Original Article

고현만의 조선소 주변 표층해수 중의 용존 중금속 농도 분포

김경태^{1,†} · 나공태¹ · 김종근¹ · 김은수² · 김종관³ · 심원준⁴ ¹한국해양과학기술원 화학연구본부 ²한국해양과학기술원 해양관측·운영본부 ³한국해양과학기술원 생물연구본부 ⁴한국해양과학기술원 남해연구소

Distribution of Dissolved Heavy Metals in Surface Seawaters Around a Shipyard in Gohyun Bay, Korea

Kyung Tae Kim^{1,†}, Kongtae Ra¹, Joung Keun Kim¹, Eun Soo Kim²,

Chong Kwan Kim³ and Won Joon Shim⁴

¹Mrine Chemistry & Geochemistry Division, Korea Institute of Ocean & Technology, Ansan 426-744, Korea ²Ocean Observation & Operation Management Division, Korea Institute of Ocean & Technology, Ansan 426-744, Korea ³Biological Oceanography & Marine Biology Division, Korea Institute of Ocean & Technology, Ansan 426-744, Korea ⁴South Sea Research Institute, Korea Institute of Ocean & Technology, Geoje-shi 656-834, Korea

요 약

남해안 반폐쇄성 해역인 고현만 주변의 용존 중금속 오염과 시공간적 변화 경향을 파악하기 위하여 연구를 수행하였다. 해수 시료는 고현만에서 2003~2004년 사이에 18개 정점에서 계절별로 총 4회, 조선소 주변 7개 정점에서 2004년 3월에 1회 채취하였다. 고현만에서 2월과 5월의 해수 중 용존 Cd, Co, Cu, Ni, Pb와 Zn의 농도는 다른 시기보다 상대적으로 높은 농도를 나타내면서 공간적으로 큰 차이를 보였다. 이들 중금속은 만 내측 정점에서 외측정점으로 갈수록 감소하 였으며, 조선소 주변에서 Cu, Pb, Zn은 시기에 따라 큰 변화를 보였다. 조선소에 인접한 정점의 Cu와 Zn 농도는 고현 만 내측의 평균보다 2배 높은 농도를 나타내었다. Cu와 Zn은 염분과 높은 상관성을 보였으며, Cu와 Zn간에도 매우 높 은 상관성을 보였다. 이러한 결과는 조사해역에서 Cu, Zn의 고농도는 조선소가 주요 오염원으로 영향을 미치고 있음을 지시한다. 따라서 조선소에 의한 중금속 오염 방지를 위한 해양환경관리 정책이 마련되어야 한다.

Abstract – The spatial and temporal distribution of dissolved trace metals has been studied to identify trends in space and time and to evaluate the pollution status in a semi-closed bay (Gohyun bay), Korea. Surface seawater samples were collected over four seasons at 18 stations in the bay between 2003 and 2004 and once at 7 stations around a large shipyard in May 2004. The concentration of Cd, Co, Cu, Ni, Pb, and Zn in seawater in February and May were highly variable in space, showing the higher value relative to other season. Those metals concentrations were decreased from inner- to outer-stations. In around the shipyard, Cu, Pb and Zn showed the higher variability depending on time. Cu and Zn concentrations at the sites around the shipyard had 2 times higher values compared with the average of inner stations in Gohyun bay. The very high correlations between salinity and either Cu and Zn has been showed. Especially, there was a significant relationship between Cu and Zn. We recognize that the shipyard is major source of Cu and Zn in seawater. Therefore, marine environment management policy such as the prevention and control of heavy metal input from a shipyard is required.

Keywords: Dissolved Heavy Metal(용존 중금속), Seawater(해수), Shipyard(조선소), Pollution Source(오염원)

[†]Corresponding author: ktkim@kiost.ac

본 논문은 한국생태공학회 2009년 추계학술대회 발표 원고에 기초하여

작성되었습니다.

1.서 론

우리나라 남해안에 위치한 진해만은 가덕수도와 건내량 해협으로 연결되는 반폐쇄성 해역으로 오래전부터 수산 생물의 서식, 산란장 및 어패류 양식장으로 많이 이용되어 왔다. 그러나 1960대 후반부 터 공업단지의 조성, 산업시설의 증가와 주변도시의 인구 증가로 인 한 산업 폐수, 도시 하수 등의 오염물질 부하가 증가하였으며, 대표 적으로 마산만은 특별관리해역으로 지정되어 오염물질 규제를 위한 연안오염총량관리가 시행되고 있다(MLTM[2008]).

진해만을 구성하는 소만의 하나인 고현만은 반폐쇄성 내만으로 외해수와의 해수 교환이 느려 오염의 진행이 악화될 수 있는 조건을 가지고 있다. 만 내측에는 1977년에 인수·설립된 대형 조선소가 입 지하고 있고, 주변 지역은 소규모 공단, 소형 조선소, 쓰레기 매립장, 폐기물 소각장, 분뇨처리장 등이 위치하고 있다. 이들 주변은 거제 시에서도 인구 밀도가 높은 시가지 및 주택들이 있으며(KORDI[2005]), 지속적으로 개발되고 있다.

한편 중금속은 환경 내에서 지속성이 있으며, 수계로 유입되면 생 지화학적 과정을 거쳐 퇴적물에 축적되거나 수중으로 재용해되기도 한다. 또한 먹이 연쇄와 생물 농축으로 먹이 사슬의 최상위인 사람에게 독성을 일으킬 수 있는 유해물질이다(Förstner and Wittmann[1981]). 자연수 뿐 아니라 약간 오염된 지역에서도 수 중의 중금속 농도를 정확하게 얻기 위해서는 제반 과정에 청결기술을 필요로 하고 있으며 (Förstner and Wittmann[1981]; Windom *et al.*[1991]; Kim et al.[1994]), 그 결과만이 중금속의 분포 및 거동특성, 환경변화, 영향 및 평가 등에 활용될 수 있을 것이다. 한편 최근 들어 외국에서는 항만, 마리나 및 조선소 주변 해역에서 방오도료에 첨가되는 중금속, 특히 Cu와 Zn의 오염이 보고되고 있지만(Claisse and Alzieu[1993]; Cresswell *et al.*[2006]; Schiff *et al.*[2007]) 국내에서는 연구 결과 보고가 드문 실 정이다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 남해안의 고현만에 위치한 대형

조선소와 주변해역과 고현만의 해수의 중금속 조사를 통하여 해양 에서의 정확한 농도와 그 분포 특성 및 주요 오염원을 파악하여 환 경 변화 분석 및 개선을 위한 자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

해수 시료 채취 정점은 Fig. 1에 나타낸 바와 같으며, 고현만의 18개 정점(1~18)에서 2003년 11월, 2004년 2월, 5월, 8월에 각각 1회씩 계절별 조사를 하였고, 조선소의 안벽, 도크, 부두 등에 인접한 7개 정점(SW 1, 3~6, 8, 9)에서 2004년 3월에 한차례 채취하였다.

표층 해수는 미리 산으로 세척한 LDPE병을 타이곤 튜브를 사용 하여 폴리카보네이트(PC)판에 고정하고, 이것을 로프에 매달아 선 수에서 내렸으며, 채취시 선박에 의한 오염을 가능한 배제되도록 하 였다(Boyle *et al.*[1981]). 채취된 시료는 현장의 실험실로 옮겨 Clean bench(Class 100) 내에서 산 세척된 구경 0.4 µm(직경 47 mm)인 PC 막여과지로 여과하여 용액과 부유물질을 분리하여 여과액에 고순도 염산을 가하여 pH 2이하로 처리하였다.

용존 중금속(Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn)은 시료를 Clean bench(class 100)내에서 Danielsson *et al.*[1978]의 APDC-DDDC-Freon(CFC 113) 용매추출법에서 용매를 HCFC 141b로 대체하여 추출한 후 ICP/ MS(Thermo Elemental X-7)로 측정하였다. 그리고 본 연구의 중금속 분 석법 검정을 위하여 캐나다 NRC(National Research Council Canada) 의 중금속용 연안해수 표준물질인 CASS-4를 같이 분석하였으며, 회수율은 Cd 107%, Cu 106%, Pb 90%, Zn 109%, Co 110%, Ni 97%로 범위로 양호하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속의 시공간적 분포

Fig. 2에는 고현만에서 계절별로 실시한 용존 중금속 중에서 4회의



Fig. 1. Sampling site in Gohyun Bay including shipyard.



Fig. 2. Distribution of dissolved heavy metals in surface seawaters from Gohyun Bay (Feb. 2004).

조사 자료 중 대표적으로 2004년 2월과 8월의 농도분포를 나타내었 으며 각 중금속의 시기별 분포는 다음과 같다.

카드뮴의 각 시기별 농도는 2003년 11월에 0.018~0.021 µg/L(평균 0.020 µg/L), 2004년 2월에 0.023~0.034 µg/L(평균 0.028 µg/L), 5월에

0.022~0.033 μg/L(평균 0.029 μg/L), 그리고 8월에 0.019~0.024 μg/L (평균 0.021 μg/L)의 범위였다. 11월과 8월에 표층의 경우 정점간의 농도차이가 작았으나 그 외에는 다소 차이가 많았다. 평균 농도는 11월과 8월에는 서로 비슷하였고, 2월과 5월에는 다른 시기보다 높



Fig. 2. Continued (Aug. 2004).

았다. 시기별로 농도 분포의 차이는 조금 있었지만 크지 않았으며, 공간분포는 2월과 5월에 만 내측에서 다소 높았지만 외측에서도 이 와 비슷한 수준으로 나타났으며, 11월과 8월에는 정점간의 차이가 매우 적은 분포였다(Fig. 2).

구리의 각 시기별 농도 범위는 2003년 11월에 0.28~0.79 μg/L(평균

0.47 μg/L), 2004년 2월에 0.49~1.75 μg/L(평균 0.81 μg/L), 5월에 0.46~1.38 μg/L(평균 0.77 μg/L), 그리고 8월에는 표층 0.41~1.56 μg/L (평균 0.69 μg/L)였다. 평균 농도는 11월에 가장 낮았으며, 2월과 5 월에 높게 나타났다. 각 조사 시기의 표층수의 경우 정점 1 또는 2에서 가장 높은 농도를 보였으며, 정점 4에서도 다소 높은 농도를 나타내 었다. 한편 11월을 제외하고는 만의 중앙부까지 1 μg/L이상을 나타 내었으며, 만 내측에서 외측으로 가면서 감소하는 추세가 뚜렷하여 유입원이 만 내측에 있음을 시사하고 있다(Fig. 2).

납 농도는 2003년 11월에 0.003~0.016 µg/L(평균 0.008 µg/L), 2004년 2월에 0.005~0.025 µg/L(평균 0.016 µg/L), 5월에 0.008~0.023 µg/L (평균 0.014 µg/L), 그리고 8월에는 0.004~0.029 µg/L(평균 0.013 µg/L) 의 범위였다. 평균 농도는 11월에 가장 낮았고, 2월에 가장 높았으며, 5월과 8월에도 2월의 농도에 근접하였다. 공간적인 분포는 겨울에 만 내측에서 외측으로 가면서 낮아졌지만 그 외에는 앞에서 살펴본 중금속들에 비해서 불규칙적이고 복잡하였다(Fig. 2). 과거의 마산 만에서 가덕수도에 대한 조사에서도 다른 중금속보다 불규칙적인 분포를 나타낸 바 있으며(Kim *et al.*[1994]), 대기 통한 유입 기여율이 크게 작용하기 때문인 것으로 추측된다(Chester and Bradshaw[1991]; Harper[1991]).

아연 농도는 2003년 11월에 0.24~1.19 μg/L(평균 0.53μg/L), 2004 년 2월에 0.40~2.94 μg/L(평균 1.26 μg/L), 5월에 0.40~2.12 μg/L(평균 1.11 μg/L), 그리고 8월에는 0.14~1.80 μg/L(평균 0.66 μg/L)의 범위 였다. 시기별 평균으로는 2월에 가장 높았으며, 정점 1~4, 6에서는 2 μg/L이상의 높은 농도를 나타내었고, 5월에 정점 2에서도 2.12 μg/L 의 높은 농도를 나타내었다. 모든 시기에 만 내측의 정점 1 또는 2에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 공간분포는 5월에 다른 시기보다 다소 복잡하지만 모든 시기에 걸쳐 만 내측에서 외측으로 가면서 낮아지는 경향이었고, 11월과 8월에는 만 중앙부부터 0.5 μg/L이하를 나타내 었다(Fig. 2).

코발트는 2003년 11월에 0.004~0.015 μg/L(평균 0.007 μg/L), 2004년 2월에 0.011~0.041 μg/L(평균 0.021 μg/L), 5월에 0.024~0.076 μg/L (평균 0.035 μg/L), 그리고 8월에는 0.009~0.078 μg/L(평균 0.017 μg/L) 의 범위였다. 시기별 평균으로는 11월에 가장 낮고 5월은 11월보다 5배 정도 높았다. 정점 1에서는 모든 조사 시기에 가장 높게 나타났 으며, 공간적으로도 이곳 주변인 내측에서 외측으로 갈수록 낮아지는 분포를 나타내었다(Fig. 2).

니켈의 농도는 2003년 11월에 0.23~0.30 µg/L(평균 0.25 µg/L), 2004년 2월에 0.25~0.40 µg/L(평균 0.35 µg/L), 5월에 0.30~0.43 µg/L (평균 0.37 µg/L), 그리고 8월에는 0.27~0.36 µg/L(평균 0.31 µg/L) 의 범위였으며, 다른 중금속보다 시기 및 정점간의 변화가 크지 않 았으나 11월과 2월에는 만 내측, 5월에는 만 중앙부, 8월에는 만 외 측에서 다소 높은 본포를 보였다(Fig. 2).

대체적으로 2월과 5월에 높은 농도를 나타내는 경향이었는데 이는 중금속 유입량과 희석 및 유동의 변화, 생물학적인 작용 등을 포함 하는 전반적인 해양과정의 영향으로 추측되지만 이에 대한 자세한 인과관계에 대해서는 추가적인 조사가 있어야 할 것이다.

한편 고현만 내측의 조선소에 인접한 정점에 대한 2004년 3월의 용존 중금속의 각 원소별 농도 범위는 카드뮴 0.034~0.041 µg/L(평균 0.037 µg/L), 구리 1.59~3.13 µg/L(평균 2.52 µg/L), 납 0.010~0.027 µg/L (평균 0.017 µg/L), 아연 2.53~7.75 µg/L(평균 4.17 µg/L), 코발트 0.029~0.036 µg/L(평균 0.033 µg/L), 그리고 니켈은 0.35~0.38 µg/L (평균 0.37 µg/L)였다.

조선소 인접한 해수 중의 중금속 분포는 Fig. 3에 나타내었다. 원 소별로 보면 카드뮴, 코발트, 니켈은 정점간에 비교적 균일한 농도 분포를 보였으나 구리, 납, 아연은 최대 농도가 최소 농도의 2~3.1 배 높게 나타나는 큰 변동을 나타내었다. 비교적 큰 변동을 나타낸 중금속 중에서 아연과 납은 조선소 부두 주변인 정점 SW 5에서 가 장 높았으며, Cu는 부유식 도크 주변의 정점 SW 8에서 가장 높았 다. 그러나 구리는 정점 SW 5에서도 최고 농도에 근접하는 높은 농 도를 나타내었다.

이상에서 살펴본 공간적인 분포를 해역별로 3개 구역으로 구분한 후 평균 농도를 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 모든 중금속은 외측 해 역에서 가장 낮은 농도를 보였으며, 카드뮴과 코발트는 조선소 주변 이 내측 해역보다 약간 높았으나 납과 니켈은 오히려 약간 낮은 농 도를 보였다. 그러나 구리와 아연은 조선소 주변이 내측 해역보다 약 2배 높은 농도를 나타내어 오염원으로 작용하며, 다른 중금속에 비하여 많은 부하량을 가질 것으로 판단된다. 특히 조선소는 선체 표면 보호 및 방오기능을 강화하기 위하여 다양한 페인트를 사용하 며, 조선소의 작업공간 관리 미흡에 의한 유입과 선박의 정박 및 계 류시 선체 표면으로부터 용출 가능성이 높으며, 방오 기능을 위하여 구리와 아연이 다량 사용된다(Matthiessen *et al.*[1999]).

3.2 염분 및 중금속간의 상관관계

해양에서 물질의 분포와 거동을 이해하는데 염분은 물리, 화학적 으로 중요한 인자의 하나로 활용되고 있다. 특히 하구나 연안역은 담 수와 해수가 혼합되는 지역으로 생지화학적인 작용이 활발한 곳으로 육상 기인 물질의 외해 이동 억제기능을 하는 등 그 중요성이 크다 (Schubel and Kennedy[1984]). 중금속 역시 이러한 지역에서 급격한 변화를 보이며, 염분과 밀접한 관계를 갖는데(Sharp *et al.*[1984]; Byrd *et al.*[1990]), 이것은 염분이 중금속의 흡·탈착 및 화학종 변화, 그리 고 물리적인 희석에 크게 영향을 미치기 때문이며(Millero *et al.* [1987]), 오염원의 추적에 물리적인 인자로 많이 활용되고 있다.

일반적으로 자연적인 환경이 지배하는 수계에서 카드뮴은 용존 형태의 농도가 담수에서 낮고 해수에서 오히려 높게 나타나서 염분 과 양의 상관성을 나타내는데 이것은 카드뮴이 담수와 해수와 혼합 지역에서 염분의 영향으로 입자상태의 부유물질로부터 탈착 또는 재생산되어 용존 Cd-chloro 화합물을 형성하기 때문이다(Edmond *et al.*[1985]; Martin *et al.*[1993]; Yoon and Kim[1998]). 그러나 본 조사에서는 위와 같은 염분의 구배에 따른 특성은 염분의 변화폭이 좁아서 관찰되지 않았으며, 2월에 정점 10, 12, 18을 제외한 경우 상 관계수(R)는 -0.714로 양호하였으며, 3월에는 -0.320의 약한 상관성을 나타내어 앞서의 설명과 반대의 현상을 보였다. 시기적으로 다르지 만 비교적 염분이 비슷한 상황인 조선소 주변(3월)과 고현만(2월)을 보면 조선소 주변이 높게 형성되었다. 이상과 같은 사실들은 저염분 역 또는 조선소로부터 고농도의 유입이 있다는 것을 암시한다(Fig. 5). 각 시기별로 구리와 아연은 염분에 대하여 각각 -0.751~0.494, -0.685~0.414의 넓은 범위의 상관계수 변화를 나타내었다. 2월에는



Fig. 3. Distribution of dissolved heavy metals in surface seawaters around the shipyard.



Fig. 4. Average concentration of dissolved heavy metal in surface seawaters from inner (St. 1~6) and outer (St. 7~18) Gohyun Bay with shipyard.



Fig. 5. Relationship between salinity and dissolved heavy metals in the study area.





두 원소 모두 낮은 음의 상관성(Cu=-0.217, Zn=-0.224)을 보였으나 그 외에는 양호한 양(8월) 또는 음(3월, 5월, 11월)의 상관성을 나타 내었다. 8월에는 구리와 아연이 각각 0.494, 0.414의 값을 보였는데 이것은 조사시기에 만 내측의 많은 정점들에서 외측보다 높은 염분을 나타내었지만 금속 유입원에 인접하였기 때문에 나타난 현상으로 보이며, 이 시기를 제외하면 대체로 음의 상관성을 보였다(Fig. 5).

납, 코발트, 니켈의 염분에 대한 상관관계는 2월의 경우 카드뮴과 비슷한 경향을 나타내었는데 납은 8월에 -0.565, 코발트는 3월과 5 월에 각각 -0.805, -0.561, 니켈은 8월에 -0.668로 양호한 상관관계를 보였으며, 그 외에는 분산되어 뚜렷한 상관성을 보이지 않았다(Fig. 5). Fig. 6에는 구리와 아연에 대하여 전체 조사시기동안의 상관관계를 나타내었다. 각 시기별 상관계수는 3월에 가장 낮은 0.591이었고 그 외의 시기에는 0.943~0.961로 높은 높았다. 또한 3월에 조선소 주변에 서 이루어진 조사의 일부 자료가 분산되기는 하지만 시기적으로 큰 차이 없이 전체적으로 하나의 회귀 직선에 수렴하는 일관성 있는 상 관성을 나타내고 있다.

이것은 수계 내의 일반적인 해양과정보다는 오염물질의 유입 성 향이 매우 유사하고, 오염물질의 다량 유입에 기인하고 있기 때문이 다. 한편 구리는 선박의 속도를 저감시키는 생물의 부착을 억제하는 방오도료로 사용되며(WHOI[1952]), 최근 들어 가장 일반적으로 사 용되는 방오물질의 하나이다(Valkirs *et al.*[2003]). 아연 역시 다양한 화합물로 합성되어 방오 기능을 향상시키기 때문에 조선산업에서 방오기능 증진제(booster)로 많이 사용되고 있는 물질이다(Yebra *et al.*[2004]). Kim *et al.*[2008]은 고현만 해역에서 이매패류를 이용한 이식 실험으로 방오물질 하나인 TBT의 축적 경향을 파악한 바 있 으며, 그 결과 조선소의 오염원 관리에 문제가 있음을 지적하였다.

이상과 같이 조선소 주변 해역에서 방오물질로 사용되는 중금속의 고농도 및 금속간의 상관성 등을 고려할 때 오염원에 의한 영향은 해수 뿐 아니라 해양과정을 거쳐 해양생물 및 퇴적물 등에도 영향을 미칠 것으로 판단된다(Wright and Mason[1999]). 한편 국내에서 해 양환경관리의 정책적 수단으로 연안오염총량관리가 지속 및 확대되 면서 관리항목이 확대되고 있으며, 일부 지역에서 중금속에 대한 관리 대상항목 설정의 필요성이 제안되고 있다. 그러나 본 조사 해역과 같이 특별관리해역 또는 연안오염총량관리의 지역적 범위에 포함되지 않으면서 주변 해역에 오염원으로 크게 영향을 미치는 경우 그 오 염원에 대한 적절한 관리와 규제를 강화할 필요가 있다. 향후 오염 원에 대한 부하량 산정이 수행되어야 하며 이는 관리 강화를 위한 중요한 자료가 될 것이다.

4.요 약

반폐쇄성 해역에 위치한 대형 조선소 주변의 용존 중금속 분포 특 성과 오염도를 파악하기 위하여 고현만에서 표층 해수에 대한 시공 간적인 조사를 수행하였다. 중금속의 분포 경향은 시기에 따라 농도 및 분포 경향의 차이가 있었다. 각 중금속들은 다른 시기보다 2월 또 는 5월에 농도 변화폭이 크고, 평균 농도도 높게 나타났으며, 고현만 내측 해역에서 외측 해역으로 가면서 중금속 농도가 낮아지는 경향 이 많이 나타났다. 조선소 주변에서는 구리, 납, 아연의 농도 변화가 크게 나타났으며, 특히 구리와 아연은 내측 해역의 평균 농도보다 약 2배 높았다. 중금속은 염분에 대하여 시기에 따라 상관성에 차이가 있으나 일부 시기에는 높은 상관성을 나타내었다. 특히 구리와 아연 은 다른 중금속에 비하여 염분과 상관성도 높고, 그러한 경향을 나타 내는 빈도도 높았다. 또한 구리와 아연 간에는 전체 조사 자료가 직 선적인 상관관계를 나타내어 지속적으로 오염원의 영향을 받는 것으 로 판단된다. 따라서 이 해역은 조선소가 특정 중금속의 주요 오염원 으로 작용하는 것으로 판단되므로 이에 대한 관리의 필요성이 있다.

후 기

본 연구는 PG38002, 한국해양과학기술원의 PE9919 및 관리기법 개발 연구사업에 의한 연구 결과의 일부임을 밝힙니다.

References

- Boyle, E.A., Huested, 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. Geophy. Res., Vol. 86, 8048-8066.
- [2] 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.
- [3] Chester, R. and Bradshaw, G.F., 1991, "Source control on the distribution of particulate trace metals in the North Sea atmosphere", Mar. Pollut. Bull., Vol. 22, No. 1, 30-36.
- [4] Claisse, D. and Alzieu, Cl., 1993, "Copper contamination as a result of antifouling paint regulations?", Mar. Pollut. Bull., Vol. 26, No 7, 395-397.
- [5] Cresswell, T., Richards, J.P., Glegg, G.A. and Readman, J.W., 2006, "The impact of legislation on the usage and environmental concentrations of Irgarol 1051 in UK coastal waters", Mar. Pollut. Bull., Vol. 52, 1169-1175.
- [6] Danielsson, L., Magnusson, B. and Westerlund, S., 1978, "An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization", Anal. Chim. Acta., Vol. 98, 47-57.
- [7] Edmond, J.M., Spivack, A., Grant, B.C., Hu, M.H. Chen, Z.X., Chen, S. and Zong, X.Z., 1985, "Chemical dyamics of the Changjiang estuary", Cont. Shelf Res., Vol. 4, 17-36.
- [8] Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1981, Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer-Verlag, New York, p486.
- [9] 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.
- [10] Kim, K.T., Hong, G.H., Lee, S.H., Lee, D.S., Kim, S.H. and Kim, E.S., 1994, "Concentrations of heavy metals in the surface waters of Chinhae Bay, Korea during 1987-88", Ocean Res., Vol. 16, No. 1, 19-27 (in Korean).
- [11] Kim, N.S., Shim, W.J., Yim, U.H., Ha, S.Y. and Park, P.S., 2008, "Assessment of tributyltin contamination in a shipyard area using a mussel transplantation approach", Mar. Pollut. Bull., Vol. 57, No. 1, 883-888.
- [12] KORDI, 2005. Damage survey report: damaged fisheries by the geoje shipyard of samsung heavy industries, p1729 (in Korean).
- [13] 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.
- [14] Matthiessen, P., Reed, J. and Johnson, M., 1999, "TSources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom", Mar. Pollut. Bull., Vol. 37, No. 10, 908-920.
- [15] Millero, F.J., Izaguirrel, M. and. Sharma, V.K., 1987, "The effect

of ionic interaction on the oxidation in natural waters", Mar. Chem., Vol. 22, 179-191.

- [16] MLTM (Ministry of Land, Transportation and Marine Affairs), 2008, Basic plan for coastal TMDL in Masan Bay, a special management area, p234 (in Korean).
- [17] Schiff, K., Brown, J., Diehl, D. and Greenstein, D., 2007, "Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region, California, USA", Mar. Pollut. Bull., Vol. 54, 322-328.
- [18] Schubel, J.R. and Kennedy, V.C., 1984, The estuary as a filter: An introduction. In: V.C. Kennedy(ed), The estuary as a filter. Academic Press, Orland, pp. 1-11.
- [19] Sharp, J.H., Pennock, J.R., Church, T.M., Tramontano, J.M. and Cifuentes, L.A., 1984, The estuarine interaction of nutrients, organics, and metals: A case study in the Delaware estuary. In: V.C. Kennedy(ed), The estuary as a filter. Academic Press, Orland, pp. 241-258.
- [20] Valkirs, A.O., Seligman, P.F., Haslbeck, S. and Caso, J.S., 1993, "IMeasurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies", Mar. Pollut. Bull., Vol. 46, 763-779.

- [21] Windom, H.L., Byrd, J.T., Smith Jr., R.G. and Huan, F., 1991, "Inadquency of NASQAN data for assessing metal trends in the Nation's Rivers", Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 6, 1137-1142.
- [22] WHOI(Woods Hole Oceanographic Institution), 1952, Marine fouling and its prevention. United States Naval Institute, Annapolis, MD, Contribution No. 580, p388.
- [23] Wright, P. and Mason, C.F., 1999, "Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries", Sci. Total Environ., Vol. 226, 139-156.
- [24] Yebra, D.M., Kiil, S. and Kim, D.-J., 2004, "Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 50, 75-104.
- [25] Yoon, Y.Y. and Kim, K.T., 1998, "Level and fate of trace matals in the Namdae stream", J. Korean Soc. Environ. Eng., Vol. 20, No. 8, 1039-1049 (in Korean).

Received 30 January 2015 Revised 9 February 2015 Accepted 11 February 2015