

한강 기수역에서 염분구배에 따른 지화학적 특성 변화

김동화* · 박용철 · 이효진¹ · 손주원
인하대학교 해양학과, ¹(주)지오시스템리서치

Characteristics of Geochemical Processes along the Salinity Gradient in the Han River Estuary

DONG HWA KIM*, YONG CHUL PARK, HYO JIN LEE¹ AND JU WON SON
Department of Oceanography, Inha University, Incheon 402-751, Korea
¹GeoSystem Research Corporation, Gunpo 435-024, Korea

한강 기수역에서 일어나는 지화학적 변화과정을 파악하기 위하여 2000년 6월과 2001년 2월 두 차례에 걸쳐 용존 무기영양염류, 용존 유기 탄소, 추출된 용존 유기물의 형광 특성, 용존 우라늄의 분포특성에 대해서 연구하였다. 용존 무기 영양염류는 염분이 증가함에 따라 감소하였는데, 특히 질소계 영양염류의 경우 기수역에서 뚜렷한 질산화 과정(nitrification process)을 보였다. 인산-인 또한 질소계 영양염류와 같이 기수역에서 비보존적 분포특성을 보였다. 용존 유기탄소와 형광 유기물은 염분이 증가함에 따라 감소하는 모습을 보였는데, 특히 5 psu이하의 저염분대에서 급격히 감소하는 양상을 나타내었다. 이러한 현상은 육상 기원의 지구거대 유기물질이 이온강도가 증가하는 기수역에서 응집, 침전하여 제거되기 때문으로 생각된다. 한편 용존 우라늄은 대부분 강을 통하여 해양으로 유입되는데, 염분이 증가함에 따라 같이 증가하는 양의 상관관계를 보였다. 용존 우라늄은 기수역에서 제거되는 비보존적인 분포 특성을 보였는데, 이는 용존 우라늄의 일부가 유기물질과 착화합물의 형태로 제거되기 때문으로 생각된다. 염분과 용존 우라늄의 분포 상관관계로부터 추정된 한강 기수역에서 용존 우라늄 제거량은 약 7.1 ton/year으로 Savannah salt marsh에서의 제거량과 비교해볼 때 약 51.4%에 해당하였다.

To understand the geochemical processes in the Han River Estuary, distributions and behaviors of nutrients, dissolved organic matters, and uranium were investigated and analyzed during estuarine tidal mixing in June 2000 and February 2001. The distribution of inorganic nutrients showed very dynamic distributional patterns implying an apparent nitrification process and a concave non-conservative mixing along the salinity gradient. Dissolved organic carbon was high in the upstream region and decreased sharply in the low salinity region of around 5 psu. The 3-D fluorescence characteristic of dissolved organic matter showed two distinct fluorophores in the study area. Biomacromolecules originated mainly from the indigenous biochemical processes and geomacromolecules from terrestrial humic materials. In the study area, the distribution of geomacromolecule showed a concave non-conservative property along the salinity gradient presumably due to the flocculation and removal processes in the estuary. Meanwhile, distribution of the dissolved uranium, mainly in the form of stable uranium carbonate complex, also showed a concave non-conservative property along the salinity gradient in the Han River Estuary. From this study, the removal rate of dissolved uranium in the Han River Estuary was estimated to be about 7.1 ton per year.

Key words: Geochemical Process, Han River Estuary, Removal Rate, Uranium

서 론

연안으로 유입되는 대부분의 용존 유·무기물질은 하천을 경유한 후 기수역을 통해서 유입되는데, 기수역은 담수와 해수가 만나서 섞이는 지역으로 육상과 해양의 많은 원소들의 생지화학적 반응(biogeochemical process)이 활발하게 일어나는 지역이다

(Andersson *et al.*, 2001). 기수역의 많은 화학원소들은 담수와 해수가 혼합되는 물리적인 작용과 함께 유·무기물질의 유입에 따른 응집(flocculation), 침전(deposition) 작용 등 상호 작용이 일어나고 있어서, 이 지역에서 화학종들은 생지화학적 여건 변화에 따라 보존적이거나 비보존적 특징을 나타내고 있다. 지금까지 한강 기수역과 육상기원 물질의 영향을 받는 연안역에서의 용존 유·무기물질의 시·공간적인 분포에 대한 연구는 활발하게 진행되어 왔다(경과 박, 1988; 현 등, 1999; Lee and Choi, 2000; Lee *et al.*,

*Corresponding author: raithna@naver.com

2001). 용존 무기영양염류는 주로 육상기원으로부터 지화학적 풍화작용(geochemical weathering process)에 의해 하천수를 통하여 해양으로 유입되기도 하지만 한강기수역에서 주된 유입원은 한강 수 및 주변 연안공단의 오·폐수, 생활하수 등의 유입에 의하는 것으로 알려져 있다(Park *et al.*, 2000). 한편 연안해역의 생지화학적 환경요인에 의하여 영향을 받는 용존 유기탄소(DOC)는 하천수에서 유입된 후 기수역에서 약 20-30%가 제거되는 것으로 알려져 있다(Fox, 1991). 대체로 이러한 기수역에서 용존 유기탄소의 제거기작은 기수역에서 미생물 산화과정, 이온강도 증가에 따른 유기화합물 전하의 중성화결과에 의한 응집 제거 그리고 유기금속 착화합물 형성에 의한 침전 제거 등에 의한 것으로 알려져 있다(Wolaver *et al.*, 1986; Wang *et al.*, 2004). 또한 해양의 용존 유기 화합물에 대한 형광 분석방법은 하천과 연안역에서 수괴추적과 유기물의 지화학적 거동을 규명하는 연구에 활용되고 있다(Chen and Bada 1992; Mopper and Schultz, 1993). 따라서 기수역에서의 생지화학적 거동 및 제거기작 그리고 염분구배에 대한 분포특성을 규명하기 위해서는 무기화합물뿐만 아니라 유기물에 대한 병행연구가 중요한 것으로 생각된다.

한편 용존 우라늄은 앞에서 언급한 화학종들과는 다르게 대체로 염분 증가에 따라서 양의 상관관계를 보이는 것으로 알려져 있다(Ku *et al.*, 1977). 우라늄은 해수의 정상적인 pH 조건에서 친용존성으로 보존적 특성을 보이며 해양에서의 체류시간이 20만년 이상이기 때문에 비록 미량이지만 해수의 주요원소와 같이 염분이 증가할수록 그 농도가 증가하는 것으로 알려져 있고(Turekian and Chan, 1971; Anderson, 1982), 자연 수괴에서는 uranyl carbonate ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$) 형태로 가장 안정한 상태로 존재하고 있다(Park *et al.*, 2002). 최근 용존 우라늄의 거동이 기수역 저염분 지역에서 비보존적 특성을 보이며 특히 염습지가 발달한 기수역에서 용존 우라늄 제거 현상이 존재한다는 연구결과가 발표된 바 있다(Moore, 1992, Swarzenski *et al.*, 1995, Park *et al.*, 2002). 이러한 제거 기작의 요인은 유기물의 농도, 산화-환원 변화 그리고 콜로이드에 의한 응집 등으로 알려져 있으나(Swarzenski *et al.*, 1995) 하천에서 유입되는 불활성 유기물질과의 세부적인 관계는 아직 밝혀져 있지 않다. 따라서 본 연구는 한강 기수역에서 염분구배를 중심으로 영양염류 및 용존 유기물 그리고 용존 우라늄 분포 조사를 통하여 각 화학종의 유입과 제거 등 생지화학적 작용에 따른 각 화학종의 분포 특성을 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

한강 기수역에서의 염분변화에 따른 화학적 특성 및 상호작용을 연구 하기 위해서 한강과 경기만을 포함하는 지역(Fig. 1)에서, 2000년 6월과 2001년 2월에 고정관측 및 정점 이동관측을 통하여 Niskin water sampler로 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 세척액(10% Ultra Clean)와 염산(10% HCl)으로 처리된 HDPE 시료병(NALGEN)에 넣은 후 -20°C 이하에서 냉동 보관되어 실험실로 옮긴 후 분석하였다. 염분과 수온은 현장에서 Conductivity/salinity meter(YSI30)를 이용하여 측정하였고, 수소이온 농도는 pH meter(ORION 920A)를 이용하여 측정하였으며, 용존 산소는 DO meter(YSI 57)를 이용하여 측정하였다. 용존 무기 영양염류의 측

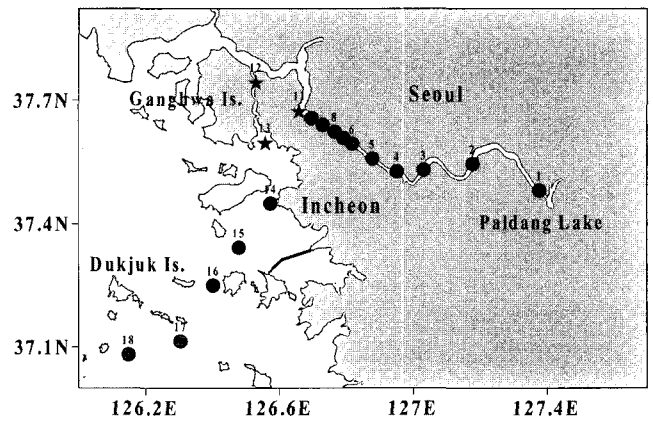


Fig. 1. Sampling stations in the study area (★ represents mooring station).

정에서 암모니아-질소는 Solorzano(1969), 그리고 그 외의 용존 무기 영양염류는 Parsons *et al.*(1984)의 방법에 따라 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 용존 유기탄소는 GF/F 여과지(Whatman, 0.7 μm)로 여과 후 Sugimura and Suzuki(1988)가 제안한 HTCO (high-temperature catalytic oxidation)/NDIR(non-dispersive infrared gas analysis)의 방법으로 TOC-5000A(Shimadzu)의 auto sampler를 이용하여 측정하였으며, 용존 형광 유기물은 50% 메탄올과 100% 메탄올에 의해 추출된 moderately hydrophobic fraction과 hydrophobic fraction의 각각의 고유한 형광특성을 파악하기 위하여 spectrofluorophotometer(Shimadzu, RF-5301PC)로 excitation/emission 형광특성을 분석하였다.

용존 우라늄은 pH 2.5로 산성화 시킨 뒤, 역상의 C-18 Sep-Pak cartridge(Waters)에 통과시킨 후 Sep-Pak cartridge에 흡착된 용존 우라늄은 10 ml의 100% ACN(Merck)으로 추출하였다. 이렇게 추출된 시료는 유기물을 제거하기 위해 강질산(65% HNO₃, Merck)을 넣고, 약 120°C의 hot plate위에서 증발시킨 후, 1% 질산으로 용해시킨 다음 ICP-MS(Elan 6100)로 분석하였다.

결과 및 토의

한강수계 기수역의 2000년 하계의 수온 분포는 20.8-26.2°C의 범위를 보였고(Fig. 2), 2001년 동계의 수온 분포는 1.6-8.5°C의 범위를 보였다(Fig. 3). 한편 염분 분포는 2000년 하계에는 0.1 -18.1 psu(한강 상류에서 기수역까지의 분포)의 범위를 보였고, 2001년 동계에는 0.0-31.6 psu의 범위를 보였다. 한강 수계의 염분 분포 특징은 우리나라 대부분 하천의 경우처럼 한강 기수역에 해수 차단용 수중보가 설치되어 있어 수중보를 경계로 연안지역에서 담수와 외해수의 혼합이 활발하게 일어나고 있음을 보여주고 있다. 이러한 구조물에 의한 물리적 혼합의 제한은 기수역에서 정상적인 생지화학적 과정에 의한 오염물질의 제거와 산화를 방해하기 때문에 기수역에서 유입된 오염물질의 제거가 감소할 수 있으며 또한 기수역의 오염상태를 심화할 수 있다.

pH는 탄산염의 물리화학적 평형에 의해 주로 좌우되나 국지적으로 생물학적 유기물 분해활동이 영향을 주는 경우도 있다. 한강 상류지역의 2000년 하계 pH 분포는 7.02-7.99의 범위를 보였고

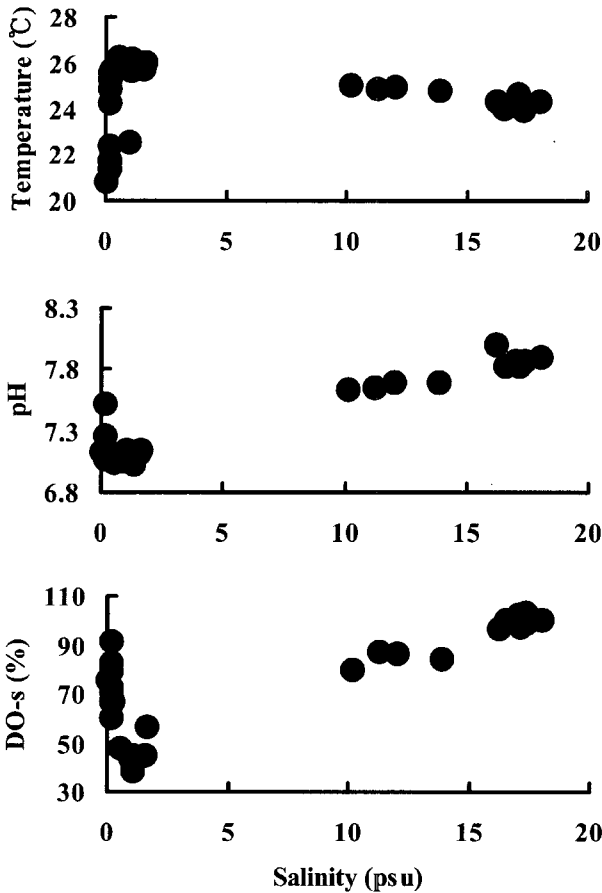


Fig. 2. Horizontal distribution of temperature, pH and DO-s in the study area (June, 2000).

(Fig. 2), 2001년 동계 pH 분포는 6.93-8.23의 범위를 보였다(Fig. 3). 담수의 영향을 받는 본 연구 지역에서는 염분과 pH가 대체로 뚜렷한 양의 상관관계를 보이는데, 담수는 해수에 비해 alkalinity가 작기 때문에 낮은 분포를 보이고 있어, 담수에서 낮고 해수에서 높은 전형적인 pH 분포 양상을 보여주고 있다. 일반적으로 해양 표층의 pH는 7.8-8.3이고, 광합성이 활발한 지역에서는 수중의 CO₂ 소모에 따라서 증가하는 특성을 보이는 것으로 알려져 있다 (Millero and Sohn, 1992). 용존 산소 포화도는 2000년 하계에는 38.27-102.64%의 범위를 보였고(Fig. 2), 2001년 동계에는 79.12-130.13%의 범위를 보였다(Fig. 3). 조사 결과, 한강 상류지역에서 하상관리를 위하여 이루어지는 모래 준설 작업의 영향으로 유기물의 유입이 증가하여 낮은 용존 산소 포화도 수치를 나타내고 있는 반면, 한강 기수역에서는 강한 조류에 의해서 활발한 수괴 혼합이 이루어져 비교적 높은 용존 산소 값을 나타내고 있어, 전체적으로 염분과 용존산소 포화도는 양의 상관관계를 보이고 있다.

용존 무기 영양염류의 분포 특성

한강 수계에 있어서 암모니아-질소의 분포는 2000년 하계에는 2.2-417.5 μM의 범위를 보이고, 2001년 동계에는 0.8-227.6 μM의 범위를 보였는데(Fig. 4), 암모니아-질소 분포는 한강 상류지역에선 2.3-4.9 μM의 범위를 보였지만, 한강하류 전류리 지역을 지나

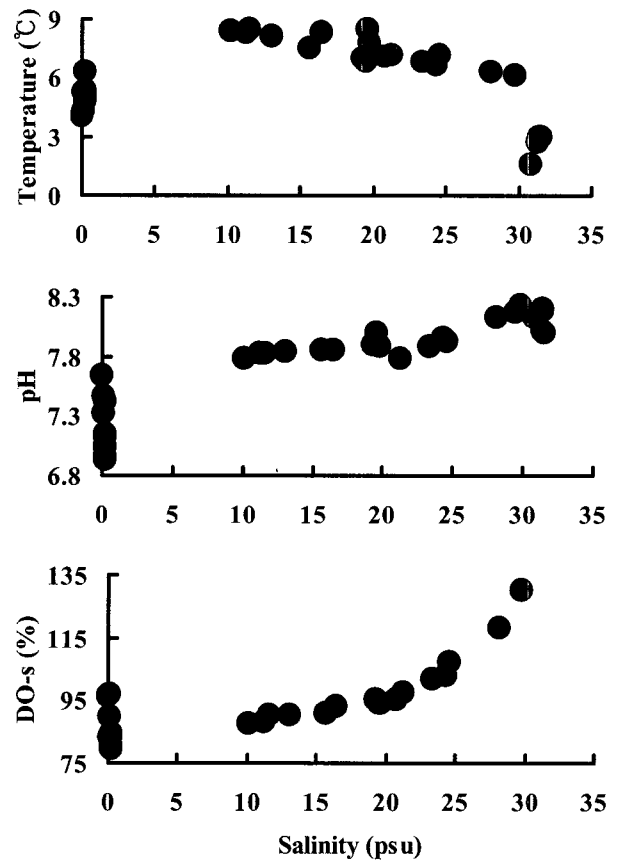


Fig. 3. Horizontal distribution of temperature, pH and DO-s in the study area (February 2001).

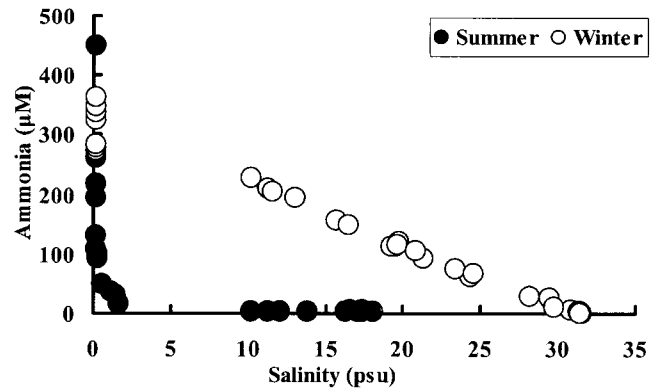


Fig. 4. Ammonia distribution along the salinity gradient in the Han River estuary.

면서 111.1-273.1 μM의 범위를 보이고, 경기만에서는 0.8-26.8 μM의 범위를 보였다. 이렇게 높은 암모니아-질소의 농도는 한강수를 통한 도심 생활하수 유입과 부분적으로 인천연안 임해공단으로부터 오폐수의 유입에 의한 것으로 보인다. 하계의 암모니아-질소농도 분포는 기수역에서 염분 변화에 따라 농도가 급격히 감소하는 비보존적인 특성을 보이는데, 이는 한강 수계에서 암모니아-질소가 하계에 상대적으로 활발한 질산화 과정에 의하여 질산염-질소로 전환되고 또한 기수역에서 식물플랑크톤이 암모니아-질소를 질

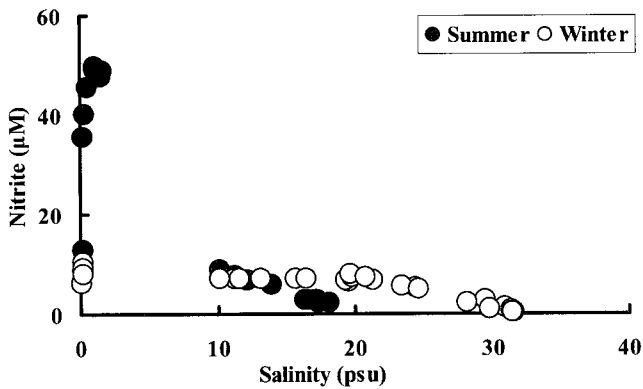


Fig. 5. Nitrite distribution along the salinity gradient in the Han River estuary.

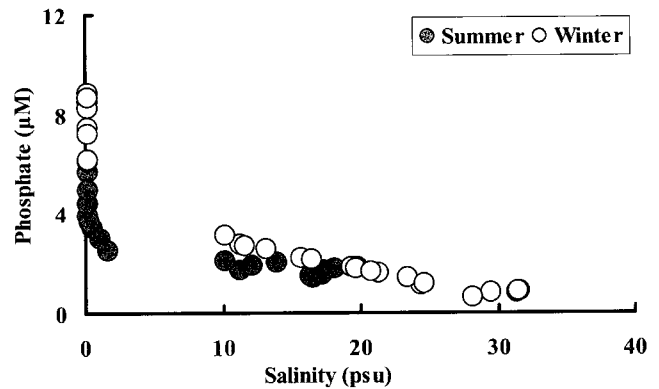


Fig. 7. Phosphate distribution along the salinity gradient in the Han River estuary.

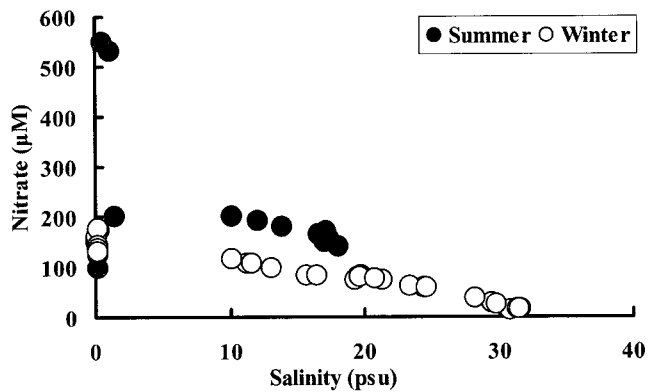


Fig. 6. Nitrate distribution along the salinity gradient in the Han River estuary.

산염-질소보다 선호적으로 흡수하기 때문으로 판단된다. 반면 동계에는 낮은 수온이 질산화 과정의 속도와 식물 플랑크톤의 흡수 속도를 제한하기 때문에 암모니아-질소의 염분구배에 대한 분포가 비교적 보존적인 단순희석의 특성을 보이고 있다.

아질산-질소는 질산화 과정의 중간 산물로 나타나고 시간이 경과함에 따라 질산-질소로 최종 산화된다. 아질산-질소는 한강 수계에서 2000년 하계에는 2.2-49.1 µM의 범위를 보이고, 2001년 동계에는 0.3-7.8 µM의 범위를 보였다. 아질산-질소는 동계와 비교하여 하계에 낮은 염분범위에서 상대적으로 높게 나타났는데 이는 하계의 활발한 질산화 과정에 의하여 높은 암모니아-질소가 산화되면서 일차적으로 중간 산물로 생성되기 때문으로 보인다(Fig. 5). 질산-질소는 2000년 하계에는 37.4-548.1 µM의 범위를 보이고, 2001년 동계에는 12.9-114.5 µM의 범위를 보였다. 질산-질소 또한 하계가 동계에 비하여 상대적으로 활발한 질산화 과정에 따라 낮은 염분범위에서 높게 나타나고 있다(Fig. 6). 전반적으로 하계에 5 psu 이하의 한강 기수역 상류에서 암모니아-질소보다 질산-질소가 더 많이 나타나는 것으로 보아 질산화 과정이 비교적 양호하게 이루어지는 산화 환경을 유지하고 있는 것으로 보인다.

인산-인은 2000년 하계에는 1.5-9.9 µM의 범위를 보이고, 2001년 동계에는 0.6-3.1 µM의 범위를 보였다. 인산-인의 농도는 하계에 비해 동계에 다소 높게 나타났지만 질소계 영양염류와는 달리 인산-인은 동계와 하계 공히 기수역에서 뚜렷하게 제거되는 비보

존적인 양상을 보였다(Fig. 7). 일반적으로 인산-인은 점토광물이나 탄산염 광물 등의 입자 표면에 많이 흡착되는데, 이렇게 인산-인이 입자 표면에 흡착하는 정도는 부유 물질이 많은 혼탁한 지역일수록 표면적의 증가로 인하여 크게 나타나는 것으로 알려져 있다(Bale and Morris, 1981). 또한 이온강도와 온도 그리고 pH도 인산-인의 흡착에 영향을 주어 염분이 낮고 수온이 증가할수록 그리고 pH가 낮을수록 흡착이 증가하는 것으로 알려져 있다(Liss, 1976). 이러한 사실을 비추어 볼 때 본 연구에서 동계에서도 5psu 이하의 한강 기수역 상류의 저염분대에서 인산-인이 급격히 제거되는 비보존적인 분포특성을 보인 것은 다소 예외적인 현상으로 생각된다. 다만 본 연구결과에서 기수역의 Fe³⁺ 분석자료가 없으나 산화환경에서 인산-인이 Fe³⁺와 착화합물(FePO₄)입자를 형성하여 침전 제거되는 경우도 있어 차후 보다 집중적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 한편 규산-규소는 2000년 하계에 0.2-1.4 µM의 범위를 보이고, 2001년 동계에는 13.6-50.9 µM의 범위를 보였다. 규산-규소는 비교적 식물플랑크톤의 영양염 흡수가 활발한 하계의 경우 1.4 µM 이하의 낮은 농도를 보이며 질소계 영양염류와 유사하게 비보존적인 제거양상을 보였다. 그러나 동계에는 차가운 수온에 따른 생물활동의 제약으로 염분구배에 대하여 보존적 분포특성을 보여 해수와 단순혼합에 따른 희석이 일어나는 것으로 생각된다.

연구지역 중 한강 담수와 경기만의 해수가 만나는 전류리 지역에서의 2000년 6월 조사시 낮은 염분범위에서 염분구배에 따른 질소계 영양염류의 분포 특성을 보면 암모니아-질소의 농도가 급격히 감소하면서 동시에 아질산-질소와 질산-질소가 증가하는 것으로 나타났(Fig. 8). 이는 전류리 지역의 2 psu이하의 저염분수괴에서 암모니아-질소가 아질산-질소를 거쳐 최종적으로 질산-질소로 산화되는 질산화 과정이 발생하고 있음을 잘 보여주고 있다. 일반적으로 pH가 감소하고(Paucot and Wollast, 1997; Zwolsman *et al.*, 1997), 부유물질의 농도가 높으면 질산화 박테리아가 flocks를 형성하기 좋은 조건이 되어(Stehr *et al.*, 1995), 질산화 과정이 활발하게 이루어지는 것으로 알려져 있다. 실제로 본 연구에서도 전류리 지역은 부유물질의 농도가 매우 높게 나타나는 탁도최대지역(turbidity maximum zone)을 형성하였는데 이러한 높은 부유물질의 농도는 점토광물의 표면적 증대와 이에 부

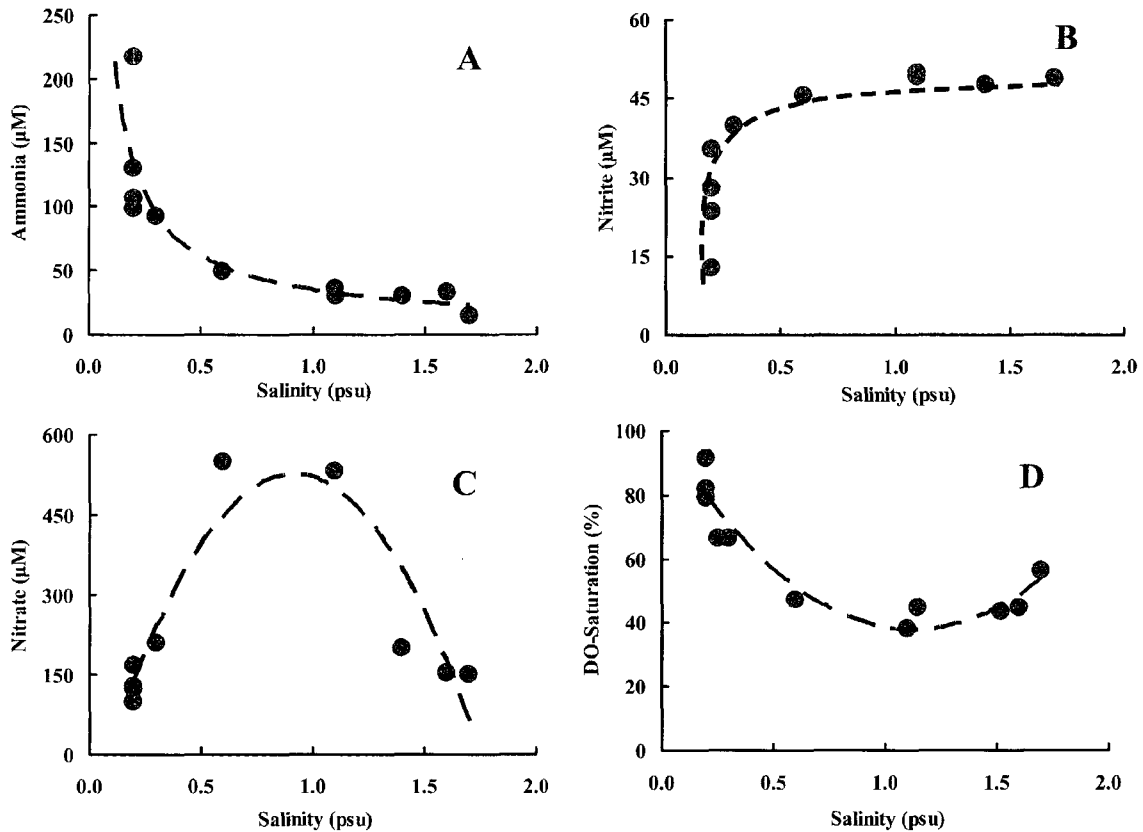


Fig. 8. Distribution of nitrogenous nutrients and DO-saturation along the salinity gradient in Jeonryuri (June, 2000).

Table 1. Result of mooring observation at Jeonryuri station located at downstream of Han River (June, 2000)

Time	Salinity (psu)	pH	DO-S (%)	Ammonia (µM)	Nitrite (µM)	Nitrate (µM)
7:40	0.2	7.51	79.0	217.5	12.7	97.6
8:40	0.3	7.06	66.6	98.2	35.4	167.7
9:40	1.1	7.11	38.3		49.0	530.1
10:40	1.7	7.14	56.2	14.5	48.7	
11:40	1.6	7.11	44.7			152.8
12:40	1.4	7.02	43.6	29.4	47.6	199.3
13:40	1.2	7.14	44.9	35.4	49.8	
14:40	0.6	7.04	47.3	49.3	45.5	548.1
15:40	0.3	7.10	66.5	91.9	40.0	173.5
16:40	0.2	7.13	82.1	106.8	28.0	123.1
17:40	0.2	7.25	91.4	130.2	23.3	128.8

착된 질산화 박테리아의 산화속도를 극대화시키기 때문에 국지적인 질산화 과정이 보다 뚜렷하게 나타난 것으로 생각된다(Table 1). 또한 Fig. 8-D는 용존산소 포화도의 농도변화를 보여주고 있는데 질산화 과정이 이루어지면서 용존산소 포화도가 감소하고 있는 모습을 보여주고 있어, 유기물 분해에 따른 용존산소의 소모도 간과할 수는 없지만 질산화 과정이 이루어질 때 용존산소가 소모되고 있는 것으로 생각된다. 특히 현 등(1999)의 연구에서도 한강 기수역에서 암모니아-질소를 효율적으로 제거하는데 있어 질산화 박테리아가 중요한 역할을 한다고 하였다. 따라서, 전류리 지역은 한강 상류로부터 암모니아-질소를 포함하는 각종 오·폐수가 기수역으로 유입되기 이전에 한강 상류로부터 유입된 높은 암모니아-

아-질소를 활발한 질산화과정에 의하여 산화시키는 중요한 생화학적과정이 일어나는 곳으로 보인다.

용존 유기탄소 및 형광 유기물질의 분포 특성

한강 기수역에서 용존유기탄소와 염분과의 관계를 보면 하계의 경우 용존 유기탄소가 저염에서 고염의 외해수로 갈수록 점차 감소하는 양상을 보이고 있으나 동계에는 그러한 양상이 뚜렷하지 않았다(Fig. 10). 이에 대한 원인은 하계에는 연구해역에서 전반적으로 유기물의 산화가 활발히 일어나지만 동계에는 유기물 산화 속도가 낮아질뿐 아니라 15 psu부근의 염분대에 주변으로부터 미상의 용존 유기탄소 유입원이 존재하는 것으로 볼 수 있다. 한편 유기물의 형광특성은 3차원 형광 분석 결과 Ex_{280nm}/Em_{330nm} , Ex_{330nm}/Em_{430nm} 에서 최대 형광세기를 나타내는 두 가지 특성으로 구분되어 있는데(Park *et al.*, 1995), Ex_{280nm}/Em_{330nm} 에서 최대 형광세기를 갖는 물질을 생거대 유기물질(BM, Biomacromolecule), Ex_{330nm}/Em_{430nm} 에서 최대 형광세기를 갖는 물질을 지구거대 유기물질(GM, Geomacromolecule)로 구분하였다. 일반적으로 생거대 유기물질은 용존 유기탄소와 높은 상관관계를 보이며, 유광층에서 생물 대사 과정으로부터 기원된 생거대 유기물질은 미생물 분해 활동에 의해 분해된 후 화학적으로 불활성화 된 부분이 축합반응을 거쳐 지구거대 유기물질로 전환되는 것으로 알려져 있다(Chen and Bada, 1992; Park *et al.*, 1995). 대체로 지구거대 유기물질은 보존적 특성을 보이며, 이에 따라 육상 기원의 humic substances는 기수역과 연안 해역에서 수괴추적자로도 이용되고 있다(Lanne and Kramer,

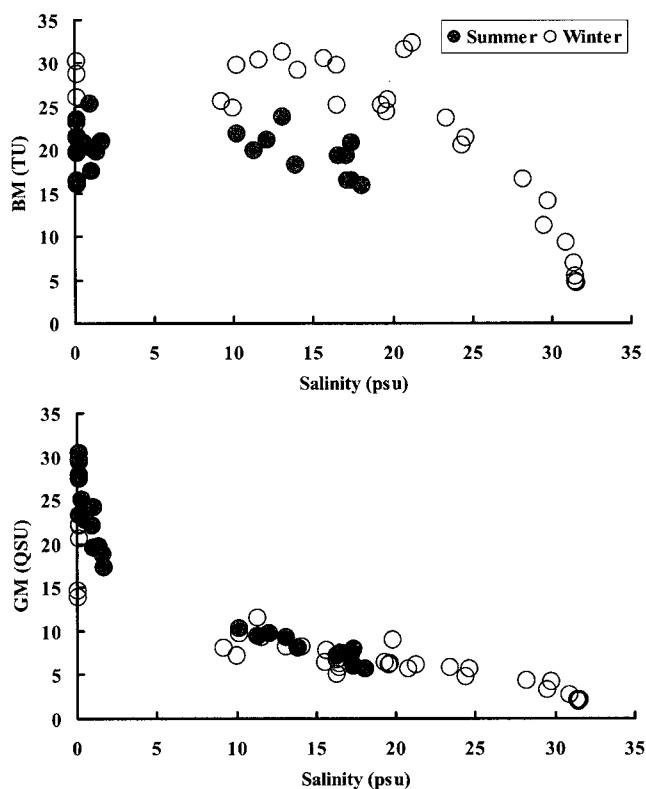


Fig. 9. Distribution of BM and GM along the salinity gradient in the Han River estuary.

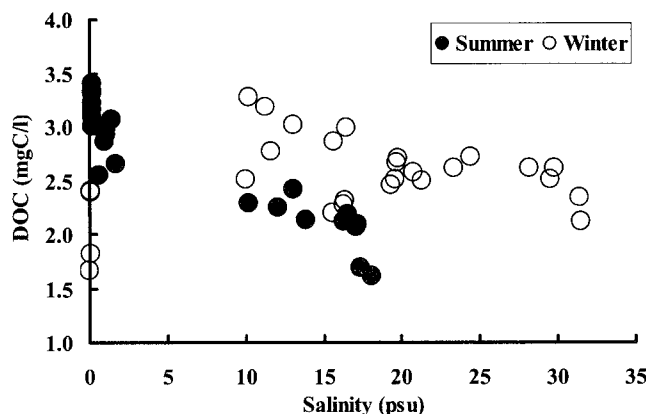


Fig. 10. Distribution of dissolved organic carbon along the salinity gradient in the Han River estuary.

1990). 본 연구에서 유기물질의 형광특성 분포를 보면 지구거대 유기물질(GM)은 염분이 증가할수록 형광세기가 감소하는 경향을 보여주고 있다(Fig. 9). 흥미로운 것은 저염의 한강 상류에 위치한 정점일수록 비교적 높은 지구거대 유기물질(GM)의 형광세기 분포를 보이고 있어 지구거대 유기물질이 육상기원 humic substance 인 것으로 여겨진다. 한편 생거대 유기물질은 10-15 psu에서 다소 증가하였는데 이는 이 지역이 담수와 해수가 혼합되는 지역으로 생물대사 활동이 활발하기 때문으로 사료된다. 또한 지구거대 유기물질이 10 psu이하의 한강 기수역에서 급격히 감소하는 모습을 보여주는 것은 이 지역에서 응집, 축합반응과 함께 침전반응이 일

어나기 때문으로 사료된다. 지구거대 유기물질(GM)의 대부분은 생거대 유기물질(BM)이 미생물들에 의해서 이용된 후 남은 유기화합물이 재축합과정을 거쳐 불활성인 형태로 존재하는 다소 안정한 화합물인 humic substance로 알려져 있으며 그 제거 기작의 중요한 과정 중 하나는 투광층에서 광분해 그리고 유기금속 착화합물 형성과 응집제거에 의한 것으로 알려져 있다(Coble *et al.*, 1990; Kieber *et al.*, 1990). 따라서 본 연구해역에서 지구거대 유기물질의 주된 유입원은 육상기원의 한강수계 상류이고, 생거대 유기물질의 유입원은 기수역에서의 자생적인 생물대사활동에 기원된 것으로 생각된다.

용존 우라늄 분포특성

본 연구해역에서 용존 우라늄 농도는 염분 증가에 따라 같이 증가하였는데(Fig. 11), 한강 담수 end-member와 외해수 end-member를 연결한 보존적인 직선과 비교하여 볼 때, 10 psu이하 한강 기수역에서 용존 우라늄의 농도가 제거되는 비보존적인 특성을 보였다. 이러한 우라늄 제거 현상은 저염수인 기수역 상부에서 다른 육상 기원의 Fe, Ti 및 기타 희토류원소 등이 기수역에서 제거되는 현상과 유사하게 나타나고 있으며(Swarzenski *et al.*, 1995), 또한 용존산소와 pH의 감소 그리고 인산-인 농도 감소 현상이 일어날 때 관련되어 발생하는 것으로 보고된 바 있다(Toole *et al.*, 1987; Windom *et al.*, 2000). 본 연구 결과 한강 기수역에서 역시 용존 산소 포화도가 감소하였고, pH 분포 역시 7.02-7.14의 낮은 분포를 보여 우라늄 제거가 일어날 수 있는 화학적환경이 조성되어 있다고 볼 수 있다(Table 1). 이에 따라 한강 기수역 10 psu이하 저염수괴의 염분구배에서 용존 우라늄의 제거현상이 나타났고, 10 psu이상의 염분구배에서 비교적 보존적인 특징을 잘 보여주었고 있다(Fig. 11). 흥미로운 것은 육상기원 유입에 의한 지구거대 유기물질(GM)과 인산-인이 제거되는 양상이 저염분대인 한강 기수역에서 용존 우라늄 제거양상과 유사하게 나타나 상호 지화학적 제거 기작의 연관성이 존재할 가능성이 있다(Fig. 9, 11). 이러한 해석은 한강 기수역에서 우라늄 제거 기작이 인산-인과의 무기 착화

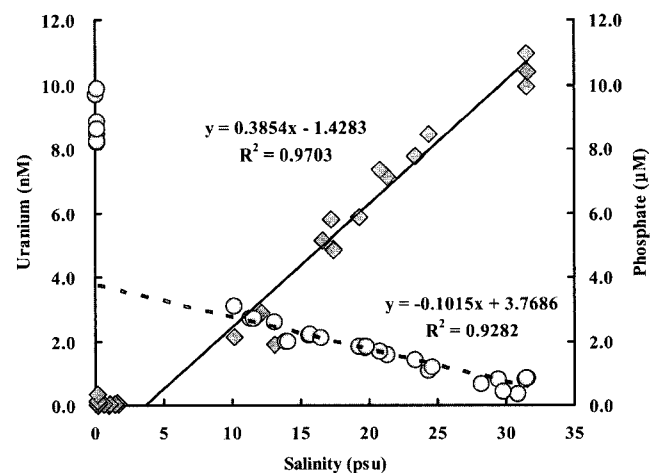


Fig. 11. Distribution of uranium (diamond) and phosphate (circle) along the salinity gradient in the Han River estuary. Dash line and solid line denote conservative mixing portion of salinity gradient above 10 psu.

합물($UO_2(PO_4)_2^{2-}$) 형성(Toole *et al.*, 1987), 그리고 해수중에서 추출된 지구거대 유기물질(GM)과 우라늄의 착화합물(Park *et al.*, 2002) 형성에 대한 기존의 연구보고를 고려할 때 타당한 것으로 생각된다.

본 연구에서 얻어진 한강기수역에서 염분구배에 따른 용존 우라늄 농도 분포로부터 한강 기수역에서 우라늄 제거량을 계량한 과정은 다음과 같다(Li and Chan, 1979; Maeda and Windom, 1982).

$$R_U = Q_R \times (I - C_R) \quad (1)$$

위 식에서 I 값은 기수역에서 보존적인 특징을 나타내는 각 직선의 y 절편값(uranium=1.4283 nM, phosphate=3.7686 μ M)이고, C_R 값은 각 담수 end-member의 농도값(uranium=0.055 nM, phosphate=9.859 μ M)이며, Q_R 은 한강 기수역에서의 방출량($5.5 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$)이다(인천직할시, 1993). 식 (1)을 이용하여 계산된 한강 기수역에서의 용존 우라늄 제거량은 약 7.1 ton/year, 그리고 phosphate 제거량은 $3.8 \times 10^3 \text{ ton/year}$ 로 추정되었다. 이에 따라 한강 기수역에서 용존 우라늄 제거량은 세계적으로 많은 양의 제거가 이루어진다고 보고된 Savanna salt marsh에서의 제거량인 13.8 ton/year(Windom *et al.*, 2000)과 비교하였을 때 51.4%에 해당하는 양이다. 결론적으로 Savanna salt marsh가 매우 발달된 염습지의 영향으로 우라늄의 제거 기작이 클 수 밖에 없는 점을 감안하면, 상이한 환경이지만 갯벌이 잘 발달된 한강 기수역에서도 적지 않은 양의 용존 우라늄이 제거 되고 있는 것으로 사료된다.

사 사

현장연구 시 많은 협조와 배려를 해주신 해병 2사단 사령부에 깊은 감사의 뜻을 표합니다. 또한 시료채취와 분석에 많은 도움을 아끼지 않은 김태하, 이미연, 최선영, 박은미 님에게 사의를 표합니다. 본 논문을 세밀하게 검토하시고 많은 조언을 해주신 강창근 박사님과 양재삼 교수님께 감사를 드립니다. 본 연구는 2001-2002년의 인하대학교 서해연안환경연구센터(RRC) 연구비로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 인천직할시, 1993. 인천지역의 수질보전 대책 수립을 위한 실태조사 용역. 520 pp.
- 정경호, 박용철, 1988. 서해 경기만의 기초 생산력 및 질소계 영양염의 재생산에 관한 연구. *한국해양학회지*, **23**(4): 194-206.
- 현정호, 정경호, 박용철, 최중기, 1999. 한강 기수 역에서의 암모늄 제거율 변화 및 질산화의 잠재적 역할. *한국해양학회지* **4**(1): 33-39.
- Anderson, R.F., 1982. Concentration, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **101**: 761-767.
- Andersson, P.S., D. Porcelli, Ö. Gustafsson, J. Ingri and G.J. Wasenberg, 2001. The Importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 13-25.
- Bale, A.J. and A. W. Morris, 1981. Laboratory Simulation of Chemical Processes Induced by Estuarine Mixing: The Behaviour of Iron and Phosphate in Estuaries. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **13**: 1-10.
- Chen, R.F. and J.L. Bada, 1992. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Mar. Chem.*, **37**: 191-221.
- Coble, P.G., S.A. Green, N.V. Blough and R.B. Gagosian, 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, **348**: 432-435.
- Fox, L.E., 1991. The transports and composition of humic substances in estuaries. In: Baker, R.A.(Ed.), *Organic Substances and Sediments in Water*, Vol. I, Humics and Soils, Lewis Publishing, Chelsea, MI, pp. 129-162.
- Kieber, R.J., X. Zhou and K. Mopper, 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.*, **35**: 1503-1515.
- Ku, T.L., K.G. Knauss and G.G. Mathieu, 1977. Uranium in the open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep Sea Res.*, **24**: 1005-1017.
- Lanne, R.W.P.M. and K.J.M. Kramer, 1990. Natural fluorescence in the North Sea and its major estuaries. *Neth. Jour. Sea Res.*, **26**: 1-9.
- Lee, C.B., B.S. Kim and C.H. Koh, 2001. Speciation of Some Heavy Metals in Surface and Core Sediments of Kyeonggi Bay, West Coast in Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **36**: 9-18.
- Lee, W.J. and J.K. Choi, 2000. The Role of Heterotrophic Protists in the Planktonic Community of Kyeonggi Bay, Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **35**: 46-55.
- Li, Y.H. and L.H. Chan, 1979. Desorption of Ba and Ra-226 from river-borne sediments in the Hudson estuary. *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **43**: 343-350.
- Liss, P.S., 1976. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In *Estuarine Chemistry* (Burton, J.D. and Liss, P.S., eds), Academic Press, London, pp. 93-130.
- Maeda, M. and H.L. Windom, 1982. Behavior of uranium in two estuaries of the southeastern United States. *Mar. Chem.*, **11**: 427-436.
- Millero, F.J. and M.L. Sohn, 1992. *Chemical Oceanography*. CRC Press, pp. 227-366.
- Moore, W.S., 1992. Radionuclides of the U and thorium decay series in the estuarine environment. In *U- series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*(ed. M. Ivanovich and R. S. Harmon), Clarendon Press Oxford, pp. 396-422.
- Mopper, K. and C.A. Schultz, 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.*, **41**: 229-238.
- Park, Y.C., D.H. Kim, H.J. Lee, J.W. Son, C.H. Yoon and S.J. Ha, 2002. Geochemistry of dissolved uranium and its distribution along the salinity gradient in the Han River estuary, Korea. *The Yellow Sea*, **8**(1): 24-28.
- Park, Y.C., S.J. Kim and M.W. Han, 2000. Nutrients loading and its impact on the coastal environment: Kyeonggi Bay, Korea. *The Yellow Sea*, **6**: 73-76.
- Park, Y.C., S.K. Son, K.H. Chung and K.H. Kim, 1995. Characteristics of fluorescent organic matter and amino acids composition

- in the East Sea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **30**(4): 341–354.
- Parsons, T.R., Y. Maita and C.M. Lalli, 1984. A manual of chemical and biological method for seawater analysis. Pergamon Press, pp. 3–28.
- Paucot, H. and R. Wollast, 1997. Transports and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Mar. Chem.*, **58**: 229–244.
- Solorzano, L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenol hypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, **14**: 779–801.
- Stehr, G., B. Böttcher, P. Dittberner, G. Rath and H.P. Koops, 1995. The ammonia-oxidizing nitrifying population of the River Elbe estuary. *FEMS Microbiol. Ecol.* **17**: 177–186.
- Sugimura, Y. and Y. Suzuki, 1988. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.*, **24**: 105–131.
- Swarczewski, P.W., B.A. McKee and J.G. Booth, 1995. Uranium geochemistry on the Amazon shelf: Chemical phase partitioning and cycling across a salinity gradient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: pp. 7–18.
- Toole, J., S.B. Murdoch and T. John, 1987. The Behaviour of Uranium Isotope with Salinity Change in Three U.K. Estuaries. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **25**: 283–297.
- Turekian, K.K. and L.H. Chan, 1971. The marine geochemistry of the uranium isotope, ^{230}Th and ^{231}Pa . In *Activation Analysis. in Geochemistry and Cosmochemistry*(Brunfeld, A.O. and Steinness, E. eds), Universitetsforlaget, Oslo, pp. 311–320.
- Wolaver, T.G., S. Hutchinson and M. Marozas, 1986. Dissolved and particulate organic carbon in the North Inlet estuary, South Carolina: what controls their concentrations. *Estuaries*; **9**(1): 31–38.
- Wang, X.C., R.F. Chena and G.B. Gardner, 2004. Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. *Mar. Chem.*, **89**: 241–256.
- Windom, H., R. Smith, F. Niencheski and C. Alexander, 2000. Uranium in rivers and estuaries of globally diverse, smaller watersheds. *Mar. Chem.*, **68**: 307–321.
- Zwolsman, J.J.G., G.T.M. Van Eck and C.H. Van der Weijden, 1997. Geochemistry of dissolved trace metals(cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Metherlands: Impacts of seasonal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 1635–1652.

2004년 10월 20일 원고접수

2004년 11월 25일 수정본 채택

담당편집위원: 이동섭