

광양만의 용존성 및 입자성 미량금속의 분포특성

진용현, 김경태, 김석현, 양동범, 홍기훈, 이광우*

한국해양연구소 해양화학연구단

* 한양대학교 지구해양과학과

Distribution characteristics of dissolved and particulate trace metals in Kwangyang Bay, Korea

Yong-Hyun Chin, Kyung-Tae Kim, Suk-Hyun Kim,
Dong-Beom Yang, Gi-Hoon Hong and Kwang-Woo Lee*

*Chemical Oceanography Division, Korea Ocean Research & Development Institute,
Ansan, Kyunggido, Korea*

** Department of Earth & Marine Sciences, Hanyang University Ansan, Kyunggido, Korea*

Abstract

To study the distribution and the behavior of trace metals in Kwangyang Bay, surface water samples were collected four times from August 1997 to May 1998 and were analyzed for trace metals (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by Atomic Absorption Spectrometer and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. Dissolved Co and Fe concentrations were comparatively high near the Seomjin River mouth. Particulate trace metal contents were relatively high near the Sueochun River mouth and near the Yeochun industrial complex. Distribution coefficients (K_d ; Lkg^{-1}) between dissolved and particulate phases of Fe, Pb, Co, Zn, Ni, Cu and Cd were 1.67×10^8 , 1.37×10^6 , 7.25×10^5 , 4.43×10^5 , 1.39×10^5 , 9.1×10^4 and 1.8×10^4 , respectively. In Kwangyang Bay, particulate trace-metal concentrations were as high as dissolved ones and showed seasonal and geographic variations.

KEYWORDS : Trace metals, dissolved & particulate, Kwangyang Bay.

서 론

광양만은 전라남도 관할인 여천군, 승주군 및 광양군과 경상남도 관할인 하동군 및 남해도로 둘러싸인 면적 약 230 km²의 반폐쇄적 내만이다¹⁾. 이 지역은 섬진강과 수어천등으로부터 42억 m³/yr의 유입수로²⁾ 인해 1차 생산력이 높아 좋은 생태계를 이루었으나, 1969년부터 국토종합개발계획의 일환으로 광양만 주변 해역 및 육지에는 많은 공업단지 조성이 진행되었다. 이에따른 생활하수 및 산업폐기물량이 증가하였고 최근에는 3 등급의 해역수로 수질이 저하되었다³⁾.

광양만은 과거 개발에대한 환경영향평가 목적의 수질 및 생물·퇴적물에대한 많은 조사가 있어 왔다^{4,5)}. 그러나 수계에 유입되면 지속성이 강하고 먹이사슬을 통하여 생물농축이 잘되어 독성을 유발할 수 있는 특정유해물질인 중금속에 대한 신뢰성있는 연구는 미흡한 실정이다. 중금속은 수계내 극소량으로 존재하기 때문에 미량금속이라고도 하며, 이런 이유로 시료채취 및 모든 분석과정에서 오염되기 쉬우며, 1980년대 이전에 측정된 대다수의 값들은 시료처리 과정에서 오염되어졌음이 밝혀졌다⁶⁾. 그러나 국내에서는 청정기술 (Clean technology)에 의한 중금속의 연구는 하천과 해양에 대하여 다수 이루어졌지만^{7,8,9)} 지구화학적 거동에 관한 연구는 아직 대단히 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 청정기술을 이용하여 섬진강하구 및 광양만에서의 용존성 및 입자성 미량금속의 분포특성을 파악하며 미량금속의 수치, 거동 및 오염을 밝히는데 있다.

재료 및 방법

본 연구는 광양만의 Fig. 1에 표시된 정점에서 1997년 8월, 11월과 1998년 2월, 5월 등 계절별로 4차례에 걸쳐 표층수의 염분과 용존성 및 입자성 미량금속 함량을 조사하였다.

염분시료는 표층수를 물통으로 채취하여 유

리병에 담아 실험실에서 염분계(601Mk1V, YEO-KAL)로 측정하였다. 미량금속 분석을 위한 시료는 미리 산으로 세척된 1L들이 고밀도 폴리에틸렌병을 PVC 막대에 플라스틱관 (Tygon tubing)을 사용하여 매달아 선박이 약 1, 2노트로 항해하는 동안 수심 20 ~ 30 cm 깊이에서 채취하였다¹⁰⁾. 채취된 시료는 먼지가 들어가지 않도록 폴리에틸렌 필름으로 포장하였으며, 시료는 Clean bench내에서 산으로 세척된 0.4 μm Nuclepore filter로 여과하여 여과액 500 mL에 증류된 염산(6N) 2 mL를 가한 다음 분석 때까지 상온에서 보관하였다.

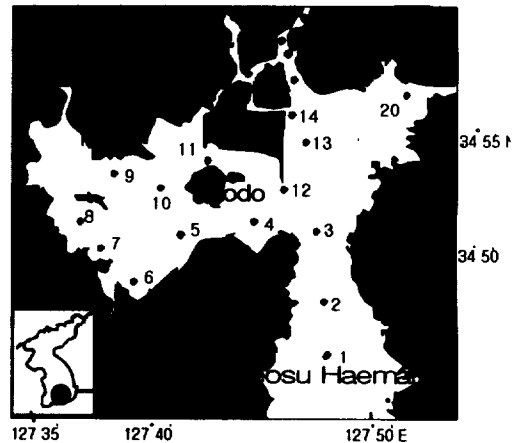


Fig. 1 Sampling stations in Kwangyang Bay.

표층 해수중 용존성 미량금속의 분리·농축은 APDC-DDTC와 Freon으로 Class-100 Clean bench 내에서 하였다^{11,12)}. 추출된 시료는 비블꽃 원자흡수분광기 (Perkin Elmer 1100B)로 미량금속 농도를 측정하였다. 분석의 정확도를 측정하기 위해 NRC (National Research Council, Canada)의 연안해수 표준물질인 CASS-3를 시료와 함께 처리하여 측정하였다. 그 회수율은 75 ~ 114%로서 Cd에 있어서 75 %의 낮 회수율을 제외하고는 모두 좋은 회수율을 나타내었으며, 상대표준편차 (RSD)는 0.002 ~ 0.36 %의 범위를 나타내었다.

입자성 미량금속은 해수를 여과한 후 여과지를 고순도 HNO₃와 HF를 이용하여 분해하였으며¹³⁾, ICP-MS (VG PQII⁺)와, 불꽃 원자 흡광분광기 (Perkin Elmer AA 300)를 이용하여 측정하였다. 입자성 미량금속 측정의 정확도를 검증하기 위해 NRC의 해양퇴적물 표준물질 MESS-2를 함께 처리하여 측정하였다. MESS-2는 75.7 ~ 104%로서 Ni에 있어서 75.7 %의 회수율을 제외하고는 공인된 값에 부합하였고 상대표준편차 (RSD)는 0.08 ~ 31.3 %의 범위로 약간의 편차를 보여주었다.

결과 및 토의

용존성 미량금속의 농도

97년 8월, 11월, 98년 2월, 5월의 조사에서 광양만 전체의 용존성 Cd 평균농도는 계절별로 각각 0.013, 0.026, 0.024, 0.016 $\mu\text{g/L}$ 로 동계에 상대적으로 높았다. Cu는 4회의 계절별 조사에서 각각 0.47, 0.35, 0.33, 0.40 $\mu\text{g/L}$ 로 동계에 상대적으로 낮았다 (Fig. 2). 해양경찰청¹⁴⁾의 조사에서는 광양만의 용존성 Cu 평균농도가 0.41 $\mu\text{g/L}$ 였는데 본 조사에서와 비슷한 값이었다.

용존성 Zn 평균농도는 97년 8월, 11월, 98년 2월, 5월의 조사에서 각각 0.37, 0.46, 0.39, 0.44 $\mu\text{g/L}$ 로 계절별 변화특성이 뚜렷하

지 않았고, Pb는 각각 0.046, 0.029, 0.015, 0.017 $\mu\text{g/L}$ 로 97년 8월의 평균값이 가장 높았다.

용존성 미량금속중 Zn은 모든 계절에 St. 5, 6, 7등 여천공단 주변해역과 St. 10에서 다른 곳보다 많게는 2배까지 높은 농도를 보였고, Cd도 St. 5, 6, 7등 여천공단 주변해역에서 상대적으로 높은 값을 보였다. Cd는 주로 용존형태로 나타나기 때문에 유입원으로부터 멀리까지 운송되어 질 수 있고, 미량금속 오염의 지표로 사용될 수 있다¹⁵⁾. Pb는 모든 계절에 광양제철소에 가까운 St. 10, 11에서 높은 값을 보였다. 광양만의 Co, Fe 등은 섬진강 하구에서 상대적으로 높아 육수유입의 영향을 많이 받는 듯 하고, 다른 미량금속들은 섬진강 하구에서의 농도가 광양만 평균보다도 낮아 하천 유입의 영향이 그리 크지 않은 것으로 판단된다. 일반적으로 미량금속은 하구역에서 혼합과정과 전이과정을 보여 Cu, Ni, Zn, Cd 등은 중간염분에서 높은 농도를 보이는데 이는 부유입자, 퇴적물로부터의 탈착이나 유기물로부터의 재순환등에 의한 것이라고 한다¹⁶⁾. Cu, Cd 등은 생물흡수나 황화물 형성에 의해 제거되어지기도 하며, 하구역에서 Pb는 응집과정으로 해수중에서 제거되기도 한다¹⁷⁾.

입자성 미량금속의 농도

광양만 표층수중 입자성 미량금속의 농도를 부유물질 중에 함유된 양 ($\mu\text{g/g}$)으로 살펴보

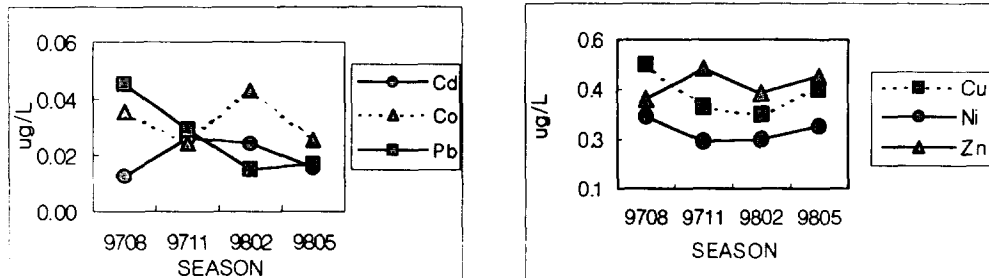


Fig. 2 Seasonal variation of mean concentrations of dissolved trace metals in the surface water of Kwangyang Bay($\mu\text{g/L}$).

면, Cu의 평균농도는 97년 8월, 11월, 98년 2월, 5월에 각각 41, 26, 32, 31 $\mu\text{g/g}$ 로 하계에 높은 농도를 보였다 (Fig. 3). 입자성 Pb의 평균농도도 4회의 조사에서 39, 37, 33, 30 $\mu\text{g/g}$ 로 97년 8월에 높은 농도를 보였으며, Ni, Zn 도 역시 같은 경향을 보였다.

섬진강 부유물질중 미량금속 함량과 다른 하천의 미량금속 함량을 Table 2에 서 나타내었다. 부유물질중 미량금속의 함량은 부유물 농도에 따라 크게 변할수 있다. 또한 부유물의 성분 변화로 미량금속 함량이 변할 수 있는데, 부유물의 성분변화는 부유물 농도에 따라 크게

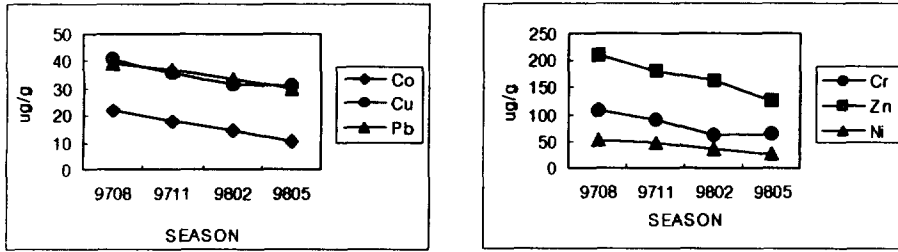


Fig. 3 Seasonal variation of mean particulate trace metals in the surface water of Kwangyang Bay.

광양만의 부유물질 농도는 97년 8월, 11월 그리고 98년 2월, 5월에 각각 4.3mg/L, 7.6mg/L, 4.8mg/L, 3.1mg/L로 나타났으며 대체로 부유물질 농도와 입자성 미량금속의 함량이 정 의 관계에 놓여있으나 8월의 부유물 함량은 홍수기 이후 축적된 물질이 다량 씻겨나간 후 세립한 물질이동으로 생각할 수 있다.

각 정점별 연평균 입자성 미량금속의 농도는 대체로 용존성 미량금속의 농도가 높은 묘도 주변에서 높은 경향을 보였다. 광양만에서 측정된 각 입자성 미량금속의 농도를 해수 1L중 농도로 계산하면 용존성 미량금속의 해수 1L 중 농도와 비슷한 수준인데 Cd는 입자성이 적어 용존성 Cd의 1/10정도 였다. 부유물중의 미량금속농도는 원소들간에 아주 높은 유의성을 보인다고 알려져 있다¹⁸⁾. 본 조사에서도 Table 1에서 보는 바와 같이 Ni와 Co, Zn과 Co 간의 상관계수 (r^2)는 각각 0.974, 0.953으로 매우 높았으나, Cd는 다른 미량금속과 상관관계가 아주 낮았다. 이는 Cd가 해수중에서 주로 용존상태로 존재하기 때문으로 간주된다¹⁵⁾.

좌우되므로 금속함량 역시 부유물 농도와 밀접한 관련이 있다¹⁹⁾. 섬진강과 황하의 미량금속 분포를 비교해 보면 Cu, Zn, Pb가 황하보다 많게는 3배 정도로 높은 수치를 보였고, Co는 비슷한 값을 보였으며, 그외 Fe, Ni는 황하가 섬진강보다 약 2배 정도 높은 수치를 보였다²⁰⁾. Martin and Whitfield²¹⁾가 제시한 전세계 하천의 미량금속 평균값에 비해서는 섬진강의 Co, Zn, Pb가 대체로 1/2배정도이며, Cd, Cu, 그리고 Ni등은 1/3배 정도였다. 이것으로 보아 섬진강은 다른 하천보다 오염이 덜된 강으로 보인다.

Table 1 Correlation-coefficient matrix among particulate trace metals.

	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	1.000					
Co	0.362	1.000				
Cu	0.386	0.837	1.000			
Ni	0.393	0.974	0.811	1.000		
Pb	0.241	0.795	0.865	0.798	1.000	
Zn	0.489	0.953	0.893	0.948	0.877	1.000

섬진강의 부유물질중 미량금속 농도

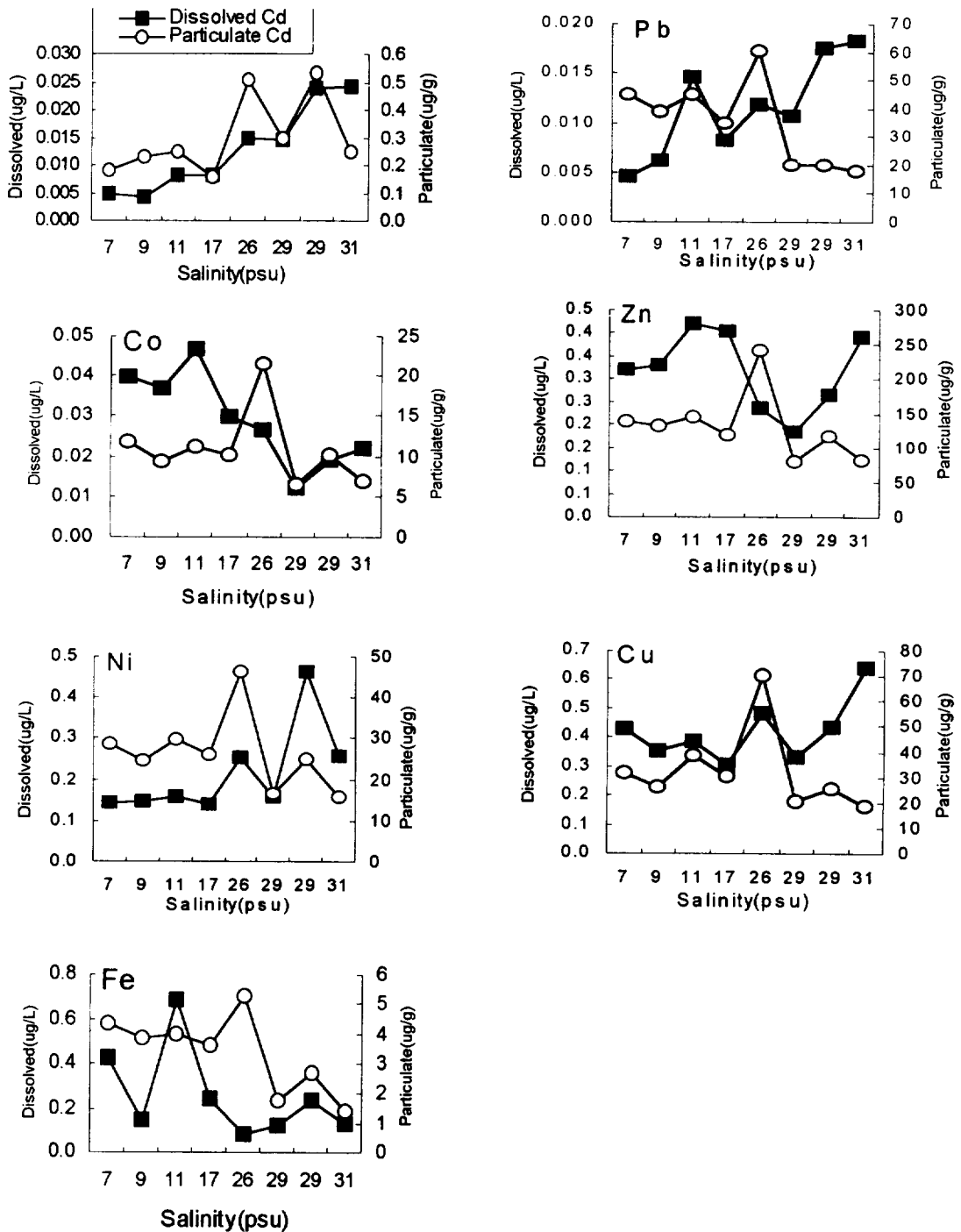


Fig. 4 Relationships between trace metals and salinity in the surface waters of Kwangyang Bay in May, 1998

Table 2 Contents of the particulate trace metals in Sumjin River and other areas($\mu\text{g/g}$).

	Fe(%)	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Sumjin River*	4.3	383	58	12	29	32	139	0.18	45
Keum River ⁽¹⁹⁾	5.2	6700	98	19	58	54	327	0.85	79
Han River ⁽¹⁹⁾	5.4	3158	120	20	79	156	433	-	-
Changjiang ⁽²²⁾	5.2	-	123	19	124	62	120	0.32	50
Huanghe ⁽²²⁾	4.4	885	95	15	52	23	52.8	0.39	14
Mississippi ^(24,24)	4.4	1260	77	21	51	39	193	0.99	39
Yukon ⁽²¹⁾	6.3	1270	115	41	136	416	-	-	-
Zaire ⁽²¹⁾	7.1	1400	211	30	54	100	300	-	220
Orinoco ⁽²¹⁾	7.4	588	84	-	34	61	77	-	-
Mean World ⁽²¹⁾	4.8	1050	100	20	90	100	250	1.00	100

* : This study

해수중 염분과 미량금속과의 관계

광양만에서 염분이 미량금속의 농도 변화에 미치는 영향을 파악하기 위해 비교적 염분 변화가 큰 1998년 5월에 염분에 따른 용존성, 입자성 미량금속의 분포변화를 조사해 보았다. Fig. 4에 나타난 바와같이 염분이 증가하면 용존성 Cd가 증가하며, 입자성 Cd의 농도도 약간씩 증가함을 볼 수 있다. 염분의 증가에 따라 용존성, 입자성 미량금속 농도가 뚜렷한 변화를 보이는 원소중 하나가 Cd 인데, 이는 염분 증가에 따른 이온 강도의 증가로 입자로부터의 탈착이 이루어져 용존성으로 오랫동안 지속하기 때문이다⁽²⁸⁾. 지역적으로 살펴보면 염분의 증가에 비해 Cd의 입자성 농도가 특히 높은 곳은 광양만 입구와 묘도 남서쪽인 여천공단 부근이었고 이 해역에서는 퇴적물로부터의 재부유나 인위적 방출의 영향이 컸으리라 생각된다. 한편, Fe는 높은 염분과 높은 pH 상에서 용해도가 감소하기 때문에⁽¹⁷⁾ 입자성 Fe의 농도는 염분 증가에 따라 증가함을 예상할 수 있으나 본 조사에서는 농도감소를 보였다. 이는 조사해역에서 Fe가 퇴적물로 빠르게 침전

되었기 때문으로 생각할 수 있다. Fe는 용존성에서 입자성으로 변화하는 속도가 빠르는데 이는 콜로이드 상태의 Fe 수산화물과 유기물이 응집, 침전작용을 일으키기 때문이다⁽²⁹⁾. Co는 염분 증가에 대해 용존성, 입자성 농도 모두 감소하는 현상을 보여주었는데, 이들 원소들은 부유물질과 결합되어 침강하거나 생물로 농축되어 수괴에서 제거되는 것으로 보인다. 입자성 Cu, Ni, Zn의 농도는 염분 증가에 따라 점점 감소하는 경향을 보여주고 있으나 용존성 Ni, Zn의 농도는 뚜렷한 변화를 보여주지 않았다.

용존성 및 입자성 미량금속간의 분배계수 (K_d)

부유물질은 해양으로 유입된 오염물질들의 화학종, 분포, 퇴적 등에 중요한 역할을 한다^(30,31). 이러한 역할은 오염물질이 많이 유입되는 연안해역에서 그리고 영양염 등이 많이 축적되는 전선역에서 특히 강하게 나타난다. 하구역은 강물과 해수가 혼합되는 중요한 지역으로 강물을 통해 유입하는 부유물질의 90 %까지를 제거할 수 있다. 또한 하구역에서는 물

리적, 화학적, 및 생물학적 반응이 일어나는데 이는 용존성과 입자성 등 물질의 화학종 변화에 중요한 요인이다. 부유물질 입자에 대한 미량금속의 흡·탈착에 영향을 주는 요인은 염분, pH, 부유물질의 농도 등을 들 수 있으며, 이에 의해 용존성과 입자성의 미량금속 농도가 조절된다. 물질들이 하천으로부터 해양으로 유입되는 과정을 화학적으로 예측하려면 그 물질 각각의 존재 형태별 분배율을 알아야 하며, 두 상의 비율은 분배계수인 K_d (Distribution Coefficient)로 표현한다.

$$K_d = PM / DM$$

여기서 PM은 입자성 금속농도 (Particulate Metal concentration), DM은 용존성 금속농도 (Dissolved Metal concentration)이다.

광양만에서의 K_d 값은 Fe-Pb-Co-Zn-Ni-Cu-Cd의 순으로 각각 1.67×10^8 , 1.37×10^6 , 7.25×10^5 , 4.43×10^5 , 1.39×10^5 , 9.1×10^4 , 1.8×10^4 의 값을 나타냈다(Fig. 5). Fe와 Pb의 경우 K_d 가 높게 나타났는데, Sholkovitz²⁹⁾는 이를 유기적으로 결합해 있는 리간드의 산화작용, 콜로이드의 형성 및 침전 등 용액으로부터 입자로 빠르게 이동하는 현상에 의해 많은 영향을 받는다고 하였다. 광양만에서

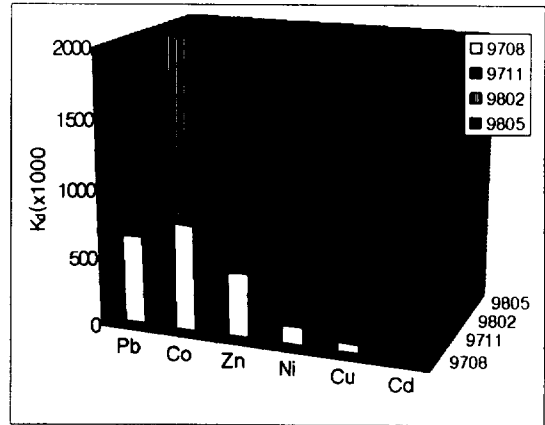


Fig. 5. Distribution coefficients (K_d) between dissolved and particulate trace metals in Kwangyang Bay.

의 Fe에 대한 K_d 는 매우 높은 값(1.67×10^8)을 보여 주었는데 이는 입자로의 활발한 원소 이동과 재부유, 그리고 인근 산업 지역에서의 유입에 기인했다고 생각된다. 이와는 대조적으로, 입자의 반응이 약한 원소들(Zn, Cd, Cu)이 있는데 그 중 Zn과 Cd는 동식물성플랑크톤에 의한 섭식이나 배설 등도 그 함량에 영향을 미친다³²⁾. Cd의 경우 염분이 높은 외해로 갈수록 이온 강도의 증가로 Cd의 탈착이 이루어지는데 광양만 해수 시료 대부분은 높은 염분을 지니고 있어 K_d 값은 원소들 중 제일 낮은 1.8×10^4 을 보였다.

결 론

본 연구에서는 광양만의 용존성 및 입자성 미량금속의 거동과 분포양상을 규명하기 위하여 1997년 8월, 11월과 1998년 2월, 5월의 4차례에 걸쳐 채취한 시료를 AAS 및 ICP-MS를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광양만의 표층수중 용존성 Co과 Fe는 섬진강을 통한 담수로부터의 유입이 많았다. 용존성 Zn과 Cd는 모든 계절에 여천공단 주변해역에서 뚜렷이 높은 농도를 보였으며, Cu, Ni, Pb도 담수로부터의 유입보다는 만 내의 지역적인 영향을 많이 받은 것으로 나타났다.

2) 해수중 입자성 미량금속은 지역적으로 여천공단과 인접한 지역과 수어천 입구에서 뚜렷하게 높은 농도를 보였고, 부유물질 농도와 미량금속의 함량이 대체로 정의 관계에 있는 것으로 나타났다.

3) 해수중의 용존성 및 입자성 Cd는 입자성이 용존성 Cd의 1/10정도 였다. 부유물질중의 미량금속농도는 원소들간에 아주 높은 유의성을 보였다.

4) 용존성과 입자성 미량금속간 분배계수 (Kd)는 Fe (1.67×10^8), Pb (1.37×10^6), Co (7.25×10^5), Zn (4.43×10^5), Ni (1.39×10^5), Cu (9.1×10^4), Cd (1.8×10^4)의 순으로 나타나 원소별로 큰 차이를 보여주었다. 이는 용존성과 입자성 상호간에 영향을 미치는 리간드의 산화작용, 콜로이드 형성, 침전, 재부유 및 이온강도 등의 작용이 활발하게 진행되는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 한국해양연구소 기관고유사업인 "남해 물질균형 및 생지화학적 순환 연구"의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

1. 신현출, 고철환, 광양만 다모류군집의 시·공간적 변화, *한국해양학회지*, 제 25권, 제 4호, 205-216 (1990).
2. 건설부, 섬진강유역조사보고서 (1981).
3. 환경부, 한국 환경연감, 제 7호 (1994).
4. 포항종합제철주식회사, 광양제철소 환경영향평가 (1983).
5. 포항종합제철주식회사, 광양제철소부지조성 환경영향평가 (1988).
6. Förstner, U., Calmano, W., Conradt, K., Jaksch, H., Schimkusm C., and Schoer, J., Chemical speciation of heavy metals in waste materials by sequential extraction, Proc. Int. Conf., *Heavy metals in the Environment*, Amsterdam, CEP, Consultants Eds., Edinburgh, 698-704 (1981).
7. 이동수, 김경태, 홍기훈, 이수형, 한강 본류와 지류의 중금속 농도분포, 한국수질 보존학회지 제 5권, 제 1호, 47-56 (1989).
8. 김경태, 홍기훈, 이수형, 이동수, 김석현, 김은수, 진해만 표층해수중의 중금속 농도 분포, *한국해양연구소* (1987-88).
9. 윤이용, 김경태, 강릉 남대천 수계의 중금속 분포 및 거동특성 연구, *대한환경공학회지*, 제 20권, 제 8호, 1030-1049 (1998).
10. Boyle, E. A., Husteded, S. S., and Jones, S. D., On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, Vol. 86, No. 9, 8048-8066 (1981).
11. Bruland, K. W. and Franks, F. P., Sampling and analytical methods for the determination of copper, zinc and nickel at the nanogram per liter level in sea water, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 105, 233-245 (1979).
12. Danielsson, L-G., Magnusson, B.,

- and Westerlund, S., An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 98, 47-57 (1978).
13. Windom, H. L. and Smith, Jr., R. G., Suspended particulate sampling and analysis for trace elements, *Marine particles: Analysis and Characterization. Geophys. Mono.* Vol. 63, 317-320 (1991).
 14. 해양경찰청, 시험연구보, 제 8권, 281 (1995).
 15. Mart, K. and Nurnberg, H. W., Cd, Pb, Cu, Ni and Co distribution in the German Bight, *Mar. Chem.* Vol. 18, 197-213 (1986).
 16. Edmond, J.M., Spivack, A., Grant, B. C., Hu, M. H., Chen, Z., Chen, S., and Zeng, X., Chemical dynamics of the Changjiang estuary, *Cont. Shelf Res.* Vol. 4, 17-36 (1985).
 17. Windom, H. L., Smith, R. G., Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmuanij, S., and Wattayakorn, G., Trace metal transport in a tropical estuary, *Mar. Chem.* Vol. 24, 293-305 (1988).
 18. Salomons, W. and Förstner, U., *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag, Berlin, 349 (1984).
 19. 최만식, 이창복, 조영길, 금강 부유물중 미량 금속의 함량과 이동, *한국해양학회지*, 제 30권, 371-381 (1995).
 20. Huang, W. W., Zhang, J., and Zhou, Z. H., Particulate element inventory of the Huanghe(Yellow River): A large, high-turbidity river, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 56, 3669-3680 (1992).
 21. Martin, J. M. and Whitfield, M., The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: *Trace metals in sea water*, Edited by Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K. W., Burton, J. D., and Goldberg, E. D., Plenum, New York, 265-269 (1983).
 22. Zhang, J., Martin, J. M., Thomas, A. J., and Nirel, P., Fate of the particulate elements in the Changjiang estuary and the East China Sea. In: Proc. Int. Symp. on the biogeochemical study of the Changjiang estuary and its adjacent coastal waters of the East China Sea, Edited by Cuohui, Y., Martin, J. M., Jiayi, Z., Windom, H., and Dawson, R., China Ocean Press, Beijing, 220-244 (1990).
 23. Presley, B. J., Trefry, J. H., and Shotes, R. F., Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments, *A historical view. Water, Air, Soil Pollut.* Vol. 13, 481-494 (1980).
 24. Trefry, J. H., Nelsen, T. A., Trocine, R. P., Metz, S., and Vetter, T. W., Trace metal fluxes through the Mississippi river delta system, *Rapp. P.-V. Reun. Cons. int. Explor. Mer.* Vol. 186, 227-228 (1986).
 25. Gibbs, R. J., Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers, *Geol. Soc. Am. Bull.* Vol. 81, 829-843 (1977).
 26. Martin, J. M., and Meybeck, M., Elemental mass-balance of material carried by world major rivers, *Mar.*

- Chem.*, Vol. 9, 173-206 (1979).
27. Erneis, K. Particulate suspended matter in maior world rivers-II: Results on the rivers Indus, Waikato, Nile, St. Lawrence, Yantze, Parana, Orinoco, Caroni, and Mackinzie. In: *Transport of carbon and minerals in maior world rivers*, Edited by Degens E. T., Mitt. Geol-PalaonL Inst. Univ. Hamburg, SCOPRAINEP Sonderband, 593-617 (1985).
 28. Boyle, E. A., Sclater, F., and Edmond, J. M., On the marine geochemistry of cadmium, *Nature (London)*, Vol. 263, 42-44 (1976).
 29. Sholkovitz, E. R. and Compland, D., The coagulation solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 45, 181-189 (1981).
 30. Hart, B. T., Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates, A review, *Hydrobiologia*, Vol. 91, 299-313 (1982).
 31. Wollast, R., Methodology of research in micropollutants - heavy metals, *Water Tech.*, Vol. 14, 107-125 (1982).
 32. Brüggmann, L., The influence of coastal zone processes on mass balances for trace metals in the Baltic Sea, *Rapp. P. V. Reun. Cons. Int. Explor. Mer*, Vol. 186, 329-342 (1986).