

시화호 표층퇴적물의 중금속 및 퇴적상 변화

최 만 식 · 천 중 화 · 우 한 준 · 이 희 일
기초과학지원연구소 동위원소분석팀 · 한국해양연구소 해양지질연구단
(1999년 7월 5일 접수)

Change of Heavy Metals and Sediment Facies in Surface Sediments of the Shihwa Lake

Man-Sik Choi, Jong-Hwa Chun*, Han-Jun Woo*, and Hi-Il Yi*

Isotope Research Lab., Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea

*Marine Geology and Geophysics Division, Korea Ocean Research & Development Institute, Ansan 425-600, Korea

(Manuscript received 5 July, 1999)

In order to determine the changes of sediment facies and metal levels in surface sediments after the construction of Shihwa Lake, surface sediments were sampled at 8 sites located on the main channel monthly from June, 1995 to August, 1996 and analysed for 12 metals (Al, Fe, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As and Pb) by ICP/AES and ICP/MS.

Two groups of sampling sites (the inner lake with 3 sites and the outer lake with 5 sites) are subdivided by the surface morphology; the inner lake is a shallow channel area with a gentle slope, while the outer lake is relatively deep and wide channel with a steep slope which has many small distributaries.

After the construction of dam, fine terrestrial materials were deposited near the outer lake, which resulted in the change of major sediment facies from sandy silt to mud. With the deposition of fine sediments in the outer lake, anoxic water column induced the formation of sulfide compounds with Cu, Cd, Zn and part of Pb. Metal (Cr, Ni, Cu, Zn and Cd) contents in sediments increased up to twice within 2 years after the construction of dam. This is due to the direct input of industrial and municipal wastes into the lake and the accumulation of metals within the lake. In addition, frequent resuspension of contaminated sediments in a shallow part of the lake may make metal-enriched materials transport near the outer lake with fine terrestrial materials. As the enrichment of Cu, Zn, Cd and part of Pb in the Shihwa Lake may be related to the formation of unstable sulfide compounds by sulfate reduction in anoxic water or sediment column, the effect of mixing with open coastal seawater is discussed.

Key word : Shihwa lake, sediment, metal

1. 서 론

연안 환경에서 퇴적물 중 미량 금속은 그 지역의 미량금속 오염 정도에 대한 지표로 사용될 수 있고 급격한 환경 변화를 받는 지역에서는 퇴적물 중 미량금속의 변화로부터 수환경의 생지화학적 조건 변화를 반영하는 누적된 효과를 유추할 수도 있다.¹⁻³⁾

시화호는 방조제 형성 이전에는 조류(tidal current)의 영향이 우세한 반월조간대(Banwol tidalflat) 지역이었으며,^{4,5)} 조간대 하도(tidal channel)가 발달된 중부조간대(intertidal flat) 환경이 넓게 형성되어 있었다. 이 지역은 시화방조제 건설 이전부터 시화 및 반월 공업단지로부터 유입된 폐수 등에 의한 퇴적물과 생물체의 중금속 오염이 제기되었던 곳이다.^{4,6-8)}

시화방조제는 1994년에 건설이 완료되었으며, 이때부터 조간대환경에서 호수환경으로 급격한 전이가 일어났다. 시화호는 주로 취송류에 의한 퇴적물 재부유(resuspension) 작용이 활발한 퇴적환경이 되었다.⁹⁾ 따라서 시화호에서는 해저지형과 퇴적물의 재배열 및 퇴적물내에 포함된 중금속 변화가 있었으리라 예상된다. 주변 도시와 공업단지에서 배출되는 오염물질들은 지속적으로 시화호 내부로 유입되었고, 이로 인해서 적조 등의 부영양화에 따른 제반 현상들이 발생하였다.^{5,10)} 비록 외해로의 인위적인 방류가 있어 왔지만 배수갑문의 개폐에 영향을 받지 않는 정체된 부분에는 유기물의 분해에 따른 계속된 산소 소비로 무산소 환경이 형성되기도 하였다.^{5,11,12)}

지금까지 시화호에 대한 연구에서 수피의 특성,^{5,11)} 저

서생물의 분포⁵⁾ 및 호수 내측의 퇴적물 중 중금속¹³⁾에 대한 결과들이 발표되었다. 그러나 시화호 건설 이전과 이후의 변화에 대한 직접적인 조사 결과는 없었으며 퇴적물의 특성 변화를 살펴본 연구 결과도 없었다.

본 연구는 방조제 건설 이후 시화호내의 퇴적상과 퇴적물 내 중금속 변화 양상을 추적하고 변화에 따른 제현상을 구명하고자 한다.

2. 연구지역 및 방법

시화호의 방조제 건설에 따른 표층퇴적물의 퇴적상 및 금속 함량 변화를 추적하기 위하여 호수 내측에서 외측까지 발달한 해저 수로에 총 8개 조사정점을 설정하였다(Fig. 1). 그리고 각 정점들에서 1994년 9월 한 차례 그리고 1995년 6월부터 1996년 8월까지 매달 한번씩 그랩 채취기를 사용하여 표층퇴적물을 채취하였다. 해저지형은 1997년 3월에 배수갑문부터 시화호 내측까지 북서-남동 방향의 축선을 약 700 m 간격으로, 정밀수심측정기(Precision Depth Recorder; PDR-101 모델)를 사용하여 조사하였다. 각 축선들은 수심 약 5 m 이하의 평탄한 해저면에 나타나는 지점까지 연장되어 있으며, 대략 50 km 거리를 조사하였다.

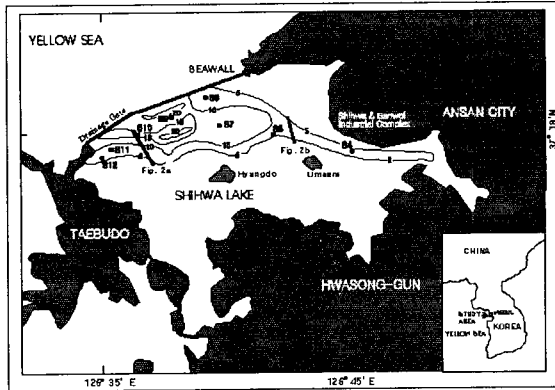


Fig. 1. Detailed bathymetry and sampling locations of the Shihwa Lake. Contours indicate water depth(m).

퇴적물의 입도 분석을 위하여 우선 퇴적물을 과산화수소와 염산으로 처리하여 유기물과 탄산염을 제거하였다. 이 시료들은 4 ϕ 체로 습식체질 하여 4 ϕ 이하 조립질 시료는 로텡진탕기(Rotap sieve shaker)로 20분간 체질하여 0.5 ϕ 간격으로 무게 백분율을 구하였다. 습식체질에 의해서 분리된 4 ϕ 이상 세립질 시료는 2 g을 취해 300 ml의 0.1% Calgon 용액에 희석시킨 후에 초음파진동기와 자기진동기로 균일하게 분산시켰다. 분산된 퇴적물 시료는 자동입도분석기(Sedigraph 5100)에 의해서 입도를 분석하였다. 입도분석결과는 통계분석을 통하여 평균입도, 분급도, 왜도 및 첨도를 구하였고, 그 방법은 Folk 분류법¹³⁾을 따랐다.

표층퇴적물 중 화학분석을 위한 시료는 오븐에서 건

조한 후 아게이트 모르타르를 사용하여 분말화하였다. 분말 시료 약 0.2 g을 저압용 Teflon digestion vessel (SavillexTM)에 넣고 여기에 혼합산($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HClO}_4 = 4:4:1$) 5 ml를 넣어 180°C의 가열판에서 하룻밤 동안 반응시켰다. 반응 후 남은 산을 증발시키고 같은 과정을 2회 반복한 후 과염소산 1 ml를 넣어 잔류물을 완전히 용해시켰다. 남은 산을 증발시키고 남은 고형물을 1% HNO_3 로 용해하여 분석용 용액을 준비하였다. 유도결합플라즈마 방출분광기(ICP-AES, SHIMADZ ICPS-1000III 모델)를 사용하여 Al, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As를 측정하였는데 As는 수소화물 발생장치(Hydride Vapour Generation Kit)를 이용하였고 그 외 원소들은 용액 시료 도입법(Pneumatic nebulization)을 이용하여 측정하였다. 또한 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, FISON PQ3 모델)를 사용하여 Cd과 Pb를 측정하였다. 미량 원소 분석 자료의 정밀도 및 정확도를 알기 위해서 퇴적물 표준 시료(USGS MAG-1)를 함께 분석하였는데 원소에 따라 오차가 다르지만 대개 $\pm 10\%$ 의 오차 범위를 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 해저 지형

시화호는 인위적인 방류에 의한 수위 조절이 빈번히 이루어지기 때문에, 수심 측정 시기에 따라서 상대적인 수심의 차이가 나타날 수 있다. 시화호의 해저지형은 시화방조제 건설 이전에 발달한 조간대환경에서 형성되었으며, 방조제 건설 이후에 인위적인 준설과 매립에 의해서 다소 변형된 것으로 생각된다.

1997년 3월에 조사된 시화호의 해저지형은 수심 약 20 m 이고 폭이 약 3 km의 해저수로가 잘 발달된 배수갑문부터 음섬까지의 호수외측(outer lake)과 수심 약 6 m 이고 폭이 수십 m 인 음섬에서 내측까지의 호수내측(inner lake)으로 뚜렷이 구분되었다(Fig. 2). 호수외측에는 급격한 경사면이 발달한 주 해저수로(main channel)의 내부에 다수의 분류(distributary channel)들이 형성되어 있다(Fig. 2a). 호수내측은 수심 약 6 m 깊이의 완만한 경사면의 해저수로가 형성되어 있으며, 분류는 발달하지 않는다(Fig. 2b).

시화호는 해저수로의 규모 변화에 의해서 음섬 주변을 경계로 외측과 내측으로 구분할 수 있다. 호수내측에서 채취한 표층퇴적물의 정점들은 시화공단과 반월공단에서 배출되는 폐수가 유입되는 하천이 위치한 정점 S4와 S6이다. 그리고 호수외측에 위치하는 시료 채취 지점은 S8에서 S12까지 5개의 정점들이다(Fig. 1). S7은 수심과 수로의 폭을 고려하면 호수 내·외측의 중간 특성을 보이는 정점이 된다. 표층퇴적물의 채취 정점들은 겨울철의 강한 바람이나 여름철의 폭우로 인하여 지형의 변화도 예상되는 지역이다. 실제로 한 지점에서 매달 채취한 퇴적물의 입경 변화가 매우 심하여 각 위치별 시간적인 변화 양상을 이해하는 것은 매우 어려운 일이다(Fig. 3a). 따라서 각 정점들의 변화를 살펴보기보다는 호수를 내측과 외측으로 나누어 지역별 비교를 하는 것

이 바람직할 것이다. 여기서 해저 지형적으로 중간 특성을 보이는 정점 S7은 두 지역의 비교에 통계적인 의미를 부가하기 위하여 편의상 호수 내측의 정점으로 하였다.

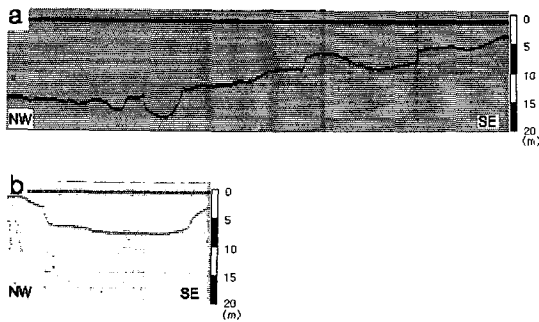


Fig. 2. PDR (Precision Depth Recorder) profiles of sections indicated in Fig. 1. Section a is located from the outer lake, while section b is from the inner lake. These profiles present a submarine topography of the Shihwa lake obtained in March, 1997.

3.2. 퇴적상의 변화

표층퇴적물의 월별 평균입도 변화는(Fig. 3a) 각 정점들의 지리적위치에 의해서 구분된다. 호수내측에서 채취한 표층퇴적물의 평균입도는 95년 6, 7월과 96년 4, 5월에 가장 조립한 7.5 ϕ 정도였고, 95년 10월과 96년 7월에 가장 세립한 8.5 ϕ 로 평균입도의 변화폭이 적다. 반면에 호수외측에서 채취한 표층퇴적물의 평균입도는 방조제 건설 8개월 후인 94년 9월에 5.5 ϕ 였고, 이로부터 1년 6개월 후에는 7 ϕ ~8 ϕ 범위로 세립해졌다. 95년 9월에 채취한 표층퇴적물은 5.6 ϕ 로 조립해졌지만, 이것은 여름철의 집중 강수(95년 7, 8월 강수량 989 mm)에 의한 조립질 퇴적물의 일시적인 재동에 의한 것으로 사료된다. 그러나 전반적으로 호수외측에 분포하는 표층퇴적물의 평균입도는 호수내측에 비하여 조립한 경향을 보인다. 이와 같은 양상은 표층퇴적물의 모래, 실트 및 점토 구성성분함량을 끝점으로 하는 삼각 그림에서도 나타난다(Fig. 3b). 삼각 그림에서 호수내측의 표층퇴적물은 세 시료만 제외하고 모래 성분이 10% 이내로 거의 대부분이 니질퇴적물에 속하며, 일부 실트퇴적물도 나타난다. 호수외측의 표층퇴적물들도 니질퇴적물이 대부분이나 일부 모래 구성성분이 우세한 퇴적물인 경우 모래질 실트퇴적물로 나타난다. 즉, 조석 작용에 의한 침전시간 지연(settling lag)에 의해 육지로 접근하면서 세립해지는 전형적인 조간대 퇴적상을 아직 유지하고는 있으나, 방조제 건설 이후에 방조제 부근에 세립질퇴적물들이 집적되는 것을 보여준다.

방조제 건설 전인 1981년에는 호수내측 지역은 실트퇴적물, 호수외측 지역은 모래질 실트퇴적물이 분포하였다.⁴⁾ 방조제 건설과 가장 인접한 시기의 조사로 반월 조간대(1991년)와 사강 조간대(1988년) 퇴적물의 자료를¹⁵⁾ Fig. 3b에 함께 도시하였는데 각 지역이 비록 본 연구의 시료 채취 지점과는 다르나 반월 조간대는 조간대의 육지쪽 끝점이라는 점에서 호수내측 지역과 비교가 가능할

것이고 사강 조간대는 시화호의 남쪽 조간대 지역으로 방조제 건설 전의 하부조간대 지역을 대신할 수 있으리라 예상되므로 호수외측과 비교하였다. 호수 내측은 방조제 건설 전과 후가 유사한 퇴적상을 보인 반면 호수외측 지역은 방조제 건설 전(사강 조간대 자료)에 대부분의 퇴적물이 실트질 모래에 해당하였으나 방조제 건설 후에 세립 물질이 공급되어 니질 퇴적물로 변화하였다. 96년 1월과 9월에 방조제 외곽 지역에서 채취한 표층퇴적물도 거의 모래와 실트의 혼합물이었다.¹⁶⁾ 따라서 호수외측에 축적된 니질퇴적물들은 방조제가 건설된 후 세립한 입자들이 공급되어 형성된 것으로 추론된다.

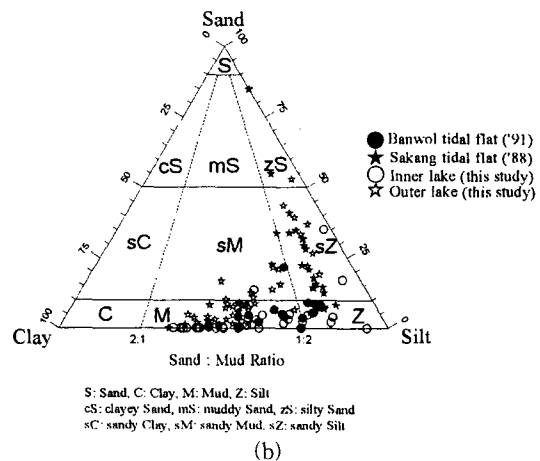
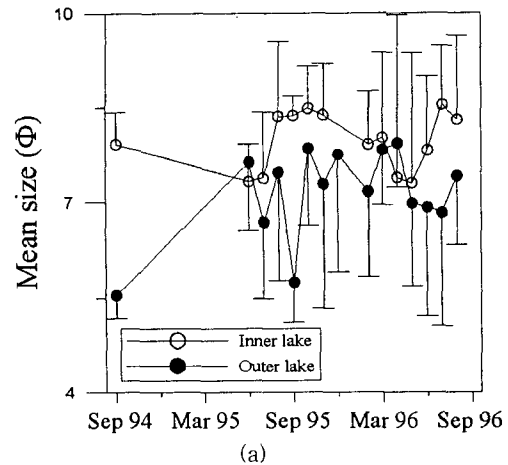


Fig. 3. (a) Time-series plots of mean size (ϕ) in surface sediments from September, 1994 to August, 1996 showing average value and standard deviation in the inner and outer lake, respectively. Only one directional standard deviation value is depicted due to figure complexity. (b) Ternary diagram with sand-silt-clay components shows sediment facies. The data of previous studies¹⁵⁾ are also contained with the results of this study.

3.3. 표층퇴적물 중 금속원소의 함량

퇴적물 중 금속원소 함량은 퇴적물의 물리적인 인자와 구성성분에 의해 조절된다. 황해 대륙붕 퇴적물에서 금속원소의 함량은 주로 물리적인 인자인 입도에 의해 주로 변화하며 몇몇 원소에 대해서는 퇴적물 근원지의 차이나 퇴적환경 차이에 의해 변화한다. 특히 서해안과 같이 대조차 환경인 곳에서는 금속을 주로 함유하는 세립물질의 축적이 적어 조간대 지역에서도 낮은 금속 함량을 보인다. 그러나 오염원이 크거나 유기물의 공급이 많아 퇴적물 내에 무산소 환경이 형성되는 곳에서는 금속의 축적이 보고되었다.^{7,8,15)}

인공적으로 만들어진 시화호에서는 주변 도시와 공단에서 배출되는 생활 하수 및 폐수가 유입되어 수층에서도 무산소 환경이 형성되는 곳으로 보고되었다.^{10,11)} 그리고 방조제 건설에 따른 세립 물질이 축적되는 것으로 보아 퇴적물 내 금속의 축적이 예상된다. 시화호가 건설되기 전에도 호수의 육지쪽 끝에 위치한 반월 조간대에서 Cr, Cu, Zn의 축적이 보고되었고^{7,8,15)} 반월 공업단지 앞에서는 Cr, Cu, Zn, Cd, Pb의 축적이 보고되었다.⁷⁾ 반월 조간대에서 Cu의 축적은 퇴적물 내에서 이루어지는 초기속성(early diagenesis) 작용 중 황화물 형성에 의해 이루어지며,⁸⁾ 위에서 축적되는 금속들 중 환원환경에서 Cu와 같이 황화물 형성으로 축적되는 금속으로는 Zn, Cd 및 Pb가 있다.¹⁷⁾ 이러한 퇴적물 내의 금속축적은 환경 변화에 의해 축적된 금속이 수층으로 다시 용출될 수 있기 때문에 축적 기작을 이해하는 것이 매우 중요하다.

Fig. 4는 각 금속함량의 평균 입도에 대한 변화이고 호수외측 지역과 호수내측 지역을 구분하여 나타내었다. 또한 대륙붕 및 조간대 지역에서 각 금속함량과 평균입도 사이의 관계식을¹⁵⁾ 선으로 함께 도시하였다. 그리고 각 지역에서의 금속 함량 평균값과 범위를 Table 1에 요약하였다. 분석한 모든 금속들의 함량이 호수외측 지역에서는 평균 입도가 세립해지면 자료의 분산이 심하지만 증가하는 경향을 뚜렷이 보이나 호수내측 지역에서의 Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb는 평균입도가 세립해지면서 호수

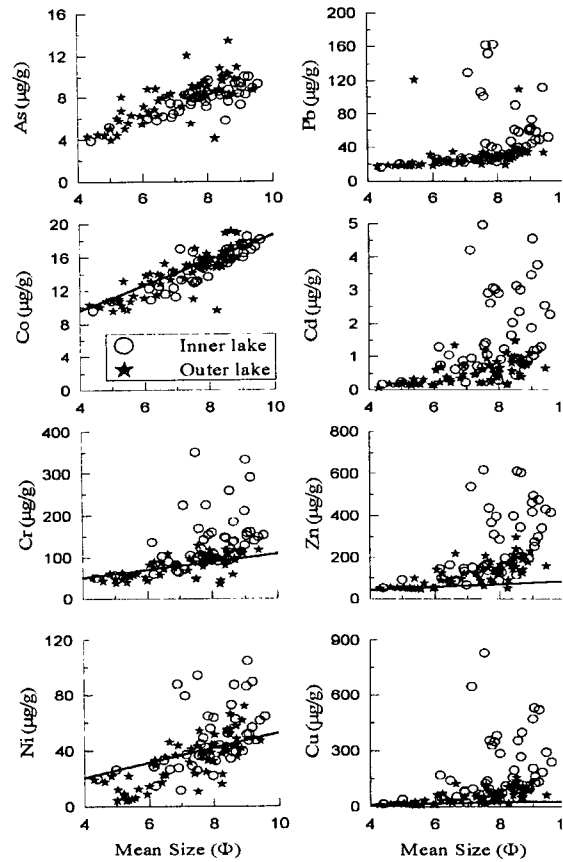


Fig. 4. Dependence of metal contents on the grain size. Sediments are subdivided into two groups (the inner lake and outer lake). The solid lines indicate the relationship between metal contents and mean sizes in the shelf area of the Yellow Sea.¹⁵⁾

외측 지역에서의와 비슷한 경향을 보이는 퇴적물도 있지만

Table 1. Contents of major elements and trace metals in sediments of the Shihwa Lake

	Inner lake (n=44)		Outer lake (n=62)		Inner lake (Sep. 94)	Outer lake (Sep. 94)	Banwoel Intertidal flat ¹ (n=16)	Intertidal flat off Banwoel Industrial Complex ²	Sakang Intertidal flat ¹ (n=22)	Yellow Sea ¹ (n=52)
	Mean	Range	Mean	Range						
Al (%)	7.3	3.9~9.4	6.9	3.2~9.7	7.5	6.2	7.2		6.6	5.75
Mn(μg/g)	504	374~775	494	303~1199	600	447	520		455	360
Fe(%)	3.6	1.9~4.9	3.2	1.8~4.8	3.6	2.4	3.5		2.3	2.17
V(μg/g)	98	62~122	94	62~125	123	101	75		59	45
Cr(μg/g)	142	50~350	81	36~128	129	50	126		56	37
Co(μg/g)	15	10~18	14	10~19	14	11	11	80~120	9	7
Ni(μg/g)	49	12~105	33	4~72	38	8	37	9~11	28	17
Cu(μg/g)	210	16~829	55	10~157	94	14	149		22	9
Zn(μg/g)	272	54~616	122	47~297	140	54	161	80~230	66	40
As(μg/g)	7.9	3.9~10.0	7.9	4.0~13.4	8.7	5.2		80~220		
Cd(μg/g)	1.7	0.2~5.0	0.5	0.1~1.5	1.0	0.2				
Pb(μg/g)	54	16~162	29	17~121	58	57	35	0.5~1.5		
Mz(φ)	7.9	4.4~9.6	7.2	4.3~9.4	7.9	5.5	6.8	30~70	5.1	3.5

1 : From Ref. 15, sediments were sampled from 1988 to 1992

2 : From Ref 7, sediments were sampled in 1993

높은 함량을 갖는 퇴적물들은 평균입도와 무관한 것처럼 보이거나(Cr, Ni), 세립해지면서 함량이 오히려 감소하는 경향(Cu, Zn, Cd, Pb)을 보인다. 두 지역을 비교해보면 호수내측 지역에서 호수외측 지역보다 함량이 큰 금속은 Cr, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Pb였으며 평균 함량으로 보면 1.5 배(Ni)에서 4배(Cu)까지 농축되어 있다. 대륙붕 지역과 비교해보면 호수외측 지역에서도 Cu, Zn, 및 Pb이 농축되어 있다.

3.4. 표층퇴적물 중 금속 함량의 변화

시화방조제가 건설되기 전에도 공단 폐수와 많은 유기물의 공급으로 호수내측의 조간대 퇴적물에 Cr, Cu, Zn, Cd, Pb이 축적되었었고,^{7,8)} 방조제가 건설된 후에도 공단 폐수가 처리되지 않은 채 호수 내로 유입되었으며, 상류에서 공급된 세립 물질들이 호수외측 지역에 퇴적되었으므로 방조제 건설에 따라 퇴적상의 변화 뿐만 아니라 퇴적물 중 금속도 더 농축되었으리라 예상된다.

먼저 방조제 건설 전과 완공 직후인 94년 9월 호수내측 지역에서 퇴적물 중 금속함량을 비교해보면(Table 1) 거의 유사한 값을 보이거나(Cr, Cd, Pb), 함량 범위 중 낮은 함량에 속한다(Cu, Zn). 그리고 반월 공단보다 더 내륙쪽에 있는 반월 조간대 지역에서의 금속 함량과 비교하면 평균입도를 고려할 때 뚜렷한 변화를 찾기 어렵다. 따라서 94년 9월에 채취한 퇴적물 중금속 함량은 방조제 건설 전의 금속 함량을 반영한다고 할 수 있다. 같은 비교를 호수외측 지역에서 94년 9월에 채취한 퇴적물과 방조제 건설 전 채취한 사강조간대 퇴적물에 대해 적용하면(Table 1) 금속 함량이 거의 유사하므로 방조제 건설 직후인 94년 9월에는 방조제 건설에 따른 퇴적물 중금속 함량 변화가 거의 없었음을 알 수 있다.

방조제 건설 후의 변화를 95년 6월부터 96년 8월까지 매달 채취한 퇴적물에서 살펴보면(Fig. 5) 대륙붕 퇴적물에서 보다 이 지역 퇴적물에 농축되어 있던 금속들 중 Pb를 제외하고 다른 금속들은 호수외측 지역과 호수내측 지역 모두에서 급격한 증가를 보였다. 공단폐수의 직접적인 영향을 받는 호수내측 지역에서는 정점별 변화가 매우 심하여 각 금속의 이 지역 평균값에 대한 표준편차가 매우 컸으나 호수외측은 같은 시기에 다섯 정점 모두 비교적 일정한 값들을 보였다. 시기별로 변화 양상은 두 지역 모두 복잡하지만 호수내측의 경우 Cd과 Zn에 대해서는 계속해서 퇴적물 중 함량이 증가하였고 Cu와 Cr은 방조제 완공 후 계속 증가하다가 96년 2월을 기점으로 감소하였다. Ni은 변화 양상이 일정하지는 않지만 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 호수외측 지역에서는 Pb를 제외하고 농축된 모든 금속이 95년 10월에 급격히 증가하여 조사 기간 동안 비슷한 함량 수준을 유지하였고 이 증가한 수준은 방조제 건설 전의 호수내측 지역에서 측정된 함량 수준이었다.

호수내측 지역에서의 Pb는 급격한 증가(95년 10월과 96년 5월)와 방조제 완공 시점보다 낮은 함량으로의 감소가 반복되었고 호수외측 지역에서는 방조제 완공 시점보다 낮은 함량을 유지하였다.

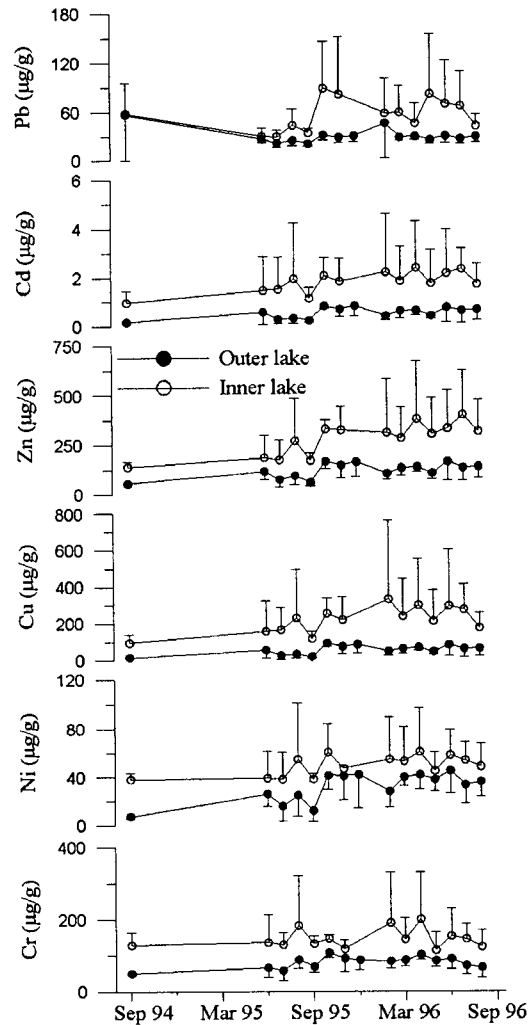


Fig. 5. Temporal variations of enriched metal contents from September, 1994 to August, 1996 showing average and standard deviation in two subdivided areas. Only one directional standard deviation value is depicted due to figure complexity, that is, positive direction for data of the inner lake but negative direction for the outer lake.

방조제 건설 후 퇴적물 중 금속함량 변화는 금속 공급원의 변화, 수층에서의 산화·환원 조건 변화, 계절적인 생산성 변화, 바람이나 폭우에 의한 퇴적물 재부유, 수문 개폐에 의한 물질 이동, 해양으로의 방류 등에 의해 이루어질 것이다. 95년 10월의 농축 금속들의 급격한 증가는 호수내측 지역에서 방조제 완공 직후보다 Cd과 Cu가 2배, Zn가 3배 그리고 Ni은 1.5배 가량 되었고 호수외측 지역에서도 이들 금속들에 대해 유사한 비율로 증가하였고 Cr도 2배 가량 증가를 보였다. 따라서 방조제가 건설된 후 약 2년만에 호수 내 모든 지역에 걸쳐

방조제 건설 전보다 평균적으로 2배 가량 금속 함량이 증가한 결과를 가져왔다.

각 금속이 축적되는 상세한 기작에 대해서는 본 연구의 범위를 넘어서지만 한정된 자료로 가능성을 제시할 수는 있다. Fig. 6은 각 지역에서 Cd, Zn, Pb과 Cu의 함량을 비교한 그림이다. Jung et al.⁸⁾은 반월조간대 퇴적층에서 Cu의 축적은 퇴적물 내에서의 초기속성 작용에 따른 황화물 형성에 기인한다고 하였고 환원환경은 이 지역에서의 높은 유기물 공급과 관계있는 것으로 해석되었다.⁷⁾ Cd, Zn 및 Pb는 Cu와 마찬가지로 무산소 환경에서 발생하는 S²⁻이온과 결합하여 착화합물을 형성하거나 고체 상태의 황 화합물을 형성할 수 있는 금속들이다. 호수의측에서는 5개 정점 모두에서 Cu, Cd, Zn 및 Pb가 일정한 비율로 존재하여 이들 금속들이 동일한 기원을 갖는다고 할 수 있다. 호수내측 지역에서는 Cd과 Zn만 Cu와 일정한 비율을 보이는데 정점별로 다른 비율을 보인다. 정점 4는 호수의측에서의 비율과 동일하며 정점 6과 7에서는 Cu가 Cd이나 Zn에 비해서 상대적으로 더 농축되어 있다. Pb는 이 지역에서 Cu와 뚜렷한 상관관계를 보이지 않는다. 따라서 시화호 퇴적물 중 Cd, Zn, Cu와 일부의 Pb는 황화물을 형성하여 퇴적물에 농축된다고 할 수 있다. 이러한 황화물의 형성은 호수의측 지역에서 주로 발생하는 수층에서의 무산소 환경과도 관련될 수 있고¹¹⁾ 또다른 가능성은 호수내측에서 형성된 황화물이 입자 상태로 재부유되어 호수의측으로 이동, 축적될 수도 있다. 한 등¹²⁾은 무산소 상태의 수층이 형성되는 호수의측에서 퇴적물로부터 Pb가 용출될 수 있고 수층에서 황화물 형성으로 제거될 가능성을 공극수 자료로부터 제시하였다. 그러나 Pb의 시간에 따른 변화를 보면 방조제 완공 후에 호수의측에서의 퇴적물 중 Pb의 집적은 크지 않았으며 오히려 방조제 완공 직후보다 낮은 함량을 보였다. 황화물을 형성하는 Cu, Cd 및 Zn는 시화호 전 지역에서 방조제 완공 직후보다 2배 이상 증가된 점으로 보아 Pb는 황화물을 형성하여 축적되는 다른 금속들에 비해서는 상대적으로 황화물에 의한 축적이 적었다.

금속의 황화물 형성은 수층에서 금속을 제거하는 역할을 하지만 현재와 같이 시화호 내부의 오염된 물을 외해로 방류하며 외해의 산소가 풍부한 해수를 교체할 경우 퇴적물이 교란되며 황화물로 축적되었던 금속들이 용출될 수 있어 황해 해수 중 금속 농도에 변화를 줄 수 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 물론 FeS₂의 안정된 상태로 되면 재산화에 의한 용해가 용이하지 않겠지만 반월 조간대 지역에서 황화물의 주요 형태는 퇴적물 수심 cm까지는 monosulfide였으므로²¹⁾ 재산화에 의한 용해가 가능하리라 예상된다. 이러한 용존금속의 증가는 생물에 가용한 금속의 증가를 의미하므로 시화호 내부의 무산소 환경에서 형성된 금속의 황화물이 황해로 배출된다면 생태계에 미치는 영향이 막대하리라 예상된다.

만일 황화물로 형성된 금속들이 산화되어 용존 금속으로 변화한다면 예상되는 금속 농도 변화를 계산해보면 다음과 같다. 시화호의 연 면적²²⁾ 61 km² 중 절반 정도에 황화물로 금속이 축적된다고 하고, 황화물로 금속이

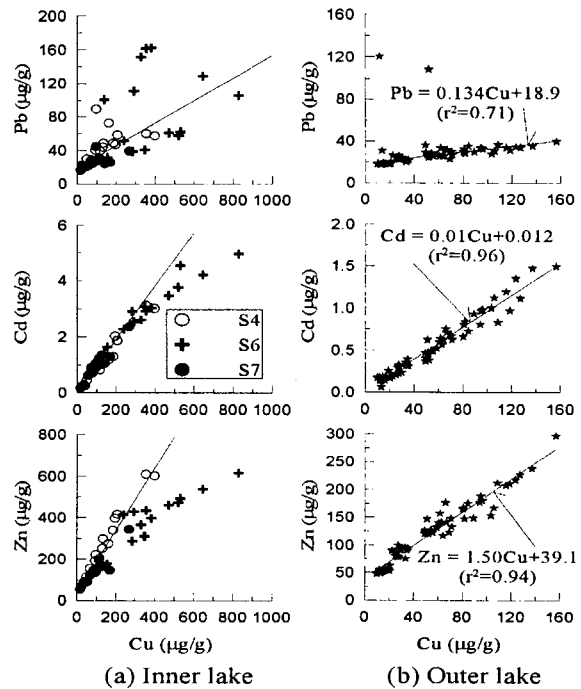


Fig. 6. The relationships between Cu and other metals (Cd, Zn and Pb) in the inner lake (a) and outer lake (b). Linear regression lines and equations for data in the outer lake are shown in the right column (b). The lines in the left column (a) for the inner lake are the same as that of the right column (b), which show a different association of metals in both areas.

축적된 퇴적물의 깊이를 3cm로 했을 때 호수의측 지역에서의 금속 함량(Table 1)을 시화호 퇴적물 중 평균값으로 생각하여 총 축적된 금속량을 아래식으로 계산할 수 있을 것이다.

$$Q_{a.m.} = S \times D \times D_w \times M_s$$

여기서, Q_{a.m.}은 축적된 금속량이고, S는 면적, D는 깊이, D_w는 습식 총밀도(1.5 g/cm³) 그리고 M_s는 황화물로 축적된 금속함량을 나타낸다. 황화물로 축적된 금속 함량은 평균 함량에서 Fig. 6b의 y축 절편 값을 제거한 값이다. 즉, 이 절편값은 축적된 Cu가 전부 황화물이라면 Cu가 0일 때의 각 금속함량이 되고 이것은 황화물 이외 부분의 금속이 된다. 호수의측 지역 퇴적물에 대해 회귀 분석을 한 후 계산된 절편값은 Zn이 39ppm이고 Cd은 0.01ppm 그리고 Pb는 18.2ppm이 된다. 이 값은 황해 대륙붕 퇴적물에서의 금속함량과 Zn와 Pb에 대해 거의 유사하다(Table 1). 위의 값들을 이용해서 황화물로 축적된 금속량을 계산하면 Cu는 75.5 톤, Zn는 114 톤, Cd은 0.69 톤이 되고 Pb는 14.8 톤이 된다. 이 정도의 금속량은 황해로 유입되는 모든 하천(황하, 압록강, 한강, 금강)에서 1년 동안 유입되는 용존 금속의 절반 가량이 해당된다.²³⁾

4. 결 론

시화호 방조제 건설에 따른 호수 내부의 퇴적상 및 퇴적물 중 중금속의 변화를 추적하기 위하여 방조제 완공 직후인 94년 9월 한차례 그리고 95년 6월부터 96년 8월까지 매월 주 수로를 따라 8개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였고 97년 3월 호수외측과 내측에서 해저 지형 조사를 실시하였다. 채취한 퇴적물의 입도 및 중금속을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 해저 지형의 특성을 기준으로 채취 정점을 호수 외측과 내측으로 구분한 다음 퇴적상을 호수 형성 전과 비교한 결과 호수내측은 거의 변화가 없는 반면 방조제에 가까운 호수 외측은 방조제 건설 전보다 세립질 물질이 많이 축적되어 주된 퇴적상이 호수내측과 유사한 니질 퇴적물로 변화되었다.

2) 호수 내측의 퇴적물은 호수 외측 퇴적물보다 Cr, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Pb에 있어서 농축되어 있으며 평균함량으로 볼 때 1.5배 (Ni)에서 4배 (Cu)까지 농축되어 있다. 호수외측도 황해 대륙붕 해역과 비교해보면 Cu, Zn 및 Pb에 대하여 농축되어 있다.

3) 방조제 건설 전과 후의 금속 함량을 비교해 보면 호수내측 및 외측 모두에서 Cd와 Cu가 2배, Zn가 3배 그리고 Ni은 1.5배 증가하였으며 Cr도 2배 가량 증가를 보였다. 그러나 Pb는 증가와 감소를 반복하였다. 호수 전체적으로 방조제가 건설된 후 약 2년만에 호수 내 모든 지역에 걸쳐 방조제 건설 전보다 평균적으로 2배 가량 금속 함량이 증가한 결과를 가져왔다.

4) 시화호 퇴적물 중 Cd, Zn 및 Cu와 일부 Pb는 황화물을 형성하여 퇴적물에 농축된다고 할 수 있으며 이들이 수환경에서 안정한 형태의 결정이 되기 전에 해양으로 방출된다면 외양 해수 중 용존금속의 일시적인 증가를 가져올 수 있으므로 이에 대한 고려가 있어야 한다.

감사의 글

이 논문은 한국해양연구소에서 수행한 “시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 연구(1차년도)”의 자료를 활용하였으며, 한국해양연구소 김은수 박사님과 세 분의 심사위원께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1) Bruland, K. W., K. Bertine, M. Koide, and E. D. Goldberg, 1974, History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 8, 425~432.
 2) Förstner, U. and G. T. W. Wittmann, 1979, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, New York, 486pp.
 3) Salomons, W and U. Förstner, 1984, *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349pp.
 4) Lee C. B., Y. A. Park, and C. W. Koh, 1985, Sedimentology and geochemical properties of intertidal surface sediments of the Banweol area in the southern part of Kyunggi Bay, Korea. *J. Oceanol.*

Soc. Korea, 20, 20~29.
 5) 김은수 등, 1997, 시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 연구(1차년도), 한국해양연구소 보고서, BSPN 96325-985-4, 169pp.
 6) Lee, C. B., H. R., Yoo, and K. S. Park, 1992, Distribution and properties of intertidal surface sediments of Kyeonggi Bay, west coast of Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, 27, 277~289.
 7) Ahn, I, Y., Y. C. Kand, 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. Poll. Bull.*, 30, 200~206.
 8) Jung, H. S., Y. G. Cho, C. B. Lee, and J. K. Kang, 1996, A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxic marine sediments, Banweol intertidal flat in Korea. *Mar. Poll. Bull.*, 32, 782~787.
 9) 천종화, 이희일, 한상준, 1998, 시화방조제의 건설이후 시화호내 퇴적환경변화, 한국해양환경공학회 춘계학술대회 논문집, 61pp.
 10) 김은수 등, 1998, 시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 연구(2차년도), 한국해양연구소 보고서, BSPN 97610-00-1035-4, 230pp.
 11) 박용철, 박준건, 한명우, 손승규, 김문구, 허성희, 1997, 시화호 산화-환원 환경하의 용존 유·무기 화합물의 생지화학적 연구, 한국해양학회지, 「바다」, 2, 53~68.
 12) 심무준, 김은수, 김경태, 이기복, 강화성, 이광우, 1998, 시화호 퇴적물의 유기탄소, 황 및 중금속 분포, 한국물환경학회지, 14(4), 469~482.
 13) 한명우, 박용철, 허성희, 1997, 시화호에서 암모니아와 납의 저층용출. 한국해양학회지, 2, 69~77.
 14) Folk, R. L., 1968, *Petrology of Sedimentary Rock*. Hemphill's, 170pp.
 15) 조영길, 1994, 한반도 주변해역 퇴적물 중 금속원소의 분포와 기원에 관한 연구, 서울대학교 해양학과 박사학위 논문, 262pp.
 16) Oh, J. K., 1997, Depositional environment and distribution of heavy metal off the Shiwa Dam. *J. Kor. Soc. Ocean.*, 32(3), 120~127.
 17) 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.
 18) Wollast, R., 1990. Physico-chemical models of marine sediments. In: *Proceeding of Environmental Aspects of dredging Activities. Nantes, France*. edited by Alzieu and Gallene., 191~204.
 19) Vale, C., A. M. Ferreira, C. Micaelo, M. Caetano, E. Pereira, M. J. Madureira, and E. Ramalhosa, 1997, Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary(Tagus

- Estuary, Portugal). In: *International Conference on Contaminated Sediments*. Rotterdam, The Netherlands, 496~502.
- 20) Foekema, E. M. and M. C. Scholten, 1997, Bio-mobilization of contaminants from sediments, In: *International Conference on Contaminated Sediments*. Rotterdam, The Netherlands, 553~558.
- 21) 김범수, 이창복, 1993, 황해 경기만 반월조간대 퇴적물 내의 황화물 형성과 행동에 관한 연구, 한국해양학회지, 28(3), 229~240.
- 22) 한국수자원공사, 농어촌진흥공사, 1994, 시화지구 담수호 수질보전대책 수립 조사보고서, 한국수자원공사, 농어촌진흥공사, 464pp.
- 23) Choi, 1998, Distribution of trace metals in the riverine, atmospheric and marine environments in the western coast of the Yellow Sea, Korea, Ph. D thesis, SNU, 338pp.