

동해 표층수중 용존 Cu, Ni의 분포 특성

윤상철¹ · 윤이용^{2,†} · 서영상¹

¹국립수산과학원 수산해양종합정보과

²관동대학교 공과대학 보건환경학과

Dissolved Copper and Nickel in the surface water of East Sea, Korea

Sang Chol Yoon¹, Yi Yong Yoon^{2,†} and Young Sang Suh¹

¹Fishery and Ocean Information Division, NFRDI, Busan 619-705, Korea

²Department of Health & Environment, Kwandong University, Gangnung 210-701, Korea

요 약

2009년 7월 3일부터 7월 27일까지 러시아 조사선 R/V Lavrentyev를 이용하여 러시아 연안으로부터 4개의 Line(D, R, E, A)을 따라 표층 30 m 수심의 시료를 25개 정점에서 채수하여 Cu와 Ni의 농도를 분석하였다. 해역별로 Cu와 Ni의 농도를 비교하면, 연안역에서는 러시아 연안(평균 Cu, 1.51; Ni, 1.82 nM)보다 우리나라 동해 연안의 농도(평균 Cu, 2.87; Ni, 3.71 nM)가 각각 1.9, 2.0배 높으며, 난수역(평균 Cu, 3.04; Ni, 2.31 nM)은 냉수역(평균 Cu, 2.09; Ni, 2.27 nM)에 비해 Ni의 농도는 비슷하지만 Cu의 농도는 1.5배 높게 나타났다. Cu와 Ni의 농도분포는 표층 수온 10 °C를 기점으로 구분되는 특성을 보이고 있다. 10 °C 이하의 해역은 주로 러시아 연안과 일본분지내의 정점이고, 10 °C 이상의 해역은 울릉분지내 해역과 사할린 섬 부근의 연안 정점이다. Cu와 Ni은 10 °C 이하에서(주로 일본분지) 수온이 감소함에 따라 농도가 증가하는 추세로 한류수계수의 농도가 주변 연안이나 외해보다 높게 나타났으며, 10 °C 이상에서는(주로 울릉분지) 수온이 증가함에 따라 농도가 증가하는 추세로서 대마 난류수의 영향을 받고 있는 울릉분지에서 높은 농도를 보이고 있다. 동해 표층수의 미량금속 농도 분포는 동해에 존재하는 다양한 수괴의 혼합과 육지로부터 강과 대기를 통한 전달, 그리고 유,무기성 입자물질과의 상호작용에 의해 결정되며, 다른 해역(서지중해, 베넬해, 대서양)보다 Cu의 함량은 높고 Ni의 함량은 다소 낮게 나타나고 있다. 특히 동해 남부 울릉분지 해역의 Cu 농도는 우리나라 동해 연안보다 높으며, 전 조사수역에서 가장 높은 농도를 보임으로서 우리나라와 일본으로부터 대기를 통한 전달량의 영향이 상대적으로 클 것으로 추론할 수 있다.

Abstract – The distributions of trace metals in the East Sea were investigated during the R/V Lavrentyev cruise (July 2009) in which four transects from Russia shore to South were conducted to collect 25 surface water samples. The total dissolved concentrations of Cu and Ni were measured using ICP-MS, DRC-e. In the coastal area, their concentrations of Russia shore (Cu, 1.51; Ni, 1.82 nM) were 1.9 times for Cu and 2.0 times for Ni lower than Korea shore (Cu, 2.87; Ni, 3.71 nM). In the subregion, their concentrations of Warm region (Cu, 3.03; Ni, 2.28 nM) were higher for Cu than Cold region (Cu, 2.04; Ni, 2.28 nM). The distributions of Cu and Ni concentrations were divided by lowest level at 10 °C of water temperature. In this study period, the surface water temperatures of Russia shore and Japan basin were lower than 10 °C and them of Ulleung basin and Sakhalin shore were higher. Below 10 °C, Cu and Ni concentrations increased when surface water temperatures decreased. Above 10 °C, their concentrations increased with temperature, which showed highest concentrations in the Ulleung basin, directly influenced by flux from East Korean Warm Current. By comparing with other sea areas (Western Mediterranean, Atlantic), Cu concentrations in the East Sea were a little higher and Ni concentrations were lower. Particularly as the level of Cu in the offshore in the Ulleung basin were higher than in the coastal area, We can suggest that the atmospheric flux of Cu is relatively important in this area.

Keywords: Copper(구리), Nickel(니켈), the East Sea(동해), Ulleung basin(울릉분지), Japan basin(일본분지)

[†]Corresponding author: yoonyy@kd.ac.kr

1. 서 론

해수내 미량금속은 극미량(pM~nM)으로 존재하며(Bruland *et al.* [1991]), 환경중에 유입되면 쉽게 분해되지 않는 특성을 가지고 있으므로 난분해성 오염물질로 분류되고 있다. 이들은 생물에 농축(bioaccumulation) 될 뿐 아니라 생태계의 먹이사슬을 통하여 상위 영양단계로 갈수록 축적 정도가 커지는 생물증폭(biomagnification) 과정을 거치게 된다.

강이나 하천을 통하여 해양으로 유입되는 Cu와 Ni은 주로 입자상태와 용존상태로 구분되며, 입자물질에 흡착(adsorption)되어 있는 입자상태의 일부는 이온세기가 강한 해수와 혼합되면서 양이온 교환에 의한 탈착(desorption)과정을 거쳐 해수내로 유입된다(Koshikawa *et al.*[2007]). 일단 유입된 미량금속은 식물플랑크톤의 대사작용 및 입자물질에 흡착되어 해저로 침강 퇴적되며, 식물플랑크톤의 분해와 입자물질에서 탈착되어 재생산되는 순환기작을 갖게 된다(Chin *et al.*[2000]). 즉 해수 중의 일부 미량금속은 식물플랑크톤의 성장에 중요한 역할을 하며, 이들의 지화학적 순환은 유기물의 순환과 밀접한 관계가 있다(Matsunaga and Abe[1985]; Bruland *et al.*[1991]). 특히 Cu, Ni은 전이금속(transition metal)으로 생명체가 살아가는데 필수원소이나 자연 생태계에서 농도가 높을 경우 독성으로 작용할 수 있다.

해양에서 Cu는 주로 용존 상태로 존재하며(Tankere *et al.*[2001]), 대서양 표층수에서는 90% 이상이 용존 상태로 분포한다(Helmers [1996]). 용존상태의 구리는 대부분 유기물과 복합체를 이루고 있으며 무기형태의 Cu는 주로 $CuCO_3$ 형태이거나 $CuOH$ 의 형태로 존재하며(Yang[1997]), Cu^{2+} 는 무기형태의 5~10%를 구성한다(Donat *et al.*[1994]). 극표층에서 금속입자의 체류시간은 표면장력에 의해 영향을 받지만 1.5-15 hr이며(Migon and Nicolas[1998]), Cu의 수직 분포는 표층에서 높고 수심에 따라 감소하거나 수심에 따라 증가하는 등 해역의 특성에 따라 다양한 분포를 보인다(Yang[1997]).

부유물질의 농도가 낮은 해수에서 Ni도 주로 용존 상태로 존재하며, 무기형태의 Ni은 주로 $NiCl_2$, $NiCO_3$ 의 형태로 존재한다(Yang[1997]). 샌프란시스코만에서는 용존상태중 유기물복합체가 67%였다(Donat *et al.*[1994]). Ni의 수직분포는 표층에서 제거되고 심층에서 재생산되는 영양염 형태의 분포를 주로 나타낸다(Fujishima *et al.*[2001]; Kim *et al.*[2007]; Norisuye *et al.*[2007]). Sargasso sea에서 Ni은 인산염과 높은 상관성을 보였고(Jickells and Burton[1988]), 서태평양에서는 인산염 뿐 만아니라 Cd 과도 높은 상관성을 보였다(Mackey *et al.*[2002]).

우리나라에서 미량금속에 관한 연구는 일부 만(bay)이나 강 하구 또는 연안역에서 주로 수행되었으며(Hong *et al.*[1988]; Lee[1992]; Yoon and Kim[1998]; Chin *et al.*[2000]; Jin *et al.*[2000]; Choi and Lee[2001]; Hahn *et al.*[2007]), 동해에서의 연구도 일부 수역에 국한되어 있다(Yang[1997]; Kim *et al.*[2002]). 동해 2개 정점의 수직 분포 연구(Yang[1997])에서 40°N 남쪽 정점 표층수는 염분이 낮은 담수의 영향으로 높은 Cu 농도와 수직적 scavenging 분포를 보인

반면, 40°N 북부해역은 수직적으로 균일한 분포를 보였으며, Ni의 수직 분포도 40°N 남부해역은 인산염과 유사한 수직분포를 보인 반면, 북부해역은 영양염의 분포와 상이한 분포를 나타내고 있어서 해역에 따라 미량금속의 분포가 다를 수 있음을 시사하였다. 또한 동해 연안에서 용존 미량금속의 계절별 수직분포 연구(Kim *et al.* [2002])에서 춘계에는 표층에서 낮고 수심에 따라 점차 증가하는 분포를 보인 반면, 하계와 추계에는 담수의 영향으로 표층에서 높고, 표층 이십에서 급격히 감소하는 수직 분포를 보여 계절에 따른 변동성을 시사하고 있다.

이와같이 동해 수역에서 인과 질산염 같은 영양염의 순환 및 농도는 상대적으로 잘 알려져 있는 반면, 용존 미량 금속에 대한 연구는 일부 연안과 울릉 분지내에서 수행 되었으며, 동해 전반에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 이번 연구를 통하여 울릉분지 뿐만 아니라 동해에서 가장 큰 면적을 차지하고 있는 일본분지를 포함한 동해 북부 해역에서 구리와 니켈의 수평분포를 조사하고 분포의 특성과 물리적인 인자와의 관계를 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2009년 7월 3일부터 7월 27일까지 러시아 조사선 R/V Lavrentyev를 이용하여 러시아 연안으로부터 4개의 Line(D, R, E, A)을 따라 25 개의 정점에서 표층 시료를 채수하여 분석하였다(Fig. 1).

용존 미량금속 분석을 위한 시료는 Go-Flo 채수기를 미리 산세척한 후 현장에서 나일론 로프에 장착하여 사용하였으며, 조사선에 의한 오염의 가능성을 배제하기 위해 수심 30 m 수층의 해수를 채수 하였다. 채수된 시료는 즉시 청정벤치(Clean bench) 내에서 미리 산세척된 0.45 μm 멤브레인 여과지를 이용하여 감압 여과하였다. 초기 여과한 해수로 시료병과 여과기구를 세척하였고, 이 과정을 3회 반복 실시하여 시료병이나 용기에 의한 오염을 최소화하였다. 여과한 시료는 500 mL 시료병(low-density polyethylene; LDPE)에 옮기고 고순도(Ultra pure) HNO_3 (Merck)를 넣어 pH 2 이하로 조정한 후 비닐로 이중 포장하여 분석전까지 냉장 보관하였다.

용존 미량금속 분석에 사용된 모든 실험기구는 HCl과 HNO_3 를 이용하여 미리 산세척한 후 사용하였다. 금속의 추출은 Batterham and Parry[1996] 법을 따랐으며, APDC/NaDDC와 Di-isobutyl ketone (DIBK)로 추출한 후 Hg로 역추출하여 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS, Perkin Elmer, DRC-e)로 분석하였다. 시료분석의 신뢰성 확보를 위해 캐나다 해수 표준물질 CASS-4 (NRCC, National Research Council Canada)를 시료와 동일하게 추출하여 측정하였다. 세 번의 독립적인 추출 분석으로부터 얻은 표준물질의 회수율

Table 1. Recoveries of the analytical method (CASS-4)

	Cu(nM)	Ni(nM)
Certified values	9.316±0.866	5.350±0.511
This study	8.477±0.320	5.640±0.282
Recovery(%)	91±4	105±5

(recovery)은 Cu 91%, Ni 105%이며, 표준편차는 Cu 4%, Ni 5%로서 분석의 신뢰성을 검증할 수 있었다(Table 1).

3. 결 과

3.1 조사수역의 수괴 및 해류 특성

동해로 유입되는 해류는 쿠로시오 해류 기원의 대마난류(TWC)가 대한해협을 통해 동해로 유입되고, 대마난류의 일부는 우리나라 동해 연안(동한난류; EKWC: East Korean Warm Current)과 일본 서해안을 따라 북상하며 동해에 열과 염을 공급한다. 동해 북부해역에서는 시베리아 연안을 따라 저온저염의 리만한류(LC: Liman Cold Water)가 블라디보스토크까지 남하하며, 리만한류 기원의 수괴보다는

고수온의 특성을 가진 북한한류(NKCW: North Korean Cold Water)로 남하한다. 40°N 인근에서는 북상하는 동한난류와 남하하는 북한한류수가 서로 다른 수괴 특성에 따라 전선을 형성하며(Choi *et al.*[1993]; Cho *et al.*[1997]; Jeon *et al.*[2012]), 이 전선의 영향으로 동한난류는 북동방향으로 사행하며 쓰가루 해협, 소야해협, 타타르해협을 통해 북서태평양과 오호츠크해로 유출된다(Kim and Lee [2004])(Fig. 1).

동해의 수괴에 대한 연구 결과는 조사해역과 시기에 따라 다소 차이가 있으나 1999년 하계에 나타난 수괴(Kim and Lee[2004])에서는 8개의 기원해수가 존재함을 밝혔다(TSW(Tsushima Surface Water), TSCW(Tatar Surface Cold Water), NKCW(North Korean Cold Water), TMW(Tsushima Middle Water), LCW(Liman Cold Water), ESIW(East

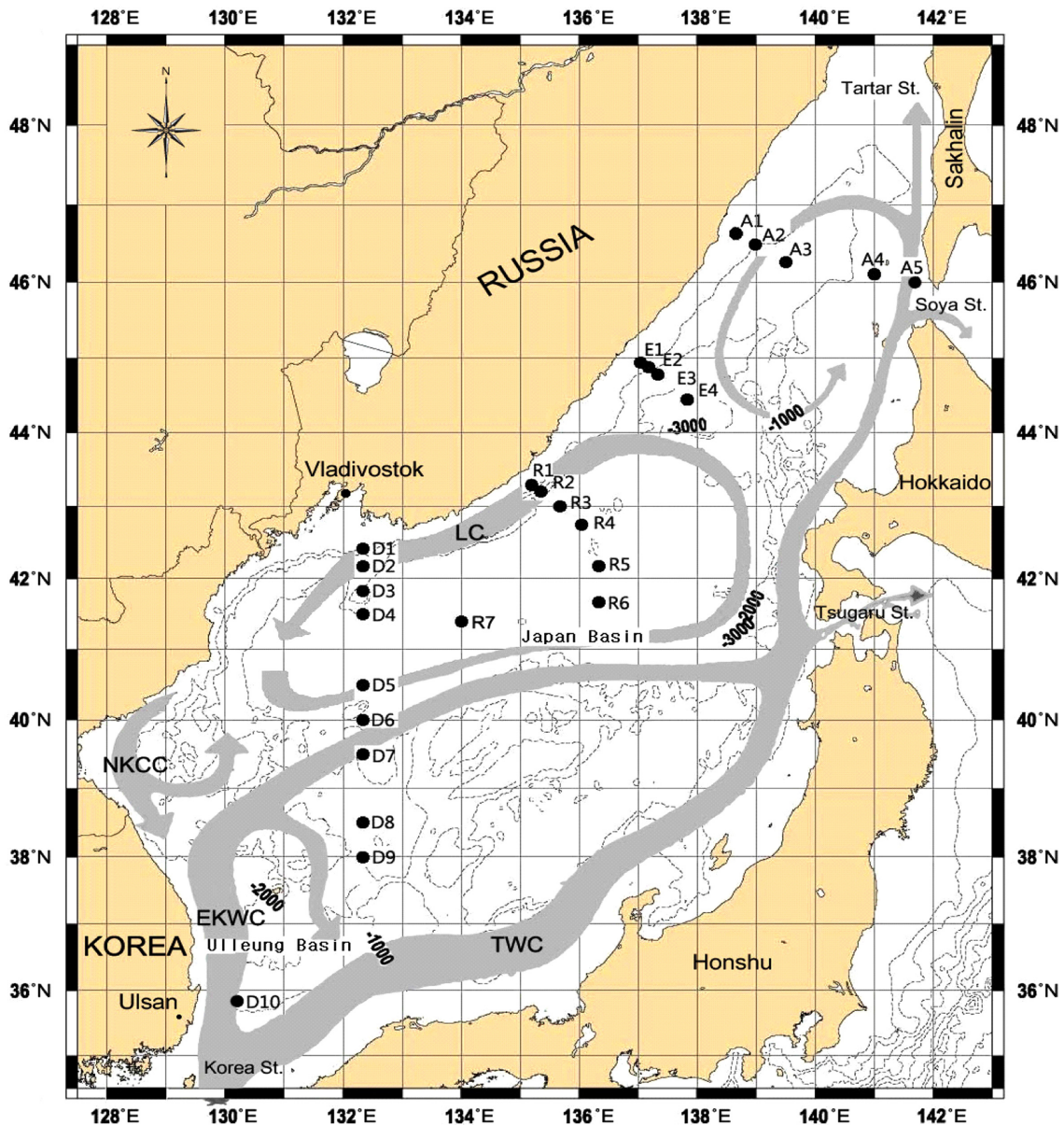


Fig. 1. Location of sampling stations and schematic map of the surface currents of the East Sea: LC: Liman Current, NKCC: North Korean Cold Current, EKWC: East Korean Warm Current, and TWC: Tsushima Warm Current (modified after Lee *et al.*[2009]).

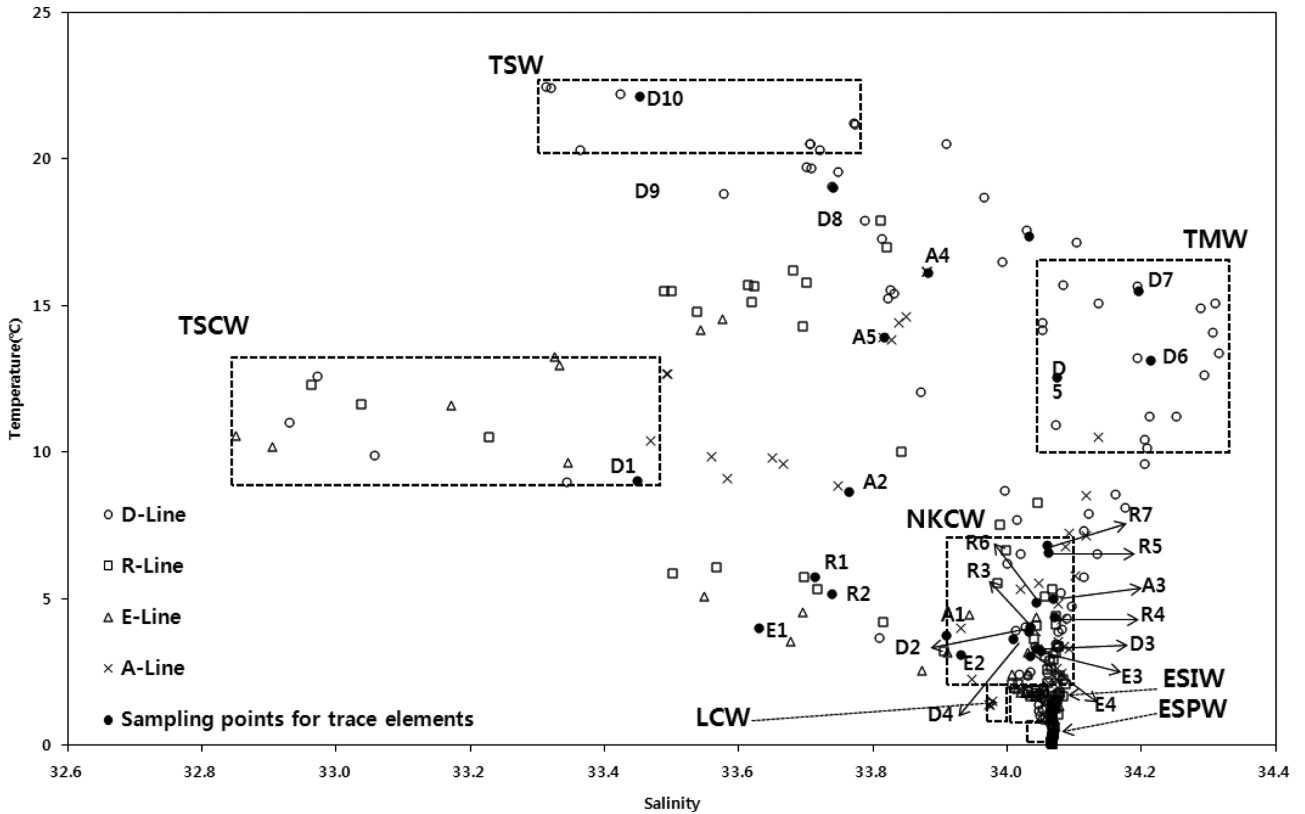


Fig. 2. T-S diagram for all the stations on four transects in the East sea of Korea.

Table 2. Definition of water masses in the East Sea of Korea

Water mass	Temperature (°C)	Salinity (psu)	Reference
TSW (Tsushima Surface Water)	>20.00	<33.80	Yang <i>et al.</i> [1991]
	17.60-20.30	33.39-33.86	Moon <i>et al.</i> [1996]
	19.47-21.51	32.39-33.71	Cho <i>et al.</i> [1997]
	>20.00	>34.0	Kim and Lee[2004]
	18.40-26.00	33.45-34.30	Yoon <i>et al.</i> [2007]
	20.32-22.48	33.31-33.77	This study
TMW (Tsushima Middle Water)	12.00-17.00	34.30-34.50	Yang <i>et al.</i> [1991]
	10.40-17.40	34.01-34.40	Moon <i>et al.</i> [1996]
	11.01-16.63	34.28-34.50	Cho <i>et al.</i> [1997]
	-	<34.50	Kim and Lee[2004]
	12.20-17.60	34.25-34.62	Yoon <i>et al.</i> [2007]
	10.17-15.73	34.05-34.31	This study
TSCW (Tatar Surface Cold Water)	<20.00	<33.50	Kim and Lee[2004]
	8.99-15.53	32.85-33.49	This study
NKCW (North Korean Cold Water)	1.00-7.00	34.06-34.20	Yang <i>et al.</i> [1991]
	1.00-7.42	33.98-34.18	Cho <i>et al.</i> [1997]
	2.00-7.00	33.90-34.10	Kim and Lee[2004]
	1.95-7.22	33.90-34.10	Yoon <i>et al.</i> [2007]
	2.00-6.81	33.90-34.09	This study
LCW (Liman Cold Water)	<2.00	<34.00	Kim and Lee[2004]
	1.40-1.53	33.97	This study
ESIW (East Sea Intermediate Water)	1.20-5.00	34.00-34.07	Moon <i>et al.</i> [1996]
	<2.00	>34.00	Kim and Lee[2004]
	1.00-1.98	34.01-34.08	This study
ESPW (East Sea Proper Water)	<1.00	34.02-34.16	Yang <i>et al.</i> [1991]
	0.20-1.00	34.06	Moon <i>et al.</i> [1996]
	0.37-0.93	34.05-34.07	Cho <i>et al.</i> [1997]
	<1.00	>34.00	Kim and Lee[2004]
	0.00-1.05	33.90-34.18	Yoon <i>et al.</i> [2007]
	0.08-0.99	34.05-34.07	This study

Sea Intermediate Water), ESPW(East Sea Proper Water)).

본 연구의 조사기간동안 전 수층에서 관측된 수온과 염분의 자료로부터 T-S diagram을 작성하여 Fig. 2에 도시하였으며, 동해 해역에서 보고된 각 수괴의 물리적 특성과 비교하여 Table 2에 나타내었다. Fig. 2에는 각 수괴의 영향권에 있는 수온, 염분 분포 범위를 네모상자로 표시하였으며, 중금속 분석을 위하여 표층시료를 채취한 정점을 별도로 표시하였다.

본 연구의 D Line에서는 정점 D10 표층수가 고온-저염의 대마난류표층수(TSW) 영향권에 있으며, 점차 북상함에 따라 고염의 대마난류중층수(TMW)와 혼합되어 정점 D7,6에서는 TMW의 특성을 보이며, 정점 D4,3,2는 TMW와 LCW, NKCW의 혼합특성을 보이고 있다. 그러나 정점 D1은 전혀 다른 TSCW의 영향권에 있는 염분과 수온 분포를 보이나 육지 근원의 담수유입 영향으로 판단된다 (Fig. 3). R Line에서는 정점 R1,2가 TSCW와 LCW의 혼합선상에 위치하며, R3,4,5,6이 NKCW와 유사한 수온과 염분 분포를 보이는 LCW 루프의 외류 중앙에 위치하고 있다. R Line 중에는 LCW 해류 루프의 중앙에 있는 R5와 R6 수온이 다른 R Line 정점 보다 높게 나타났다. E Line에서는 정점 E1이 TSCW와 LCW의 혼합선상에 위치하며 정점 E2,3,4는 TSCW와 ESIW, LCW의 혼합적인 특성을 보이고 있다. A Line에서는 정점 A1이 TSCW와 ESIW의 혼합선

상에 있고, A2 정점에서 TSCW의 영향을 가장 많이 받고 있다. 그러나 정점 A4,5에서는 TSW와 TMW의 혼합선상에 위치하며, 난류의 영향을 받고 있다. 모든 정점의 저층에서는 저온-고염-높은 용존산소의 동해중층수(ESIW)와 저온-고염-낮은 용존산소의 동해고유수(ESPW)에 의해 영향을 받고 있다.

따라서 본 연구에서 사용된 표층 시료는 주로 대마난류의 지류로서 북상하는 고온-저염의 대마난류표층수(TSW), 오후츠크해에서 타타르 해협을 통해 동해로 유입되는 저온-저염의 한류수(TSCW), 리만한류수(LCW), 북한한류수(NKCW)의 표층 수괴와 대마난류중층수(TMW), 동해중층수(ESIW)의 중층수괴가 혼합된 수괴로서 정점 별로 서로 다른 수괴가 상이하게 혼합된 특성을 보이고 있다.

미량금속 분석용 시료를 채수한 30 m 수층의 수온과 염분의 평면 분포를 보면(Fig. 3), 정점 A1에서 4°C 이하의 해수가 유입되어 시베리아 연안을 따라 남하하여 D2,3,4 까지 영향을 주고 있으며, 연안 정점 D1은 수온이 높고 염분이 낮아 육지근원의 담수 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 고온-저염의 대마난류표층수(TSW)의 직접적인 영향을 받고 있는 정점 D10부터 수온은 북상하면서 점차 감소하고 있다. 염분은 정점 D10부터 점차 증가하다가 TMW의 영향권에 있는 정점 D6,7에서 가장 높았으며 러시아 연안으로 갈수록 다시 감소하는 추세를 보이고 있다.

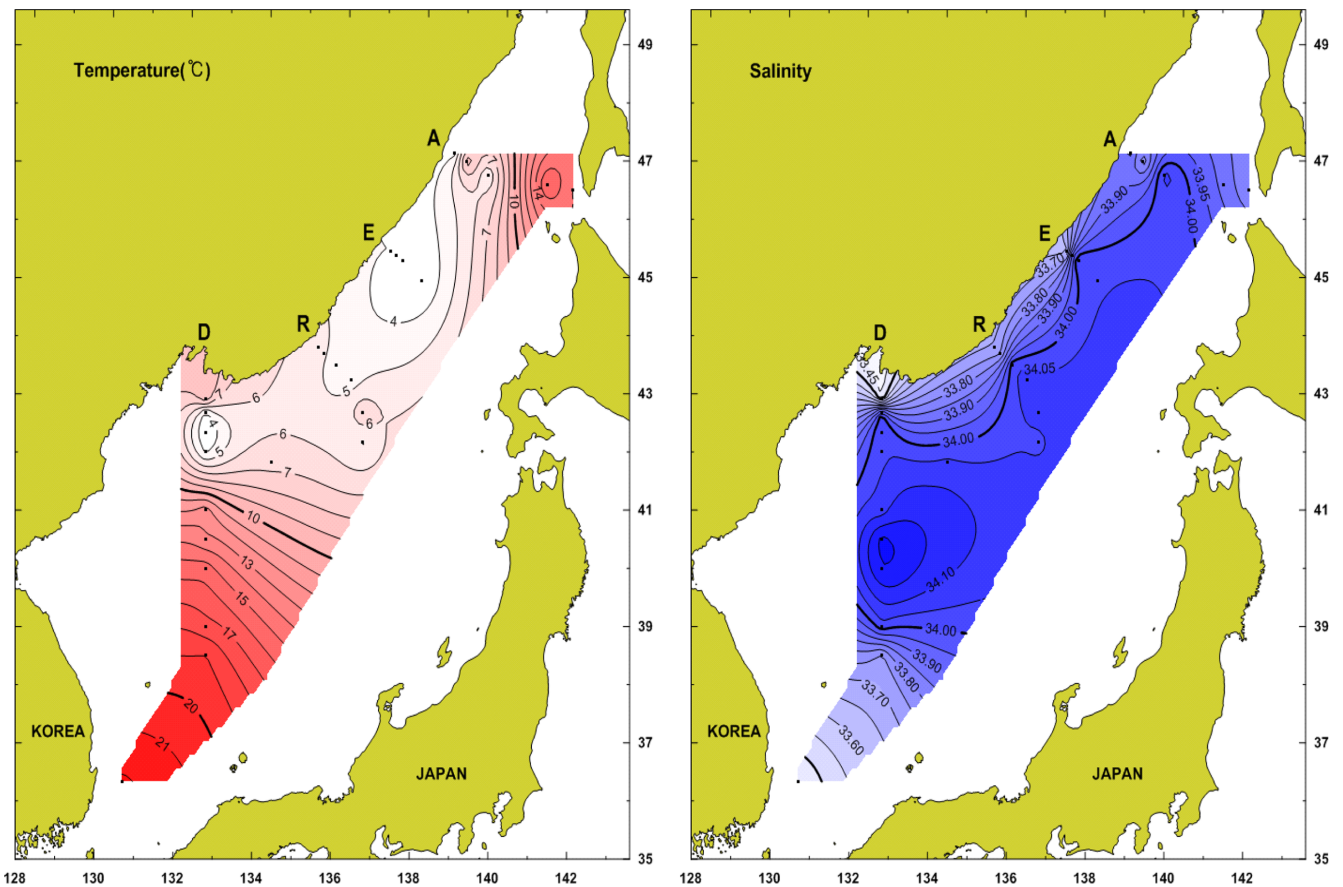


Fig. 3. Horizontal distribution of temperature and salinity at 30 m depth.

Table 3. Temperature, Salinity and Concentrations of dissolved Cu, Ni in the East Sea

Subareas	Station	Temp. (°C)	Sal. (psu)	Cu (nM)	Ni (nM)
Cold region	A1	3.76	33.91	1.49	2.12
	A2	8.65	33.76	1.36	1.92
	A3	5.02	34.07	1.23	2.20
	D1	9.05	33.45	0.77	1.56
	D2	3.63	34.01	2.72	2.45
	D3	3.32	34.04	1.60	2.66
	D4	3.90	34.03	2.35	0.97
	E1	3.99	33.63	2.38	2.32
	E2	3.08	33.93	1.94	2.05
	E3	3.23	34.05	4.85	2.69
	E4	3.06	34.03	2.85	2.81
	R1	5.74	33.71	1.41	1.28
	R2	5.19	33.74	2.42	2.67
	R3	4.07	34.03	2.37	4.41
	R4	4.40	34.07	2.26	2.23
	R5	6.81	34.06	1.16	2.48
	R6	4.90	34.04	1.49	1.97
R7	6.58	34.06	2.97	2.05	
aver.	4.91	33.92	2.09	2.27	
Warm region	A4	16.13	33.88	1.46	1.21
	A5	13.91	33.82	2.70	2.26
	D6	13.15	34.21	1.30	2.16
	D7	15.52	34.20	1.73	2.28
	D8	17.36	34.03	5.46	2.67
	D9	19.03	33.74	4.89	2.71
	D10	22.16	33.45	3.71	2.87
	aver.	16.75	33.90	3.04	2.31

3.2 표층에서 Cu와 Ni의 수평분포

조사기간 동안 동해 표층수에서 조사된 Cu와 Ni의 농도를 Table 3에 나타내었으며, 농도의 수평분포를 Fig. 4에 도시하였다.

일반적으로 동해를 40°N 부근에 발달하는 극전선(Polar front)을 경계로 난수역(warm region)과 냉수역(cold region)으로 구분하지만(Choi *et al.*[1993]; Lee *et al.*[2003]; Kim and Lee[2004]), 본 연구에서는 수온 10 °C를 경계로 하여 난수역과 냉수역을 구분하였으며, 난수역은 주로 울릉분지에, 냉수역은 일본분지에 위치하는 수역이다.

Cu의 경우, 냉수역보다 난수역의 농도가 1.5배 정도 높게 나타났으며, D Line에서 러시아 연안에서 울릉분지로 남하하면서 농도가 증가하며, 난수역 정점 D8, D9에서 조사지역 중 최고농도(5.46, 4.89 nM)가 관측되었다. 이들 정점은 TSW와 TMW의 혼합수괴(Fig. 2)로서 위치상 한국과 일본, 러시아의 중앙에 위치하고 있다. 따라서 하계에 대한해협을 통해 동해로 유입되는 대마난류수를 통한 유입과 인근한 세 나라로부터 대기를 통한 유입의 영향이 클 것으로 사료된다. 냉수역에서는 러시아 연안정점에서 외해로 갈수록 증가하다

다시 감소하는 추세이며, 타타르 해협을 횡단하는 A Line에서는 러시아 연안역에서 사할린으로 횡단하면서 감소하다가 사할린 인근 정점에서 증가하는 양상을 보이고 있다. 사할린 인근 정점(A4, A5)은 조사당일 수온이 10 °C 이상으로 대한해협으로 유입된 대마난류수가 북태평양으로 유출되는 경로(Kim *et al.*[1996])에 위치함으로써 난류의 영향을 받는 정점이다. 따라서 동해 남부해역에서 북상한 난류수에 의해 러시아 연안역 보다 Cu의 농도가 높게 관측된 것으로 판단된다.

Ni의 경우, 난수역과 냉수역의 평균 농도차가 크지 않으며 냉수역에서는 러시아 연안을 따라 한류의 영향을 받는 수역이 연안이나 외해쪽 인근 수역보다 농도가 다소 높게 나타났으며, 사할린 인근에서는 Cu의 분포와 유사하게 러시아 연안 정점보다 높은 분포를 보인다.

3.3 Cu, Ni의 농도와 수온, 염분과의 관계

동해의 상층해류로는 냉수역에는 연해주와 북한 연안을 따라 남하하는 저온저염의 리만해류와 북한한류가 대표적이며, 난수역에는 북태평양에서 기원하여 대한해협을 통해 동해로 유입되는 고온고염의 대마난류, 동해안을 따라 북상하는 동한난류가 대표적이다. 이러한 해류는 계절적으로 그리고 수십일 주기로 그 세기와 방향의 변동성이 크며, 특히 울릉분지와 독도해역 근처에서는 다양한 소용돌이와 해류의 사행으로 인해 변동성이 상대적으로 크다(Shin *et al.*[2005]).

본 연구기간에 조사된 Cu와 Ni의 농도 분포에 대한 표층해류의 영향을 파악하기 위하여 수온에 대한 농도분포를 Fig. 5에 도시하였다. 수온은 한류의 영향을 직접 받고 있는 러시아 외해역(E4)에서 3.06 °C로 가장 낮았고, 난류의 영향을 직접 받고 있는 우리나라 포함 외해역(D10)에서 22.16 °C로 가장 높았다. Cu와 Ni의 농도분포는 수온 10 °C를 저점으로 구분되는 특성을 보이고 있다. 10 °C 이하의 해역은 주로 러시아 연안과 일본분지의 냉수역이며, 10 °C 이상의 해역은 울릉분지와 사할린 섬 부근의 난수역 정점이다. Cu와 Ni은 10 °C 이하에서 수온이 감소함에 따라 농도가 증가하는 추세로 한류수계수의 농도가 주변 연안이나 외해의 해수보다 농도가 다소 높게 나타났으며, 10 °C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 농도가 증가하는 추세로서 대마난류와 인접국가(우리나라와 일본)의 직접적인 영향권에 있는 울릉분지에서 높은 농도를 보이고 있다.

염분에 대한 농도 분포는 다소 분산의 정도가 크나 냉수역에서는 전반적으로 저염분 정점보다 고염분 정점의 Cu와 Ni의 농도가 다소 높은 경향이 있다(Fig. 6). 정점 D1의 블라디보스토크 연안에서 염분이 가장 낮으며, 러시아 연안 정점이 외해 정점에 비해 염분이 낮고, 염분이 증가함에 따라 미량금속의 농도도 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 난수역에서는 대마난류의 영향권에 있는 정점 D10에서 상대적으로 낮은 염분을 보이며, 북상함에 따라 염분의 증가와 더불어 Cu는 증가하는 반면 Ni은 다소 감소하는 추세를 보이고 있으나(Fig. 4), 전반적인 상관성은 보이지 않는다. 동해 표층수에서 저염의 대마난류수와 타타르해협으로부터 유

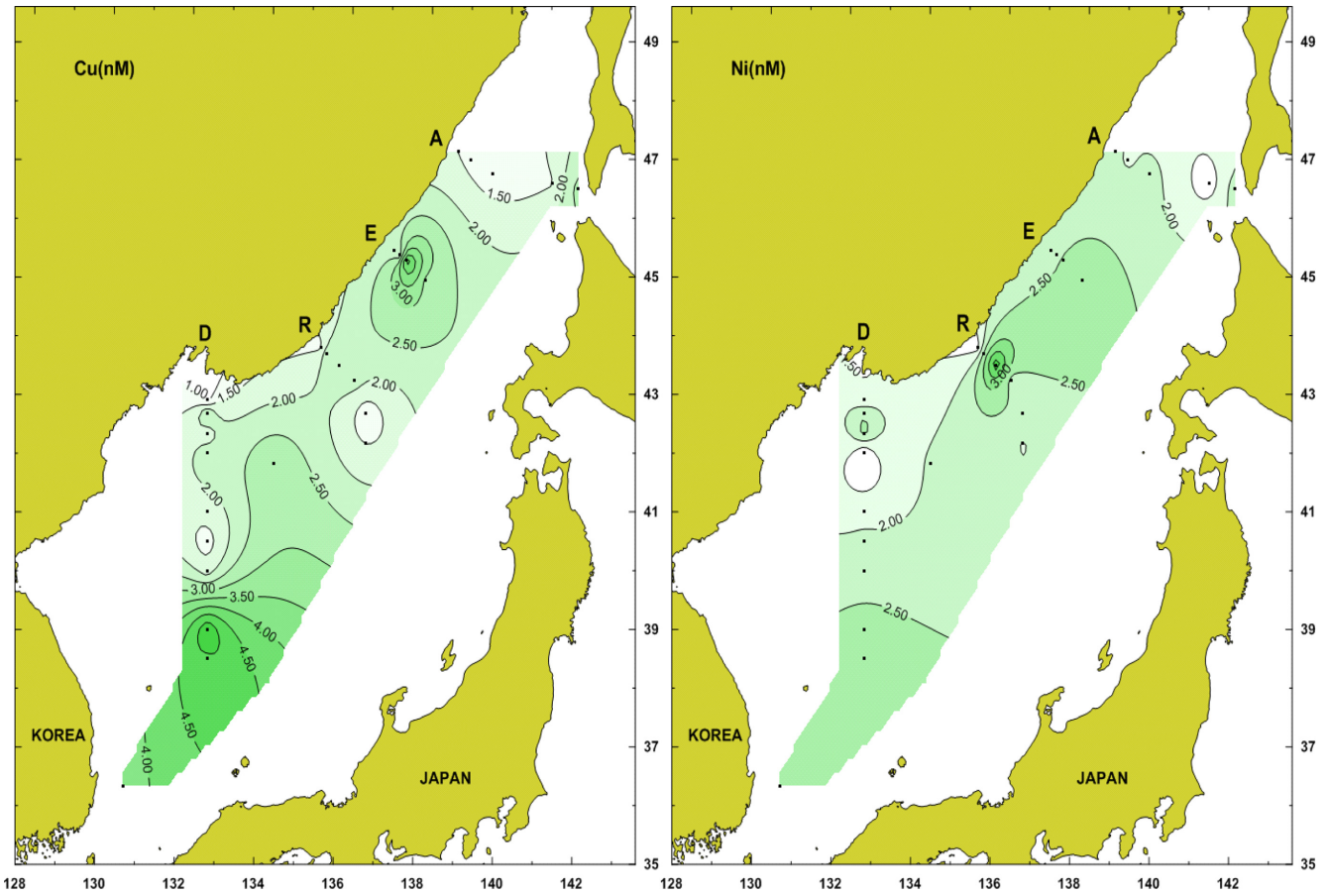


Fig. 4. Horizontal distribution of Cu and Ni at 30 m depth.

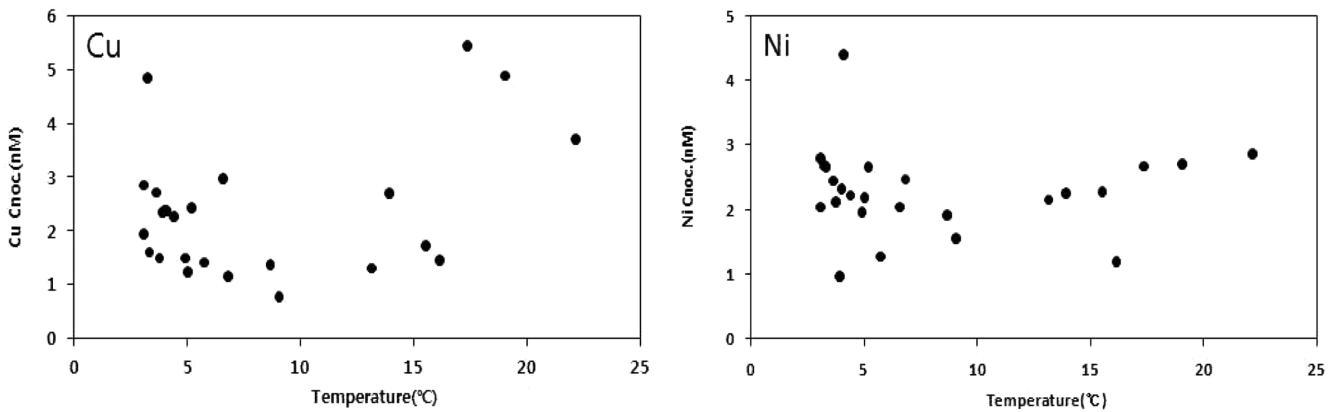


Fig. 5. Relation between trace metals and water temperature.

입되는 저염수 그리고 블라디보스토크 인근 해역에서 육지의 영향 등으로 염분과 미량금속의 상관성이 수온과 미량금속의 상관성 보다 적게 나타난다.

4. 고 찰

동해에서 미량금속에 대한 연구는 미비한 실정이며, 일부 연안정

점에서 수행된 적은 있으나(Yang[1997]; Yoon and Kim[1998]; Kim *et al.*[2002]; Kim *et al.*[2007]), 일본분지, 울릉분지를 포함한 광범위한 연구는 본 연구에서 처음 실시되었다. 따라서 현재까지 조사된 연구의 자료를 종합하여 해역별로 조사된 농도의 분포를 Table 4에 나타냈으며, Fig. 7에 도시하였다.

동해의 해역별로 Cu와 Ni의 농도를 비교하면, 연안역에서는 러시아 연안(평균 Cu, 1.51; Ni, 1.82 nM)보다 우리나라 동해 연안의

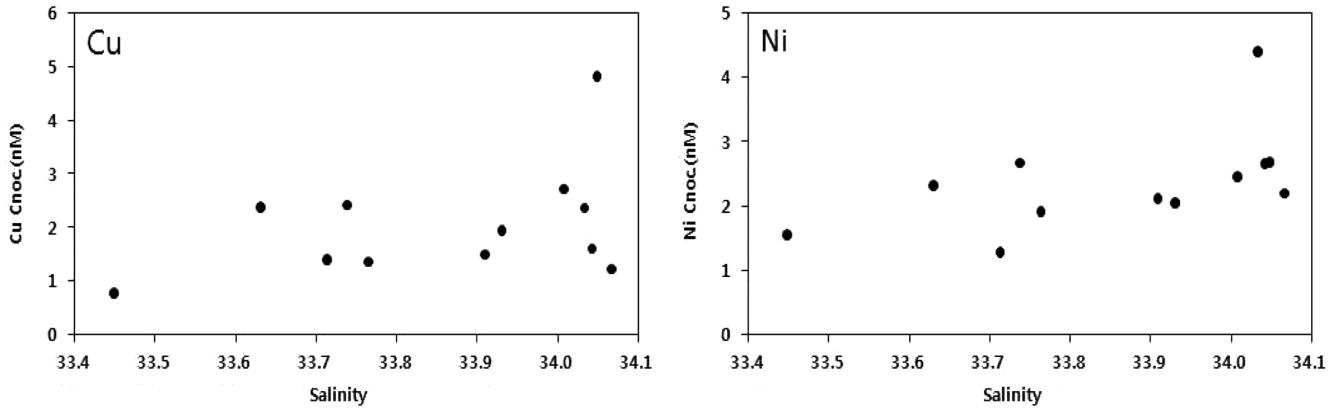


Fig. 6. Relation between trace metals and salinity in the coastal Russia.

Table 4. Distribution of Trace metals (nM) in the East Sea

	Korea coast	Russia coast	Warm region	Cold region	Reference
Cu	-	-	2.7-5.8	1.6-2.4	Yang[1997]
	3.2-3.6	-	-	-	Yoon and Kim[1998]
	-	-	1.26-6.14(2.68)	-	Kim <i>et al.</i> [2002]
	0.94-5.02(2.64)	-	-	-	Kim <i>et al.</i> [2007]
3.71	0.77-2.38(1.51)	1.30-5.46(3.04)	0.77-4.85(2.09)	This study*	
Ni	-	-	4.3-7.1	3.4-5.4	Yang[1997]
	2.65-4.62	-	-	-	Yoon and Kim[1998]
	-	-	0.20-3.41(4.77)	-	Kim <i>et al.</i> [2002]
	1.81-4.67(3.19)	-	-	-	Kim <i>et al.</i> [2007]
2.87	1.28-2.32(1.82)	1.21-2.87(2.31)	0.97-4.41(2.27)	This study*	

*East Sea coast: D10, Russia coast: A1, D1, E1, R1.

농도(평균 Cu, 2.87; Ni, 3.71 nM)가 각각 1.9, 2.0배 높으며, 난수역(평균 Cu, 3.04; Ni, 2.31 nM)은 냉수역(평균 Cu, 2.09; Ni, 2.27 nM)에 비해 Ni의 농도는 비슷하지만 Cu의 농도는 1.5배 높게 나타났다. 일반적으로 미량금속의 분포는 연안역에서 국지적인 오염원의 영향으로 외해보다 농도가 높게 나타나는 경향이 있으며(Kudo and Matsunaga [1998]), 연안에서는 대기의 유입에 비해 주로 강하구를 통한 수송과 연안으로 부터의 직접적인 유입 영향으로 농도를 증가시키는 요인이 된다. 따라서 러시아 연안에 비해 우리나라 동해 연안에서 육지로 부터의 영향을 더 많이 받고 있음을 알 수 있다. 동해 중앙해역(Yang[1997])과 독도 주변해역(Kim *et al.*[2007])에서 선행 연구된 자료와 본 연구에서 조사된 자료를 비교해 볼 때, Cu의 경우 매우 유사한 농도를 보인 반면, Ni의 경우, 다소 낮은 농도를 보였는데 이는 울릉분지와 독도해역 근처에서는 다양한 소용돌이와 해류의 사행으로 인해 변동성이 상대적으로 크기 때문에 조사시기별 정점별 농도의 편차가 다소 크게 나타난 것으로 추론할 수 있다. 동해의 농도를 유럽의 서지중해(Yoon *et al.*[1999]; Cu, 1.84; Ni, 3.87 nM)와 비교해 볼 때 Ni의 농도는 다소 낮은 반면 Cu 농도는 높게 나타났으며, 남극 Weddell Sea의 표층수(Sañudo-Wilhelmy *et al.*[2002]; Cu, 1.50-2.55; Ni, 5.10-6.84 nM)와 비교해도 Ni의 농도는 다소 낮은 반면 Cu 농도는 높게 나타났고, 대서양(Kremling and Pohl[1989];

Cu: 1.07 nM, Ni: 2.33 nM) 보다도 높게 조사되었다. 동해와 같이 반폐쇄적인 특성을 보이는 유럽의 서지중해에서 조사된 Cu와 Ni의 수직분포를 보면 서로 다른 양상을 보이고 있다. Ni는 생물체에 의해 저층으로 수송되어 분해됨으로서 표층보다 저층의 농도가 높은 영양염의 수직분포와 유사한 반면, Cu는 표층에서 대기를 통한 유입을 암시하는 비교적 높은 농도를 보이며 전 수층에서 비교적 균일한 농도 분포를 나타내었다(Yoon *et al.*[1999]). 따라서 동해는 육지로부터의 유입 영향과 해수순환에 의해 미량원소의 분포가 결정되며, 동해 표층수는 다른 해역보다 Cu의 함량은 높고 Ni의 함량은 다소 낮거나 비슷하게 나타나고 있다. 특히 동해 남부 울릉분지 해역의 Cu 농도는 우리나라 동해 연안보다 높으며, 전 조사수역에서 가장 높은 농도를 보임으로서 우리나라와 일본으로부터 대기를 통한 전달량의 영향이 상대적으로 클 것으로 추론할 수 있다.

5. 결 론

울릉분지와 일본분지를 포함한 동해의 전 수역에서 표층수 중 구리와 니켈의 수평분포를 조사하고 물리적인 인자와의 관계를 구명하고자 하였다. 연안역에서는 러시아 연안(평균 Cu, 1.51; Ni, 1.82 nM)보다 우리나라 동해 연안의 농도(평균 Cu, 2.87; Ni, 3.71 nM)가 각

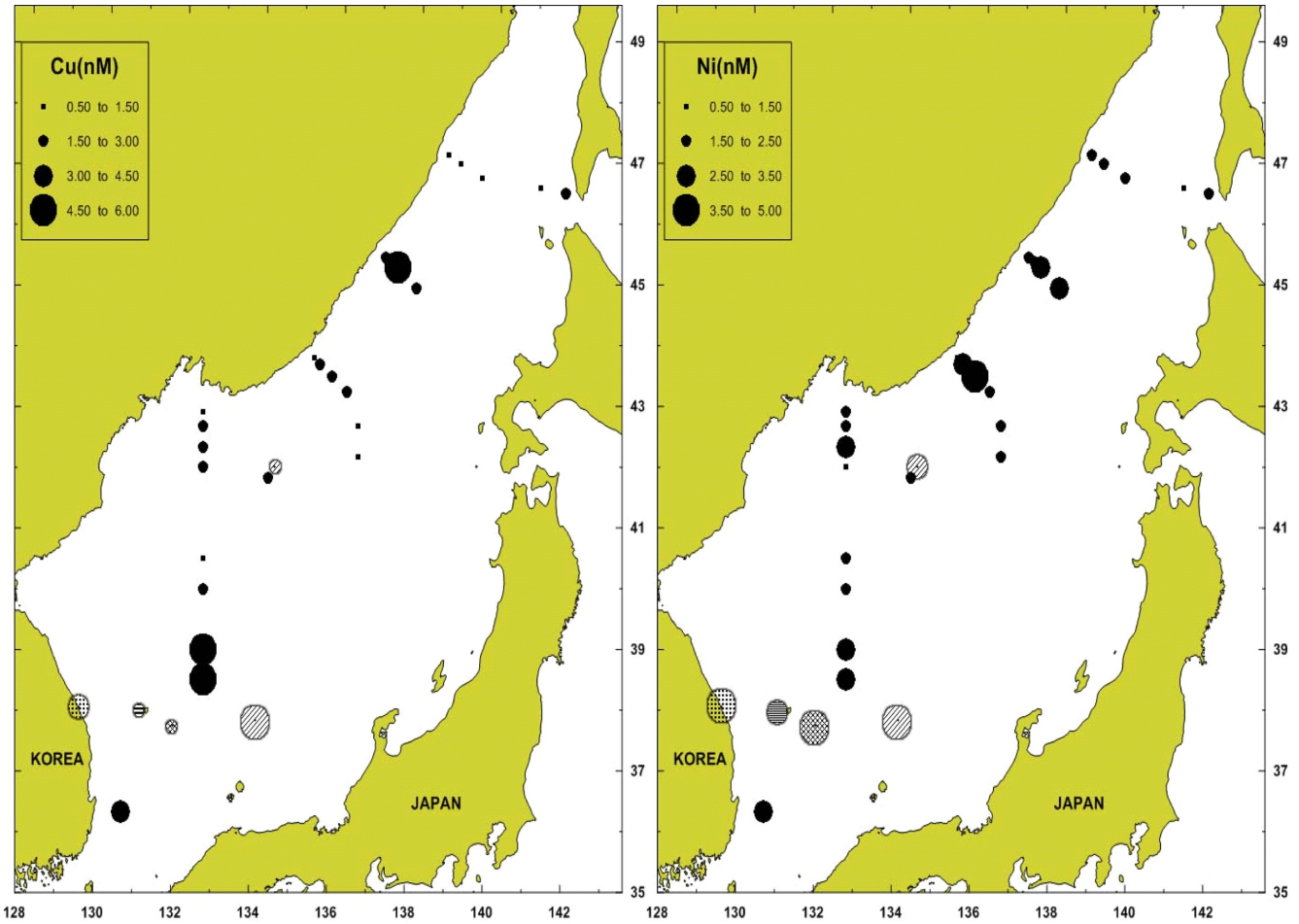


Fig. 7. Horizontal distribution of Cu and Ni concentrations in surface water of East Sea (●: this study, ⊘: Yang[1997], ⊙: Yoon and Kim[1998], ⊗: Kim et al.[2002], ⊚: Kim et al.[2007]).

각 1.9, 2.0배 높으며, 난수역(평균 Cu, 3.04; Ni, 2.31 nM)은 냉수역(평균 Cu, 2.09; Ni, 2.27 nM)에 비해 Ni의 농도는 비슷하지만 Cu의 농도는 1.5배 높게 나타났다. 유럽의 서지중해, 북동대서양, Weddell Sea와 비교해 볼 때 동해의 Ni 농도는 다소 낮거나 비슷한 수준인 반면 Cu 농도는 높게 나타났다. 특히 동해 남부 울릉분지 해역의 Cu 농도는 우리나라 동해 연안보다 높으며, 전 조사수역에서 가장 높은 농도를 보임으로서 우리나라와 일본으로부터 대기를 통한 전달량의 영향이 상대적으로 클 것으로 추론할 수 있다. 동해 표층수의 미량 금속 농도 분포는 동해에 존재하는 다양한 수괴의 혼합과 육지로부터 강과 대기를 통한 전달, 그리고 유,무기성 입자물질과의 상호작용에 의해 결정될 것이다.

후 기

본 연구는 East Asian Seas Time series-I (EAST-I)사업 지원으로 수행된 연구 결과임을 밝히며, EAST-I 공동조사에 도움을 주신 모든 분들께 감사드립니다.

References

- [1] Batterham, G.J. and David, L. P., 1996, "Improved dithiocarbamate/oxime solvent extraction method for the preconcentration of trace metals from seawater using metal exchange back-extraction", *Mar. Chem.*, 55, 381-388.
- [2] Bruland, K.W., Donat, J. R. and Hutchins, D.A., 1991, "Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters", *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1555-1577.
- [3] Chin, Y.H., Kim, K.T., Kim, S.H., Yang, D.B., Hong, G.H. and Lee, K.W., 2000, "Distribution characteristics of dissolved and particulate trace metals in Kwangyang Bay, Korea", *J. Kor. Soc. Water Qual.*, Vol.16, No.4, 421-430.
- [4] Cho, H.J., Moon, C.H., Yang, H.S., Kang, W.B. and Lee, K.W., 1997, "Regeneration processes of nutrients in the Polar Front of the East Sea", *J. Kor. Fish. Soc.*, Vol.30, No.3, 393-407.
- [5] Choi, M.S. and Lee, C.B., 2001, "The behaviors of trace metals (Fe, Mn, Co, Cu, Cd, Zn and Pb) in the Han River Estuary, Korea", *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, Vol.36, No.3, 59-71.

- [6] Choi, Y.K., Yang, S.K., Cho, K.D., Lee, J.C. and Hong, C.H., 1993, "Possible Formation Area of the Japan Sea Proper Water I. Subareas by the Polar Front", *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, Vol.2, No. 1, 27-42.
- [7] Donat, J.R., Lao, K.A. and Bruland, K.W., 1994, "Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach", *Analytica Chimica Acta*, 284, 547-571.
- [8] Fujishima, Y., Ueda, K., Maruo, M., Nakayama, E., Tokutome, C., Hasegawa, H., Matsui, M. and Sohrin, Y., 2001, "Distribution of trace bioelements in the subarctic north Pacific Ocean and the Bering Sea (the R/V Hakuho Maru Cruise KH-97-2)", *J. Oceanogr.*, Vol.57, 261-273.
- [9] Hahn, Y.H., Lee, J.S. and Lee, J.H., 2007, "Determinations of Environmental hormones and Heavy metals in seawater of Tongyeong marine ranching ground of Korea", *Kor. J. Environ. Biol.*, Vol. 25, No. 4, 313-318.
- [10] Helmers, E. 1996, "Trace metals in suspended particulate matter of Atlantic ocean surface water (40°N to 20°S)", *Mar. Chem.*, 53, 51-67.
- [11] Hong, G.H., Yang, D.B. and Lee, K.W., 1988, "Nutrients and trace metals in permanently well-mixed coastal waters of Korea", *J. Oceanolog. Soc. Kor.*, Vol.23, No. 4, 159-168.
- [12] Jeon, H.D., Rho, T.K. and Lee, T.S., 2012, "Spatial distribution of transparent exopolymer particles (TEP) and their relation to carbon species in the euphotic layer of the Northern East Sea", *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, Vol.17, No.2, 33-44.
- [13] Jickells, T.D. and Burton, J.D., 1988, "Cobalt, copper, manganese and nickel in the Sargasso Sea", *Mar. Chem.*, 23, 131-144.
- [14] Jin, Y.H., Kim, K.T., Chung, C.S., Kim, S.H., Yang, D.B. and Hong G.H., 2000, "Behavior of trace metals in Masan Bay, Korea during oxygen deficient period", *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Engineering*, Vol.3, No.4, 56-64.
- [15] Kim, I.N. and Lee, T.S., 2004, "Summer Hydrographic Features of the East Sea Analyzed by the optimum multiparameter method", *Ocean and Polar Res.*, Vol.26, No.4, 581-594.
- [16] Kim, K., Kim, K.R., Kim, Y.G., Cho, Y.K., Chung, J.Y., Choi, B.H., Byun, S.K., Hong, G.H. and Takematsu, M., 1996, "New findings from CREAMS observations: Water masses and eddies in the East Sea", *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, Vol.31, No.4, 155-163.
- [17] Kim, K.T., Jang, S.H., Kim, E.S., Cho, S.R. and Park, J.K., 2007, "Distribution of dissolved trace metals in the deep ocean waters of the East Sea", *J. Kor. Soc. Mar. Environ. & Safety*, Vol.13, No.1, 1-7.
- [18] Kim, K.T., Kim E.S., Lee S.H. and Cho S.R., 2002, "Trace metals in surface seawaters and mussels around the Dokdo, Korea", *Ocean and Polar Res.*, Vol.24, No.4, 399-406.
- [19] Koshikawa, M.K., Takamatsu, T., Takada, J., Zhu, M., Xu, B., Chen, Z., Murakami, S., Xu, K. and Watanabe, M., 2007, "Distributions of dissolved and particulate elements in the Yangtze estuary in 1997-2002: Background data before the closure of the Three Gorges Dam", *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 71, 26-36.
- [20] Kremling, K. and Pohl, C., 1989, "Studies on the spatial and seasonal variability of dissolved cadmium, copper and nickel in North East Atlantic surface waters", *Mar. Chem.*, 27, 43-60.
- [21] Kudo, I. and Matsunaga, K., 1998, "Behavior of Cu, Ni and Cd during nutrient depletion in a spring bloom in Funka Bay", *J. Oceanogr.*, Vol.54, 619-627.
- [22] Lee, C.B., 1992, "The behaviour of dissolved iron and its variability in the Keum Estuary, a macrotidal system on the western coast of Korea", *J. Oceanolog. Soc. Kor.*, Vol.27, No.2, 101-111.
- [23] Lee, C.I., Cho, K.D. and Choi, Y.K., 2003, "Spatial variation of the polar front in relation to the Tsushima Warm Current in the East Sea", *J. Environ. Sci.*, Vol.12, No.9, 943-948.
- [24] Lee, J.Y., Kang, D.J., Kim, I.N., Rho, T.K. and Lee, T.S., 2009, "Spatial and temporal variability in the pelagic ecosystem of the East Sea (Sea of Japan): A review", *J. Mar. Syst.*, 78, 288-300.
- [25] Machev, D.J., O'Sullivan, J.E., Watson, R.J. and Pont, G.D., 2002, "Trace metals in the Western Pacific: temporal and spatial variability in the concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni", *Deep Sea Res. I*, 49, 2241-2259.
- [26] Matsunaga, K. and Abe, K., 1985, "Relationship between cadmium and phosphate in the northwest pacific ocean", *J. Oceanogr. Soc. Japan*, Vol.41, 193-197.
- [27] Migon, C. and Nicolas E., 1998, "The trace metal recycling component in the North-western Mediterranean", *Mar. Poll. Bull.*, Vol.36, No.4, 273-277.
- [28] Moon, C.H., Yang, H.S. and Lee, K.W., 1996, "Regeneration processes of nutrients in the polar front area of the East Sea", *J. Kor. Fish. Soc.*, Vol.29, No.4, 503-526.
- [29] Norisuye, K., Ezoe, M., Nakatsuka, S., Umetani, S. and Sohrin Y., 2007, "Distribution of bioactive trace metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd) in the Sulu Sea and its adjacent Seas", *Deep Sea Res. II*, doi:10.1016/j.dsr2.2006.04.019.
- [30] Sañudo-Wilhelmy, S.A., Olsen, K.A., Scelfo, J.M., Foster, T.D. and Flegal, A.R., 2002, "Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea", *Mar. Chem.*, 77, 157-170.
- [31] Shin, H.R., Shin, C.W., Kim, D.C., Byun, S.K. and Hwang, S.C., 2005, "Movement and structural variation of warm eddy WE92 for three years in the western East/Japan Sea", *Deep Sea Res. II*, Vol.52, 1742-1762.
- [32] Tankere, S.P.C., Muller, F.L.L., Burton, J.D., Statham, P.J., Guieu, C. and Martin, J.-M. 2001, "Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea", *Cont. Shelf Res.*, 21, 1501-1532.
- [33] Yang, H.S., Kim, S.S., Kang, C.G. and Cho, K.D., 1991, "A study on sea water and ocean current in the sea adjacent to Korea peninsula", *Bull. Kor. Fish. Soc.*, Vol.24, No.3, 185-192.
- [34] Yang, J.S., 1997, "Vertical distributions of dissolved Cu and Ni in the central East Sea", *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, Vol.2, No.2, 117-124.
- [35] Yoon, Y.Y., Martin, J.M. and Cotte, M.H., 1999, "Dissolved trace metals in the Western Mediterranean Sea: total concentration and

fraction isolated by C18 Sep-Pak technique”, *Mar. Chem.*, 66, 129-148.

- [36] Yoon, Y.Y. and Kim, K.T., 1998, “Level and fate of trace metals in the Namdae Stream”, *J. Kor. Soc. Environ. Engineers*, Vol.20, No.8, 1039-1049.
- [37] Yoon, Y.Y., Chong, S.J. and Yoon, S.C., 2007, “Characteristics and long term variation trend of water mass in offshore of the

east coast of Korea”, *J. Kor. Soc. Environ. Engineers*, Vol.10, No.1, 59-65.

Received 10 October 2013

1st Revised 4 November 2013, 2nd Revised 9 July 2014

Accepted 11 July 2014