

Article

시화호 및 주변 하천 표층 퇴적물의 중금속 분포 변화

김경태^{1*} · 김은수¹ · 조성록¹ · 박준건¹ · 박청길²

¹한국해양연구원 해양기후·환경연구본부
(425-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29
²부경대학교 환경공학과
(608-737) 부산광역시 남구 대연3동 599-1

Change of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Lake Shihwa and Its Tributaries

Kyung Tae Kim^{1*}, Eun Soo Kim¹, Sung Rok Cho¹, Jun Kun Park¹, and Chung Kil Park²

¹Ocean Climate & Environment Research Division, KORDI
Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

²Department of Environmental Engineering, Pukyong National University
Pusan 608-737, Korea

Abstract : In order to understand the distribution of changes of geochemical characteristics in surface sediments according to various environmental changes around the artificial Lake Shihwa, surface sediments were sampled at 13~15 sites from 1997 to 1999 and analyzed by C/S analyzer, ICP/MS and AAS. The average S/C_{org} ratio was 0.35 in the surface sediments, which is similar to 0.36, the characteristic ratio of marine sediments. Heavy metal contents and enrichment factors in the surface sediments tended to be decreasing from the head to the mouth of the Lake Shihwa. With the deposition of fine-grained sediments in the central part of lake, anoxic water column induced the sulfides compounds with Cu, Cd and Zn. Metals such as Al, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Cd except for Mn and Pb showed relatively high correlation coefficients among them. The contents of Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Cd in the surface sediments of the lake were two to five times higher than those in the lake before dike construction and also in outer part of the dike. These are mainly due to the input of untreated industrial and municipal waste-waters into the lake, and the accumulation of heavy metals by limitation of physical mixing. Although metal contents of the surface sediments at the sites near the water-gate due to outer seawater inflow tended to be lower than those during the desalination, heavy metals were deposited in areas around the new industrial complex in the evidence of spatial distribution of heavy metals in the sediments. This is mainly due to the input of untreated waste-waters from tributaries.

Key words : 인공호수(artificial lake), 시화호(Lake Shihwa), 표층퇴적물(surface sediment), 중금속(heavy metal)

1. 서 론

경기도의 안산시, 시흥시 및 화성군에 걸쳐 있는 대규

모 간석지 내에 시화지구 개발 사업의 일환으로 1994년 1월 12.7 km²의 방조제 끝막이공사가 완료됨으로서 유역 면적 47.65 km², 호수 면적 61 km²이며, 총 저수량 3억 3천만 m³, 유효저수량 1억 8천만 m³의 인공호수인 시화호가 형성되었다(한국수자원공사·농어촌진흥공사 1995). 시

*Corresponding author. E-mail : ktkim@kordi.re.kr

화호의 원래 이용 목적은 사업지구 내에 조성될 농경지에 담수화된 용수를 공급하는 것이었다. 그러나 시화호 주변의 환경 기초시설의 미비로 주요하천과 공단토구를 통하여 폐수와 하수 등이 시화호로 계속 유입되어 담수화 중에 수질이 점점 악화되었으며, 호수내의 물리적 순환이 원활하지 않음으로 인하여 저층은 무산소 환경을 나타내었다(한국수자원공사·농어촌진흥공사 1996; 박 등 1997; 한국해양연구소 1997). 담수화 기간 중에 악화된 호수의 수질을 개선하고 홍수 조절을 위하여 1996년 부정기적인 방류를 시작하여, 1997년 7월부터 배수갑문 관리규정에 의하여 각각 250만 m³의 방류와 외해수 유입이 시도되었으며, 1997년 12월부터 1일 2회씩 500만 m³/회 이내, 1998년 2월부터는 750~1,000만 m³/회, 그리고 1998년 3월부터는 조석주기를 이용한 상시 조작으로 1일 2회씩 2,000만 m³/회까지 방류 및 유입을 실시하였다(한국수자원공사·농어촌진흥공사 1996; 한국해양연구소 1999). 이와 더불어 오염물질 유입 감소를 위하여 다각적인 노력을 하였으나 담수호로 전환하여 양호한 수질을 유지하기 어려움에 따라 결국 담수화를 포기하고 해수 유입에 의존한 수질 개선에 역점을 두고 있다(한국수자원공사 1998; 한국해양연구소 1999).

한편 퇴적물은 오염물질의 유입 형태 변화에 따른 정보와 수계 내에서 진행된 다양한 생지화학적 과정에 관한 정보를 기록하고 있기 때문에 환경의 변화를 연구하는데 있어서 매우 유용하게 이용되고 있으며, 오염물질 중에서 특히 중금속은 환경내에서 지속성을 가지고 축적되므로 환경 변화를 이해하는데 매우 유용하다(Förstner 1981; Salomons and Förstner 1984).

시화호와 그 주변 해역에서 퇴적물층의 중금속 연구를 보면 Ahn *et al.*(1995)과 Jung *et al.*(1996)은 시화 방조제 건설 이전에 반월 조간대에 서식하는 생물 및 퇴적물의 중금속 오염을 보고한 바 있다. 방조제 건설 후에는 더욱 관심이 높아져서 활발한 연구가 진행되었는데 심 등(1998)은 주상 퇴적물내의 지화학적인 변화를 파악하여 오염물질 축적을 보고하였으며, 최 등(1999)은 방조제 건설 전과 후에 표층 퇴적물의 중금속 변화 특성을 보고하였고, 최 등(2000)은 배수갑문 운용에 따른 표층 및 주상 퇴적물 내 중금속의 시·공간적인 변화를 파악하였다. 그러나 이들의 연구는 중금속 농도의 변화에 대한 개별적인 요인에 대한 연구였다.

따라서 본 연구에서는 시화호와 유입하천 퇴적물의 중금속을 포함한 지화학적인 성분의 공간적인 분포와 담수화와 해수화 과정 및 주변 지역의 환경 변화에 따른 퇴적물내의 중금속 농도 변화를 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

표층 퇴적물 채취는 시화호내에서는 1997년 3월, 1998년 6월, 그리고 1999년 5월에 13~15개 정점에서 총 3회, 유입하천에서는 1999년 6월에 7개 정점에서 1회 실시하였다(Fig. 1). van Veen Grab을 이용하여 채취한 퇴적물은 그랩의 뚜껑과 접촉하지 않은 상층 1 cm 부분을 취하여 zipper bag에 담아 냉동시킨 후 실험실로 운반하였다.

퇴적물의 화학 분석을 위하여 습시료를 동결건조시킨 후 폐각을 제거한 다음 균일하게 섞고 200 mesh 체를 통과하도록 agate mortar로 분쇄하여 분석 때까지 보관하였

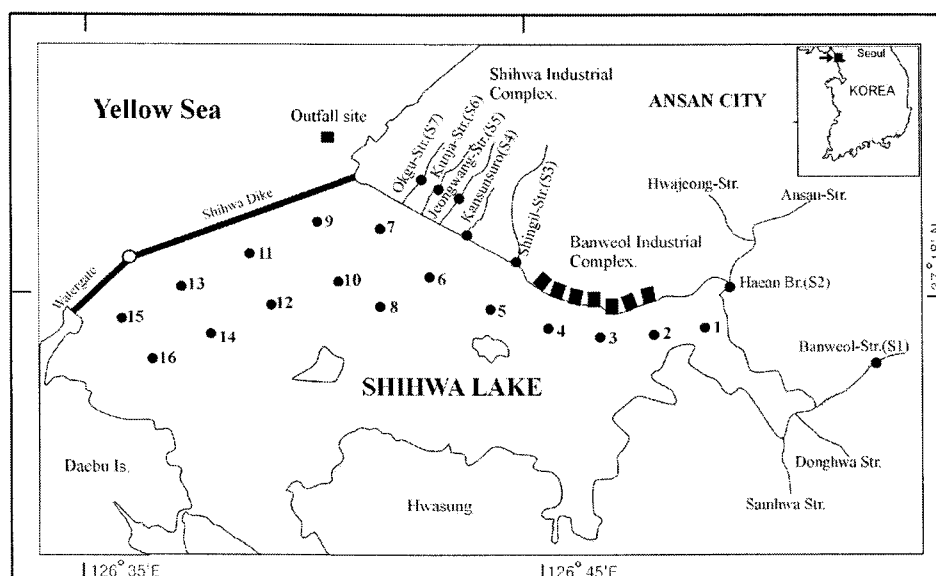


Fig. 1. Map of sampling stations in the Lake Shihwa and its tributaries.

다. 유기탄소는 분쇄된 시료에 10% HCl을 가하여 무기탄소를 제거한 후, 그리고 총환원황은 산처리하지 않은 시료 그대로 C/S Analyzer(LECO-SC 444)로 측정하였다. 금속은 분쇄 시료 약 0.2 g을 100 ml PFA 테프론 비커에 넣고 teflon distilled HF 6 mL, teflon distilled HNO₃ 3 mL를 각각 가하여 2시간이상 실온에 둔 다음 suprapur (Merck) HClO₄ 2 mL를 가한 후 테프론 뚜껑을 덮고 가열판에서 가열하여 완전히 증발건조시켰다. 이때 시료는 흰색 또는 옅은 노란색을 나타내게 되며, 그렇지 않은 시료에 대해서는 위 과정을 반복하여 시료를 완전히 분해시켰다(Windom *et al.* 1989). 여기에 1% HNO₃을 가하여 비이커내의 잔류물을 녹여 10 ml로 맞춘 후 적절하게 희석하여 ICP-MS(VG PQ II*)로 측정하였으며, Fe은 AAS(Perkin Elmer 300AAnalyst)로 측정하였다.

한편 퇴적물의 금속 분석자료 정확도를 검증하기 위하여 NRCC(National Research Council Canada)의 해양 퇴적물 SRM인 MESS-2를 시료와 같이 처리하여 측정하였다. 12회의 개별 분석자료에 의하면 각 금속의 MESS-2의 보증값에 대한 회수율은 93.6~113%의 범위로 Cd의 경우 다소 높았지만 전체적으로 양호한 수준이었으며, 각 금속의 상대표준편차는 3.0~7.7%였다.

3. 결과 및 고찰

유기탄소 및 황의 분포

방조제 완공 3년 후인 1997년부터 1999년까지 년 1회씩 측정된 표층 퇴적물중의 유기탄소와 황의 함량과 비율의 공간분포를 Fig. 2에 나타내었다.

퇴적물의 유기탄소는 0.27~3.48%의 범위로 정점 및 시기별 변화폭이 컸다. 1998년에는 정점 10, 11, 12, 그리고 1999년에는 정점 10에서 3% 내외의 높은 함량을 보였으며, 시기에 따라 차이가 있으나 정점 6, 7, 9에서는 0.4% 내외의 낮은 함량을 나타내었다. 시화호의 안쪽과 호수중앙 및 배수갑문 주변의 1999년 유기탄소 함량은 이전보다 낮게 나타났다. 이것은 시화호 호숫물의 방류, 해수 유입 및 호수 상류지역의 일부 오염원 제거에 의한 것으로 판단된다. 1994-1996년 조사(김 등 1998)에 의하면 방조제 건설 전에는 육상 유입 및 해양 생산 유기물이 조석에 의해서 고르게 분배되었으나, 방조제 건설 이후에는 순환이 제한되고, 활발한 식물 플랑크톤의 번식에 의하여 그 분포와 함량에 큰 차이가 있는 등, 유기탄소 함량은 증가 추세를 나타내었다.

퇴적물에 있어 황의 축적은 무산소상태에서 박테리아의 황산염 환원에 의해 생성된 황화수소가 Fe, Cu 등과 반응하여 황화물을 형성함으로써 나타난다. 황의 축적정도는 용존산소량, 황산염과 유기물의 양 및 황화수소와 반응하

는 중금속의 양에 의해서 영향을 받는다.

본 연구에서 나타난 시화호 표층 퇴적물의 황은 0.01~0.60%의 범위로 매우 불균질적인 분포를 나타내었는데 1999년의 경우 신길천 주변의 정점 5와 시화공단 주변의 정점 9에서 0.5% 이상으로 높았으나 그 외의 대부분 정점은 0.2% 이하의 낮은 함량을 보였다.

Table 1에는 퇴적물 중의 유기탄소 및 황의 연도별 함량 범위와 평균을 나타내었다. 함량의 변동폭과 평균도 시간이 경과함에 따라 증가하였으며, 평균 함량을 보면 유기탄소는 1998년, 황은 1996년에 최대값을 나타내었다. 1994년에 비해 1995년에 급격히 증가한 것은 1994년 방조제 완공이후 호숫물의 순환이 제한됨에 따른 유기물 축적 및 저층의 무산소층의 발달에 따른 영향으로 판단되며, 1999년에는 유기탄소 및 황 모두 전년에 비해 25% 낮은 함량을 나타낸 것은 해수화에 의한 영향이 반영된 결과로 보인다.

시화호의 배수 갑문 주변에 위치하여 해수화의 영향을 많이 받는 정점중의 하나인 정점 13에서의 연도별 변화를 보면 유기탄소는 1997년을 정점으로 1998년부터는 서서히 감소하여 2000년에는 0.78%로 낮아져서 김 등(1998)이 보고한 1996년 시화 외해 퇴적물중의 유기탄소 함량의 최대값인 0.65%에 근접하였다(Fig. 3). 황은 유기탄소와 달리 1998년 이후 급격한 감소 추세를 나타내었다. 황화물의 축적이 황산염 및 유기탄소의 양 등에 의하여 조절되는 것을 고려하면 해수 유입에 따라 증가된 황산염, 저층수의 빈산소, 퇴적물내의 환원 상태 유지 가능성 등과 관련이 있을 것으로 판단된다.

S/C비는 퇴적환경을 지시하는 요소로 활용되는데 담수

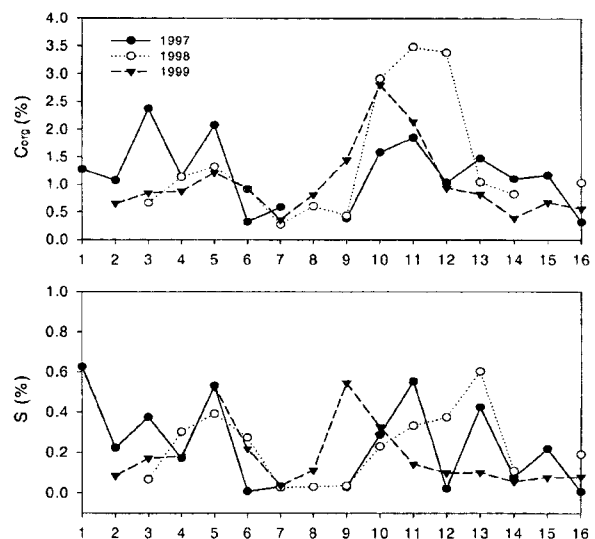


Fig. 2. Spatial distribution of C_{org} and S contents in surface sediments of the Lake Shihwa.

Table 1. Annual variations of C_{org} and S contents in surface sediments of the Lake Shihwa. Numbers in parentheses represent the average contents.

Year	C_{org} (%)	S (%)	Remarks
1994*	0.14-0.45 (0.28)	0.05-0.10 (0.07)	Shihwa Dike Establishment
1995*	0.56-1.31 (0.54)	0.15-0.27 (0.21)	Desalination
1996*	0.30-1.46 (0.98)	0.07-0.48 (0.29)	Desalination
1997	0.32-2.37 (1.18)	0.01-0.63 (0.24)	Discharge of Shihwa Lake Water
1998	0.27-3.48 (1.38)	0.03-0.60 (0.23)	Input of Outer Seawater
1999	0.36-2.80 (1.03)	0.04-0.55 (0.18)	Input of Outer Seawater

* : Kim et al. (1998).

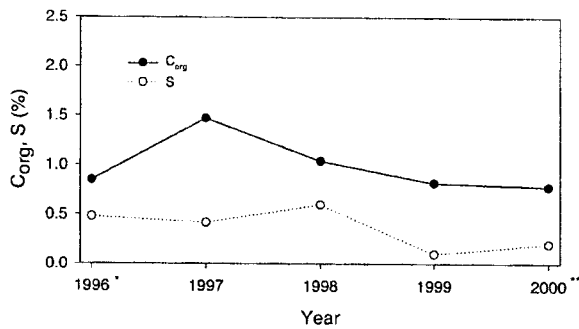


Fig. 3. Annual variations of C_{org} and S contents in surface sediment at St. 13. *: Kim et al. (1998), **: Na (2000).

퇴적물보다 해양 퇴적물은 그 비가 높으며, 일반적인 해양 퇴적물에서 유기탄소와 황 함량비는 0.36으로 알려져 있다(Leventhal 1983; Berner and Raiswell 1984). 본 연구에서는 대체로 유기탄소에 비해 황의 축적량이 적고, S/C_{org} 의 변화가 큰데 이것은 퇴적물 이동 및 공급지 또는 저층 환경의 급격한 변화(천 등 1998; 최 등 1999; 현 등 1999)에 영향을 받기 때문이라 판단된다. 한편 한국해양연구소

(1999)에 의해 1997년 27개 정점에서 실시된 S/C_{org} 비율의 평균은 0.35로 일반 해양환경과 비슷하지만 분포범위는 0.17~0.83으로 정점간의 차이가 크게 나타났다.

중금속의 분포 특성

시화호로 유입하는 하천이나 수로에서 채취된 표층 퇴적물층의 금속 함량은 Table 2에 나타내었다. Al과 Fe의 경우는 지점간의 차이가 비교적 적은 편이지만 그 외의 중금속은 매우 큰 차이를 나타내었으며, 특히 Cr, Cu, Zn과 Cd의 경우 최소값과 최대값은 10배 이상의 차이를 나타내었다. 지점별로 보면 대체로 지점 S1과 S2에서 낮은 값을 나타내고 있는데 이는 이들 지역의 배수지역이 주거 지역 또는 농경지로 이루어져 있기 때문이다. 그 외의 지점에서는 원소에 따른 차이가 있으나 앞의 두지점에 비해서 매우 높게 나타나고 있는데 이들 지점은 기존에 형성되어 있는 반월공단 주변의 신길천(S3)과 최근에 형성된 시화공단 주변의 하천이나 수로(S4~S7)를 통과하는 곳으로 공장으로부터 처리되지 않은 채 유입된 폐수에 포함된 중금속의 축적에 의한 것으로 판단된다. 김 등(2002)은 이들 지역을 흐르는 하천 및 공단 토구에 대한 용존 및 입자

Table 2. Metal contents in surface sediments collected from the streams in Shihwa area.

St.	Al	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
	%	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
S1	6.78	2.79	275	46.7	7.68	53.9	68.5	175	0.39	43.1
S2	8.32	3.75	556	62.3	11.5	32	28.4	95.5	0.23	45.0
S3	10.3	5.02	1120	163	21.7	108	483	831	8.7	144
S4	10.6	5.26	1540	71.7	23.8	60	1540	569	2.2	45.6
S5	8.26	4.77	412	557	18.1	114	860	1080	2.0	354
S6	9.14	5.68	315	909	12.3	76.6	433	348	2.1	330
S7	10.1	5.09	1720	74.6	26.3	59.9	147	331	1.9	49.8
Min.	6.78	2.79	275	46.7	7.68	32.0	28.4	95.5	0.23	43.1
Max.	10.6	5.68	1720	909	26.3	114	1540	1080	8.74	354
Avg.	9.07	4.63	863	269	17.3	72.0	509	490	2.51	144

성 중금속 조사에서 산업 지역에서의 높은 중금속 농도를 보고한 바 있다.

한편 시화호 표층 퇴적물에 대한 각 금속의 함량 범위와 평균은 Al 5.40~11.4%(8.33%), Fe 2.09~5.51%(3.64%), Mn 328~1,490 µg/g(593 µg/g), Cr 37.9~176 µg/g(81.9 µg/g), Co 6.45~19.4 µg/g(12.7 µg/g), Ni 17.7~74.3 µg/g(40.1 µg/g), Cu 12.5~318 µg/g(76.2 µg/g), Zn 56.7~523 µg/g(186 µg/g), Cd 0.09~1.40 µg/g(0.42 µg/g), 그리고 Pb 15.0~68.2 µg/g(30.0 µg/g)으로 변화폭이 컸다.

Fig. 4에는 각 시기 및 정점별 퇴적물 중금속 함량과 함께 중금속의 함량에 영향을 미치는 입도의 영향을 배제하고 중금속의 축적 정도를 파악하기 위하여 식 (1)에 의해서 구한 농축계수(Enrichment factor, EF)를 함께 나타내었다.

$$EF = \frac{M_S/Al_S}{M_C/Al_C} \quad (1)$$

여기서 EF는 원소 M의 농축계수, M_S 는 시료중의 대상 원소 함량, Al_S 는 시료중의 Al 함량, M_C 는 지각중의 대상 원소 함량, Al_C 는 지각중의 Al 함량이며, 지각중의 원소 함량은 Taylor(1964)가 제시한 것을 이용하였다.

시화호 표층 퇴적물은 시기 및 정점별로 다소 변화가

있으나 전체적으로 보면 Mn과 Pb을 제외한 중금속의 함량과 농축계수는 공단토구 주변 정점에서 높고, 정점 6~8 및 배수갑문 주변에서 낮은 분포를 보였다. 연도별로 보면 1997년에 신길천 주변의 정점 5를 비롯한 호수 안쪽에 위치한 정점들에서 Mn과 Pb 이외의 중금속 함량 및 농축계수는 높게 나타났으나, 1998, 1999년에는 이들 정점에서 낮은 분포를 나타내었다. 한편 중금속별로 다소의 차이가 있으나 1999년의 정점 6~10의 중금속 함량과 농축계수는 1997 또는 1998년보다 높게 나타났으며, 특히 정점 9의 경우는 2배이상의 급격한 증가를 보였다. 배수갑문 주변의 정점 15에서 Mn, Ni, Zn, Cd의 함량과 농축계수는 1999년에 가장 낮게 나타났으나 그 외의 중금속은 비슷하거나 오히려 증가하였다. Mn을 비롯한 Co, Ni의 경우 대부분의 정점에서 농축계수는 1이하를 나타내고 있다. 이것은 퇴적 환경으로부터의 용출에 의한 가능성과 기준 자료로 인용한 Taylor(1964)의 지각 중의 금속 함량이 본 연구 지역 퇴적물과 차이가 있음에 의할 수 있는데 Mn의 경우는 전자, Co와 Ni의 경우는 후자에 의한 영향이라 판단된다(Jung et al. 1996; Zhao et al. 1995).

일반적으로 퇴적물의 중금속 함량은 퇴적물의 기반암 차이, 퇴적 환경의 변화, 인위적인 활동 등에 의하여 영향을 받는데, 해양환경에서는 입도, 광물 조성, 탄산염 및 유

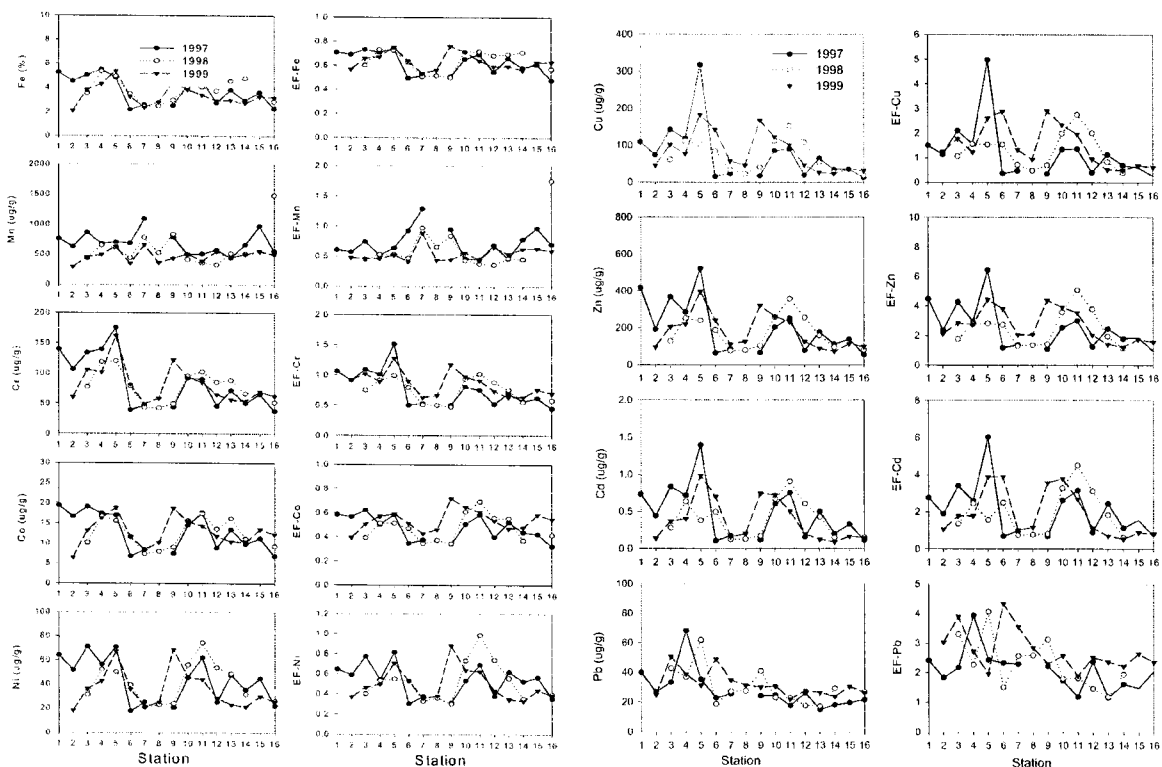


Fig. 4. Spatial distribution of heavy metal contents and enrichment factors in the surface sediments.

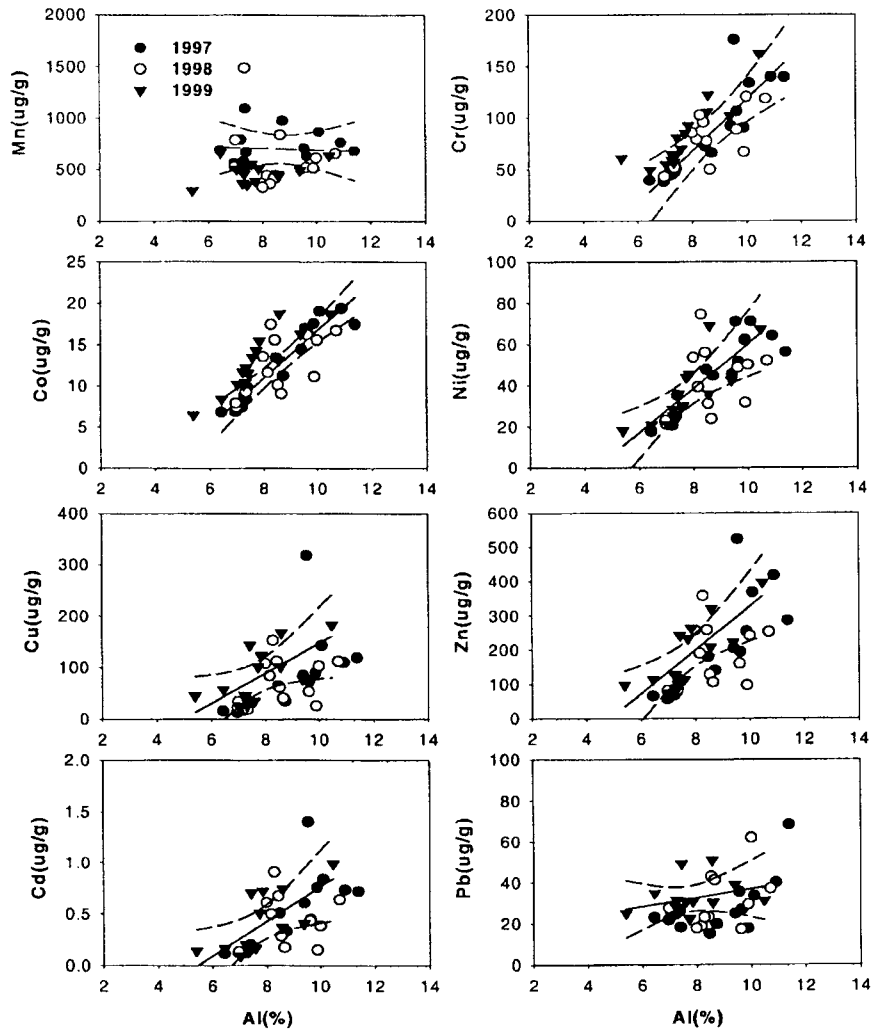


Fig. 5. Metal vs. Al in surface sediments of the Lake Shihwa. Solid line represents regression curve. Dashed lines define the 99% confidence band for all data.

기물 함량의 영향이 크게 작용한다(Calvert 1976). 퇴적물 내의 중금속과 유기물 함량은 입도가 세립할수록 증가하는 경향이 있는데 이것은 입도의 증가에 따른 표면적 증가와 그에 따른 흡착 및 이온교환량의 증가 때문이다(조 등 1994; Horowitz 1991).

본 연구에서 대부분의 시료는 입도분석이 이루어지지 않아서 입도와 중금속간의 직접적인 비교는 불가능하다. 그러나 Schropp *et al.*(1990)은 Al을 중금속 함량의 normalize에 가장 적합한 원소라고 하였다. 이에 따라 Fig. 5에는 본 연구 지역 퇴적물의 Al과 각 중금속과의 상관관계를 나타내었는데 Mn, Cd, Pb는 다른 중금속에 비해 분산이 심하였지만 모든 중금속의 함량이 Al 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 세립 퇴적물에서 중금속 함량이 높다는 것을 의미한다. 그러나 최 등

(1999)은 1994~1996년의 시화호 표층 퇴적물에 대한 조사에서 호수외측 지역에서는 자료의 분산이 심하지만 평균 입도가 세립할수록 중금속 함량은 증가하였으며, 호수내측에서는 Co, As의 경우 호수외측과 같은 경향을 보였지만 Cr, Ni은 입도와 무관하고, 그 외의 중금속은 오히려 반대의 경향을 나타낸 것으로 보고하였다. 한편 그림에 나타났듯이 Cu가 비정상적으로 높은 함량을 나타낸 경우 Cr, Zn, Cd도 같이 높은 함량을 나타내었다. Cu는 퇴적물 내의 초기속성작용 중 무산소 환경 때 황화물의 형성으로 퇴적물에 축적되며, Mn은 이러한 환경에서 용출되어 낮은 함량을 나타낸 것으로 보인다(Jung *et al.* 1996).

본 조사에서 황과 금속들과의 상관성(R)은 1997년과 1999년에 각각 $-0.188 \sim 0.849$, $0.109 \sim 0.949$ 였는데 Mn과 Pb의 경우 낮았지만 그 외에는 0.7이상의 높은 값을 나타

내었다. 1998년에는 $-0.253 \sim 0.668$ 의 범위로 전반적으로 낮은 상관성을 보이며, Mn과 Pb에 대하여 역시 낮은 상관계수를 나타내었다. 따라서 시화호 저층수와 퇴적물의 무산소 환경에 의해 형성된 일부 원소의 금속 황화물이 퇴적물내의 중금속 축적에 기여하는 것으로 보이며, 이와 같이 황화물을 형성하는 금속은 Cu, Zn, As, Mo, Cd, Hg, Pb 등이 있는 것으로 알려져 있다(Huerta-Diaz and Morse 1992; Lewis and Landing 1992). 각 시기별로 금속들간의 상관관계는 1997년 $-0.120 \sim 0.986$, 1998년 $-0.347 \sim 0.989$, 그리고 1999년 $-0.042 \sim 0.977$ 의 범위로 시기별로 다소의 차이가 있으나 Mn과 Pb를 제외하면 대부분의 중금속간에는 0.7 이상의 양호한 양의 상관성을 나타내고 있다. Mn은 퇴적물로부터의 용출과 함께 용존 Mn의 산소와의 결합에 의한 산화물의 재침적 등에 의한 분배의 차이에 의하여 분산이 큰 것으로 판단된다. Cu는 모든 시기에 Zn, Cd과 0.923~0.989의 높은 상관계수를 나타내어 거동 형태가 유사한 것으로 보인다. Pb은 Cu, Zn, Cd 등과 낮은 상관성을 보였는데 한 등(1997)은 공극수 자료에 기초하여 퇴적물로부터의 Pb 용출 가능성과 무산소 수층에서의 황화물 형성을 제시하였으나 최 등(1999)은 Pb의 경우 황화물에 의한 축적은 Cu, Zn, Cd에 비해 상대적으로 적다고 한 바 있으며, 공극 기원의 기여도와 거동 형태에 차이가 있어 상관성이 낮다고 판단된다.

Table 3에는 미국 NOAA의 권고값(Long *et al.* 1995), 워싱턴주의 기준(WSDOE 1990) 및 시화호 표준 퇴적물내 중금속 함량 범위를 나타내었다. NOAA에서는 퇴적물내의 오염물질 농도와 생물 영향 자료를 종합하여 오염물질의 생물 영향 발생 농도가 처음 10%일 때를 ER-L, 50%일 때를 ER-M으로 정하였다. 워싱턴주에서는 자체적으로 기준을 설정하여 퇴적물을 관리하고 있다. 시화호에서 중금속의 최대 함량은 공단주변 정점에서 나타났는데

Cd과 Pb을 제외한 시화호의 1995-1996년 및 1997-1999년의 최대 함량은 ER-M을 초과하는 수준이었으며, 1995-1996년의 Cr, Cu, Zn 함량 최대값은 SQS도 초과하였고, 1997-1999년에도 Zn의 최대값은 SQS를 초과하여 중금속 오염이 심각함을 알 수 있다.

중금속의 분포와 환경 변화

본 연구 지역은 방조제 건설에 의해서 조간대 환경에서 호수로 변화였으며, 주변 육상으로부터 유입된 오염물질은 외해로 공급이 억제되어 호수내 퇴적물에 축적되어 왔으며, 수질 개선을 위하여 다시 해수화 과정에 있다. 따라서 시화호의 담수화, 해수화 및 오염원 변화 등의 환경 변화에 의하여 퇴적물 중의 중금속 함량의 시·공간적인 변화가 예견되며, 이러한 변화를 본 연구 및 기존 자료를 이용하여 살펴보았다.

Table 4에는 본 연구의 표층 퇴적물에 대한 3년간의 평균과 황해 연안 및 외양 퇴적물의 중금속 자료를 나타내었다. 본 연구에 의한 시화호 표층퇴적물의 중금속 함량은 황해 및 영광 해역에 비해 매우 높았으나, 시화 방조제 완공 이전 Ahn *et al.*(1995)의 반월 공업단지 주변 조간대의 중금속 함량보다는 낮았다. 시화 연안 해역의 중금속 함량은 방조제 건설 이전에 실시된 사강 조간대의 함량과 비슷하여 방조제 건설 이전의 환경이라고 볼 수 있다. 이 자료와 1997-1999년 시화호내 퇴적물의 중금속 평균 함량을 비교하면 Cr, Ni은 2배, Zn은 3배, Cu, Cd은 각각 5배 정도 높았으며, 그 외의 중금속도 약간 증가하였다. 최 등(1999)은 방조제 건설 2년만에 호수내 모든 지역에 걸쳐 방조제 건설 전보다 평균 2배 증가하였음을 보고한 바 있다.

시화호 주변 환경은 비교적 짧은 기간 동안 많은 변화가 있었기 때문에 자료를 세분하여 비교해 보았다.

Table 3. Comparison of sediment quality guidelines and/or standards for metals and metal contents in the surface sediments of the Lake Shihwa ($\mu\text{g/g}$).

Element	NOAA		WSMS			Shihwa Lake			
	ER-L	ER-M	SQS	SIZ _{max}	SL _{dd}	1995-1996*		1997-1999	
						min	max	min	max
Cr	81	370	260	270	-	38	350	37.9	176
Ni	20.9	51.6	-	-	140	4	105	17.7	74.3
Cu	34	270	390	390	81	10	829	12.5	318
Zn	150	410	410	960	160	47	616	56.7	523
Cd	1.2	9.6	5.1	6.7	0.96	-	-	0.11	1.40
Pb	46.7	218	450	530	66	-	-	15.0	68.2

Note: ER-L - Effects Range-Low, ER-M - Effects Range-Median, WSMS - Washington Sediment Management Standards, SQS - Sediment Quality Standard, SIZ_{max} - Sediment Impact Zone maximum allowable contamination level, SL_{dd} - Screening Level for dredge disposal, * - Data from KORDI (1997).

Table 4. Contents of metals in surface sediments of the Lake Shihwa and the Yellow Sea ($\mu\text{g/g}$).

	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Source
Yellow Sea	360	37	7	17	9	40		22	Cho(1994)
Youngkwang		36.9	7.4	17.8	8.3	43.1		24.4	Cho et al.(1997)
Sakang I. F.*	455	56	9	28	22	66		35	Cho(1994)
Banweol I. F.*	520	126	11	37	149	161		58	Cho(1994)
"	442	109	10.9	173	173	155	1.42	58	Ahn et al.(1995)
Inner lake** ('94)	600	129	14	38	94	140	1.0	57	Choi et al.(1999)
Outer lake** ('94)	447	50	11	8	14	54	0.2	24.5	Choi et al.(1999)
Shihwa coastal area	525	42	7.61	20.4	15.1	60.8	0.09	30.0	Na(2000)
Lake Shihwa ('97-99)	593	81.9	12.7	40.1	76.2	186	0.42	30.0	This study

*: Intertidal Flat, **: Shihwa Lake is subdivided into two groups.

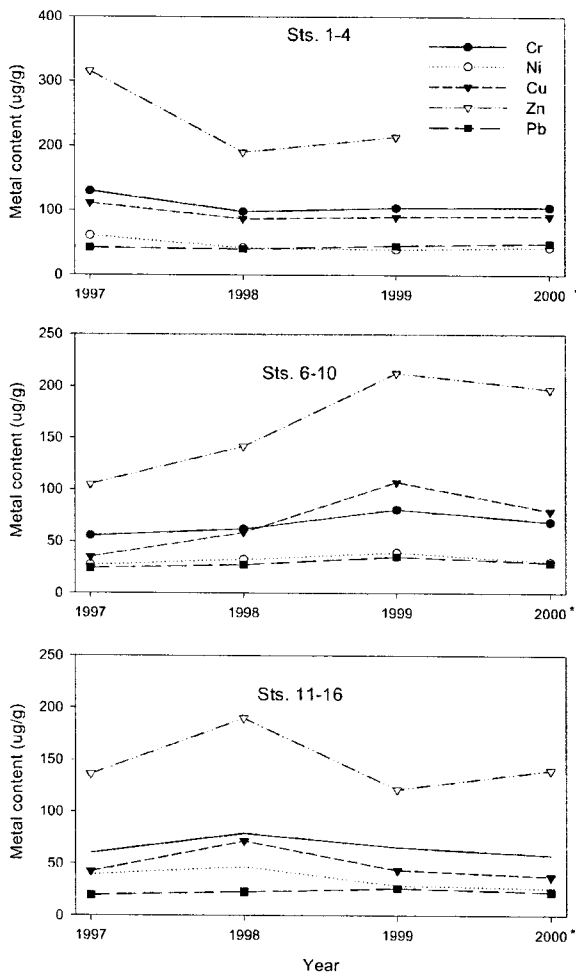


Fig. 6. Annual variations of mean contents of heavy metals in surface sediments of the Lake Shihwa. *: Na (2000).

Fig. 6에는 오염원의 변화 및 해수유입의 영향을 고려하여 정점 1~4, 정점 6~10 및 정점 11~16의 세 그룹으로 구

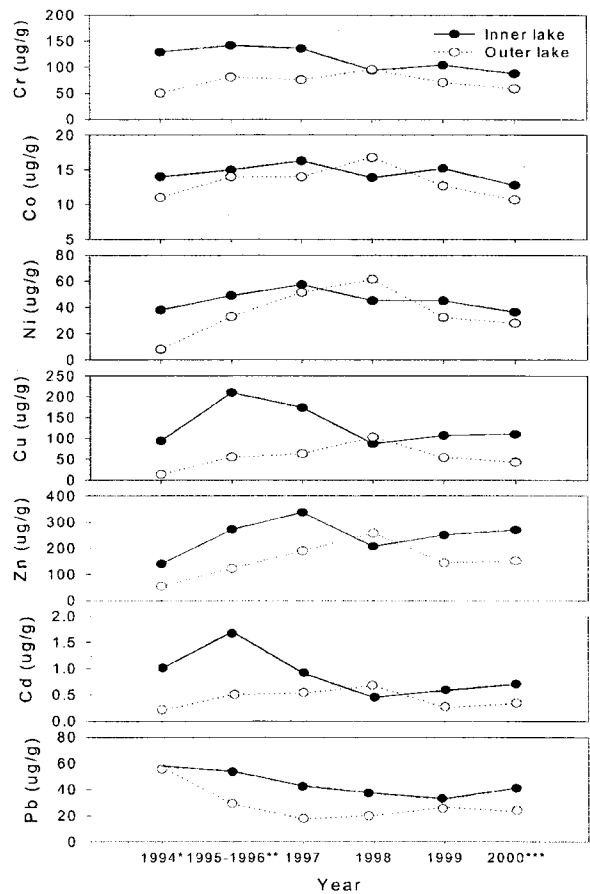


Fig. 7. Temporal variations of heavy metal contents in sediments of two divided areas of the Lake Shihwa. *: Choi et al. (1999), **: KORDI (1997), ***: Na (2000).

분하여 각 그룹의 연도별 Cr, Ni, Cu, Zn, Pb 평균 함량의 변화를 나타내었다. 정점 1~4의 각 중금속 평균 함량은 납을 제외하면 1997년에 가장 높았으나 1998년에는 급격

히 낮아졌으며, 1999년과 2000년에는 1998년에 비해 약간의 증감이 있으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. 정점 6~10의 중금속 평균 함량은 1999년까지 계속 증가하는 추세였는데, 특히 1999년의 Cu와 Zn 함량은 1997년에 비해 약 2배 증가하여 축적되고 있음을 알 수 있으며, 2000년에는 제시된 모든 중금속이 다소 감소하였다. 정점 11~16의 경우 1998년의 중금속 평균 함량은 1997년보다 Pb의 15%에서 Cu의 68% 범위까지 증가하였으며, Pb를 제외한 다른 중금속은 조사 기간중 가장 높은 함량을 나타내었고, 이후 급격히 낮아졌다.

Fig. 7에는 본 연구 및 최 등(1999), 한국해양연구소(1997), 나(2000)의 자료를 재구성하여 연도 및 정점 그룹별로 비교하였다. 여기서 호수 내측은 정점 4, 5, 8, 10, 호수 외측은 정점 9, 11, 13, 15의 자료 평균이다. 그러나 본 연구와 나(2000)의 호수 외측 평균에는 정점 9의 자료를 제외하였는데 이것은 최 등(1999)과 한국해양연구소(1997)의 자료와 비교하여 매우 높게 나타나 국지적인 오염 영향이 호수외측의 평균에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 그림에서 보면 1998년을 제외하면 호수 내측이 외측에 비해 높은 함량을 나타내고 있다. 그 차이는 시간이 경과함에 따라 다소 줄었으며, 1998년에는 Pb를 제외하면 호수 외측이 내측보다 더 높게 나타났다. 1999년부터는 다시 호수 내측이 외측보다 높으면서 다소 격차가 있었다. 연도별 변화를 보면 호수 내측의 경우 Cu와 Cd는 1994년보다 1995-1996년에 2배 내외로 급격히 증가된 함량을 나타내었으며, Co, Ni, Zn도 서서히 증가하여 1997년에 가장 높게 나타났다. 이후는 감소 추세였으며, 1998년 이후로는 증감폭이 낮았다. 호수 외측은 Pb를 제외한 모든 중금속이 서서히 증가하여 1998년에 최대 함량을 보였고, 이후 급격히 낮아지는 추세였다. 그러나 Pb는 1994년 방조제 완공 이후 서서히 낮아져서 1997년 호수 외측의 Pb 함량은 1994년에 비해 1/3정도였으며, 이후 조금 증가하였고, 호수 내측은 1999년에 최저값을 나타내었는데, 이 때의 Pb 함량은 1994년의 1/2 정도로 낮은 수준이었다.

시화호 주변 환경의 오염물질 유입원의 변화를 보면 방조제 건설 이후 호수 안쪽으로 하천과 공단토구를 통한 폐수 및 오수의 지속적인 유입에 의하여 중금속 함량이 증가되었음을 알 수 있으며, 1997년 중반에 공단토구에 대한 차집관로 정비에 따라 공단토구를 통하여 시화호로 유입되는 폐수는 안산 및 시화하수처리장에서 처리하여 방조제 밖으로 방류하였기에 안쪽의 오염부하가 감소되었다. 시화호 주변 하천과 공단 토구의 자료를 근거로 계산된 중금속 유입량에서 공단토구가 차지하는 비율을 보면 Co와 Cd의 경우 각각 42, 37%로 낮았지만 Ni, Cu, Zn, Pb는 각각 79, 95, 87, 88%로 높은 비율을 차지하였다(김

2001). 물론 일부 시설의 미비 및 홍수시에는 공단토구를 통하여 시화호로 유입되기도 하지만 부하량의 많은 부분이 제거되었다고 할 수 있다. 하지만 중금속이 과거에 비해 증가하는 지역은 새로운 유입원에 근접한 곳으로 시화공단 주변 유역을 들 수 있는데 시화공단 주변 유역의 하천 수로 공사는 1998년에 완료되었지만 입주 공장수의 증가와 더불어 오·폐수가 제대로 처리되지 않은 채 시화호로 유입되었으며, 이에 따라 공단지역 수로 퇴적물 중의 중금속 함량은 높게 나타났다(Table 2).

이상과 같이 호수 안쪽, 반월 및 시화 공단에 인접한 정점들의 중금속 함량 변화에 미치는 주요 요인은 오염원의 변화로 판단되며, 시화호 표층 퇴적물의 Hg에 대한 연구(나 2000)에서도 본 연구의 중금속 공간분포와 유사한 경향을 나타냈다. 그리고 1998년부터 진행된 오염된 시화호물의 대량 방류와 상대적으로 깨끗한 외해수의 유입이 있었음에도 방조제 주변에서 1998년의 중금속 함량이 높게 나타난 것은 시료 채취시기까지의 해수 교환이 퇴적물의 환경 개선에 크게 영향을 미치지 못하고, 인접한 오염원의 영향에 의한 것으로 보이며, 이후의 중금속 함량 감소는 지속적인 외해수 유입 및 유통량 증가에 따른 것으로 판단된다.

4. 결 론

경기도 서해안의 발달된 조간대 간척지역에 만들어진 인공 담수호인 시화호의 환경 변화에 따른 퇴적물의 중금속을 비롯한 지화학적 성분의 변화를 파악하기 위하여 1997년부터 1999년까지 시화호의 표층 퇴적물에 대한 조사를 실시하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

표층 퇴적물의 S/C_{org} 평균은 0.35로 일반적인 해양 퇴적물의 0.36과 비슷하였다. 중금속의 함량과 농축계수는 호수의 내측에서 외측방향으로 가면서 감소하는 경향을 나타내었으며, 호수 중앙부에서는 세립 퇴적물의 퇴적과 함께 무산소 환경은 Cu, Cd, Zn 등의 중금속을 축적시킨 것으로 나타났다. Mn과 Pb를 제외한 Al, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn과 Cd는 서로간에 비교적 높은 상관성을 보였다. 본 연구의 Cr, Co, Ni, Cu, Zn과 Cd의 함량은 호수 주변으로부터 처리되지 않은 산업 폐수와 도시 하수의 유입, 호수물의 정체에 따른 오염물질 축적에 의해서 호수 건설 이전이나 방조제 외측의 해양 퇴적물에 비해서 2~5배 높았다. 지속적인 해수화, 오염원의 억제에 따라 배수갑문과 일부 공단 주변의 정점들에서 중금속 함량이 낮아지는 추세였지만 새로운 산업 공단 주변에서는 증가하는 경향이었으며, 이것은 새로운 오염원으로부터 배출되는 폐수가 하천을 통하여 유입되기 때문이다.

사 사

본 연구는 한국해양연구원의 기관고유사업의 일환으로 수행되었습니다. 이 논문을 세심하게 심사하여 조언을 해주신 김기범 교수님과 익명의 심사위원님께 감사드립니다.

참고문헌

- 김경태. 2001. 연안 간척으로 조성된 인공호수 시화호의 환경변화에 따른 중금속 거동. 부경대학교 박사학위논문. 199 p.
- 김경태, 이수형, 김은수, 조성록, 박정길. 2002. 시화호와 주변 하천 표층수층의 중금속 거동 특성. *한국해양환경공학회지*, 5(1), 51-67.
- 김은수, 김경태, 조성록. 1998. 시화호 해수 및 표층퇴적물의 생지화학적 연구. *해양연구*, 20(3), 237-250.
- 나공태. 2000. 시화호 퇴적물 중 수은분포에 관한 연구. 한양대학교 석사학위논문. 69 p.
- 박용철, 박준건, 한명우, 손승규, 김문구, 허성희. 1997. 시화호 산화-환원 환경하의 용존성 유, 무기 화합물의 생지화학적 연구. *한국해양학회지 바다*, 2(2), 53-68.
- 심무준, 김은수, 김경태, 이기복, 강화성, 이광우. 1998. 시화호 퇴적물의 유기탄소, 황 및 중금속 분포. *한국물환경학회지*, 14(4), 469-482.
- 조영길. 1994. 한반도 주변 퇴적물 중 중금속의 분포와 기원에 관한 연구. 서울대학교 박사학위논문. 262 p.
- 조영길, 이창복, 최만식. 1994. 남해 대륙붕 표층 퇴적물 중 중금속의 분포 특성. *한국해양학회지*, 29(4), 338-356.
- 천종화, 이희일, 한상준. 1998. 시화방조제 건설이후 시화호 내 퇴적환경변화. *한국해양환경공학회 1998년도 춘계학술대회논문집*, p. 61.
- 최만식, 천종화, 우한준, 이희일. 1999. 시화호 표층퇴적물의 중금속 및 퇴적상 변화. *한국환경과학회지*, 8(5), 593-600.
- 최정훈, 강정원, 홍대벽, 박용안. 2000. 시화호 퇴적물의 유기탄소, 유기질소 및 중금속 함량과 분포. *한국해양학회지 바다*, 5(4), 276-284.
- 한국수자원공사·농어촌진흥공사. 1995. 시화지구 담수호 수질보전대책수립 조사보고서. 641 p.
- 한국수자원공사·농어촌진흥공사. 1996. 시화방조제 방재차원 배수갑문 운영에 따른 수질조사 결과보고서. 242 p.
- 한국수자원공사. 1998. 시화호 수질관리 대책 수립 연구.
- 한국해양연구소. 1997. 시화호의 환경변화조사 및 보전대책수립에 관한 보고서(1차년도). 169 p.
- 한국해양연구소. 1999. 시화호의 환경변화조사 및 보전대책수립에 관한 보고서(3차년도). 363 p.
- 한명우, 박용철, 허성희. 1997. 시화호에서 암모니아와 납의 용출. *한국해양학회지 바다*, 2(2), 69-77.
- 현상민, 천종화, 이희일. 1999. 시화호의 퇴적환경과 중금속 오염. *한국해양학회지 바다*, 4(3), 198-207.
- Ahn, I.Y., Y.C. Kang, and J.W. Choi. 1995. The influence of industrial effluents on intertidal benthic communities in Panweol, Kyeonggi Bay(Yellow Sea) on the west coast of Korea. *Mar. Pollut. Bull.*, 30(3), 200-206.
- Berner, R.A. and R. Raiswell. 1984. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 855-862.
- Calvert, S.E. 1976. Mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. p. 187-280. In: *Chemical Oceanography*, Vol. 6, 2nd ed., ed. by Riley, J.P. and R. Chester. Academic Press, London.
- Cho, Y.G., S.R. Yang, and K.Y. Park. 1997. Metals in coastal sediments adjacent to the Youngkwang nuclear powerplant, west coast of Korea. *J. Korea Soc. Oceanogr.*, 32(3), 112-119.
- Förstner, U. 1981. Metal concentrations in river, lake, and ocean water. p. 71-109. In: *Metal pollution in the aquatic environment*, 2nd ed., ed. by Förstner, U. and G.T.W. Wittmann. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Horowitz, A.J. 1991. A primer on Sediment-Trace Element Chemistry. Lewis pub., Chelsea. 136 p.
- Huerta-Diaz, M.A. and J.H. Morse. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 56, 2681-2702.
- Jung, H.S., C.B. Lee, Y.G. Cho, and J.K. Kang. 1996. A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxic marine sediments, Banweol intertidal flat, Korea. *Mar. Pollut. Bull.*, 32(11), 782-787.
- Leventhal, J.S. 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationship in Black Sea sediments as indicator of environments of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 133-137.
- Lewis, B.L. and W.M. Landing. 1992. The investigation of dissolved and suspended-particulate trace metal fractionation in the Black Sea. *Mar. Chem.*, 40, 105-141.
- Long, E.R., D.D. MacDonald, S.L. Smith, and F.D. Calder. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.*, 19(2), 81-97.
- Salomons, W. and U. Förstner. 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin. 349 p.
- Schropp, S.J., F.G. Lewis, H.L. Windom, J.D. Ryan, F.D. Calder, and L.C. Burney. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, 13(3), 227-235.
- Taylor, S.R. 1964. Abundance of chemical elements in the

- continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.
- Windom, H.L., S.L. Schropp, F.D. Calder, J.D. Ryan, R.G. Smith, Jr., L.C. Burney, F.G. Lewis, and C.H. Rawlinson. 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediment of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 314-320.
- WSDOE(Washington State Department of Ecology). 1990. Focus: Sediment management standards. Olympia, Washington. 106 p.
- Zhao, Y.Y., M.C. Yan, and R.H. Jiang. 1995. Abundance of chemical elements in continental shelf sediment of China. *Geo-Mar. Lett.*, 15, 71-76.

Received Jul. 15, 2003

Accepted Nov. 11, 2003