.68 | 0.020 | 2.0971 | 0.8378 |
| 함평연안-1 | 21.45 | 0.016 | 2.1036 | 0.8437 |
| 함평연안-3 | 22.93 | 0.011 | 2.1103 | 0.8469 |
| 함평연안-4 | 21.22 | 0.015 | 2.1050 | 0.8438 |
| 최소 | 21.22 | 0.011 | 2.0910 | 0.8378 |
| 최대 | 31.75 | 0.047 | 2.1103 | 0.8509 |
| 평균 | 24.81 | 0.020 | 2.1022 | 0.8453 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|---------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 울산연안-1 | 58.86 | 72.73 | 32.17 | 26.95 | 112.76 | 7.96 | 0.20 |
| 울산연안-2 | 56.97 | 71.38 | 30.49 | 24.11 | 110.49 | 8.36 | 0.21 |
| 울산연안-3 | 57.51 | 66.45 | 30.09 | 56.09 | 162.84 | 14.80 | 0.30 |
| 울산연안-4 | 52.98 | 58.78 | 27.43 | 79.74 | 200.95 | 21.11 | 0.57 |
| 울산연안-5 | 56.41 | 63.01 | 28.38 | 75.03 | 176.64 | 18.53 | 0.33 |
| 울산연안-6 | 60.26 | 65.03 | 32.19 | 89.56 | 185.83 | 22.41 | 0.31 |
| 울산연안-7 | 70.39 | 69.50 | 32.10 | 32.20 | 118.67 | 10.77 | 0.29 |
| 울산연안-8 | 76.19 | 79.01 | 33.59 | 82.37 | 207.82 | 16.07 | 0.47 |
| 울산연안-9 | 50.92 | 62.44 | 27.15 | 29.72 | 106.59 | 9.23 | 0.26 |
| 울산연안-10 | 46.77 | 54.99 | 24.22 | 33.76 | 106.81 | 9.47 | 0.28 |
| 울산연안-11 | 55.96 | 72.77 | 32.25 | 75.46 | 243.42 | 12.86 | 0.54 |
| 울산연안-12 | 59.74 | 73.92 | 32.92 | 38.96 | 138.94 | 9.66 | 0.40 |
| 온산연안-1 | 27.51 | 29.21 | 12.91 | 33.77 | 110.86 | 7.17 | 0.28 |
| 온산연안-2 | 62.35 | 76.81 | 34.10 | 25.07 | 117.02 | 8.26 | 0.21 |
| 온산연안-3 | 62.46 | 78.53 | 34.92 | 23.73 | 115.88 | 8.37 | 0.19 |
| 온산연안-4 | 28.54 | 29.26 | 12.61 | 33.28 | 104.70 | 6.50 | 0.29 |
| 온산연안-5 | 42.13 | 47.81 | 21.06 | 186.77 | 440.40 | 9.80 | 1.42 |
| 온산연안-6 | 53.00 | 63.58 | 28.36 | 68.37 | 213.13 | 9.36 | 0.52 |
| 온산연안-7 | 57.40 | 67.77 | 30.01 | 50.99 | 157.97 | 9.99 | 0.36 |
| 온산연안-8 | 60.69 | 75.86 | 33.77 | 132.44 | 197.27 | 12.53 | 0.54 |
| 온산연안-9 | 61.73 | 77.61 | 34.88 | 154.88 | 221.39 | 14.31 | 0.82 |
| 최소 | 27.51 | 29.21 | 12.61 | 23.73 | 104.70 | 6.50 | 0.19 |
| 최대 | 76.19 | 79.01 | 34.92 | 186.77 | 440.40 | 22.41 | 1.42 |
| 평균 | 55.18 | 64.59 | 28.84 | 64.44 | 169.07 | 11.79 | 0.42 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------|--------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 울산연안-1 | 31.81 | 0.060 | 2.1003 | 0.8511 |
| 울산연안-2 | 32.08 | 0.065 | 2.0997 | 0.8512 |
| 울산연안-3 | 39.70 | 0.108 | 2.1011 | 0.8554 |
| 울산연안-4 | 40.27 | 0.172 | 2.0985 | 0.8539 |
| 울산연안-5 | 41.87 | 0.103 | 2.0999 | 0.8544 |
| 울산연안-6 | 43.43 | 0.136 | 2.0985 | 0.8536 |
| 울산연안-7 | 27.49 | 0.052 | 2.0953 | 0.8476 |
| 울산연안-8 | 43.43 | 0.452 | 2.1011 | 0.8554 |
| 울산연안-9 | 30.99 | 0.073 | 2.1009 | 0.8529 |
| 울산연안-10 | 31.94 | 0.057 | 2.1026 | 0.8550 |
| 울산연안-11 | 83.79 | 1.087 | 2.1228 | 0.8769 |
| 울산연안-12 | 40.96 | 0.099 | 2.1031 | 0.8569 |
| 온산연안-1 | 52.93 | 0.270 | 2.1202 | 0.8763 |
| 온산연안-2 | 30.93 | 0.053 | 2.0995 | 0.8505 |
| 온산연안-3 | 30.28 | 0.055 | 2.0996 | 0.8502 |
| 온산연안-4 | 42.11 | 0.182 | 2.1191 | 0.8744 |
| 온산연안-5 | 217.66 | 0.700 | 2.1402 | 0.8926 |
| 온산연안-6 | 81.02 | 0.421 | 2.1246 | 0.8788 |
| 온산연안-7 | 43.43 | 0.130 | 2.1083 | 0.8613 |
| 온산연안-8 | 79.61 | 0.211 | 2.1132 | 0.8689 |
| 온산연안-9 | 102.39 | 0.260 | 2.1119 | 0.8688 |
| 최소 | 27.49 | 0.052 | 2.0953 | 0.8476 |
| 최대 | 217.66 | 1.087 | 2.1402 | 0.8926 |
| 평균 | 55.63 | 0.226 | 2.1076 | 0.8612 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 부산연안-1 | 22.45 | 26.22 | 9.30 | 9.19 | 54.63 | 5.98 | 0.12 |
| 부산연안-2 | 42.41 | 52.37 | 19.41 | 27.89 | 149.13 | 9.26 | 0.35 |
| 부산연안-3 | 21.33 | 20.03 | 5.93 | 9.26 | 82.26 | 8.43 | 0.18 |
| 부산연안-4 | 56.59 | 67.56 | 28.55 | 30.63 | 125.20 | 8.06 | 0.18 |
| 부산연안-5 | 56.07 | 64.53 | 26.80 | 20.74 | 109.13 | 9.49 | 0.17 |
| 부산연안-6 | 54.71 | 63.93 | 25.58 | 22.05 | 114.76 | 9.77 | 0.20 |
| 부산연안-7 | 56.08 | 70.52 | 25.75 | 23.12 | 123.37 | 9.52 | 0.31 |
| 부산연안-8 | 45.90 | 52.57 | 20.29 | 34.09 | 127.46 | 8.52 | 0.19 |
| 부산연안-9 | 50.94 | 58.37 | 22.57 | 22.43 | 102.91 | 9.25 | 0.16 |
| 부산연안-10 | 63.25 | 70.96 | 28.62 | 59.04 | 164.28 | 11.31 | 0.22 |
| 부산연안-11 | 54.25 | 59.40 | 23.48 | 29.47 | 118.30 | 10.60 | 0.17 |
| 부산연안-12 | 65.41 | 76.82 | 33.47 | 32.67 | 143.77 | 8.49 | 0.24 |
| 부산연안-13 | 18.09 | 31.01 | 7.68 | 15.17 | 79.97 | 8.92 | 0.22 |
| 부산신항-1 | 70.30 | 62.31 | 27.85 | 18.53 | 100.00 | 10.04 | 0.15 |
| 부산신항-2 | 70.33 | 61.83 | 26.75 | 20.97 | 135.64 | 9.87 | 0.28 |
| 낙동강하구-1 | 47.40 | 49.50 | 19.61 | 15.38 | 94.13 | 7.71 | 0.17 |
| 낙동강하구-2 | 69.20 | 68.53 | 30.14 | 18.33 | 99.01 | 8.66 | 0.16 |
| 낙동강하구-3 | 52.26 | 55.61 | 22.17 | 17.12 | 97.77 | 8.39 | 0.17 |
| 낙동강하구-4 | 49.12 | 48.43 | 19.83 | 14.19 | 92.01 | 7.34 | 0.15 |
| 최소 | 18.09 | 20.03 | 5.93 | 9.19 | 54.63 | 5.98 | 0.12 |
| 최대 | 70.33 | 76.82 | 33.47 | 59.04 | 164.28 | 11.31 | 0.35 |
| 평균 | 50.85 | 55.82 | 22.30 | 23.17 | 111.25 | 8.93 | 0.20 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 부산연안-1 | 18.86 | 0.055 | 2.0953 | 0.8469 |
| 부산연안-2 | 35.80 | 0.085 | 2.0960 | 0.8502 |
| 부산연안-3 | 24.28 | 0.023 | 2.0931 | 0.8481 |
| 부산연안-4 | 27.81 | 0.052 | 2.0955 | 0.8473 |
| 부산연안-5 | 28.27 | 0.042 | 2.0961 | 0.8457 |
| 부산연안-6 | 29.50 | 0.039 | 2.0953 | 0.8441 |
| 부산연안-7 | 33.68 | 0.083 | 2.0932 | 0.8480 |
| 부산연안-8 | 28.39 | 0.055 | 2.0982 | 0.8490 |
| 부산연안-9 | 31.34 | 0.050 | 2.1004 | 0.8493 |
| 부산연안-10 | 37.35 | 0.067 | 2.0973 | 0.8493 |
| 부산연안-11 | 30.30 | 0.043 | 2.0978 | 0.8471 |
| 부산연안-12 | 37.21 | 0.054 | 2.0985 | 0.8507 |
| 부산연안-13 | 24.17 | 0.018 | 2.0930 | 0.8493 |
| 부산신항-1 | 26.97 | 0.022 | 2.0951 | 0.8434 |
| 부산신항-2 | 37.54 | 0.028 | 2.0968 | 0.8461 |
| 낙동강하구-1 | 26.30 | 0.031 | 2.1017 | 0.8467 |
| 낙동강하구-2 | 27.57 | 0.039 | 2.0980 | 0.8460 |
| 낙동강하구-3 | 27.69 | 0.043 | 2.0983 | 0.8455 |
| 낙동강하구-4 | 25.88 | 0.035 | 2.0989 | 0.8467 |
| 최소 | 18.86 | 0.018 | 2.0930 | 0.8434 |
| 최대 | 37.54 | 0.085 | 2.1017 | 0.8507 |
| 평균 | 29.42 | 0.045 | 2.0968 | 0.8473 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 행암만-1 | 85.32 | 65.26 | 28.83 | 27.80 | 123.10 | 8.37 | 0.46 |
| 행암만-2 | 78.73 | 57.98 | 26.57 | 65.50 | 216.33 | 9.48 | 1.18 |
| 행암만-3 | 57.24 | 43.54 | 19.52 | 76.84 | 306.72 | 9.05 | 1.19 |
| 행암만-4 | 76.93 | 41.22 | 19.81 | 40.97 | 172.73 | 8.59 | 0.66 |
| 마산만-1 | 67.83 | 66.82 | 25.18 | 69.82 | 293.66 | 10.85 | 1.07 |
| 마산만-2 | 97.60 | 69.63 | 32.18 | 40.95 | 188.02 | 10.80 | 0.80 |
| 마산만-3 | 88.66 | 60.01 | 27.70 | 49.20 | 196.67 | 10.85 | 0.75 |
| 마산만-4 | 82.11 | 61.41 | 26.71 | 47.16 | 183.81 | 9.42 | 0.82 |
| 마산만-5 | 82.75 | 66.45 | 30.76 | 48.90 | 188.92 | 8.32 | 0.93 |
| 마산만-6 | 75.38 | 66.30 | 30.21 | 25.49 | 122.86 | 7.78 | 0.25 |
| 마산만-7 | 78.10 | 63.81 | 28.68 | 21.98 | 110.93 | 7.89 | 0.17 |
| 마산만-8 | 76.84 | 64.47 | 29.90 | 32.71 | 142.78 | 7.47 | 0.47 |
| 마산만-9 | 95.59 | 80.46 | 36.07 | 16.62 | 104.86 | 7.59 | 0.22 |
| 마산만-10 | 72.61 | 55.32 | 24.10 | 81.22 | 285.74 | 11.00 | 1.16 |
| 마산만-11 | 66.51 | 65.13 | 24.96 | 88.68 | 338.13 | 11.42 | 1.40 |
| 마산만-12 | 68.08 | 62.40 | 23.88 | 98.21 | 328.69 | 13.87 | 1.39 |
| 마산만-13 | 46.67 | 53.81 | 21.83 | 56.79 | 256.16 | 10.37 | 0.84 |
| 마산만-14 | 51.37 | 59.38 | 23.57 | 75.55 | 310.89 | 11.40 | 1.07 |
| 마산만-15 | 58.61 | 66.03 | 23.73 | 68.36 | 295.08 | 10.42 | 1.16 |
| 진해만-1 | 68.21 | 60.07 | 26.94 | 19.34 | 105.05 | 8.34 | 0.14 |
| 진해만-2 | 80.67 | 67.64 | 30.89 | 37.45 | 156.73 | 7.87 | 0.52 |
| 진해만-3 | 98.57 | 53.69 | 28.46 | 56.43 | 123.86 | 12.52 | 0.44 |
| 진해만-5 | 94.39 | 44.35 | 19.85 | 30.08 | 106.23 | 11.41 | 0.31 |
| 진해만-6 | 102.37 | 51.73 | 24.32 | 99.62 | 179.87 | 11.37 | 0.53 |
| 진해만-8 | 92.79 | 65.82 | 32.65 | 26.08 | 128.63 | 8.16 | 0.36 |
| 최소 | 46.67 | 41.22 | 19.52 | 16.62 | 104.86 | 7.47 | 0.14 |
| 최대 | 102.37 | 80.46 | 36.07 | 99.62 | 338.13 | 13.87 | 1.40 |
| 평균 | 77.76 | 60.51 | 26.69 | 52.07 | 198.66 | 9.79 | 0.73 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|--------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 행암만-1 | 33.80 | 0.062 | 2.0964 | 0.8469 |
| 행암만-2 | 44.66 | 0.109 | 2.0938 | 0.8506 |
| 행암만-3 | 59.49 | 0.119 | 2.0968 | 0.8537 |
| 행암만-4 | 60.64 | 0.084 | 2.0928 | 0.8505 |
| 마산만-1 | 64.23 | 0.103 | 2.0971 | 0.8530 |
| 마산만-2 | 44.64 | 0.190 | 2.0980 | 0.8519 |
| 마산만-3 | 54.92 | 0.122 | 2.1035 | 0.8594 |
| 마산만-4 | 43.63 | 0.065 | 2.0946 | 0.8505 |
| 마산만-5 | 38.85 | 0.105 | 2.0989 | 0.8514 |
| 마산만-6 | 31.20 | 0.048 | 2.0978 | 0.8469 |
| 마산만-7 | 29.80 | 0.041 | 2.0977 | 0.8459 |
| 마산만-8 | 31.31 | 0.073 | 2.0979 | 0.8483 |
| 마산만-9 | 23.00 | 0.018 | 2.0943 | 0.8422 |
| 마산만-10 | 56.72 | 0.127 | 2.0970 | 0.8532 |
| 마산만-11 | 62.73 | 0.148 | 2.0969 | 0.8537 |
| 마산만-12 | 63.32 | 0.233 | 2.0975 | 0.8543 |
| 마산만-13 | 61.02 | 0.089 | 2.0963 | 0.8528 |
| 마산만-14 | 63.88 | 0.116 | 2.0973 | 0.8536 |
| 마산만-15 | 57.38 | 0.098 | 2.0964 | 0.8532 |
| 진해만-1 | 29.04 | 0.038 | 2.0977 | 0.8464 |
| 진해만-2 | 35.28 | 0.098 | 2.0982 | 0.8485 |
| 진해만-3 | 28.21 | 0.065 | 2.0969 | 0.8496 |
| 진해만-5 | 29.44 | 0.049 | 2.0986 | 0.8504 |
| 진해만-6 | 28.48 | 0.059 | 2.0981 | 0.8507 |
| 진해만-8 | 33.53 | 0.053 | 2.0975 | 0.8473 |
| 최소 | 23.00 | 0.018 | 2.0928 | 0.8422 |
| 최대 | 64.23 | 0.233 | 2.1035 | 0.8594 |
| 평균 | 44.37 | 0.093 | 2.0971 | 0.8506 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 광양만-1 | 87.92 | 67.14 | 30.17 | 22.13 | 144.49 | 8.76 | 0.19 |
| 광양만-2 | 80.66 | 58.59 | 24.99 | 17.68 | 100.44 | 10.25 | 0.15 |
| 광양만-3 | 63.01 | 50.52 | 21.82 | 16.24 | 94.46 | 6.91 | 0.12 |
| 광양만-4 | 55.69 | 45.50 | 18.37 | 10.85 | 66.13 | 6.53 | 0.09 |
| 광양만-5 | 38.76 | 33.46 | 13.69 | 8.16 | 48.34 | 4.58 | 0.07 |
| 광양만-6 | 55.36 | 42.74 | 16.43 | 10.45 | 69.29 | 5.76 | 0.10 |
| 광양만-7 | 20.16 | 26.08 | 6.12 | 2.86 | 25.91 | 5.92 | 0.06 |
| 광양만-8 | 55.10 | 45.17 | 19.60 | 13.82 | 80.51 | 6.07 | 0.10 |
| 광양만-9 | 81.85 | 65.79 | 29.85 | 21.42 | 117.59 | 7.91 | 0.15 |
| 광양만-10 | 42.62 | 35.32 | 15.06 | 12.24 | 72.26 | 5.52 | 0.09 |
| 광양만-11 | 82.79 | 66.51 | 29.37 | 22.33 | 122.71 | 7.98 | 0.15 |
| 광양만-12 | 58.63 | 49.36 | 21.44 | 16.56 | 82.32 | 6.31 | 0.14 |
| 최소 | 20.16 | 26.08 | 6.12 | 2.86 | 25.91 | 4.58 | 0.06 |
| 최대 | 87.92 | 67.14 | 30.17 | 22.33 | 144.49 | 10.25 | 0.19 |
| 평균 | 60.21 | 48.85 | 20.58 | 14.56 | 85.37 | 6.88 | 0.12 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|--------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 광양만-1 | 28.97 | 0.041 | 2.1011 | 0.8472 |
| 광양만-2 | 28.08 | 0.036 | 2.1045 | 0.8437 |
| 광양만-3 | 23.54 | 0.030 | 2.1002 | 0.8454 |
| 광양만-4 | 23.20 | 0.019 | 2.1117 | 0.8352 |
| 광양만-5 | 22.21 | 0.015 | 2.1238 | 0.8479 |
| 광양만-6 | 25.41 | 0.016 | 2.1130 | 0.8371 |
| 광양만-7 | 26.17 | 0.010 | 2.2434 | 0.7228 |
| 광양만-8 | 24.65 | 0.020 | 2.1049 | 0.8454 |
| 광양만-9 | 28.28 | 0.036 | 2.0984 | 0.8457 |
| 광양만-10 | 18.37 | 0.027 | 2.1047 | 0.8485 |
| 광양만-11 | 28.82 | 0.033 | 2.0974 | 0.8444 |
| 광양만-12 | 24.92 | 0.021 | 2.0983 | 0.8433 |
| 최소 | 18.37 | 0.010 | 2.0974 | 0.7228 |
| 최대 | 28.97 | 0.041 | 2.2434 | 0.8485 |
| 평균 | 25.22 | 0.025 | 2.1168 | 0.8339 |

Appendix 14. continue

| Sites | Li | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd |
|---------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|------|
| | mg/kg | | | | | | |
| 인천연안-1 | 32.95 | 48.26 | 16.97 | 8.17 | 50.99 | 4.94 | 0.07 |
| 인천연안-2 | 32.48 | 43.49 | 17.05 | 10.42 | 54.33 | 5.76 | 0.10 |
| 인천연안-3 | 24.94 | 37.78 | 14.47 | 8.13 | 45.57 | 6.34 | 0.07 |
| 인천연안-4 | 6.36 | 8.45 | 3.15 | 1.93 | 13.01 | 2.39 | 0.02 |
| 인천연안-5 | 17.48 | 27.08 | 9.66 | 4.96 | 30.83 | 4.80 | 0.05 |
| 인천연안-6 | 52.84 | 66.69 | 27.19 | 18.38 | 81.09 | 8.37 | 0.13 |
| 인천연안-7 | 27.13 | 39.78 | 15.51 | 12.22 | 48.66 | 5.41 | 0.09 |
| 인천연안-8 | 56.97 | 76.36 | 30.77 | 26.82 | 94.57 | 9.23 | 0.16 |
| 인천연안-9 | 32.74 | 45.80 | 17.67 | 10.56 | 52.89 | 6.31 | 0.08 |
| 인천연안-10 | 46.44 | 60.89 | 24.07 | 15.92 | 73.15 | 7.73 | 0.12 |
| 인천연안-11 | 23.14 | 33.68 | 12.37 | 5.59 | 36.79 | 4.82 | 0.06 |
| 인천연안-12 | 42.79 | 57.00 | 21.51 | 13.09 | 63.12 | 7.51 | 0.10 |
| 인천연안-13 | 17.23 | 24.20 | 9.22 | 4.52 | 29.13 | 4.34 | 0.05 |
| 인천연안-14 | 35.99 | 43.14 | 18.05 | 11.44 | 51.89 | 8.24 | 0.07 |
| 인천연안-15 | 35.30 | 48.35 | 18.66 | 11.93 | 54.21 | 8.88 | 0.09 |
| 인천연안-16 | 26.03 | 37.60 | 14.12 | 7.84 | 44.45 | 5.43 | 0.07 |
| 인천연안-17 | 24.65 | 39.08 | 13.74 | 6.80 | 40.46 | 4.91 | 0.06 |
| 인천연안-18 | 11.39 | 15.66 | 6.00 | 2.00 | 17.01 | 3.92 | 0.03 |
| 시화호-1 | 35.80 | 53.11 | 20.47 | 14.22 | 64.47 | 6.67 | 0.12 |
| 시화호-2 | 29.21 | 91.90 | 34.46 | 115.01 | 254.90 | 8.73 | 1.07 |
| 시화호-3 | 20.46 | 37.23 | 12.28 | 6.82 | 41.22 | 4.74 | 0.07 |
| 시화호-4 | 35.59 | 101.31 | 37.22 | 110.29 | 249.91 | 11.66 | 0.97 |
| 시화호-5 | 33.79 | 76.89 | 25.74 | 82.67 | 162.52 | 7.00 | 0.38 |
| 시화호-6 | 36.96 | 56.70 | 21.72 | 23.80 | 78.25 | 7.15 | 0.21 |
| 최소 | 6.36 | 8.45 | 3.15 | 1.93 | 13.01 | 2.39 | 0.02 |
| 최대 | 56.97 | 101.31 | 37.22 | 115.01 | 254.90 | 11.66 | 1.07 |
| 평균 | 30.78 | 48.77 | 18.42 | 22.23 | 72.23 | 6.47 | 0.18 |

Appendix 14. continue

| Sites | Pb | Hg | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg/kg | | | |
| 인천연안-1 | 18.71 | 0.011 | 2.1320 | 0.8491 |
| 인천연안-2 | 24.46 | 0.019 | 2.1466 | 0.8569 |
| 인천연안-3 | 24.97 | 0.011 | 2.1518 | 0.8595 |
| 인천연안-4 | 24.03 | 0.002 | 2.1723 | 0.8764 |
| 인천연안-5 | 25.72 | 0.010 | 2.1578 | 0.8566 |
| 인천연안-6 | 26.45 | 0.032 | 2.1200 | 0.8500 |
| 인천연안-7 | 22.72 | 0.015 | 2.1510 | 0.8542 |
| 인천연안-8 | 28.75 | 0.036 | 2.1214 | 0.8501 |
| 인천연안-9 | 22.59 | 0.020 | 2.1418 | 0.8482 |
| 인천연안-10 | 24.88 | 0.030 | 2.1231 | 0.8485 |
| 인천연안-11 | 20.90 | 0.010 | 2.1441 | 0.8560 |
| 인천연안-12 | 23.46 | 0.024 | 2.1247 | 0.8502 |
| 인천연안-13 | 23.15 | 0.009 | 2.1449 | 0.8481 |
| 인천연안-14 | 25.64 | 0.025 | 2.1404 | 0.8556 |
| 인천연안-15 | 29.26 | 0.022 | 2.1968 | 0.8127 |
| 인천연안-16 | 21.83 | 0.010 | 2.1481 | 0.8568 |
| 인천연안-17 | 20.80 | 0.012 | 2.1437 | 0.8509 |
| 인천연안-18 | 21.37 | 0.002 | 2.1568 | 0.8670 |
| 시화호-1 | 23.14 | 0.021 | 2.1292 | 0.8464 |
| 시화호-2 | 45.06 | 0.065 | 2.1481 | 0.8581 |
| 시화호-3 | 19.62 | 0.009 | 2.1467 | 0.8492 |
| 시화호-4 | 43.34 | 0.053 | 2.1456 | 0.8594 |
| 시화호-5 | 34.31 | 0.074 | 2.1394 | 0.8611 |
| 시화호-6 | 26.74 | 0.028 | 2.1310 | 0.8554 |
| 최소 | 18.71 | 0.002 | 2.1200 | 0.8127 |
| 최대 | 45.06 | 0.074 | 2.1968 | 0.8764 |
| 평균 | 25.91 | 0.023 | 2.1441 | 0.8532 |

