

## 울산연안해역의 영양염과 용존중금속 성분의 분포특성

김평중 · 박종수 · 박영철 · 강미정

국립수산진흥원 환경관리과

### 서론

최근 연안역의 급속한 공업화와 산업화 및 도시화에 의한 인구 집중은 연안 해역의 부영양화 및 빈번한 적조를 일으키는 주요요인으로 고려되어 왔는데, 하구역을 통해 해역으로 유입되어지는 다양한 물질들의 농도분포는 물리적인 혼합에 의한 보전적인 혼합 특징을 보이거나 생지화화학적 여러 복잡한 요인들에 의해서 결정된다. 특히, 중금속원소들은 지속성이 매우 커서 일단 자연환경 내로 투기되면 강우 및 대기를 통해 바다로 유입되고 해역 내에서 이들 원소들은 물리화화적인 여러 가지 과정에 의해서 해저퇴적물로 침강되적, 외해수와 혼합·확산되어지거나 혹은 먹이사슬을 통해 생물농축(Bioaccumulation)되어 결국 인간에게 돌아온다(Aston, 1978; Lee et al., 1981). 한반도 연안역에서 연안해수중 중금속에 관한 연구는 주로 농도 파악을 위한 연구가 90년대 중반까지 주류를 이루었다(Lee, 1980; Lee et al., 1979; 1981; Lee et al., 1981; Byrd et al., 1990; Kim et al., 1994). 90년대 후반 Yang et al. (1996)은 울산연안에서 중금속원소들의 거동을 파악하기 시작하였고, Yoon and Kim (1998)은 남대천 하구에서 중금속원소들의 거동을 보다 진전되게 조사연구 하였으나 구리, 카드뮴, 아연, 코발트, 니켈 등 비교적 검출이 쉬운 농도에 대해서 조사 연구되어졌다. 본 연구에서는 한반도 연안역에서 그 농도가 밝혀지지 않은 비소, 수은 및 안티몬의 농도분포를 파악하고, 하구역에서 보전적인 거동을 하는 염분과 상관관계를 파악하여 연안해수에서 영양염과 중금속물질들의 거동을 밝히고자 하였다.

### 재료 및 방법

울산 연안해역에서 용존중금속과 영양염의 농도분포특성을 파악하기 위해 2000년 8월에 울산항 연안에서 11개 정점, 장생포 및 온산항에서 각각 2개 정점에서 표층수를 채수하였으며, 수은, 염분, 용존산소는 현장에서 CTD (SB-19)를 이용하여 직접 측정하였다. 용존무기질소( $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ; DIN), 용존무기인( $\text{PO}_4\text{-P}$ ), 부유물질(SPM), Chlorophyll *a* 등의 분석에 필요한 시료를 채취하여 해양환경공정시험방법(해양수산부, 1998)에 준하여 시료를 분석, 정리하였다.

해수중 중금속 분석을 위해서 표층수를 현장에서 채수 즉시  $0.45 \mu\text{m}$  membrane

여과지로 여과하여 농질산 (Ultra grade) 4 ml를 넣어 보관하였다. 실험실에서 유기착화물 (1 % DDTC/APDC)을 형성시키고 클로로포름으로 추출한 후 80°C의 hot plate 위에서 클로로포름을 완전히 휘발시킨 후 1N 질산용액 20 mL로 재용출시켜 시료로 사용하였다. 아연(Zn)은 원자흡광광도계 (Varian model: spectra AA 55)로, 구리(Cu), 납(Pb), 카드뮴(Cd)은 흑연로원자흡광광도계(GFAAS varian model 880)로 분석하였고, 크롬(Cr)은 standard addition 법을 이용하여 흑연로원자흡광광도계(GFAAS varian model 880)로 직접 분석하였다. 비소 (As) 및 안티몬 (Sb)은 NaBH<sub>4</sub> 와 Ascorbic acid를 첨가하여 수소화발생냉증기원자흡광광도계 (Hydride generation cold vapour)로 분석하였다 (VGA-77). 수은 (Hg)은 금아말감분석기(Milestone AMA 254)로 분석하였다. 또한 정도관리(QA/QC)를 위해서 SRM 물질은 NASS-5, CASS-3 (NRC) 및 1641d (NIST)를 사용하였다.

## 결과 및 요약

조사시기 동안 울산 외해역의 20m 이하의 수층에서 11°C이하의 냉수피가 강하게 발달하였다. 염분과 영양염류사이의 역상관관계는 울산연안해역에서 영양염류의 공급은 대부분 태화강과 외황강을 통하여 유입 · 혼합되는 것을 나타낸다. 해수중 용존 중금속 원소의 농도범위는 각각 아연 (Zn)의 0.163~8.474  $\mu\text{g/L}$ , 구리 (Cu) 1.257~3.155  $\mu\text{g/L}$ , 카드뮴 (Cd) 0.004~1.832  $\mu\text{g/L}$ , 납 (Pb) 0.070~0.652  $\mu\text{g/L}$ , 크롬 (Cr) 0.45~1.61  $\mu\text{g/L}$ , 비소 (As) 1.32~4.50  $\mu\text{g/L}$ , 총수은 (T-Hg) 0.02~0.12  $\mu\text{g/L}$  및 안티몬 (Sb) 0.025~0.214  $\mu\text{g/L}$ 로서 장생포항 및 온산항의 내측에서 고농도분포를 보였다. 아연, 비소 및 크롬은 염분 22, 구리와 안티몬의 경우 염분 25에서 최대 농도를 보이는 특성을 보였다. 이는 강물 중에서는 중금속원소들이 입자물질에 강하게 흡착 (adsorption)되어 있던 것들이 이온세기가 강한 해수와 접하면서 양이온 교환에 의한 탈착 (desorption)이 염분 25~30에서 일어나고 있음을 의미하며, 그 이상의 염분농도에서는 염분이 증가할수록 중금속의 농도가 급격히 감소하는 특성을 보였다. 영양염류와 중금속 성분중 아연, 크롬, 비소, 안티몬 상호간의 양의 상관성은 이들 성분들이 육지로부터 기원을 두고 물리적인 혼합과정에 의해 연안해역에서의 농도분포가 조절되고 있음을 강하게 시사하였다.

## 참고문헌

- Aston, S. R. 1978. Conservative and non-conservative behavior during estuarine mixing. In "Chemical Oceanography" (ed. by I. J. P. Riley and G. Skirrow), 2nd ed., Vol. 7, Academic Press. London, England, 508pp.
- Byrd, J. H., K. W. Lee, D. S. Lee and R. G. Smith. 1990. The behavior of trace metal in the Geum Estuary, Korea. *Estuaries*. 13 (1), 8-13.
- Lee K. W., H-S. Kwak, S. H. Lee and D. S. Lee. 1979. Heavy metals in Korean coastal

- waters during summer of 1977. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, **14** (1), 1-5.
- Lee K. W., .1980. Transport of pollutant in Korean coastal waters. *Bull. KORDI.*, Vol. 2, 23-29.
- Lee K. W., S. H. Lee, G-H. Hong and J. R. OH. 1981. Heavy metals in coastal waters near four industrial-complex areas in Korea. *Bull. KORDI.*, Vol. 3, 87-96.
- Lee S. H. D. S. Lee, E. S. Kim. H-S. Kwak, and K. W. Lee. 1981. Heavy metals in the Nagdong estuary. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, **16** (1), 24-30.
- Kim K. T., G. H. Hong, S. H. Lee, D. S. Lee, S. K. Kim and E. S. Kim. 1994. Concentration of heavy metal in the surface waters of Chinhae Bay, Korea during 1987-88. *Ocean Research*, **16(1)**. 19-27.
- Yoon Y-Y. and K-T. Kim. 1998. Level and Fate of Trace metals in the Namdae Stream. *J. of KSEE*. **20(8)**. 1039-1049.