

시화호 환경 중의 중금속 분포 특성과 오염

김경태^{1,†} · 김은수¹ · 조성록¹ · 정경호² · 박준건¹

¹한국해양연구원 해양환경연구본부

²한국해양연구원 부설 극지연구소

Distribution and Pollution of Heavy Metals in the Environmental Samples of the Lake Shihwa

Kyung Tae Kim^{1,†}, Eun Soo Kim¹, Sung Rok Cho¹, Kyung Ho Chung² and Jun Kun Park¹

¹Marine Environment Research Department, KORDI, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

²Korea Polar Research Institute, KORDI, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

요 약

경기만에 인공호수로 만들어져 많은 환경 변화를 겪고 있는 시화호에서 중금속 분포 특성과 오염을 파악하기 위하여 2004년에 해수, 퇴적물, 입자성 침강물질을 채취하였다. 반월 및 시화 공단과 주변 도시들에 의한 인위적인 유입에 의하여 호수의 내측에 위치한 정점들에서 높은 중금속 농도를 보였다. 퇴적물 중의 Cu, Zn과 Hg은 정점 2-4, 그리고 정점 9에서 높았으며, 입자성 침강물질 중의 Cr, Co, Ni, Cu, Zn과 Pb은 정점 5에서 높았고, 방조체에 가까운 정점에서 낮았다. 중금속의 공간 분포는 산업 폐수 및 도시 하수의 유입 뿐 아니라 생지화학적 요인과 물리적 혼합의 영향이 작용하였다. 외해수의 유입으로 중금속 환경은 호수의 일부에서 개선되었으나 완전하지 않으며, 지속적으로 환경 개선을 위한 계획이 실행되어야 할 것이다.

Abstract – In order to understand distribution characteristics and pollution of heavy metals in the artificial Lake Shihwa in the vicinity of Kyunggi Bay in relation with huge environmental changes, various environmental samples including seawaters, surface sediments and settling particulate matters were collected from Lake Shihwa in 2004. Due to extreme pollutant discharge from various anthropogenic sources such as the Banweol and Shihwa Industrial Complexes and cities, the highest metal concentrations in the samples such as waters, sediments and settling particulate matter were found in inner part of the lake. High metal contents (Cu, Zn and Hg) in sediments were observed at Sts. 2-4 and 9. The contents of Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in SPMs were high at St. 5 and low in the outer part of the lake. Spatial distribution of heavy metals were mainly controlled various biogeochemical factors and physical mixing as well as input of industrial and municipal wastewaters. Although the environmental qualities of heavy metals in the lake have been improved partially due to inflow of outer seawater, it is not clear to reach a good environmental quality. Therefore, further environmental programs should be conducted continuously for environmental improvement.

Keywords: Heavy metal(중금속), Seawater(해수), Sediment(퇴적물), Settling particulate matter(입자성 침강물질), Lake Shihwa(시화호)

1. 서 론

경기만 조간대 지역의 간척사업으로 1994년에 만들어진 후 10년이 지난 시화호는 총 저수량 3억 3천만 m³, 유효저수량 1억 8천만 m³의 인공호수로 1994년에 만들어졌으며, 원래 목적은 사업

지구 내에 조성될 농경지에 용수를 공급하는 것이었다(한국수자원공사 · 농어촌진흥공사[1994]). 그러나 호수 주변의 환경기초시설의 미비에 의한 하천과 공단토구를 통한 다량의 폐수와 하수 유입으로 담수화 중에 수질이 급격히 악화되었으며, 호수내의 물리적 순환이 원활하지 않음으로 인하여 저층은 무산소 환경을 나타내었다(한국수자원공사[1996], 박 등[1997], 한국해양연구소[1997]). 악화된 호수의 수질 개선을 위하여 환경기초시설 확충과 함께 1996

[†]Corresponding author: ktkim@kordi.re.kr

년 부정기적인 방류와 외해수 유입이 시도된 이후 갑문을 통하여 지속적으로 유통량을 증가, 담수화 포기 등으로 인하여 호내의 수질에 큰 변화가 있었다(한국해양연구소[1999]; [2000]; [2001]). 그러나 배수갑문 조작만으로는 유통되는 유량이 한정되고, 배수갑문이 호의 끝에 설치되어 있기 때문에 시화호 전체의 원활한 순환은 기대할 수 없는 것으로 나타났다.

따라서 시화호 환경개선을 위한 노력은 지속적으로 실시되어야 하며, 이 노력에 의해 어느 정도의 수질개선 효과가 나타나는가를 모니터링 해야 할 필요성이 대두되었다. 시화호 환경변화를 알기 위하여, 1996년부터 지속적으로 호내 수질현황과 퇴적물의 중금속 및 유기오염물질 분포 및 외해수 유입에 따른 호내 수질 환경변화에 대한 조사를 실시하고 있으며, 여기에서는 최근에 실시한 시화호의 다양한 환경시료에 대한 중금속 분포 특성, 오염 현황과 변화 추세를 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

시료 채취는 2004년에 이루어졌으며, 표층수는 13개 정점, 그리고 수층별 조사는 3개 정점에서 7월과 9월, 표층 퇴적물은 13개 정점에서 7월, 입자성 침강물질은 8월에는 3개 정점, 10월에는 2개 정점에서 채취하였다(Fig. 1).

표층수는 Boyle *et al.*[1981]에 따라서 채취하여 Clean-bench내에서 산 세척한 PC 막여과지(pore size 0.4 μm , 직경 47 mm)로 여과한 후 고순도 HCl을 가하여 pH 2이하로 보관하여 용존성 중금속을 분석하였다. 수은용 시료는 산세척된 300 mL 유리병에 시료를 담아서 고순도 HCl 3 mL를 가하여 보관하였다. 용존성 중금속(Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn)은 Clean bench(class 100)내에서 시료를 APDC-DDTC-Freon 용매추출법으로 추출한 후(Danielsson *et al.*[1978]), ICP/MS(Perkin Elmer, Elan 6100)로 측정하였다. 분석법 점검을 위한 NRC(National Research Council Canada)의 CASS-4 분석결과, 회수율은 89.8~113% 범위였다. 수은은 실험실

에서 제작된 자동 수은증기 발생-금포집 장치로 농축한 다음(김등[1998]), 원자형광분광기(Tekran 2500)로 측정하는 CVAFS법으로 하였다.

표층퇴적물은 van Veen Grab으로 채취하여 뚜껑과 닿지 않은 상층 1 cm 부분을 비닐 백에 담아 냉동하여 실험실로 옮겨 동결 건조 후 분쇄기(Fritsch Corp., Pulverisette 6)로 분쇄하였다. 입자성 침강물질은 트랩을 해저면으로부터 1.5 m 위에 2~3주 동안 계류하여 채취하였다. 잔류물은 산 세척된 유리병에 담아 실험실에서 원심분리 또는 정치하여 물을 다량 제거하고, 동결건조 후 200 mesh 체를 통과하도록 Agate mortar로 분쇄하였다. 금속 분석은 시료 약 0.05 g을 60 mL Teflon bomb(Savillex #561B)에 넣고 Teflon distilled HF, Teflon distilled HNO₃, suprapur HClO₄ (Merck)로 분해 후 증발건고하여 1% HNO₃을 가한 다음 ICP-MS(Perkin Elmer ELAN 6100)로 측정하였으며(Windom *et al.*[1989]), 표준물질인 MESS-2의 분석결과, 각 금속의 회수율은 92.6~108%의 범위였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 해수

3.1.1 표층 조사

2004년 7월, 9월에 실시된 시화호 표층수의 중금속 농도는 Cd 0.010~0.079 $\mu\text{g/L}$, Co 0.042~1.026 $\mu\text{g/L}$, Cu 3.76~98.6 $\mu\text{g/L}$, Ni, 4.27~15.0 $\mu\text{g/L}$, Pb 0.007~0.243 $\mu\text{g/L}$, Zn 0.89~23.8 $\mu\text{g/L}$, 그리고 Hg ND~4.77 ng/L의 범위로 분포하였다.

Fig. 2에 나타난 7월의 분포를 보면 Cd은 반월공단과 시화공단 경계 주변의 정점 4에서 가장 높은 농도를 나타내었고, 그 보다 내측인 정점 2 또는 방조제 방향으로 가면서 감소하는 경향을 나타내었지만 방조제 주변의 정점 12에서도 0.055 $\mu\text{g/L}$ 로 다른 정점들에 비해 높은 농도였다. Co, Cu, Ni, Pb의 경우는 반월공단에 가까운 정점 3에서 가장 높은 농도를 보였으며, 이에 가까운 정점

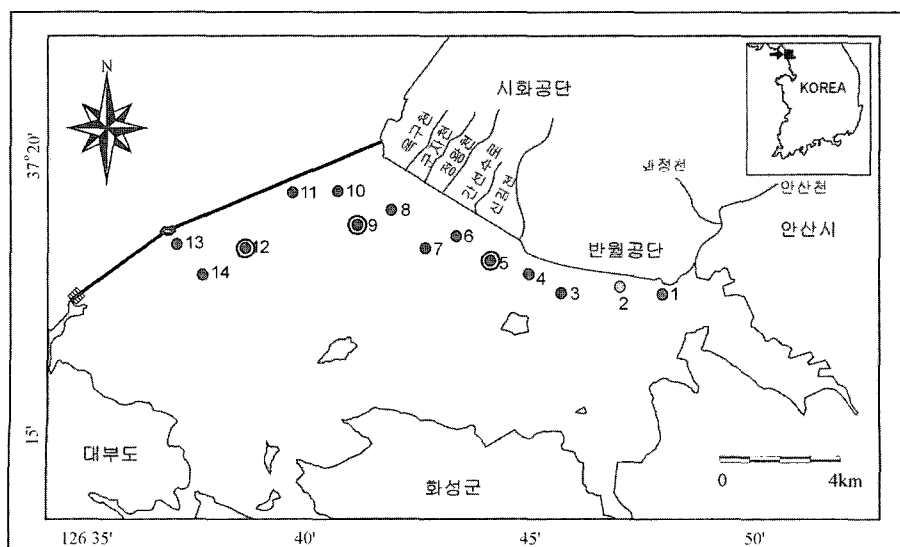


Fig. 1. Map of sampling stations in the Lake Shihwa. Surface seawater and sediment samples were collected at all stations. Water column and SPM samplings were made at Sts. 5, 9 and 12 denoted in ●.

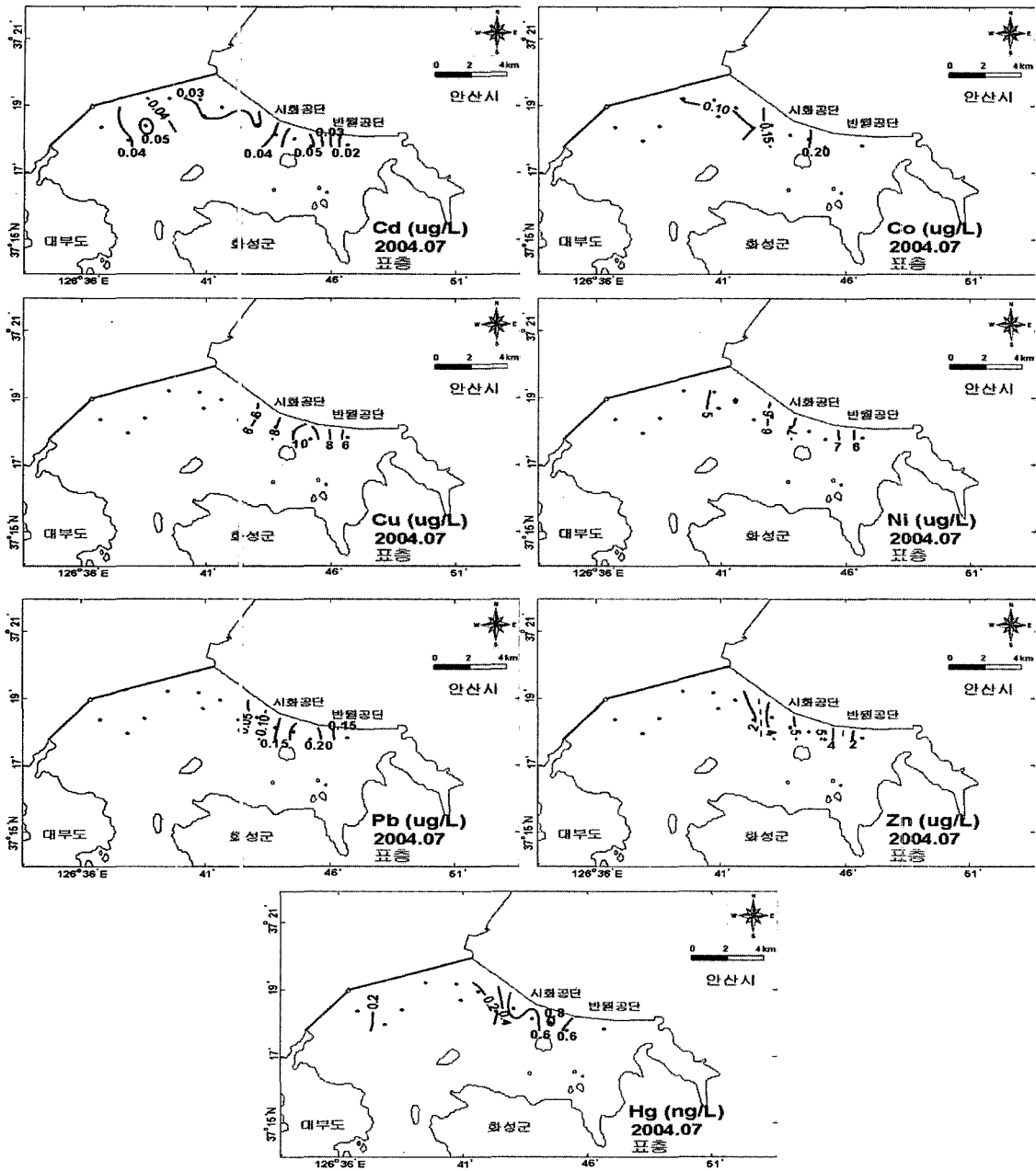


Fig. 2. Distribution of dissolved heavy metals in surface seawaters of the Lake Shihwa.

4에서도 최대값에 근접하는 높은 농도였다. 그러나 방조제 방향으로 가면서 농도는 급격히 낮아지는 경향이 있었다. Zn과 Hg 역시 Cd와 같이 정점 4에서 높은 농도였으며, 두 중금속과 Co, Pb는 정점 6까지 높은 농도를 유지하다가 정점 7에서 매우 낮아지는 급격한 변화를 나타내었다. 이들 정점들에서 인산염과 용존무기질소의 농도는 중금속이 높은 정점들보다 각각 1/4, 1/1.5이하로 낮은 반면, DO는 포화 또는 과포화되었고, Chl-a는 13.0~48.0 µg/L의 높은 값을 나타내었다(해양수산부[2004]). 본 연구에서의 중금속의 분포는 생물화학적 활동과 관련이 있는 것으로 보이는데, Hg의 경우 규산염과 관련성(Mukherji and Kester[1979]) 및 일차 생산자에 의한 높은 축적(Hill et al.[1996])이 보고되었으며, 용존성

Pb의 경우 높은 생물학적 생산력과 유·무기입자의 증가에 의한 침강으로 인해서 표층에서 매우 낮다고 하였다(Flegal and Patterson[1983]). Zn과 Cu등은 영양염 의존성이 강한 중금속으로 표층에서의 생물 생산에 의한 흡수와 저층에서의 분해에 의한 증가하며(Bruland[1983]), Chl-a와의 높은 상관성이 보고되었다(Fabiano[1985]).

9월의 조사에서는 Pb과 Hg를 제외한 경우 7월과 비슷한 분포를 나타내었다. Pb과 Hg은 높은 농도를 나타낸 정점 3과 4를 제외하면 7월보다 높은 농도를 보였지만 정점간의 차이는 크지 않았다. 그러나 Cd, Co, Cu, Ni, Zn의 최대값은 신길천에 인접한 정점 4에서 나타났으며, 그 농도는 7월보다 매우 높게 나타났는데,

특히 Cu의 경우 약 9배 높은 98.6 µg/L였으며, 이는 우리나라의 해역별 수질기준 20 µg/L보다 5배 정도 높은 것이다.

이상과 같은 중금속의 농도 분포는 반월공단으로부터 유출되는 물질에 여전히 중금속이 높은 농도로 함유되어 있을 가능성을 시사하고 있는 것이며, 예년의 조사에서도 반월 및 시화공단 주변에서 높은 농도를 나타낸 바 있다(해양수산부[2003]).

하구 및 연안에서 물질의 거동 및 역학을 이해하는데(Schubel and Kennedy[1984]; Byrd *et al.*[1990]) 많이 이용되는 염분은 7월과 9월에 표층수에서 12~19 psu 범위로 분포하였다. 이와 같이 낮은 염분은 7월의 경우 배수갑문의 수리로 인하여 내·외해수의 교환이 이루어지지 않으면서 내부로 담수가 계속 들어오기 때문이며, 9월의 경우는 중순까지 이어진 다량의 강우에 의한 영향이 작용하기 때문이다(해양수산부[2004]). 이러한 염분 분포하에서 시기 및 원소에 따라서 다소 불규칙적이지만 염분에 대하여 음의 상관성을 나타내는 경우가 많았다. 음의 상관성을 나타낸 것은 육상 환경의 영향에 의한 것임을 암시하는 것이며, 9월에 정점 4에서 고농도를 나타내었는데 주변과 비슷한 염분임에도 불구하고 아주 높은 것으로 볼 때 시화호로 유입하는 지점에서는 매우 높은 농도였을 것으로 추측된다. 한편 시화호로 유역의 하천과 간선수로의 물과 퇴적물의 중금속 농도는 산업 지역을 통과하는 신길천과 간선수로에서 시화호보다 매우 높게 나타났으며, 농경지를 주요 배수지역으로 하는 동화천과 반월천, 도시 지역을 흐르는 안산천에서도 Co, Zn, Pb는 해수 중의 농도보다는 매우 높았다(김[2001]).

시화 방조제가 건설된 이후에 담수화와 수질 개선을 위한 해수화, 산업 및 도시 시설건설 등의 급격한 환경 변화가 있었다(김[2001]). 시화호 환경에 대한 중금속 조사에서 용존성 중금속은 2000년을 제외하고는 1996년부터 1~3회/년 이루어졌으며(해양수산부[2003]), 자료 중에서 배수갑문에 가까운 한 정점에서의 변화를 보면, 표층수에서 용존성 Co, Ni, Cu, Zn은 담수화 초기인 1996년 10월에 비해 1997년 4월에 매우 상승한 농도를 나타내었다. 이후로는 조사 시기 및 원소별로 큰 변동과 함께 불규칙적이지만 대체로 감소하는 경향을 나타내어 2001년까지 상당히 낮은 농도를 보였다. 그러나 2002년에는 다소의 상승 및 감소가 있었다. 2003년 7월에는 상당히 상승한 값을 나타내었으며, 특히, Ni과 Cu는 2002년에 비해 2배 높은 농도였으며, 2004년에도 이들 두 원소는 2003년과 비슷하거나 다소 높은 농도를 보였다. 그리고 Zn도 2003년의 후반기 조사에 비해서는 높고, 계속 상승하는 추세였다. 2004년의 Co와 Cd은 예전의 낮은 농도 수준이었다.

한편, Fig. 3에는 모든 정점에 대한 2001년부터 년도별 최소, 최대 및 평균 농도의 변화를 나타내었다. Cd과 Hg을 제외한 다른 중금속들은 다른 연도보다 2004년에 변동 범위가 크게 나타났으며, Ni, Cu, Pb의 평균 농도는 계속 증가하는 경향이였다. 이상과 같은 변화는 시화호에 대한 지속적인 중금속 유입에 의한 것과 9월의 정점 4의 고농도에 영향을 받은 바가 크기 때문이라고 판단된다.

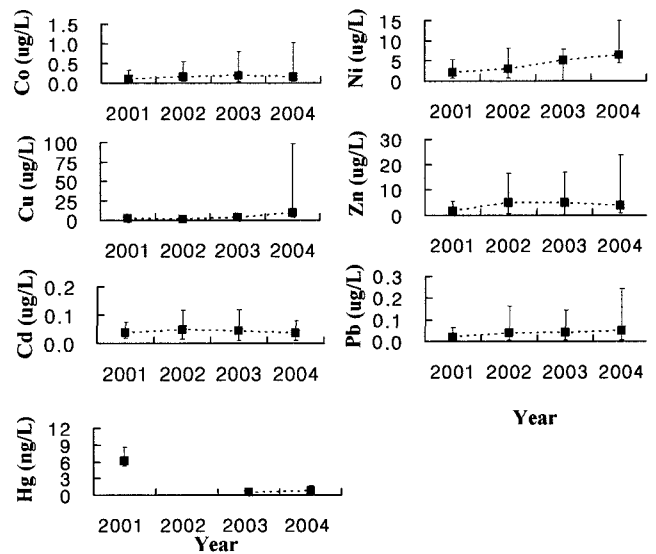


Fig. 3. Temporal variations of dissolved heavy metals in surface seawaters of the Lake Shihwa.

3.1.2 수층별 조사

수층별 조사 결과 중에서 대표적으로 정점 5와 12의 분포를 Fig. 4에 나타내었으며, 각 정점별로 살펴보았다. 정점 5의 경우 7월에 용존성 중금속들은 수심 3.5 m 또는 그 이하층에서 큰 변화를 나타내었다. 원소별로 보면 Cd는 3 m 및 3.5 m까지 계속 감소하였고, 이후에는 일정한 농도였다. Co와 Zn은 3 m에서 표층보다 각각 약간씩 증가 또는 감소하였으나 그 이하에서는 비슷한 경향으로 3.5 m층에서 급격한 증가, 5 m에서 그 상층보다 약간 감소하였다. 그 외의 Cu, Ni은 3 m층에서 표층보다 약간 증가하였다가 이후 감소하였다. Pb는 지속적으로 감소하는 경향이였지만 3.5 m와 4 m층의 농도는 큰 차이를 나타내었다. 9월에는 Co, Cu, Ni은 수심에 따라 지속적으로 감소하는 경향이였으며, Cd과 Zn은 증가 후 저층에서 가장 낮은 농도였다. 염분은 표층에서 저층으로 가면서 증가하는데 7월에는 3~3.5 m층, 9월에는 4~5.7 m층에서 급격히 이루어졌으며, 이러한 성층과 산소 공급량 부족에 따라 성층 아래에서는 10%이하의 DO 포화도를 보였다.

정점 9에서는 7월의 경우 정점 5와 같이 단순한 변화를 보였지만 9월에는 다소 복잡하였다. 7월의 Co와 Zn은 같은 시기의 정점 5의 Co와 Zn 분포와 유사하였으며, 표층과 2.5 m층에서는 서로 비슷하였으나 3 m층에서는 급격히 상승하여 그 상층보다 각각 4배, 3.5배 정도 높은 농도를 나타내었고, 저층에서는 3 m층보다 약간 감소하였다. Cu는 표층과 2 m에서는 서로 비슷하였지만 그 이하에서는 감소하여 저층에서는 표층에 비해 약 1/3 수준이었다. 중금속의 급격한 변화가 있는 층에서는 염분과 DO도 큰 변화가 있었으며, 3 m, 7 m층에서 DO 0.3 mg/L로써 포화도는 4%에 불과하였다. 9월에는 Co의 경우 수심에 따라 계속 감소하여 5 m층에서 가장 낮았으며, 그 이하의 층에서는 조금씩 증가하였다. 그리고 Cd, Cu, Ni은 서로 비슷한 수직 분포를 나타내었는데 DO포화도가 128%를 나타낸 4.2 m까지는 표층에 비해 약간의 감소만 있

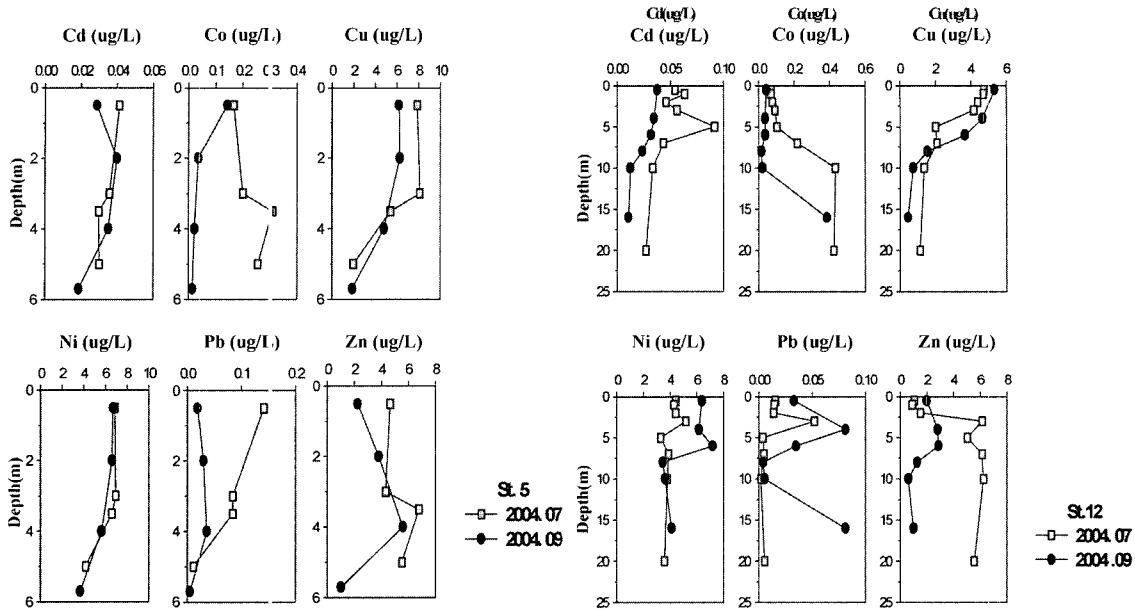


Fig. 4. Vertical profiles of dissolved heavy metals at Sts. 5 and 12.

었지만 그 이하에서는 급격한 DO 감소와 함께 이들 중금속도 매우 낮아졌는데, Cu의 경우 변화가 가장 심하여 표층의 4/1 정도였다. DO 포화도가 5%로 가장 낮은 최저층인 7 m에서는 다시 증가하여 4.2 m에서 나타난 중금속 농도에 근접하였다. Pb와 Zn은 5 m 깊이부터 증감의 변화가 크게 나타났다.

정점 12에서 7월의 Co와 Zn의 분포는 DO 포화도가 낮은 층에서 증가하였는데 Zn의 초기 변화가 크게 나타나서 3 m에서 매우 증가한 후 그 이하 수심에서는 계속 지속되는 형태였는데 두 원소 모두 저층의 최대 농도는 표층보다 5배 이상이었다. 그 외의 중금속들은 3 m 또는 5 m층에서 다소 다른 양상을 나타내지만 대체로 감소하는 경향이 뚜렷하였다. 9월의 Cd, Co, Cu, Ni의 수직 분포는 7월의 각 원소의 분포와 유사하게 나타났으며, Pb는 중층에서 낮고 저층에서 상승하였고, Zn은 4~6 m에서 높고, 그 이하에서 1/L이하의 농도를 나타내기도 하였다. 수직 분포는 시기 및 원소별로 불규칙적이지만 대체로 표층보다는 저층에서 낮은 농도를 나타내는 경향이 강하게 나타나는 원소 및 시기들이 많았으며, Zn과 Co는 저층에서 높은 경향이였다(Fig. 4).

Fig. 5에는 수층별 조사 정점에 대하여 염분과 높은 상관성을 나타낸 중금속에 대하여 제시하였다. Cd, Cu와 Ni는 모든 시기에 음의 상관성을 보였는데 이것은 염분이 높고, 낮은 농도의 중금속을 가진 외해수가 시화후로 유입되어 지속되고 있으며, 표층을 통하여 고농도의 중금속을 담수가 유입됨에 따른 영향이라 판단된다. 그러나 Zn은 두 시기에 서로 상반된 관계를 나타내었는데 7월의 경우 외해수의 영향이 큰 고염분에서 높은 Zn 농도를 나타내어 일시적인 외해수 환경의 악화, 또는 Ponter *et al.* [1992]의 연구에서와 같은 저층에서 DO가 급격히 소모되어 일어나는 지화학적 반응에 의한 용출에 기인할 수 있다. 김[2001]은 시화후에서 중금속의 수직적인 분포는 매우 다양한 변화를

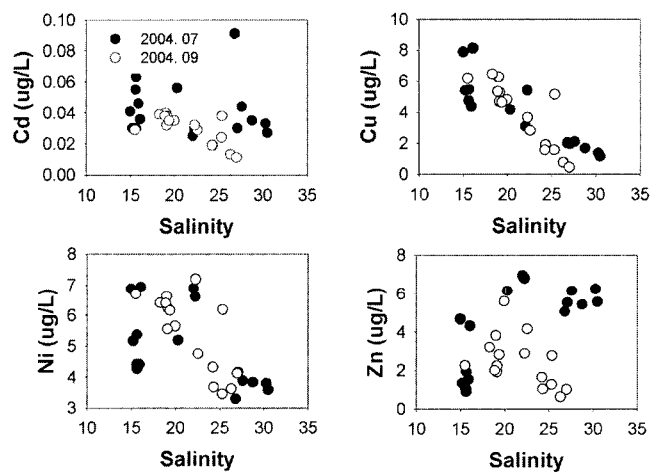


Fig. 5. Relationship between salinity and dissolved heavy metals in water column of the Lake Shihwa.

보이는데 염분과 함께 산화/환원에 의한 영향이 크게 작용한다고 하였다.

3.2 퇴적물

시화후 표층 퇴적물의 금속 함량 범위는 Al 5.72~8.43%, Fe 1.97~4.06%, Mn 277~550 µg/g, Cr 53~172 µg/g, Co 7.1~17.0 µg/g, Ni 15.2~69.9 µg/g, Cu 26~1,217 µg/g, Zn 94~724 µg/g, As 7.2~19.3 µg/g, Cd 0.06~1.94 µg/g, Pb 24.1~197 µg/g, 그리고 Hg 0.035~0.503 µg/g로 주원소를 제외하고는 변화가 크게 나타났다(Table 1).

Al, Fe은 정점 8에서 가장 낮은 함량을 나타내었으며, 최대 함량은 Al의 경우 정점 3, Fe의 경우는 정점 4에서 나타났다. Al은 입도를 나타내는 간접적인 수단으로 활용되는 경우가 있으며 (Schropp *et al.*[1990]), 이를 근거로 하면 호수의 내측과 중앙부에

Table 1. Metal contents in surface sediments of the Lake Shihwa.

St.	Al	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
	(%)		(µg/g)									
2	8.01	3.94	378	172	15.9	69.9	290	598	14.3	0.77	78.7	0.085
3	8.43	3.92	450	103	15.5	41.4	78	258	15.2	0.28	65.6	0.058
4	7.88	4.06	467	165	15.7	58.3	1217	724	15.7	1.94	197	0.503
5	7.19	3.26	305	115	10.9	36.3	238	467	8.8	0.74	91.9	0.122
6	6.22	2.45	322	70	9.1	22.6	81	193	7.2	0.09	40.8	0.069
7	7.95	3.76	386	104	13.5	38.5	144	310	15.0	0.38	67.7	0.138
8	5.72	1.97	278	53	7.1	15.2	26	94	7.8	0.06	24.1	0.035
9	7.95	3.88	506	115	17.0	52.0	177	375	19.3	0.59	75.0	0.167
10	6.02	2.22	277	56	7.5	17.5	27	127	7.3	0.11	28.2	0.035
11	7.40	3.48	382	92	13.1	37.7	140	277	13.1	0.37	60.9	0.135
12	8.08	3.94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.103
13	7.73	3.69	550	80	12.7	31.5	29	142	11.4	0.20	29.1	0.043
14	7.86	3.66	492	83	13.4	33.5	38	147	13.0	0.08	31.4	0.049
최소	5.72	1.97	277	53	7.1	15.2	26	94	7.2	0.06	24.1	0.035
최대	8.43	4.06	550	172	17.0	69.9	1217	724	19.3	1.94	197	0.503
평균	7.42	3.40	399	101	12.6	37.9	207	309	12.3	0.47	65.9	0.119

서 세립퇴적물이 퇴적되는 것으로 보인다. 그 외의 중금속들은 대부분 반월공단과 인접한 정점 2, 3, 4에서 높은 농도를 나타내었으며, 시화공단 주변의 정점 7과 9에서도 높은 농도를 나타내었다. 특히 Cu와 Zn, Hg은 정점 4에서 다른 정점보다 매우 높은 함량을 나타내었는데 Cu는 전년 대비하여 2배 높은 값이다. 이상과 같은 중금속들의 분포는 공단으로부터 다량의 중금속 유입 부하가 있다는 것을 시사하고 있으며, Cu, Zn는 심각한 수준을 나타내고 있다.

중금속 함량을 Al으로 표준화한 Metal(µg/g)/Al(%)의 공간분포를 보면(Fig. 6) Fe/Al 비는 정점 4에서 가장 높았으며, Mn/Al의 비는 방조제 주변에서 다소 높게 나타났지만 전년보다는 낮게 나타났다. 그 외의 중금속들은 정점 4를 비롯하여 정점2와 9에서 높은 값을 나타내었으며, Cu는 정점 4에서 매우 높았다. 이와 같이 입도에 의한 중금속 함량의 변화를 간접적으로 배제할 수 있는 metal/Al 비가 높다는 것은 중금속이 인위적으로 다량 축적되고 있다는 것을 의미한다.

Al에 대하여 각 중금속들은 0.280~0.982의 상관성(R)을 보였는데 Cu, Zn, Cd과 Pb은 0.5로 낮았으며, 그 외에는 0.666이상이었다. 그러나 총유기탄소(TOC)와 강열감량(IL)에 대해서는 모든 금속이 각각 0.510~0.864, 0.547~0.930 범위의 높은 상관성을 나타내었다. 각 금속들간에도 비교적 양호한 상관성을 나타내는 경우가 많았지만 산화/환원 과정에 많은 영향을 받는 Mn에 대해서는 대부분 낮은 상관성을 나타내었다(Table 2).

시화호 방조제 완공 다음 연도인 1997년부터 조사된 표층 퇴적물의 중금속 함량의 연도별 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Mn은 2001년의 피크를 제외하면 최근의 평균과 변동폭은 비교적 낮은 수준이었다. Co의 경우는 변동폭과 평균 함량에 있어서 큰 변화가 없었지만 나머지 중금속들은 2003년과 2004년에 평균은 상승하고, 변동폭도 이전에 비해 급격히 커졌다. 이는 해수화에 의존

한 시화호의 중금속 환경 개선이 오염원을 차단하지 않고서는 효과를 거둘 수 없다는 것을 보여주는 것이다.

퇴적물은 환경 내에서의 저장고 역할과 함께 축적이 지속될 경우 환경 보전, 관리 측면에서 문제를 발생시키는 잠재적인 오염원이 되므로 적절한 관리의 필요성이 있다. 이를 위하여 미국, 캐나다, 호주 및 유럽 국가 등에서는 여러 형태의 기준 또는 권고치를 제시하고 있지만 국내에는 아직 기준이 마련되어 있지 않다. 따라서 퇴적물 조사 자료의 오염 정도를 미국 NOAA에서 제시한 ERL 및 ERM과 비교하였다. 여기서 ERL(Effects Range-Low)과 ERM(Effects Range-Median)은 오염물질의 농도 증가에 따른 생물 영향 발생 정도를 순서대로 나열하였을 때 각각 하위의 10%와 50%에 해당하는 값이다(<http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/SPQ.pdf>). Cd의 경우 ERL을 초과하는 곳이 정점 4로 1개 정점 뿐이지만 다른 중금속들 중에서 ERL을 초과하는 정점수가 가장 적은 곳은 Pb으로 7개 정점이었으며, 나머지는 그 이상의 정점들에서 ERL을 초과하였다. 또한 Ni은 정점 2, 4, 9, Cu는 정점 2와 4, Zn은 정점 2, 4, 5에서 ERM도 초과하는 높은 함량을 나타내었는데 정점 4는 가장 오염도가 높다(Fig. 8). 이 정점은 공단 끼고 흐르는 신길천의 영향을 많이 받는 곳으로 이 하천을 통하여 유입되는 미처리된 폐수에 다량의 중금속이 포함되어 있고 이는 시화호의 물과 퇴적 환경에 미치고 있는 것이다.

3.3 입자성 침강물질

입자성 침강물질에 대한 금속 함량은 Table 3에 나타내었다. Al과 Fe는 8월에 정점 5에서 가장 높고 방조제 방향으로 가면서 감소하였다. 10월에도 비슷한 함량과 분포를 나타내었다. 이러한 분포는 입자성 침강물질 중의 총유기탄소 또는 강열감량 함량 자료에 의하면 중앙 및 방조제에 가까운 정점 9와 12가 내측에 위치

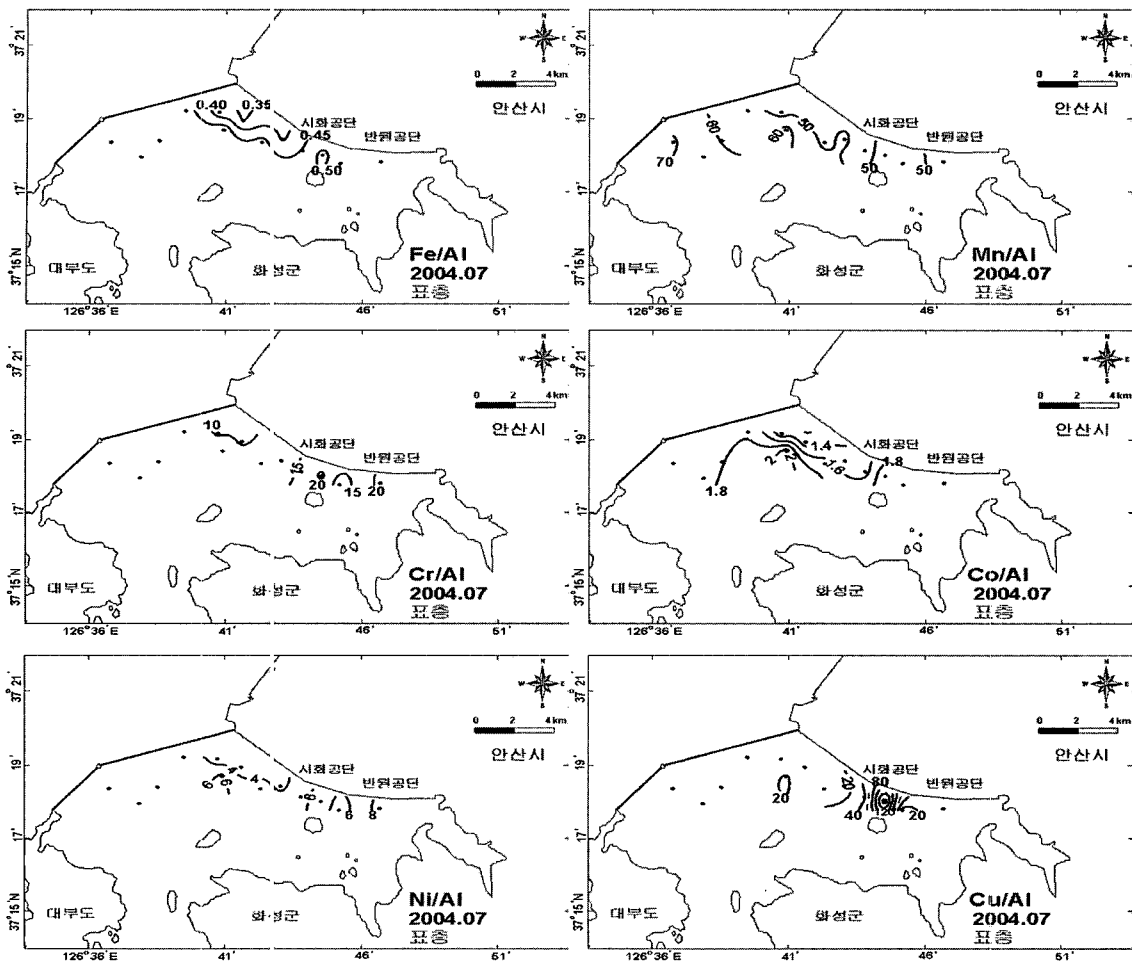


Fig. 6. Distribution of Metal/Al ratio in surface sediments of the Lake Shihwa.

Table 2. Correlation coefficients(R) among TOC, IL and metals in surface sediments in the Lake Shihwa.

	TOC	IL	A	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
TOC	1.000												
IL	0.943	1.000											
Al	0.717	0.835	1.000										
Fe	0.793	0.885	0.982	1.000									
Mn	0.510	0.719	0.767	0.773	1.000								
Cr	0.790	0.723	0.666	0.752	0.316	1.000							
Co	0.855	0.930	0.939	0.957	0.748	0.769	1.000						
Ni	0.864	0.805	0.765	0.831	0.459	0.961	0.883	1.000					
Cu	0.519	0.547	0.280	0.414	0.199	0.719	0.409	0.578	1.000				
Zn	0.743	0.648	0.484	0.598	0.143	0.956	0.613	0.857	0.829	1.000			
As	0.844	0.939	0.850	0.861	0.714	0.636	0.942	0.775	0.362	0.500	1.000		
Cd	0.652	0.640	0.389	0.521	0.221	0.831	0.517	0.704	0.969	0.924	0.452	1.000	
Pb	0.638	0.658	0.470	0.535	0.208	0.804	0.532	0.673	0.960	0.905	0.476	0.982	1.000

한 정점 5에 비하여 육상의 풍화된 지각물질의 유입보다는 생물학적 과정에 의해 생성된 유기물이 의한 영향을 많이 받기 때문이며(해양수산부[2004]), 이들에서는 상대적으로 Al과 같은 지각기원 주요원소의 함량이 낮게 나타난다. 1996년의 입자성 중금

속에 대한 연구에서도 위와 같은 결과였다(김[2001]). 한편 각 정점에서 Al에 대하여 입자성 침강물질과 퇴적물 중의 함량을 비교해 보면 퇴적물에서 높게 나타나며, 그 차이는 내측보다는 방조제 방향으로 갈수록 커졌다. 이러한 현상은 침강물질 내의 상대적으

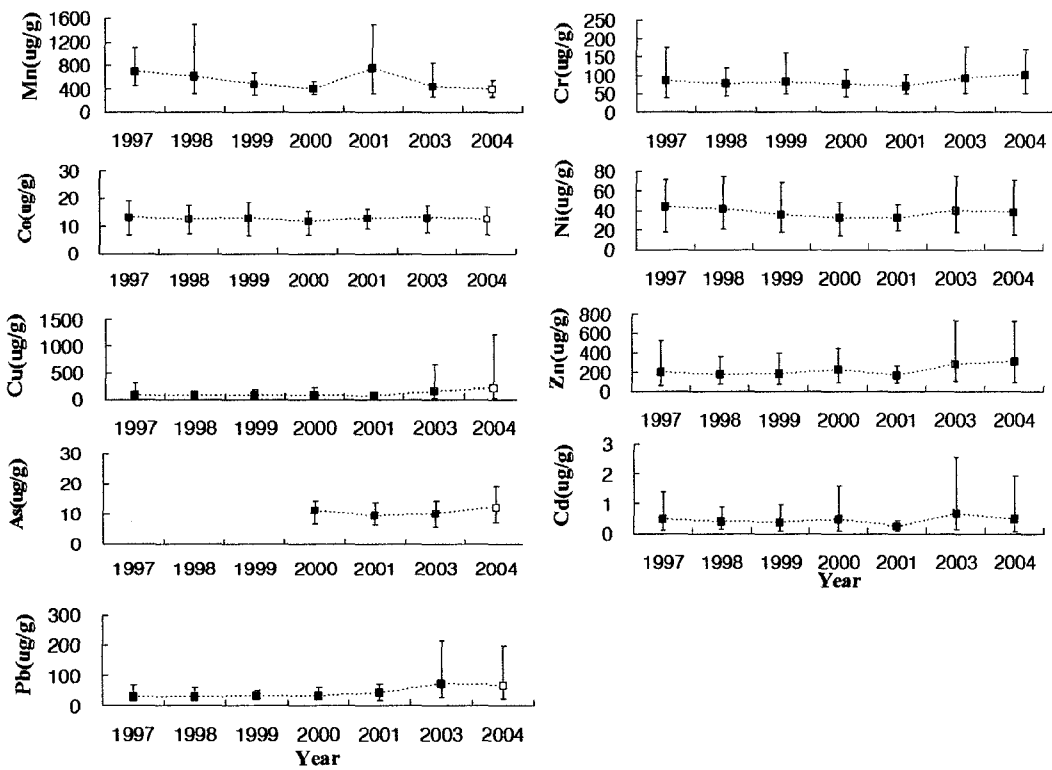


Fig. 7. Temporal variations of metals in surface sediments of the Lake Shihwa.

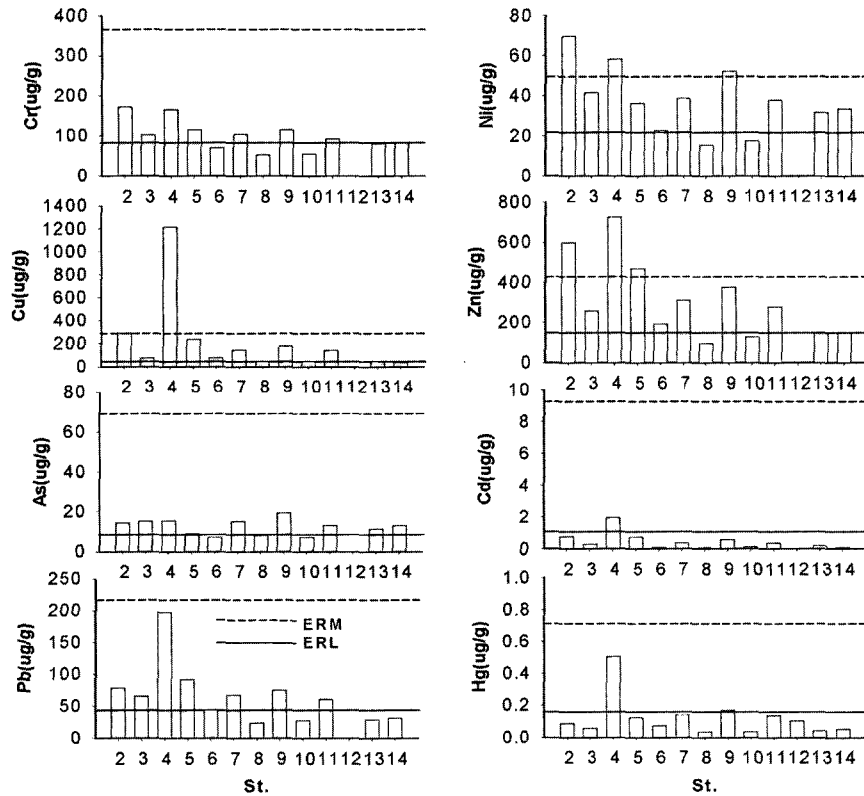


Fig. 8. Comparison of sediment quality guidelines of US and metal contents in surface sediments of the Lake Shihwa.

로 높은 유기물 함량과 유기물의 정점간의 차이, 퇴적 후의 유기물 분해를 포함한 원소들의 속성 과정에 의한 재분배 등에 의한 것이다. Cr, Co, Ni, Cu, Zn와 Pb도 시기 및 정점별로 AI과 같은

함량 분포를 나타내었으며, 표층 퇴적물에 비해서 높은 함량으로 축적되어 있었다. As의 경우 8월에는 세 정점이 20 µg/g을 상회하면서 비슷한 수준이었으나 10월에는 8월보다 1/10이하로 낮았다.

Table 3. Metal contents in settling particulate matters of the Lake Shihwa.

Sampling date	St.	Metal contents (µg/g)											
		Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Cd (%)	Pb (%)	Hg (%)
2004/8/12~8/30	5	7.25	4.06	2926	225	17.2	83.5	648	1185	22.9	0.89	171	0.229
	9	5.29	3.39	8048	129	15.6	63.1	272	737	21.4	0.67	112	0.146
	12	3.85	3.08	335	66	11.0	63.0	147	644	24.7	1.85	49	-
2004/9/23~10/8	5	7.54	4.21	3753	208	19.0	79.3	450	849	2.0	0.83	161	0.213
	9	5.61	3.33	4020	126	12.8	64.2	180	524	1.2	0.90	79.8	-

그러나 Mn은 정점 5와 9에서 두 시기에 2,926~8,048 µg/g의 높은 함량을 나타내었으며, 이러한 값은 2004년 8월의 표층 퇴적물에 비하여 8~16배 높은 것으로 Mn 농축 현상은 지층의 환원 환경에서 공급되는 용존성 Mn이 상층수의 산소와 결합하여 Mn 산화물 형성하였을 가능성이 있다. 이상과 같은 높은 Mn 함량은 퇴적물 내에서 빠르게 환원되어 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다.

한편 시기에 따라서 차이가 있으나 본 조사에서의 Mn, Cr, Cu, Zn, Pb의 함량은 전년도에 비하여 높게 나타났다(해양수산부[2003]). 이와 같이 시화호 수층내의 생지화학적 과정을 반영하는 입자성 침강물질의 중금속 환경이 개선되지 못한 것은 수질 개선을 위한 해수화보다는 주변에서 고농도의 중금속을 배출하고 있는 오염원의 영향이 더욱 크게 작용하고 있기 때문이다.

Martin and Whitfield[1983]이 제시한 지각중의 원소 함량을 기준으로 하여 구한 입자성 침강물질내 각 원소의 농축계수(Enrichment Factor: EF)는 대체로 1을 약간 상회하는 값을 나타내고 있는 Fe 과 Co를 제외하면 시기 및 정점에 따라서 변화가 크게 나타났다. Mn은 7월에 정점 9와 12에서 극히 대조되는 값을 나타내었으며, Cu는 10이상을 나타내는 빈도가 가장 많았고, Cd과 Pb도 7월에 각각 정점 12와 5에서 10보다 높게 나타났다. 또한 이들은 5이상의 높은 농축계수를 나타내는 경우가 많았다(Fig. 9).

입자성 금속의 침강속은 입자성 침강물질의 양과 함께 주변 환

경의 영향을 반영한 입자내의 금속 함량에 의해서 결정된다. 본 조사의 입자성 금속의 침강속은 Mn, As, Cd을 제외하면 2004년 9월~10월의 정점 5에서 가장 높은 것으로 나타났다. Mn과 As는 8월에 정점 9, Cd은 역시 8월에 정점 12에서 가장 높게 나타났다. 정점 5는 8월에도 Al, Cr, Cu, Zn, Pb 등은 높은 침강속을 나타내었는데 낮은 입자성 침강물질 플럭스를 고려할 할 때 주변 환경으로부터 중금속이 농축된 물질의 유입이 있음을 의미하고 있다.

4. 결 론

시화호 표층수의 중금속 농도는 공단 주변의 정점에서 높았으며, Cu는 수질기준을 초과하는 정점이 있었다. 연도별 변화에서 Cd과 Hg을 제외하고는 최근들어 변동이 크게 나타났으며, Ni, Cu, Pb의 평균 농도는 증가하는 경향이였다. 수직적으로는 DO와 관련한 산화/환원 환경과 밀접한 관계를 가지는 것으로 나타났으며, 표층보다 저층에서 낮은 농도를 나타내는 경향이 강하였다. 표층 퇴적물도 반월공단과 시화공단 주변에서 높은 함량을 보였는데 Cu와 Zn, Hg은 정점 4에서 매우 높았으며, 특히 Cu는 전년도보다 2배 높게 나타났으며, 최근에 평균과 변동폭이 예전에 비해 매우 증가하였다. 지속적인 오염에 따라서 모든 중금속이 정점에 따라 미국의 ERL을 초과하였으며, Ni, Cu, Zn은 ERM을 초과하기도 하였다. 입자성 침강물질 중의 중금속은 방조제 쪽에 비해서 내측에서 높은 함량을 나타내었으며, Mn, Cr, Cu, Zn, Pb의 함량은 2003년 보다 상승하였다. 또한 Mn, Cu, Cd, Pb은 10이상의 높은 농축계수를 나타내는 정점이 있었다. 시화호의 중금속 환경은 전반적으로 악화되고 있는 것으로 나타났으며, 공간적인 분포에 따르면 공단으로부터 다량의 중금속 유입 부하가 있는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 해양수산부의 “시화호 해양환경 개선사업 연구 용역 (PM 28300)”의 일환으로 수행되었으며, 논문의 심사를 해주신 심사위원님께 감사드립니다.

참고문헌

[1] 김경태, 조성록, 이수형, 강성현, 이건영, 1998, “금 포집 장치와 냉증기 원자흡수분광법을 이용한 수은 측정 전처리 시

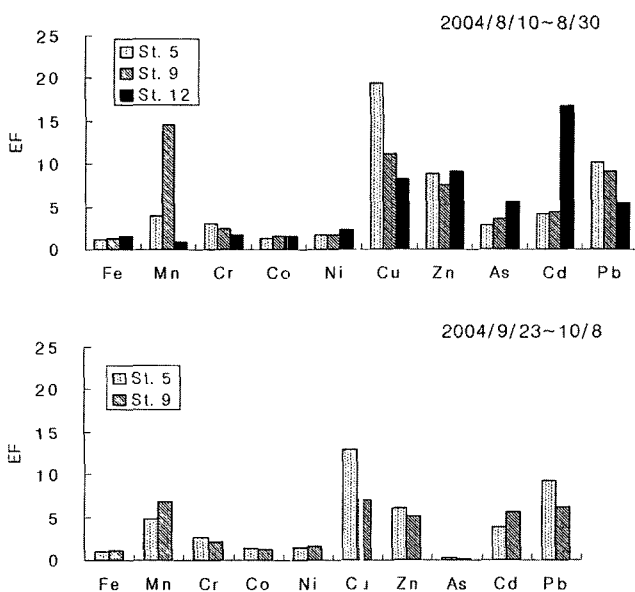


Fig. 9. Enrichment factors of metals in the SPMs of the Lake Shihwa.

- 스택의 자동화”, 해양연구 제20권, 3호, 251-260.
- [2] 김경태, 2001, 연안 간척으로 조성된 인공호수 시화호의 환경 변화에 따른 중금속 거동, 부경대학교 박사학위 논문, 199pp.
- [3] 박용철, 박준권, 한명우, 손승규, 김문구, 허성희, 1997, “시화호 산화-환원 환경하의 용존성 유, 무기 화합물의 생지화학적 연구”, 한국해양학회지 바다, 제2권, 2호, 53-68.
- [4] 한국수자원공사·농어촌진흥공사, 1994, 시화지구 담수호 수질 보전대책수립 조사보고서.
- [5] 한국수자원공사, 1996, 시화호 수질현황 및 조류제어 연구보고서.
- [6] 한국해양연구소, 1997, 시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 보고서(1차년도).
- [7] 한국해양연구소, 1999, 시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 보고서(3차년도).
- [8] 한국해양연구소, 2000, 시화호의 해수화에 따른 환경변화 및 수질관리에 관한 연구(1차년도).
- [9] 한국해양연구소, 2001, 시화호의 해수화에 따른 환경변화 및 수질관리에 관한 연구(2차년도).
- [10] 해양수산부, 2003, 시화호 해양환경 개선 사업.
- [11] 해양수산부, 2004, 시화호 해양환경 개선 사업.
- [12] Boyle, E.A., Husted, S.S. and Jones, S.P., 1981, “On the distribution of copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean”, *J. Geophys. Res.*, Vol. 86, 8048-8066.
- [13] Bruland, K.W., 1983, Trace metals in sea-water. In *Chemical Oceanography Vol 8. 2nd ed.*, eds by Chester, R. and Riley, J.P., Academic Press, London. 158-220.
- [14] Byrd, J.T., Lee, K.W., Lee, D.S., Smith R.G. and Windom, H.L., 1990, “The behavior of trace metals in the Geum Estuary, Korea”, *Estuaries*, Vol. 13, 8-13.
- [15] Danielsson, L.G., Magnusson, B. and Westerlund, S., 1978, “An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electro-thermal atomization”, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 98, 47-57.
- [16] Fabiano, M., Baffi, F. and Frache, R., 1985, “Seasonal and depth variations of copper, iron and nickel in Ligurian coastal waters”, *Mar. Chem.*, Vol. 17, 165-175.
- [17] Flegal, A.R. and Patterson, C.C., 1983, “Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N, 20°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 64, 19-32.
- [18] Hill, W.R., Stewart, A.J. and Napolitano, G.E., 1996, “Mercury speciation and bioaccumulation in lotic primary producers and primary consumers”, *Can. J. Aquat. Sci.*, Vol. 53, 812-819.
- [19] <http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/SPQ.pdf>
- [20] Martin, J.M. and Whitfield, M., 1983, The significance of the river input of chemical elements to the ocean, In *Trace metals in sea water*, eds by Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. and Goldberg, E.D., Plenum Press, New York and London, 265-296.
- [21] Mukherji, P. and Kester, D.R., 1979, “Mercury distribution in the gulf stream”, *Science*, Vol. 204, 64-66.
- [22] Ponter, C., Ingri, J. and Bostrom, K., 1992, “Geochemistry of manganese in the Kalix River, northern Sweden”, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 56, 1485-1494.
- [23] Schropp, S.J., Lewis, R.G., Windom, H.L., Ryan, J.D., Calder, F.D. and Burney, L.C., 1990, “Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element”, *Estuaries*, Vol. 13, 227-235.
- [24] Schubel, J.R. and Kennedy, V.C., 1984, The estuary as a filter: An introduction, In *The estuary as a filter*, eds by Kennedy, V.C., Academic Press, Orland, 1-11.
- [25] Windom, H.L., Schropp, S.L., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C., Lewis F.G. and Rawlinson, C.H., 1989, “Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediment of the southeastern United States”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 23, 314-320.

2005년 3월 11일 원고접수
2005년 8월 8일 수정본 채택