시화호 외측 해역 주상 퇴적물 내 미량금속 수직분포 특성 및 오염도 평가

나공태¹ · 김종근¹ · 김은수² · 김경태^{1,†} · 이정무² · 김의열¹ ¹한국해양과학기술원 해양환경·보전연구부 ²한국해양과학기술원 기기검교정·분석센터

Vertical Profiles and Assessment of Trace Metals in Sediment Cores From Outer Sea of Lake Shihwa, Korea

Kongtae Ra¹, Joung-Keun Kim¹, Eun-Soo Kim², Kyung-Tae Kim^{1,†}, Jung-Moo Lee² and Eu-Yeol Kim¹

¹Marine Environments & Conservation Research Division, Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Ansan 426-744, Korea

²Oceanographic Measurement and Instrument Calibration Service Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST), Ansan 426-744, Korea

요 약

본 연구에서는 시화호 외측 해역 주상 퇴적물 내 미량금속의 수직분포 특성과 오염도를 평가하였다. LNG 기지 인근에 서 상대적으로 높은 미량금속 농도를 보였으며, 퇴적물 주상퇴적물 내 미량금속의 평균농도는 Cr 58.8 mg/kg, Co 10.3 mg/kg, Ni 22.8 mg/kg, Cu 18.1 mg/kg, Zn 74.0 mg/kg, As 6.75 mg/kg, Cd 0.14 mg/kg, Pb 27.4 mg/kg, Hg 0.026 mg/kg 이었다. 시화호 외측 퇴적물 내 Cu, Zn, As, Cd의 평균 농축계수는 1.5를 초과하여 인위적인 오염이 있었음을 시사하고 있었다. 농집지수를 이용한 결과, 대부분의 미량금속 원소가 오염되지 않은 것으로 나타났으나 LNG 기지 인근인 정점 C, D, E에서 Cu 및 Hg의 농집지수가 1을 초과하고 있어 약간 오염된 결과를 보였다. LNG 기지 인근지역에서 일부 미량 금속이 약간 오염된 결과를 보였으나, 측정된 모든 미량금속이 입도 보정이 가능한 AI과 매우 양호한 양의 상관성을 나타내고 있어 시화호 외측 퇴적물 내에서 미량금속 농도는 오염원의 영향보다는 퇴적물의 입도에 큰 영향을 받고 있는 것을 알 수 있었다. 국내 퇴적물 기준인 주의기준과 관리기준과의 비교를 통하여 시화호 외측에서의 퇴적물 내 미량금속 농 도는 대부분 저서생물에 영향을 주지 않는 안전한 농도임을 알 수 있었다. 그러나 Cr과 Cu는 외국의 주의기준(TEL) 기 준을 초과하고 있어 주의가 필요할 것으로 생각된다.

Abstract – Trace metal concentration in sediment cores from the outer sea of Lake Shihwa were determined to study the vertical profiles of metal concentrations and to evaluate the levels of metal contamination. Sediment pollution assessment was carried out using enrichment factor (EF) and geo-accumulation index (Igeo). The mean concentration of metals were 58.8 mg/kg for Cr, 10.3 mg/kg for Co, 22.8 mg/kg for Ni, 18.1 mg/kg for Cu, 74.0 mg/kg for Zn, 6.75 mg/kg for As, 0.14 mg/kg for Cd, 27.4 mg/kg for Pb and 0.026 mg/kg for Hg, respectively. The mean EF values for Cu, Zn, As, Cd and Hg were greater than 1.5 in sediment cores, indicating that these metals in sediments are slightly enriched by anthropogenic activities. The geo-accumulation index (Igeo) suggested unpolluted status for metals of sediments collected from outer see of Lake Shihwa. Igeo values for Cu and Hg nearby LNG station (site C, D, E) ranged from 1 to 2, indicating moderately to unpolluted pollution status for those metals. Even if the higher concentrations of trace metals. Thus, the sediment grain size plays an important roles in influencing the distribution of trace metals in sediment cores from the outer sea of Lake Shihwa. Based on the comparison with sediment quality guidelines such as threshold effect level and prob-

[†]Corresponding author: ktkim@kiost.ac

able effect level in Korea, the concentration of metals in sediments from outer sea of Lake Shihwa are likely to result in no harmful effects on sediment-dwelling organisms.

Keywords: Trace metals(미량금속), sediment core(주상퇴적물), Lake Shihwa(시화호), contamination(오염), sediment quality guidelines(퇴적물관리기준)

1.서 론

미량금속은 자연적 및 인위적인 기원으로 용존성 혹은 입자성 상 태로 주로 강이나 하천을 통하여 해양환경으로 유입된다. 수환경 내 미량금속은 독성 및 환경 내 지속성으로 인하여 장기적인 영향 을 주며 먹이단계를 통하여 해양생태계에 축적되어 결과적으로 인 간에게 다양한 보건문제를 야기한다(Cook et al. [1990]). 해양의 수 환경 내에서 흡착, 용해 및 공침 등에 의하여 미량만이 자유이온의 용존 상태로 존재하며 대다수는 유기물과 흡착되어 퇴적되게 된다. 퇴적물은 해양환경에서 생태학적으로 중요한 구성성분이며 다양한 오염물질의 저장고로써 중요한 역할을 하고 있다(Singh et al. [1997]). 퇴적물 내 미량금속은 해수에 비해 축적된 미량금속의 농 도가 매우 높고 긴 체류시간을 가지며 시·공간적인 변화가 작기 때 문에 해역에서의 미량금속 오염을 평가하는데 매우 유용한 모니터 링 도구로써 이용되고 있다. 미량금속은 퇴적물 내에서 서로 다른 다양한 물리화학적 결합형태(labile, carbonate, sulfate, organic, etc) 로 존재하며 환경변화에 의해 수환경으로 용출되는 것으로 많은 연 구가 수행되어 왔다(Marin et al. [1997]; Petronio et al. [2000]; Morel and Price [2003]; Hirose[2006]). 그리고 퇴적물은 오염물질의 저 장고뿐만 아니라 수환경에서의 잠재적인 오염원의 역할을 하기 때 문에 퇴적물 내 미량금속의 오염도를 연구하는 것은 해당 지역의 미량금속 오염도 연구에 유용하게 활용되고 있다.

시화호는 1994년 12.7 km의 방조제 건설을 통하여 1억 8천만 톤 의 담수공급을 위해 인공적으로 형성된 호수이다. 시화방조제가 건 설되기 이전부터 안산시 및 시흥시에 반월 및 시화 국가산업단지 가 존재하였으며 12만 7천 톤의 산업폐수와 49만 톤의 하수가 유 입되고 있었다. 시화방조제 건설에 의하여 해수교환이 제한되며 육 상기원의 다양한 오염물질의 지속적인 유입으로 인하여 시화호 내 측의 수질 및 저질 환경이 악화되었다. 시화호는 시화방조제 완공 후 잘못된 연안개발정책으로 인한 환경파괴를 극적으로 보여주었 으며 국민들의 환경인식에 큰 영향을 주었다. 시화호에서 수질자료 는 시화방조제 물막이 공사이후 1997년까지 급격히 수질이 악화되 었다가 1997년 이후 시범적인 해수 유통 후 수질이 다소 개선된 것 으로 보고되었다(KORDI[1999]). 결국 시화호 수질개선을 위하여 2001년 담수화를 포기하였으며 배수갑문을 통하여 상시적인 해수 교환을 실시하였으나 배수갑문은 해저에서 10 m 위에 설치되어 배 수갑문 아래의 해수는 교환이 제한되었을 뿐만 아니라 배수갑문 해 수유통량이 2천 4백만 톤/일(2009년 기준) 시화호 전체 해수용량의 8.9%에 그쳐 수질개선 효과는 미미하였다. 무엇보다 배수갑문의 위 치가 시화방조제 서쪽 끝에 위치하고 있어 이를 통한 수질개선은 매우 국지적이었다. 많은 연구가 시화호 내측에서의 환경개선, 미

량금속 및 유기오염물질 등의 오염에 중점을 두고 수행된 바 있다 (Choi et al. [1999]; Kim et al.[2002]; [2003]; [2005]; KORDI [1999]; MLTM [2009]; [2010]; [2011]; Ra et al. [2011]). Choi et al. [2011]은 시화호 내측의 하천수 및 외측의 하수처리장 방류수 내 노 닐페놀 농도 및 유출량에 대하여 연구하였다. 점 오염원을 통해 시 화호 주변 유역에 배출되는 총 노닐페놀 중 91%가 시화호 외측의 하수처리장 방류구를 통하여 배출된다고 보고한 바 있다. 시화호 외측에서는 소래포구 및 오이도 육상지역을 통한 비점오염물질의 유입, 배수갑문을 통한 시화호 내측 해수의 외측 방류, LNG 기지 운영으로 인한 대형선박의 잦은 출입과 더불어 안산 및 시화 하수 처리장 처리수가 시화호 외측의 오이도 인근 해역에서 지속적으로 방류되고 있으나 시화호 외측에 대한 미량금속 연구는 상대적으로 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 시화호 외측에서 채취한 퇴 적물 주상시료 내 미량금속의 수직적인 농도분포 특성 및 오염도 에 대한 평가를 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취

퇴적물 주상시료는 2010년 7월 시화호 외측 7개 정점에서 아크 릴로 제작된 주상채니기(내경: 10 cm, 길이 60 cm)를 이용하여 표 층퇴적물이 교란되지 않게 유의하여 다이버가 직접 채취하였다(Fig. 1). 주상시료는 실험실로 운반한 뒤 1 cm 간격으로 절단하였으며, 아 크릴 코어와 접촉하지 않은 부분만을 미리 산 세척된 플라스틱 스 푼을 이용하여 폴리에틸렌 시료병에 옮겨 담았다. 시료는 동결건조 (Labconco freeze dry system, USA)를 실시하였으며 자동분쇄기 (Pulverisete 6, Fritsch Co. Deutschland)로 분쇄하였으며 분석 시 까지 산 세척된 폴리에틸렌 시료병에 넣어 보관하였다.

2.2 미량금속 분석

퇴적물 시료 내 미량금속 분석은 균질화 및 분쇄된 시료 약 0.1 g 을 60 mL 테프론 digestion bomb에 넣고 고순도의 불산(HF), 질 산(HNO₃) 및 과염소산(HClO₄)을 각각 가한 뒤 테프론으로 코팅된 가열판(hot plate)을 이용하여 180 °C로 24시간 가열하였다(Windom *et al.*[1989]). 용기내의 시료가 완전히 분해되면 뚜껑을 열고 증발 건고시킨 뒤 1% 질산으로 재 용해시킨 뒤 측정원소에 따라 적절하게 희석하여 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS; Thermo Elemental X-7)로 분석하였다. 퇴적물 내 수은분석은 US EPA7473에 기초를 둔 열분해와 금 아말감 법을 이용한 자동 수은 분석기(Hydra-C, Teledyne Technologies Co., USA)를 이용 하여 측정하였다. 분석된 미량금속 자료의 정확도를 검증하기 위하여



Fig. 1. Map of sampling sites from outer sea of Lake Shihwa.

Table 1. Comparison of the analytical results of marine sediment SRM MESS-3 (National Research Council of Canada) with certified value (n=15)

Metals	Certified values	Measured values	Recovery (%)
Al (%)	8.59 ± 0.23	8.36 ± 0.52	97.4
Li (mg/kg)	93.6 ± 5.2	73.2 ± 1.7	99.5
Cr (mg/kg)	105 ± 4	105 ± 3	99.9
Co (mg/kg)	14.4 ± 2.0	13.7 ± 0.3	95.1
Ni (mg/kg)	46.9 ± 2.2	45.9 ± 1.4	98.0
Cu (mg/kg)	33.9 ± 1.6	34.6 ± 1.2	102.0
Zn (mg/kg)	159 ± 8	155 ± 3	97.4
As (mg/kg)	21.2 ± 1.1	21.4 ± 0.5	100.8
Cd (mg/kg)	0.24 ± 0.01	0.25 ± 0.02	104.6
Pb (mg/kg)	21.1 ± 0.7	21.9 ± 0.8	103.7
Hg (mg/kg)	0.091 ± 0.009	0.091 ± 0.001	100.3

해양 퇴적물 표준물질인 MESS-3(National Research Council, Canada)을 분석시료와 함께 처리하여 측정하였고 MESS-3 보증값 에 대한 회수율은 95.1%(Co)~104.6%(Cd)로 매우 양호한 결과를 얻었 다(Table 1).

2.3 퇴적물 내 미량금속 오염도 평가

시화호 외측 퇴적물 주상시료 내 미량금속의 농축도 및 오염도 를 평가하기 위하여 농축계수(enrichment factor: EF)와 농집지수 (geo-accumulation index: Igeo)를 이용하였다. 농축계수는 지각의 구성성분으로써 입도보정에 많이 활용되는 Al을 이용하여 다음과 같은 식으로 계산된다.

EF=(metal/Al)_{sample}/(metal/Al)_{background}

농집지수는 퇴적물 내 금속의 오염도를 평가하기 위하여 Muller [1979]가 제안하였으며 다음과 같은 식에 의하여 계산된다.

Igeo=Log₂(Cn/1.5×Bn)

여기서 Cn은 측정된 각 미량금속의 농도이며, 지수 1.5는 지각 기원에 의한 영향을 보정하기 위하여 사용되었고, Bn은 각 원소의 배경농도이다. 본 연구에서 배경농도는 과거 인위적인 오염이 없던 시화호 지역 1900년대의 미량금속 농도를 사용하였다(Ra *et al.* [2011]). 농축계수가 1.5 이상이면 인위적인 오염으로 평가하고 있 다(Zhang and Liu[2002]). 농집지수의 경우, 각 미량금속 원소에 대하여 총 7개의 class로 구분하여 오염여부를 세분화하고 있다. Igeo 값이 0보다 작으면 background concentration을 나타내며, 0~1은 unpolluted, 1~2는 moderately to unpolluted, 2~3은 moderately polluted, 3~4는 moderately to highly polluted, 4~5는 highly polluted, 5 이상의 값은 very highly polluted의 오염상태를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미량금속의 수직적 분포 특성 비교

시화호 외측 7개 정점의 미량금속의 수직분포와 평균농도는 각 각 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 정점 A에서 Al의 평균농도와 농도범위는 각각 5.67%와 5.12~6.41%로 표층에서 높은 농도를 보 였으나 3 cm 깊이에서 급격히 농도가 감소하였고 이후 저층으로 갈수록 농도가 증가하고 있었다(Fig. 2). Li의 수직적 분포 역시 표층 에서는 40.1 mg/kg의 최대농도를 보였으나 4 cm 깊이에서 19.3 mg/ kg으로 표층에 비해 절반 이하로 농도가 감소하였고 저층으로 갈수 록 농도가 증가하였다. 정점 A에서 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 및 Hg의 평균농도는 각각 41.4 mg/kg, 7.66 mg/kg, 15.0 mg/kg, 12.1 mg/kg, 54.0 mg/kg, 4.94 mg/kg, 0.11 mg/kg, 23.2 mg/kg, 0.010 mg/kg으로 조사된 정점 중 가장 낮은 평균농도를 보였다(Table 2). 이들 미량금속 원소의 수직적 분포 특성 역시 Al과 유사하게 표층 에서 2 cm 깊이까지는 높은 농도를 보였으나 이후 4 cm 깊이까지



Fig. 2. Vertical profiles of trace metal concentrations in sediment cores from outer sea of Lake Shihwa (Dashed lined represent the TEL value by MacDonald *et al.*[1996]).

농도가 급격히 감소한 뒤 저층으로 갈수록 약간 증가하고 있었다. 정점 B의 경우, 입도 보정에 주로 사용되는 원소인 Al와 Li의 평 균농도는 각각 7.20%와 45.6 mg/kg으로 오이도 인근인 정점 A보 다 농도가 높아 상대적으로 세립한 퇴적물이 존재하는 것을 알 수 있었다(Table 2). Al의 수직적 분포는 표층에서는 6.36%로 정점 A의 6.41%와 농도차이가 없으나 3 cm 깊이에서 5.30%의 최소농도를 보인 뒤 저층으로 갈수록 농도가 증가하였다. Li의 경우, 표층에서는 32.7 mg/kg의 농도를 보였고 약 12 cm 깊이까지 30 mg/kg 이하의 낮은 농도를 보이다가 이후 농도가 급격히 증가하여 15 cm에서 표 층에 비해 약 2배 높은 67.0 mg/kg의 최대농도를 보이고 상대적으로

Matala	Sites						maan	B ackground ¹	TEL ²	DEI 2	TEL 3	DEI 3	
wictais	А	В	С	D	Е	F	G	mean	Background	TEL	FEL	ILL	TEL
Al (%)	5.67	7.20	7.22	8.45	8.07	6.57	7.28	7.21	6.44	-	-	-	-
Li (mg/kg)	27.8	45.6	51.0	67.9	57.8	35.8	39.5	46.5	-	-	-	-	-
Cr (mg/kg)	41.4	59.5	66.1	77.7	69.0	47.8	50.0	58.8	42.5	-	-	52.3	160
Co (mg/kg)	7.66	10.34	10.68	13.64	12.27	8.55	9.22	10.34	7.03	-	-	-	-
Ni (mg/kg)	15.0	22.4	25.1	32.5	28.2	17.5	19.0	22.8	13.5	-	-	15.9	42.8
Cu (mg/kg)	12.1	18.6	23.1	27.2	22.2	11.5	12.3	18.1	6.3	50.5	126	18.7	108
Zn (mg/kg)	54.0	62.2	87.4	105.0	92.2	56.4	60.7	74.0	40.0	179	421	124	271
As (mg/kg)	4.94	6.77	6.94	9.36	8.25	5.42	5.61	6.75	3.70	14.5	75.5	7.24	41.6
Cd (mg/kg)	0.11	0.14	0.17	0.18	0.16	0.13	0.11	0.14	0.08	0.75	2.72	0.68	42.1
Pb (mg/kg)	23.2	29.1	27.3	33.1	30.3	24.2	24.8	27.4	20.0	44.0	119	30.2	112
Hg (mg/kg)	0.010	0.020	0.032	0.044	0.039	0.022	0.012	0.026	0.009	0.11	0.62	0.13	0.70

Table 2. Mean concentrations for trace metals in sediment cores from outer sea of Lake Shihwa

¹Background concentration for metals by Ra et al.[2011]

²Sediment quality guidelines (SQGs) by MLTM of Korea

³Sediment quality guidelines (SQGs) by MacDonald et al.[1996]

높은 농도를 유지하고 있었다(Fig. 2). Cu 역시 표층에서 12.9 mg/kg의 값을 보였으나 12 cm 깊이까지는 10 mg/kg 이하의 값을 보이다가 15 cm 깊이에서 25.9 mg/kg으로 급격히 농도가 증가하였다. Cu는 12 cm 깊이까지는 10.3 mg/kg의 평균을 보였으며 12 cm에서 저층까 지는 23.7 mg/kg의 평균을 보여 퇴적 깊이에 따라 큰 차이를 나타 내고 있었다. 분석된 다른 미량금속 역시 Al 및 Li과 유사한 수직 분포 특성을 나타내고 있었으며 모든 미량금속 원소가 15 cm 깊이 에서 최대농도를 나타내고 있었다. 정점 B에서 미량금속의 평균농 도는 Cr 59.5 mg/kg, Co 10.34 mg/kg, Ni 22.4 mg/kg, Cu 18.6 mg/ kg, Zn 62.2 mg/kg, As 6.77 mg/kg, Cd 0.14 mg/kg, Pb 29.1 mg/kg 및 Hg 0.020 mg/kg이었다(Table 2). 정점 A와 비교하면 15~20% 의 평균농도차이를 나타냈으며 Zn이 가장 농도차이가 작았고 Hg 이 가장 큰 것으로 나타났다.

정점 C에서 Al의 수직분포는 약 20 cm 깊이까지는 7% 전후의 일정한 농도를 보인 뒤 22 cm에 8.39%의 최대농도를 보인 후 감 소하고 있었다(Fig. 2). Li의 경우 표층에서 저층으로 갈수록 점차 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. Cr, Cu, As, Hg는 표층에서 각각 76.0 mg/kg, 30.1 mg/kg, 7.25 mg/kg, 0.037 mg/kg의 농도를 보였으며 10 cm 깊이로 갈수록 농도가 점차적으로 감소한 뒤 이후 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 Co, Ni, Zn, Cd, Pb 등의 미량금속 원소는 Al 및 Li과 유사하게 표층에서 10 cm 깊이 까지 농도의 큰 변화가 없었으며 이후 저층으로 갈수록 농도가 증 가하고 있었다. 따라서 정점 C의 수직분포 특성을 통하여 Cr, Cu, As, Hg가 표층에서 인위적인 공급이 있었던 것으로 판단된다. 정 점 C에서의 평균농도를 정점 B와 비교한 결과, Cr, Co, Ni, As는 3~12% 정도의 농도 증가를 보였고 Cu, Zn, Cd, Hg는 20% 이상 농도가 증가한 것으로 나타났다(Table 2).

LNG 기지 인근인 정점 D에서의 미량금속의 평균농도는 Al 8.45%, Li 67.9 mg/kg, Cr 77.7 mg/kg, Co 13.64 mg/kg, Ni 32.5 mg/kg, Cu 27.2 mg/kg, Zn 105.0 mg/kg, As 9.36 mg/kg, Cd 0.18 mg/kg, Pb 33.1 mg/kg, Hg 0.044 mg/kg으로 조사된 7개 정점 중 에 가장 높은 평균농도를 보였다(Table 2). Cd와 Hg을 제외하고 미 량금속 원소의 수직분포는 4 cm 깊이에서 최대농도를 보이는 peak 가 존재하였으며 농도의 증가폭은 다른 조사정점에 비해 작으나 저 층으로 갈수록 약간씩 증가하는 경향을 나타내고 있었다(Fig. 2). Cd의 수직적 분포는 표층에서 약 10 cm 깊이까지 농도가 증가하 다가 이후 감소하는 경향을 나타내고 있었다.

정점 E에서 Al의 평균농도 및 농도범위는 각각 8.07%와 6.77~8.82%로 깊이에 따라 Al 농도가 약간 증가하는 수직분포 특 성을 보였다. 또한 2 cm와 10 cm 깊이에서 7% 이하의 값을 보이 고 있었다(Fig. 2). Li은 표층에서 17 cm 깊이까지는 60 mg/kg 이 하의 농도를 나타내었으며 19 cm에서 64.6 mg/kg의 최대농도를 보인 뒤 저층으로 갈수록 농도가 감소하였다. Cr, Ni, Cu, Zn, As, Hg은 표층에서 17 cm 깊이까지는 상대적으로 균일한 분포를 보이 다가 이후 급격히 농도가 증가하여 19 cm에서 최대농도를 나타냈고 이후 감소하고 있었다(Fig. 2). 표층에서 Co 농도는 12.03 mg/kg이 었으나 4 cm 깊이까지 13.04 mg/kg으로 약간 증가하였고 이후 15 cm까 지 감소하고 있었다. 그러나 앞서 설명한 다른 원소와 유사하게 19 cm 깊이에서는 13.33 mg/kg의 최대농도를 나타냈고 이후 저층으로 갈 수록 감소하는 경향을 보였다. Cd의 수직분포는 3, 5, 20, 27 cm 깊이에서 peak를 보였으나 저층으로 갈수록 농도가 감소하고 있었다.

정점 E의 퇴적물 주상시료에서 미량금속의 평균농도는 Cr 69.0 mg/kg, Co 12.27 mg/kg, Ni 28.2 mg/kg, Cu 22.2 mg/kg, Zn 92.2 mg/kg, As 8.25 mg/kg, Cd 0.16 mg/kg, Pb 30.3 mg/kg, Hg 0.039 mg/kg 으로 분석된 7개의 퇴적물 주상시료 중 두 번째로 높은 미량금속 농도를 나타내었다(Table 2). 시화호 남측 배수갑문 인근 지역인 정 점 F에서의 미량금속의 수직분포 특석은 표충에서 3 cm 깊이로 갈 수록 모든 분석된 원소의 농도가 증가하다가 이후 급격히 감소한 뒤 저층으로 갈수록 약간씩 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2).

정점 G에서의 퇴적물 주상시료 내 미량금속의 평균농도는 Cr

50.0 mg/kg, Co 9.22 mg/kg, Ni 19.0 mg/kg, Cu 12.3 mg/kg, Zn 60.7 mg/kg, As 5.61 mg/kg, Cd 0.11 mg/kg, Pb 24.8 mg/kg, Hg 0.012 mg/kg으로 정점 A와 B에 비해 약간 높았다. 수평적인 분포 역시 표층에서 3 cm로 갈수록 약간 증가한 뒤 변화가 작은 것으로 나타났다(Fig. 2).

정점에 따른 Al의 평균농도는 정점 D가 가장 높은 8.45%였으며 D>E>G>C>B>F>A의 순이었다. Zn의 경우, 정점에 따른 평균농도 비교는 정점 D가 105.0 mg/kg으로 가장 높았고 D>E>C>B>G>F>A 로 나타났으며 나머지 미량금속 원소 역시 유사한 결과를 보였다. 정점 D에서의 미량금속의 평균농도가 정점 A에 비해 1.6~4.4배 높

Table 3. Correlation factor among trace metals in sediment cores from outer sea of Lake Shihwa by Pearson's correlation analysis. Bold indicates that correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

	Al	Cr	Ni	Со	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Al	-									
Cr	0.87	-								
Ni	0.91	0.97	-							
Со	0.90	0.98	0.99	-						
Cu	0.80	0.96	0.92	0.95	-					
Zn	0.82	0.91	0.93	0.95	0.93	-				
As	0.88	0.94	0.97	0.97	0.92	0.92	-			
Cd	0.60	0.77	0.93	0.77	0.79	0.80	0.72	-		
Pb	0.60	0.95	0.68	0.98	0.72	0.65	0.67	0.52	-	
Hg	0.75	0.82	0.84	0.87	0.93	0.89	0.85	0.77	0.49	-



Fig. 3. Metals vs. Al concentrations in sediment cores of the present study.

았으며 Hg이 가장 큰 농도차이를, Cd이 가장 작은 농도차이를 보 였다(Table 2). 시화호 내측의 퇴적물 주상시료 내 미량금속의 평 균농도는 Cr 82.3 mg/kg, Co 11.75 mg/kg, Ni 73.83 mg/kg, Cu 93.5 mg/kg, Zn 177.5 mg/kg, As 7.48 mg/kg, Cd 0.32 mg/kg, Pb 42.7 mg/kg으로 보고되었다(Ra *et al.*[2011]). 시화호 외측에서의 미량금속의 평균농도는 시화호 내측에 비해 19.4%(Cu)~90.2%(As) 수준인 것으로 나타나 내측에 비해 오염도가 낮음을 알 수 있었다.

일반적으로 퇴적물 내 미량금속 농도는 입도, 기반암의 종류, 광 물조성, 탄산염 및 유기물 농도 등에 많은 영향을 받고 있다 (Calvert[1976]). Al은 퇴적물 내 % 단위로 존재하는 주요한 원소 이며 퇴적물 내에서 대부분이 안정성이 높은 광물격자 안에 존재 하고 있기 때문에 일반적으로 미량금속 오염과 크게 상관없는 것 으로 인식되고 있으며 Fe, Li 등과 입도 보정이 가능한 원소로 활 용되고 있다(Hanson *et al.*[1993]; Schropp *et al.*[1990]). Al이 높 은 농도를 나타낼수록 퇴적물이 세립해진다는 것을 의미한다. 미량 금속과 유기물의 농도는 세립한 입자를 가지는 퇴적물의 표면적이 더 크기 때문에 농도가 높아지고 조립한 퇴적물 일수록 낮은 농도 를 보이는 것으로 보고되었다(Horowitz[1991]). 본 연구에서 분석 된 금속 원소간의 상관관계는 Table 3에 나타내었다.

Al은 Cr(r=0.87), Ni(r=0.91), Co(r=0.90), Cu(r=0.80), Zn(r=0.82), As(r=0.88), Cd(0.60), Pb(r=0.60), Hg(r=0.75) 등의 미량금속과 통 계학적으로 양호한 양(+)의 상관성(p<0.01)을 나타내고 있어 입도 에 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있었다(Fig. 3). 미량금속 원소 상호간의 상관계수 역시 높은 양(+)의 상관성을 나타내었다(p<0.01). 2010년 시화호 외측 표층 퇴적물 내 입도는 범위와 평균은 각각 12.0-204 µm와 51.2 µm를 보였으며 입도, Al 및 미량금속 농도간 의 양호한 상관성을 나타내었다(unpublished data). 시화호 외측에 서 입도의 수평적인 분포는 조류 및 하수처리장 방류구 등의 영향 으로 인하여 오이도 인근지역과 외해역에서 상대적으로 조립한 퇴 적물이 분포하였고, 배수갑문과 LNG 기지 중간지역에서는 세립한 것으로 나타난 바 있으며 미량금속의 공간분포와 유사한 결과를 나 타내는 것으로 보고되었다(MLTM[2011]). 본 연구에서는 퇴적물 주상시료 내 입도를 직접 측정하지는 않았으나 Al과 미량금속간의 양호한 상관성과 더불어 배수갑문과 LNG 중앙지역에서 상대적으 로 높은 미량금속 농도를 보이고 있어 시화호 외측 퇴적물 내 미량 금속은 오염원의 영향보다는 퇴적물의 입도에 영향이 더 큰 것으 로 판단된다.

3.2 미량금속의 오염도 평가 및 퇴적물 기준과의 비교

퇴적물 주상시료 내 미량금속의 정점별 평균 농축계수는 Table 4에 나타내었다. Cr의 평균농축계수는 정점 G가 1.05로 가장 작았 으며 정점 D가 1.40으로 가장 높았다. 농축계수의 수직분포를 통 하여 정점 C, D E의 표층 및 아표층 등 일부 조사정점과 깊이에서 1.5를 초과하였으나(Fig. 4) 전체 평균은 1.22로 인위적인 오염이 없는 것으로 나타났다. Co의 평균농축계수 및 범위는 각각 1.30과 1.17~1.48이었다. 평균값으로 비교하면 Co 역시 Cr과 마찬가지로 시화호 외측 퇴적물에서 인위적인 오염을 보이지 않았으나 LNG 기지 인근 정점 D에서 약 19 cm 깊이까지는 1.5를 초과하는 농축 계수값을 보였다(Fig. 4). Ni의 경우 각 정점별 평균농축계수는 정 점 A, B, F, G는 1.5이하의 값이었으나, 정점 C, D, E가 각각 1.66,

Matals		Sites									
Wietais —	А	В	С	D	Е	F	G	Incan			
Enrichment fa	ctor (EF)										
Cr	1.10	1.22	1.39	1.40	1.30	1.11	1.05	1.22			
Co	1.23	1.30	1.36	1.48	1.40	1.19	1.17	1.30			
Ni	1.25	1.45	1.66	1.84	1.67	1.27	1.25	1.49			
Cu	2.14	2.54	3.25	3.28	2.81	1.78	1.73	2.50			
Zn	1.53	1.37	1.94	2.00	1.84	1.38	1.35	1.63			
As	1.53	1.63	1.69	1.95	1.80	1.45	1.36	1.63			
Cd	1.50	1.58	1.91	1.74	1.63	1.57	1.24	1.60			
Pb	1.33	1.32	1.22	1.27	1.22	1.19	1.10	1.24			
Hg	1.25	1.97	3.18	3.72	3.50	2.40	1.15	2.45			
Geo-accumula	tion index (Ige	o)									
Cr	-0.65	-0.18	0.05	0.28	0.11	-0.42	-0.35	-0.16			
Co	-0.47	-0.07	0.01	0.37	0.22	-0.30	-0.20	-0.06			
Ni	-0.47	0.08	0.30	0.68	0.48	-0.21	-0.09	0.11			
Cu	0.24	0.83	1.26	1.51	1.23	0.26	0.37	0.82			
Zn	-0.18	-0.03	0.53	0.80	0.62	-0.09	0.01	0.24			
As	-0.17	0.25	0.32	0.76	0.59	-0.03	0.03	0.25			
Cd	-0.20	0.21	0.50	0.59	0.44	0.08	-0.11	0.22			
Pb	-0.38	-0.05	-0.14	0.15	0.02	-0.31	-0.27	-0.14			
Hg	-0.59	0.49	1.23	1.68	1.54	0.69	-0.21	0.69			

Table 4. Mean values of enrichment factor (EF) and geo-accumulation index (Igeo) for trace metals in sediment cores from outer sea of Lake Shihwa



Fig. 4. Vertical profiles of enrichment factor (EF) for the measured metals in the present study.

1.84 및 1.67의 농축계수를 나타내었다(Table 4). 수직적 분포를 통 해 정점 C, D, E는 거의 모든 퇴적깊이에서 인위적인 오염이 있는 것으로 나타났다. 정점 B의 경우, 표층에서 12 cm까지는 1.5 이하 의 농축계수를 보였으나 12 cm 이후에서는 1.5를 초과하는 것으로 나타났다. Cu는 모든 조사정점에서 농축계수가 1.5 이상이었으며 정점 C와 D는 각각 3.25와 3.28로 다른 정점에 비해 높았다. Zn와 As는 정점 C, D, E에서 농축계수가 1.5를 초과하고 있었다. Pb는 모든 정점에서 농축계수가 1.5 이하의 값을 나타내었다. Hg의 경 우, 5개 정점(B, C, D, E, F)에서 1.5를 초과하였고 정점 A와 F 만 이 1.5 이하의 평균농축계수를 나타내고 있었다. 농집지수의 경우, 총 7개의 조사정점 중 정점 A, B, F, G는 분석된 미량금속 원소가 1 이하의 값을 보여 오염되지 않은 것으로 나타났다. 그러나 LNG 기지 주변 해역인 정점 C, D, E에서 Cu와 Hg의 농집지수는 1~2 사이의 값을 나타내고 있어 moderately to unpolluted의 오염상태 를 보이며, 나머지 원소는 오염되지 않는 결과를 보였다. 농축계수 와 농집지수를 이용한 시화호 외측 미량금속의 오염도는 LNG 기

지 인근 정점을 제외하고는 매우 낮은 것으로 나타났다.

퇴적물은 환경내의 미량금속의 저장고 역할을 하지만 저서생태 계에 직접적인 영향을 미칠 뿐 아니라 물리·화학적인 환경변화에 수환경으로 이동하기도 하여 잠재적인 오염원으로의 작용이 문제 가 된다. 따라서 미국, 캐나다 등에서는 각국의 환경에 따라 퇴적 물 관리기준을 설정하여 적절한 관리를 하고 있다. 우리나라의 경 우, 해저 퇴적물 기준(국토해양부 고시 제2011-972호) 이 설정되어 있으며 주의기준(threshold effect levels: TEL)과 관리기준(probable effect levels: PEL)으로 구분된다. 주의기준은 부정적인 영향이 거 의 없는 것으로 예측되는 농도이며, 주의기준과 관리기준 사이의 미량금속 농도는 부정적인 생태영향이 발현될 가능성이 있는 범위, 관리기준 이상의 농도는 부정적인 생태영향이 발현될 개연성이 매 우 높은 범위를 나타내고 있다. 총 6개의 미량금속 원소(As, Cd, Cu, Zn, Pb, Hg)의 주의기준과 관리기준이 설정되어 있다(Table 2). 이 중 As, Cd, Pb, Hg은 측정된 퇴적물 내 미량금속 원소의 농도를 직접비교하나 Cu와 Zn은 입도보정을 위하여 Cs 혹은 Li으로 입도 에 의한 영향을 다음과 같은 계산식에 의하여 보정한 뒤 평가하도 록 되어있다.

Cs으로 보정하는 방법

입도 보정한
$$Cu$$
농도 = $\left(\left(\frac{\land l 료 의 Cu \leftarrow S \le -4.1}{\land l α 의 Cs \leftarrow S \le -2.7}\right) \times 3.7\right) + 4.1$
입도 보정한 Zn 농도 = $\left(\left(\frac{\land l α 의 Zn \leftarrow S \le -30}{\land l α 의 Cs \leftarrow S \le -2.7}\right) \times 3.7\right) + 30$

Li으로 보정하는 방법

입도 보정한
$$Cu$$
농도 = $\left(\left(\frac{\overline{A \oplus 9} Cu \times \Sigma - 4.1}{\overline{A \oplus 9} Li \times \Sigma - 21}\right) \times 43\right) + 4.1$
입도 보정한 Zn 농도 = $\left(\left(\frac{\overline{A \oplus 9} Zn \times \Sigma - 30}{\overline{A \oplus 9} Li \times \Sigma - 21}\right) \times 43\right) + 30$

본 연구에서는 Li을 측정하여 Cu와 Zn의 농도를 보정한 뒤 국내 퇴적물 기준과 비교를 실시하였다. 그러나 국내의 경우, Cr과 Ni에 대한 해양퇴적물 관리기준이 마련되어 있지 않기 때문에 MacDonald *et al.*[1996]이 제시한 TEL과 PEL의 농도를 이용하였다(Table 2). 평균농도의 경우, 시화호 외측 7개 정점에서의 퇴적물 주상시료 내 입도 보정을 실시하지 않는 As, Cd, Pb 및 Hg가 우리나라의 주의 기준을 초과하지 않았다. Pb만이 정점 D의 4 cm 깊이에서 45.8 mg/kg으로 주의기준을 초과하는 것으로 나타났다. Cr은 정점 B, C, D, E에서의 평균농도가 TEL 기준을 초과하는 것으로 나타났다. Ni의 평균농도는 정점 A를 제외한 모든 정점에서 TEL 기준을 초과하고 있었다. 국내해양 퇴적물은 외국의 퇴적물 기준과 비교를 실시하면 대륙간의 기반암 및 광물조성 등의 자연적인 차이로 인하여 Ni과 As이 대부분 이들 기준을 초과하는 것으로 보고되고 있다(Kim *et al.*[2009]).

정점 A에서 Cu와 Zn의 농도를 퇴적물 기준과의 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 입도 보정을 실시하지 않은 퇴적물 내 Cu와 Zn 농도를 외국의 TEL과 PEL 기준들과의 비교한 결과, Cu는 0~2 cm 깊이에서만 TEL을 초과하였고 Zn은 모든 깊이에서 TEL 이하의 안전한 농도인 것으로 나타났다. 그러나 Li을 이용하여 Cu 와 Zn의 입도보정을 실시한 뒤 우리나라 퇴적물 관리기준인 TEL 및 PEL과 비교를 실시한 결과, 5~7 cm 깊이에서 관리기준을 초과 하고 있는 것으로 나타났다. 우리나라 해저퇴적물 해양환경기준에 의하면 Li 농도가 21 mg/kg 이하인 퇴적물 내 Cu와 Zn 농도는 별 도의 입도보정 없이 측정된 농도를 TEL 및 PEL과 직접 비교하게 되어있다. 그러나 Li 농도가 21 mg/kg을 약간 초과하는 경우 Cu와 Zn의 입도보정 후 농도가 수백에서 수천 mg/kg으로 분석된 결과에 비해 매우 큰 폭으로 증가한다. 시화호 외측 7개 정점에서의 입도 보정을 실시하지 않은 Cu와 Zn의 평균농도를 외국의 TEL 및 PEL 기준과 비교를 실시하면, Cu는 3개 정점(C, D, E)에서 TEL 기준을 초과하였고 Zn은 모든 정점에서 TEL 기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. Cu와 Zn의 경우, 세립한 퇴적물 보다는 조립하여 Li이 낮은 함량으로 포함된 퇴적물 시료에서 분석된 농도 자체는 국내 주의기준 이하의 안전한 농도를 나타내나 입도 보정 후에는 이를



Fig. 5. Comparisons of Cu and Zn concentrations in A sediment core with sediment quality guidelines such as TEL (dashed line) and PEL (solid line) by MacDonald *et al.* [1996] (left) and for MLTM of Korea (right).

초과하는 등의 문제점이 제기되고 있다. 본 연구를 통한 시화호 외 측 퇴적물 내 미량금속의 농도는 일부 조사정점에서 Cr과 Cu의 농 도가 외국의 TEL 기준(MacDonald *et al.*[1996])을 상회하는 결과 를 보였으나 Li을 이용한 입도보정으로 일부 문제가 되는 시료를 제외하고는 우리나라 해저퇴적물의 TEL 기준이하의 농도를 나타 내고 있었다. 현재 시화호 외측에서는 조력발전소 운영을 통해 퇴 적환경 변화가 예상되며 LNG 기지 인근에 4,520만 m² 규모의 인 천신항이 건설 중에 있다. 시화호 외측 오이도 인근 해역에는 안산 및 시화 하수처리장 방류구가 존재하고 있으며 시화호 내측의 멀 티테크노벨리(multi-techno valley: MTV)가 완공되면 이 지역의 처 리수가 외측으로 방류될 예정이다. 따라서 시화호 외측 저질 환경 변화에 대한 지속적인 모니터링을 통한 환경 및 생태계 영향에 대 한 조사가 필요할 것으로 사료된다.

4.결 론

본 연구에서는 시화호 외측 퇴적물 내 미량금속의 수직적 분포 및 오염도를 평가하였다. LNG 기지 인근에서 상대적으로 높은 미 량금속 농도를 보였으며, 퇴적물 주상시료 내 미량금속의 평균농도는 Cr 58.8 mg/kg, Co 10.3 mg/kg, Ni 22.8 mg/kg, Cu 18.1 mg/kg, Zn 74.0 mg/kg, As 6.75 mg/kg, Cd 0.14 mg/kg, Pb 27.4 mg/kg, Hg 0.026 mg/kg으로 시화호 내측에 비해 19.4%(Cu)~90.2%(As)의 수 준인 것으로 나타났다. 농축계수 및 농집지수 결과를 통해 시화호 외측 퇴적물은 미량금속에 오염되지 않은 상태이나 일부 LNG 기 지 인근에서 상대적으로 높은 값을 보여 인위적인 오염이 있었음 을 시사하고 있다. 국내 퇴적물 관리기준과 비교하며 분석된 모든 미량금속 원소가 주의기준 이하의 안전한 평균농도를 나타내고 있 었다. 그러나 국내 기준이 설정되어 있지 않은 Cr은 외국의 TEL 기준을 초과하고 있어 주의가 필요할 것으로 사료되다. 결과적으로 시화호 외측에서의 미량금속은 오염되지 않았으며 모든 미량금속 원소가 AI과 양호한 상관성을 나타내고 있어 인위적인 오염보다는 퇴적물 입도에 큰 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 현재 시화호 외측에서는 LNG 기지 인근에 대규모의 인천신항이 건설 중에 있 어 잠재적인 오염의 가능성이 존재한다. 또한 조력발전소 운영에 의하여 시화호 외측 해역에서의 퇴적환경 및 지화학적 특성 변화 가 예상되고 있다. 따라서 시화호 외측 미량금속 오염에 대한 지속 적인 모니터링 및 생태계 영향에 대한 조사가 필요할 것으로 판단 된다.

후 기

본 연구는 국토해양부 연구사업 "시화호 해양환경 개선사업 (PM55531, PM56221)"의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 시료 채취에 도움을 주신 한양대학교 한동균, 최혜권 군에게 감사드립니다.

참고문헌

- [1]Calvert, S.E., 1976, "Mineralogy and geochemistry of nearshore sediments. In: Chemical Oceanography, Vol. 6, 2nd ed. By Riley JP and Chester R.", Academic Press, London, 187-280.
- [2] Choi, M.S., Chun, J.H., Woo, H.J. and Yi, H.I., 1999, "Change of heavy metals and sediment facies in surface sediments of the Shihwa Lake", J. Kor. Environ. Sci. Society, Vol.8, No.5, 593-600.
- [3]Choi, M., Furlong, E.T., Moon, H.B., Yu, J. and Choi, H.G., 2011, "Contamination of nonylphenolic compounds in creek water, wastewater treatment plant effluents, and sediments from Lake Shihwa and vicinity, Korea: Comparison with fecal pollutio", Chemosphere Vol. 85, 1406-1413.
- [4]Cook, J.A., Andrew, S.M. and Johnson, M.G., 1990, "Lead, zinc, cadmium and fluoride in small mammals from contaminated grass-land established on fluorspar tailing", Water, Air and Soil Pollution Vol. 51, 43-54.
- [5]Hanson, P.D., Evans, D., Colby, D. and Zdanowics, V., 1993, "Assessment of element contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments", Mar. Environ. Res. 36, 237-266.

- [6]Hirose, K., 2006, "Chemical speciation of trace metals in seawater: a review", Anal. Sci. Vol.22, 1055-1061.
- [7]Horowitz, A.J., 1991, "A primer on sediment-trace element chemistry", Lewis pub. Chelsea, 136p.
- [8]Kim, K.T., Lee, S.H., Kim, E.S., Cho, S.R. and Park, C.K., 2002, "Behavior of heavy metals in the surface waters of the Lake Shihwa and its tributaries", J. Kor. Soc. Mar. Environ. Engineering, Vol.5, No.1, 51-67.
- [9]Kim, K.T., Kim, E.S., Cho, S.R., Park, J.K. and Park, C.K., 2003, "Change of heavy metals in the surface sediments of the Lake Shihwa and its tributaries", Ocean and Polar Res., Vol.25, No.4, 447-457.
- [10] Kim, K.T., Kim, E.S., Cho, S.R., Chung, K.H. and Park, J.K., 2005, "Distribution and pollution of heavy metals in the environmental samples of the Lake Shihwa", J. Kor. Soc. Mar. Environ. Engineering, Vol.8, No.3, 148-157.
- [11] Kim, K.T., Kim, E.S., Cho, S.R. and Park, J.K., 2009, "Distribution and temporal change of heavy metals in the surface sediments of Lake Shihwa and the adjacent Sea, Korea", J. Coastal Res. Vol.S56, 817-821.
- [12] KORDI (Korea Ocean Research and Development Institute), 1999, "Report on study on environmental changes and establishment of conservation countermeasure for Lake Shihwa", 362p.
- [13] Marin, B., Valladon, M., Polve, M. and Monaco, A., 1997, "Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry", Anal. Chim. Acta, Vol.342, 91-112.
- [14] McDonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D., Long, E.R. and Ingersoll, C.G, 1996, "Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal water", Ecotoxicol. Vol.5, 253-278.
- [15] MLTM (Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs), 2009, "Project to improve the marine environmental of Lake Shihwa", 762p.
- [16] MLTM (Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs), 2010, "Project to improve the marine environmental of Lake Shihwa", 850p.
- [17] MLTM (Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs), 2011, "Project to improve the marine environmental of Lake Shihwa", 933p.
- [18] Morel, F.M.M. and Price, N.M., 2003, "The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans", Science, Vol.300, 944-947.
- [19] Muller, G, 1979, "Schwermetalle in den sediments des Rheins-Veranderungen seitt 1971", Umschan. Vol.79, 778-783.
- [20] Petronio, B.M., Pietrantonio, M., Pietrolettti M. and Cadellicchio, N., 2000, "Environmental science and pollution research. In: Seventh FECS Conference, Metal speciation and bioavailiability in marine sediments of Nothern Adiatic sea", 320p.
- [21] Ra, K, Bang, J.H., Lee, J.M., Kim, E.S. and Kim, K.T., 2011, "The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea", Mar.

Pollut. Bull. Vol.62, 1814-1821.

- [22] Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G. and Rawlinson, C.H., 1989, "Natural trace metals concentrations in estuarine and coastal marine sediment of the southeastern United States", Environ. Sci. Technol., Vol.23, 314-320.
- [23] Schropp, S.J., Lewis, F.G., Windom, H.L., Ryan, J.D., Calder, F.D. and Burney, L.C., 1990, "Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element", Estuaries, Vol.13, 227-235.
- [24] Singh, M., Ansari, A.A., Muller, G. and Singh, I.B., 1997,

"Heavy metals in freshly deposited sediments of Gomti river (a tributary of the Ganga river): effects of human activities", Environ. Geol., Vol. 29, 246-252.

[25] Zhang, J. and Liu, C.L., 2002, "Riverine composition and esturine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes", Estuarine and Coastal Shelf Sci., Vol.54, 1051-1070.

2013년 1월 15일 원고접수 2013년 3월 25일 심사수정일자 2013년 4월 1일 게재확정일자