

시화호 산화-환원 환경하의 용존 유기, 무기 화합물의 생지화학적 연구

박용철 · 박준건 · 한명우 · 손승규 · 김문구 · 허성희¹

¹인하대학교 이과대학 해양학과, 부경대학교 해양학과

Biogeochemical Study of Dissolved Organic and Inorganic Compounds under Oxic/Anoxic Environment in Lake Shihwa

YONG CHUL PARK, JUN KUN PARK, MYONG WOO HAN, SEUNG KYU SON,
MOON KOO KIM AND SEONG HOI HUH¹

Department of Oceanography, College of Sciences, Inha University, Incheon 402-751, Korea

¹Department of Oceanography, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

인공적으로 조성된 시화호는 현재 부분적인 해수혼입을 제외하고는 해수의 순환이 차단된 폐쇄 환경을 이루고 있으며 끝막이 공사 후 6 m 이심에 갖혀있는 잔존 저층해수로 인하여 수직적으로 강력한 염분 의존형 밀도 성층에 의한 2층 구조(two-layered system)를 보이고있다. 이러한 물리적 조건에서 시화호 주변의 6개 주요 하천으로부터 유입되는 막대한 양의 유기물질 및 암모니아염은 시화호의 저산소 및 무산소 환경을 가속화 시키고 있으며 이에 따라 시화호의 생지화학적 환경은 흑해(Black Sea)와 같이 전 계절을 통하여 6 m 부근 심도의 밀도경사면을 상하로 뚜렷한 산화와 환원 환경으로 나뉘어지고 있다. 본 연구는 이러한 인위적 환경에서 나타나는 여러 유기, 무기 화합물과 원소의 생지화학적 분포특성과 종분화 그리고 과정에 대하여 산화-환원 경계면을 중심으로 다루고자 하였다. 연구 결과 용존산소는 유기물이 축적되어 있는 밀도 경계면 이심의 저층 잔존 해수층에서 고갈되어 있으며 이에 따라 약 1억톤에 달하는 저층 해수수괴가 환원환경을 이루고있다. 질산염과 아질산염은 산화 환경인 저층의 표층에서 높게 나타났고 환원 환경인 고염의 저층에서는 급격히 감소하여 나타났다. 반면 암모니아염은 저층수괴에서 75에서 360 μM 에 이르는 매우 높은 농도를 보이는데 이는 저층으로 침강 유입된 유기물의 혐기성 분해에 따른 ammonification 이 주된 원인으로 보인다. 1996년 4월 부터 8월까지 약 3억톤의 시화호 내 표층수가 연안으로 방류되고 상당량의 외해수 혼입에도 불구하고 시화호 내 저층수의 환원환경이 유지 또는 가속화 되는 주된 원인은 저층의 잔존 해수수괴에 trap 된 침강 유기물의 산소 소비 속도와 제한적으로 공급되는 산소공급이 불균형을 이루고 있기 때문이다. 시화호의 수질 환경면에서 볼 때 현재와 같이 2층구조의 염분도의존형의 밀도 성층이 유지되는 한 시화호 수질의 개선 전망은 밝지 못한 것으로 판단된다.

Lake Shihwa, artificially constructed since 1988, shows a typical two-layered system depending on strong haline density stratification. Sill of the water gate at 6 m depth greatly restricts physical mixing with outer seawater and circulation in the lake, and contributes to the enhancement of anoxic environment in the deeper layer. With this enclosed physical environment, Lake Shihwa receives enormous amounts of organics, ammonia, and other pollutants from the neighboring municipal and industrial complexes through six major streams, thus developing biogeochemical differentiation of anoxic to suboxic environment in the high saline bottom water and highly eutrophicated brackish surface water. This study investigated vertical structures, biogeochemical behaviors and processes of various organic and inorganic compounds around oxic-anoxic interface. Nitrite and nitrate rapidly decreased below the pycnocline where about 1×10^8 tons of hypoxic bottom water exist. In this bottom layer, ammonium ranged from 75 to 360 μM mainly resulting from deamination of dissolved organic nitrogen and ammonification of precipitated organic particles. Despite large amounts of surface water discharge and dilution by outer seawater inflow about 3×10^8 tons from April to August, 1996, bottom layer did not show any improvement of water quality and maintained highly reduced environment. The main reason seems to be imbalance between ineffectiveness of dilution due to shallow depth and large surface area, overloaded POC influx from the eutrophicated surface biological activity, and poor replenishment of oxygen in this artificial lake system. Therefore, as long as current salinity dependent two-layered system maintains with its physical limitations, any improvement of water quality cannot be foreseen in Lake Shihwa.

서론

시화호는 지난 1977년에 개발 계획이 수립된 후 1987년 6월 부터 공사가 시작되어 1994년 1월에 방조제 끝막이 공사가 완료됨에 따라 생성되었다. 이렇게 인위적으로 생성된 시화호는 공사 완료를 기점으로 시화만으로 유입되던 조류에 의한 해수 순환이 차단되고 호내로 유입되는 6개 주요 하천을 경유하여 유입된 오염물질의 축적에 따라 수괴내의 생지화학적 특성이 크게 변화되었다. 시화호는 끝막이 공사 이후 문턱 역할(sill)을 하는 배수갑문 심도 이하의 해수가 그대로 잔유됨으로서 표층에는 5 m 부근의 담수층과 저층의 해수층으로 나뉘어 지게 되었고 커다란 염분 경사에 의하여 강력한 밀도 성층이 형성되었다. 현재 일부의 표층 담수는 배수갑문 조작에 의해 해양으로 배출되고있는데 현재 저수량의 5%(1,500 만톤/배출당일) 정도이다. 시화호의 면적은 약 61 km² 이고 유효 저수량은 1억 8천만톤, 그리고 현재의 저수량은 약 3억톤에 이른다. 주변의 5개 주요 하천으로부터는 연간 약 3억톤의 담수가 유입되고 있으며 배수갑문 2개소, 그리고 1개소의 제염암거 시설이 설치되어 있다.

이러한 2층 구조의 폐쇄적인 물리환경과 과도한 오염물질의 유입환경은 외국의 경우 자연적으로 형성되어있는 Black Sea나 Baltic Sea와 같은 해역과 유사한 물리적, 생지화학적 특성을 갖는데 그 대표적인 현상이 무산소(anoxic) 및 저산소(hypoxic) 환경이다(Brewer and Murray, 1973; Sorokin, 1983; Bryantsev *et al.*, 1988; Coble *et al.*, 1991; Codispoti *et al.*, 1991; Buesseler *et al.*, 1991; Murray *et al.*, 1991). Black Sea 의 경우 산화-환원 경계면을 중심으로 영양염류의 수직분포(Codispoti *et al.*, 1991), 용존산소(Buesseler *et al.*, 1991; Swart, 1991), 미량금속의 중분화(Cutter, 1991; Lewis and Landing, 1991; Tebo, 1991) 그리고 유기물의 수직 분포(Coble *et al.*, 1991; Mopper and Kieber,

1991; Wakeham and Beier, 1991) 등에 대한 연구가 집중적으로 수행된바 있다. 시화호에서도 끝막이 공사 완료 1년 반 정도가 지나자 뚜렷한 염분 의존형 밀도 성층형성의 관계로 수심 5 m 주변에 산화-환원 경계면이 존재하여 여러가지 화학 인자들의 수직분포 변화와 많은 생지화학적 과정의 대비를 보여주고 있다.

본 연구에서는 인위적으로 조성된 독특한 환경에서의 영양염류, 중금속, 그리고 유기물 등의 수직분포가 2층 구조의 산화-환원 환경에서 갖는 생지화학적 의미와 분포특성을 연구하고자 하였으며 시화호 오염현황의 문제점과 원인을 부수적으로 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

본 연구는 1995년 10월, 1996년 3월, 5월 그리고 8월 등 4차에 걸쳐 실시되었으며 연구해역의 조사정점은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 분석에 필요한 시료는 Niskin water sampler를 이용하여 채수 하였으며, 채취된 해수중 영양염류 분석을 위한 시료는 염산(10% HCl) 세척 처리된 HDPE sample bottle에 넣은 후 -20°C 이하에서 보관되어 실험실에 옮겨져 분석하였다. 용존 유기물과 관련된 시료는 분석 전까지 질산(10% HNO₃) 처리된 20 ml vials(teflon liner cap)에 보관하였다.

일반수질 분석

- 1) 수온 및 염분도: 현장에서 T-S bridge(Kent)를 이용하여 측정하였다.
- 2) pH: 현장에서 pH meter(ORION 920A)를 이용하여 측정하였다.
- 3) 용존산소(DO): 현장에서 DO meter(YSI)를 이용하여 측정하였다.
- 4) 화학적 산소요구량(COD): 시료를 알칼리성으로 하여 과망

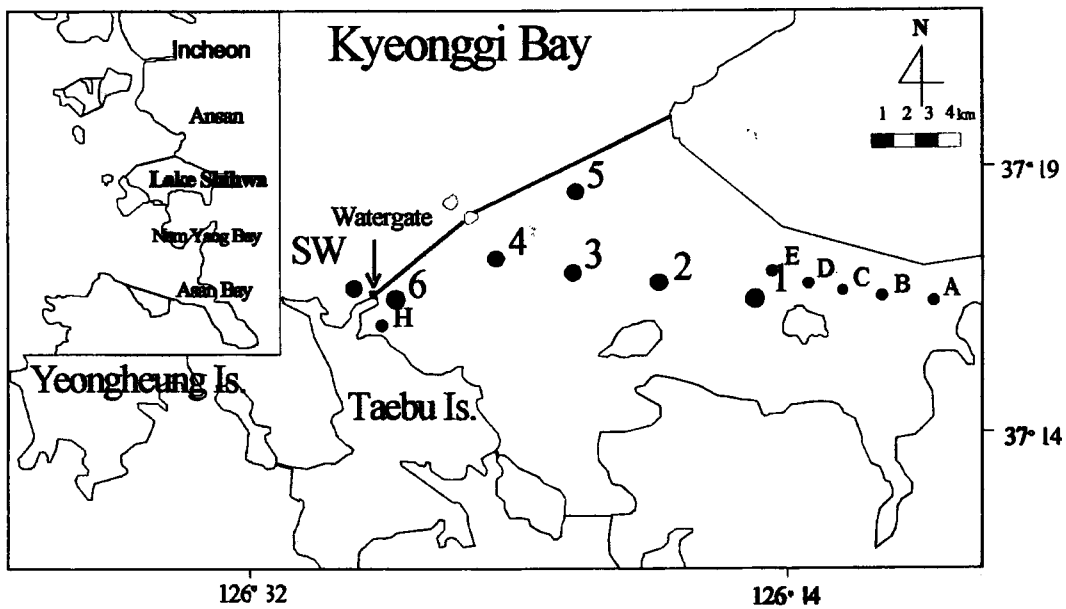


Fig. 1. Sampling stations in the Lake Shihwa.

간산칼륨 과잉량을 넣고 수욕에서 60분간 가열 반응시킨 후 요오드화 칼륨 및 황산을 넣어 소비되고 남은 과망간산칼륨에 의하여 유리된 요오드의 양으로부터 산소의 양을 측정하였다.

5) 부유물질(SS): 시료 1 liter를 GF/C filter paper로 여과시킨 후 filter paper를 80°C에서 24시간 건조시킨 후 electronic balance(OHAUS)를 사용하여 정량하였다.

6) 암모니아염 질소(NH₄⁺-N): 시료에 phenol, sodium nitroprusside 용액을 가한 후 alkaline reagent와 sodium hypochlorite solution의 혼합시료로 산화시킨 후 발색시켜 spectrophotometer (Shimadzu double beam UV-260)로 파장 640 nm에서 흡광도를 측정하였다(Solorzano, 1969).

7) 아질산염-질소(NO₂⁻-N): 시료에 sulfanilamide 와 N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride solution 을 가해서 발색시킨 후 spectrophotometer(Shimadzu double beam UV-260)로 파장 543 nm 에서 흡광도를 측정하였다(Parson *et al.*, 1984).

8) 질산염-질소(NO₃⁻-N): NH₄Cl buffer용액 상태하에서 시료를 cadmium column에 통과시켜 아질산염으로 환원시킨 다음 sulfanilamide와 N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride solution 을 가해서 발색시켜 spectrophotometer(Shimadzu double

beam UV-260)로 파장 543 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도는 cadmium column의 환원율을 구하여 보정한 후 아질산염 질소의 농도를 감하여 질산염 질소의 농도를 구하였다(Parson *et al.*, 1984).

9) 인산염-인(HPO₄⁼-P): Ammonium molybdate, 황산, potassium antimonyl tartrate의 혼합 시약을 시료에 가하고 ascorbic acid로 환원 하여 발색시킨 후 spectrophotometer(Shimadzu double beam UV-260)로 파장 885 nm에서 흡광도를 측정하였다(Parson *et al.*, 1984).

10) 규산염-규소(Si(OH)₄-Si): Ammonium molybdate를 시료에 가하여 silicomolybdate complex를 만든 후 oxalic acid와 황산, ascorbic acid를 가하여 발색시킨 후 spectrophotometer(Shimadzu double beam UV-260)로 파장 810 nm에서 흡광도를 측정하였다(Parson *et al.*, 1984).

유기물 형광측정 및 3차원 형광분석

추출된 유기물의 고유 형광측정은 spectrofluorophotometer (Shimadzu, RF-540)로 실시하였다. 추출된 유기물은 생거대 물질과 지구거대 물질로 형광특성에 따라 각각의 파장 Ex280/Em

Table 1. General water quality parameters in Lake Shinwa (95/10/23).

Station	Depth (m)	Temp. (°C)	Salinity (psu)	σ-t	pH	DO (mg/l)	DO-S (%)	SS (mg/l)	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	nutrients in μM			COD (mg/l)
												TN	HPO ₄ ⁼	Si(OH) ₄	
A	0	16.5	5.9	3.46	7.84	5.8	61.7	32.0	189.40	7.96	5.61	202.97	4.57	12.89	
B	0	16.6	6.9	4.21	8.75	9.1	97.5	16.5	71.89	13.24	5.26	90.39	1.79	0.51	
	4	16.8	7.3	4.44	7.96	7.8	84.1	17.0	67.57	12.54	8.43	88.54	2.23	5.00	
C	0	16.9	7.0	4.23	9.04	10.8	116.5	22.5	29.76	8.12	6.58	44.46	0.97	0.43	
	4	16.5	7.1	4.38	8.68	9.0	96.4	33.0	35.62	10.62	10.77	57.01	0.97	0.31	
D	0	16.6	7.0	4.25	8.90	9.7	104.0	33.5	46.34	19.11	11.74	77.19	1.10	0.42	
	3	16.6	7.2	4.41	8.70	8.8	94.4	26.5	27.17	11.52	5.89	44.58	0.80	0.37	
E	0	16.8	7.2	4.40	9.14	11.2	120.7	17.0	33.65	13.36	9.90	56.91	0.70	0.39	
	2	16.7	7.2	4.42	9.11	10.2	109.7	16.0	22.92	7.18	11.28	41.38	0.57	0.23	
2	5	16.8	7.9	4.93	8.65	4.0	43.3	15.5	45.67	18.03	0.38	64.08	1.36	2.47	
	0	17.2	7.1	4.25	8.97	10.4	113.0	33.5	26.36	20.30	20.97	67.63	0.97	0.50	
4	4	16.6	7.3	4.51	8.36	8.2	88.1	22.0	25.86	17.35	7.21	50.42	0.90	0.49	
	0	17.6	7.3	4.32	9.23	10.1	110.8	11.5	23.04	12.65	10.15	45.84	0.87	0.97	6.87
4	4	16.5	7.3	4.53	8.44	8.2	87.9	11.0	40.51	15.67	12.43	68.61	1.11	4.15	3.17
	6	17.1	9.2	5.86	7.77	3.6	39.5	13.3	166.80	3.95	0.00	170.75	17.36	59.57	12.99
7	19.4	25.3	17.48	7.94	0.3	3.8	14.5	177.30	2.22	0.00	179.52	18.45	69.39	14.08	
	8	19.2	26.5	18.39	7.81	0.3	3.8	20.3	218.52	2.10	0.00	220.62	26.47	125.42	16.78
5	0	17.6	7.1	4.17	9.20	12.4	135.8	11.0	39.67	18.22	2.54	60.43	1.46	0.86	
	4	16.1	7.1	4.45	8.57	9.6	101.9 ^a	13.8	27.49	10.07	7.76	45.32	0.66	0.36	
6	6	18.0	22.7	15.86	8.73	2.3	27.9	15.8	33.82	11.82	19.40	65.04	0.77	0.42	
	7	19.4	25.1	17.33	7.73	2.1	26.5	26.8	213.13	2.81	0.75	216.69	25.76	126.22	
6	0	17.5	7.3	4.31	9.21	13.9	152.1	10.3	26.59	15.13	2.66	44.38	0.77	0.58	
	6	18.1	21.8	15.17	8.21	5.1	61.6	18.0	190.47	2.19	0.16	192.82	20.70	76.97	
10	18.4	27.1	19.06	8.35	5.0	62.7	18.0	207.70	0.75	1.04	209.49	25.25	110.35		
	0	17.2	7.4	4.48	9.29	10.1	109.9	17.8	14.96	13.31	1.05	29.32	0.88	0.46	
H	3	17.2	13.5	9.11	8.82	6.8	76.8	28.3	9.86	5.48	8.24	23.58	0.45	0.38	
	5	17.5	16.6	11.39	8.21	6.5	75.2	26.7	20.76	5.92	0.18	26.86	3.21	8.51	
SW	0	16.9	30.0	21.57	8.04	6.4	79.3	12.9	4.39	1.98	4.58	10.95	0.60	3.63	
	12	17.0	30.1	21.58	7.43	6.5	80.8	16.8	2.55	2.05	3.90	8.50	0.54	3.81	
	Min.	16.1	5.9	3.46	7.73	0.3	3.8	10.3	9.86	0.75	0.00	23.58	0.45	0.23	3.17
	Max.	19.4	27.1	19.06	9.29	13.9	152.1	33.5	218.52	20.30	20.97	220.62	26.47	126.22	16.78
	Avg.	17.3	11.7	7.70	8.58	7.5	81.7	20.1	75.29	10.43	6.31	92.03	5.97	22.54	10.78

*Station SW is located at the front of sea-side watertage.

330, Ex330/Em430(band width: 5 nm)에서 1 cm quartz cell로 실온에서 측정하였다. 표준형광의 계산은 생거대 물질의 경우 Ex 280/Em330에서 tryptophan(Sigma, T-0254) 1 ppb 형광을 1 TU로 계산 하였으며, 지구거대물질은 Ex330/Em430에서 0.01 N H₂SO₄, quinine sulfate(Fluka, 22640) 1 ppb 형광을 1 QSU로 하였다. 용존 유기 화합물의 3차원 형광분석은 동일한 기기(Shimadzu, RF-540)를 이용하여 excitation 파장 범위 220에서 520 nm, 그리고 emission 파장 범위 260에서 560 nm까지, excitation 20 nm 간격으로 반복 scan 한다. 기기의 반복 scan과 자료 획득은 A/D converter를 통하여 IBM XT/AT로 전달된 후 ScanStar 프로그램에 의해 자료처리 되었다.

용존 자유 아미노산의 HPLC 분석

해수의 용존 자유 아미노산(DFAA)중 primary amine과 amino sugar 분석은 pH 9.5로 조절된 boric acid(Sigma, B-0252)에 o-phthaldialdehyde(Sigma, P-1378)와 N-acetyl-L-cysteine(Sigma, A-7250)를 용해시켜 precolumn fluorescence derivatization을 형성한 후 binary gradient ChromaStar HPLC system(OROM, Vintage 2000)을 이용하여 분리 분석하였으며, 이 때 사용된 column은 reverse phase ODS HPLC column(Rexchrom 250×4.6 mm, 100 A)을 사용하였다.

결과 및 토의

연구 해역의 수리 물리적 환경

연구 해역의 수괴는 크게 3대분 될 수 있는데 저염의 시화호 표층 수괴, 고염의 시화호 저층 수괴 그리고 방조제 외측의 전형적인 해양 수괴로 나눌 수 있다. 시화호는 시화 방조제가 완성된 후 지속적인 담수 유입으로 방조제 내의 5 m이상 표층의 염분도가 1995년 10월에는 5.9에서 7.4 psu의 범위를 보여 공사 완료 후 20개월 만에 담수화가 상당히 진행되었음을 나타냈다 (Table 1). 그러나 1996년 들어 4월에서 7월까지 4차에 걸친 담수 방류(총 2억 1천 8백만 톤) 및 외해수 혼입으로 인하여 표층의 염분도는 15~20 psu까지 상승되었다. 시화호내 연구 해역의 표층 수온 및 염분도의 수평 분포는 주요 6개 하천 유입권에 위치하고 있는 정점 1에서 낮고 점차 배수 갑문이 위치하고 있는 정점 6으로 갈수록 증가되는 수평적 구배를 보이고 있다. 수직적으로는 1995년 10월의 표층 수온이 17.0°C 내외 그리고 저층 수온이 19.4°C부근으로 저층이 높는데 이는 계절적으로 수온 강하가 표층에서 먼저 일어나며 표층의 저염 수괴층이 고염 저층수의 열 손실을 막고있기 때문이다. 이러한 현상은 1996년 3월에 까지 유사하게 나타난다. 동계에 시화호의 저층 수온이 방조제 바깥쪽 외해의 저층 수온 보다 높은 것은 시화호의 강력

Table 1. Continued (96/3/5).

Station	Depth (m)	Temp. (°C)	Salinity (psu)	σ-τ	pH	DO (mg/l)	DO-S (%)	SS (mg/l)	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	TN			Si(OH) ₄	COD (mg/l)
												(nutrients in μM)				
1	0	4.2	9.4	7.54	8.93	14.6	118.7	51.0	372.93	4.89	34.49	412.30	3.31	0.21	13.84	
	5	3.0	10.2	8.20	8.73	12.8	101.9	37.5	345.98	4.33	28.98	379.28	2.56	0.64	11.32	
2	0	4.3	9.6	7.69	8.93	16.8	137.8	53.5	383.19	4.80	31.46	419.45	2.43	0.35	13.20	
	5	3.9	10.2	8.18	9.06	16.6	135.3	46.5	331.53	4.50	29.98	366.01	1.79	0.29	11.56	
3	0	3.5	10.1	8.11	9.06	17.3	139.5	32.0	347.01	4.61	40.26	391.87	1.91	0.27	12.44	
	5	3.4	10.2	8.19	9.01	16.4	132.0	44.0	334.40	4.28	38.70	377.38	2.27	0.47	12.16	
4	0	4.5	9.8	7.84	9.23	16.0	132.1	41.0	410.25	4.91	39.55	454.70	2.53	0.34	14.00	
	3	4.1	10.1	8.09	7.24	15.2	124.5	44.0	372.56	4.34	31.31	408.21	2.41	0.26	12.60	
6	2.9	11.1	8.88	7.52	13.7	109.4	38.0	357.58	4.52	35.94	398.03	2.73	0.34	12.04		
	7	2.9	12.4	9.95	6.93	11.6	93.5	38.0	362.47	3.59	31.10	397.16	5.44	2.25	11.08	
8	4.9	17.9	14.18	7.13	8.2	72.2	47.0	388.94	1.85	9.62	400.42	14.00	33.08	6.48		
	9	7.9	22.6	17.55	6.89	6.0	58.5	54.5	404.44	1.46	1.00	406.89	25.48	84.12	11.40	
10	8.6	23.3	18.00	6.86	4.8	47.8	54.0	431.86	0.47	4.47	437.08	24.60	75.53	10.56		
	12	10.7	25.1	19.07	6.81	4.0	42.3	31.0	429.90	0.65	1.14	431.68	27.73	89.59	7.16	
15	12.2	28.3	21.25	6.83	3.7	41.2	52.0	430.70	0.14	0.56	431.40	27.57	91.46	9.44		
	18	11.1	29.7	22.50	6.97	2.0	22.4	52.5	447.50	0.07	0.47	448.04	23.94	96.45	8.40	
5	0	4.1	9.9	7.93	9.06	16.9	138.2	40.0	346.86	4.53	36.21	387.60	2.01	0.51	13.16	
	3	3.3	9.9	7.96	9.03	15.9	127.4	38.0	345.56	4.56	39.67	389.79	2.81	0.53	10.76	
6	3.0	10.0	8.04	9.10	15.6	125.1	43.5	339.86	4.56	38.05	382.46	2.70	0.40	16.52		
	7	2.8	10.7	8.60	8.69	15.0	119.2	34.5	356.39	4.22	36.28	396.89	2.97	0.49	14.92	
8	3.3	16.6	13.21	7.54	9.0	75.4	44.5	366.79	1.84	16.17	384.80	9.18	17.75	11.40		
	9	4.6	25.0	19.74	7.03	6.6	60.4	38.5	359.93	1.28	9.41	370.61	15.11	4.06	9.20	
10	5.7	23.1	18.17	7.10	5.0	46.4	39.0	358.17	0.81	4.81	363.78	19.29	46.55	8.28		
	12	6.3	25.1	19.65	7.33	5.0	47.8	52.5	376.50	0.12	0.47	377.10	23.44	62.50	5.96	
6	0	3.8	10.4	8.34	9.18	18.3	149.0	37.5	311.14	4.81	34.10	350.05	1.83	0.43	17.24	
	3	3.4	10.3	8.27	9.08	16.3	131.2	35.0	313.85	4.46	36.08	354.39	1.44	0.23	15.52	
6	2.3	29.2	23.18	7.86	10.2	90.6	69.5	84.87	1.12	15.50	101.49	1.56	7.13	2.68		
	SW	0	2.8	32.5	25.71	8.24	12.0	110.4	61.0	0.98	0.33	9.33	10.64	0.43	2.00	1.76
	Min.	2.3	9.4	7.54	6.81	2.0	22.4	31.0	84.87	0.07	0.47	101.49	1.44	0.21	2.68	
	Max.	12.2	29.7	23.18	9.23	18.3	149.0	69.5	447.50	4.91	40.26	454.70	27.73	96.45	17.24	
	Avg.	5.0	15.9	12.53	8.04	11.6	97.0	44.0	359.67	3.03	23.19	385.88	9.37	23.93	11.23	

Table 1. Continued (96/5/18).

Station	Depth (m)	Temp. (°C)	Salinity (psu)	$\sigma\text{-}\tau$	pH	DO (mg/l)	DO-S (%)	SS (mg/l)	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	TN	HPO ₄ ⁻	Si(OH) ₄	COD (mg/l)
1	0	22.8	17.8	10.99	8.96	17.7	228.4	77.5	179.11	16.06	18.12	213.29	2.98	9.15	17.50
	7	18.8	20.8	14.26	8.45	9.0	109.6	36.5	122.47	12.11	14.64	149.21	2.95	7.13	11.42
2	0	21.3	19.3	12.50	9.26	18.8	238.0	82.5	88.41	14.96	24.06	127.44	0.58	3.70	15.74
	5	12.8	26.6	19.86	7.82	5.2	58.0	54.5	224.14	2.52	3.88	230.55	11.34	29.48	8.02
3	0	20.4	19.6	12.98	9.15	15.7	195.8	61.5	76.11	16.98	19.96	113.06	0.31	3.27	14.94
	4	19.5	19.8	13.35	8.76	10.9	133.7	54.0	103.97	17.05	21.66	142.67	1.15	3.73	7.86
4	0	18.5	19.5	13.35	8.84	9.2	110.4	54.5	89.84	15.48	19.98	125.29	0.94	2.93	9.78
	3	17.9	19.6	13.56	8.98	9.2	109.3	80.0	103.41	14.01	18.40	135.81	0.98	3.22	9.98
	6	17.6	19.7	13.70	8.55	6.8	80.4	41.5	106.83	16.92	20.17	134.92	1.42	4.08	8.26
	7	11.3	25.5	19.28	7.55	2.4	25.8	24.5	198.08	3.68	4.08	205.84	8.90	25.72	5.82
	8	9.7	26.8	20.52	7.40	2.2	23.0	64.0	204.22	2.45	2.63	209.30	9.14	27.52	4.94
	9	8.9	27.0	20.79	7.68	1.8	18.5	27.0	169.25	1.87	1.97	173.09	8.80	29.35	4.70
	10	8.1	27.2	21.05	7.33	1.6	16.2	67.0	193.91	1.45	1.37	196.73	9.24	30.04	3.06
	12	7.2	28.0	21.78	7.32	1.3	12.9	60.0	178.19	0.48	-	178.67	9.16	33.47	3.54
	15	7.1	28.0	21.80	7.44	1.3	12.9	23.0	175.32	0.81	0.81	176.94	8.26	28.36	3.18
	18	8.2	29.6	22.88	7.60	1.4	14.4	59.5	163.53	0.26	0.28	164.08	8.96	27.89	2.66
5	0	17.7	19.8	13.72	8.89	7.5	88.8	46.5	98.59	14.25	20.17	133.01	1.14	3.32	8.50
	3	17.4	19.8	13.82	8.39	7.5	88.3	38.0	123.72	16.83	23.62	164.17	1.57	3.78	7.18
	6	16.2	20.4	14.52	8.09	3.6	41.5	38.0	157.82	16.30	20.91	195.03	2.66	6.17	6.26
	7	14.2	22.6	16.57	7.54	2.2	24.7	40.5	139.95	6.85	11.27	158.07	4.18	9.56	6.82
	8	9.7	26.8	20.52	7.53	1.6	16.7	28.0	187.75	3.45	6.96	198.16	6.13	17.63	4.47
	9	8.8	26.8	20.65	7.88	1.6	16.4	68.5	179.00	3.60	7.94	190.54	6.15	19.80	6.02
	10	7.5	27.8	21.55	7.27	1.3	13.0	22.5	149.87	2.17	7.41	159.45	5.52	18.89	1.74
	12	7.0	27.8	21.65	7.24	1.4	13.8	31.0	148.09	1.64	6.91	156.64	5.52	21.06	1.74
6	14	6.9	27.7	21.59	7.25	1.6	15.8	50.0	161.42	1.47	6.83	168.72	5.54	24.34	2.10
	0	16.8	19.8	13.91	8.45	9.2	107.0	35.5	25.84	15.87	23.46	65.18	1.00	3.64	7.80
	3	16.7	20.0	14.12	8.37	7.4	86.0	35.5	26.33	16.37	23.22	65.92	1.32	4.18	7.04
	Min.	6.9	17.8	11.0	7.2	1.3	12.9	22.5	25.84	0.26	0.28	65.18	0.31	2.93	1.47
	Max.	22.8	29.6	22.9	9.3	18.8	238.0	82.5	224.14	17.05	24.06	230.55	11.34	33.47	17.50
	Avg.	13.7	23.5	17.2	8.1	5.9	70.3	48.1	139.82	8.74	12.72	160.81	4.66	14.87	7.09

한 밀도 성층으로 저층 수괴의 냉각이 지연되기 때문이다. 염분도의 수직분포의 경우 전 계절에 걸쳐 정점 4와 5에서 5~6 m 이 심의 저층 수괴는 25.0 psu 부근으로 1억 2천여 톤에 달하는 잔여 해수가 여전히 제거되지 않고 남아있음을 확인할 수 있었다.

한편 이렇게 방조제 내의 저층에 해수 수괴가 여전히 남아있는 것은 방조제 완성 후 배수 갑문을 통한 방출량이 적었거나 배수 갑문의 기저 심도가 낮아 저층 해수 방출을 가로막는 문턱(sill)으로 작용했기 때문인 것으로 사료된다. 실제로 시화호와 탄도에 설치된 배수 갑문의 심도는 각기 6.5와 6 m로서 저층 해수의 방출을 막고있다. 또한 표층의 염분도가 방조제 완공 이전의 30 psu에서 완공 1년 반 후인 1995년 10월에 7 psu로 혼합된 데 비하여 저층은 25 psu 부근을 유지하고 있는 사실이 이를 뒷받침하고 있다. 이 경우 시화지구 및 안산으로부터 유입되는 오염물질의 농도가 높은 담수는 표층 수괴의 부영양화 및 식물성 플랑크톤의 과대 번식을 일으키고 이로부터 생성된 막대한 양의 유기 입자들이 지속적으로 저층 해수로 침강하게 된다. 따라서 문제는 이렇게 남아있는 저층 해수의 수질이 지극히 악화되어 무산소(anoxic) 내지 저산소(hypoxic) 환원 환경으로 변하고 고질적인 오염물질의 축적 현상이 심화될 것이라는 점이다.

일반적으로 수심이 얇고 수직적인 염분도 차이가 작을 경우 동계에는 수괴의 밀도 성층의 약화로 수직 혼합이 원활하게 되어 저층 수괴의 오염물질 축적 현상이 개선되고 저층으로의 풍

부한 산소 공급이 이루어질 수도 있다. 하지만 연구 해역인 시화호의 경우는 저층에 잔존하는 수괴의 높은 염분도 때문에 동계에도 강력한 밀도경사(pycnocline)에 따른 성층이 유지되어 수직 혼합이 일어나지 않는다. 그 이유는 시화호의 밀도 성층 기작은 온도 의존형이 아니라 염분도 의존형이기 때문이다. 1995년 10월 정점 4의 경우 표층과 저층의 밀도 ($\sigma\text{-t}$)는 각기 4.3(17.6°C, 7.3 psu)과 18.4(19.2°C, 26.5 psu)로서 그 차이는 약 14나 되기 때문에 매우 강력한 밀도 성층을 유지하고있으며 Black Sea의 표층과 저층의 밀도차 약 4(Murray et al., 1991) 보다도 큰 값이다. 흥미로운 것은 수온이 가장 낮아지는 동계의 경우 밀도는 표층과 저층에서 여전히 큰 밀도 구배를 갖기 때문에 자연적인 수직 혼합은 기대하기 어렵다는 점이다. 만일 인공적으로 온도 조절을 통해 밀도 성층을 파괴하기 위해서는 저층 수괴의 수온을 약 50°C 가까이 상승시켜야 한다. 자연적인 표층 수괴와 저층 수괴와의 확산에 의한 염분 수지는 밀도경사의 크기에 따라 좌우된다. 따라서 시화호의 양호한 수질을 회복하기 위해서는 유효 저수량의 약 30~40%를 차지하고있는 저층의 잔여 해수에 대한 인공적인 제거 대책이 필요하다.

연구 해역의 영양염류 및 일반 수질 환경

전반적으로 시화호의 일반 수질은 94년 물 막이 공사 직후 보다 악화된 것으로 나타났다. 시화호의 내측 정점 1의 표층 수질

Table 1. Continued (96/8/6).

Station	Depth (m)	Temp. (°C)	Salinity (psu)	$\sigma\text{-}\tau$	pH	DO (mg/l)	DO-S (%)	SS (mg/l)	(nutrients in μM)					Si(OH) ₄	COD (mg/l)
									NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	TN	HPO ₄ ⁼		
D	0	31.5	11.9	4.07	8.88	8.9	129.2	37.5	206.69	12.02	18.34	237.04	1.94	95.50	9.04
E	0	31.5	5.7	-0.50	8.94	14.0	196.6	31.0	450.69	19.66	28.23	498.59	8.85	103.79	9.48
	3	30.5	12.5	4.85	8.56	5.2	74.5	34.0	226.05	10.36	38.25	274.66	1.10	104.46	6.04
1	0	30.9	13.0	5.08	9.02	14.2	205.5	41.5	13.02	8.27	26.07	47.36	2.50	120.74	15.92
	6	24.4	15.9	9.19	7.75	2.6	34.2	36.0	107.83	4.66	7.80	120.29	4.49	126.70	5.64
2	0	30.6	13.0	5.18	9.19	14.5	208.6	37.5	13.18	9.40	22.26	44.84	1.74	129.93	12.40
	6	24.5	15.7	9.02	7.73	2.1	27.6	30.0	78.00	14.76	19.99	112.74	3.97	128.14	5.20
3	0	30.2	13.5	5.68	8.97	12.2	175.0	17.4	12.56	9.55	39.53	61.73	0.08	124.86	7.96
	14	11.6	27.5	20.75	7.47	1.7	18.6	47.5	342.09	0.38	0.33	342.79	21.71	129.14	14.48
4	0	30.0	13.6	5.82	8.87	10.2	145.9	16.0	19.15	10.40	21.21	50.76	0.98	129.10	7.24
	3	29.4	13.5	5.93	8.78	8.1	114.6	14.0	38.50	11.32	21.20	71.02	0.77	127.16	6.44
	5	27.7	14.3	7.05	8.28	5.2	71.8	16.5	59.63	13.12	34.57	107.32	1.75	126.82	3.04
	6	24.0	16.1	9.44	7.77	2.6	33.9	18.6	125.49	5.52	12.59	143.60	6.27	128.32	3.24
	7	23.0	17.6	10.83	7.65	1.9	24.6	14.5	168.00	3.88	8.78	180.66	8.39	126.78	6.76
	8	20.0	20.8	13.97	7.62	2.5	31.2	12.0	228.45	1.89	2.32	232.67	14.69	127.01	9.88
	10	14.2	26.0	19.14	7.38	2.0	22.9	17.8	431.41	0.56	0.00	431.97	24.46	145.48	13.88
	13	11.7	28.4	21.41	7.38	1.6	17.6	99.5	369.75	0.48	0.08	370.31	10.56	136.60	15.00
5	0	29.3	13.7	6.11	8.82	10.2	144.3	14.5	23.76	12.33	6.36	42.45	0.71	120.67	4.08
	3	28.8	13.7	6.27	8.74	8.6	120.6	12.2	24.52	12.56	8.08	45.16	0.68	121.28	5.08
	5	28.0	14.0	6.74	8.37	6.3	87.3	158.8	31.80	11.67	11.18	54.65	0.77	121.80	4.04
	6	27.4	14.5	7.29	8.00	4.3	59.1	9.5	51.40	14.31	9.91	75.61	1.32	124.09	2.28
	7	25.4	15.5	8.61	7.82	3.6	48.1	16.5	100.20	10.73	6.68	117.43	3.59	132.82	4.92
	8	20.9	20.0	13.61	8.53	2.5	31.5	14.3	202.14	3.17	1.89	207.21	12.62	76.10	6.44
	10	15.9	25.7	8.57	7.33	2.1	24.9	15.8	406.15	1.06	0.00	407.21	19.17	95.91	14.52
	12	14.6	26.5	19.44	7.38	2.2	25.5	72.5	436.17	0.75	0.02	436.94	17.60	103.51	14.88
6	0	28.3	13.9	6.57	8.54	9.1	126.6	13.0	134.74	13.69	50.39	198.81	0.54	90.52	3.84
	4	27.6	13.9	6.78	8.25	6.2	85.3	45.0	174.60	14.02	47.86	236.48	0.71	93.88	5.72
SW	0	24.3	29.6	19.35	8.09	8.8	124.8	15.0	47.79	1.14	12.37	61.30	0.36	89.96	1.06
	11	23.6	29.6	19.55	8.15	7.1	99.4	33.5	57.27	1.09	13.98	72.34	0.81	92.89	0.42
	Min.	11.6	5.7	-0.50	7.33	1.6	17.6	9.5	12.65	0.38	0.00	42.45	0.54	76.10	2.28
	Max.	31.5	28.4	21.41	9.19	14.5	208.6	99.5	450.69	19.66	50.39	498.59	24.46	145.48	15.92
	Avg.	24.9	16.7	9.50	8.19	6.1	84.6	27.8	165.77	8.54	16.44	190.75	6.41	118.19	8.05

은 환경부 고시 해역별 수질 기준으로 영양염류 및 DO에 있어서 3등급을 훨씬 상회하는 매우 악화된 수질을 보였고 배수 갑문쪽으로 갈수록 표층 수질 농도는 다소 개선되었으나 부영양화 현상은 시화호 모든 정점에서 나타났다. 정점 4와 5의 저층 수질은 용존산소, COD와 영양염류(특히 암모니아염)에 있어서 3등급을 초과하는 가장 악화된 수질을 나타냈다. 시화호의 저층 수괴는 앞서 언급된 폐쇄된 수리 물리적 성층 형성 조건과 지속적인 오염물질의 과도한 유입으로 전형적인 저산소 환원 환경을 보이고 있다(Table 1, Fig. 1). 특히 1996년 4월부터 8월까지 약 3억 톤에 이르는 시화호내의 담수가 방류되고 상당량의 외해수가 혼입이 되었음에도 불구하고 시화호내 총질소의 경우 1995년 10월의 90 μM 에서 1996년 8월의 190 μM 로 지속적으로 증가되어 배수갑문 1개소의 조작에 따른 외해수에 의한 희석 효과는 미미한 것으로 판단된다.

한편 방조제 외측의 연안 해역에서의 정점은 1994년 물 막이 공사 직후 보다 1995년 10월에 개선된 것으로 나타났는데 이는 시화호로부터 영양염류 등의 방출이 제한되었기 때문으로 판단된다. 하지만 1996년 시화호 내의 담수가 대규모로 방류된 8월의 수질은 총질소의 경우 1995년 10월 10 μM 부근에서 65 μM 부근으로 현저히 증가되었다.

연구 해역의 용존산소는 수괴에 따라 매우 다양하게 나타났는데 1995년 10월에 정점 1을 제외한 시화호의 표층 수괴가 가장 높은 용존산소 농도(최대 13.9 mg/l)와 포화율(최대 152%)을 보였다. 이렇게 높은 용존산소는 과대 번식된 식물 플랑크톤(50~120 $\mu\text{g chl-a/l}$)의 활발한 광합성에 따른 산소 방출 때문인데 이러한 경향은 전계절에서 유사하게 나타난다. 반면 시화호 정점 4와 5의 저층 수괴는 표층으로부터 과도하게 침강 유입된 유기 입자의 분해로 인한 산소 고갈로 최저 0.3 mg/l에 이르는 무산소 또는 저산소 환경에 가까운 농도를 보여 전계절에 걸쳐 심각한 수질 악화 상황을 보였다. 1995년 10월과 1996년 8월의 COD와 암모니아염이 저층에서 증가할수록 용존산소는 감소하였는데 이는 대부분의 용존산소가 유기물 산화에 이용되었음을 보여주고 있다. 이와 같은 용존산소의 현저한 수직 변화는 수괴의 산화 환원 환경을 결정하는데 절대적인 요인으로 수괴 내의 생지화학적 기작과 반응을 좌우하여 수층의 화학적 종 분화에 결정적인 영향을 준다(Codispoti et al., 1991; Lewis and Landing, 1991). 전계절에 걸쳐 저산소 환경인 저층수괴에는 이에 따라 환원과정인 denitrification에 의하여 아질산염과 질산염이 매우 낮게 나타나고 있다. 한편 암모니아염이 저층에서 높게 나타나는 것은 denitrification 과정에 의한 것이라기 보다는 저층으

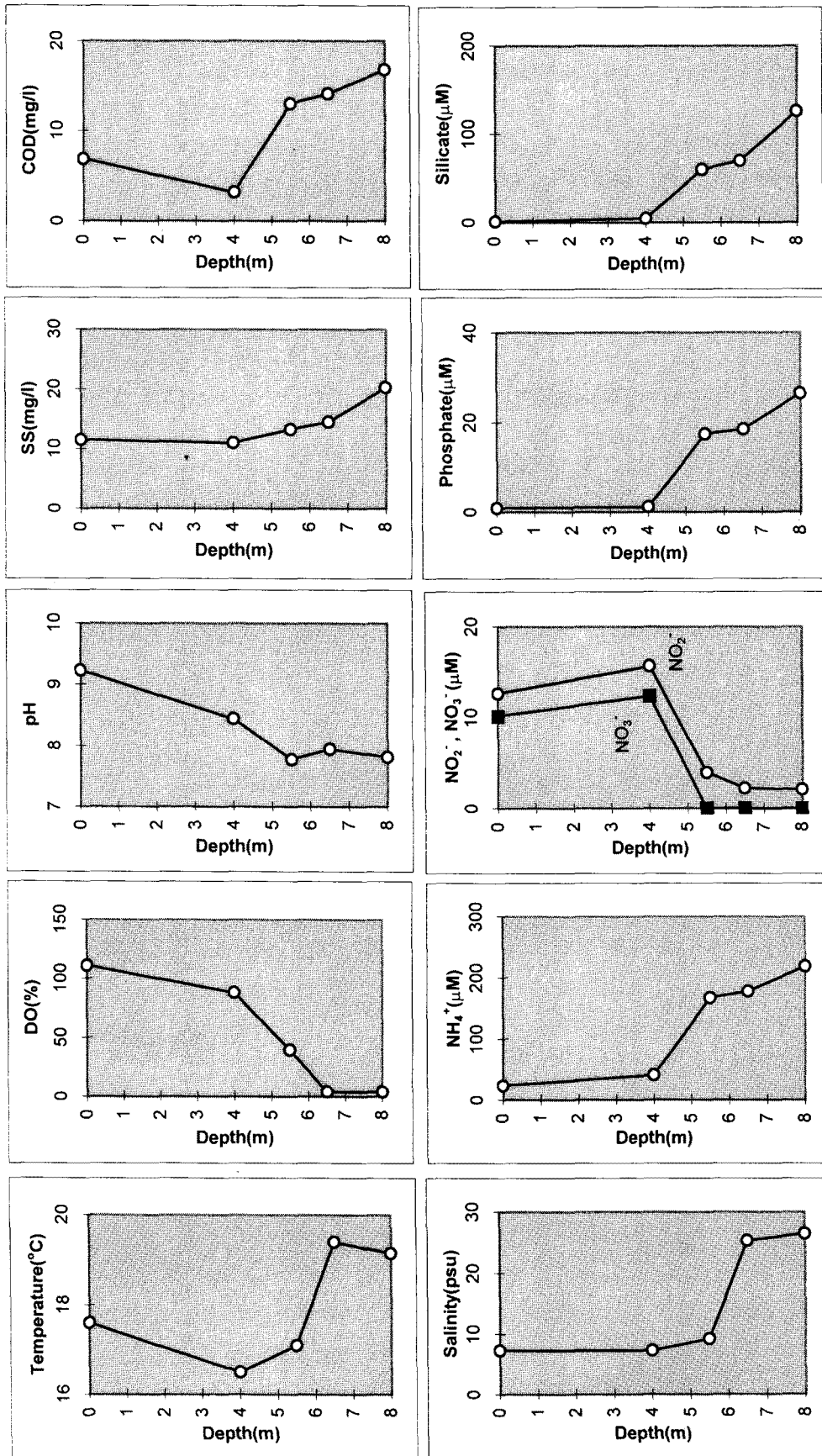


Fig. 2. Vertical profiles of hydrography and water quality parameters in Lake Shihwa (St.4, 10/23/95).

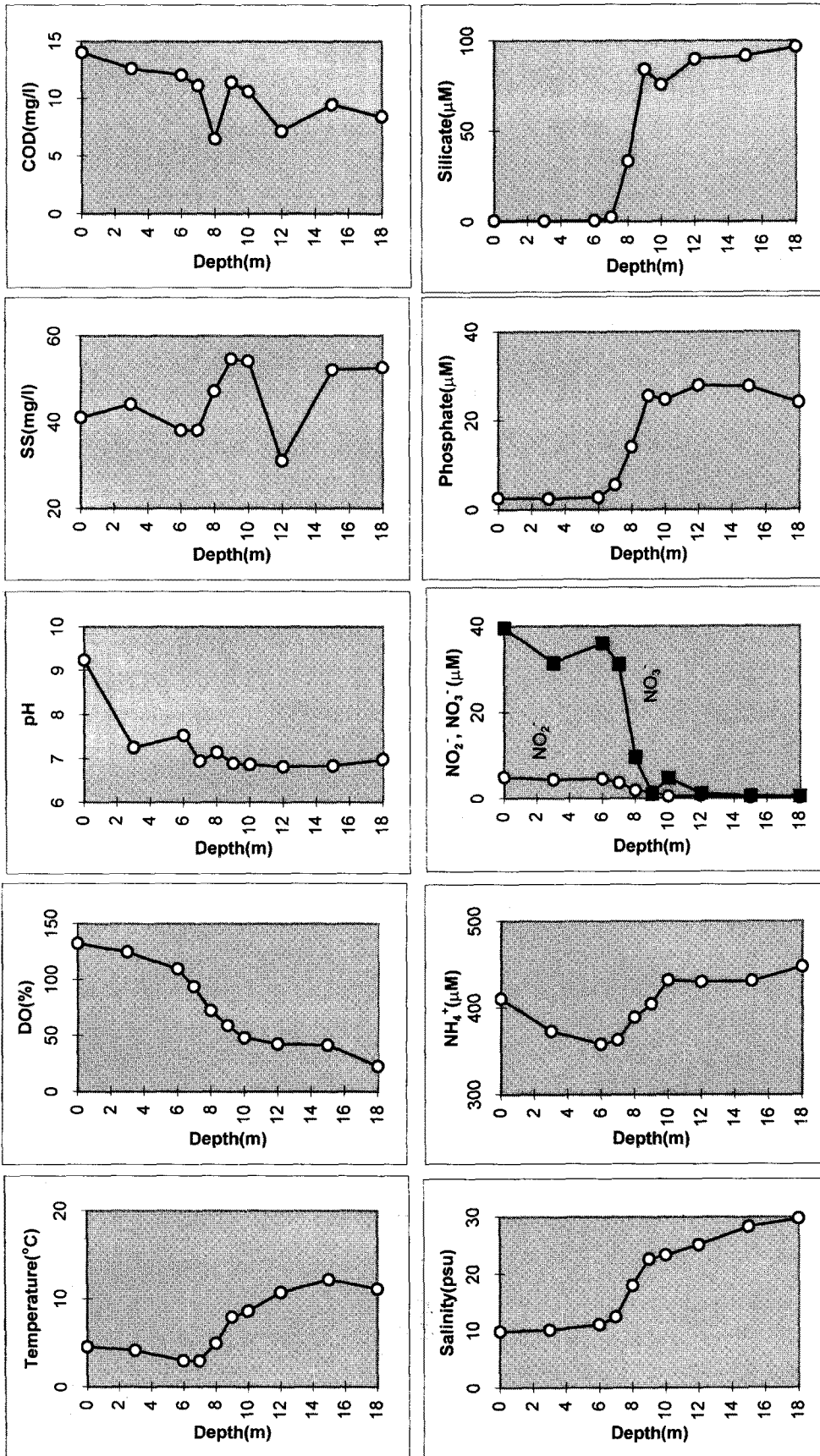


Fig. 2. Continued (St.4, 3/5/96).

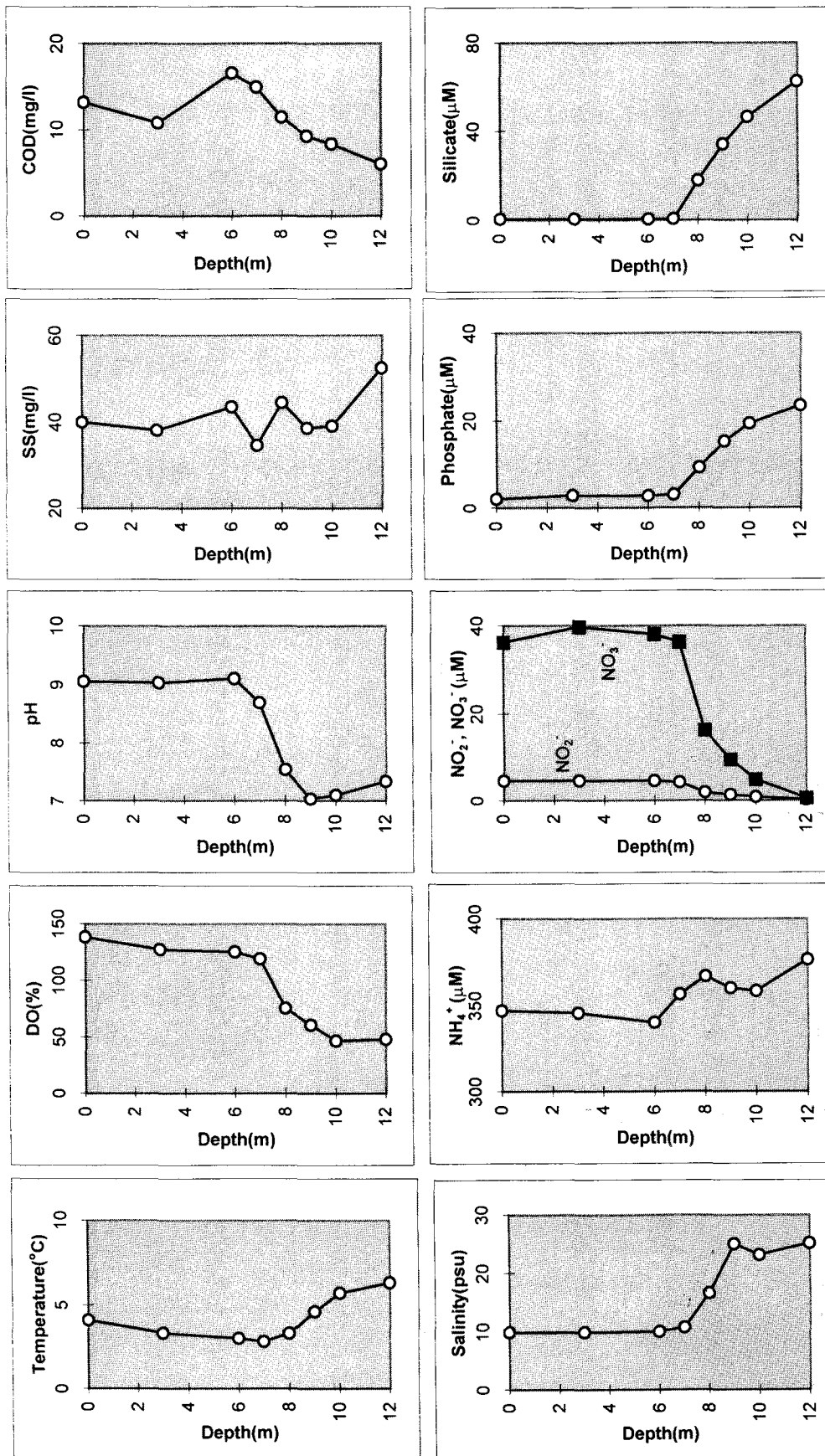


Fig. 2. Continued (St.5; 3/5/96).

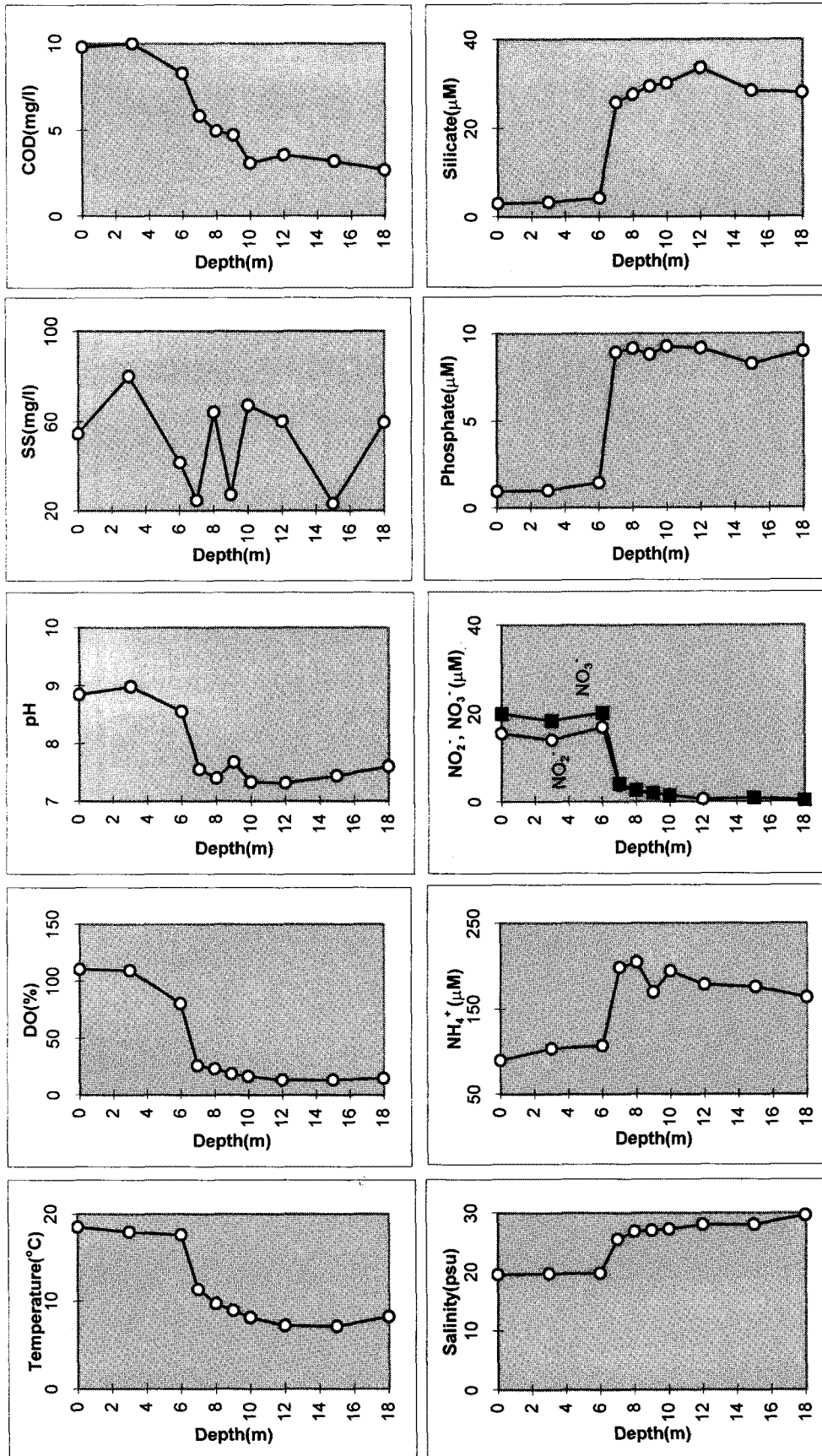


Fig. 2. Continued (St.4, 5/18/96).

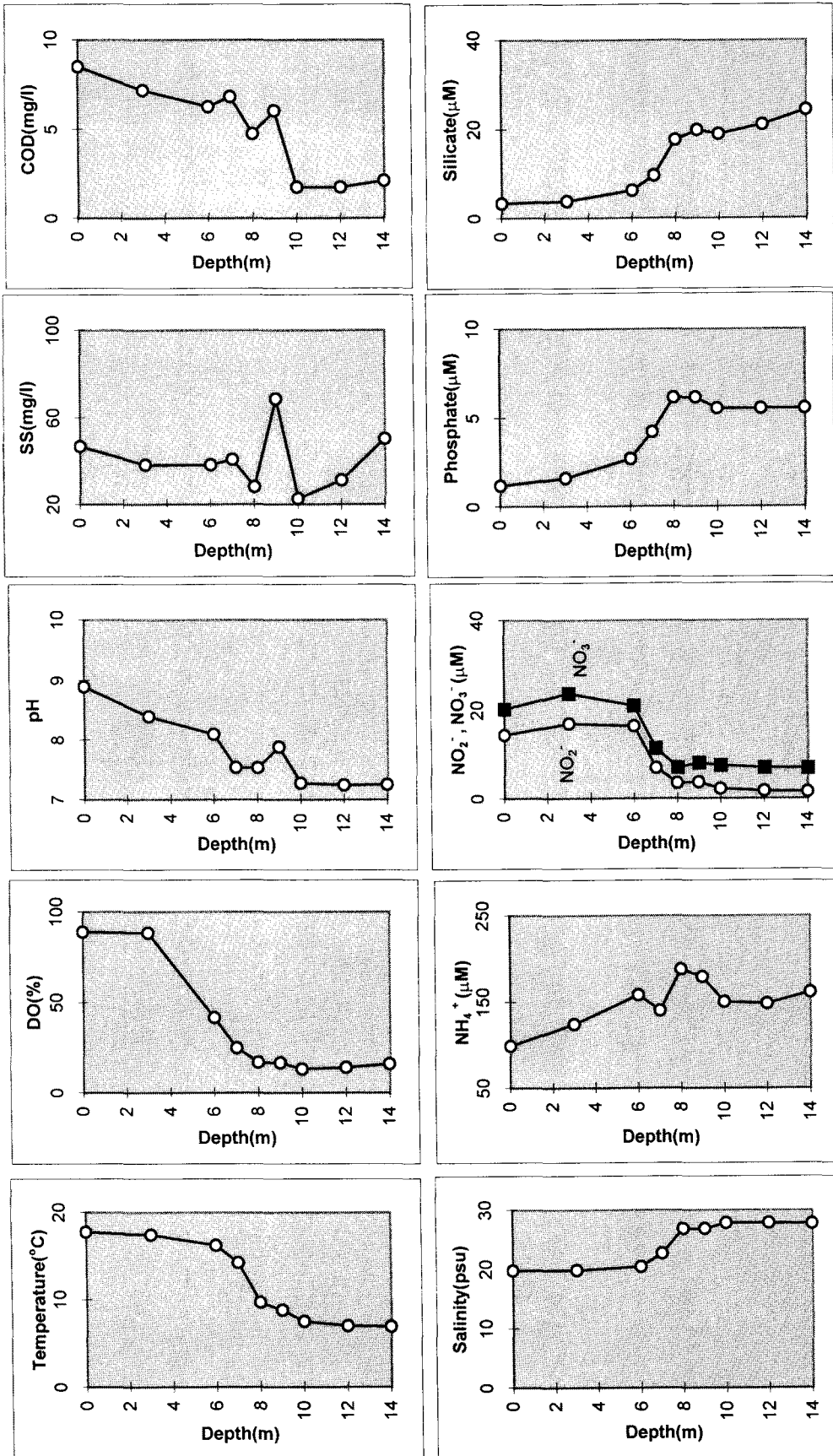


Fig. 2. Continued (St.5, 5/18/96).

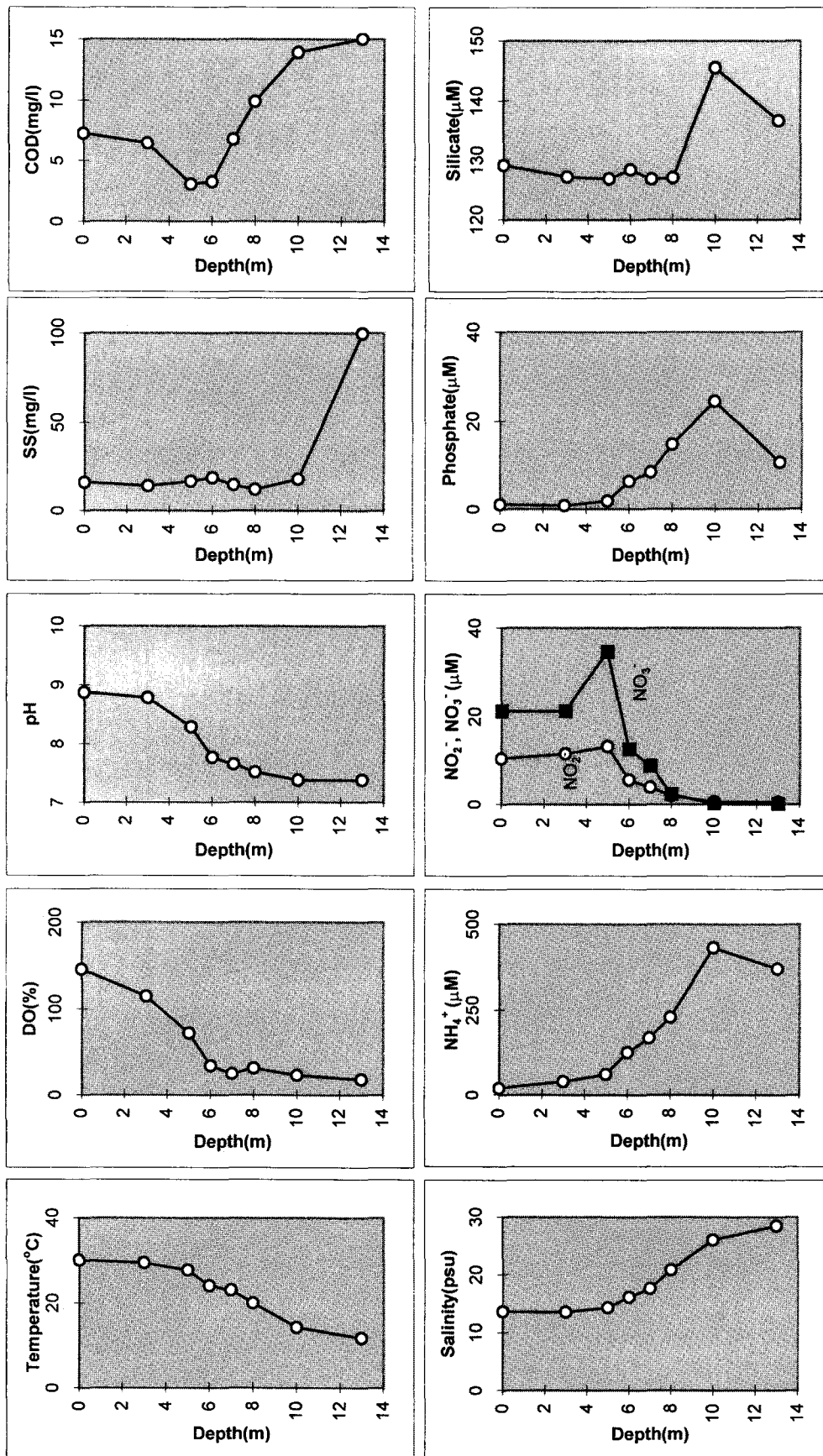


Fig. 2. Continued (St.4, 8/6/96).

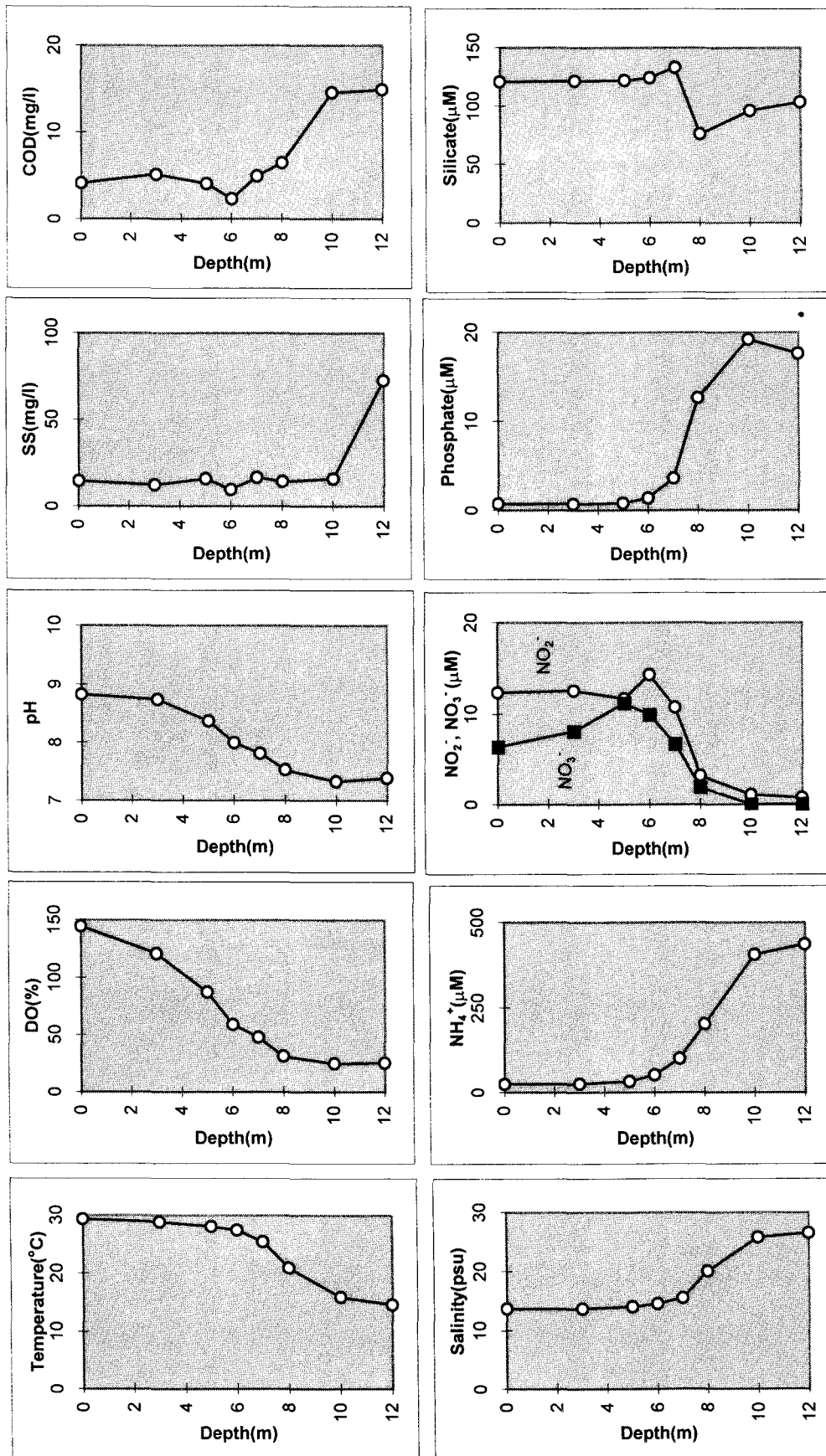


Fig. 2. Continued (St.5, 8/6/96).

로 유입된 유기물의 혐기성 분해과정에서 생성(ammonification)된 후 저산소 환경에서 더 이상 산화가 되지 못하기 때문이 주원인으로 판단된다.

연구 해역의 pH는 전반적으로 수괴에 따라 다양한 값을 보였으나 전반적으로 표층에서 높고 저층에서 낮게 나타났다. 비교적 높은 pH는 시화호 표층 수괴에서 나타났는데 이는 과대 번식된 식물 플랑크톤의 활발한 광합성에 따른 수중의 CO₂ 감소에 의한 것이다. 저층의 저산소 환경하에서 유기물 산화에 따른 높은 총 CO₂ 증가는 저층수괴의 pH를 상당히 감소시킬 수도 있으나 실제로는 저층수괴의 높은 alkalinity로 인하여 크게 감소되지는 않는다. Black Sea의 경우, 저산소 및 무산소 저층수괴의 총 CO₂는 표층수괴보다 1.5배 이상 높은 최대 4.5 μM의 농도를 보이고 있다(Goyet *et al.*, 1991). 저산소의 환원 환경에서는 고농도의 NH₃, HS⁻ 그리고 S²⁻ 등의 증가에 따라 alkalinity가 상당히 증가되는데 유기물의 미생물학적 ammonification과 sulfate reduction 등의 혐기성 분해과정에서 매우 높은 농도의 탄산염(bicarbonate와 carbonate)을 부수적으로 발생시키기 때문이며 실제로 Black Sea의 저층수괴는 태평양이나 대서양의 저층수괴 보다 3배 이상 높은 alkalinity를 나타내고있다(Goyet *et al.*, 1991).

시화호의 COD는 평균 7~11 mg/l로 지난 1994년의 농도보다 2배정도 증가되었다. 수직적인 분포를 보면 1995년 10월과 1996년 8월에 표층에서는 낮았으나 산화 환원 경계면을 지난 저층수에서는 급격히 증가하였다. 저층 COD의 주된 유입원으로는 시화호 주변 하천 및 공단으로부터의 유입원보다는 표층에서의 부영양화에 따른 식물 플랑크톤의 과대 번식으로부터의 유기 입자 침강 및 용존 유기물 형태로의 전환 유입이 더 큰 것으로 사료된다(Hong *et al.*, 1996). 1996년 3월과 5월에 저층에서의 COD 농도가 표층에 비해 매우 높은 것은 표층으로부터 유입된 유기물이 저산소 환경에서 산화 분해속도가 낮아지기 때문이며 이러한 환원 상태의 물질 축적 현상은 저층의 저산소 환경이 지속되는 한, 그리고 방조제에 의한 해수 유통이 차단되어 있는 한 계속 진행될 것으로 보인다. 반면 1996년 3월과 5월에는 이와 반대로 나타났는데 표층에서의 높은 유기물 생산력과 외해수 혼입시기와 조사시기와의 관계에 따라 다르게 나타나는 것으로 해석된다. COD와 용존산소는 인위적인 배수갑문 개폐가 없었던 1995년 10월의 경우 매우 밀접한 음의 상관관계를 보여 연구 해역이 활발한 광합성과 유기물 호흡에 매우 의존되어 있는 산화 및 환원 환경임을 잘 보여주고 있다.

시화호의 암모니아염은 1995년 10월 평균 75.3 μM에서 1996년 3월 평균 359.7 μM의 농도를 보여 질소계 영양염류에 있어서 부영양화의 주된 요인으로 나타났다(Table 1). 암모니아염은 시화호 표층 수괴에서 대부분 매우 높은 농도로 질산염보다 상대적으로 높게 존재하여 식물 플랑크톤의 주된 질소 공급원으로 보인다. 전체적으로 정점 4와 5의 저산소 환경인 저층에서 암모니아염이 200 μM 내외의 지극히 높은 농도를 보인 반면 아질산염 및 질산염의 농도는 수 μM 정도로 급격히 감소되어 나타났다. 이러한 용존산소와 암모니아염 그리고 아질산염과의 관계는 암모니아염이 아질산염으로 산화되는 질산화 과정의 제 1차 단계가 용존산소의 고갈로 더 이상 진행되지 못하고 있음을 잘 보여주고 있다(Fig. 3). 한편 시화호의 아질산염과 질산염은

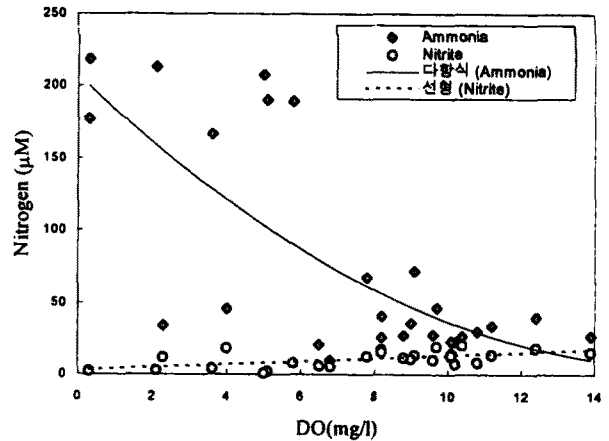


Fig. 3. DO versus ammonium and nitrite plot in Lake Shihwa (10/23/95).

공히 시화호의 산화 환경인 표층수에서 환원 환경인 정점 4와 5의 저층수보다 상대적으로 높게 나타났다(Table 1, Fig. 2).

시화호로 유입되는 암모니아염의 주된 유입원은 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 2가지이다. 첫째는 육상 유입원에 인접한 정점 1에서 높게 나타난 바와 같이 육상으로부터의 유입이 매우 큰 것으로 나타났다. 둘째는 환원 환경인 저층에서 유기 질소로 산화로부터 재생산된 고농도의 암모니아염이 수직 확산에 의하여 표층으로 유입되는 제 2차적인 과정이다. 암모니아염과 COD와는 대체로 양의 상관관계를 보여 암모니아염이 유기 물질의 초기 산화 단계에서 생성됨을 보여주고 있다. 이러한 상황에서 식물 플랑크톤은 환원 에너지가 높은 암모니아염을 우선적으로 공급 받을 수 있기 때문에 적정 수온이 유지되는 한 식물 플랑크톤의 과대 번식 현상은 거의 전계절을 통하여 일어날 것으로 보인다. 방조제 외측의 연안 해역에서의 암모니아염은 1995년 10월에 약 3 μM 부근에서 시화호 방류가 실시되던 1996년 5월과 8월에 30~50 μM로 증가되어 시화호 담수 방류가 외해역에 직접적인 영향을 미치고있음을 보였다.

한편 흥미롭게도 1995년 10월의 경우 시화호에서의 암모니아염/ 아질산염/ 질산염의 농도 비율이 11.9/1.7/1.0인데 비하여 방조제 외측의 연안 해역에서의 비율은 0.9/0.5/1.0으로서 매우 대

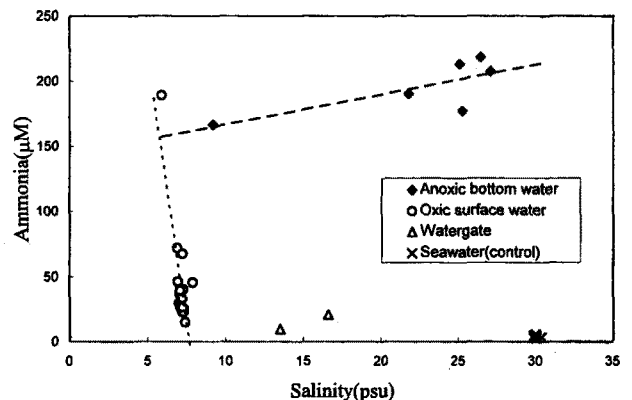


Fig. 4. Salinity versus ammonia plot in Lake Shihwa (10/23/95).

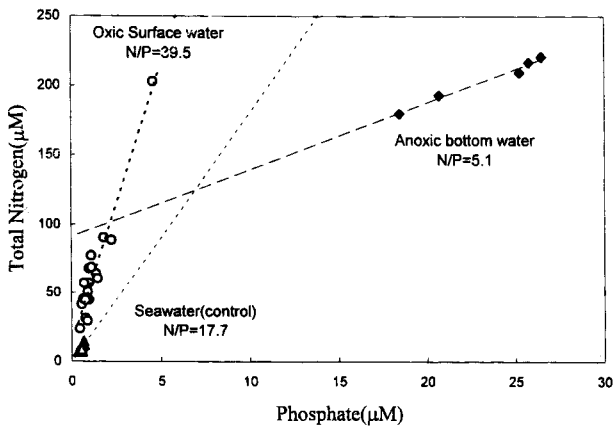


Fig. 5. Phosphate versus total nitrogen plot in Lake Shihwa (10/23/95).

조되는 양상을 보이고 있다. 이는 시화호가 과도한 유기물 유입에 따라 유기 질소에서 암모니아가 재생산되는 초기 산화 단계인 ammonification 과정이 우점되는 환경인데 비하여 방조제 외측의 연안 해역은 비교적 정상적인 무기 질소의 최종 산화 단계인 nitrification 과정이 우점하는 환경임을 잘 보여주고 있다.

시화호의 인산염은 질소와는 달리 유기물에서 무기영양염류로 재생산된 후 산화-환원 과정이 더 이상 없기 때문에 전계절에 걸쳐 표층에서 낮고 저층에서는 높은 전형적인 수직분포를 보이고 있다. 인산염 또한 염분도와와의 관계로부터 질소계 무기 영양염류와 마찬가지로 시화호에서 육상 유입원과 저층수로부터의 유입원이 각각 존재함을 알 수 있었고 방조제 외측에서는 비교적 정상적인 연안 해역의 농도를 보였다(Table 1). 흥미로운 사실은 인위적인 배수갑문 개폐가 없었던 1995년 10월의 경우 시화호 표층 수괴의 N/P 비율이 39.5로 Redfield ratio 보다 매우 높아 담수의 영향권에 속해 있음을 보였다. 일반적으로 정상적인 해양수괴에서의 N/P 비율은 16이나 그 이하로 나타나는데 방조제 외측의 연안 해역에서는 17.7 그리고 시화호 저층에 잔존하는 환원 해수층에서는 5.1의 비율을 보여(Fig. 5) 비교적 해수의 영향권에 속해 있음을 보였다. 특히 저층수괴의 낮은 비율은 이미 잘 알려진 바와 같이(Brewer and Spencer, 1974; Mayer et al., 1982; Shaffer, 1986) 산화-환원 경계면에서 인산염이 환원된 Fe 또는 Mn과 산화물을 만든 후 저층 환원층으로 침강되고 다시 용해되어 인산염을 방출되기 때문으로 볼 수 있다. 이는 시화호의 특이한 수리 물리적 조건과 생지화학적 환경을 여실히 보여주고 있다.

시화호의 규산염과 염분도와와의 관계는 여타 영양염류와 마찬가지로 시화호에서 육상 유입원과 저층수로부터의 유입원이 각각 존재함을 알 수 있었고 방조제 외측에서는 정상적인 연안 해역의 농도를 보였다. 특이한 점은 정상적인 해수 환경에서는 규산염과 인산염의 비율이 40정도 이나 본 연구 해역에서는 전계절에 걸쳐 불과 평균 3에서 18에 지나지 않았고 특히 시화호 표층에서 매우 고갈되어 나타났다. 이는 아마도 부영양화 되어있는 시화호의 표층에서 대부분의 규산염이 생체량이 높은 규조류 플랑크톤의 활발한 규산염 흡수에 의하여 제거되었고 또한 저층으로 침강된 입자 규조의 재생산 속도가 질소나 인보다는 상대적으로 작기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 시화호의 규

조류 플랑크톤의 생장의 제한 요인은 규산염일 것으로 판단된다. 역설적으로 시화호에서는 규조류가 규산염의 제한 때문에 microflagellates 등보다 중간 우점적 경쟁력이 낮을 수도 있다. 한편 연안 해역에서의 규산염의 주된 유입원은 주로 육상 암석의 화학적 풍화로부터의 유입이기 때문에 방조제 완공 후 방조제 외측 해역에서는 규산염의 유입량이 감소하였을 가능성이 있는데 실제로 방조제 밖의 규산염 농도는 경기만 주변 해역보다 비교적 낮은 편이다.

연구 해역의 용존 유기물의 형광 특성과 용존 자유 아미노산

수중에 존재하는 용존 유기물은 대부분 생거대 유기물질(biomacromolecule)과 지구거대 유기물질(geomacromolecule)로 2대분 되어져 있는 것으로 알려져 있다(Park et al., 1994; 1995). 생거대 유기물질은(형광 ex 280/em 330 nm) 대체로 생물 분해가 가능한 반면 지구거대 유기물질은(형광 ex 330/em 430 nm) 생물 분해가 거의 어려운 불활성 유기물로서 marine humic substance로도 알려져 있으며 주로 저층 수괴에 높은 농도로 축적되어있다. 95년 10월 시화호 정점 4에서의 생거대 유기물질과 지구거대 유기물질의 겔보기 형광 세기는 공히 환원 환경인 표층(739.7 TU, 416.4 QSU)보다 저층(801.7 TU, 442.2 QSU)에서 각각 증가되어 있는 것으로 나타났다. 정상적인 해양에서의 생거대 유기물질은 주로 표층에서 높게 나타나지만 시화호에서는 저층에서도 높게 나타났는데 이는 환원 환경에서의 혐기성 분해 속도가 매우 느리기 때문인 것으로 판단된다.

한편 1995년 10월 시화호의 용존 자유 아미노산은 aspartate, glutamate, serine, histidine, glycine, alanine과 tyrosine이 주로 나타났고 그 중 serine, glycine과 alanine이 가장 우점적으로 나타났다. 그 이외도 여러 아미노산이 매우 낮은 농도이지만 시화호의 산화 환경의 표층수에서 환원된 저층수보다 다양하게 나타났으며 각각의 농도 또한 표층수가 평균 100 nM로 저층수의 평균 30 nM 보다 높게 나타났다(Fig. 6). 연구 해역의 아미노산 농도는 황해 중부에서의 결과(Park et al., 1994)보다 전반적으로 높게 나타났다. 특이한 것은 미 확인된 primary amine이 환원된 저층에서 표층보다 약 10배 높은 1 M 정도로 매우 나타난 점으로 이와 같이 환원 환경에서 특히 증가되는 아미노산을 밝히기 위해서는 차후 집중적인 조사가 필요하다. Mopper and Kieber

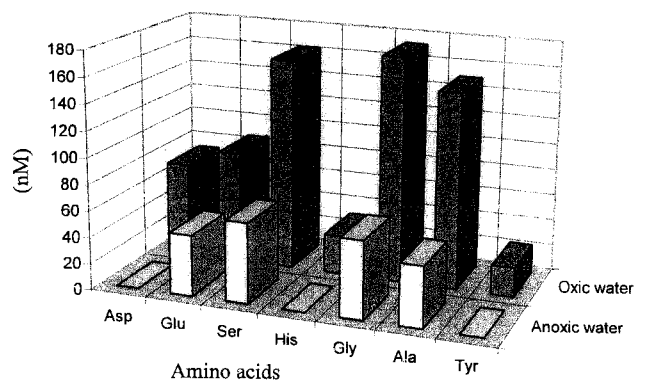


Fig. 6. Major amino acids of oxidic and anoxic water in Lake Shihwa (10/23/95).

(1991)도 Black Sea 저층 환원수괴에서 상당히 높은 미확인 primary amine이 존재함을 보고하였는데 이는 아마도 환원환경하의 생화학적 대사과정이 정상 해양환경과는 상당히 다르기 때문일 것으로 추측된다.

참고문헌

- Brewer, P.G. and D.W. Spencer, 1974. Distribution of some trace elements in Black Sea and their flux between dissolved and organic phases. In: *The Black Sea- Geology, Chemistry, and Biology*. edited by E.T. Degens and D.A. Ross, AAPG: 137-143.
- Brewer, P.G. and J.W. Murray, 1973. Carbon, nitrogen and phosphate in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **20**: 803-818.
- Bryantsev, V.A., D. Ya. Fashchuk, T.A. Ayzatullin, S.V. Bagotskiy and A.V. Leonov, 1988. Variation in the upper boundary of the hydrogen sulfide zone in the Black Sea: analysis of field observations and modeling results. *Oceanology*, **28**: 180-185.
- Buesseler, K.O., H.D. Livingston and S.A. Casso, 1991. Mixing between oxic and anoxic waters of the Black Sea as traced by Chernobyl cesium isotopes. *Deep-Sea Research*, **38**: S725-S745.
- Coble, P.G., R.B. Gagosian, G.E. Friederich and J.P. Christensen, 1991. Vertical distribution of dissolved and particulate fluorescence in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S985-S1001.
- Codispoti, L.A., G.E. Friederich, J.W. Murray and C.M. Sakamoto, 1991. Chemical variability in the Black Sea: implications of continuous vertical profiles that penetrated the oxic/anoxic interface. *Deep-Sea Research*, **38**: S691-S710.
- Cutter, G.A., 1991. Dissolved arsenic and antimony in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S825-S843.
- Goyet, C., A.L. Bradshaw and P.G. Brewer, 1991. Carbonate system in the Black-Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S1049-S1068.
- Hong, G.H., S.K. Park, D.P. Hong and S.H. Lee, 1996. Settling particulate organic matter in Sihwa artificial Lake. *Ocean Research*, **18**: 89-92 (in Korean).
- Lewis, B.L. and W.M. Landing, 1991. The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S 773-S803.
- Mayer, L.M., F.P. Liotta and S.A. Norton, 1982. Hypolimnetic redox and phosphorus cycling in hypereutrophic Lake Sebasticook, Maine. *Water Research*, **16**: 1189-1196.
- Millero, F.J. and M.L. Sohn, 1992. *Chemical Oceanography*. CRC Press. 531 pp.
- Mopper, K. and D.J. Kieber, 1991. Distribution and biological turnover of dissolved organic compounds in the water column of the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S1021-1047.
- Murray, J.W., Z. Top and E. Ozsoy, 1991. Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S663-S 689.
- Park, Y.C., C.H. Yoon and K.H. Chung, 1994. Amino acid composition and characteristic of dissolved organic compounds in the Yellow Sea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **29**: 171-182.
- Park, Y.C., S.K. Son, K.H. Chung, K.H. Kim, 1995. Characteristics of fluorescent organic matter and amino acids composition in the East Sea. *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, **30**(4): 341-354.
- Parsons, T.R., Y. Maita and C.M. Lalli, 1984. *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*. Pergamon Press. 00 pp.
- Shaffer, G., 1986. Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea. *Nature*, **321**: 515-517.
- Sorokin, Yu. I., 1983. The Black Sea. In: *Estuaries and Enclosed Seas. Ecosystems of the World*, edited by B.H. Ketchum, Elsevier, Amsterdam, **26**: 253-292.
- Swart, P.K., 1991. The oxygen and hydrogen isotopic composition of the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S761-S772.
- Tebo, B.M., 1991. Manganese(II)oxidation in the suboxic zone of the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S883-S905.
- Wakeham, S.G. and J.A. Beier, 1991. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, **38**: S855-S873.