「The Sea」 The Journal of the Korean Society of Oceanography
Vol. 2, No. 2, pp. 117-124, October 1997

동해 중앙 해역의 용존 Cu와 Ni의 수직적 분포

양 재 삼
군산대학교 해양학과

Vertical distributions of dissolved Cu and Ni in the central East Sea

JAE SAM YANG
Department of Oceanography, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

해수중 용존 Cu와 Ni의 생지화학적인 행동을 이해하기 위하여 1995년 10월 동해중앙 해역을 남북으로 횡단하여 남부와 북부의 두 정점에서 수심 400 m까지 수직적 분포를 조사하였다. 이 연구는 우리나라에서 금속들의 수직적 농도 분포에 대한 최초의 보고이다. 남부에서 용존 Cu의 농도 범위는 2.2~5.8 nmol/kg이고 북부에서는 1.6~2.4 nmol/kg으로 조사되었다. 특히, 남부 표층수의 5.8 nmol/kg는 북부의 1.7 nmol/kg보다 2배 이상 높았다. 그 결과로 남부에서 Cu의 분포 형태는 표층에서 농도가 높고 수심 30 m이하에서 급격히 감소하는 스카벤징 형태였다. 그렇지만 북부는 수심에 따른 특징적인 분포 경향성이 없었다. Ni의 경우, 남부에서는 4.3~7.1 nmol/kg의 분포를 보이면서 인산염과 뚜렷한 양의 상관 관계를 보인 반면, 북부에서는 남부보다 낮은 3.4~5.4 nmol/kg를 함유하고 영양염과는 상관 관계가 낮았다. 이는 동시에 조사한 CTD, 용존산소 및 영양염 자료에서 남부정점은 저염분이 출현한 표층에서 심층까지 6개 정도의 복잡한 수괴가 수직적으로 분포하는 반면, 북부 정점은 매우 얕은 수온약층을 제외하고는 수심 300 m 이심까지 비교적 균일한 해수로 구성되었기 때문으로 해석되었다. 남부 표층수의 저염분 분포(31.87~31.96 psu)는 육지에서 기인한 담수의 영향이 강하게 남은 것으로서, 여름철에 배출된 양자강수가 비교적 그 특성을 유지한 채 중국 연안과 대한 해협을 통하여 대마난류에 편승하여 plume의 형태로 조사시기인 10월에 본 조사 정점인 동해의 남부 지역까지 이동된 결과인 것으로 유추되었다. Cu와 Ni의 농도는 북태평양이나 다른 서기에 조사한 동해 표층의 농도 범위와 잘 일치하고 있으며 Ni의 대부분은 용존상태로 존재함이 밝혀졌다.

Vertical profiles of dissolved Cu and Ni at the upper 400 m water layer have been determined at two stations in the central East Sea in October 1995. This is the first report on the vertical distribution of trace metals in Korea. Copper concentrations are in the range of 2.1~5.8 nmol/kg and 1.6~2.4 nmol/kg for stations S and N, respectively. The vertical profile of Cu at S is found a scavenging type (i.e., drastic decrease with increasing depth). Concentrations of Ni range from 4.3 to 7.1 nmol/kg and from 3.4 to 5.4 nmol/kg for stations S and N, respectively. At station S, Ni is best correlated with phosphate, but not at stations N. Such difference between two stations are probably due to their different vertical distribution of water masses. Station S has a strongly stratified water column with 6 distinct water masses, but station N with a well-mixed subsurface water layer extending from 50 to 300 m depth. Extremely low salinity (31.87~31.96 psu) found at the surface water of station S was interpreted as a result of the Yangtze River effluents which were probably fed into the East Sea through the Korea Strait during the late summer. Such seasonal appearance of low salinity in southern part of the East Sea was reported previously. The concentrations of Cu and Ni at two sites are comparable to those reported in the North Pacific. It was found that Ni mostly exist as dissolved phase.

서 론

해수중 미량금속들의 생지화학적인 행동을 해석하기 위하여 다른 금속들의 수직적인 분포와 비교하는 경향이 있다. 이러한 미량금속들 중 Ni, Cd, Zn 및 Cr의 분포는 표층에서 유기 및 무기 입자들에 흡착되거나 식물 플랑크톤의 성장에 이용되어 농도가 감소하고 저층으로 갈수록 이들 입자들이 산화 과정을 거치는 동안 재생산되어 증가하는, 영양염 형태의 특성을 보인다. 이에 반하여 Al, Fe, Cu, Mn같은 금속들은 담수나 대기를 통한 공급으로 인해 표층에서 농도가 높고 저층으로 갈수록 빠른 입자태로의 전환으로 인해 농도가 급속하게 감소하는, 스카벤징 형태의 수직분포를 갖는다(Landing & Bruland, 1980; Klink-

hammer & Bender, 1980; Bruland *et al.*, 1994).

북태평양에서 수직적 Cu의 농도 분포는 0.5~6 nmol/kg으로 조사되었고(Boyle *et al.*, 1977; Bruland, 1980), Ni은 2.1~14.0 nmol/kg인 농도 범위가 보고되었다(Bruland, 1980; Sclater *et al.*, 1976). 국내의 경우 해수중 용존 미량금속에 대한 연구는 다수 있었으나(한국해양연구소, 1988; 1994; 1995a, b) 이들 연구는 표층에 국한되었다. 1992년과 1994년 대한 해협 및 동해 남서 해역에서 조사된 Cu의 수평적인 농도 범위는 0.79~9.28 nmol/kg이고, Ni은 1.53~4.60 nmol/kg였다(한국해양연구소, 1995a).

과거 동해의 미량금속 연구가 표층에만 이루어진 이유는 시료 채취시 오염 가능성을 줄일 수 있는 Go-Flo sampler나 wire등의 조사 장비들의 개선과 실험실 및 선상에서는 시료 처리를 위한 clean room이 갖춰져 있어야 하는 등 많은 어려움때문이었다.

본 연구는 대마 난류 및 담수의 계절적인 영향이 큰 동해 중앙해역 남부와 이들 영향이 거의 없는 동해 북부에서 물리적 조건의 변화가 다양한 상층 400 m수심까지 용존 Cu와 Ni을 분석하고 다른 해양학적인 변수와의 비교하여 이들 분포를 해석하고자 한다.

재료 및 방법

시료 채취 및 보관

시료 채취는 Go-Flo sampler(General Oceanics, 10 l)를 사용해 동해 중앙 해역 남부(정점 S; 37°20'N, 133°40'E)와 북부(정점 N; 41°30'N, 134°10'E)의 두 정점에서 수심 50 m까지는 10 m간격으로, 그 이하는 25~100 m간격으로 400 m까지 행해졌다(Fig. 1).

Go-Flo sampler는 1차적으로 세제로 씻어낸후 3일 동안 1몰 염산(Merck)에 담궜다가 증류수로 충분히 씻어낸후 사용하였다. 선상에서 작업은 nylon rope에 sampler를 연결하여 이 목적만을 위하여 따로 설치한 winch를 이용하였고, 채수된 시료는

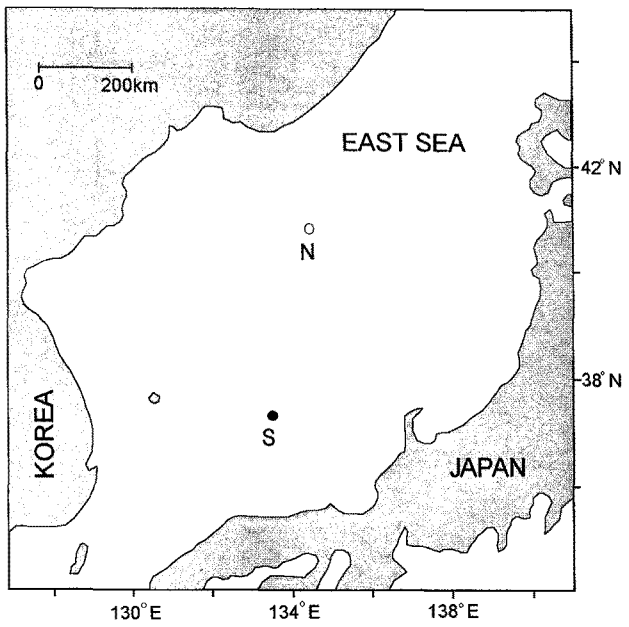

Fig. 1. Sampling locations.

Table 1. Reagent Blanks, precisions and recoveris of the analytical method.

Element	Blank (nmol/kg)	RSD[1] (%)	Recovery (%)
Cu	0.40±0.12	8	95±7
Ni	0.81±0.10	2.5	94±3

[1]Precision determined as relative standard deviation(RSD).

미리 산으로 세척한 1 l 폴리에틸렌 병에 담고 즉시 냉동 보관하였다. 시료 중 Ni의 경우 입자성과 용존성 형태간의 상대적인 중요성을 알아보기 위해 같은 시료 1 l에 농질산(Merck) 1 ml을 첨가하여 pH를 2.0정도로 맞춘 후 실온에서 보관한 것은 acid-leached 농도로서 총량으로 간주하였다.

본조사와 동시에 수행한 CTD, 영양염류등의 자료는 조 등(1997)에 게재된 내용중 발췌하여 인용하였다.

시료 분석 방법

해수 시료는 직경 47 mm, 공극 크기 0.4 μm인 filter paper (Nuclepore)를 사용해 가압 여과 하였고, 또한 바탕값(reagent blank), 분석의 정밀도 및 추출과정의 회수율을 조사하였다.

추출 방법은 NaDDC(sodium diethyldithiocarbamate)을 이용해 200 ml 시료를 2 ml로 농축한 후 비불꽃 원자흡광분광기(Perkin-Elmer 3110/HGA 600)를 사용하여 정량 하였다(김 등, 1994). 동일한 시료를 반복 분석하였으며, 흡광도값이 바탕값에 비해 2배 이상인 시료들만 정량 하였다.

분석과정에서 나타난 Cu와 Ni의 바탕값 평균 농도는 각각 0.40±0.12 nmol/kg(n=5), 0.81±0.10 nmol/kg(n=5)이었고 분석 방법의 정밀도와 추출과정의 회수율 조사는 이미 알고 있는 농도(Cu: 7.9 nmol/kg; Ni: 8.5 nmol/kg)를 5번 반복 추출한 후 결과치를 이용하였다. 본 분석 방법을 사용하여 알아본 용존 Cu와 Ni의 분석의 정밀도(상대표준편차값)는 각각 8%, 2.5%이었고, 추출과정의 회수율은 95±7%, 94±3%를 보였다(Table 1).

결 과

용존 Cu와 Ni의 수직적 분포

Cu는 정점 S에서 2.1~5.8 nmol/kg와 정점 N의 1.6~2.4 nmol/kg의 농도 범위를 보였다. 특히, S의 표층에서 수심 20 m까지의 농도 4.7~5.8 nmol/kg는 정점 N 의 동일 수심에서 1.6~2.2 nmol/kg보다 2배 이상 높았다(Table 2). Cu의 분포 특징은 정점 S에서는 표층의 높은 농도가 수심에 따라 급속하게 감소하는 스카벤징 형태를 보였고, 정점 N에서는 수직적으로 균일한 분포를 보였다(Fig. 2a).

Ni은 정점 S와 N에서 각각 4.3~7.1 nmol/kg, 3.4~5.4 nmol/kg이 조사되었다(Table 2). 전반적으로 정점 S에서 높은 농도를 보였다. 정점 S에서 Ni은 인산염의 분포와 유사한 분포를 보였으나 정점 N에서는 그러한 경향성이 없었다(Fig. 2b).

용존 Cu와 Ni의 표층 농도 범위

기존의 조사에서 표층수의 농도만 보고 되었기 때문에, 본 조

Table 2. Concentrations of Cu and Ni at two stations (S, N) of the central East Sea. (nmol/kg)

Depth (m)	Cu		Ni	
	S	N	S	N
0	5.8	1.7	4.7	3.5
10	4.7	2.1	4.7	4.9
20	5.2	1.9	4.8	3.0
30	2.7	9.1[1]	4.3	5.0
50	2.1	1.9	4.8	4.9
75		2.1		4.4
100	2.4	1.8	4.7	4.7
150	2.2	1.7	5.2	4.4
200	2.4	1.8	5.0	4.0
300	2.2	1.7	5.1	3.8
400	2.1	2.2	6.8	5.3

[1]Values are suspected to be contaminated.

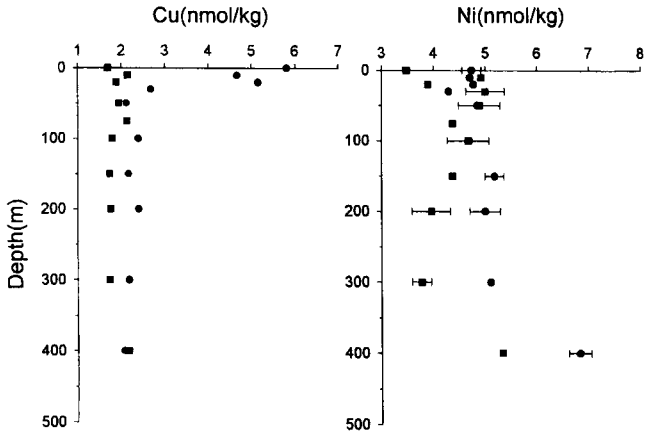

Fig. 2. Vertical profiles of dissoved (a) Cu and (b) Ni.

사에서 얻은 표층수의 Cu 농도(1.6~5.8 nmol/kg)는 황해의 1.57~9.44 nmol/kg(한국해양연구소, 1994, 1995b), 대한해협에서 0.79~9.28 nmol/kg(한국해양연구소, 1995a) 그리고 남해의 경우 2.36~6.29 nmol/kg(한국해양연구소, 1988), 북태평양 북서해역의 0.85~2.20 nmol/kg(Maeda, 1986)과 동해 남서 해역에서 조사된 0.94~2.83 nmol/kg(한국해양연구소, 1995a)와 유사한 농도 범위를 보였다.

본조사에서 분석된 Ni 농도 3.4~4.9 nmol/kg는 북태평양의 2.49~4.61 nmol/kg(Bruland, 1980)과 동해 남서 해역에서 1.53~4.60 nmol/kg(한국해양연구소, 1995a)들과 잘 일치하였다(Table 3).

Table 4. Comparson between dissolved (filtered) and total (acid-leached) concentration of Ni. (nmol/kg)

Depth (m)	Ni			
	Dissolved		Total	
0	4.6	4.9	4.7	4.5
10	4.7	4.7	5.1	4.9
20	4.8	4.8	5.3	5.5
30	4.3	4.3	4.2	4.1
50	4.9	4.8	4.4	4.4
100	4.6	4.8	5.2	5.2
150	5.0	5.4	5.5	5.4
200	5.3	4.7	4.4	4.4
300	5.0	5.2	5.7	5.4
400	7.1	6.6	6.6	6.4

해수중 Ni의 주요 형태

정점 S의 해수시료를 여과한 후 Ni을 분석한 값과 질산을 첨가한 시료를 분석 비교한 결과 여과된 시료, 즉 Ni의 용존태 비율은 산을 첨가한 후 분석한 시료의 농도에 대하여 89~114%를 차지해 정점 S의 해수 내에 존재하는 Ni의 대부분은 용존태로 존재한다는 것을 알수 있다(Table 4).

토 의

정점 N과 S의 해양학적 특성비교

본 조사기간 중 동시에 수행한 조사에서 동해 중앙해역의 남북단면에서 얻어진 수온, 염분, 용존산소 분포(Fig. 3a, b, c)와 이중 정점 N과 S만을 표시한 것이 Fig. 3d, e, f이다.

수온분포: 정점 S는 표층수온 21.70°C이며 수심 30 m 이심에서 수온이 강하하여 수심 200 m 이심에서는 5°C 이하에 이르는 반면, 정점 N은 표층에서 수온 15.23°C를 나타내며 수심 30 m 이심에서 수온이 5°C 이하로 강하한다. 따라서 정점 S에 비하여 정점 N은 매우 얕은 수온 약층을 제외하고는 그이하 수심 300 m 사이의 상하층의 수온차이가 적게 나타난다.

염분 분포: 정점 S는 수심 30 m 까지 31.87 psu의 저염분층이 존재하고 50~150 m 사이에서 염분이 34.13~34.29 psu 로 증가한 후, 200 m 이심에서 다시 34.06 psu로 감소하여 그이하에서 변화가 없다. 그 반면 정점 N은 표층에서 수심 30 m까지 33.

Table 3. Comparison of Cu and Ni concentrations in surface water around the Korean Peninsula. (nmol/kg)

Area	Metal		Reference
	Cu	Ni	
Central East Sea	1.6~5.8	3.4~4.9	This Work
North Pacific Ocean	0.85~2.20	2.49~4.61	Maeda, 1986
Southwest of East Sea	0.94~2.83	1.53~4.60	Bruland *et al.*, 1980
Changjiang Estuary[1]	5~10	3~4	KORDI Report, 1995a
Coastal of Changjiang Estuary	5.35~6.45		Edmond *et al.*, 1985
Southern Sea	2.36~6.29		KORDI Report, 1995b
Yellow Sea	1.57~9.44		KORDI Report, 1988
Korea Strait	0.79~9.28		KORDI Report, 1994, 1995b

[1]Where the surface sample with a salinity of 26 psu was collected in June 1980.

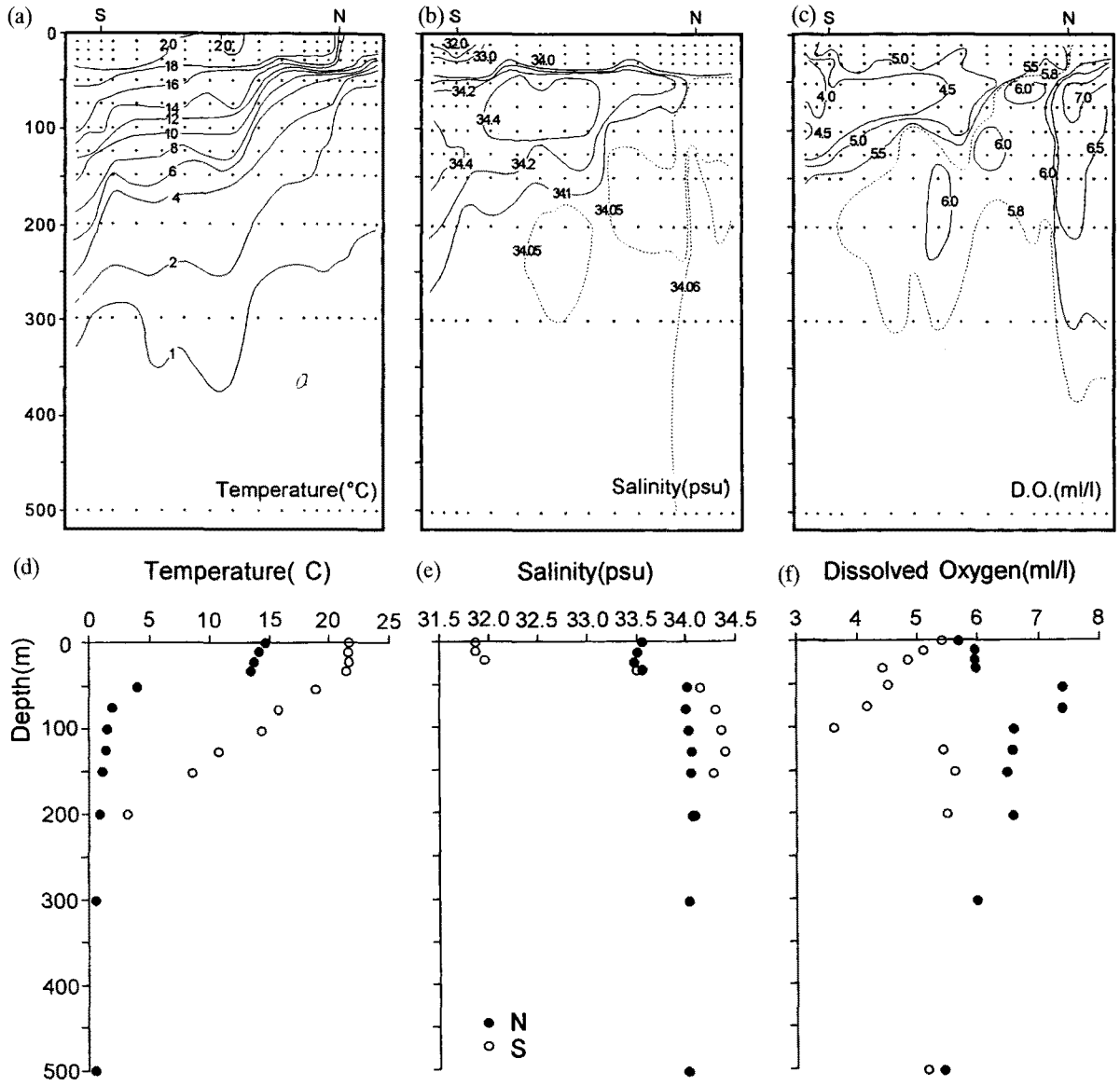

Fig. 3. Vertical profiles of (a) temperature, (b) salinity, and (c) dissolved oxygen from the north-south intersection of the central East Sea, and (d) temperature, (e) salinity, and (f) dissolved oxygen of Station S and N. (cited from Cho *et al.*, 1997).

69~33.80 psu의 염분을 나타내고 그 하층에서 34.00~34.09 psu의 균일한 염분을 나타낸다. 이 또한 온도분포와 유사하게 정점 N에서는 얕은 표층수 아래 상대적으로 균일한 수층이 존재하는 반면, 정점 S는 매우 얕고, 저염분을 가진 표층수, 50~150 미터에 고염분 수층, 그 이하 이보다 낮은 염분의 3 층 구조 등과 이들의 혼합수가 나타난다.

용존산소 분포: 정점 S에서 표층에서 5.3 ml/L 이며, 수심 30~130 m에서는 급격하게 감소하여 4.0~4.5 ml/L로 감소하다가 100 m 수심에서 최소값을 보인후 다시 5.5 ml/L로 증가한다. 정점 N은 표층에서 수심 30 m까지 5.8~6.0 ml/L. 50~100 m에서는 7 ml/L 이상이 나타난다.

영양염 분포: 영양염분포의 남북단면이 그림 4a, b, c에 있고 정점 N과 S만의 수직분포가 Fig. 4d, e, f에 있다. 정점 N과 S는 모두 수심에 따라 50 m 수심에서 급격히 증가하고 수심 300 m 이심에서 서서히 증가하는 일반적인 영양염 수질분포를 나타낸다. 그러나 질산염에서 양 정점이 유사한 경향을 보인 반면, 인산염에서는 정점 S가 50 m 수심에서 농도가 증가하는 반면, 정점 N에서는 75 m 수심에서 비로소 증가하기 시작한다. 규산염 분포에서 75 m 수심에서 정점 S가 N보다 약 2배 가량 정도 높은 값을 보인다. 영양염 분포에서도 수층 상하 혼합이 원활한 정점 N이 정점 S보다 인산염이 증가하는 수심도 깊어지고, 규산염의 동일 수심에서 농도도 낮게 나타난다. 이것은 수층의 성층화가 강하게 형성된 곳에서는 영양염의 상하혼합이 저해되어, 수직 혼합이 강한 수층에 비하여 동일 수심에서도 높은 농도의 영양염이 발견되는 것으로 생각된다.

수괴구분: 상기한 해양학적인 요인으로 동해 중앙부의 남북단면에서 Fig. 5와 같이 수괴를 구분하였다(조 등, 1997). 이에 의하면 정점 S에서는 수직적인 수괴 분포는 크게 6가지로 구분

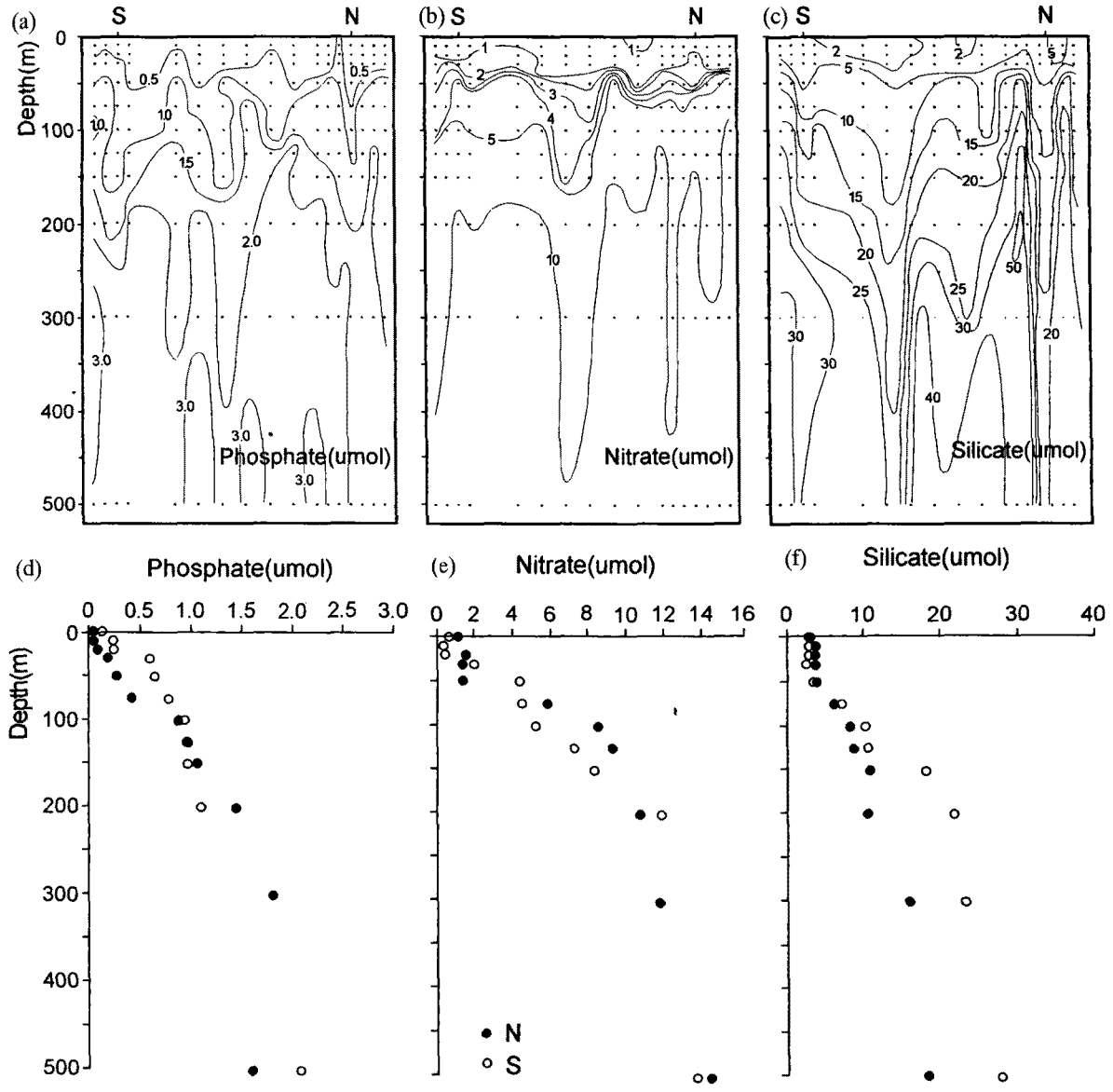

Fig. 4. Vertical profiles of (a) phophate, (b) nitrate, and (c) silicate from the north-south intersection of the central East Sea, and (d) phosphate, (e) nitrate, and (f) silicate of Station S and N. (cited from Cho *et al.*, 1997).

되었다. 저염분의 표층수는 LSSW(Low Saline Surface Water), 그 이하는, TMW(Tsushima Middle Water), ESPW(East Sea Proper Water)과 이들 사이의 혼합수로 분류하였다. 그 반면 정점 N는 다소 변질된 표층수와 수심 30 m에서 300 m 이르는 NKCW(North Korean Cold Water) 그리고 ESPW(East Sea Proper Water)로 구분하였다. 이상을 종합하면 정점 S의 표층수는 이례적으로 낮은 염분(31.87 psu)과 높은 수온(21.70°C)을 함유한 매우 밀도가 낮은 수층이 위치하고 그 이하 염분이 높고(34.13~34.29 psu) 밀도가 높은 다양한 수괴가 출현하므로 표층의 저염분 표층수와 사이에 매우 안정적인 성층이 형성되어, 수심 130 m에서는 용존산소 최소층이 출현할 정도였으나, 정점 N은 보다 간단한 구성으로서 수심 50 미터 까지의 표층수(염분 33.69~33.80 psu)와 수심 250 미터 까지의 수괴(염분 34.00~34.09 psu) 사이에 밀도의 차이가 크지 않고, 이 수심 이하에서도 용존산소의 농도가 높아 수층의 상하 혼합이 비교적 용이한 것으로 생각된다.

대마난류의 확장범위

북위 38~40° 부근에 한류와 난류의 극전선이 형성되어 있는데 이 부근에서 대마 난류는 더이상 북상하지 못하고 위도와 평행하게 흐른후 동해를 빠져나간다(한국해양연구소, 1995a). 따라서 정점 S는 이런점에서 대마난류의 경로이지만 정점 N은 훨씬 북측에 위치하여 그 영향이 미치지 못한다. 이러한 점이 상기한 수괴의 구조에 영향을 준 것으로 생각된다.

정점 S 표층수에서 계절적인 저염분의 출현

Kang & Jin(1984)는 수산진흥원의 15년간 자료에서 남해와 동해에서 염분의 연변화는 주로 국지적 강우량과 양자강 담수 유출의 계절적인 변화라고 제시 하였으며, 그 때 표층수와 30

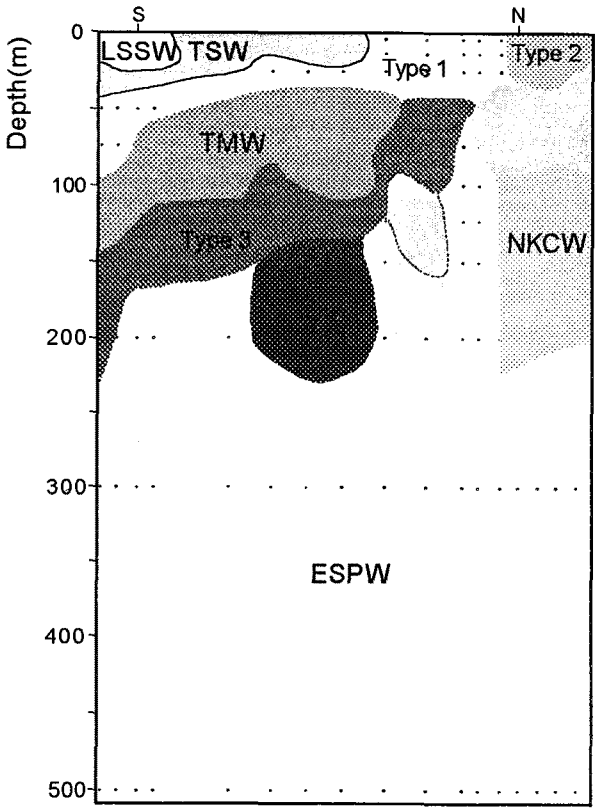

Fig. 5. Vertical profiles of water masses from the north-south intersecction of the central East Sea (cited from Cho *et al.*, 1997).

미터 사이 해수의 평균염분이 평소보다 0.2~0.5 psu 낮게 나타나며, 대부분의 담수 공급이 양자강수이며 그 영향이 남해서 크게 나타나고 동해에서는 대마난류를 타고 유입되면서 그 변화의 폭이 작아질 뿐만 아니라 변화의 위상도 점차 지연된다고 보고 하였다. 중국 대륙 연안수중 양자강의 연평균 유출량은 $979\times109\ m^3$으로 다른 담수 공급원보다 현저히 크고(한국해양연구소, 1994), 이 양자강수가 대마 난류와 혼합 후 북진한 결과 여름철에 대한 해협에 낮은 염분을 발생시킨다고 보고 하였다(한국해양연구소, 1995a). 20년전, Kang(1971)과 Gong(1971)은 양자강수에서 유출된 담수가 퍼져서 형성된 저염수가 제주도 쪽으로 이동될 가능성을 제시하고, 김 등(1991)은 이를 확인하였다. Beadsley *et al.*(1985)는 이 저염수의 32 psu 등염분선이 plume의 경계를 이룬다고 보고 한 바 있다. 하절기 풍부한 담수의 공급으로 제주도 근해까지 진출한 양자강수의 영향을 받은 저염표층해수가 대마난류에 편승하여 우리나라의 동해남부로 진입하여, 비교적 그 특성이 유지된 채 대마난류의 한 plume 형태로 일본연안을 거쳐 북해도 서편해역까지 북상하며, 이러한 과정에는 수개월의 시간이 소요되어 실제 본조사 기간중인 10월 정점 S에서는 대마난류의 상층부에 고온 저염수의 얇은 층이 출현하게 되었다. 이러한 대마난류의 계절적인 특성에 대하여 Moriyasu(1972)는 기존의 연구를 정리한 바 있으며 이러한 저염표층수의 출현을 시간대 별로 표현한 것이 Fig. 6이다(Tanioka, 1962). 여기서 대마도 북측에서의 저염표층수(32.5 psu)는 8월 경에 나타나고 이것이 본조사 지역의 정점 S와 인접

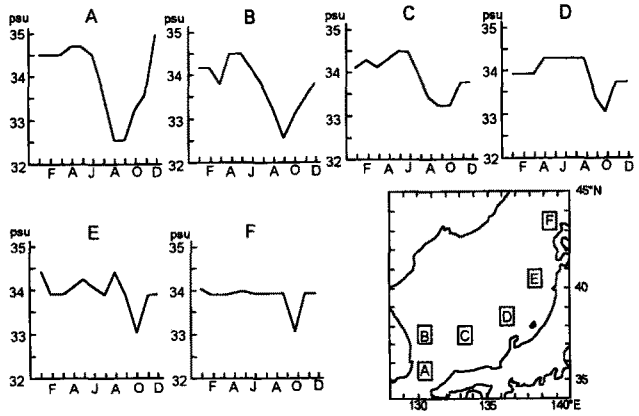

Fig. 6. Temporal variation of salinty at the sea surface in the East Sea (cited from Tanioka, 1962).

한 곳(Fig. 6의 정점 C에 해당)에는 10월경에 출현하게 됨을 알 수 있다.

Cu의 공급원

해수중 Al, Fe, Mn, Cu의 수직적 분포 특성중 하나는 표층에서 높은 농도가 유지되고 저층으로 갈수록 급격하게 농도가 감소한다. 이처럼 Cu가 스카벤징 형태를 보여줄 수 있는 궁극적인 요인은 두 가지가 있는데, 하나는 Cu의 공급원이 상부로부터 존재하는 것이고 다른 하나는 해수로부터 Cu의 제거기작이 여타 금속들과 다른 점 때문이다. Cu의 제거기작은 Ni과의 특성을 비교할 때 거론하고 여기서는 공급원에 대하여만 토의하기로 한다.

표층으로 유입되는 Cu의 주요 공급원은 대기, 강물, upwelling들을 들 수 있다. 그러나 이러한 요인들중 지역 특성에 따라 그 상대적 중요성은 다르게 나타난다. Boyle *et al.*,(1977)은 북태평양 중앙 해역에서 Cu와 ^{210}Pb의 비슷한 수직분포와 그들의 상관성으로 부터 Cu가 대기에서 기인됨을 제시하였고, 또한 ^{210}Pb의 양이 낮은 정점에서는 높은 Cu 농도를 설명하는데 upwelling효과를 언급하였다. 그렇지만 Maeda(1986)는 북태평양 북서 해역에서 표층의 Cu 농도들이 높은 염분값과 일치하지 않고 낮은 염분에서 높은 농도를 보여 upwelling에 의한 것보다 담수의 유입 때문이라 설명하였다. 본 조사에서 보여지는 해수중 Cu의 분포는 정점 S에서 특징적으로 낮은 염분을 보이는 수심 20 m까지 Cu 농도가 높게 나타났다(Fig. 2ab). 따라서 Cu의 공급원으로 담수의 영향이 크다고 사료된다.

대기를 통한 공급의 가능성에 대하여 아시아 대륙의 대기중 입자가 대부분 봄철에 동해를 포함한 북태평양으로 집중적으로 유입된다고 알려져 있다(Bruland *et al.*, 1994). 그러나 1995년 5월 동해의 표층수에 대하여 조사한 한국해양연구소(1997)의 결과는 이와 다르게 그 영향이 동해안에서 약 100 km내에 집중되는 것을 보여주고 있다. 동해 죽변항에서 울릉도 동쪽까지 조사한 표층수의 Cd, Cu, Pb와 Zn의 분석결과는 동해안에 인접한 해역에서는 울릉도 해역에 비하여 약 2배 가량 높은 농도가 출현하였으며, 이를 대기에 의한 공급이라고 해석하였다.

양자강수가 장거리를 이동하는 동안에 Cu의 농도에 어느정도 영향을 받았는지에 대하여 간접적인 방법으로 검토하기 위

하여, 양자강수가 정점 S부근까지 이동 거리는 대략 1000 km정도로 간주하고 Cu는 생물들의 영향을 강하게 받기 때문에 또다른 공급원이 없다면 먼 거리를 이동하면서 농도가 감소될 것으로 생각된다. 그래서 Maeda(1986)가 사용한 식에 양자강 하구의 염분(32 psu)와 정점 S의 Si 농도 각각 10 μM(Edmond *et al.*, 1985)과 2.30 μM의 값을 대입해 플랑크톤에 의해 uptake되는 Cu의 양을 계산해 보니 0.25 nmol/kg였다. 이 농도는 양자강수에서 기인된 Cu 농도의 5% 미만을 차지한다. 따라서 양자강수 이외의 확실한 공급원이 없다면 양자강수에서 공급된 Cu가 특유의 저염분의 특성을 유지한 채 Cu의 농도에도 큰 변화가 없이 장거리를 이동할 수 있음을 보인다. 그러므로 조사기간 나타난 높은 Cu의 농도는 대기에 의한 공급보다는 담수의 계절적인 공급이 주요 영향일 것으로 생각된다.

이렇게 동해 표층수의 염분 변화는 동해의 해수의 조성을 계절적으로 변화 시킬 수 있으며, 이는 미량금속의 분포에 직접적으로 영향을 줄 것이다. 따라서 계절적인 변화를 고려한 다음과 같은 조사가 필요하며, 특히 황사 현상이 탁월한 봄철과 타계절들의 비교하면 동해의 미량금속의 분포를 이해하는데 도움을 줄 것이다. 1. 미량금속의 수직적 분포의 계절적인 변화. 2. 봄철 대기 중에서 유입되는 미량금속의 공급량 및 해수중 체류시간. 3. sediment trap에서 얻어지는 자료와의 비교 등.

Ni과 영양염과의 관계

Ni의 수직적인 분포는 표층에서는 농도가 낮고 수온약층 이하에서 농도가 증가하는 영양염 형태라고 알려져 있다(Bruland, 1983). 이러한 영양염 분포를 가지는 원소로는 Cd, Zn, Cr 등이 있다. 그러나 본 조사에서 나타난 Ni의 수직적 분포는 영양염 분포와 다소 차이가 있었다. 북태평양과 북대서양의 표층수의 Ni 농도는 2.49~4.61 nmol/kg의 범위이며, 수심 1000 미터에서 비로소 북대서양은 6 nmol/kg 북태평양은 10.9 nmol/kg로 상승하였다(Bruland, 1983). 특히 북대서양의 경우 수심 500 미터 정도까지 표층농도와 거의 동일한 농도가 유지되며 이러한 특징이 이 해역이 북태평양과는 매우 상이한 수층구조를 가지기 때문에 이러한 특징이 나타난 것으로도 생각된다. 북대서양에서는 표층수가 침강하여 심층수가 생성되는 관계로 깊은 수심까지 용존산소가 풍부하고 상하층간의 교환이 빈번하게 일어나며 이로 인하여 Ni 의 균일한 분포를 가지게 된 이유가 될 수 있다고 생각된다. 그 반면 북태평양의 심층수는 오랜 기간동안 심층수로 존재한 해수로서 낮은 용존산소, 높은 영양염 농도와 또한 높은 Ni 농도를 나타낸다. 이러한 논리를 본조사에서 나타난 특징을 설명 할 수 있을 것이다. 정점 N에서 Fig. 3에서와 같이 수심 300 미터 까지 수직적으로 수온, 염분, 용존산소의 변화가 거의 없는 수괴가 존재하며 Fig. 4에서와 같이 수직적으로 영양염의 분포(질산염, 인산염, 규산염) 변화가 거의 없는 점을 감안하면 수직적으로 변화가 거의 없는 Ni의 분포가 이해될 수 도 있을 것이다. 따라서 우리가 Ni의 조사를 수심 1000 미터 이상으로 확장한다면 영양염과의관계가 확실하게 나타날 수 있을 것이다.

Ni과 Cu의 생지화학적 행동 비교

Ni은 VIII족에 포함되는 전이금속으로 해수중 주로 Ni^{+2} 양이온과 $NiCl_2$, $NiCO_3$로 존재한다고 생각된다. Ni은 대양의 중앙 표층수에서 최소값이 2 nmol/kg 내외이며, 최대값을 나타내는 북태평양 심층수에서 11 nmol/kg을 나타내어 심층수의 농도가 표층수 농도의 5.5배에 달한다.

Cu는 Ib족에 포함되는 전이금속으로 해수중 주로 $CuCO_3$, $Cu(OH)^+$ 그리고 Cu^{+2} 양이온 상태로 존재한다고 알려져 있다. 이외에 Cu는 상당부분이 용존 유기물질과 착염을 형성하는 경향이 높다(Bruland, 1983). Cu는 대양의 중앙 표층수에서 최소값이 0.5 nmol/kg 내외이며, 최대값을 나타내는 북태평양 심층수에서 6 nmol/kg을 나타내어 심층수의 농도가 표층수 농도보다 약 12배 정도 농축되는 것으로 나타났다.

이러한 경향은 Cu가 Ni에 비하여 입자성 물질에 의하여 선택적으로 흡착 제거되기 때문으로 생각된다. 해수중 Cu의 체류시간은 5,000년으로 Ni의 10,000년에 비하면 짧아 궁극적으로 두 금속들이 퇴적물에 도달하기전 Ni이 Cu보다 많은 생지화학적인 순환에 참여하며, 해수에서 Cu에 비하여 더욱 안정된 상태로 존재함을 알 수 있다(Boyle *et al.*, 1977; Sclater *et al.*, 1976). 대양표층수의 대표적인 Ni농도가 1.7 nmol/kg인 반면, Cu는 0.36 nmol/kg(Bruland, 1983)로서 약 5배정도 용존 농도가 높고 동지나해의 연구에서 양자강 하구역의 표층수의 Ni 농도는 3~4 nmol/kg 이때 Cu는 5~10 nmol/kg로서 약 2배 정도 높은 농도이지만 3~4개월 후 1000 km 이상을 이동한 후 정점 S의 표층에서는 그 차이가 없어져 Cu가 5.8 nmol/kg, Ni은 4.7 nmol/kg로서 차이가 거의 상쇄되고 있다. 이점은 Cu가 Ni보다 해수중에서 우선적으로 입자성 물질에 의하여 제거 되고, 일단 흡착된 성분의 regeneration 속도도 늦기 때문으로 보인다. 그 반면 이러한 담수유입의 경력이 없는 정점 N의 표층해수는 Cu가 1.7 nmol/kg Ni은 3.5 nmol/kg로 나타나 Ni이 Cu농도의 약 2배로 나타난다.

해수중 Ni의 주요 형태

해수시료를 여과한 후 분석한 값, 즉 용존태 Ni과 질산을 첨가한 시료, 즉 총 Ni양을 비교한 결과 용존태가 총량의 89~114%를 차지해 조사기간 중 해수 내에 존재하는 Ni의 대부분은 용존태로 존재한다는 것을 알수 있다. 이는 해수중 부유물 농도가 매우 낮기때문으로 생각된다(personal communication). 이는 부유물 양이 낮은 해수중 입자태로 존재하는 Cu, Ni, Cd 및 Zn의 양은 총양(용존태+입자태)의 10%미만으로 기존의 연구(Danielsson *et al.*, 1985)와 일치하며 향후 부유물의 함량이 낮은 시료의 분석시 오염의 가능성이 높은 여과과정을 생략하여도 무방할 것으로 생각된다. 따라서 본연구의 용존 Ni의 농도는 총농도로서도 제시 할 수 있다.

사 사

본 연구는 교육부의 연구비에 의하여 수행되었으며 본 연구를 위하여 많은 도움을 주신 탐양호 승무원 여러분과, 영양염 자료를 이용할 수 있게 해주신 부경대학교 문창호 교수 그리고 Go-Flo sampler를 제공해 주신 한구해양연구소의 이수형, 김은수 박사님들께 감사드립니다. 그리고 토의에 응하여 주신 한국

해양연구소 김석현, 김경태 연구원들께도 고마운 마음을 전합니다. 마지막으로 실험에 헌신적으로 기여한 군산대학교 화학실험실 학생들에게 고마움을 표합니다.

참고문헌

김경태, 홍기훈, 이수형, 이동수, 김석현, 김은수, 1994. 진해만 표층해수중의 중금속 농도 분포(1987-88), 해양연구, **16**: 19-27.

김 구, 노홍길, 이상호, 1991. 하계 제주도 주변 해역의 수계 및 해수순환, 한국해양학회지, **26**: 262-277.

조현진, 문창호, 양한섭, 강원배, 이광우, 1997, 동해극전선역의 영양염류 순환과정. III. 1995년 10월 동해 중부 및 북부 해역의 수괴와 영양염 분포. 한국수산학회지 **30**: 393-407.

한국해양연구소, 1988. 한국해역 종합 해양 자원도 작성연구-남해. BSPG 00062-200-7, 385pp.

한국해양연구소, 1994. 황해의 해양오염조사 및 대책연구. 297pp.

한국해양연구소, 1995a. 한국근해 해양 환경도 작성 연구-동해 남서부. BSPN 00262-806-1, 336pp.

한국해양연구소, 1995b. 황해의 해양오염조사 및 대책연구. 299pp.

한국해양연구소, 1997. 한국근해 해양환경도 작성연구-동해남서부(2,3차년도). BSPN 0031963-1. 601pp.

Beardsley, R.C., R. Limeburner, and G.A. Cannon, 1985, Discharge of the Changjiang (Yantz River) into the East China Sea. *Continental Shelf Res.* **4**: 57-76.

Boyle E.A., F.R. Sclater and J.M. Edmond, 1977. The distribution of dissolved copper in the Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37**: 38-54.

Bruland, K.W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **47**: 176-198.

Bruland, K.W., 1983. Trace elements in seawater. In: Chemical Oceanography, edited by J.P Riley and R. Chester, Academic Press, 517pp.

Bruland, K.W., K.J. Orians and J.P. Cowen, 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3171-3182.

Bruland, K.W. and R. Franks, 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram perliter level in sea water, *Analytica Chimica Acta*, **105**: 233-245.

Danielsson, L.-G., B. Magnusson and S. Westerlund, 1985, Cadmium, copper, iron, nickel and zind in the north-east Atlantic Ocean. Mar. Chem., **17**: 23-41.

Edmond, J.M., A. Spivack, B.C. Grant, Hu Ming-Hui and Chen Zexiam, 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Continental Shelf Research*, **4**: 17-36.

Kang, C.J. 1971. On the seasonal variation of the oceanographical conditions in the eastern part of the Yellow Sea. Bull. Fish. Res. Dev. Agency, **8**: 9-29

Kang, Y.K. and M.S. Jin, 1984. Seasonal variation of temperatures in the neighboring seas of Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **19**: 31-35.

Klinkhammer, G.P. and M. L. Bender, 1980. The distribution of manganese in the Pacific Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**: 361-384.

Landing, W.M. and K.W. Bruland, 1980. Manganese in the North Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**: 45-56.

Maeda, M., 1986. Transport of copper from the Bering Sea to the northwestern North Pacific, *J. Oceanol. Soc. Japan*, **42**: 333-346.

Moriyasu, S., 1972. The tsushima current. In: Kuroshio, edited by H. Stommel and K. Yoshida, University of Washington Press, 517pp.

Sclater, F.R., E. Boyle and J.M. Edmond, 1976. On the marine Geochemistry of nickel. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**: 119-128.

Tanikoka, K., 1962, The Oceanographical conditions of the Japan Sea. Umi to Sora, **38**: 90-100.