시화호 인공습지에서 표층퇴적토의 오염물질 함량 분포와 제거효율 평가

Distribution of Pollutant Content within Surface Sediment and Evaluation of Its Removal Efficiency in the Sihwa Constructed Wetland

최돈혁 · 최광순* · 김동섭* · 김세원* · 황인서* · 이미경* · 강 호** · 김은수†,***
Don-Hyeok Choi · Kwangsoon Choi* · Dong-Sup Kim* · Sea-Won Kim*
In-Seo Hwang* · Mikyung Lee* · Ho Kang** · Eun-soo Kim†,***

한국수자원공사 시화호환경관리센터 · *한국수자원공사 수자원연구원 · **충남대학교 토목환경공학부 ·
***해양연구원 새만금해양환경연구단
Sihwa Lake Environmental Management Center, Korea Water Resources Corporation
**Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation*
***Civil and Environmental Engineering, Chungnam National University*
****Marine Environment and Pollution Prevention Research Department, Korea Ocean Research and Development Institute*

(2009년 6월 29일 접수, 2009년 8월 7일 채택)

ABSTRACT : To estimate the pollutant removal efficiency by surface sediment, matter content within surface sediment and its release from the sediment were investigated at 12 sites in the Sihwa constructed wetland. The content of COD, TOC, IL, TN, and TP within sediment varied temporally and spacially, showing ranges of 4.1~7.7 mg/g, 0.29~2.81%, 1.88~8.15%, 0.03~0.35%, 362~1,150 μg/g, respectively. The contents of organic matter and TN were significantly highest in March and decreased towards fall (March ≥ May ≥ July ≥ September, p=0.003 for COD, p=0.001 for TOC, p=0.017 for IL, p=0.015 for TN), whereas TP content was not significant statistically in difference between sampling times. The contents of heavy metals also varied largely with sampling sites and times (As:3.5~3.9 μg/g, Cd:0.08~0.38 μg/g, Cr:51.8~107.0 μg/g, Cu:16.4~81.8 μg/g, Pb:26.~81.8 μg/g, Zn:85~559 μg/g). As compared with sediment quality guideline, the content of organic matter within surface sediment of the Sihwa constructed wetland was classified as unpolluted level. In contrast, the contents of TN, TP and heavy metals were classified as medium or severe pollution state, except some heavy metals (Cu and Pb). From the results of release experiment, TN, Pb, and Zn tend to be removed by surface sediment, but TP, Cd, and Cu have a tendency to released from sediment. Therefore, a relevant plan to improve the removal efficiency of pollutant (especially phosphorus) by surface sediment in the Sihwa constructed wetland is needed.

Key words : *Constructed wetland, Sediment, Matter content, Release experiment, Removal efficiency*

요약 : 시화호 인공습지내 표층퇴적토에 의한 오염물질 제거효율을 평가하기 위하여 표층퇴적물내 물질함량과 퇴적토에 의한 오염물질의 용출여부를 조사하였다. 조사기간 동안 표층퇴적물의 COD, TOC, IL, TN, TP 함량은 각각 4.1~47.7 mg/g, 0.29~2.81%, 1.88~8.15%, 0.03~0.35%, 362~1,150 μg/g의 범위로 조사지점과 시기에 따라 차이를 보였다. 유기물과 TN 함량은 봄에 높고 시간이 지날수록 감소하는 경향을 보인 반면 TP 함량은 유의적인 차이를 보이지 않았다(3월≥5월≥7월≥9월, p=0.003 for COD, p=0.001 for TOC, p=0.017 for IL, p=0.015 for TN). 표층퇴적토의 중금속 함량은 As 3.5~13.9 μg/g, Cd 0.08~0.38 μg/g, Cr 51.8~107.0 μg/g, Cu 16.4~81.8 μg/g, Pb 26.8~81.8 μg/g, Zn 85~559 μg/g의 범위로 항목에 따라 상이한 시공간적인 분포를 보였다. 퇴적물환경기준으로 볼 때 유기물 함량은 대부분 기준 이하의 수준을 보인 반면 TN과 TP는 "중간오염" 또는 "심한오염" 수준을 보였다. 그리고 중금속 함량은 Cd과 Pb을 제외한 모든 항목에서 퇴적물 환경기준으로 초과하는 것으로 나타났다. 퇴적토의 용출실험 결과로부터 TN, Pb, Zn은 퇴적토에 의해 제거되는 반면 TP, Cd, Cu는 퇴적토로부터 용출되는 경향을 보였다. 그러므로 시화호 인공습지에서 표층퇴적토의 수질정화기능을 향상시킬 수 있는 방안수립이 필요하다.

주제어 : 인공습지, 표층퇴적토, 물질함량, 용출실험, 제거효율

† Corresponding author : E-mail : eskim@kordi.re.kr Tel : 031-400-6161 Fax : 031-406-4250

1. 서 론

인공습지에서 오염물질의 제거는 크게 물흐름 저하에 의한 입자성물질의 침전, 습지식물과 미생물에 의한 영양염류의 흡수 및 유기물 분해, 그리고 토양(sediment)과 식물뿌리에서의 흡착과 응집 등과 같은 과정을 거쳐 이루어진다.[1)] 그리고 오염물질의 제거효율은 습지의 유형, 처리수의 농도 및 부하량, 체류시간, 수심, 식재식물의 종류, 토양환경 등에 의해 영향을 받는다.[2)] 지금까지 국내외에서 운영되고 있는 인공습지의 경우 부유성고형물(suspended solids; SS), 생물학적산소요구량(biochemical oxygen demand; BOD), 총질소(total nitrogen; TN)에서는 지속적으로 높은 처리효율을 보이는 반면 총인(total phosphorus; TP)과 중금속의 경우에는 운영기간이 길어질수록 효율이 감소하는 것으로 보고되었다.[3~6)] 많은 연구에 의하면 인과 중금속의 제거효율은 습지내 환경변화에 의한 표층퇴적토의 흡착능력의 포화정도[7,8)]와 산화환원상태의 변화[2,9)]에 의한 것으로 보고되었다.

인공습지내 표층퇴적토는 유입수에 포함된 무기 및 유기입자와 습지내 습지식물, 식물플랑크톤, 부착조류 등의 유기사체가 침전되어 형성되며, 미생물의 서식처를 제공할 뿐만 아니라 오염물질의 분해 및 흡착과정을 통해 수질정화의 기능을 가진다.[2,3)] 그러나 표층퇴적토에 과도하게 유기물이 퇴적될 경우 습지내 산소를 고갈시켜 쉽게 혐기성 환경으로 바뀔 수 있으며, 이러한 혐기성 환경에서는 유기물의 분해속도가 느리고 퇴적물로부터 인의 용출이 많아지기 때문에 수처리 효율을 저하시키는 원인이 될 수 있다.[1,10)]

본 연구의 조사대상지인 시화호 인공습지는 국내 최대 규모의 인공습지로 2002년 운영 당시 SS를 비롯한 오염물질의 제거효율이 50%로 외국의 습지와 비슷한 수준을 보였으나, 2004년부터 BOD와 TP의 제거효율이 급격히 저하되는 현상이 나타났다.[11)] 특히 TP의 경우는 연간 수처리 효율이 거의 없는 것으로 나타났으며, 계절적으로는 수온이 상승하는 5월부터 제거효율이 (-)로 전환되어 8월에 가장 뚜렷한 경향을 보였다. 최 등[6)]은 시화호 인공습지의 시공간적 정밀 수질조사와 수질 항목간 상관분석을 통하여 수질정화기능 저하의 주요 원인을 많은 양의 유기물 축적에 따른 표층퇴적토의 혐기성환경으로 추측하였다.

시화호 인공습지는 조성 이후 습지내에서 생산된 식물의 생체 또는 고사체의 제거 없이 운영되어 왔기 때문에 조성초기에 비해 표층퇴적토의 물질함량과 수질정화기능이 변화되었을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 시화호 인공습지에서 표층퇴적토의 유기물, 영양염류 그리고 중금속의 함량을 퇴적물환경기준과 비교분석하고 용출실험을 통하여 표층퇴적토에 의한 수질정화기능을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지 개요

시화호 인공습지는 시화호로 유입되는 비점오염물질을 저감하기 위하여 1997년상류 유역인 반월천, 동화천, 삼화천이 만나는 지점의 갯벌을 매립하여 조성하였으며, 2002년 5월부터 운영되고 있다. 습지는 반월천습지(415,952 m^2), 동화천습지(265,999 m^2) 및 삼화천습지 (68,972 m^2) 등 3개의 습지로 나뉘어져 있으며, 유지도로 등을 포함한 총 면적은 1,037,500 m^2에 달한다(Fig. 1).

반월천습지와 동화천습지는 지형 특성상 고습지(바닥고 E.L.+3.5 m)와 저습지(바닥고 E.L.+1.5 m)로 구분되어 있으며, 고습지는 저류보에 저장된 물을 펌핑에 의해 유입시키는 반면 저습지는 저류보의 일정 수위(2.2 m) 이상에서 물이 자연적으로 유하되어 습지로 유입된다. 습지의 유입구는 1개인 반면 방류구는 여러 개(각 습지별 4~5곳) 설치되어 있다.

시화호 인공습지는 크게 폐쇄수역(closed water)과 개방수역(open water), 그리고 토양으로 이루어진다. 폐쇄수역은 습지식물이 채워진 구역으로 수심이 0.5~0.6 m로 운영되고 있으며, 개방수역은 습지식물이 식재되어 있지 않는 구간으로 수심이 1.0~1.1 m로 유지되어 어류 및 야생동물의 서식공간을 제공해 줄 뿐만 아니라 습지내 산소공급의 기능을 가지고 있다. 그리고 습지바닥 토양은 실트와 점토를 많이 함유한 실트질식양토(silty clay loam)로 조성되었다.[12)]

2.2. 조사방법

2.2.1. 표층퇴적토의 물질함량

표층퇴적토의 물질함량 분석을 위한 시료는 2005년 3, 5, 7, 9월에 반월천과 동화천의 고습지와 저습지에서 각각 3개 지점씩 총 12지점에서 표층으로부터 5 cm 깊이 이내의 시료를 채취하였다(Fig. 1). 채취한 시료는 동결건조 시킨 후 균일하게 섞었으며, 200 mesh 체를 통과하도록 agate mortar로 분쇄하여 보관한 후 분석하였다.

표층퇴적물의 유기물함량에 대해서는 화학적산소요구량(chemical oxygen demand; COD), 총유기탄소(total organic carbon; TOC), 및 강열감량(ignition loss; IL)을

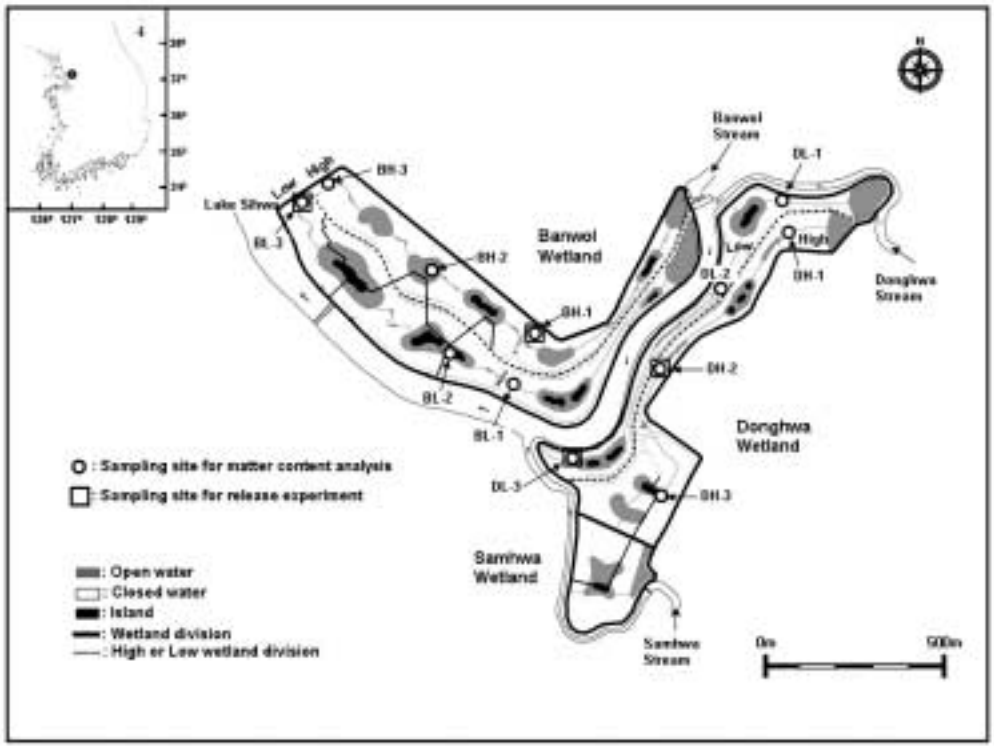

Fig. 1. Map showing the sampling sites for matter content and release experiment of the surface sediment in the Sihwa constructed wetland.

측정하였고, 영양염류는 TN과 TP를 측정하였다. COD는 젖은 시료 약 1 g을 취하여, 알카리 조건하에서 일정과량의 과망간산칼륨 용액을 가하여 수욕상에서 60분간 가열한 후, 식힌 다음 요오드칼륨과 아지드나트륨 용액을 넣고 황산산성으로 하여 해수시료와 같은 방법으로 적정하였다.[13] IL은 건조된 시료 약 1 g을 도가니에 담아 muffle furnace에서 550℃로 2시간 가열한 후 감소된 중량으로 산정하였다.[13] TN 과 TOC는 건조된 시료를 10% 염산으로 처리한 후에 건조하여 Carlo Eber CHN Analyzer로 측정하였다. TP는 건조된 시료를 1 M HCl로 16시간 동안 추출하여 FIA (Lachat Quickchem AE low injection system)로 측정하였다.[14]

중금속은 As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn 항목에 대하여 조사하였다. 건조한 시료 약 0.2 g을 100 mL PFA 테프론 비커에 넣고, 테프론 재질의 증류장치에서 증류한 HF 6 mL와 HNO_3 3 mL를 첨가하여 2시간 이상 실온에 둔 다음 suprapur (Merck) $HClO_4$ 2 mL를 가한 후 테프론 뚜껑을 덮고 가열판에서 가열하여 완전히 증발 · 건조시켰다. 이때 시료는 흰색 또는 옅은 노란색을 나타내게 되며, 그렇지 않은 시료에 대해서는 위 과정을 반복하여 시료를 완전히 분해시켰다.[15] 여기에 1% HNO_3를 가해 비이커내의 잔사를 녹여 10 mL로 맞춘 후 적절하게 희석하여 ICP-MS로 측정하였다. 한편 중금속분석의 정확도를 검증하기 위하여 NRC의 해양 퇴적물 표준물질인 MESS-2도 함께 처리하여 측정하였는데 각 금속의 회수율은 95~113%로 만족스런 범위였다.

퇴적물내 물질함량에 대한 시공간적 차이를 통계분석 방법으로 조사하였다. 유기물과 영양염류 항목에 대하여 ANOVA test (SPSS ver.14.0)를 통해 유의성을 검증하였다. 자료의 정규성과 등분산성은 각각 Kolmogorov-Simirov's test와 Leven's test를 통하여 검증하였으며 사후검정은 Tukey's HSD multiple comparison을 통하여 수행하였다. 한편, 퇴

Table 1. Concentrations of nutrients and heavy metals of inflows used in release experiment

Stream	Month	TN(mg/L)	TP(mg/L)	Cd(μg/L)	Cu(μg/L)	Pb(μg/L)	Zn(μg/L)
Banweol stream	May	6.85	0.11	1.02	2.04	0.03	1.11
	Jul.	4.92	0.04	0.11	1.58	0.02	2.75
	Sep.	4.78	0.03	0.05	1.01	0.01	0.73
Donghwa stream	Jul.	2.38	0.23	0.01	1.54	0.01	0.76
	Sep.	5.15	0.15	0.02	1.06	0.01	0.72

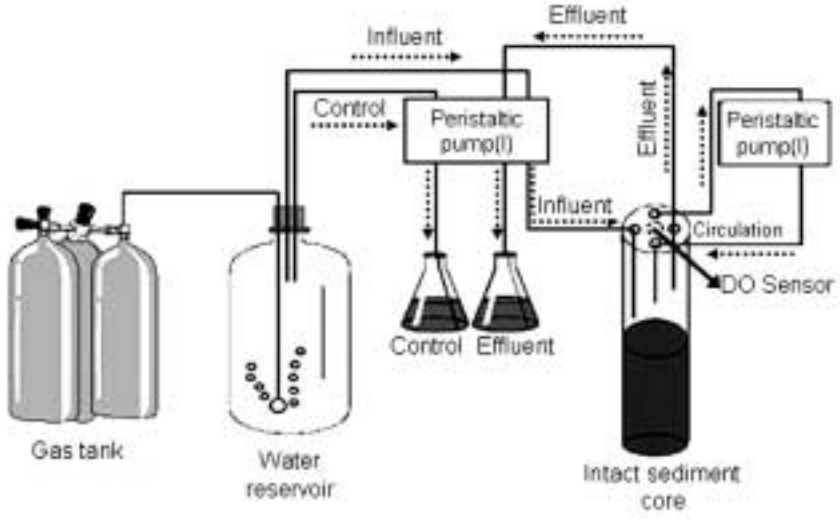

Fig. 2. A schematic of the apparatus for release experiment of nutrients and heavy metals.

적물내 중금속 항목은 자료의 등분산성을 만족하지 못함으로 비모수적 분석방법인 Kruskal-Wallis H test를 통해 유의성을 검증하였으며 Mann-Whitney U test를 통하여 자료간 평균비교를 수행하였다.

2.2.2. 표층퇴적토의 수처리효율 검증실험

표층퇴적토의 수처리 효율분석을 위한 시료는 반월천습지와 동화천습지의 고습지와 저습지에서 각각 1개 지점을 선정하여 총 4개 지점에서 채취하였다(Fig. 1). 시료는 지름 14 cm, 높이 30 cm의 아크릴 코아를 이용하여 각 정점에서 3개씩 시료를 채취한 후 즉시 연구실로 옮겼다.

수처리효율 검증실험은 Miller-Way and Twilley[16]의 방법에 따라 Fig. 2와 같은 연속흐름 시스템을 제작한 후, 시화호 습지 유입수를 퇴적물 코아의 높이를 일정하게 조절한 후 직상수를 연동펌프를 이용하여 10 mL/min의 속도로 주입하였다. 이때 직상수로 사용한 접종수는 시화호 습지 유입수를 여과하여 사용하였으며, 유입수의 영양염류 및 중금속 농도는 Table 1과 같다. 코아내 상부수층(overlying water)의 환경이 정상상태가 될 때까지 flushing하였다(약 4-6시간 정도면 정상상태 유지). Overlying water가 한번 교체되는 turnover time은 10 mL/min 유속일때 약 3시간 정도 소요되었다. 실험은 20℃ 항온 실험실에서 총 12시간 진행시켰으며, 용출량 산정은 매 3시간마다 시료를 채취하여 최초 농도와의 차이로서 구하였다(식 (1)).

$$\text{Flux} = \frac{Q(C_o - C_i)}{A} \quad (1)$$

Q : 코아내로 공급되는 유량, A : 코아 면적
C_o : 유출수 중의 농도, C_i : 유입수 중의 농도

채취한 시료의 TP와 TN 분석은 과황산칼륨 용액으로 산화시킨 다음, FIA (Lachat Quickchem AE flow injection system)로 측정하였다.[17] 용존성 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn)은 Danielsson.[18]의 용매추출법을 변형시켜서 중금속을 분리 및 농축하였으며, ICP-MS (Perkin Elmer ELAN 6100)로 분석하였다. 농축을 위한 모든 조작들은 오염을 방지하기 위해 Class-100 Clean bench 속에서 행하였으며, 모든 시약은 이 등[19]에 따라 정제하여 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 표층퇴적토의 물질함량

3.1.1. 유기물 함량 및 특성

조사기간 동안 시화호 인공습지내 표층퇴적토의 유기물 함량은 시공간적으로 뚜렷한 차이를 보였다 (Fig. 3a~c, Fig. 4a~c). COD는 4.1~47.7 mg/g, TOC는 0.29~2.81%, IL은 1.88~8.15%의 범위를 보였으며, 평균 유기물 함량은 3개 지표 모두 동화천고습지(DH)>반월천저습지(BL)>동화천저습지(DL)=반월천고습지(BH)순으로 나타났지만, 유의적인 차이는 보이지 않았다(Fig. 3a~c). 또한 유기물함량의 시공간적 변동은 3개 지표 모두 반월천고습지가 가장 컸고, 동화천저습지에서 가장 적은 경향을 보였다. 이러한 습지내 유기물 함량의 시공간적 차이는 습지로 유입되거나 습지내에서 생성된 유

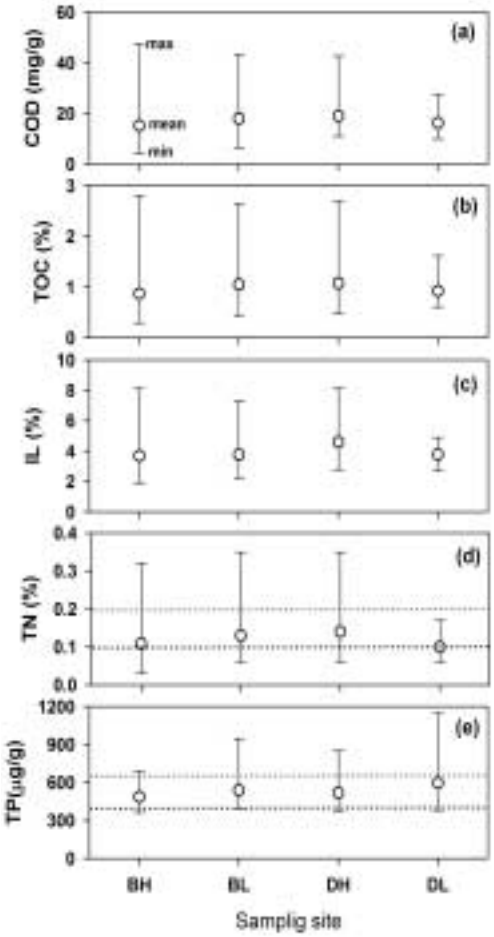

Fig. 3. Spatial variations of organic matters and nutrients within the surface sediment in the Sihwa constructed wetland. Bars represent minimum and maximum values. Dot lines within each figure indicate the sediment quality standards of USEPA(upper and below lines correspond to "severe pollution" and "unpolluted", respectively.

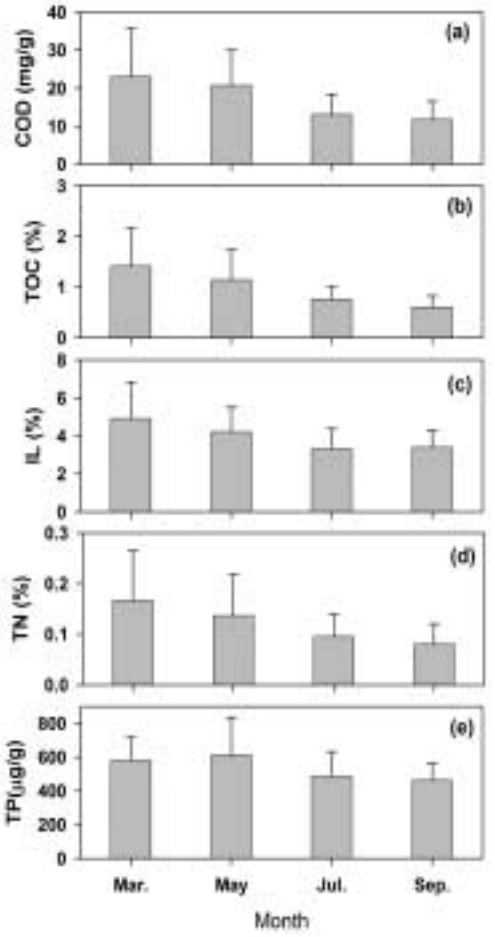

Fig. 4. Temporal variations of mean contents of organic matters and nutrients within the surface sediment in the Sihwa constructed wetland. Bars represent standard deviation.

기물의 양이 습지마다 다르고, 또한 습지내에서도 유기물의 퇴적분포가 상이함을 시사한다.

한편 평균 유기물 함량은 봄에서 여름으로 갈수록 급격히 감소하다가 가을에 감소폭이 줄어드는 경향을 보였다 (Fig. 4a~c). COD, TOC, IL을 ANOVA test로 비교 분석한 결과 모든 항목에서 조사시기별 유의적인 차이를 보였다(3월≥5월≥7월≥9월;p=0.003 for COD, p=0.001 for TOC, p=0.017 for IL). 일반적으로 습지 퇴적물에서는 많은 양의 유기물을 함유하고 있기 때문에 퇴적토 표층은 쉽게 혐기성환경이 형성되며[20], 이러한 환경에서는 유기물의 분해는 산소대신 질산염, 산화망간, 산화철 및 황산염을 이용한 미생물에 의한 혐기성분해가 일어난다.[21] 그리고 미생물의 활성도와 유기물 분해속도는 호기성 및 혐기성 환경에서 모두 온도가 증가하면 빨라진다.[22] 본 연구에서 여름에 낮은 유기물 함량은 수온상승에 의한 미생물의 혐기성분해의 결과로 사료된다.

시화호 인공습지내 퇴적토의 유기물 함량은 대부분 USEPA[23]의 오염기준인 COD 40 mg/g 이하의 수준을 보였으나, 일부 습지구간은 기준을 초과하는 것으로 나타났다 (Fig. 3a). 그리고 기존의 연구[12]에 의하면 시화호 인공습지의 표층퇴적물 내 TOC 함량이 조성 초기인 2000년에서 2002년에 모든 습지에서 1.7% 이하였으나, 본 연구에서는 최고 2.8%를 보여 습지내 유기물 함량이 과거에 비해 증가한 것으로 나타났다. 이러한 표층퇴적토 내 유기물 함량의 증가 요인으로는 지금까지 시화호 인공습지가 습지식물의 생체 또는 고사체의 제거 없이 운영되어 왔기 때문으로 판단된다.

본 연구에서 유기물함량의 지표로 사용한 COD, TOC, IL 간의 관계는 모두 양의 상관을 보였다(Fig. 5). 특히 IL과

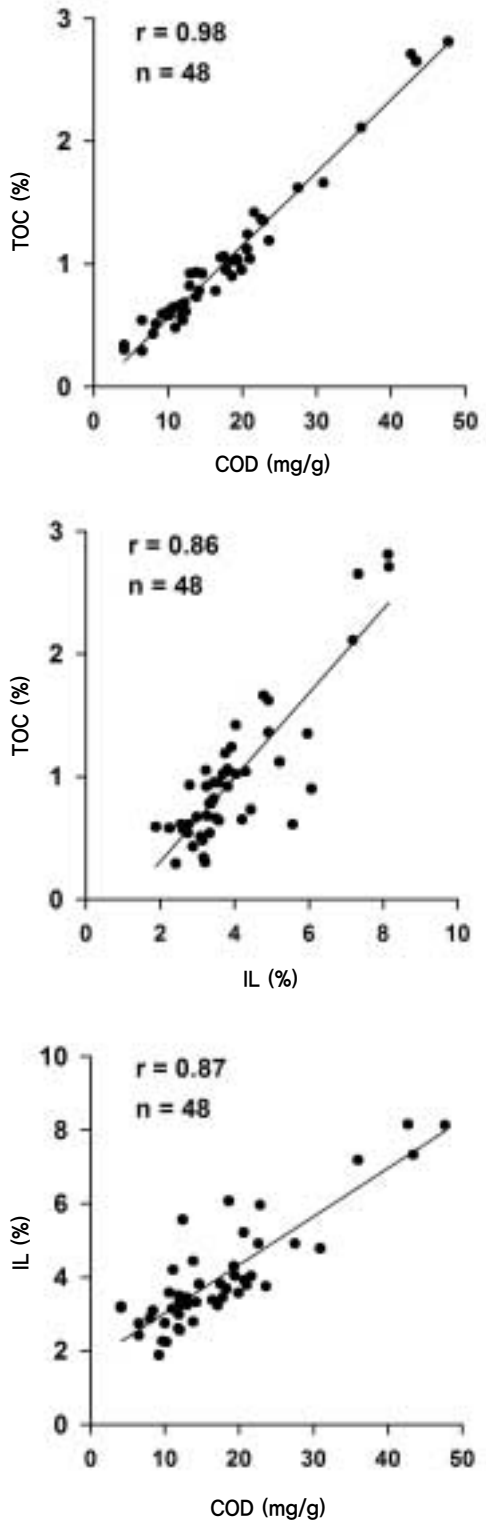

Fig. 5. Relationship between organic indices (COD, TOC and IL).

TOC (r=0.86) 및 COD와 IL (r=0.87)에 비해 COD와 TOC (r=0.98)에서 강한 상관을 보였다. 일반적으로 망간법 COD는 비교적 분해가 쉬운 이분해성 유기물의 양을 나타내고, IL은 COD보다는 난분해성 유기물을 포함한다.[24] 그러므로 COD와 TOC와의 강한 상관관계는 시화호 인공습지 내 표층퇴적토의 유기물이 이분해성 특성을 가지고 있음을 시사한다.

3.1.2. 영양염류 함량

표층퇴적토의 TN 함량은 0.03~0.35%의 범위로 동화천 저습지를 제외한 다른 습지에서 시공간적으로 변동이 큰 것으로 나타났다(**Fig. 3d**, **Fig. 4d**). 평균 TN 함량은 동화천고습지(0.14%) > 반월천저습지(0.13%) > 동화천저습지(0.10%)=반월천고습지(0.10%) 순으로 유기물함량과 같은 공간적분포를 보였으며, 유의적인 차이를 보이지 않았다. 반면 조사시기별 TN 함량은 3월≥5월=7월≥9월 순으로 유의적인($p=0.015$) 차이를 보였다.

한편 TP 함량은 362~1,150 ㎍/g의 범위로 동화천저습지에서 가장 큰 시공간적 변동을 보였다(**Fig. 3e**, **Fig. 4e**). 또한 평균 TP 함량도 동화천저습지(596 ㎍/g) > 반월천저습지(538 ㎍/g) 〉동화천고습지(518 ㎍/g) > 반월천고습지(487 ㎍/g) 순으로 나타나 유기물과 TN 함량과 다른 경향을 보였다. 또한 조사기시별 평균 TP 함량은 전반적으로 봄에 높고 가을로 갈수록 낮은 경향을 보였지만, 3월(580 ㎍/g)보다 5월(611 ㎍/g)에 더 높은 값을 보여 유기물과 TN 함량과 다른 경향을 보였다(**Fig. 4e**). 그리고 유기물과 TN 함량과 달리 TP 함량은 조사시기별 유의적인 차이를 보이지 않았다.

이러한 TP 함량의 상이한 변동은 인의 존재형태와 순환과정으로 설명될 수 있다. 질소의 경우 혐기성 유기물 분해 시 무기화된 질산염이 탈질과정을 거쳐 제거되기 때문에 유기물 함량과 비슷한 경향을 보이지만, 인은 가스 형태가 없기 때문에 혐기성 유기물 분해 시 수체로 용출된 후 주변 환경변화에 따라 다시 토양으로 축적될 수 있기 때문이다.[2] 즉 표층퇴적토 내 유기탄소와 유기질소는 혐기성 유기물 분해 시 대기중으로 제거되기 때문에 함량의 변화가 비슷하지만, 유기인은 유기물 분해 후에 무기인 형태로 전환된 후 생물에 의해 이용되기도 하지만 일부분은 다시 표층퇴적토에 흡착 또는 침전될 수 있기 때문에 표층퇴적토내의 인 함량변화는 유기물과 TN과 다른 경향을 보일 수 있다.

표층퇴적물의 TN 평균 함량은 모든 습지에서 USEPA[23] 퇴적물 환경기준인 0.1% 이상으로 나타났으며, 일부 구역에서는 "심한 오염(0.2%)" 기준을 초과하는 수준을 보였다(**Fig. 3d**). TP의 경우도 평균 함량이 "중간오염(420~650 ㎍/g)" 수준을 보였으며, 일부 시기에는 최고 1,150 ㎍/g을 보여 "심한오염(650 ㎍/g)을 훨씬 상회하는 값을 보였다(**Fig. 3e**). 그

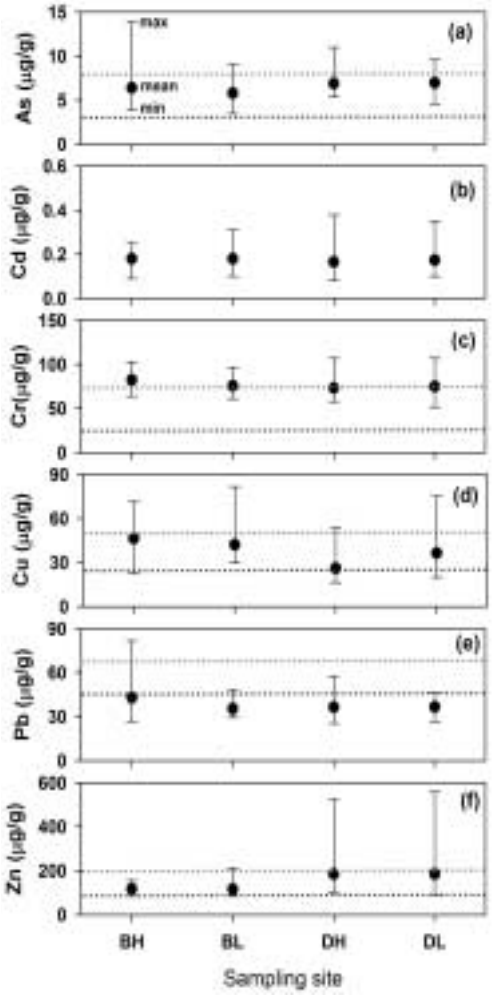

Fig. 6. Variation of heavy metals within the surface sediment in the Sihwa constructed wetland. Bars represent minimum and maximum values. Dot lines within each figure indicate the sediment quality standards of USEPA(upper and below lines correspond to "severe pollution" and "unpolluted", respectively.

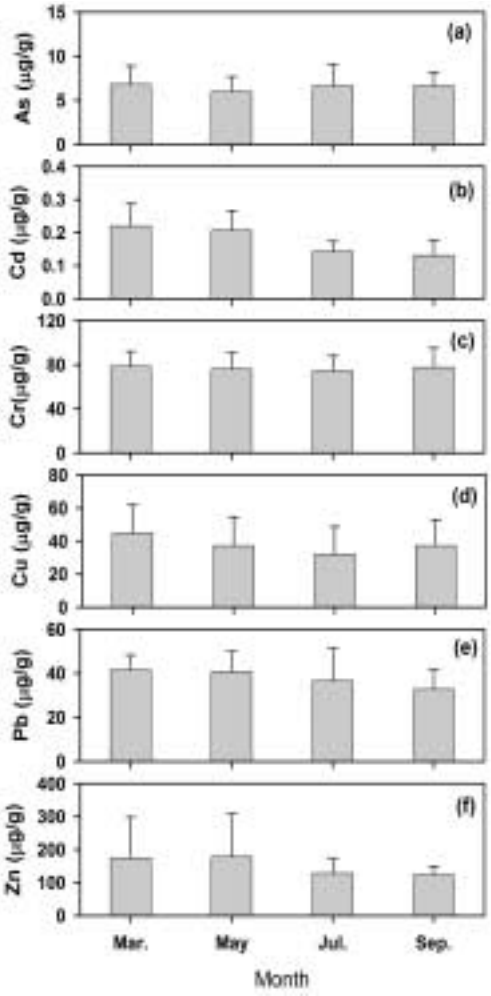

Fig. 7. Mean content of heavy metals within the surface sediment in the Sihwa constructed wetland. Bars represent standard deviation.

리고 시화호 인공습지의 TN과 TP 함량은 유기물함량과 마찬가지로 조성초기의 함량(평균 TN 함량 : 0.07%, 평균 TP 함량 : 424 μg/g)에 비해 증가한 것으로 나타났다.

3.1.3. 중금속 함량

표층퇴적토의 중금속 함량은 As 3.5~13.9 μg/g, Cd 0.08~0.38 μg/g, Cr 51.8~107.0 μg/g, Cu 16.4~81.8 μg/g, Pb 26.8~81.8 μg/g, Zn 85~559 μg/g의 범위로 항목에 따라 상이한 시공간적인 분포를 보였다(Fig. 6). Cd의 평균 함량은 습지별 차이가 적었고, 변동폭 또한 적은 경향을 보였다(Fig. 6b). As와 Zn 함량은 동화천습지가 반월천습지에 비해 높았고, Zn의 경우는 유의적인(동화천고습지=동화천저습지>반월천고습지=반월천저습지, p=0.013) 차이를 보였다(Fig. 6a, f). 반면 Cu 함량은 반월천습지가 동화천습지에 비해 높은 경향을 보였다(Fig. 6d). 그리고 Cr과 Pb 함량은 반월천고습지에서 높고, 나머지 3개 습지에서는 비슷한 경향을 보였다(Fig. 6c, e). 조사시기별 중금속 함량은 Cd과 Pb 항목에 대해서만 유의적인(3월=5월>7월=9월, p=0.002) 차이를 보였고, 기타 다른 항목에서는 차이를 보이지 않았다(Fig. 7).

시화호 인공습지 내 표층퇴적토의 평균 중금속 함량은 Cd과 Pb을 제외하고 USEPA[23] 퇴적물 환경기준으로 초과하는 것으로 나타났다(Fig. 6). 특히 Cr의 평균함량은 모든 습지에서 "오염심함"의 수준을 보였다. 전 습지의 평균 중금속 함량은 As 6.5 μg/g, Cd 0.18 μg/g, Cr 76.6 μg/g, Cu 37.8 μg/g, Pb 37.9 μg/g, Zn 151.3 μg/g으로 2001년도의 평균 중금속 함량(각각 0.33 μg/g, 0.31 μg/g, 2.2 μg/g, 24.6 μg/g,

8.8 ㎍/g, 25.4 ㎍/g)[12]과 비교해서 Cd만 제외하고 최고 수십 배까지 증가한 것으로 나타났다. 시화호 인공습지의 높은 중금속 오염은 2004년 하수관거가 설치되기 전까지 유역의 도금공장에서 일부 유출된 중금속의 영향으로 사료된다.

3.2. 표층퇴적토의 오염물질 제거율

용출실험을 통하여 표층퇴적토의 오염물질의 제거속도를 분석한 결과 오염물질의 종류와 조사시기 및 지점에 따라 상이한 결과를 보였다(Fig. 8).

TN의 제거속도는 −8.79~10.02 mg/m^2/h의 범위를 보였으며, 각 습지별 평균 제거속도는 반월천저습지(6.80 mg/m^2/h)>동화천저습지(6.11 mg/m^2/h)>반월천고습지(5.43 mg/m^2/h)>동화천고습지(−0.86 mg/m^2/h) 순으로 동화천고습지를 제외한 모든 습지에서 퇴적토에 의해 질소가 제거되는 경향을 보였다(Fig. 8a). 반면 TP의 제거속도는 −1.52~1.23 mg/m^2/h의 범위로 반월천습지에서는 전혀 제거되지 않은 반면 동화천습지에서는 5월에 고습지를 제외하고는 퇴적토에 의해 제거되었다(Fig. 8b). 이는 습지간 인 흡착능력이 다르고, 반월천고습지의 경우 퇴적토의 인 흡착능력이 이미 포화상태임을 시사한다. 이는 시화호 인공습지에서 TP의 처리효율이 매우 낮다는 최 등[6]의 연구결과를 뒷받침해 준다.

Cd의 제거속도는 −9.57~3.83 ㎍/m^2/h 범위로 동화천고습지를 제외한 모든 습지에서 퇴적토에 의해 제거되는 경향을 보였다(Fig. 8c). 동화천고습지의 경우도 5월에는 퇴적토로부터 Cd이 용출되었지만 7월과 9월에는 제거되는 상반된 결과를 보여 조사시기의 환경에 따라 Cd의 제거속도에 차이가 있는 것으로 사료된다. Cu의 제거속도는 −13.51~8.60 ㎍/m^2/h의 범위로 보였고, 다른 중금속에 비해 퇴적토로부터 많이 용출되는 경향을 보였다(Fig. 8d). 특히 동화천저습지의 경우는 모든 조사시기에서 퇴적토로부터 Cu가 용출되었고, 용출속도도 다른 습지에 비해 큰 것으로 나타났다. Pb의 제거속도는 −0.28~0.94 ㎍/m^2/h으로 반월천저습지와 동화천고습지에서 제거속도가 컸다(Fig. 8e). Zn은 30.65~84.32 ㎍/m^2/h로 조사시기에 따라 상이한 경향을 보였고, 9월에 동화천고습지에서 가장 큰 제거속도를 보였다(Fig. 8f).

전반적으로 반월천습지의 경우 TN, Cd, Pb, Zn은 표층퇴적토에 의해 제거되는 반면 TP와 Cu는 오히려 퇴적물로부터 용출되는 것을 나타났다. 그리고 동화천습지에서는 TN, TP, Pb, Zn는 제거되는 반면 Cd과 Cu가 용출되는 것으로 나타났다. 퇴적토에 의한 오염물질의 흡착 및 용출은 토양의 조성, pH, 산화환원전위, DO 농도 등에 의해 차이를 보이므로,[2] 시화호 인공습지의 퇴적토의 조성 및 환경이 습지마다 상이한 것으로 사료된다. 그러므로 시화호 인공습지에서 표층퇴적토에 의한 오염물질의 제거효율을 향상시키기 위해서는 퇴적토의 환경을 개선시킬 수 있는 방안 수립이 필요할 것으로 판단된다.

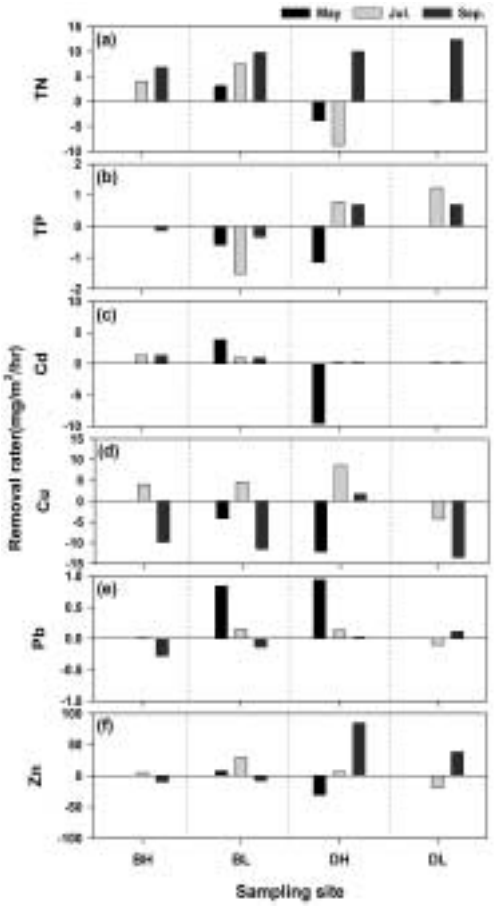

Fig. 8. The removal efficiency of nutrients and heavy metals by the surface sediment in the Sihwa constructed wetland.

4. 결 론

시화호 인공습지에서 표층퇴적물의 물질함량과 퇴적토에 의한 오염물질의 제거효율을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 표층퇴적물의 유기물함량은 시공간적으로 뚜렷한 차이를 보였다(COD:4.1~47.7 mg/g, TOC:0.29~ 2.81%, IL:1.88~8.15%). 습지별 유기물 함량은 동화천고습지>반월천고습지>동화천저습지=반월천고습지 순으로 나

타났으며, 수온이 상승하는 여름에 급격히 감소하는 경향을 보였다. 유기물 함량은 대부분 퇴적물환경기준 이하의 수준을 보였으나, 일부 습지구간에서는 기준을 초과하는 것으로 나타났다.

2) TN 함량은 0.03~0.35%의 범위로 유기물 함량과 비슷한 시공간적 변동을 보인 반면, TP 함량은 362~1,150 μg/g의 범위로 동화천저습지>반월천저습지>동화천고습지>반월천고습지 순으로 유기물과 TN과 다른 공간분포를 보였다. 퇴적물환경기준으로 볼 때 TN은 "심한오염", 그리고 TP는 "중간오염" 또는 "심한오염" 수준을 보여 퇴적물내 영양염류의 함량이 높았다.

3) 조사시기별 퇴적물의 유기물과 TN 함량은 3월≥5월≥7월≥9월 순으로 유의적인 차이를 보인 반면, TP 함량에서는 유의적인 차이를 보이지 않았다(p=0.003 for COD, p=0.001 for TOC, p=0.017 for IL, p=0.015 for TN).

4) 표층퇴적토의 중금속 함량은 As 3.5~13.9 μg/g, Cd 0.08~0.38 μg/g, Cr 51.8~107.0 μg/g, Cu 16.4~81.8 μg/g, Pb 26.8~81.8 μg/g, Zn 85~559 μg/g의 범위로 항목에 따라 상이한 시공간적인 분포를 보였으며, 평균 중금속 함량은 Cd과 Pb를 제외하고 퇴적물 환경기준으로 초과하는 것으로 나타났다.

5) 용출실험 결과 표층퇴적토에 의한 오염물질의 제거속도는 조사시기와 지점에 따라 차이를 보였지만, 전반적으로 TN, Pb, Zn는 퇴적토에 의해 제거되는 반면 TP, Cd, Cu는 퇴적토로부터 용출되는 경향을 보였다.

6) 오염물질의 함량이 높고 제거효율이 저하된 시화호 인공습지내 표층퇴적토의 기능향상을 위한 방안수립이 필요할 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. Reddy, K. R., and DeBusk, T. A., "State-of-the-art utilisation of aquatic plants in water pollution control," *Wat. Sci. Technol.*, **19**(10), 61~79(1987).
2. US EPA, "Design Manual; Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters," U. S. EPA 625/R-99/010, Cincinnati, Ohio(2000).
3. 농림부, 농업기반공사, "농업용수 수질개선을 위한 인공습지 설계관리 요령," 농업기반공사 농어촌연구원, 안산(2004).
4. Song, Z., Zheng, Z., Li, J., Sun, X., Han, X., Wang, W., and Xu, Min., "Seasonal and annual performance of a full-scale constructed wetland system for sewage treatment in China," *Ecol. Eng.*, **26**, 272~282(2006).
5. 허재규, 남종현, 김용전, 김인선, 최경숙, 최승익, 안태석, "6년 동안 운영한 인공습지의 처리효율 분석," 한국환경복원녹화기술학회지, **10**(3), 1~7(2007).
6. 최돈혁, 최광순, 김동섭, 김세원, 최동호, 황인서, 이윤경, 강호, "시화호 인공습지에서 시공간적 수질분포 및 오염물질 제거효율 평가," 대한환경공학회지, **30**(10), 1013~1020(2008).
7. Ciupa, R., "The experience in the operation of constructed wetlands in North-Easter Poland," Proceeding of the 5th international conference on wetland systems for water pollution control, Vienna, Austria, 2, pp. IX6.1~IX6.8(1996).
8. 황경엽, 박성열, 백원석, 정제호, 김영훈, 신원식, 이남주, 황인성, "낙동강 퇴적물 내 중금속 존재형태 및 용출 가능성," 상하수도학회지, **21**(1), 113~122(2007).
9. Kadlec, R. H., and Knight R. L., Treatment wetlands, Lewis Publishers, New York(2001).
10. Horne, A. J., and Goldman, C. R., Limnology, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 115-132(1994).
11. 한국수자원공사, 시화호 인공습지 수질조사 보고서, 한국수자원공사, 안산, pp. 53~64(2007).
12. 한국수자원공사, 시화호 인공습지 운영관리 방안 연구 보고서, 한국수자원공사, 안산, pp. 31~54(2002).
13. 해양수산부, 해양환경공정시험방법, 해양수산부 고시 제2002-84호(2006).
14. Ruttenberg, K. C., "Development of sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments," *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1460~1482(1992).
15. Windom, HL. S., Schropp, S. J., Calder, F. D., Rtan, J. D., Smith, Jr., R. G., Burney, L. C., Lewis, F.G., and Rawlinson, C.H., "Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediment of the southeastern United States," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 314~320(1989).
16. Miller-Way, T., and Twilley, R. R., "Theory and operation of continuous flow systems for the study of benthic-pelagic coupling," *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **140**, 257~269(1996).
17. Valderama, J. C., "The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters," *Mar. Chem.*, **10**, 109~122(1981).
18. Danielsson, L., Magnusson, B., and Westerlund, S., "An improved metal extraction procedure for the determination of

trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization," *Anal. Chim. Acta.*, **98**, 47~57 (1978).

19. 이동수, 김경태, 홍기훈, 이수형, "한강 본류와 지류의 중금속 농도분포." 한국수질보전학회지, **5**, 47~56(1989).
20. Holmer, M., Gribsholt, B., and Kristensen, E., "Effects of sea level rise on growth of Spartina anglica and oxygen dynamics in rhizosphere and saltmarsh sediments," *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **225**, 197~204(2002).
21. Thamdrup, B., and Canifield, D. E., "Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile," *Limnol. Oceanogr.*, **41**, 1629~1650(1996).
22. Sawyer, C. N., and McCarty, P. L., Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 232-233(1978).
23. US EPA, "Questions and answers about contaminated sediments", EPA 823-F-93-009, Office of Water, Washington, D.C(1993).
24. 해양수산부, 시화호 해양환경 개선 사업, 해양수산부, p 178 (2005).