

시화호와 주변 하천 표층수중의 중금속 거동 특성

김경태⁽¹⁾, 이수형⁽¹⁾, 김은수⁽¹⁾, 조성록⁽¹⁾, 박청길⁽²⁾

Behavior of heavy metals in the surface waters of the Lake Shihwa and its tributaries

by

Kyung Tae Kim⁽¹⁾, Soo Hyung Lee⁽¹⁾, Eun Soo Kim⁽¹⁾, Sung Rok Cho⁽¹⁾
and Chung Kil Park⁽²⁾

요 약

경기도 서해안의 발달된 조간대 지역에 건설된 인공 호수인 시화호와 그 주변 하천 표층수 중의 중금속 거동을 이해하기 위하여 1996년부터 1998년까지 연구를 수행하였다. 반월 및 시화 공단, 도시 등의 다양한 인위적 오염원으로부터 극심한 오염물질 유입에 의해서 시화호와 주변 하천들은 중금속으로 오염되어 있었다. 하천과 공단 토구에서 유출수중의 용존성 중금속 농도와 입자성 중금속 농축계수는 매우 높게 나타났으며, 시·공간적인 변화 역시 크게 나타났다. 담수화 기간중 시화호 표층수의 중금속 공간분포는 산업 폐수 및 도시 하수의 유입 뿐 아니라 다양한 생지화학적 요인에 영향을 많이 받으며, 유동의 제한으로 물리적인 혼합은 크게 작용하지는 않았다. 또한 시화호는 담수화 중에 주변 환경에 의하여 중금속이 다량 축적되는 것으로 판단되며, 지속적인 환경 개선책이 마련되어야 할 것이다.

Abstract

In order to understand behaviors of heavy metals around the artificial Lake Shihwa in the vicinity of Kyunggi Bay in Korea in relation with huge environmental changes due to construction of huge artificial lake, water samples were collected from Lake Shihwa and its tributaries from 1996 to 1998 and analyzed. Due to extreme pollutant discharge from various kinds of anthropogenic sources such as the Banweol and Shihwa Industrial Complexes and cities, the Shihwa and its tributaries have been polluted in waters with various heavy metals. The enrichment factors of particulate heavy metals in water of streams and storm sewers were very high. All of the heavy metals observed in the waters showed relatively high temporal and spatial variations. In surface waters of the lake during the desalination after the dike establishment, spatial distributions of heavy metal concentrations were mainly controlled by various biogeochemical factors as well as input of industrial and municipal wastewaters, while, physical mixing was minor factor. Pb and Co showed a strong affinity to particle phase, however the affinity to dissolved phase was dominated in Ni, Cu and Cd. Water quality of the artificial Lake Shihwa has

(1) 정회원, 한국해양연구원 해양환경기후연구본부

(2) 부경대학교 환경공학과

been deteriorated by direct discharge of untreated wastewater and heavy metals have been accumulated in the lake system. Therefore, further environmental improvement plan should be programmed subsequently.

Keywords: Heavy metal, Dissolved metal, Particulate metal, Lake Shihwa, Clean technique

1. 서 론

시화지구 개발사업은 경기도 안산시, 시흥시와 화성군에 걸쳐 있는 대규모 간석지를 수도권 인구분산, 공업 및 농업용지를 확보하기 위한 대규모 국토 개발사업으로, 1981년에 개발계획을 수립하여 1987년 6월부터 외곽시설인 방조제 공사를 착공하였다. 1994년 1월에 12.7km의 방조제 끝막이 공사가 완료됨에 따라 총 면적 약 61km²의 인공호수인 시화호가 형성되었다(한국수자원공사·농어촌진흥공사[1994]). 시화호 주변에는 급격하게 인구가 증가하는 안산과 시흥시와 반월 및 시화 공업단지가 분포하고 있으며, 공단과 안산시 등을 경유하는 반월천, 안산천, 화정천, 신길천, 동화천과 화성군을 경유하는 삼화천과 구룡천 등이 있다. 시화호로 유입되는 주요 오염물질은 공단 폐수, 생활하수, 축산폐수 및 그 외의 비점오염원으로 구성되어 있다. 담수화 초기의 시화호에 대한 오염부하는 제대로 처리되지 않은 폐수 및 하수의 공단토구와 하천을 통한 유입과 하수처리장 시설 미비로 1차 처리 후 시화호내 수중 방류구를 통한 유입이 높게 차지하였다(한국수자원공사·농어촌진흥공사[1995], 한국물학술단체연합회[1996], 한국해양연구소[1997]). 시화호의 사업계획상의 이용 목적은 사업지구 내에 조성될 농경지에 용수를 공급하는 것이었으나 이상과 같은 주변 환경과 호수내의 유동 제한, 긴 체류시간, 1억 2천만톤에 달하는 사수량, 퇴적환경 악화 등 자체적인 특성에 의하여 수질은 점점 악화되었으며, 저층은 무산소 환경을 나타내었다(박 등[1997], 한국수자원공사·농어촌진흥공사[1995], 한국해양연구소[1997]).

시화호의 수질 악화는 담수화 이전부터 예상되었으며(한국수자원공사·농어촌진흥공사[1995]), 인공호수의 급격한 환경변화를 연구하는 대상 지역으로 입자성 유기물의 침강형태(홍 등[1996]),

해수 및 퇴적물의 생지화학적 변화(박 등[1997], 김 등[1998]), 퇴적물의 중금속 분포 특성 및 변화(심 등[1998], 최 등[1999], 현 등[1999], Shim *et al.*[2000]) 등의 연구가 수행되었다. 특히 환경 중에서 지속성을 가지면서 생물 농축되어 독성을 일으키는 특정유해물질인 중금속에 대한 연구를 보면 시화호 건설 이전인 조건대 환경하에서도 퇴적물과 생물체의 중금속 오염이 보고되었으며(Ahn *et al.*[1995]; Jung *et al.*[1996]), 시화호 건설 이후에는 공업단지와 주변환경에 대한 하·폐수의 처리 미비, 호수내의 유동 제한에 의하여 퇴적물의 중금속 오염은 더욱 악화되었다(심 등[1998], 현 등[1999]).

한편 시화호로 유입하는 하천, 공단토구를 비롯한 시화호내 수중의 중금속에 대한 자료는 한국수자원공사·농어촌진흥공사[1995]에 의해서 제시되었으나 중금속의 정확한 오염 현황과 거동 파악 및 심도 있는 연구 자료로 활용하기에는 부적합한 실정이다. 그 이유는 자연수중에 중금속은 극미량으로 존재하므로 시료 채취, 보관 및 분석과정에 청결기술을 적용하여야 신뢰성 있는 자료를 획득할 수 있으며, 그렇지 않은 자료는 실제보다 높게 평가될 수 있기 때문이다(Förstner[1981], Burton and Statham[1990], Windom *et al.*[1991a], 이 등[1989], 김 등[1994]).

따라서 본 연구에서는 급격한 환경변화를 겪고 있는 시화호와 주변 하천수에 대하여 신뢰성 있는 용존 및 입자성 중금속 자료를 획득하여 오염 현황과 분포 특성을 파악하여 시화호의 관리 및 오염대책 수립에 기여하고자 한다.

2. 재료 및 방법

1996~1998년에 걸쳐 실시된 시화호와 그 주변 하천 및 공단토구의 시료 채취지점은 Fig. 1에 나타내었다. 시화호 주변 하천수는 1996년부터

시화호와 주변 하천 표층수중의 중금속 거동 특성

1998년까지 총 7회, 공단토구(A~G)의 배출수는 1996년과 1997년 사이에 총 5회 채취하였는데 조사 시기에 따라 정점수는 차이가 있으며, 시화호

표층수는 1996년에 8개 정점에서 2회 채취하였다 (Table 1).

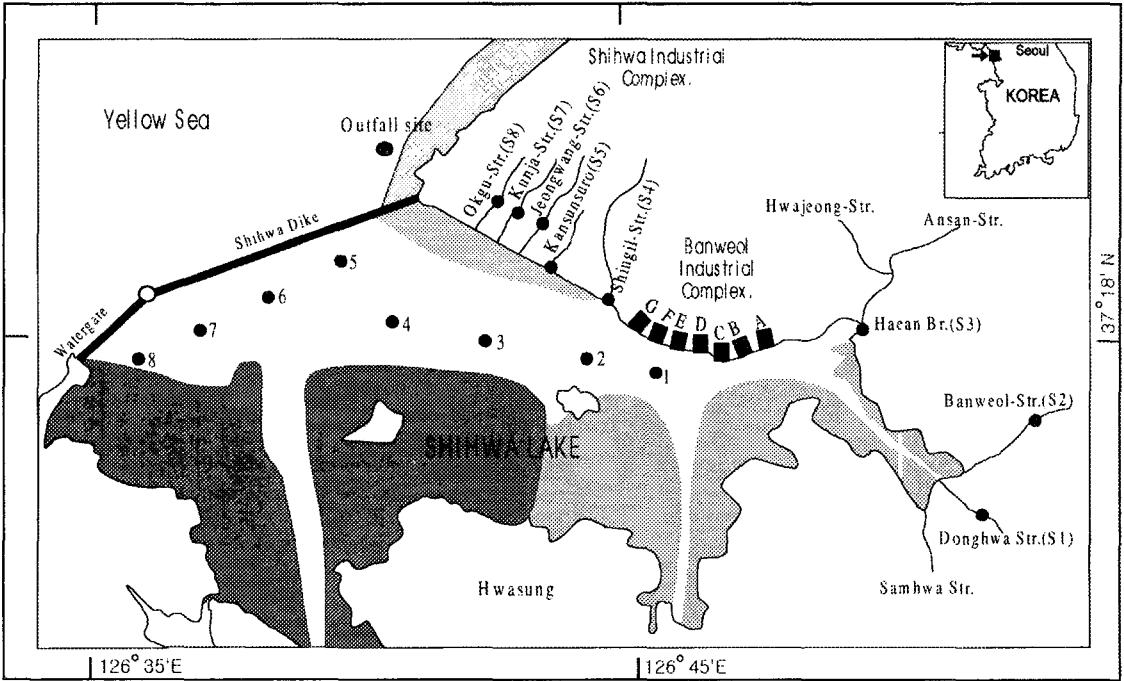


Fig. 1 Location of sampling stations.

Table 1 Summary of sample types and sampling time in this study

Area	Sample type	Sampling time (yy/mm/dd)	No. of station
Lake	Surface water	96/08/29	8
		96/10/04	8
Stream and Storm-sewer	Surface water	96/10/05	9
		96/12/23	11
		97/04/23	11
		97/08/18	11
		97/12/29	11
		98/06/11	8
		98/08/05	8

Table 2 Analytical results of SRMs(CASS-3 and MESS-2) for analysis of metals in water

CASS-3				
Element	Certified value	Concentration found (Mean ± 1SD)	Recovery (%)	N
Co (µg/L)	0.041 ± 0.009	0.042 ± 0.005	102	5
Ni (µg/L)	0.386 ± 0.062	0.392 ± 0.027	102	5
Cu (µg/L)	0.517 ± 0.062	0.506 ± 0.024	97.9	5
Zn (µg/L)	1.24 ± 0.25	1.27 ± 0.029	102	5
Cd (µg/L)	0.030 ± 0.005	0.027 ± 0.003	90.0	5
Pb (µg/L)	0.012 ± 0.004	0.011 ± 0.003	91.7	5

MESS-2				
Element	Certified value	Concentration found (Mean ± 1SD)	Recovery (%)	N
Al (%)	8.57 ± 0.26	8.41 ± 0.23	98.1	5
Cr (µg/g)	106 ± 8	100 ± 4	94.3	5
Mn (µg/g)	365 ± 21	368 ± 13	101	5
Co (µg/g)	13.8 ± 1.4	13.2 ± 1.4	95.7	5
Ni (µg/g)	49.3 ± 1.8	48.7 ± 1.2	98.8	5
Cu (µg/g)	39.3 ± 2.0	38.4 ± 2.2	97.7	5
Zn (µg/g)	172 ± 16	167 ± 8	97.1	5
Cd (µg/g)	0.24 ± 0.01	0.26 ± 0.02	108	5
Pb (µg/g)	21.9 ± 1.2	20.6 ± 1.1	94.1	5

중금속 분석을 위한 표준수는 미리 산으로 세척한 1L들이 폴리에틸렌 병을 Tygon tubing을 사용하여 PVC 막대에 매달아 채수하였다(Boyle *et al.*[1981]). 시료는 즉시 실험실로 옮겨서 미리 산으로 세척한 구경 0.4µm(직경 47mm)의 폴리카보네이트 막여과지로 여과하여 용액과 부유물질을 분리하였다. 여과액에는 Teflon distilled HCl을 가하여 pH 2이하로 처리하였으며, 여과지는 건조하여 부유물질을 측정 한 후 분석 때까지 Petridish에 보관하였다.

용존성 중금속의 분리 농축은 기본적으로 Danielsson *et al.*[1978]의 방법에 따라 APDC-DDTC-Freon 용매추출법으로 50배 농축한 후, 비불꽃 원자흡광분광기(Perkin Elmer 1100B with HGA700 & ASD70)를 이용하여 측정하였다. 입자성 중금속은 부유물질이 포함된 여과지를 60mL Teflon bomb에 넣고 Teflon distilled HNO₃ 2.5mL와 Ultrapure(Merck) HF 0.2mL를

가하여 뚜껑을 닫고, Hot plate위에서 120℃로 가열·분해하였으며(Windom and Smith[1991b]), 산을 증발시킨 다음 1% HNO₃ 6mL를 가해 잔류물을 녹여 ICP-MS(VG PQ II*)로 측정하였다.

실험에 사용한 모든 시약은 고순도 또는 정제된 다음 사용하였으며, 측정을 제외한 이상의 모든 전처리과정은 Class 100 수준의 Clean bench 내에서 실시하였다. 그리고 중금속 분석자료의 정확도를 검증하기 위하여 표준물질도 함께 분석하였는데, 용존성 중금속은 NRC의 연안수 표준물질인 CASS-3, 입자성 중금속은 NRC의 해양 퇴적물 표준물질인 MESS-2를 사용하였다. 이들 표준물질의 분석결과는 Table 2에 나타내었으며, CASS-3과 MESS-2의 회수율은 각각 90~102%, 94.1~108%의 범위로 비교적 만족스런 수준이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유입 하천수의 중금속 분포

시화호 주변 하천과 공단토구를 통한 유입수의 용존성 중금속 농도와 입자성 중금속 함량의 범위와 평균은 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 정점에 따라 차이가 클 뿐 아니라 각 정점에서의 변동 범위도 컸다. Shiller and Boyle[1985, 1987]에 의하면 하천의 중금속 농도와 그 변동은 수계내의 자연적인 생지화학적 환경에 의하여 영향을 받지만 인위적인 활동에 의해서 교란되어 큰 변동을 일으킬 수 있다고 하였다. 용존성 중금속의 전체적인 분포 형태는 공단지역 일부 정점에서 낮은 농도를 나타내는 원소도 있으나 전반적으로 농경지역 및 도심지역을 흐르는 하천에 위치한 지점 S1, S2, S3에서 비교적 낮았다. 그리고 공단지역을 흐르는 하천의 지

점 S4~S8과 공단지구의 지점 A~G에서 높은 농도를 나타내는 경우가 많았으며, 최대 농도도 대부분 공단의 영향을 받는 지점에서 나타났다. 입자성 금속중에서 Al은 대부분의 지점이 지각의 평균 함량인 8.23%(Taylor[1964])와 비슷하거나 낮은 함량을 보였지만 그 외의 중금속은 자연 환경의 하천 부유물질보다 높은 함량을 나타내는 경우가 많았다. 특히 공단의 영향을 받는 하천과 공단 토구에서 Cr, Ni, Pb는 1,000 $\mu\text{g/g}$, Mn, Cu와 Zn은 10,000 $\mu\text{g/g}$ 이상의 높은 함량을 나타내는 곳도 있었으며, Cd도 지점 S5에서 평균 500 $\mu\text{g/g}$ 을 초과하였다. 이와 같은 높은 함량은 용존성 중금속의 입자화에 의한 영향보다 금속을 다량 함유한 부유물질의 유입에 의한 것으로 판단된다.

한편 입자성 중금속 함량은 부유물질이 유입되

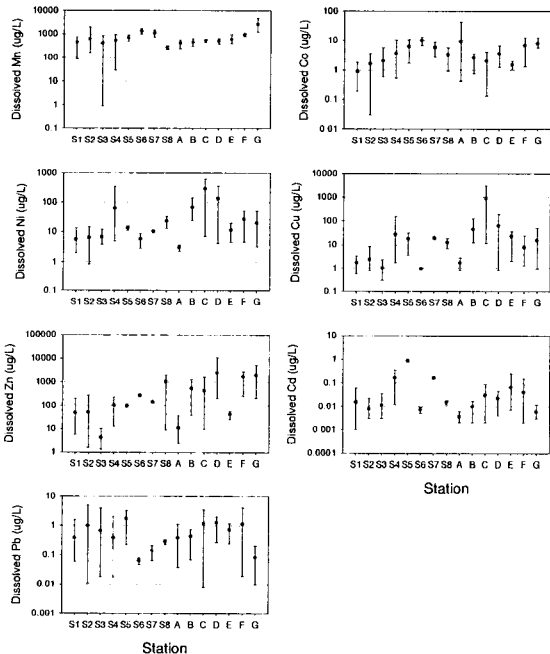


Fig. 2 Spatial variations of range and average concentrations of dissolved metals in waters of streams and storm sewers around the Lake Shihwa.

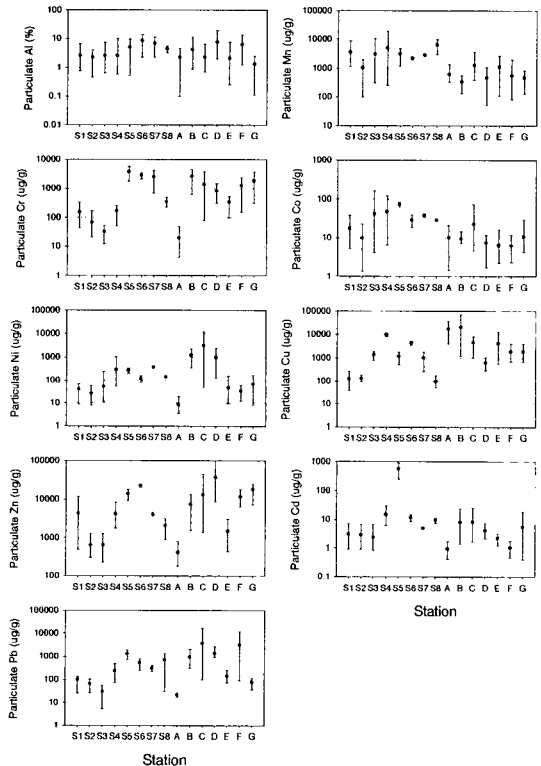


Fig. 3 Spatial variations of range and average contents of particulate metals in waters of streams and storm sewers around the Lake Shihwa.

는 집수 지역의 지질 특성, 입자의 구성 성분, 풍화 특성 및 인위적인 영향 등에 의해서 변화가 있으며, 부유물질은 결국 퇴적물로 이동하므로 퇴적물의 중금속 함량에도 영향을 미치게 된다 (Niencheski *et al.*[1994]). 본 연구 지역 각 하천 상류 토양과 하류 지역 표층 퇴적물층의 중금속 자료(김[2001])에 의하면 농경지 및 생활 하수에 의한 영향이 크게 작용하는 지점 S2, S3보다 산업 폐수의 영향을 받는 지점 S4~S8에서 높은 중금속 함량을 나타내었는데, 본 연구에서 입자성 중금속 함량 역시 이와 같은 결과를 나타내었다. 따라서 산업 시설로부터 하천으로 유입된 중금속은 하류의 낮은 유속 때문에 저층으로 다량 퇴적되고 있는 것으로 판단된다.

본 연구 지역과 같은 소규모 하천에 대한 신뢰할 수 있는 자료가 미흡하여 국내외의 중·대형 하천과 본 연구 지역의 용존 및 입자성 중금속 자료를 Table 3에 제시하였다. 시화호 주변 하천의 용존성 중금속은 국내의 다른 하천보다 매우 높은 농도였는데 한강수계에서 비교적 오염된 지점인 인도교와 비교하면 Cd의 2.5배에서 Zn의 60배까지 높은 농도였다. 산업화에 의해 오염된 Rhine 강과 비교하면 Cd과 Pb은 낮지만 그외의 중금속은 높았다. 입자성 중금속을 보면 비교 자료인 우리 나라의 한강 및 금강은 세계 하천의 평균과 비슷한 수준인데 본 연구 지역의 자료는 국내 하천에 비해 Mn의 경우 약 1.5~2.5배지만

Cu, Zn은 약 20~30배, Cd은 130배, Pb은 5배 정도 높게 나타났으며, 세계 하천의 평균에 비해서도 매우 높았다.

부유물질내 중금속의 인위적인 오염의 정도를 파악하기 위하여 (1)식과 같이 농축계수 (Enrichment factor)를 구하였다.

$$EF = \frac{M_s/AI_s}{M_c/AI_c} \quad (1)$$

여기서 EF는 원소 M의 농축계수, M_s 는 시료 중의 대상 원소 함량, AI_s 는 시료중의 AI 함량, M_c 는 지각중의 대상 원소 함량, AI_c 는 지각중의 AI 함량이며, 지각중의 원소 함량은 Taylor(1964)가 제시한 것을 이용하였다.

Fig. 4에는 각 지점별로 농축계수의 범위와 평균값을 나타내었다. 각 지점 및 중금속별로 농축계수는 차이가 큰데 Co의 경우 다른 중금속보다 다소 낮은 값을 보였지만 그 외 대부분의 중금속은 수십~수만의 범위로 매우 높았으며, 최대값은 Cd으로 지점 S5에서 39,930이었다. 원소 및 지점별 차이는 있으나 농축계수는 대부분 10이상으로 높았는데 이것은 주변 환경으로부터 중금속 함량이 높은 부유물질이 하천으로 유입되는 것과 함께 용존 중금속이 부유물질에 축적되면서 나타난 결과로 인위적인 영향이 크게 작용하고 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서 나타난 총 중금속 중에서 입자성

Table 3 Concentrations of dissolved and particulate metals in several river waters

Region	Phase & unit	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Source
HanRiver-Paldang	Dissolved, $\mu\text{g/L}$	0.33	-	0.56	0.014	0.004	0.074	Lee <i>et al.</i> [1989]
Han River- Indokyo	"	-	-	3.90	9.60	0.038	0.120	"
Keum River-Kongju	"	49.4	-	2.05	2.18	0.008	0.320	Choi[1998]
Rhone River	"	-	1.34	1.97	1.31	0.028	0.083	Yoon[1994]
Rhine River	"	5.2	20	34	330	5.5	57	Salomons & Förstner[1984]
Word average	"	8.2	0.50	1.59	0.60	0.023	0.104	Martin & Windom[1991]
Trib. of Lake Shihwa	"	756	45.5	75.1	574	0.095	0.646	This Study
Han River	Particulate, $\mu\text{g/g}$	1453	-	100	281	0.6	71	Choi[1998]
Keum River-Konju	"	2324	-	66	185	0.6	86	"
Rhone River	"	-	51	46	-	1.1	44	Elibaz-Poulichet <i>et al.</i> [1996]
World Average	"	1050	90	100	250	1.0	100	Martin & Windom[1991]
Trib. of Lake Shihwa	"	3368	162	2233	6477	78.0	410	This Study

시화호와 주변 하천 표층수중의 중금속 거동 특성

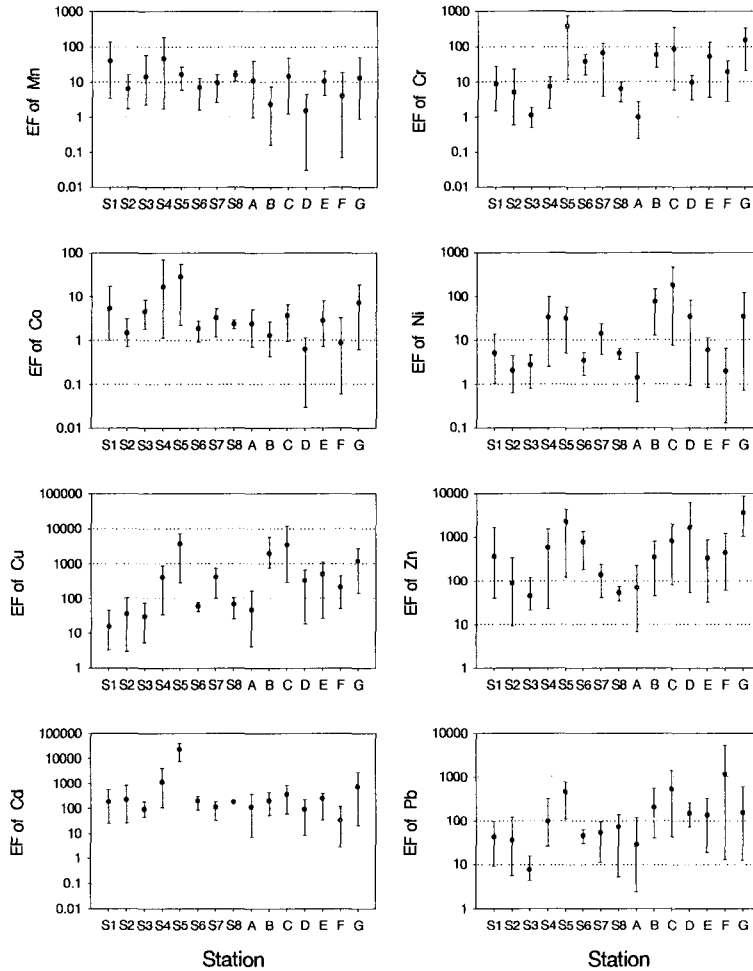


Fig. 4 Spatial variations of enrichment factors of particulate metals in waters of streams and storm sewers around the Lake Shihwa.

중금속이 차지하는 비율을 구한 결과 그 값은 정점과 시기에 따라 차이가 큰데 그 평균은 Mn 11.0%에서 Pb 90.7%의 범위로 Pb(90.7%) > Cd (82.7%) > Cu(75.2%) > Zn(57.6%) > Ni(23.9%) > Co(19.1%) > Mn(11.0%) 순으로 나타났다. Pb, Cd, Cu, Zn은 입자성 비율이 50% 이상으로 우세하였고, 그 외의 중금속은 용존성 부분이 차지하는 비율이 우세하였다. 공단 토구를 제외한 하천 전체에 대한 입자성 중금속 비율의 평균은 중금속 별로 0.2~5.7%의 범위내에서 증감이 있으나 그 크기의 순서는 변함이 없었다.

하천의 총 중금속 유출에서 입자성 중금속이 차지하는 비율은 중금속에 따라 큰 차이가 있는데 일반적으로 As, Cu, Zn 등은 50~90%, Ni, Co, Mn, Cr, Pb 등은 90~99%를 차지한다 (Salomons and Förstner[1984]). 최 등[1995]은 금강에서 총 중금속중 입자성 중금속이 차지하는 비율은 Cd 45%에서 Zn 90%의 범위에 Zn(90%) > Co(72%) > Pb(67%) > Cu & Mn(59%) > Ni(52%) > Cd(45%)의 순이었는데 Mn을 제외하면 캐나다의 St. Lawrence 강의 Al > Fe > Mn > Co > Zn > Ni > Cu > Cd(Yeats and Brewer

[1982])의 순서와 유사하였지만 금강에서는 Pb과 Mn의 인위적인 오염 가능성이 있다고 하였다. 그 배경은 하천을 통하여 유출되는 총 중금속중에서 입자성이 차지하는 비율의 변화, 즉 오염되지 않은 하천과 오염된 하천에서 각 금속의 비율 순서는 유사하지만 비율의 크기에서 차이를 나타낸다는 것이다(Salomons and Förstner[1984]). Fig. 5에서 보면 오염이 되지 않은 미시시피와 아마존강에 비해 시화호 주변 하천과 미국의 오염된 하천에서는 Mn, Zn의 입자성 점유율은 상당히 낮고, 위에서 언급한 비율 크기 순서도 차이가 있다. 하천 환경에서 중금속의 농도 및 변동은 수계내의 자연적인 생지화학적 환경에 영향을 받지만 인위적인 영향에 의해서 교란되면 큰 변동을 나타낼 수 있다(Shiller and Boyle[1985], [1987]).

한편 중금속의 존재 형태별 분포 특성을 파악하기 위하여 (2)식과 같이 분배계수(Distribution coefficient, K_d)를 구하였다.

$$K_d = \frac{C_{PM}}{C_{DM}} \quad (2)$$

여기서 C_{PM} 은 입자성 중금속의 함량($\mu\text{g/g}$), C_{DM} 은 용존성 중금속의 농도($\mu\text{g/L}$)이다.

분배계수에 Log를 취한 $\text{Log}(K_d)$ 값은 지점간에 차이가 크게 나타났는데, 각 중금속의 지점간 평균값의 차이는 Zn이 가장 작은 1.25였으며, Mn은 2.16으로 가장 큰 변동을 나타내었다. 각 지점별로도 시기에 따라 차이를 나타내고 있는데 Mn의 경우 지점 S3에서 4, Co, Pb은 지점 S2에서 3 이상의 큰 변화를 보였다(Fig. 6).

Table 4에는 다른 지역의 하천과 본 연구지역 분배계수의 평균을 나타내었으며, 본 연구지역의 중금속별 평균 $\text{Log}(K_d)$ 는 Mn 3.27에서 Pb 5.98의 범위에 있으며, $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$ 의 순이었다. 공단 토구를 제외한 하천의 중금속별 평균값도 같은 순서를 나타냈으며, 전체 평균값에 비해 0.02~0.47 범위내에서 증가하였다. 본 연구 자료의 Mn, Co, Ni은 다른 지역에 비해 낮은 값을 나타내었는데 이것은 본 연구지역의 중금속 농도가 일반적인 환경보다는 높지만 상대적으로 용존 중금속 농도보다는 입자성 중금속 함량이 낮기 때문이다. 앞에서 밝힌

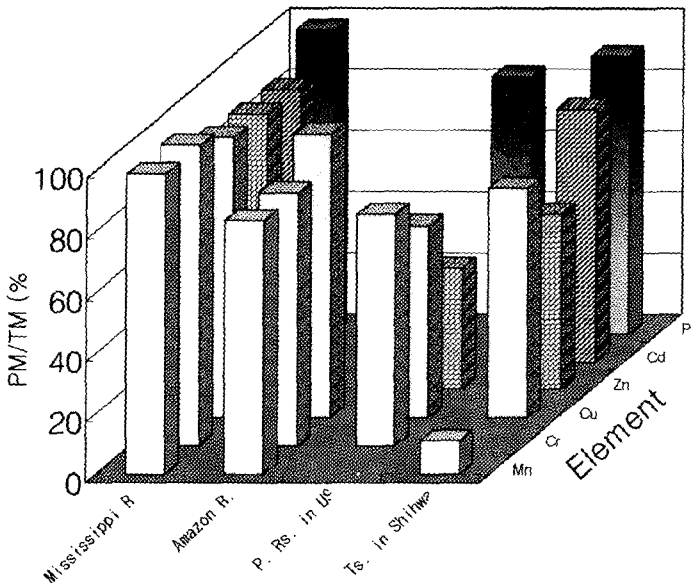


Fig. 5 Comparison of PM/TM ratios in some selected rivers.

PM : Particulate Metal, TM : Total Metal(Dissolved Metal + Particulate Metal)

시화호와 주변 하천 표층수중의 중금속 거동 특성

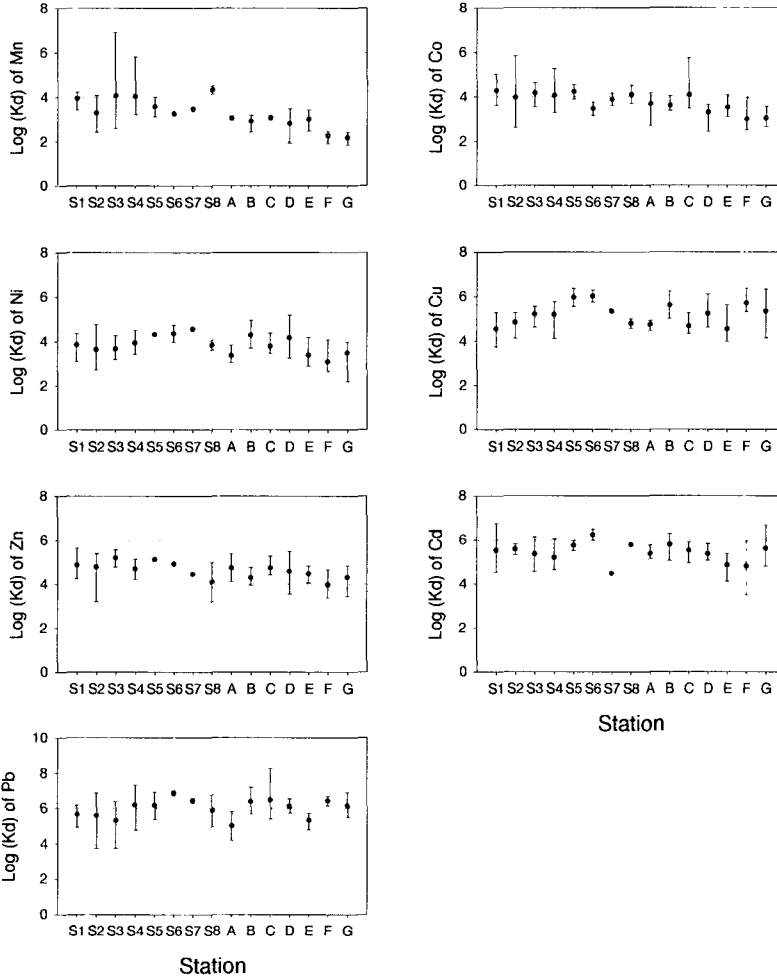


Fig. 6 Spatial variations of $\text{Log}(K_d)$ in waters of streams and storm sewers.

Table 4 Comparison of $\text{Log}(K_d)$ between the other regions and tributaries of the Lake Shihwa

Region	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Source
Keum River-Taechung	6.66	5.40	4.95	5.03	5.66	5.52	5.83	Choi[1998]
Keum River-Kongju	4.74	4.54	4.13	4.54	5.00	4.80	5.33	"
Huanghe River	5.68	5.86	5.03	4.20	5.35	5.56	5.65	Zhang <i>et al.</i> [1992]
Changjiang River	-	-	-	4.42	-	5.17	5.82	"
Trib. of Lake Shihwa	3.27	3.75	3.84	5.23	4.62	5.41	5.98	This study

바와 같이 입자성 중금속의 농축계수는 Mn 14.0, Co 5.51, Ni 28.7로 다른 중금속보다 낮은 편이었다. 한편 중금속별로 차이는 있으나 본 연구지역의 Log(K_d) 값이 다른 지역에 비해 높지 않다. 이것은 입자성 중금속의 함량이 용존성 중금속 농도와 같이 증가하였거나 상대적으로 입자성 중금속 함량의 증가폭이 작기 때문인데, 용존성 중금속의 인위적인 유입 부하가 더 크게 작용하고 있음을 나타낸다. 이와 같은 현상은 비교적 오염이 덜한 금강의 상류와 황하, 인위적인 영향이 있는 금강 중류 및 지천에 대한 비교 연구에서도 나타난 바 있다(Choi[1998]).

한편 Hurley *et al.*[1996]의 미국 미시간호 지류에 대한 연구에서 K_d 값은 중금속별로 다소 차이는 있으나 대부분의 지역에서 $Pb > Zn > Cd > Cu$ 의 순으로 나타났으며, 일부 지역에서 부유물질 농도가 낮음에도 불구하고 높은 K_d 값을 나타낸 중금속들은 산업지역으로부터 다량의 금속성분을 가진 부유물질 유입에 의한 영향이라 하였다. 영국 Mersey 강하구에서도 용존성 Cu와 Cd의 제거에 의한 높은 K_d 값은 도시하수에서 기인한 부유물질의 물리·화학적 특성에 의한 것으로

추정되었다(Comber *et al.*[1995]).

이상의 연구 결과에 의하면 시화호 주변 하천과 공단토구의 중금속 농도는 주변의 공단과 도시 등의 다양한 오염 환경에 의하여 영향을 매우 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

3.2 시화호 표층수의 중금속

시화호의 방조제 완공 이후 담수화 기간중 2회씩 실시된 시화호 표층수의 용존 및 입자성 중금속 분포는 Fig. 7과 8에 나타내었다.

먼저 본 조사와 같이 실시된 한국해양연구소 [1997]의 표층수 일반수질을 살펴보면 염분은 1996년 8월과 10월에 각각 12.87~13.58‰, 13.08~14.07‰로 정점간의 차이가 비교적 작았으며, 정점간의 분포는 약간 불규칙하였다. 용존산소 포화도는 1996년 8월에 85~170%의 범위로 시화호의 안쪽에서 낮고 갑문 방향으로 가면서 증가하는 경향을 보였다. 1996년 10월의 용존산소 포화도는 95~235%의 범위였는데 공단 지역의 오염물질이 유입되는 정점 1과 2에서는 낮지만 호

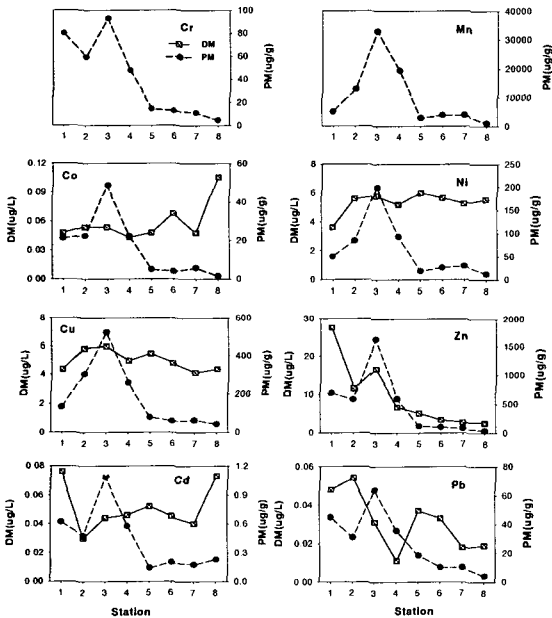


Fig. 7 Spatial distribution of heavy metals in surface waters of the Lake Shihwa in Aug. 1996.

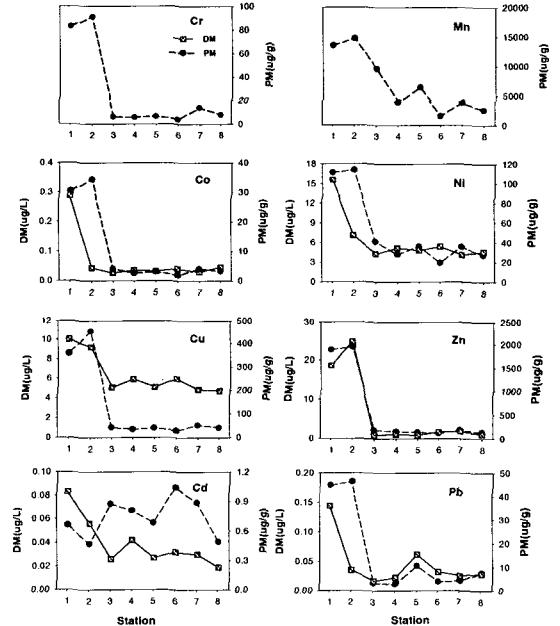


Fig. 8 Spatial distribution of heavy metals in surface waters of the Lake Shihwa Oct. 1996.

수의 중앙부 및 방조제에 가까운 정점 3~7은 200% 이상이었으며, 이와 같은 높은 용존산소 포화도는 식물 플랑크톤의 대량 증식에 따른 것이다.

용존성 중금속에 대하여 살펴보면 1996년 8월에 Co는 0.43~0.106 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 시화 방조제 인근의 정점 8에서 다른 정점에 비해 두배 정도 높았으나 그 외에는 비교적 고른 분포 양상이었다. Ni은 3.64~6.01 $\mu\text{g/L}$ 의 범위였으며, 특히하게 공단 토구 유입수의 영향을 많이 받는 정점 1에서 다른 정점에 비해 약간 낮았지만, 나머지 정점에서는 비교적 균일하게 나타났다. Cu는 4.14~5.97 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 Ni과 같이 정점 1에서 낮았으며, 정점 2와 3에서 상승하다가 낮아지는 분포였지만 정점간의 농도 차이는 크지 않았다. Zn은 2.60~27.4 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 공단 토구의 영향을 받는 곳에서 높은 값을 보였고, 바깥 정점으로 가면서 급격히 낮아지는 분포였다. Cd은 0.030~0.076 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 정점 1과 8에서 다른 정점에 비해 높았으며, Pb의 농도 범위는 0.018~0.054 $\mu\text{g/L}$ 로 공단 토구 주변인 정점 1과 2에서 높았다. 1996년 10월의 용존성 중금속 농도는 Co 0.026~0.289 $\mu\text{g/L}$, Ni 4.10~15.6 $\mu\text{g/L}$, Cu 4.75~10.0 $\mu\text{g/L}$, Zn 0.83~24.6 $\mu\text{g/L}$, Cd 0.019~0.083 $\mu\text{g/L}$, 그리고 Pb 0.017~0.144 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에 있었다. 이들 중금속의 정점별 공간 분포는 8월과 달리 모두가 공단 토구에 가까운 정점 1 또는 2에서 높은 농도를 나타내었고, 바깥 정점으로 가면서 낮은 농도를 보였다. 이것은 중금속 농도가 높은 폐수 및

하수가 호수 안쪽에 위치한 하천과 공단 토구를 통하여 다량 유입함에 따른 것으로 판단되며, 이러한 중금속 오염부하가 시화호의 중금속 농도를 상승시킨 것으로 보인다.

해양 환경에서 물질의 분포 및 거동을 파악하는데 있어 염분은 중요한 물리, 화학적 인자의 하나로 활용되고 있다. 담수와 해수가 혼합되는 지역은 생지화학적인 작용이 활발한 곳으로 육상 기인 물질의 해양 유입 억제 기능을 하는 등 그 중요성이 크다(Schubel and Kennedy[1984]). 중금속 역시 이러한 지역에서 급격한 변화를 보이며, 염분과 밀접한 관계를 갖는데(Byrd *et al.*[1990]), 이것은 염분 변화가 중금속의 흡·탈착 및 화학종의 분포에 크게 영향을 미치기 때문이다(Millero *et al.*[1987]).

염분 및 각 중금속간의 상관관계는 Fig. 9에 나타내었는데 조사시기와 중금속별로 차이가 있었다. 1996년 8월에 Co의 경우 많이 산란되어 있으나 염분증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. Ni, Cu 역시 염분과 다소 높은 양의 상관성을 보였으나 Cd과 Pb는 경향을 찾기 어렵다. 1996년 10월에는 자료의 편중이 심하였지만 Cu, Zn, Cd은 다소 높은 음의 상관성을 보였으며, 그 외의 중금속도 염분이 높은 정점에서 낮은 농도를 나타내었다. 본 연구에서 염분과 용존성 중금속의 상관성이 시기 및 중금속별로 큰 차이를 나타내고, 낮은 상관계수를 갖는 이유는 호수 안쪽에 위치한 하천으로부터의 담수 유입이 염분 변화에 미치는 영향이 작을 뿐 아니라 그 분포와 유입

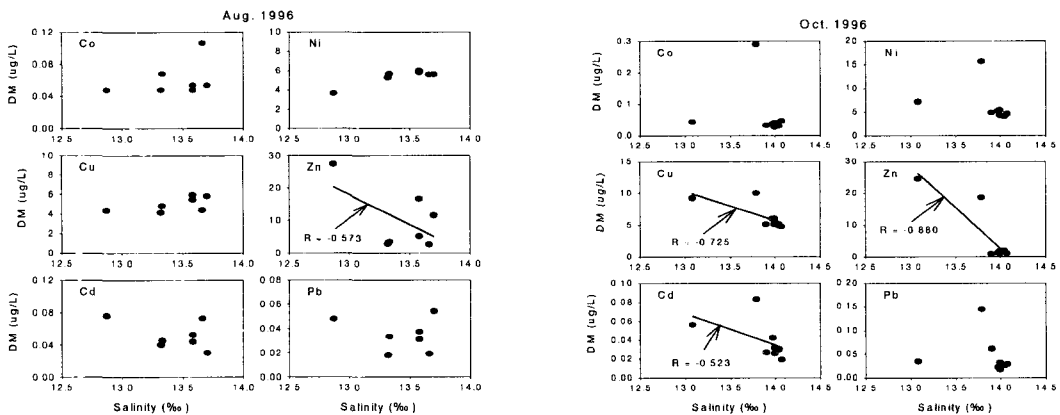


Fig. 9 Relationship between salinity and dissolved metals in surface waters of the Lake Shihwa.

Table 5 Dissolved metal concentrations in surface waters of the Lake Shihwa and other coastal regions ($\mu\text{g/L}$)

Region		Cu	Zn	Cd	Pb	Source
San Francisco	Sea	1.52-4.29	2.02-6.99	0.035-0.528	-	Kuwabara <i>et al.</i> [1989]
Bristol Channel	"	0.20-1.00	-	0.012-0.050	0.02-0.04	Harper[1991]
Kunsan	"	0.89	0.82	0.019	0.029	KORDI[1996]
Mokpo	"	0.42	0.76	0.013	0.033	KORDI[1994]
Shihwa Coast	"	0.61	0.70	0.022	0.046	KORDI[1997]
Shihwa Lake	Lake	5.64	7.37	0.044	0.040	This study

형태가 매우 불규칙적이고, 높은 농도의 중금속 유입원이 산재되어 있기 때문이다.

Table 5에는 국내의 연안해역의 용존성 중금속 자료를 나타내었으며, 방조제 건설 이전의 신뢰성 있는 중금속 자료가 없기 때문에 시화 연안에서 1996년 7월에 10개 정점에서 실시한 평균 농도를 참고로 제시하였다. 시화호의 용존성 Cu, Zn의 농도는 미국의 샌프란시스코만의 최대값과 비슷한 수준이며, 국내 연안 지역은 물론 시화 연안보다도 매우 높다. Cd 역시 국내 다른 연안보다 2~3배 높았으며, Pb은 다른 연안보다 약간 높지만 시화 연안보다는 낮은 농도였다. 이와 같이 Pb이 시화 연안보다 시화호에서 낮은 것은 일반적으로 해양 환경에 대한 Pb 유입량이 하천보다 대기 경로가 몇 배 우세하고(Harper[1991], 홍[1997], Choi[1998]), 연안 해양 환경에서 입자화가 빠른 원소에 속하기(Santschi *et al.*[1983]) 때문이라 추정되는데 연안 환경에서 Pb의 불규칙적인 분포는 진해만에서도 나타난 바 있다(김 등[1994]).

입자성 중금속을 보면 Cd을 제외하면 입자성 중금속들은 각 시기별로 유사한 분포 형태를 나타내고 있는데, 1996년 8월에는 공단 토구에 가까운 정점 1, 2 및 호수 중앙부에 가까운 정점 3에서 높고, 방조제 주변에서 낮은 경향이였다. 1996년 10월에는 호수 안쪽의 정점 1과 2에서 높고, 호수 중앙부 및 방조제 방향으로 갈수록 낮아지는 분포였지만 Cd은 호수 중앙부에서 높은 농도를 보였다(Fig. 7, 8). 한편 입자성 중금속 함량중에서 특징적인 것을 보면 Zn의 경우 1996년 8월에 정점 3에서 $1,620\mu\text{g/g}$, 10월에 정점 2에서 $1,940\mu\text{g/g}$ 을 나타내는 등 호수의 안쪽에 위치한

정점에서 $500\mu\text{g/g}$ 이상의 높은 함량을 보였으며, Cu도 $400\mu\text{g/g}$ 이상의 높은 함량을 나타내기도 하였다. POC, 점토광물, 철과 망간 산화물과 같은 부유물질은 수계에서 중금속을 축적하여 저층으로 제거하는 역할을 한다. 시화호 표층수, 특히 안쪽에 위치한 정점의 중금속 함량은 일반적인 해양환경에 비해 매우 높은데, 이것은 인위적으로 금속성분이 축적된 부유물질의 유입에 의한 영향과 함께 시화호 환경내에서 이루어지는 입자화에 의한 것으로 추정해 볼 수 있다(홍 등[1996]).

입자성 Al 함량과 생물학적인 과정을 나타내는 DO 포화도 및 클로로필-a와의 관계를 알아보기 위하여 자료가 있는 1996년 10월의 자료에 의한 상관성을 Fig. 10에 나타내었다. Al 함량이 높을수록 DO 포화도와 클로로필-a 농도는 낮아지는 경향, 즉 생물학적인 활동이 활발한 정점에서는 Al 함량이 낮은 경향이였다. 이것은 Al이 생물학적인 활동에 의하여 부유물질에 축적되지 않으며, 그 함량은 부유물질내의 점토광물의 양을 지시하는 것으로 해석된다(Choi[1998]). 반면 Cu, Cd의 함량은 생물학적 활동 지표인 POC와 양의 상관성을 보이는 것으로 알려져 있다(Martin *et al.*[1993]).

그러나 Fig. 11에서 보는 바와 같이 DO 포화도와 입자성 Cd은 양의 상관성을 보이지만 Cu는 반대의 양상을 보였다. 이것은 부유물질의 금속 성분 구성이 생물학적인 요인 외에 다른 주요 기작이 있음을 나타낸다. 외부적인 유입 외에 호수 내의 과정에서 추정 가능한 것은 금속 산화물 형성에 의한 농축 가능성이 있다. 시화호의 표층은 활발한 광합성 활동에 의하여 DO가 높은 반면

시화호와 주변 하천 표층수중의 중금속 거동 특성

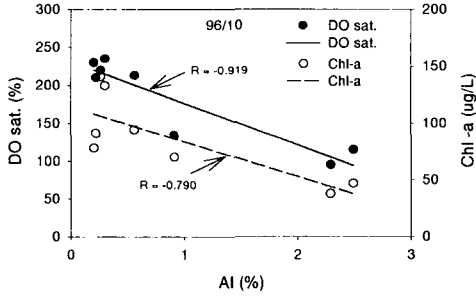


Fig. 10 Plot of DO saturation and Chl-a vs. Al content.

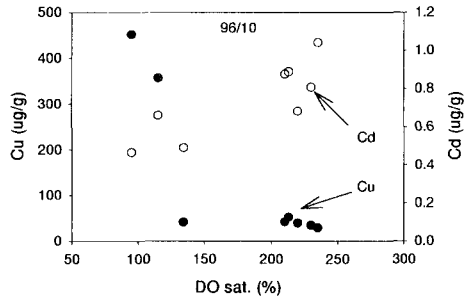


Fig. 11 Relationship between DO sat. and particulate metal contents in surface waters of the Lake Shihwa.

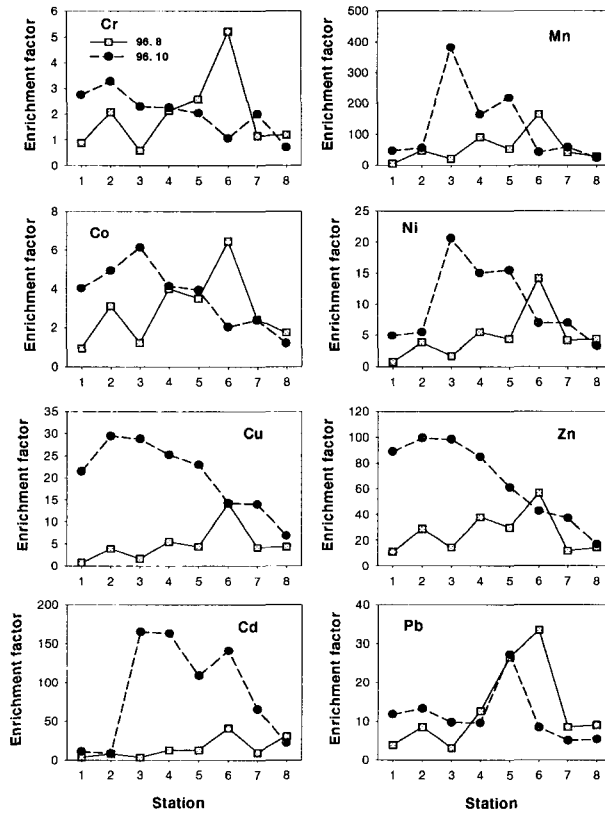


Fig. 12 Distribution of enrichment factors of heavy metals in surface waters of the Lake Shihwa.

Table 6 Contents of the particulate metals in surface waters of the Lake Shihwa and other areas($\mu\text{g/g}$)

Region	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Source	
Baltic Sea	Sea	7.9	27	73	270	2.9	140	Fileman <i>et al.</i> [1991]	
North Sea	"		8.3	3.2	11.8	0.38		Brügmann[1986]	
Kiel Bight	"	1740	4.3	16	24	169	1.5	29	Kremling <i>et al.</i> [1997]
Shihwa Coast	"	1294	14	36	48.4	118	0.34	29	KORDI[1998]
Shihwa Lake	Lake	8500	13	58	156	532	0.56	21	This study

중·저층에서는 표층에서 생산된 유기물이 침강하여 분해되면서 DO가 결핍된다(한국해양연구소[1998]). 저층의 용존산소 고갈로 인한 환원 환경에서 부유물질 또는 퇴적물내의 Mn 등은 재용해되고, 이들이 용존 산소가 높은 수층에서 다시 MnOOH 또는 MnO₂로 산화되어 고형화하는 것이다(Boström and Ingri[1988], Dassnakis *et al.*[1997], Herut and Kress[1997]). 입자성 Mn 함량이 10,000 $\mu\text{g/g}$ 이상을 나타낸 정점들은 이러한 과정이 작용한 것으로 추측되며, Mn 산화물 형성시 일부 중금속이 같이 축적되어 높은 함량을 나타낼 수 있는 것으로 보인다. 반면 환원 환경에서의 중금속 축적을 보면 반월 조간대의 퇴적물에 대한 연구에서 환원 환경에서 Mn이 고갈되고, Cu는 황화수소와 결합하여 농축되는 것으로 보고되기도 하였다(Jung *et al.*[1996]).

Fig. 12에는 입자성 중금속의 농축계수의 변화를 나타내었다. 1996년 8월의 경우 몇몇 정점에서 다소 차이가 있으나 대체로 비슷한 변화양상을 보였다. 모든 중금속이 정점 6에서 가장 높은 농축계수를 나타내었는데 이 정점의 중금속 함량은 정점 7, 8 등과 비슷하지만 상대적으로 Al 함량이 낮기 때문이다. 이에 대한 비교 가능한 클로로필-*a*와 POC 자료는 없지만 조사된 DO 포화도가 이들 정점에서 높았으며, 이는 식물 플랑크톤의 활동이 활발하다는 것을 의미하므로 낮은 Al 함량은 생물학적 활동과 관련이 있는 것으로 판단된다. 중금속별로는 Mn이 다른 중금속에 비해 높은 값을 나타내었는데, 이것은 Mn이 산화/환원 환경의 변화에 민감하게 반응하는 중금속이기 때문이다(Förstner[1981]).

한편 총 중금속에 대한 용존성 중금속의 비율의 평균은 Co 35.2%, Ni 88.2%, Cu 79.0%, Zn 51.1%, Cd 79.1% 그리고 Pb 16.3%의 분포로 Co와 Pb은 입자에 대한 친화성이 큰 것으로 나타났

으며, Ni, Cu와 Cd은 용존성 비율이 높으며, Zn은 두 형태가 비슷하였다. 그리고 각 중금속의 평균 Log(K_d)는 1996년 8월에 Pb(5.85) > Co(5.24) > Zn(4.56) > Cu(4.41) > Ni(3.91) > Cd(3.85)의 순이었으며, 1996년 10월에는 Pb(5.37) > Co(5.08) > Zn(5.05) > Cd(4.30) > Cu(4.06) > Ni(3.86)의 순으로 Cd을 제외하면 8월보다 전반적으로 낮은 값이었다. Cd의 경우 생물학적인 영향에 의해서 8월보다 용존성 농도가 낮아지고, 입자성 함량이 크게 증가한 것으로 보인다. Kremling *et al.*[1997]은 발트해에서 용존 및 입자성 중금속의 분배계수가 Fe-Pb-Mn-Co-Zn-Cd-Cu-Ni의 순서라고 보고하였으며, Fe와 Ni의 Log(K_d) 값 차이는 2이상이었으며, 이 값은 중금속별로 입자화 과정에 작용하는 요인, 즉 흡·탈착, 산화·환원, 침전·용해, 흡수·배출 등에 의하여 영향을 받는다고 하였다.

Table 6에는 본 연구에서 나타난 시화호 표층수의 입자성 중금속의 함량 평균을 시화호 외해 및 유럽의 각 해역의 자료와 함께 제시하였다. Cd과 Pb을 제외한 중금속들은 제시된 다른 해역보다 대부분 높은 함량을 보였으며, Cd은 북해 및 시화호 연안보다 높았고, Pb는 다른 해역보다 다소 낮았는데 발트해보다는 1/7로 매우 낮은 수준이었다.

이상의 연구 결과에 의하면 시화호 주변 하천과 공단토구의 중금속 농도는 곳에 따라 낮은 경우도 있으나 시화호 또는 주변 해양에 비해 매우 높아서 시화호의 중금속 농도를 상승시키는 주요 원인으로 생각된다. 비록 1997년 중반에 공단토구 배출수의 차집관로 공사 완공으로 시화호에 대한 부하량이 감소하였지만 오염원이 산재된 지역을 흐르는 하천은 여전히 시화호로 유입되고 있다. 또한 우기에 비점원 유입과, 우수지를 통한 유입도 주요한 유입원으로 추정된다. 이상과 같

은 오염원이 적절히 관리되지 않는다면 시화호의 중금속 오염은 계속 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

1996~1998년까지 시화호와 주변 하천의 표층수에 대하여 청결기술을 이용하여 용존 및 입자성 중금속을 분석하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 시화호 주변 하천과 공단 토구에서 용존성 및 입자성 중금속은 일반적인 국내외 하천에 비해 매우 높았으며, 입자성 중금속의 농축계수 역시 높았고, 이들 값은 시·공간적으로 변화가 컸다.
- 2) 하천과 공단 토구의 중금속에 대한 EF, K_d , 중금속 비율(PM/TM 또는 DM/PM)을 고려하면 수중의 중금속은 공단 및 도시로부터 인위적인 유입에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.
- 3) 시화호 건설후 담수화 기간중의 시화호 표층수의 중금속 공간분포는 산업 폐수 및 도시하수의 유입 뿐 아니라 다양한 생지화학적 요인에 의해서 지배되고 있으며, 유동이 제한됨에 따라 물리적인 혼합은 활발하지 않았다.
- 4) 중금속의 구성 비율로 보면 Pb과 Co는 용존보다 입자성 비율이 높은 것으로 나타났으며, Ni, Cu, Cd는 반대로 나타났고, Zn은 서로 비슷한 수준이었다.
- 5) 시화호의 중금속 오염을 개선을 위하여 주변 환경의 유입원에 대한 적절한 관리 방안이 마련되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 한국해양연구원의 기관고유사업인 “시화호의 환경변화 및 보전대책 수립에 관한 연구”의 일환으로 수행되었으며, 논문을 심사해 주신 익명의 두 심사위원께 감사드립니다.

참고문헌

[1] 김경태·홍기훈·이수형·이동수·김석현·김은수, 1994, “진해만 표층해수중의 중금속 농도 분포(1987~88)”, 해양연구, 제16권 1호, 23~25.

[2] 김경태, 2001, “연안 간적으로 조성된 인공호수 시화호의 환경변화에 따른 중금속 거동”, 부경대학교 박사학위 논문, pp. 199.

[3] 김은수·김경태·조성록, 1998, “시화호 해수 및 표층퇴적물의 생지화학적 연구”, 해양연구, 제20권 3호, 237~250.

[4] 박용철·박준건·한명우·손승규·김문구·허성희, 1997, “시화호 산화-환원 환경하의 용존성 유, 무기 화합물의 생지화학적 연구”, 한국해양학회지 바다, 제2권 2호, 53~68.

[5] 심무준·김은수·김경태·이기복·강화성·이광우, 1998, “시화호 퇴적물의 유기탄소, 황 및 중금속 분포”, 한국물환경학회지, 제14권 4호, 469~482.

[6] 이동수·김경태·홍기훈·이수형, 1989, “한강 본류와 지류의 중금속 농도분포”, 한국수질보전학회지, 제5권 1호, 47~56.

[7] 최만식·이창복·조영길, 1995, “금강 부유물 중 미량 금속의 함량과 이동”, 한국해양학회지, 제30권 5호, 371~381.

[8] 최만식·전종화·우한준·이희일, 1999, “시화호 표층퇴적물의 중금속 및 퇴적상 변화”, 한국환경과학회지, 제8권 5호, 593~600.

[9] 한국물학술단체연합회, 1996, “시화호를 어떻게 할 것인가?”, 시화호수질대책토론회, pp. 165.

[10] 한국수자원공사·농어촌진흥공사, 1994, “시화지구 담수호 수질보전대책수립 조사보고서(I)”. 한국수자원공사·농어촌진흥공사, 1995, “시화지구 담수호 수질보전대책수립 조사보고서”.

[12] 한국해양연구소, 1994, “황해의 해양오염 조사 및 대책 연구 (2차년도)”, 한국해양연구소 보고서 9-4-1.

[13] 한국해양연구소, 1996, “황해 오염감시 및 개선기술”, 한국해양연구소 보고서 9-4-1.

[14] 한국해양연구소, 1997, “시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 보고서(1차년도)”. 한국해양연구소, 1998, “시화호의 환경변화조사 및 보전대책 수립에 관한 보고서(2차년도)”. 한국해양학회지 바다, 제4권 3호, 198~207.

[17] 홍기훈·박선규·홍대벽·이상한, 1996, “시화인공호수 입자성 침강유기물”, 해양연구, 제18권 1호, 89~92.

[18] 홍기훈·김석현·정창수, 1997, “황해본역의

- 환경오염”, 해양연구, 제19권 1호, 55~62.
- [19] Ahn, I.Y., Kang, Y.C. and Choi, J.W., 1995, "The influence of industrial effluents on intertidal benthic communities in Panweol, Kyeonggi Bay(Yellow Sea) on the west coast of Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 30, No 3, 200~206.
- [20] Boyle, E.A., Husteded, 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.
- [21] Boström, K. and Ingri, J., 1988, "Origin of Iron-Manganese rich suspended matter in the Landsort deep, NW Baltic Sea", *Mar. Chem.*, Vol. 24, 93~98.
- [22] Burton, J.D. and Statham, P.J., 1990, "Trace metals in seawater", pp. 5~25, *In* Furness, R.W. and Rainbow, P.S. eds., *Heavy metals in the marine environment*, CRC Press, Boca Raton, U.S.A.
- [23] Brüggmann, L., 1986, "Particulate trace metals in waters of the Baltic Sea and parts of the adjacent NE Atlantic", *Beitr. Meereskd.*, Vol. 55, 3~18.
- [24] 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, No 1, 8~13.
- [25] Choi, M.S., 1998, "Distribution of trace metals in the riverine, atmospheric and marine environments of the western coast of Korea", Ph. D. thesis, Seoul National University.
- [26] Comber, S.D.W., Gunn, A.M. and Whalley, C., 1995, "Comparison of the partitioning of trace metals in the Humber and Mersey estuary", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 30, No. 12, 851~860.
- [27] 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.
- [28] Dassenakis, M., Scoullou, M. and Gaitis, A., 1997, "Trace metals transport and behaviour in the Mediterranean estuary of Alcheloos river", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 34, No 2, 103~111.
- [29] Elibaz-Poulichet, F., Garnier, J.M., Guan, D.M., Martin, J.M. and Thomas, A.J., 1996, "The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone River (France)", *Est. Coast. Shelf Sci.*, Vol. 42, 289~310.
- [30] Fileman, C.F., Althaus, M., Law, R.J. and Haslam, I., 1991, "Dissolved and particulate trace metals in surface waters over the Dogger Bank, Central North Sea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 22, No 5, 241~244.
- [31] Förstner, U., 1981, "Metal concentrations in river, lake, and ocean water", pp. 71~109, *In* Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. eds., *Metal pollution in the aquatic environment*, 2nd ed, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [32] Harper, D.J., 1991, "The distribution of dissolved cadmium, lead and copper in the Bristol Channel and the outer Severn estuary", *Mar. Chem.*, Vol. 33, 131~143.
- [33] Herut, B. and Kress, N., 1997, "Particulate metals contamination in the Kishon River Estuary, Israel", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 34, No. 9, 706~711.
- [34] Hurley, J.P., Shaffer, M.M., Cowell, S.E., Overdier, J.T. Hughes, P.E. and Armstrong, D.E., 1996, "Trace metal assessment of Lake Michigan Tributaries using low-level techniques", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 2093~2098.
- [35] Jung, H.S., Lee, C.B., Cho, Y.G. and Kang, J.K., 1996, "A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxic marine sediments, Banweol intertidal flat, Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 32, No. 11, 782~787.
- [36] Kremling, K.J., Tokos, J.S., Brüggmann, L. and Hansen, H.P., 1997, "Variability of dissolved and particulate trace metals in the Kiel and Mecklenburg Bights of the Baltic Sea, 1990~1992", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 34, No 2,

112~122.

[37] Kuwabara, J.S., Chang, C.C.Y., Cleon, J.E., Fries, T.L., Davis, J.A. and Luoma, S.N., 1989, "Trace metal associations in the water column of the San Francisco Bay, California", *Est. Coast. Shelf Sci.*, Vol. 28, 307~325.

[38] Martin, J. M. and Windom, H.L., 1991, "Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements", pp. 45~67, *In* Mantoura, R.F.C., Martin, J.M. and Wollast, R. eds., *Ocean Margin Processes in Global Change*, John Wiley & Sons Ltd.

[39] Martin, J.M., Guan, D.M., Elbaz-Poulichet, F., Thomas, A.J. and Gordeev, V.V., 1993, "Preliminary assessment of the distributions of some trace elements(As, CD, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: the Lena river estuary (Russia)", *Mar. Chem.*, Vol. 43, 185~199.

[40] Millero, F.J., Izaguirrel, M. and Sharma, V.K., 1987, "The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters*", *Mar. Chem.*, Vol. 22, 179~191.

[41] Niencheski, L.F., Windom, H.L. and Smith, R., 1994, "Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil)", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 28, 96~102.

[42] Salomons, W. and Förstner, U., 1984, "*Metals in the Hydrocycle*", Springer-Verlag, Berlin.

[43] Santschi, P.H., Alder, D.M. and Amdurer, M., 1983, "The fate of particles and particle-reactive metals in coastal waters: Radioisotope studies in microcosms", pp. 331~349, *In* Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. and Goldberg, E.D. eds., *Trace metals in sea waters*, Plenum Press, New York.

[44] Schubel, J.R. and Kennedy, V.C., 1984, "The estuary as a filter: An introduction", pp. 1~11, *In* Kennedy, V.C. ed., *The estuary as a filter*, Academic Press, Orland.

[45] Shiller, A.M. and Boyle, E.A. 1985, "Dissolved zinc in rivers", *Nature*, Vol. 317, 4

9~52.

[46] Shiller, A.M. and Boyle, E.A. 1987, "Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 55, 3241~3251.

[47] Shim, M.J., Kim, E.S., Kim, K.T. and Lee, K.W., 2000, "Pyritization of heavy metals in Lake Shihwa sediments, Korea", *J. Oceanol. Soc. Korea*, Vol. 35, No 2, 89~97.

[48] Taylor, S.R., 1964, "Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 28, 1273~1285.

[49] Windom, H.L., Byrd, J.T., Smith, R.G. and Huan, F., 1991a, "Inadequacy of NASQAN data for assessing metal trends in the Nation's river", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No 6, 1137~1142.

[50] Windom, H.L. and Smith, R.G. 1991b, "Suspended particulate sampling and analysis for trace elements", pp.317~320, *In* Hurd, D.C. and Spencer, D.W. eds., *Marine particles: Analysis and Characterization*, Geophy. Mono. 63.

[51] Yeats, P.A. and Bewers, J.M., 1982, "Discharge of metals from the St. Lawrence River", *Can. J. Earth Sci.*, Vol. 19, 981~992.

[52] Yoon, Y.Y. 1994, "Speciation et bilans geochemiques des metaux traces en Mediterranee occidentale et zones cotieres adjacentes," these de doctorat, Univ. Paris 6.

[53] Zhang, J., Huang, W.W., Liu, S.M., Yu, L.O. and Wang, J.H., 1992. "Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison", *Mar. Chem.*, Vol. 40, 161~178.