

오대호 퇴적물에 포함된 크롬의 시공간적 변화에 관한 연구

정상조* · 한 옥*

A Study on the Spatial and Historical Variations of Chromium in Sediments of the Great Lakes

Sangjo Jeong* and Uk Han*

ABSTRACT : The vertical concentration profiles of chromium in sediment cores were measured from Lakes Superior, Michigan, and Ontario in an attempt to determine spatial and historical variations. Pre-industrial concentrations of chromium are typical for soils in the Great Lakes region. Only Lakes Ontario and Michigan exhibit anthropogenic enrichments of chromium in the sediments. Sediment profiles in Lakes Ontario and Michigan indicate that the rates of anthropogenic chromium loading to the Great Lakes region are decreasing. Focusing corrected inventories are similar within each lake and those are higher in Lake Ontario than Lake Michigan. The results are interpreted to indicate that there is a small atmospheric component to chromium inputs to the Great Lakes and that the relative importance of this input decreases from Lake Superior to Lake Ontario.

서 론

자연 및 인간활동으로 호수에 유입된 중금속의 분포 양상은 퇴적물의 분석을 통하여 많은 연구가 이루어졌다 (Kemp and Thomas, 1976; Kemp *et al.*, 1978; Galloway and Likens, 1979; Evans and Dillon, 1982; Johnson *et al.*, 1986; Johnson and Nicholls, 1988). 대기, 하천, 지하수, 호안 침식 등을 통하여 호수 환경에 유입된 중금속은 가용성 물질 및 입자성물질과의 반응을 통해 많은 영향을 받으나 대부분 퇴적작용으로 수생환경으로부터 제거된다. 퇴적물은 물이나 생물 시료에 비해 상대적으로 안정하므로 시간적·공간적 분포를 연구하는데 매우 유용하게 사용된다 (Mueller *et al.*, 1989).

오대호 지역은 빙하를 제외한 세계 담수의 약 20%를 보유하고 있으며, 미국 인구의 20%, 캐나다 인구의 60%가 거주하는 고도로 산업화된 지역이다 (Berg, Johnson, 1978;

Heft, 1993). 현재 오대호 지역이 직면하고 있는 가장 큰 문제점 중의 하나는 분해하기 어려운 독성 물질에 의한 수질 및 대기의 오염이다 (Arimoto, 1989). 특히 중금속은 수생 생태계를 위협하고 식수의 질을 저하시키는 독성 환경 오염물질이다. 높은 표면적비 때문에 오염물질은 굵은 입자보다 미세한 입자로 이루어진 퇴적층에 보다 많이 분포한다 (Dong *et al.*, 1984). 오대호로 유입되는 지류의 퇴적층이 중금속에 의해 심각하게 오염되어 있고 (Nichols *et al.*, 1991), 슈피리어호, 미시간호, 온타리오호 퇴적층의 상부에서 Hg, Pb 혹은 Cd 같은 중금속의 농도가 다른 부분보다 높은 것은 최근 인간활동에 의한 오염의 결과로 해석하고 있다 (Kemp *et al.*, 1978). 오염물질은 주로 대기로부터 침전으로 오대호에 유입된다 (Schmidt and Andren, 1984; Eisenreich *et al.*, 1986). 하지만 오대호 지역의 크롬 오염에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

본 연구의 목적은 오대호에 유입된 크롬의 근원지와 대기가 크롬의 유입에 차지하는 비중을 규명하는 것이다. 본 연구 결과는 환경 오염 문제를 이해하고 효과적인 환경 보전을 위하여 매우 중요하다. 오대호의 유역 면적에 대한 호수 표면적의 높은 비율 때문에 대기가 크롬의 유

* 기초과학연구원 (Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea)

** 서울대학교, 지질학과 (Dept. of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

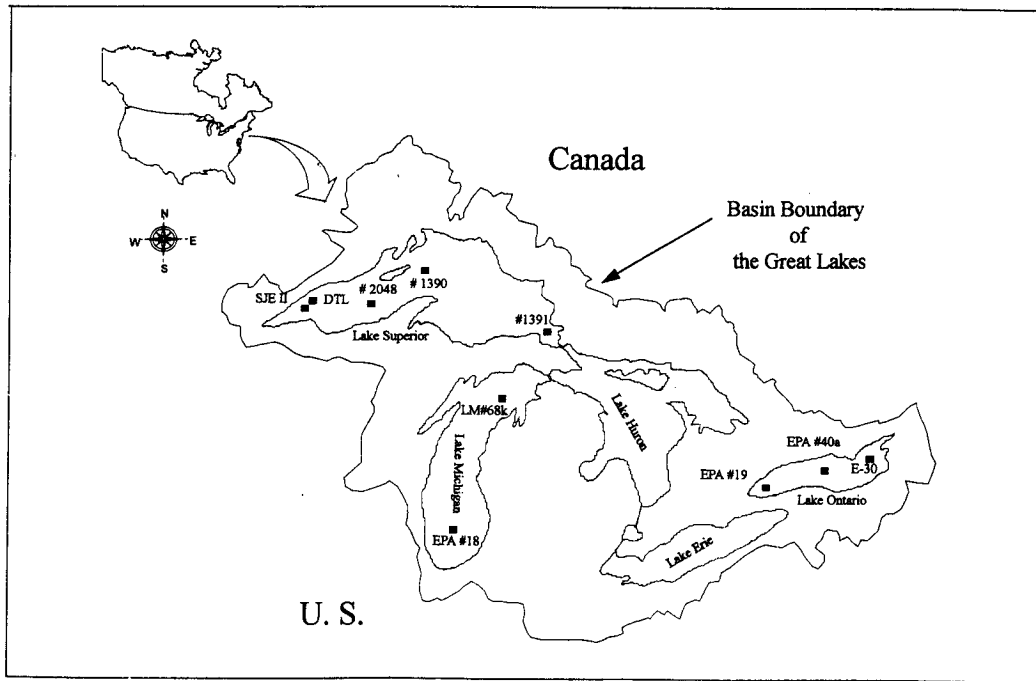


FIG. 1. Sediment sampling sites of the Great Lakes.

입에 중요한 근원이라고 가정한다. 또한 대기로부터 크롬의 침전은 공기가 충분히 혼합되어 있으므로 호안이나 호수의 가운데 및 전호수를 통해 동일하다고 가정한다. 그래서 만약 위의 가정이 사실이라면 오대호 전역을 통해 대기로부터 퇴적층에 유입된 크롬의 양은 동일하게 된다. 하지만 크롬의 총량은 sediment focusing에 의해 영향을 받는다. 크롬의 총량이란 코어 시료에 들어있는 크롬의 총 질량을 의미하며, sediment focusing이란 퇴적된 퇴적물이 주기적인 조류, 경사 등에 의한 침식과 퇴적작용으로 보다 깊은 곳으로 이동하는 움직임을 의미한다. 집중계수 (focusing factor)가 오대호 지역의 자료 보정 및 시료채취 위치에 따른 상이한 퇴적율을 설명하는데 사용된다 (Rapaport *et al.*, 1988; Eisenreich *et al.*, 1989).

오대호 지역의 퇴적층에 대기의 침전으로 유입된 것으로 생각되어지는 ^{210}Pb 의 총량은 15.5 pCi/cm^2 이다 (Urban *et al.*, 1990; Golden *et al.*, 1993). ^{210}Pb 의 총량은 시료채취 장소의 퇴적물 시료에서 측정된다. 만약 시료채취 지역에 sediment focusing가 있었다면 ^{210}Pb 의 총량은 15.5 pCi/cm^2 보다 크게 된다. 그러므로 퇴적 지역에서 퇴적 집중된 양은 집중계수를 통해 결정된다.

집중계수 = ^{210}Pb 의 측정 총량 / ^{210}Pb 의 예상 총량

시료채취 지역의 크롬 총량에 대해 이 집중계수를 나누

면 집중계수에 의해 보정되어진 크롬 총량을 구할 수 있다. 만약에 이 집중계수에 의해 보정되어진 크롬 총량이 전 호수에 걸쳐 유사하다면 대기가 오대호로 유입되는 크롬의 주된 근원이라는 가설을 뒷받침하게 된다.

본 연구에서는 퇴적층의 크롬 농도, 대기과 강수에 포함된 크롬 농도, 그리고 오대호의 ^{210}Pb 자료를 활용하여 인간의 활동에 의해 유입된 크롬의 시공간적 분포 고찰과 현재의 퇴적누적율, 대기침전이 크롬의 유입에 차지하는 상대적인 비중, 그리고 인간활동에 의해 유입된 크롬의 양을 측정하고자 한다.

시료채취 및 처리

퇴적층 코어 (core) 시료는 1988, 1990, 1991, 1992, 1993년에 걸쳐 슈퍼리어호, 미시간호, 온타리오호로부터 연구선인 Guardian호 (USEPA), Seward-Johnson호, 그리고 Johnson Sea-Link II (NOAA-NURP)를 이용하여 채취하였다 (Fig. 1). 크롬은 microwave 질산 추출법에 의해 코어 시료로부터 추출되었다. 추출액은 흑연로를 이용한 원자흡수분광법 (GFAAS)을 이용하여 크롬에 대해 분석하였다.

각 호수의 깊은 부분은 sediment focusing 과정을 통해 오염물질과 결합된 미립자 퇴적물의 활발한 퇴적이 일어나

기 때문에 시료채취 장소로 선정되었다. 시료는 스테인레스 박스 코어링 장치 (30 cm×30 cm×70 cm)를 사용하여 획득하였다. PVC 원통형 튜브 (3')를 스테인레스 박스에 퇴적층의 압축을 피하기 위해 진공상태에서 밀어 넣어 시료를 채취했다. 이때 주변으로부터 오염을 피하기 위해 각 원통형 튜브 및 박스 코어 장치 벽면으로부터 5 cm 이상 이격 시킨다. ²¹⁰Pb, 중금속, 유기 물질 등의 분석을 위해 깨끗해진 튜브는 고무마개를 이용해 바닥을 봉하고, 윗부분은 폴리에틸렌 마개를 이용하여 더 이상의 시료 오염을 방지한다. 이 튜브 시료는 수압 출력장치를 이용하여 0.5 cm, 1 cm 혹은 2 cm 간격으로 잘라져 개별적으로 산 및 초순수 (Distilled Deionized Water)에 의해 세척된 폴리에틸렌 병에 옮겨지고 분석이 될때까지 냉동되어 보관된다. 수압 출력장치 이용시 물에 의한 시료의 훼손을 막기 위해 바닥에 사용하는 고무 마개는 두 개를 사용하고 튜브의 벽면에 접촉한 시료 부분은 각각의 폴리에틸렌 병으로 옮겨지기 전에 제거된다.

크롬은 시료로부터 질산 추출법에 의해 추출된다. In-stra™ grade HNO₃ (15 M) 용액이 압력계를 갖춘 CEM 81형 마이크로웨이브를 이용한 추출법 (Hewitt and Reynolds, 1990)에 추출액으로 사용된다. 실내 온도에서 하룻밤 동안 녹여진 시료 5 g은 오븐에서 50°C 온도로 24시간 동안 건조된다. 시료의 공극율은 건조 시료 무게와 비건조 시료 무게의 비로부터 결정된다. 건조

된 시료는 도자기로 만들어진 질구에 의해 가는 가루로 갈아지고 이중 0.50 g은 측정되어 각각의 100 ml 폴리에틸렌 반응 용기에 넣어지게 된다. 10 ml의 HNO₃가 각각의 용기에 첨가된다. 11개의 시료 용기와 하나의 빈 용기가 동시에 침지 (浸漬)된다. 시료 용기 중의 하나는 정해진 압력 (150 psig)을 유지하기 위해 압력 통제 장치와 연결된다. 전기 오븐은 100%의 에너지로 15분, 0%의 에너지로 15분으로 프로그램 되어있고, 압력이 5 psig 이하로 떨어진 후에 문을 열어야 한다. 침지후 90 ml의 초순수를 각각의 시료 용기에 첨가하여 묽게 만든다. 이 시료 추출용액은 0.45 μm의 산으로 세척된 Nucleopore membrane 필터를 통해 걸러지고 약 4°C에서 분석될 때까지 저장된다.

시료분석

분석은 흑연로 원자흡수 분광기 (Perkin-Elmer Zeeman 5100)로서 HGA-600 Graphite Furnace Atomizer와 AS-60 Autosampler가 부착된 기기를 사용하였다. 흑연로는 L'vov platform을 사용하고 온도는 5단계로 통제되었다; dry (140°C, 55 sec), thermal pretreatment (1550°C, 30 sec), atomization (2500°C, 10 sec), clean out (2630°C, 5 sec), and cool down. 크롬 표준용액은 Fisher Scientific 1000 ppm±1%를 희석하여 만들어진다. 매트릭스 변

Table 1. Background concentrations of chromium in preliminary background value for sediments of the great Lakes region and in the soils of U.S.

Study Area	Range or means of Concentration (μg/g)	Reference
Lake Michigan	26.2~34.2	This Study ¹
	50	Mudroch <i>et al.</i> , 1988
Southern Lake Michigan	20~40	Leland <i>et al.</i> , 1974
Lake Ontario	29.2~37.66	This Study ¹
	63~86	Mudroch <i>et al.</i> 1988
Lake Superior	20~83.06	This Study ¹
	26.1~73.1	Mudroch <i>et al.</i> , 1988
	44.1	Kemp <i>et al.</i> , 1978
Lake Huron	36.9	Kemp <i>et al.</i> , 1978
Lake Simcoe, Canada	45.8	Johnson <i>et al.</i> , 1988
Georgian Bay	79.9	Kemp <i>et al.</i> , 1978
14 lakes in Ontario, Canada	43.4	Johnson, 1987
mean of soils ²	48.66	Connor and Shacklette, 1975
Range of soil means ³	11~78	Connor and Shacklette, 1975
Range of all data ⁴	<1~1500	Connor and Shacklette, 1975

¹ Results of this study are not normalized by 65% recovery of SRM.

² Mean values were calculated for chromium concentration in soils from various areas of the U.S.

³ Range of means is the range of the means for chromium concentrations in soil sites used to calculate the mean in 2.

⁴ Range of all data is the range of all data used to calculate the means for chromium concentrations in soils from various areas of U.S. The total number of samples analyses for chromium is > 1,000.

형제와 희석제는 0.05 mg의 $Mg(NO_3)_2$ 와 1 ml의 HNO_3 액을 각각 25 ml의 초순수에 희석시켜 사용한다 (Perkin-Elmer, 1985). 시료는 5 μ 메트릭스 변형제, 10 μ l의 희석제, 그리고 10 μ l의 시료를 graphite furnace에 있는 L'vov platform에 주사한다. L'vov platform은 보다 균일한 시료의 원자화와 보다 정확한 결과를 얻게 한다.

본 연구의 모든 단계는 청정기술을 바탕으로 진행된다. 실험실은 외부의 오염물질 유입으로부터 보호받으며, 시료 채취 과정에서 사용되는 모든 주사기, 주걱, 반응 용기, 기타 장비는 Corning AG-22로부터 얻어진 초순수에 의해 4회 세척, 10%의 HCl에 24시간 이상 담귀지고 다시 초순수에 의해 4회 세척된다. 이들은 초순수에 24시간 동안 담귀진 후 청정 후드에서 건조된다. 이들은 플라스틱 백에 봉해진 후 시료채취 장소로 옮겨지거나 보관되어진다. 모든 시료와 장비는 살균한 latex형 장갑을 끼고 취급되어진다.

분석과정과 분석 자료의 정확성을 평가하기 위해 분석과정은 NIST 무기물의 SRM인 #2704 (버팔로강의 퇴적 시료, 뉴욕)를 기준으로 실시되었다 (Epstein *et al.* 1989). 이 SRM에 대한 크롬의 보증된 값은 $135 \pm 5 \mu\text{g/g}$ 이다. 그러나 본 연구의 SRM #2704의 결과는 보증된 값보다 현저히 낮은 $87.3 \mu\text{g/g}$, 약 65% 수준을 반복적으로 나타내었다. 크롬에 대한 NIST의 SRM #2704의 값은 중성자 방사화 기기분석과 직류 플라즈마 방출 분광법에 의해 결정되었다 (Epstein *et al.*, 1989). HNO_3 를 사용한 침지법과 전기 오븐을 이용한 추출법은 지질학적 물질로부터 모든 크롬을 추출해 내지는 못한다 (Sulcek and Povondra, 1989). 하지만 퇴적물에 결합된 인위적인 금속은 대부분 유기물이나 진흙의 표면에 결합되어 있고 (Hewitt and Reynolds,

1990), 본 연구의 결과는 Hewitt and Reynolds (1990) 그리고 Rowan and Kalff (1993)와 일치한다. SRM #2704에 대한 상대 표준편차는 6%이내로 수렴되었다.

종합 및 토의

자연적으로 유입된 크롬

인위적인 크롬 농도는 총 크롬 농도에서 자연적인 크롬 농도를 제외한 부분에서 구할 수 있다. 미시간호와 온타리오호에 자연적으로 유입된 크롬의 농도는 $26 \sim 38 \mu\text{g/g}$ 이다. 슈피리어호는 시료채취 장소 #1391을 제외하면 약 $50 \mu\text{g/g}$ 으로 다른 두 호수보다 높다. 이 결과는 오대호 주변 지역의 토양 연구 결과와 유사하다 (Table 1). 캐나다 순상지를 구성하고 있는 변성암 풍화의 결과로 (Thomas and Mudroch, 1979) 슈피리어호의 자연적인 크롬 농도가 다른 호수에 비해 높다. 슈피리어호의 시료채취 장소 #1391는 다른 장소보다 현저히 낮은 크롬 농도를 보여준다. 하지만 이 결과는 시료채취 장소 #1391가 미시간호의 유역에 위치해 있기에 미시간호와 유사한 결과이다. 미시간호와 온타리오호의 자연적인 크롬 농도는 유사하다.

크롬의 분포 미시간호와 온타리오호에서 가장 높은 크롬 농도는 퇴적층의 상부에 존재하며, 자연적인 농도를 1에서 3.6배 초과한다 (Fig. 2). 크롬 농도 분포곡선은 퇴적층에 대한 현재의 크롬유입은 감소하고 있다는 사실을 보여준다. 미시간호의 LM#68k와 온타리오호의 EPA #40a에 대한 크롬유입은 1900년도에서 갑자기 증가하였

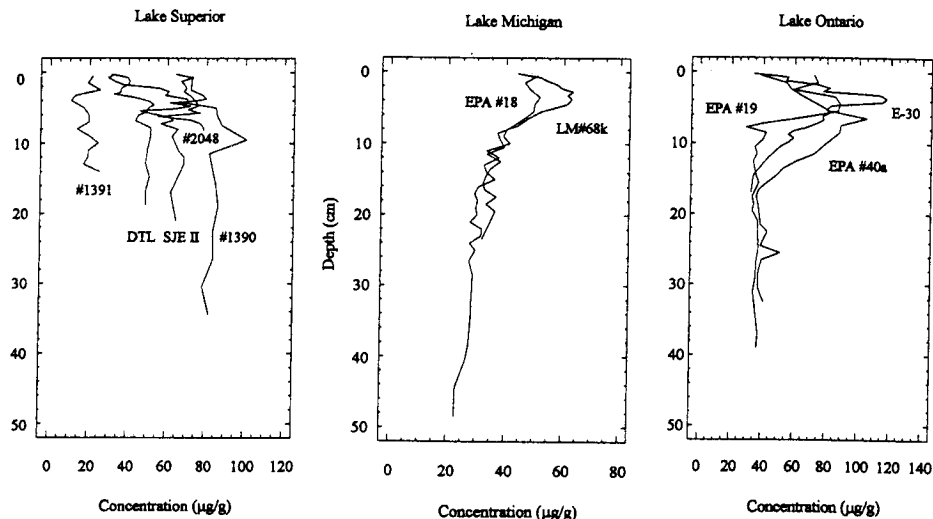


Fig. 2. Chromium concentration profiles of the Great Lakes.

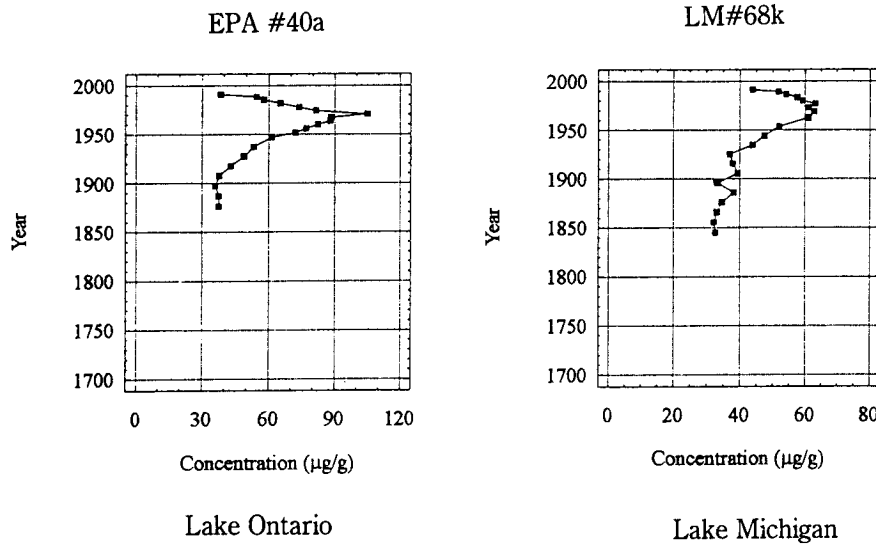


Fig. 3. Chromium concentration versus year in Lake Ontario (EPA #40a) and Lake Michigan (LM #68k).

으며 1970년대에 감소하였다 (Fig. 3). 크롬의 유입량이 증가하는 시기와 감소하는 시기는 오대호 지역을 통하여 유사하다.

슈퍼리어호의 크롬 분포는 미시간호나 온타리오호와는 달리 퇴적층의 상부에서 크롬 농도가 다른 부분보다 현저히 높지 않다. 슈퍼리어호의 시료채취 장소인 DTL과 SJEII에서 크롬 농도는 약 5 cm 깊이 부터 현재까지 감소하며, 시료채취 장소 #1390, #2048, #1391에서의 크롬 농도는 깊이에 대하여 상대적으로 일정한 분포를 보인다. 시료채취 장소 #1391에서는 퇴적물의 입자크기가 상대적으로 크기 때문에 크롬의 농도가 크게 감소하였다 (Kemp *et al.*, 1978). 슈퍼리어호의 퇴적 시료는 인간활동에 의한 크롬의 유입량 증가를 보여주지 않는다. 그 이유는 첫째, 슈퍼리어호에서는 인간활동에 의한 크롬의 유입이 없었거나 혹은 있었다라도 그 양이 자연적인 것보다 현저히 적기 때문일 것이다. 시료채취 장소 DTL과 SJEII의 크롬 농도는 택코나이트 (taconite) 부스러기에 의한 회석으로 퇴적 시료의 상부 5 cm에서는 현저히 낮아진다고 해석된다. 1969년의 미국 내무성 보고서는 1955년 이래로 Silverman에 있는 택코나이트 공장에서 슈퍼리어호로 매일 약 67,000톤의 부스러기가 유입된다고 발표하였다. 택코나이트 부스러기 층은 높은 농도의 Si, Fe 그리고 Mn을 함유하고 있으나 주 미량 금속과 영양 원소는 낮은 농도를 보여준다 (Kemp *et al.*, 1978). 불행히도 택코나이트 부스러기에 함유된 크롬의 농도는 알려져 있지 않다. 그러므로 이 해석은 하나의 가능성으로 남

는다. 둘째 가능성은 초기속성작용 (early diagenesis)으로 쇄설성 물질에 대한 유기물의 비율 때문이다. 셋째 가능성은 인간의 활동에 의해 조성된 크롬 농도가 낮은 유입물에 의한 퇴적물의 회석이다.

크롬의 퇴적누적률 (sediment accumulation rates)

퇴적율은 ²¹⁰Pb 자료를 이용하여 구할 수 있다. 퇴적층의 누적율과 깊이의 증가에 따른 연대 계산은 다짐작용 (compaction)과 초기속성작용으로부터 받은 코어의 영향을 해석하는데 많은 도움을 준다 (Norton and Kahl, 1987; Urban *et al.*, 1990). 교란 받지 않은 퇴적층의 연대 측정 (Robbins, 1978)은 아래 식 (1)으로 결정되며,

$$A(z) = A_s \times \text{EXP}(-kz/W) \tag{1}$$

여기서 A(z)는 퇴적층에서 대기침강에 의한 ²¹⁰Pb 활동도, A_s는 퇴적층과 물의 접촉면에서 대기 침강에 의한 ²¹⁰Pb 활동도, k는 붕괴상수 (0.0311 yr⁻¹), z는 퇴적층의 누적건조질량, W는 퇴적율 (g/cm² yr)이다.

크롬의 퇴적누적율 (Golden *et al.*, 1993)은 식 (2)를 통해 계산된다.

$$\text{Accum (g/m}^2 \text{ yr)} = C_{sed} \times W \times 10^4 \tag{2}$$

여기서 Accum은 크롬의 퇴적누적율, C_{sed}는 크롬의 퇴적층 상부 농도 (g/g), W는 ²¹⁰Pb 자료에 의한 퇴적율 (g/cm² yr)이다. 크롬의 퇴적층 상부 농도는 코어의 최상

Table 2. Sediment accumulation rates for chromium in Lakes Superior, Michigan and Ontario.

Lakes	Surface area (10 ¹⁰ m ²)	Sites	Sed. Rates ¹ (g/cm ² yr)	Surf. Con. ² (µg/g)	Accum. ³ (µg/m ² yr)	FF ⁴	Accum/FF ⁵ (µg/m ² yr)
Superior	82.1	DTL	0.0342	30.90	10567.8	1.48	7140.4
		SJEH	0.0267	32.98	8805.7	1.26	6988.6
		#2048	0.0123	64.20	7896.6	1.14	6926.8
		#1390	0.0390	72.55	28294.5	3.21	8814.5
		#1391	0.0200	21.63	4326.0	1.79	2416.7
						Ave.	6457.4
Michigan	57.8	EPA#18	0.0390	50.81	19815.9	2.434	8141.3
		LM#68 k	0.0280	43.91	1229.8	1.267	9703.9
						Ave.	8922.6
Ontario	19.5	EPA#19	0.0302	71.85	21698.7	1.06	20470.5
		EPA#40 a	0.0639	38.58	24652.6	1.705	11459.0
		E-30	0.0666	33.78	22497.5	2.04	11028.2

Sed. Rates¹=sedimentation rates. Surf. Con.²=surface concentration.

Accum.³=sediment accumulation rates. FF⁴=focusing factor.

Accum/FF⁵=focusing corrected accumulation rates.

Table 3. Dry deposition in the Great Lakes.

Data of Cr concentration in air (µg/m ³)	Study Area	References
0.015~0.0191	Michigan	Michigan Dept. of Natural Resources, 1990
0.0064~0.0486	Michigan	Michigan Dept. of Natural Resources, 1991
0.0046	Mayville, New York State	Dutkiewica <i>et al.</i> , 1983
0.002	Lake Erie	Kelly <i>et al.</i> , 1991
0.0013	Lake Superior (1977)	Eisenreich, 1982
0.0059~0.0151	Mean of the Great Lakes	334.9~857.1 µg/m ² yr

부 0.5~1 cm의 농도를 의미한다. 퇴적층에서 크롬의 퇴적누적율은 집중계수에 의해 보정된다. 집중계수에 의해 보정되어진 크롬의 퇴적누적율은 호수 전체에 대해 사용되어질 수 있다. 퇴적율은 Golden *et al.* (1993)의 결과를 사용하였다. 슈퍼리어호에 대한 퇴적율은 가변 (variable) 모델이 가장 잘 묘사하였고, 미시간호와 온타리오호의 퇴적율은 항상성 (constant) 모델이 가장 잘 묘사하였다. 현재 크롬의 평균 퇴적누적율은 온타리오호에서 가장 높고 슈퍼리어호에서 가장 낮다. 현재의 퇴적층에 대한 크롬유입은 슈퍼리어호, 미시간호, 온타리오호에 대해 각각 5.3×10⁶ kg/year, 5.2×10⁶ kg/year, 그리고 2.8×10⁶ kg/year 이다 (Table 2).

크롬의 대기로부터 침전

퇴적층에 유입되는 크롬 중 대기가 차지하는 상대적인 비율은 퇴적층의 상부에서 퇴적누적율과 대기침전율의 비교를 통해 알 수 있다. 대기로부터의 침전은 건조 (dry)

및 습윤 (wet) 침전으로 구성되어 있다. 습윤침전은 건조 침전보다 오대호에서 보다 중요하리라 생각되어진다 (Mackay *et al.*, 1986; Eisenreich, 1987; Eisenreich, 1992). 하지만, 오염물질이 큰 입자와 결합할 시에는 건조 침전이 주를 이룰 수도 있다 (Murphy, 1984). 습윤침전을 나타내는 식 (Eisenreich *et al.*, 1992)은 다음 식 (3)과 같고,

$$F(\text{wet}) = C_{T, \text{rain}} \times P \quad (3)$$

여기서 F (wet)는 습윤침전율 (g/m² yr), C_{T, rain}는 강수 중의 크롬 농도 (g/m³), P는 연간 강수량 (m/yr)이다. 건조침전율 (Eisenreich *et al.*, 1992)은 식 (4)와 같다.

$$F(\text{dry}) = C_{T, \text{air}} \times V_d \times f_d \quad (4)$$

여기서 F (dry)는 건조침전율 (g/m² yr), C_{T, air}는 공기 중의 크롬 농도 (g/m³), V_d는 건조 입자 침강속도 (0.2 cm/sec), f_d는 연간 비강수 기간 비율 (0.9)이다. 크롬의 오대호에서 대기로부터 건조침전율은 Table 3으로부터

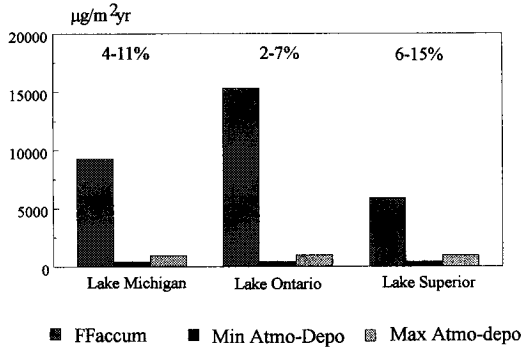


Fig. 4. Comparison of chromium sediment accumulation rates and atmospheric deposition rates of the Great Lakes.

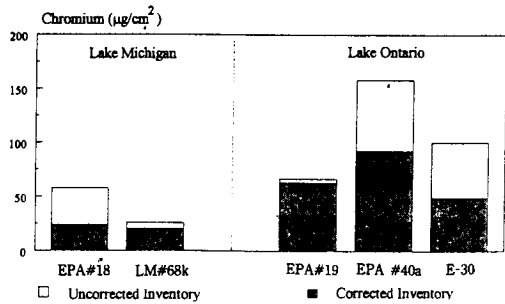


Fig. 5. Chromium inventories of Lake Michigan and Lake Ontario.

계산되어졌다.

몇 개의 자료는 검출한계보다 적은 양을 보여주었다. 그러므로 평균 유입의 범위는 검출한계보다 적은 양은 최소량을 0, 최대량은 검출한계값으로 계산하였다. 대기로부터 오대호에 유입되는 습윤 크롬의 침전율은 미국 환경청의 오대호 대기침전 네트워크 (GLAD)의 자료 (U.S.E.P.A., 1994)로부터 계산되었다. 대기침전 네트워크는 오대호 주변에 약 30개 이상의 측정소에서 크롬의 농도를 측정하였다. 1988년부터 1991년 사이의 평균 크롬 농도가 습윤침전율을 계산하는데 사용되어졌다.

총 대기침전율은 온타리오호에서 가장 높고 슈피리어호에서 가장 낮다. 대기침전이 퇴적누적율에 기여하는 상대적인 비율은 대기침전율을 집중계수로 보정한 퇴적누적율로 나눔으로 계산되어졌다. 슈피리어호, 미시간호, 그리고 온타리오호의 퇴적누적율은 대기침전에 의해 각각 6~15%, 4~11%, 그리고 2~7% 영향을 받았다 (Fig. 4). 크롬유입의 원인으로 대기가 차지하는 비중은 크지 않았고, 그 상대적인 중요성은 슈피리어호에서 온타리오호로 갈수록 감소되는 현상을 나타낸다.

인간의 활동에 의해 유입된 크롬의 총량

인간의 활동으로 퇴적층에 유입된 크롬의 총량은 식 (5)에 의해 계산된다.

$$Inv (\mu g/cm^2) = \sum_i [Csed \times (1 - \phi) \times \rho \times d] \quad (5)$$

여기서 Inv는 코어 시료에 있는 크롬의 총량, Csed는 퇴적층의 크롬 농도 ($\mu g/g$), ϕ 는 공극률, ρ 는 퇴적층의 건조밀도, i 는 퇴적시료의 수, d 는 퇴적시료의 두께이다.

이 총량은 집중계수를 사용하여 보정되어진다. 보정되지 않은 크롬은 유역과 호수 사이에서 sediment focusing의 상이로 서로 다르게 나타난다. 하지만 집중계수를 이용해서 보정된 미시간호의 총량은 유사한 값으로 수렴하고 온타리오호의 경우도 마찬가지다 (Fig. 5). 하지만 집중계수에 의해 보정되어진 미시간호와 온타리오호의 총량은 서로 다르다. 이것은 대기로부터 유입되는 크롬이 오대호에 대해 주 근원이 아니거나, 오대호상 대기의 크롬 농도에 차이가 있음을 의미한다. 인간의 활동에 의해 오대호에 유입된 크롬의 총량은 식 (6)에 의해 계산된다.

$$ASB (kg) = (\sum_j Invc) / j \times SA \quad (6)$$

여기서 ASB는 인간활동에 의해 유입된 크롬 총량, j 는 시료채취 장소 수, Invc는 시료채취 장소에서 보정된 크롬의 총량, SA는 호수의 표면적이다. 인간의 활동에 의해 미시간호와 온타리오호의 퇴적층에 유입된 크롬의 총량은 각각 1.27×10^8 kg, 1.33×10^8 kg이다. 슈피리어호에서는 인간의 활동에 의해 유입된 크롬의 양이 자연적으로 유입되는 크롬의 양에 비해 너무 적기 때문에 유추하기가 어렵다.

결론

본 연구는 오대호에 유입되는 크롬의 분포와 양을 규명하기 위하여 슈피리어호, 미시간호, 온타리오호의 심부에서 채취한 퇴적시료를 분석하였다. 자연적으로 퇴적물에 유입된 크롬의 농도는 오대호 주변지역의 토양과 유사하다. 미시간호와 온타리오호에서는 인간의 활동으로 인한 크롬 유입량의 증가를 보인다. 오대호 지역의 퇴적층에 대한 크롬유입은 1900년부터 급격히 증가하였지만, 1970년부터 현재까지 감소하는 경향을 보여준다. 현재 퇴적층에 대한 크롬의 유입은 온타리오호에서 가장 활발하고 슈피리어호에서 가장 적다.

퇴적층에 유입되는 크롬 중 대기가 차지하는 상대적인 비율은 퇴적층의 상부에서 퇴적누적율과 대기침전율을 비교하여 고찰하였다. 퇴적층에 유입되는 크롬 중 대기가 차지하는 비율은 크지 않았고 (15% 이내), 그 상대적인 중요성은 슈퍼리어호에서 온타리오호로 갈수록 감소되는 경향을 나타낸다. 인간의 활동에 의해 미시간호와 온타리오호의 퇴적층에 유입된 크롬의 총량은 각각 1.27×10^8 kg, 1.33×10^8 kg이다. 슈퍼리어호에서는 인간의 활동에 의해 유입된 크롬의 양이 자연적으로 유입되는 크롬의 양에 비해 너무 적기 때문에 측정하기 쉽지 않다.

참고문헌

- Arimoto R. (1989) Atmospheric deposition of chemical contaminants to the Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research*, v. 15, p. 339-356.
- Berg N. A. and Johnson M. G. (1978) Environmental management strategy for the Great Lakes system: Final report to the international joint commission. The international reference group on Great Lakes pollution from land use activity, Windsor, Ontario.
- Connor J. J. and Shacklette H. T. (1975) Background geochemistry of some rocks, soils, plants, and vegetables in the conterminous United States. U. S. Geological Survey Professional Paper 574-F.
- Dong A., Chesters G. and Simsiman G. V. (1984) Metal composition of soil, sediments, and urban dust and dirt samples from the Menomonee river watershed, Wisconsin, U. S. A. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 22, p. 257-275.
- Dutkiewica V. A., Parekh P. P., and Husain L. (1987) An evaluation of regional elemental signatures relevant to the Northeastern United States. *Atmospheric Environment*, v. 21, p. 1033-1044.
- Eisenreich S. J. (1982) Atmospheric role in trace metal exchange at the air-water interface. *Journal of Great Lakes Research*, v. 8, p. 243-256.
- Eisenreich S. J. (1987) The chemical limnology of non-polar organic contaminants: PCBs in Lake Superior. In Hites R. A. and Eisenreich S. J., Sources and fates of aquatic pollutants, Adv. Chem. Ser. no. 216, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.
- Eisenreich S. J., and Strachan W. M. J. (1992) Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes. A workshop held at the Canada center for inland waters, Burlington, Ontario, Jan. 31 through Feb. 2.
- Eisenreich S. J., Capel P. D., Robbins J. A. and Bourbonniere R. (1989) Accumulation and diagenesis of chlorinated hydrocarbons in lacustrine sediments. *Envir. Sci. Technol.*, v. 23, p. 1116-1126.
- Eisenreich S. J., Metzger N. A., Urban N. R., and Robbins J. A. (1986) Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline. *Envir. Sci. Technol.*, v. 20, p. 171-174.
- Epstein M. S., Diamondstone B. I. and Gills T. E. (1989) A new river sediment standard reference material. *Talanta*, v. 36, p. 141-150.
- Evans R. D. and Dillon P. J. (1982) Historical changes in anthropogenic lead fallout in southern Ontario, Canada. *Hydrobiologia*, v. 91, p. 131-137.
- Galloway J. N. and Likens G. E. (1979) Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack lake sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 24, p. 427-433.
- Golden K. A., Wong C. S., Jeremiason J. D., Eisenreich S. J., Sanders G., Swackhamer D. L., Engstrom D. R., and Long D. T. (1993) Accumulation and preliminary inventory of organochlorines in Great Lakes sediments, contaminated sediments conference, Milwaukee Wisc. June 14 through June 16.
- Heft A. D. (1993) The role of atmospheric deposition of contaminant metals to the Great Lakes: Deduced from sediment cores. unpublished M. S. Thesis, Michigan State University.
- Hewitt A. D. and Reynolds C. M. (1990) Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave-nitric acid digestion technique. *Atomic Spectroscopy*, v. 11, p. 187-192.
- Johnson M. G. (1987) Trace element loadings to sediments of fourteen Ontario Lakes and correlations with concentrations in fish. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 43, p. 3-13.
- Johnson M. G., and Nicholls K. H. (1988) Temporal and spatial trends in metal loads to sediments of Lake Simcoe, Ontario. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 39, p. 337-354.
- Johnson M. G., Culp L., and George S. E. (1986) Temporal and spatial trends in metal loadings to sediments of the Turkey Lakes, Ontario. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 43, p. 754-762.
- Kelly T. J., Czuczwa J. M., Sticksel P. R., Sverdrup G. M., Koval P. J. and Hodanbosi R. F. (1991) Atmospheric and tributary inputs of toxic substances to Lake Erie. *Journal of Great Lakes Research*, v. 17, p. 504-516.
- Kemp A. L. W., Williams J. D. H., Thomas R. L. and Gregory M. L. (1978) Impact of man's activities on the chemical composition of the sediments of Lake Superior and Huron. *Water, Air, and Soil pollution*, v. 10, p. 381-402.
- Kemp A. L. W. and Thomas R. L. (1976) Impact of man's activities on the chemical composition in the sediments of Lakes Ontario, Erie and Huron. *Water, Air, Soil Pollution*, v. 5, p. 469-490.
- Leland H. V., Shukla S. S. and Shimp N. F. (1974) Factors affecting distribution of lead and other trace elements in sediments of Southern Lake Michigan. In Singer P. C. (ed.) Trace metals and metal-organic interactions in natural waters. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., p. 89-129.
- Mackay D., Paterson S. and Schroeder W. H. (1986) Model describing the rate of transfer of organic chemicals between atmosphere and water. *Envir. Sci. Technol.*, v. 20, p. 810-816.
- Michigan Department of Natural Resources (1990) Air quality report. Air Quality Division, Department of Natural Resources, Michigan.

- Michigan Department of Natural Resources (1991) Michigan annual air quality report. Air Quality Division, Department of Natural Resources, Michigan.
- Mudroch A., Sarazin L., and Lomas T. (1988) Summary of surface and background concentrations of selected elements in the great lakes sediments. *Journal of Great Lakes Research*, v. 14, p. 241-251.
- Mueller C. S., Ramelow G. J. and Beck J. N. (1989) Spatial and temporal variation of heavy metals in sediment cores from the Calcasieu river/lake complex. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 43, p. 213-230.
- Murphy T. J. (1984) Atmospheric inputs of chlorinated hydrocarbons to the Great Lakes. In Nriagu J. O. and Simmonds M. S. Toxic contaminants in the Great Lakes. John Wiley & Sons, Inc., p. 53-80.
- Nichols S. J., Manny B. A., Scholesser D. W., and Edsall T. A. (1991) Heavy metal contamination of sediments in the upper connecting channels of the Great Lakes. *Hydrobiologia*, v. 219, p. 307-315.
- Norton S. A., and Kahl J. S. (1987) A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long-term monitors of atmospheric pollution. In Boyle T. P. New approaches to monitoring aquatic ecosystems. ASTM, Philadelphia.
- Perkin Elmer Corp. (1985) Techniques in graphite furnace atomic absorption spectrometry, Ridgefield, C.T.
- Rapaport R. A., and Eisenreich S. J. (1988) Historical atmospheric inputs of high molecular weight chlorinated hydrocarbons to Eastern North America, *Environ. Sci. Technol.*, v. 22, p. 931-941.
- Robbins J.A. (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In Nriagu J. O. (ed.) The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, p. 285-393.
- Rowan D. J. and Kalff J. (1993) Predicting sediment metal concentrations in lakes without point sources. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 66, p. 145-161.
- Schmidt J. A. and Andren A. W. (1984) Deposition of airborne metals into the Great Lakes. In Nriagu J. O. and Simmonds M. S. Toxic contaminants in the Great Lakes. John Wiley & Sons, Inc., p. 81-104.
- Sulcek Z. and Povondra P. (1989) Methods of decomposition in inorganic analysis. CRC Press.
- Thomas, R. L. and Mudroch, A. (1979) Small craft harbours-sediment survey Lakes Ontario, Erie and Lake St. Clair. Report to small craft harbours Ontario region from the Great Lakes biolimnology laboratory.
- U. S. E. P. A. (1994) Trends of precipitation loadings to the Great Lakes, unpublished data.
- United States Department of the Interior Report (1969) An appraisal of water pollution in the Lake Superior Basin, Federal Water Pollution Control Agency, Great Lake Region.
- Urban N. R., Eisenreich S. J., Grigal D. F., and Schurr K. T. (1990) Mobility and diagenesis of Pb and ²¹⁰Pb in peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 3329-3346.

1996년 1월 5일 원고접수