

BSPE 00186-341-4

해양 환경 영향 평가기법 연구
-화학분야-

On the Assessment Technique for the Marine Environment
-Chemistry-

1991. 4.

한국해양연구소

제 출 문

한국해양연구소장 귀하

본보고서를 "해양환경 영향 평가기법 연구 -화학분야" 사업의
최종보고서로 제출합니다.

1991. 4.

연구책임자 : 양 동 범 (해양화학연구실)

요 약 문

I. 제 목 : 해양환경 영향 평가 기법 연구 - 화 학 분 야 -

II. 연구개발의 목적및 중요성

근래에 들어 국민들의 환경에 대한 관심이 크게 증가하여 연일 환경보전에 대한 대책이 논의 되고 있다. 이는 국민소득의 증가와 더불어 모든면에서 더 나은 생활의 질을 요구하는 것도 한 이유이지만 그간 공업화 과정에서 소외 되어 왔던 환경의 질을 되찾으려는 절실한 노력이다. 따라서 국민건강을 위해, 그리고 보다 쾌적한 해양환경을 여가로 즐기기 위해 해양에 대한 일반의 관심과 노력은 앞으로 더욱 증대될것이다. 또한 해양오염의 증가로 인한 연안해역의 어업생산성이 계속 떨어지고 있어 수산물의 안정적인 공급을 위해 해양환경은 철저히 보호되어야 하며 수산식품중의 오염물질 축적을 막아 국민의 건강을 보호해야 한다.

그러므로 해양환경에 대한 오염의 정도를 파악하고 이를 정확히관리, 대처할 필요가 있다. 선진제국의 경우 해양환경을 측정하는 해수분석에 대한 지침이 마련되고 철저한 자료의 질을 상호검교정을 통해 이룩하고 있다.

우리도 때늦지 않게 이러한 자료의 관리에 치중하여 국민들이 신뢰할 수 있는 정확한 자료들을 발표하여 이에 의해 효과 있는 환경 관리책을 제시 하여야 할것이다.

III. 연구개발의 내용및 범위

본연구에서는 국외의 여러 해수분석지침, 환경오염조사 지침을 비교하여 국내에 적용 될수 있는 해수의 오염분석지침을 마련하는데 기초자료로 삼고자 한다. 일반적인 수질편에 언급되는 사항은 비교적 단순히 다루고 주로 해수분석시에 문제가 될수 있는 항목에 대하여 적용타당성, 시료의 보존및 전처리과정, 분석실험시 방해 효과등에 대해서 국외의 분석 지침들을 비교하였다. 그리고 근래 새로 표준방법으로 채택된 분석방법들과 앞으로 우리가 조사해야할 항목에 대해서도 언급 하였다.

IV. 연구개발결과및 활용에 대한 건의

전반적으로 보아 해수에 응용될수 있는 방법을 선택하고 방해효과를 최대한 줄이며 시료보존과 전처리과정이 선상작업에 적합하도록 해야 한다는 점이 부각 되었다.

오염된 연안해역에서 용존산소를 분석할 경우 방해효과를 줄이는데 노력하여야 할것이고 빈산소환경에서 미량의 용존산소를 측정하기 위한 분석방법의 개선과 자동화가 요구된다. 그리고 부유물질의 측정시 여지의 선택과 여과조건, 건조방법등에 대한 내용의 보완이 필요하다.

영양염의 경우 시료를 보존하는 문제에 대해서도 재검토가 필요한데 해수의 특성을 감안하여 냉동 또는 즉시분석을 택해야 한다고 본다. 분석방법에 있어서도 해수의 경우 감도가 높은 방법을 택해 미량의 영양염을 쉽게 분석할수 있어야 한다.

시안, 페놀등의 분석에 있어서는 시료의 보존방법과 적합한 분석조건외의 선택이 문제되며 중금속의 경우 채수및 실험과정에서의 오염을 막기위한 세심한 주의가 필요하다. 유기오염물질들은 분석에 고도의 기술을 필요로 하는 만큼 추출조건, 분석조건등에 대한 비교와 검교정이 필요하다.

또한 새로운 기기의 개발에 따라 새로 발표되는 분석방법들에 대해서 표준화를 시켜 연구실들간에 혼선이 없도록 해야할것이며 분석방법의 자동화에 따른 문제도 언급되어야 한다. 자동분석은 분석의 편의성과 경제성, 그리고 자료의 일관성을 위해 필요 하다. 중금속의 경우 AA, ICP-MS 등 신개발기기에 대해서 언급 하고 국외의 상호검교정에 적극적으로 참여하여 분석기술의 후진성을 면해야할 필요가 있다.

해수에 화학적산소요구량등의 분석이 적용될시 조사목적에 따른 철저한 검정이 필요 하다. 그리고 이는 차라리 용존성유기탄소와 부유성유기탄소로 바꾸어 조사를 수행하는 편이 좋을것 같다. 또한 플랑크톤 색소량은 추출용매에 따라 실험과정, 추출시료의 보존기간, 계산식과 결과등이 달라지므로 조사목적에 맞는 방법을 선택하는것이 필요하다.

이러한 분석방법의 표준화노력과 분석조건외의 적합한 선택은 해양의 환경을 효과적으로 파악하여 적절한 환경보전책 수립에 기여할 것이다.

ABSTRACT

I. Title

A study on the assessment technique of marine environment
- Chemistry

II. Significance and Objectives

During the last two decades, industrialization and urbanization have been taking place very rapidly in Korea, accompanied by an alarming increase in deterioration of quality of coastal waters, especially near large cities and the near-sea industrial complexes. We are now seeking for the better quality of life and amenity of the environment. Environmental degradation damaging coastal fisheries recently became a public concern because of reduced yield and harmful substances contained in marine organisms.

The accomplishment of our objective in protecting the environment requires a reliable assessment of the present condition and a determination of the effectiveness of corrective measures. Decisions which must be made on the need for pollution abatement and the most efficient means of achieving environmental quality depend upon the availability of sound data. Reference methods for the measurement of the presence and concentration of substances hazardous to human health are essential to satisfactory decision-making.

This study was conducted as an attempt to address above issues and to provide a mechanism for optimizing and updating methodologies used in the assessment of marine environment.

III. Scopes and Contents

Manuals of seawater analysis and wastewater analysis applied in different countries were reviewed so as to optimize our analytical condition for marine pollutants. Emphasis was paid to the problems occurring when analytical techniques for freshwater and wastewater are employed for the analysis of seawater. Sampling strategies in marine environment, preservation and pretreatment of samples, and various sources of interferences were discussed. In addition, newly published methodologies and some parameters beyond our consideration were examined.

IV. Results and Discussion

It is noted that the method should measure the desired property or constituent with precision, accuracy and specificity sufficient to meet the data needs of society, in the presence of the interfering materials encountered in the marine environment.

Efforts should be done to minimize the interferences when determining dissolved oxygen in polluted seawater. Automatic titration with spectrophotometric end point determination and recently developed DO probe are suggested for additional reference methods. More reliable suspended solids data may be obtained by careful selection of filter papers and filtering conditions. Use of sensitive method together with precautions in sample preservation would provide better condition for acquiring accurate nutrient data.

Analysis of organic pollutants necessitates highly skilled techniques and, in this point of view, intercomparison of methods and frequent intercalibration exercises are needed for this parameter. Sampling and analysis of trace metals must be performed in clean condition for the prevention of contamination from the atmosphere and glassware. Instrumental methods should be added in preference to manual procedures because of the improved speed, accuracy and precision.

When chemical oxygen demand is employed for the purpose of assessing the state of marine pollution, precautions are to be made not to include the phytoplankton cells exponentially grown. Appropriate procedures for the analysis of phytoplankton pigment for each environment can be drawn considering the choice of extracting solvent, filter paper, acidification technique and methods of pretreatment and preservation of samples.

목 차

제 1 장 서론	9
제 2 장 재료및 방법	11
제 3 장 조사결과및 고찰	13
제 1 절 국제적인 상호검교정사업및 분석방법의 표준화	13
제 2 절 시료채취	15
제 3 절 일반수질지수	16
1. 수온및 염분	16
2. 용존산소량	17
3. 수소이온농도	18
4. 부유물질 (SS)	19
제 4 절 영양염	20
1. 일반사항	20
2. 아질산염	23
3. 질산염	24
4. 암모니아	25
5. 인산염	26
6. 총인	27
제 5 절 중금속	28
제 6 절 유기오염물질	31
1. 탄화수소	31
2. 폴리클로리네이티드비페닐	31
제 7 절 화학적산소요구량및 기타 유기질소와 탄소	32
제 8 절 페놀과 시안	35
제 9 절 플랑크톤색소	36
제 10 절 자동분석법	39
제 11 절 기타 추가고려되어야할 항목	41
제 4 장 결론및 제안	43

contents

Chapter 1.	Introduction	9
Chapter 2.	Materials and Methods	11
Chapter 3.	Results and Discussion	13
1.	International efforts for standard method	13
2.	Sampling	15
3.	General Parameters	16
4.	Nutrients	20
5.	Heavy Metals	28
6.	Organic Pollutants	31
7.	Chemical Oxygen Demand and other organic materials	32
8.	CN and Phenol	35
9.	Plankton Pigments	36
10.	Automated Chemistry	39
11.	Other parameters to be considered	41
Chapter 4.	Conclusion	43

제 1 장 서 론

30 년전만 해도 해양오염은 일반대중에게는 관심의 대상이 되지 못하였다. 그러나 60 년대에 들어서는 해양의 오염이 실제적 피해를 주는 시기가 되었으며 토레이 캐년호의 유출사고등 오염문제가 언론매체를 통해 보도되기 시작했다. 메틸수은의 중독에 의한 일본의 미나마타사건이 중금속오염의 심각성을 부각시켰으며 잔류농약에 의한 생물자원의 피해도 나타나기 시작했다. 수십년전만해도 오염물질의 량이나 그 영향을 측정할수 있는 방법이 개발되지 못한 상태였다. 그러나 해양에서의 오염을 측정하는데 대한 관심이 고조됨에 따라 순수화학 또는 응용화학의 분석방법들로 부터 해수에 적용된 많은 분석방법들이 개발되었으며 많은 오염물질농도에 대한 자료들이 나오게 되었다.

우리나라의 연안 해역은 최근 30년간의 공업화와 도시인구의 집중으로 산업폐수및 도시하수의 유입이 증가하고 이에 따른 해양오염이 심각한 문제로 대두 되었다. 이에따라 각기관의 정기적인 환경오염조사, 발전소등 공업단지 건설, 간척지 조성에 따른 사전 환경영향 평가 조사, 수산물의 피해원인을 분석하기 위한 조사등이 이루어 지고 있다. 이러한 조사에서는 먼저 수질분석을 통해 해수의 수질악화 정도를 정확히 파악하여야 한다.

해수에 대해 조사할 때에는 시료채취계획수립에서 화학분석과 자료의 정리에 이르기 까지 해양학적인 방법을 적용하는 것이 필요하다. 흔히 사용되고 있는 외국의 폐수분석 지침들, 예를들면 일본 하수시험법, Standaerd Methods for the Examination of water and wastewater(APHA-AWWA-WPCF, 1989) 등은 담수 폐수의 관점에서 쓴것이기 때문에 해수의 낮은 오염물질의 농도를 측정하기에 적합하지 않고 또한 해수에는 30 퍼밀 이상의 다른 물질들이 용존되어 있어 화학적 반응을 복잡하게 하며 (수소이온농도, 이온강도가 다르므로) 방해효과를 줄수 있는 물질들도 많다.

따라서 외국의 경우 해양오염을 감시하기 위해 적절한 지침을 채택하고 있는바 우리도 하루 빨리 분석방법의 표준화를 기하여 각 대학, 연구기관, 측정대행업자및 용역회사 등의 자료가 서로 일관성이 있고 상호 비교되어질수 있어야 한다. 이러한 믿을수 있는 자료의 충분한 축적위에 공동의 노력을 경주함으로서 국가의 환경보전을 위한 노력에 다같이 기여하여야 할것이다.

또한 각기관, 대학, 용역전문회사, 연구소등에서 축적된 환경 자료들은 정리되어 장기적인 수질보전책 수립및 앞으로의 환경영향 변화등의 예측에 응용되게 된다. 따라서 수질분석자료는 정확하여야하고 일관성이 있어야 한다.

그러나 각 실험실마다 사용하는 방법들이 다르고 상호검교정을 거치지 않기 때문에 실험분석치들을 가지고 언론매체상의 공방이 일어나거나 사회적인 쟁점으로 문제시되는 것을 볼수 있다. 이처럼 서로 분석치들이 달라 문제가 되는 경우를 많이 볼수 있다느것은 매우 안타까운 일이며 우리도 공통적으로 사용할수 있는 해양 환경오염 분석법의 정립이 시급하다고 본다.

해수분석의 필요조건은 정밀도(변동폭이 클때), 감도(낮은농도까지 농축조작 필요없이), 선택성(공존물중 한성분을 분리하기 위해), 안전성(조건이 달라도 재현성이 좋아야함), 경제성(다수의 시료를 취급하여야 하므로), 선박에서 사용할경우 단순한 분석장치등을 필요로 하는것 등이다. 본조사에서는 이러한 분석의 필요조건을 감안하여 국내의 해수분석에 적합한 표준방법을 도출하기위해 기존자료들을 수집 분석하였다.

제 2 장 재료 및 방법

해양의 오염상태를 측정하기 위해 쓰이는 국내외의 여러 환경오염분석지침을 수집하였다. 그다음 각 항목별로 인용한 분석기술논문들을 조사하여 그 분석방법의 타당성과 적용범위, 방해효과, 분석시 특별히 주의 해야할 사항등을 조사 하였다. 그리고 각국에서 표준분석방법으로 제정한 분석법에 대해 실험의 난이도, 기자재의 적용범위등을 검토하였다. 그리고 외국의 분석지침에는 표준방법이 제정되어 있어 국내에서도 분석방법의 표준화와 상호 검교정을 수행해야할 항목들을 조사하였다. 조사 비교한 외국의 분석지침은 다음과 같다.

참고한 외국 분석지침

독일

• Methods of Seawater Analysis, 1983. K. Grasshoff et al. (eds.), Verlag-Chemie, Weinheim, New York, 317 pp.

캐나다

• Practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada. Bulletin 167. 310pp. J.D.H. Strickland and T.R. Parsons, 1972.

일본

- JIS(Japanese Industrial Standard) 공해관계 1980, 일본규격협회.
- 하수시험방법, 일본하수도 협회 1984 643 pp.
- 일본해양학회, 1979. 해양환경조사법 666pp, 향성사후생각.
- 호소환경조사지침, 일본수질오탁연구협회, 공해대책기술동우회 간 1982, 257 pp.

미국

• Standard methods for the Examination of water and wastewater. American Public Health Association- American Water workd Association-Water Pollution Control Federation 17th ed. 1989.

• Methods for chemical analysis of water and wastes. USEPA, 1984. Report EPA-600/4-79-020.

• Puget Sound Protocols - Puget sound estuary programs, USEPA, 1982.

프랑스

• Analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux residuaires, eau de mer, 1978. J. Rodier, Dunod, Paris 1136pp.

• Manuel des analyses chimiques en milieu marin, A. Aminot and M. Chaussepied (eds.), Centre National pour l'Exploitation des Oceans 1983, 395 pp.

뉴질랜드

• National Water and Soil Conservation Organization, 1982. Physical and chemical methods for water quality analysis. Water and Soil miscellaneous publication, ISSN 0110-4705. No. 38.

영국

• Crompton, T.R. 1989. Analysis of seawater. Butterworths, London, 423pp.

발틱해 주변국

• Helsinki Commisssion, 1988. Guidelines for the Baltic Monitoring programme for the third stage. Part. B. Physical and Chemical determinands in seawater(60pp) Part C. Harmful substances in Biota and sediments(154pp).

UN 환경계획

Standard chemical methods for marine environmental monitoring. Reference methods for marine pollution studies No 50. UNEP/IOC/IAEA, 1988 50pp.

제 3 장 조사결과 및 고찰

제 1 절 국제적인 상호검교정사업 및 분석방법의 표준화

초기에 발표된 해수중의 화학물질 성분 분석 자료들은 신빙성이 적은 경우가 많았으며 특히 낮은농도 baseline 에서 문제가 많았다. 그러나 분석기술의 발달은 해수중에 처음부터 함유된 물질들의 농도를 더욱 정확히 하여 남의 경우 40년간 그 농도는 1000배 까지, 주석은 20 년만에 1000 배 낮게, 수은은 10년만에 10 배 낮게 baseline이 내려 갔다.

초기의 국제 검교정사업에서도 실험실들 간에 많은 차이가 나타났다. 특히 유기물질들은 분석오차가 50 퍼센트 되는 것이 예사였다. 따라서 해양에서 오염물질의 시간적 공간적 변화를 정확히 파악하고 생물에 대한 영향을 정확히 파악하기 위해 공통적으로 사용할수 있는 분석방법이 필요하게 되었다.

지금 우리는 많은 종류의 오염물질들을 파악하고 있으며 그중 PCB 같은 것은 복잡한 화학구조를 가지고 있다. 그리고 어떤 물질들은 독성이 심하며 독성이 거의 없는 종류도 있다. 해양환경에는 지금 새로운 위협이 가해지고 있는데 그중 유기주석은 20년전 까지만해도 몰랐던 오염원이며 부유 합성수지물질, 인간활동에 의한 부영양화등이 장기간에 걸쳐 해양환경을 파괴하고 있다.

아치사능도 수준에서의 오염물질의 생물에 대한 영향을 조사하기 위해 더욱 복잡한 분석방법들이 개발중에 있다. 해양오염에 대한 학술논문들은 방대한 양이며 30 개가 넘는 학술지들에 발표되고 있다. 숙련되지 않은 오염연구인력들은 매년 발표되는 수백편이상의 화학분석방법 (항상 개선되는 것은 아니다) 들중 무엇을 선택할 것인가를 망설이게 된다. 일반적인 교재들은 수정판을 내는데 시간이 걸리기 때문에 이처럼 빠른 분석기술의 진보를 반영할수 없다.

UNEP 의 Reference Methods for Marine Pollution Studies 는 1983 년에 시작되었으며 실험방법의 테스트, 최적화, 개선등에 대해 전세계 오염연구가들에 자료를 제공하는 것이 목적이다.

훌륭한 전문가라고 해도 항상 가장 좋은 분석 방법을 만드는 것은 아니다. 경우에 따라서는 정확하고 미량분석이 가능한 방법 들은 해양연구 실험실로서는 감당하기 어려운 고가의 분석장비를 필요로 한다. 그래서 많은 경우 효과적인 모니터링을 해내기에 충분하며 분석기기가 귀하지 않은 분석방법이 대체 방법으로 이용된다. 시료 채취시에는 시료가 오염이 되지 않도록 충분한 주의가 필요하며 물리 화학 기상 자료같은 부속자료도 필요하다. 그리고 시료의 오염문제 하나에 대해서도 충분히 Quality Assurance procedures 에 의해 검정되어야 한다.

그러나 좋은 분석방법을 가졌다는 것이 반드시 좋은 결과를 내게 하는것은 아니다. 충분히 서로 비교되어 질수 있는 좋은 자료를 얻기 위해서는 표준물질을 포함한 자료의 질적 확인을 위한 상호검교정 과정이 필요하다.

앞으로 해양환경의 이용은 더욱증가할것이며 (에너지, 관광위락, 식량, 수송) 인간에 의한 고의나 사고에 의한 폐기물의 해양투기가 증가할것이므로 해양환경의 정확한 평가를 위해 철저한 조사계획이 수립되어야 한다.

유엔 산하기관의 노력

해양의 오염은 해안선의 국경에 상관하지 않으며 지역적이거나 전지구적일 경우가 보편적이다. 따라서 주변국간에 확실한 환경기준치가 설정되어 있지 않다면 국제법적인 문제가 발생할수 있다. 이에따라 세계적 또는 지역적으로 공통적인 해양환경오염 평가방법을 정립하여 항상 환경의 변화추이를 정확히 파악하며 유사시 대처할수 있는 체제가 필요하다.

유엔환경계획 (United Nations Environment Programme, UNEP) 은 1972년 스톡홀름 선언 이후에 Regional Seas Programme 에 의해 각지역별로 중요한 모니터링 사업들을 지원하고 있다. UNESCO 의 IOC (정부간 해양과학 위원회) 도 1976년 부터 GIPME (Global Investigation of Pollution in the marine Environment) 조직에 의해 몇개지역의 오염 모니터링 사업을 UNEP 와 협조하여 추진하고 있다. 해양환경오염조사에 협조하고 있는 그외의 유엔 기관으로는

FAO(Food and Agriculture organization)
IMO(International maritime organization)
WMO(World Meteorological organization)
IAEA(International Atomic Energy Agency)
WHO(World Health Organization)

등이있다.

분석방법을 표준화하기 위한 노력은 지역적으로 조직되는 경우도 있어 미국 Puget Sound 환경 조사에서는 시료채취와 분석과정에 이르기 까지 참여하는 연구팀들의 접근 방법이 달라 자료의 교환및 종합시에 적지 않은 문제점을 유발하였으나 정부기관, 용역회사, 대학연구소들이 합동으로 노력하여 공통적인 protocol 을 작성하여 연구에 참여하는 사람이 어느때나 사용이 가능하도록하고 있다.

분석표준방법

현재 약 70개 정도의 표준 분석방법이 UNEP, IAEA, IOC의 노력으로 정립되어 있다. 이러한 분석 방법들은 UNEP 와 IOC가 주관하는 각 지역 모니터링 사업에 이용되고 있어 각 국가간에 상호 비교되어 질수 있는 자료를 얻는데 기여하고 있다. 이와 병행하여 IAEA 는 지역적 또는 세계적인 상호 검교정을 행하고 있다.

표준분석방법의 제정을 위해서는 다음과 같은 과정을 거치게 된다.

- 1) 상호검교정 사업에 의해 Blind (unknown) sample and certified reference materials 확인
- 2) 국제 워킹그룹의 주최로 표준방법의 타당성 및 적용성 논의
- 3) 교육훈련계획에서 이러한 표준 분석방법을 실행
- 4) 이를 각지역의 시험연구에 응용 (Pilot Study)

제 2 절 시료채취

많은 해수분석지침의 처음에 시료를 채취하는 과정에 대하여 설명하고 있다. 물론 조사연구의 목적에 맞게 채수시기를 정하고 채수지점을 설정해야 한다는 것은 잘 알려져 있다. 해양오염의 상태를 파악하고 주변환경에의 영향을 평가하기 위한 조사에서도 어떤 목적으로 조사가 계획되어야 하며 조사결과는 어떠한 목적에 사용될 것인가 그리고 이 조사는 사회적으로 어떤 의의를 갖고 있는가를 명확히 하여야 한다. 그리고 조사에 필요한 인원, 예산, 장비, 기간등을 고려하여 채수시기와 빈도, 채수지점과 깊이, 시료의 양들을 결정해야 한다.

해양에서는 오염상태를 조사할시 해양의 특성때문에 몇가지 추가하여 고려해야할 사항이 있다. 해양에서는 조석운동이 있으며 해황도 시간에 따라 심하게 변화한다. 일본의 해양환경조사지침에도 이런문제에 대한 주의 사항을 열거하고 있다. 실제 마산만의 경우를 예로들면 한지점에 계속 머물러 측정하더라도 조석시간의 변화에 따라 오염물질의 농도가 심하게 변화한다. 질산염의 경우는 특히 심하여 100 - 500 ug/l 까지 변화하며 (Yang and Lee, 1983) 이경우 어느시간에 채수했는가에 따라 발표되는 값은 크게 변할것이다. 상식적으로는 오염원에서 멀리 멀어지면 그농도가 점점 감소하게 되나 식물성플랑크톤이 patch 의 형태를 취하면 공간에 따른 변화가 매우 복잡해지며 관측선박의 앞과 뒤에서 채수한

시료들이 오염물질의 농도에 커다란 차이를 보이게 된다. 이러한 경우 채수지점의 선정과 채수빈도에 대해 충분한 검토가 필요하게 된다.

수직적으로 보면 깊이에 따라서도 심한 변화를 보인다. 식물성플랑크톤의 증식은 밀도약층 근처에 나타날 경우가 많은데 진해만의 경우 수심 10 - 12 m 의 얕은층에 국한될수 있다. 그래서 생물작용에 의해 심하게 변화하는 영양염등의 물질들은 이러한 깊이에서 변화가 심하게 나타나 사전에 채수하려는 깊이를 미리 정해가면 중요한 현상을 놓치기 쉽다. 따라서 이러한 경우 수온의 수직분포, 클로로필의 수직분포를 측정하고 난뒤 채수하려는 깊이를 정하는 것이 좋다. 또한 해저퇴적물부근에서도 오염물질의 농도가 큰변화를 보이므로 더 세밀한 조정이 필요하다.

해양에서 시료를 취할때에는 채수지점의 위치를 정확히 측정할수 있어야 한다. 물론 항해계를 충분히 갖춘 선박이라면 몰라도 소형선박에서는 위치를 알기위해 육분의등 광학기기에 의한 해상위치측정이 불가피하며 이에 대한 안내지침을 마련하는것이 좋다.

채수기

채수기는 분석항목에 따라 다른것을 선택하게 된다. 황화수소의 시료를 취할 겨우라면 채수기 안에 금속이 노출되어서는 안되고 중금속시료의 경우도 마찬가지이다. 유기물분석을 위한 시료는 플라스틱 보다는 잘세척된 유리기구의 사용이 바람직하다.

상용화되어 있는 채수기 가운데 Nansen, Van Dorn, Niskin 등이 많이 쓰이며 한번에 여러 채수병을 부착해 원하는 깊이에서 하나씩 채수할수 있는 Rosette sampler 도 고안 되었다.

제 3 절 일반수질지수

1. 수온및 염분

수온의 경우 전도온도계나, 일반온도계를 사용하며 온도센서를 부착해 디지털로 수온을 표시해 주는 소형기도 많이 개발되었다. 전도온도계는 수심 6,000 미터 까지 사용가능하며 정확한 수온을 측정하기 위해 검교정을 거치나 환경영향 평가에서는 이러한 정밀온도계의 사용은 필요하지 않다. 근래 TS Bridge, CTD, 각종 온도센서의 사용도 늘어가고있다.

염분측정의 경우 국내의 환경오염지침에는 질산은 적정법과 전기전도도법에 대하여 설명하고 있다. 전기전도도법은 해양에서는 적용이 편리하나 기수역 - 강하구역 이나 담수유입을 많이 받는 곳에서는 적용이 어려워 질산은 적정법을 많이 사용하며 여기에 맞는 자동적정기도 상용화되었다. 또한 해양에서의 염분측정방법으로는 IS Bridge, 소형 대형의 CTD를 사용하는 경우가 있으며 이에 대해서는 해양연구소편 해양관측편람에서 자세히 소개하고 있다. 앞으로는 이러한 계기에 의한 측정방법도 환경영향평가기법에 포함되어야 할것이다.

2. 용존산소량(Dissolved Oxygen)

해수중 용존산소의 측정방법은 대체로 Winkler 법을 적절히 변형한것이다. 해수에서의 용존산소의 측정에서도 문제점이 많아 분석방법의 비교 표준방법의 제정등에 많은 노력이 기울여져 왔다.(Carpenter, 1965 ; Carritt and Carpenter, 1966 ; Worthington, 1982). Winkler 법은 분석의 적용한계가 넓어 0.06 - 90ml/l 의 용존산소를 측정할수 있다.

국내의 지침에서는 분석시에 황산망간, 알칼리성 요오드화 칼륨, 아지드화 나트륨 용액을 사용하는 방법을 채택하고 있는데 아지드화 나트륨은 아질산염이 많은 시료에 대해 (nitrite, 3.5 $\mu\text{mol/l}$ 이상) 사용하며 국내의 오염된 해수에서도 아질산염이 이이상 나오는 경우가 많아 아지드화 나트륨의 사용이 필수적이다.

그외에도 부유물질이 많은 시료, 강염기성에서 산화되거나 요오드와 반응하는 유기물질이 많은 시료에 대해서는 적용이 어려운데 이는 하구역의 시료에서 흔히볼수 있다. 방해효과를 피하기 위해 Riedall-Stewart법, Theriault법등의 변형방법도 있다(EPA, 1984).

용존산소는 시료채취과정이 까다로와 채수병이 해변상에 올라온후 가장먼저 채수하게 되는데 이때 시료병안에 기포가 들어가지 않게 하는 것이 중요하다. 시료보존은 Winkler 법의 시약을 가하지 않은 경우 1 시간이 경과되지 않도록 해야하고 시약을 가한후에도 10 - 12 시간이 경과해서는 안된다. 시료를 잠시보존할 경우에도 어두운 곳에 두어야 하고 온도변화를 주어서는 안된다. 시료채취와 보존에 특히 주의 하고 thiosulphate 시약을 좋은 등급의 것으로 사용할경우 분석오차는 0.5 퍼센트 정도밖에 안된다.

자동적정장치와 분광광전계의 사용

용존산소용 시료를 채수하여 화학분석에 의한 (Winkler) 적정을 할때는 자동적정기를 많이 사용하게 된다(Levy et al., 1977). 이때 색이 변하는 종말점을 눈으로 확인하게 되어 있으나 여기서 오는 오차나 작업상의 난점을 해소하기 위해 분광광전계에 의해 종말점 판단을 해주는 방법이 개발되었다

(Bryan et al., 1976). 또한 측정장치를 소형컴퓨터에 연결하여 적정과정을 자동으로 제어하고 측정치를 계산해주는 방법들이 개발되었다(Williams and Jenkins, 1982).

또한 Friederich et al.(1984) 은 HP-85 소형컴퓨터에 연결하여 관측선상의 작업이 용이하고 더 정확하게 분석을 제어하고 측정치를 계산하는 장치를 고안하기도 하였다.

또한 용존산소가 거의 고갈된 상태에서 낮은 농도의 용존산소를 정확히 측정하기 위한 시도가 무산소환경을 연구하는 사람들에 의해 개발되었다. 이는 기존의 분석방법으로는 용존산소의 농도가 극히 낮아진 환경에서의 분석이 어렵기 때문인데 국내의 경우에도 빈산소, 무산소환경이 나타나는 경우가 많아 이에 대한 시도가 바람직하다.

용존산소의 DO 센서에 의한 측정

근래 DO 센서를 이용한 편리한 기기가 많이 개발되어 있다. 이에 는 전극을 사용하는 방법, 센서를 측정하려는 수층까지 내려 측정치를 읽는 방법, 시료를 BOD 병에 채수하여 이 병에 꼭 맞게된 센서를 넣어 측정하는 방법등 적용 방법이 다양한데 각각의 방법이 장단점을 가지며 분석치의 정확도에 차이가 있어 적절한 분석지침의 제정이 바람직하다. 뉴질랜드의 경우 환경분석지침에 센서를 이용한 용존산소측정방법을 포함시키고 있으며 미국 EPA(1984) 에서도 표준방법의 하나로 채택하고 있다. 센서를 이용할경우 다른 물질에 의한 방해효과가 적은데 황화물, chlorine 등은 방해효과를 줄수 있다. 정확도는 Strickland and Parsons(1972)에 의하면 ± 0.035 ml/l (8ml/l 에서) 이다.

3. 수소이온농도

국내외에서 모두 전극법이 표준화되어 있다. pH meter의 검출부는 잘 씻고 부착한물은 여지등으로 가볍게 닦아내야 한다. 유분등이 전극에 닿지 않도록 해야하며 황화물의 존재도 방해 효과를 나타낸다. 얇은 유기물의 막이 전극에 덮혔을 때는 염산으로 세척할 필요가 있다. UNEP(1988)에서는 수소이온농도가 온도와 상관하는 것이기 때문에 항온수조안에서 실험하거나 필요한 장비를 만들어 사용할것을 권하고 있다.

4. 부유물질

부유물질의 농도는 여지에 해수를 통과시켜 측정하기 때문에 여과과정에 대한 세심한 주의가 필요하다. 용존물질과 부유물질을 구별하는 인위적인 기준이 $0.45 \mu\text{m}$ 이므로 여지는 이에 적합한것을 사용하여야 한다.

Banse et al.(1963) 은 구멍지름 $0.45 \mu\text{m}$ 의 셀룰로스 에스테르 필터를 권하고 있지만 Hobson (1967) 의 유리섬유여지 사용방법도 여러나라에서 쓰이고 있다. Sheldon(1972) 에 의하면 셀룰로스 에스테르 여지는 표시된 구멍지름보다 작은 입자들을 많이 걸른다는 단점이 있다고 한다.

Strickland and Parsons (1972) 도 유리섬유 여지사용을 에스테르여지와 동시에 제안 하고 있다. 유리섬유 여지는 통과시키는 입자의 크기가 $1 \mu\text{m}$ 내외지만 고온에서 가열하면 섬유질이 달라붙어 $0.45 \mu\text{m}$ 와 비슷한 효과를 낸다. 그리고 실제 0.45 에서 $0.1 \mu\text{m}$ 까지 사이에 분포하는 입자들은 많지 않아 큰문제가 되지 않는다.

해양연구소의 비교실험에서도 유리섬유여지사용이 밀리포어를 쓰는 경우에 비교해 만족스러운 결과를 보였다.

원양에서는 뉴클레포어 여지가 구멍지름이 일정하여 많이 사용된다. 이는 폴리카보네이트, 폴리탄산에스테르의 얇은 막에 중성자로 구멍을 만든것으로 밀리포어 여지등에 비해 구멍지름이 일정하며 여지에 함유되어 있는 금속성분이 적기 때문에 부유물질의 정확한 정량이나 중금속의 분석에 많이 사용된다.

부유물질 분석시 중요한것은 여과지를 세척하여 소금이 염분이 제거되도록 해야한다는 것이다. 식물성플랑크톤이 적은곳에서는 증류수를 사용하는 것이 좋다. 그러나 식물성플랑크톤이 많은 곳에서는 세포가 삼투압의 차이로 파괴되어 오차를 보일수 있다. 반면 Strickland and Parsons (1972) 는 이러한 효과가 무시할 정도라고 하였다.

여과후 여지를 건조할때에는 고온건조를 택하는 경우가 많은데 AFNOR(1972) 와 APHA-AWWC-WPCF (1980) 에서는 105°C 로 하도록 권유하고 있고 Strickland and Parsons(1972) 는 70°C 도에서 1 시간이면 충분하다고 하고 있다.

국내에서도 유리섬유여지의 사용을 권하며 여과후 $105 - 110^{\circ}\text{C}$ 도에서 2 시간 건조시킬것을 권하고 있다.

여과시 압력도 주의 해야할점의 하나인데 Banse et al.(1963) 은 0.7 바를 넘지 않게 여과하도록 권하고 있다. Strickland and Parsons(1972) 는 일차여과를 $150 - 350 \mu\text{m}$ 에서하도록 권하고 있는데 이는 매우 큰입자들을 걸러내기 위해서이다.

여러나라의 해수분석지침에는 또한 기기를 사용한 탁도분석도 제안하고 있다.

제 4 절 영양염

1. 일반사항

해수중의 용존성 무기영양염은 여러가지 형태로 해수중에 존재한다. 질소의 경우 산화상태에 따라 질산염, 아질산염, 암모니움 등을 들수 있다. 암모니아성질소는 해수의 pH 에서 암모니움(NH_4^+) 이 가장 풍부하다. 인산염은 해수중의 pH 에서는 HPO_4^{2-} 나 PO_4^{3-} 의 형태가 각각 90, 10 퍼센트를 차지한다.

강하구나 폐수가 방출되는 해역의 경우 매우 높은 영양염 농도가 나타나기도 하지만 이에서 조금만 떨어져도 그 농도는 현격히 낮아져 수 $\mu\text{mol/l}$ 또는 그 1/10 정도에 머물경우가 많고 봄철에 식물성플랑크톤의 증식이 있고난 다음에는 매우 농도가 낮아 분석 한계에 이르게 된다.

영양염시료를 채수할 때에는 세심한 주의가 필요하며 채수병은 달아 두었다가 시료채취 직전에 열도록 해야 한다. 그리고 선박의 폐수가 나가는곳과 반대방향에서 채수하여야 한다.

시료병은 분석방법, 영양염의 종류에 따라 다르다. 규산염의 경우 유리로된 시료병을 피해야 한다. 인산염의 경우 Murphy and Riley(1956) 에 의하면 폴리에틸렌 시료병을 사용할 경우 인산염의 농도가 급속히 감소한다고 하였으나 Aminot and Kerouel (1979)에 의하면 시료를 -20 도로 냉동할 경우 수 개월이 지나도 농도에 큰변화가 나타나지 않는다고 한다. 질산염과 아질산염의 경우 시료를 급속냉동하고 -20 도에서 보관할 경우 폴리에틸렌병도 사용가능한것으로 나타났다.

시료병은 한번에 담을수 있는 뚜껑이 필요하며 중간에 합성고무같은 것을 사용하여 물이새지않도록 한 병은 피하는 것이 좋다. 시료병은 증류수로 여러번 세척하고 염산을 사용하여 벽면에 달라붙은 물질들을 제거해야 하는데 Stefansson and Olafsson(1970)은 특히 인산염

의 경우에 이러한 과정이 필요하다고 언급하고 있다. 또한 인산염의 경우 시료중의 인산염과 시료병의 성분간에 작용이 없어야 한다.

일반적인 매뉴얼 방법에서는 500ml 로 4가지 영양염을 분석할수 있으나 시료를 녹이고 다시 냉동시키는 동안의 농도변화를 막기위해 4개의 다른병에 시료를 분산시키는 것이 좋다.

암모니아의 경우에는 시료를 보존할수 없기 때문에 유리병에 넣고 바로 시약을 가하는 것이 좋으며 총인의 경우 황산을 가하여 보존할수 있는데 이때 무기인산염이 유기물로 변환하던가 입자에 흡착되는 효과는 무시할 정도이다(Grasshoff et al., 1983).

여과

용존성물질과 입자성 물질의 인위적인 구분은 0.45 μm 이다. 여과의 필요성은 먼저 시료의 탁도가 높을 경우 흡광에 미치는 영향을 고려하여야 하기 때문이며 인산염의 경우에는 입자에 흡착되어 있는 인산염을 용존성 인산염으로 부터 분리하기 위하여 이러한 작업이 필요하다.

그러나 이과정에서 시료의 오염이나 영양염 농도의 감소를 가져올수 있다(Marvin et al., 1972). 이는 여지로 부터 영양염이 용출되는 경우와 반대로 용존된 영양염이 여지에 흡착되는 경우가 있다.

원양수의 경우 여과가 불필요 하다고 보고 있으며 탁도가 높은 해수에서는 큰입자만 거르기 위해 20 - 50 또는 200 μm 정도의 prefiltraton 을 하기도 한다.

그외의 주의사항으로는 규산염의 경우 유리섬유여지를 사용하지 말아야 하며 질산염의 경우 cellulose nitrate 여과지를 사용하지 말아야 한다. 그리고 여과지는 미리 250 ml 정도의 증류수로 세척할것 등이다.

여지가 손상되는 것을 막기 위해 2/3 기압 이하의 압력에서 여과하는 것이 바람직 하며 채수직후에 여과가 되지 않은 시료에 대해 분석전에 입자성 물질들을 제거 하기 위해서는 원심분리를 행한다. 약 4000회전/분으로 5 - 10 분 정도면 입자들을 제거할 수 있다.

담수, 기수의 경우 여과는 암모니아성 질소 분석에 치명적인 효과를 줄수 있는데 이는 여지의 종류에 따라 암모니아를 흡착할수 있기 때문이다.

시료의 보존

영양염을 위한 시료는 1시간내에 분석하는 것이 오염이나 기타 분석에 문제되는 요인을 제거 할 수 있기 때문에 바람직 하다. 보존방법은 각영양염에 따라 다르며 공통적으로 사용할수 있으면서도 만족스러운 방법은 없다. 인산염의 경우를 예로들면 Murphy and Riley (1956) 와 Gilmartin(1967) 은 시료보존을 위해 클로로포름을 가할 것을 권장하고 있으나 Jones(1963), Fitzgerald and Faust(1967), Thayer(1970) 등은 여과하지않은 시료에 대한 이러한 첨가가 인산염농도를 증가시킨다고 보고 있다.

산성화(acidification)는 바람직하지 못하는데 이는 폴리머 상태의 인을 유리 시키기 때문이다. 반면 규산염분석을 위해서는 산성으로 하는것이 성공적이다 (Mullin and Riley, 1955) .

수은염을 넣을 경우 질산염 분석시 사용되는 카드뮴 컬럼에 방해 를 주기 때문에 사용하지 않는 것이 좋다고 알려져 있다 (Grasshoff, 1976).

가장간단하고 효과적인 영양염시료의 보존은 -20도 에서 -30도 정도로 급속 냉각 시키는 것이다. Aminot and Kerouel, 1979, 1980 에 의하면 이러한 보존은 후에 상호 검교정결과 매우 효과적인 것으로 나타났다. Proctor(1962), McDonald and McLaughlin(1982)도 시료를 여과후 급속냉동하는 것이 좋다고 한다.

암모니아의 경우, Marvin and Proctor(1965)의 여러연구 는 냉동을 권하고 있으나 실험결과 암모니아의 냉동보존방법은 부적합한것으로 나타났다(CNEXO, 1983).

냉동된 시료를 다시 녹일 경우 몇가지 주의 사항이 필요하다.

- 한번에 몇개의 시료만 녹일것
- 더운물에 녹이지 말고 찬물에 녹일 것
- 시료의 전용적을 녹이고 얼음이 안에 남지 않도록 할것
- 시료는 잘흔들어 균질화 시킬것
- 분석전 시료의 온도는 15 도가 적합하다.

분석순서

1. 질산염, 아질산염, 인산염, 은 염분과 상관 없이 바로 분석
2. 염분 27‰ 이상일때의 규산염
3. 수시간후에 염분 27‰ 이하의 규산염
4. 그리고 염분이 아주 낮은 경우 24 -48 시간후

이는 냉동시 형성된 규산염의 폴리머가 분해되는 것을 기다리는 것이며 담수의 경우 이러한 과정을 거치지 않으면 10 - 20 퍼센트정도 낮게 측정되는것을 감수 해야 한다(Burton et al., 1970)

매뉴얼 분석시에는 피부접촉이 암모니아, 인산염의 분석에 영향을 주며 암모니아의 경우 담배를 피운 방에서는 곤란하다. Koroleff (1983)는 환기장치가 된방이 아니라면 철저히 금연을 지키는 것이 좋다고 하였다.

2. 아질산염

질소의 순환 과정에서 아질산염은 암모니아와 질산염의 중간단계이다. 해양에서 그농도는 $0.1 \mu\text{mol/l}$ 이하로 많이 나타나며 연안해수에서는 $0.5 - 1 \mu\text{mol/l}$ 도 보통이다. 하구역에서 용존산소가 고갈된 저층수에서는 질산염의 환원이 일어나 아질산염의 농도가 $5 \mu\text{mol/l}$ 이상을 나타내기도 한다.

아질산염의 분석방법은 Griess 의 반응을 해수에 응용한 Bendschneider and Robinson (1952)의 방법을 기초로 많은 분석방법이 발표 되었다.

아질산염 분석에서 황화수소가 방해를 준다는 연구(Timmer-Ten Hoor, 1974)가 있다. Grasshoff(1969) 는 황화수소가 있는 환원환경에서는 질산염, 아질산염이 없기때문에 고려될필요가 없다고 하였으나 오염된 해역에서나 무산소환경에서 이들이 같이 나타나는 경우도 있어 S^{2-} 가 $2 \mu\text{mol/l}$ 이상에서는 분석에 문제가 있다고 보는 견해가 있다.

그리고 특히 무산소환경으로 아질산염이 적은 양으로 존재할시 이를 분석하기 위해 아조 dye 를 음이온 교환수지를 통과시켜 농축하여 측정할수도 있다(Wada and Hattori, 1971). Grasshoff et al. (1983)은 아질산염의 농도가 3 $\mu\text{mol/l}$ 이상일시 미리 희석시키는 것이 좋다고 했다.

3. 질산염

질산염의 가장흔히 쓰이는 분석방법은 시료를 카드뮴-구리 컬럼을 통과 시켜 아질산염으로 환원한후 측정하는 것이다 (Wood et al., 1967). 이 방법을 단순화하기 위해 연속으로 질산염을 환원시키는 방법도 고안 되었다. (Gardner et al., 1976).

분석시 컬럼의 최적화를 위한연구도 Nydahl(1976)외 여러 연구가 있으며 그는 Cd column의 질소환원률은 pH 에 따라 증가 하며 pH 8 이상에서는 안정된다고 하였다. 따라서 pH 8 에 가까운 버퍼의 사용을 권하고 있으며 분석지침들에서 이를 많이 응용하고 있다.

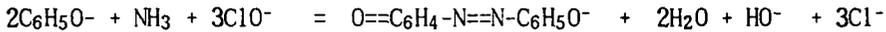
HELSINKI Commission(1988) 에서는 1977 년 독일 쾰른에서의 Baltic Intercalibration Workshop (BIW) 에서 검교정된 분석방법을 사용하고 있다.

Salt effect 는 가장 흔히 나타나는 방해효과인데 이를 피하기위해 바탕실험, 표준액등의 준비시 증류수대신 합성해수를 사용하는것이 필요하다. 미국 EPA(1984)는 질산염을 직접반응시키는 brucine sulfate 법, hydrazine sulfate 로 환원후 아질산염측정, 카드뮴-구리 환원후 아질산염측정법등을 표준방법으로 채택하고 있다.

4. 암모니아

암모니아의 경우 심층수에서는 산화되어 거의 나타나지 않는다. 그래서 흔히 깊이 1000 미터의 해수를 채수하여 이를 암모니아 분석을 위한 블랭크로 잡기도 하고 이를 표준용액을 만들때 사용하기도 한다. 그러나 무산소층이 이곳에 발달되는 경우 흑해의 경우 100 $\mu\text{mol/l}$ 까지 이르는 경우도 있다 (Koroleff, 1976).

암모니아의 분석에는 다음과 같은 Berthelot 반응이 널리 쓰인다.



먼저 암모니아는 약염기성에서 hypochlorite와 반응하여 monochloramine 을 만든다. 이는 과량의 hypochlorite 하에서 페놀과 반응하여 indophenol blue 를 형성하며 이를 630 nm 에서 흡광도를 측정한다.

Koroleff 에 의하면 이방법으로 0.05 - 100 $\mu\text{mol/l}$ 까지 분석할수 있다고 하나 실제로는 40 -50 $\mu\text{mol/l}$ 까지 이며 이는 베어의 법칙이 이이상에서 적용될수 없기 때문이다. 따라서 높은 농도에 대해서는 미리 희석하는 것이 좋는데 이 경우 염분의 효과를 잘 생각 해야한다.

그외에도 Solorzano(1969) 의 phenol hypochlorite 방법도 자주 쓰이며 담수의 경우 Weatherburn(1967) Zadorojny et al. (1973) 의 방법도 많이 쓰인다.

염기성에서 hypochlorite 로 산화시켜 아질산염을 측정하는 방법은 Richards and Kletch(1961)에 기초하며 Truesdale(1971), Matsunaga and Nishimura(1974)에 의해 개량되었는데 미국 EPA(1984)에서도 표준방법의 하나로 채택되고 있다.

암모니아의 분석에 있어서는 항상 시약과 표준액 등을 준비할 순도높은 물이 요구된다. 암모니아를 미리포함하지 아니한 물이 필요한데 이는 일반증류수로서는 안되고 증류와 탈염을 거친 물이 필요하다. 앞에서 언급한대로 이에는 수심 1,000 m의 해수가 사용되기도 하나 근래에는 순도 높은 물을 만들수 있는 많은 제품들이 상용화 되었다.

암모니아의 분석시에는 흔히 salt effect 가 문제되는데 표준액을 만들물로 증류수와 해수를 비교하면 해수중 농도가 감소하는 것을 볼수있다. 이는 마그네슘 이온, 해수의 버퍼능력 때문이며 염분변화가 심한 기수역의 경우 이에 대한 보정이 필요하다.

Indophenol 은 Berthelot 반응에서 형성되는 유일한 물질이 아니라 많은 방해효과가 있게 된다. 이는 indophenol 을 농축함으로써 제거가능하다 (Moreno et al., 1986).

암모니아의 분석방법에는 앞에서 언급한것 외에도 여러가지가 있다. NADH, NADPH 를 이용한 효소 측정법은 형광광도계가 필요하며 방해효과가 적고 감도가 높아 사용하는 곳이 늘고 있다(Francois and Slawyk, 1979). Ion Selective Electrode를 사용하는 방법은 Thomas and Booth(1973) 에 의해 사용되었는데 원래 7 $\mu\text{mol/l}$ 이상의 고농도의 폐수분석에 사용되던 것이다. 이는 측정장치가 단순하여 현장에서의 적용이 간편한데 근래 분석방법의 개선으로 해수에도 적용될수 있게 되었다 (Merks, 1975). 그외에도 이온 액체크로마토그래프 사용법(Mizobuchi et al., 1984) 등 많은 방법이 있다.

국내의 경우 인도페놀법을 기준으로하며 바탕실험과 표준액을 만들시 사용되는 물에 대해 특히 주의 할것을 권하고있다.

5. 인산염

인은 해수에서 중요한 영양염으로 풍화과정에서 많은 량의 인이 용출 된다. 풍화된 용액은 alkali phosphates 와 colloidal calcium phosphate 를 포함한다. 무기인은 (ortho) phosphoric acid H_3PO_4 의 이온 형태로 PO_4^{3-} 은 10% 가 이형태이며 나머지 90 퍼센트는 H_2PO_4 의 형태이다. condensed phosphoric acid ($\text{H}_4\text{p}_2\text{o}_7$) 나 P-O-P 결합을 가진 polyphosphoric acids는 원양에는 없으나 연안해수에는 세제의 사용으로 흔히 분포한다. 인의 각종 형태에 대해서는 Strickland and Parsons (1972) 에 자세히 기술되어 있다. 인산염의 분석방법은 대개 산화된 몰리브데이트 와 인산염이 반응하여 phosphomolybdate complex 를 만들고 이것이 환원하여 청색을 띄는 화합물로 되는 것을 이용한다.

초기에는 환원제로 SnCl_2 가 사용되었으나 환원력이 온도에 변화하는 등의 단점이 있어 ascorbic acid - antimony 법이 많이 사용되고 있다.

해수, 담수의 인산염분석에서 가장 많이 사용되는 것은 Murphy and Riley (1962)의 방법이다. 국내의 경우 염화제일주석으로 환원시켜 690 nm 에서 흡광도를 측정하는 방법을 채택(발색제를 넣은 다음 흡광도 측정 까지의 소요시간은 10 -12시간) 하고 있다.

Ascorbic acid 를 환원제로 사용할때의 장점은 blue phosphomolybdic complex 가 수시간 동안 안정되며 염분에 따라 영향을 받지 않는다는 것이다. 규산염, 비소등이 높은 농도에서 방해효과를 주나 큰문제는 없다고 하나(Grashoff et al., 1983) 식물성플랑크톤의 대증식 이후 인산염농도가 낮을때는 문제가 된다고 한다(Johnson, 1971).

황화수소는 연안해역에 무산소화 현상이 생길경우 높게 나타난다. Molybdate 가 이러한 용액에 가해질시 콜로이드 상태의 황이 형성되며 녹색을 띤다. Grashoff et al.(1983) 은 이러한 효과가 황화수소의 농도 2ml/l 이하에서는 적게 나타나 문제가 없다고 한다.

6. 총 인

유기물과 결합된 인을 분석하기 위해서는 wet acid digestion (강한 산화제 사용) 과 Strong UV(C-O-P 본드를 깨기 위해) 의 두가지 방법을 쓴다.

Wet acid digestion 은 분석의 자동화가 어렵다. UV-Digester 에서 강한광을 받은 시료는 인산염의 경우와 같이 분석한다.

미국 EPA 에서는 Block Digester를 사용하여 황산, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HgSO_4 하에서 digestion 시킨 이후 Technicon Autoanalyzer AA II 에 인산염의 경우와 같이 분석하는 방법도 소개하고 있다.

Strickland and Parsons(1972) 는 perchloric acid 법을, Grashoff et al.(1983) 은 peroxodisulphate 법과 alkaline persulphate 산화법을 채택하고 있다.

APHA-AWWC-WPCF(1989)에서는 이외에도 Sulfuric acid -nitric acid digestion (H_2SO_4 , HN_3 , Phenolphthalein indicator)법도 소개하고 있다.

국내의 지침에는 황산용액, 과황산암모늄으로 열판위에서 가열하여 분해시키는 방법을 택하고 있다.

무산소층이 발달된 기수역에서는 총인의 분석에 문제가 있다. 이는 수산화철과 인의 공침에서 비롯되는데 질산과 과염소산으로 처리하여 해결할 수 있다 (Ichinose et al., 1984)

제 5 절 중금속

해수중 중금속은 농도가 낮고 다량의 공존염류가 있어 분석이 어렵다. 또한 중금속은 시료의 채취과정이나 실험조작중에 쉽게 오염이 되기 때문에 분석에 세심한 주의가 필요하다.

먼저 시료의 채취과정에서는 금속이 노출되지 않은 채수병을 사용하여야 하고 해양관측선박이 철제일 경우가 많으며 저층수 채수시 강선을 내려야 할 필요가 있으므로 시료가 중금속에 오염되는 것을 최소한으로 줄이기 위해 여러가지 특수한 채수방법들이 고안되었다.

Puget Sound 공동조사에서는 (EPA, 1982) 중금속은 폴리에틸렌병에 채수하여 1:1 염산이나 1:1 질산으로 세척하도록 권하고 있으며 중크롬산칼륨이 함유된 세정액은 중금속 오염의 문제가 있으므로 시료병의 세척에 사용하지 않는것이 좋다고 한다. 또한 관측선에서부터 여과나 시약첨가등 시료를 처리하여야 할때에는 선상에 설치된 clean bench 등을 사용하여 대기중으로 부터의 시료에 대한 중금속 오염을 억제 하여야 한다.

모든 금속에 공통적인 시료의 보존 방법은 없다. Grasshoff et al.(1983)은 Zn, Cd, Cu, Co, Ni, Fe, Mn 등의 경우 보존시 pH 를 1.5 - 2.0 (염산이나 질산)으로 하면 2년까지 보존된다고 한다. 물론 이는 보존용기의 선택이 잘되었을 경우이다. 또한 미생물의 영향을 억제하기 위해 시료를 냉동시키는 방법도 사용된다.

해수중의 중금속 분석에 있어서 오차를 낼수있는 큰요인으로 실험용기의 오염과 세척방법을 들수 있다. 채수기에서 플라스틱 제품이 금속제를 많이 대체하고 있으며 사용하는 실험용기도 제한이 많다 (Grasshoff et al., 1983). 만족스러운 용기의 재질은 테플론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 등이며 수은 측정을 위한 시료보존에는 석영, 파이렉스 유리를 써야 하며 경질유리나 소다유리는 강한 이온교환능력 때문에 적합하지 않다.

플라스틱도 제품처리과정에서 많은 미세입자를 표면에 부착시켜 오염원이 된다. 이는 플라스틱제품도 폴리머를 안정시키기 위한 첨가제가 들어있는 경우가 많아 중금속 분석시 반응하여 측정농도의 감소결과를 가져오기도 하기 때문이다. Grasshoff et al.(1983)에서는 각계질별로 용기의 세척과정을 자세히 다루고 있다. 시약도 중금속분석을 위한 높은 등급들이 요구된다. 또한 증류수의 준비과정과 유기시약의 정제등도 세심한 주의를 기울여야 한다. 여러사람들에 의해 중금속의 시료 취급시 Clean room condition 이나 Controlled Atmosphere 등이 요구되었다.

시료를 여과하는 과정도 흡착등의 현상에 의해 시료가 오염되거나 농도가 줄어드는 요인이된다. 원양수에서는 Zn, Cd, Cu, Ni 등의 입자성부분이 5 퍼센트 미만이 보통이지만 연안해수에서는 부유물질이 많아 시료 보존중 흡착, 탈착에 의한 농도변화를 막으려면 여과를 해야 한다. 여과시 대기에 의한 오염을 막으려면 pressure filtration 으로 플라스틱 여과기구를 사용해야 하며 질소 가스를 사용하면 시료의 환원전위가 유지되어 유리하다. 그러나 vacuum filtration 이 불가피할 경우 clean bench 안에서 하는 것이 좋다.

중금속의 분석한계는 시료의 오염, 윤활유, 엔진의 배기가스, 다른 기기와의 접촉등에서도 나빠질수 있다. 또한 시료사이에 기기가 충분히 세척되지 않을 경우 앞의 시료의 영향(carry over)이 있게 된다. 수은의 경우 온도계, 플라로그래프, 화학적산소요구량 시약 에서도 문제가 생길수 있다.

중금속의 분석방법은 여러가지가 있는데 많이 쓰이는 것으로 양극용출전압전류법(voltammetry) 동위원소희석질량분석법 (isotopic dilution mass spectrometry), 형광 X 선법 (X-ray fluorescence method), 중성자방사화분석법(neutron activation analysis) 유도결합주파 플라즈마법 (Inductively-coupled plasma emission spectrometry), ICP-Mass Spectrometer 법등이 있다. 화학분석기기는 하루가 다르게 발전하는 것이므로 표준 분석지침도 이에 맞추어 여러 연구실이 공통적으로 사용할수 있는 것이라면 새로이 사용되는 방법들에 대한 분석방법 정립및 표준화를 진행시켜야 할것이다.

현재 중금속의 분석에서 가장 보편적으로 사용되는 것은 원자흡광광도법(Atomic absorption spectrometry) 이다. Hg 를 제외한 다른 중금속은 Anodic stripping voltammetry 를 사용할수 있으나 분석방법이 잘 체크되고 유기물이 분석전 완전히 파괴되어야 한다 (HELCOM, 1988).

미국의 경우 EPA (1987) 의 방법이 많이 사용되는데 APDC/MIBK 추출에 의해 원자 흡광광도법을 사용한다. Puget Sound 조사의 경우 중금속의 오염이 없는 MIBK 를 구하기 어려워 다른 방법들도 다음과 같이 제시하고 있다.

As - hydride generation (Crecelius et al., 1986)
Ag Cd Ni Cu Pb - APDC 공침법 (Bloom and Crecelius, 1984)
Fe Mn Cd Ni Cu Zn Pb - 이온교환 (Paulson, 1986)
Hg - SnCl₂ 환원, N₂ 가스 환원, 금선에 채집, CVAA (Bloom and Crecelius, 1983)

HELCOM 의 표준분석방법은 ICES Sixth Round Intercalibration on Trace Metals in Sea Water (Berman and Boyko, 1988) 에 의한다.

국내에서는 6가 크롬, 카드뮴, 납, 구리, 아연에 대해 APDC-MIBK 법으로 추출하여 원자흡광광도법으로 측정하도록 하고 있으며 수은은 환원기화순환법에 의해 원자흡광광도법으로 분석하게 되어 있다.

As (비소) 의 경우 미국 EPA 에서는 Atomic absorption - gaseous hydride법 (농도가 2 µg/l 또는 그이상에서 사용할수 있으며 식수 담수, 해수등에도 사용할수 있다. 그러나 Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Ag 등이 다량으로 존재할시 오차가 심하다) 과 SDDC 법 (silver diethyldithiocarbamate method , 무기비소가 10 µg/l 또는 그이상에서 사용) 등을 사용하고 있다. 국내에서는 원자흡광광도법과 디메틸디티오 카르바민산은법을 사용한다.

중금속분석에서 분석한계, 적정적용범위, 감도 등은 원자흡광광도계의 제작회사, 규격등에 따라 다르게 된다.

중금속의 생물에 대한 독성은 화학종에 따라 다르다. 비소의 경우 +3가의 것이 +5가보다 훨씬 독성이 강하며 수은은 메틸수은이 강한 독성을 나타내고 구리의 경우도 그 형태에 따라 독성이 달라진다. 그리고 유기비소는 포유류에 영향이 거의 없다고 알려져 있다.

따라서 플라로그래피등을 사용한 중금속의 화학종에 대한 분석도 같이 행해져야 중금속의 생태계에 대한 영향을 정확히 평가할수 있을 것이다.

알킬수은은 해수의 경우 정량한계가 수은으로서 0.0005 mg/l 이상이며 그 미만은 불검출로 간주 국내에서는 (1) 가스크로마토그래피법 (벤젠으로 추출, L-시스테인과 선택적으로 농축, 벤젠으로 다시 추출하여 가스크로마토그래프를 사용하여 검출 측정) (2) 흡광광도법 (박층크로마토그래피 분리) 등이 사용된다.

제 6 절 유기오염물질

1. 탄화수소

국내의 환경오염공정시험법에서 유류는 매우 자세히 다루고 있어 유출유종의 포화탄화수소류 확인, 유출유종 황화합물 비교확인, 유출유종 방향족 탄화수소류 확인, 유출유종 다환방향족 탄화수소류 확인, 유출유종의 니켈과 바나듐, 유출유종 포화분 방향족분 레진분등에 대한 시험법을 제시하고 있다.

국내의 기준에서는 포화탄화수소류 분석에 염화탄소추출 - 형광광도측정법을 사용하는데 여기광 310 nm, 형광파장 360 nm에서 형광분광광도계를 사용하여 측정하며 크리센을 표준물질로 사용한다. 해수중의 탄화수소 분석에 대해 IOC Manual 13 은 사염화탄소를 추출용매로 사용하며 가스크로마토그래프 - 질량분석계(GC/MS)법 까지 표준화 하고 있다.

HELCOM(1988) 에서도 IOC 의 방법을 권하고 있으나 사염화탄소 대신 hex산을 추출용매로 쓰는것이 다르다. 이는 HELCOM 의 Workshop for Intercalibration of Methods for Analysis of Petroleum hydrocarbons in Sea Water 에 제시 되었다. 또한 HELCOM 에서는 UV-형광광도계법은 초기적인 스크리닝 정도로 농도가 높을 경우에 쓰고 기타의 경우 GC-MS 를 사용하도록 하였다. 일본의 해양환경조사법에서도 사염화탄소추출 - 적외선흡수법과 사염화탄소 - 형광광도법을 사용하고 있다.

미국 EPA(1984)에서는 Oil and grease 분석이나 탄화수소분석에 모두 fluorocarbon-113을 사용한다.

국내의 환경오염공정시험법 수질편의 노말hex산 추출 물질 시험법에서는 시료의 pH 를 4 이하의 산성으로 하여 n-hex산층에 분해되는 물질을 추출하여 n-hex산을 증발시킨 잔유물의 무게로부터 구하는 방법을 채택하고 있으며 정량범위는 5 - 200 mg 이다.

탄화수소의 분석도 시료채취후 수시간내에 해야 하며 이를 초과할시는 염산을 가하고 4도 정도에서 냉장해야 한다.

2. 폴리클로리네이티드비페닐

분자량이 많은 할로겐화 탄화수소 들중 해양에 흔히 나타나는 것으로 PCB(Polychlorinated biphenyl)와 농약등이 있다. PCB는 유기염소화합물로 화학적으로 안정하며 환경잔류성과 생물체에의 축적정도가 높아 환경오염의 관심대상이다.

PCB 계열은 Diphenyl 의 여러 Isomer 를 포함한다. 이중염소의 농도는 범위가 큰데 자연계에서 발견되는 것은 대체로 50 ~ 60퍼센트의 염소를 포함한다. 잔류농약은 lindane, heptachlore, aldrine, dieldrine, DDT, DDD, DDE 등이 있다.

근래 캐필러리 컬럼에 의해 분리의 신속성과 효율성이 높아졌으며 이 방법으로 염소 함유 농약을 PCB 로 부터 분리할수 있게 되었고 다른 isomer와의 구별이 용이해 졌다 (Caprais and Marchand, 1978).

분석방법은 용매에 의한 추출, 1차 농축, 정제 (추출된것중 방해효과를낼 불순물에 대해), 크로마토그래피 분석등의 순서를 거치게 된다. 시료의 보존은 4 도의 냉장으로 박테리아의 작용을 억제 시키는 것이 필요하며 클로로포름을 가하는 경우도 있다. 퇴적물과 생체시료에 대해서는 -20 도로 냉동하는 것이 좋다.

실험의 정확성은 전적으로 분석에 사용되는 시약의 순도와 실험기기에의 오염등에 영향을 받는다. 특히 실험실내에 증기의 형태로 있던 유기염소등은 초자기구에 달라붙어 실험의 정확도를 떨어뜨린다. 초자기구는 강한세제를 넣은 더운물로 세척하고 증류수, 아세톤, 헥산으로 씻은후 오븐에서 300도로 하루를 건조시켜야 한다.

유리섬유 알루미늄 포일, anhydrate sodium sulfate 등 불연성 물질들은 450 도에서 하룻밤정도태우면 불순물을 제거할수 있다. 해수중에서는 이들 물질이 낮은 농도로 존재하기 때문에 분석이 힘들다.

HELCOM 에서는 해수중의 Chlorinated hydrocarbons 를 임시항목으로 정했는데 이는 분석의 어려움 때문이다. 사용되는 방법은 Alzieu et al. (1986) 에 의한다.

국내의 기준에서는 정량범위가 시료 1 리터에 대하여 0.001 mg/l 이상, 유효측정범위는 0.0005mg/l 이상이며 그미만은 불검출된것으로 간주한다고 하였다. 일본의 해양환경조사법에는 PCB 와 유기염소살충제의 동시분석법등 여러 분석법을 제시하고 있다.

제 7 절 화학적산소요구량및 기타 유기질소와 탄소

화학적 산소 요구량 (Chemical Oxygen Demand)

우리에게서 수질오염을 나타내는 지표로 가장귀에 익은것이 바로 화학적산소요구량(COD) 이며 육수의 오염을 논할때에는 대표적인 수질지수이다. 그러나 많은 나라에서는 COD 를 해수분석지침에 사용하지

않고 있다. COD 는 일본에서는 흔히 쓰이고 있으나 문제점은 이 지수가 해수에 용존되거나 입자성으로 존재하거나 모든 형태의 유기물오염을 나타낸다는 것이다.

연안역에서는 특히 적조가 심할경우 적조생물들이 바로 COD 로 측정되어 나오기 때문에 COD 가 높기 때문에 적조가 발생한다고 말할수는 없다. 따라서 COD 를 어떤 해역에서나 공통적인 해양오염의 지표로 사용하는데에는 문제가 있다고 본다.

COD 의 경우 실험시 사용되는 용기는 강한 세정액으로 세척하여 유기물이 남지 않도록 하는 것이 중요하다. 따라서 채수시나 실험시에 초사용기가 바람직하며 플라스틱용기의 경우 유기물오염이 없는 것을 선택해야 한다. 염소이온의 방해효과를 방지하기 위해 1 mg Cl 당 10mg HgSO₄를 가하여 방지할수 있다. 아질산염이 과량으로 존재할시는 방해효과를 주는데 설파민산 (10mg/mg nitrite)을 가함으로 방지할수 있다. 그러나 해수에서는 이러한 농도가 문제되지 않는다. 황화수소가 있는 경우 기포를 통과시켜 제거하여야 한다. 시료의 보존은 미국 EPA(1984)에서는 황산을 넣어 pH 를 2 이하로 하고 4도로 냉장할것을 권하고 있다.

국내에서는 COD 를 (1) 산성 100 도에서 과망간산칼륨에 의한 화학적산소요구량을호 (2) 알칼리성 100도에서 과망간산칼륨에 의한것 그중 (2)를 해수 또는 염소이온이 다량으로 함유된 폐하수에 적용한다고 되어 있다.

뉴질랜드는 중크롬산칼륨, 황산으로 유기물을 분해하고 과량의 중크롬산염은 분광광도계로 측정한다. 미국 EPA(1984) 에서는 농도범위에 따라 세가지 실험방법을 채택하고 있는데 해수의 경우 중크롬산칼륨, 황산으로 분해하여 과량의 중크롬산염을 ferrion을 지시약으로 하여 ferrous ammonium sulfate 로 적정한다.

중크롬산칼륨에 의한 COD는 일본의 하수시험방법에서도 표준분석방법으로 채택되고 있는데 이는 과망간산칼륨을 이용하는 방법이 다환방향족성분을 산화시키지 못하기 때문이다(일본하수도 협회, 1979).

기타 유기물의 총량 분석 방법

해수중에서 화학적산소요구량의 자료만으로 유기물오염의 정도를 파악하기 어려울 때는 부유성, 용존성 유기물을 다른 방법에 의해 측정하기도 한다.

일본에서는 해수분석지침에서 전산소요구량(TOD) 전유기성탄소(TOC)의 분석을 예시하고 있다. 전산소요구량은 유기물질의 구성원소 모두를 소비하는 산소요구량으로 900도 정도의 연소관에서 시료중의 유기물을 연소시키고 산소의 농도변화를 측정하는데 지르코니아 전극을 많이 사용한다.

TOC(Total Organic Carbon)는 900 -950 도의 고온에서 유기물을 연소하여 이산화탄소로 바꾸어 비분산형적외선가스분석계로 측정한다. 미국 EPA(1984)는 TOC 분석에 대해 화학적인 산화를 이용한 기기분석을 택하고 있는데 발생한 이산화탄소는 적외선가스분석계를 사용하거나 메탄으로 바꾸어 Flame Ionization Detector 로 측정한다. 시료취급시 초자동기의 사용을 권하며 채수후 분석전 까지 일광을 피하고 4도 정도의 냉장이 필요하며 대기와의 접촉을 피하라고 한다. 2시간 이내에 분석할수 없을시에는 염산이나 황산등으로 pH 를 2 이하가 되게하도록 권하고 있다.

부유성유기탄소(Particulate Organic Carbon, POC)는 Parsons et al.(1984)에서는 중크롬산칼륨에 의한 산화를 택하고 있다. Strickland and Parsons(1972)는 Johnson(1949)에 의한 중크롬산칼륨산화방법과 원소분석기에 의한 고온에서 연소시켜 기체의 열전도도차이를 이용한 방법을 소개하고 있다.

용존성 유기탄소 (Dissolved Organic Carbon, DOC)는 Menzel and Vaccaro(1964)가 persulfate oxidation 방법을 발표하였으며 Armstrong et al.(1966)은 강한 자외선을 조사시켜 유기물의 결합을 파괴하는 방법을 소개하였는데 유기물을 완전히 분해시키지 못한다는 지적이 있다. 이 방법들은 유기질소의 분석에도 그대로 이용된다. 여러가지 유기물총량의 분석방법은 Sharp(1973)에 잘 비교되어 있다. 한편 Gordon and Sutcliffe(1973)는 해수의 냉동건조에 의해 얻은 고형물질을 원소 분석기에서 측정하여 POC 와 PON 을 동시에 구하는 방법을 제시하고 있다.

용존성유기질소는 위에서 언급한 방법외에도 고온 압력하에서 화학적산화를 시키는 Parsons et al.(1984)의 방법도 많이 사용된다.

제 8 절 폐놀과 시안

폐놀

국내의 환경오염공정시험법에서는 흡광광도법(4-아미노안티피린법)을 사용한다. 본방법의 개요는 증류한 검수에 염화암모늄-암모니아 완충용액을 넣어 pH 10 으로 조절한다음 4-아미노안티피린과 페리시안화칼륨을 넣어 생성된 적갈색의 안티피린계색소의 흡광도를 측정하는 방법으로 수용액에서는 510 nm, 클로로포름용액에서는 460 nm 에서 측정한다. 농도가 낮은 해수에 대해서는 클로로포름 용액법이 타당하다. 용매에 추출되어 농축된 경우 5 µg/l 의 분석이 가능하고 수용액에서는 50 µg/l 이다.

시료의 보존은 생물학적 방해를 막기위해 황산구리(5수화물) 1g/l 을 넣어주고 인산으로 pH 4로 조절하여 4 도에서 냉장할경우 24 시간까지 보존이 가능하다. 이는 또한 황화합물의 방해를 제거해준다. 오일, 타르가 있는 경우 pH 를 12- 12.5 로 조절하고 염기성에서의 추출을 한다. 그리고 클로로포름으로 추출하여도 오일과 타르를 제거할수 있다(APHA-AWWC-WPCF, 1989).

이외에도 미국 EPA는 위의 4-아미노안티피린 방법을 Technicon Autoanalyzer AA II 에 적용한 것과 MBTH 법을 사용한다. 이경우에는 황산을 보존제로 사용하는데 인산을 사용할경우 침전물이 형성된다(EPA, 1984)

시안

국내에서는 피리딘·피라졸론법을 채택하고 있는데 이는 pH 2 이하의 인산산성에서 에틸렌디아민테트라초산나트륨과 금속이온을 공존시켜 시안화물및 시안착이온의 대부분을 시안화수소로 유출시킨다. 유출액(시안용액)을 초산으로 중화하여 클로라민 T 를 넣어 염화시안으로 하여 피리딘·피라졸론 혼액을 넣어 나타내는 청색을 620 nm 에서 측정하는 방법이다. Pyridine-barbituric acid법에서는 578 nm 에서 흡광도를 측정한다. 국내에서는 전극법도 같이 채택하고 있는데 정량범위는 0.05 - 10 mg/l 이다.

시안이온및 시안착이온은 불안정하여 채수즉시 시험하여야 한다. 다만 즉시 시험할수 없을 때에는 시료를 2ml 10N 수산화나트륨용액으로 pH 를 12 로 로 조절하여 4 도의 온도에서 보관한다.

황화물이 실험에 방해효과를 줄수있어 테스트에서 황화물이 검출되면 전처리가 필요하다. EPA(1984)에서는 자외선을 사용한 분해법도 소개하고 있으며 적용범위는 5 - 500 μ g/l 이다. 이 방법의 경우 thiocyanates가 실험 도중에 cyanide 로 될수 있어 주의가 필요하다.

제 9 절 플랑크톤 색소

살아있는 입자들의 양을 측정하는 것은 생태계 현상을 이해하는데 필수적이다. 이중 광합성을 위한 플랑크톤색소를 추출하여 화학적으로 측정하는것은 가장 단순한 방법이다. 플랑크톤색소량을 정확히 측정하기 위해서는 클로로필 a, b, c,와 이들의 페오피그먼트, 카로테노이드들을 전부 분석하는경우도 많은데 최근 급속히 발전된 HPLC 방법에 의해 측정될수 있다(Abaychi et Riley, 1979 ; Lorenzen, 1981). 그러나 이는 별도의 장비와 특수한 분석기술을 필요로 하며 여기서 나온 상세한 자료가 항상 필요한것은 아니다. 플랑크톤색소량의 측정은 연구실마다 분석방법상의 큰차이를 보여 왔으며 SCOR-UNESCO 위원회에서는 1963 년 다음 사항에 대한 표준화를 지향하였다.

- 여지의종류
- 여과시의 압력
- 초음파에의한 분석의 효용성
- 추출용매의 종류
- 염기성물질의 첨가 (CaCO_3 , dimethylaniline)
- 여과지의 건조
- 산에 의한증기처리
- 보존
- 추출시간
- 추출물질의여과, 원심분리

채수한 시료의 보존은 바람직하지 않는데 HELCOM(1988) 에서는 바로여과할것을 권하며 그렇지 못한경우 냉암소에 보존할시에도 8시간을 초과하지 않도록 제안하고 있다.

CNEXO(1983) 에서는 가능한 빨리 여과하는 것이 바람직하다고 권하며 여과하지 않은 시료를 보존할 경우 MgCO_3 를 약간 가하거나 carbonate 용액을 가하라고 한다. 일단 시료를 여과한후에는 -20 도 에서 3 주간 보존이 가능하다. Holm-Hansen and Riemann (1978) 의 연구에서는 여지를

건조하는 것이 불필요 하다고 하였다. 그러나 시료를 여과한 여지를 깨끗한 다른 여지 사이에 눌러 수분을 제거하면 추출가능한 클로로필이 늘어난다고 한다.

시료의 여과시 HELCOM (1988) 에서는 GE/C filter 를 사용하고 0.5 기압이상의 압력을 피하라고 한다. 여과시 강한 압력이 작용하면 여지가 파손되어 입자가 작은 세포들이 여지를 빠져나갈 우려가 있다. 큰 생물입자들을 제거하기 위해 300 μm 에서 여과한후 다시 실험용 여지로 여과하는 경우도 있다.

광합성 색소를 포함한 입자들을 모으기 위한 시수의 여과는 분석의 첫단계이며 세심한 주의를 필요로 한다. 여지의 선택폭은 상당히 넓으나 장단점들이 있다. 유리섬유여지의 경우 다른 여지에 비해 상당량의 식물성플랑크톤입자를 통과시킨다는 견해도 있으나(Humphrey and Wooton, 1966), Holm-Hansen and Riemann(1978)은 그 반대라고 하였다. 따라서 GE/C 나 Millipore 등이 식물성 플랑크톤을 걸러내는 효율에서 동등하다고 생각해야한다. 그러나 유리섬유 쪽이 여과의 신속성이나 분쇄의 편이성, 탁도문제가 없음 등으로 인해 많이 사용되고 있다. 물론 광합성 색소를 가진 생물중에는 0.45 μm 보다 작아 여지를 통과하는 경우도 많지만 생태학적인 세부조사가 아니라면 이를 크게 고려할 필요는 없을 것이다.

추출용매는 대단히 중요하다. UNESCO 에서는 90 퍼센트 아세톤을 사용하기를 권하고 있다. 이방법은 자주사용되는 것이 아세톤에서의 클로로필 흡광계수가 잘 알려져 있기 때문이다.

Dimethyl sulfoxide와 아세톤을 혼용하면 아세톤 90 퍼센트와 같은 효과를 가져온다고하여 많이 사용되었으나 (Shoaf and Liim, 1976 ; Stauffer et al., 1979) 실제 추출효율은 높지 않은 것으로 나타났고 Burnison(1980) 은 Dimethylsulfoxide(DMSO) 만을 사용한다.

또한 메타놀 100 퍼센트로 추출하는 방법도 연안의 식물성 플랑크톤의 경우 좋은 결과를 낸다고 한다(Marker, 1972 ; Holm-Hansen and Riemann, 1978).

최근 Suzuki and Ishimaru (1990)는 Non-volatile N, N-dimethylformamide(DMF) 를 클로로필 추출용매로서 권하고 있는데 이는 추출효율이 높고 30분 정도의 짧은 추출시간을 요하며 가열이나 분쇄할 필요가 없고 5도 정도에서 1개월 정도 클로로필이 안정된 상태로 있다고 한다.

반면 HELCOM(1988) 은 96 퍼센트 에타놀을 사용하도록 정하고 있는데 추출용매가 달라지면 클로로필 농도의 계산식이 달라지기 때문에 경우에 따라 확인할 필요가 있다. 따라서 계산식도 달라지게 된다.

MgCO₃의 효과는 여과지에 플랑크톤이 잘 흡착되도록 하며 나중에 산성으로 할것에 대비하기위한것이다. 일부분석지침에서는 MgCO₃ 가 클로로필을 흡착하기 때문에 사용하지 말것을 권하고 있으나 Holm-Hansen and Riemann((1978) 은 이를 사용하지 않으면 추출용매속에서 클로로필의 분해가 일어나 페오피그먼트의 증가가 일어나기 때문에 아세톤을 사용하여 장시간 추출할 경우 MgCO₃의 사용이 필수적이라고 하였다.

식물성플랑크톤의 세포조직을 파괴하기 위한 분쇄기 또는 초음파 분쇄기는 필수적인 것이 아니며 실험에 의하면 하룻밤의 추출로 같은 효과를 얻을수 있다고도 한다(Holm-Hansen and Riemann, 1978). 그러나 국내외의 많은 실험실에서는 유리섬유여지를 사용할경우 색소의 추출효율을 높이고 탁도효과를 제거하기 위해 여지의 마쇄를 행하고 있다.

광도계에 의한 클로로필의 흡광도 측정법중 세가지 파장을 쓰는 경우 클로로필 a, b, c를 측정할수 있어 아세톤의 경우 흡광파장인 663, 645, 630 nm 에서 측정을 권하고 있다. 계산식은 SCOR-UNESCO 에서 정한것이 계속 사용되어 왔는데 Jeffrey and Humphrey(1975)는 클로로필 c 의 경우 흡광계수가 반이하로 밝혀져 재조정된 계산식을 발표하였다.

세가지 파장에서 측정할경우 클로로필의 다른 형태들을 측정할수 있는 장점이 있으나 페오피그먼트의 존재로인해 오차가 많이 발생할수 있다. 한가지 파장에서만 측정하는 Lorenzen(1967)의 방법은 클로로필 a 외에도 페오피그먼트를 측정할수 있는 장점이 있다.

Acidification 시키는 것은 조심성있게 다루어야 하며 Moed and Hallegraeff(1978) 에 의하면 산의 농도가 높으면 페오피그먼트의 흡광파장이 달라지며 에폭시카로테노이드가 변형되어 클로로필 a 의 흡광파장과 같은곳에서 흡광을 일으킨다고 한다.

측정 가능 범위는 모든 농도에 적용될수 있으나 필터에 걸린 클로로필을 두번이상 추출하지 않기 위해 10 µg을 넘지 않도록 하는 것이 중요하다. 클로로필 측정에서 정확도는 쉽게 정의하기 어렵다. 이는 여과된 해수의 부피, 추출용매의사용량, 측정시 셀의 길이에 따라 다르다. 클로로필 a 에 대해서는 5 ug 일때 오차가 5 퍼센트정도이다. 페오피그먼트의 경우 0.5 ug 에서 10퍼센트 정도이다. 클로로필 c 의 경우 정확도가 심한변화를 보이며 나쁜편으로 10 에서 30 퍼센트 까지이다.

분석한계는 최적의 분석조건일 경우 분광광전계법에서 10 l 여과시 10 ml 추출용매를 쓰고 10cm cell 을 사용할시 클로로필 a 는 0.02 µg/l 이고 페오피그먼트 a 는 0.04 µg/l 이다. 프랑스의 해수분석지침에는

Lorenzen(1967)의 monochromatic 방법을 권유하고 있는데 이는 페오피그먼트의 함량을 알기위해 중요하다. 클로로필 b는 해수중에서는 찾기 어려우나 연안역의 식물성플랑크톤중에는 함유한것이 있어 trichromatic법 (Jeffrey and Humphrey, 1975) 도 같이 적용하는것이 유리하다.

형광측정에 의한 클로로필 측정은 감도가 높아 분석상의 편리성 때문에 많이 사용되고 국외 여러 분석지침에서 채용하고있다. 이 방법은 Yentsch and Menzel(1963), Holm-Hansen et al.(1965), Lorenzen(1966)등에 기초하고 있다.

제 10 절 자동분석법

시약과 시료의 연속적인 흐름 (continuous flow)에 의한 자동분석방법은 Leonard Skeggs 에 의해 처음 시작되었으며 1957년에 분석기기가 상품화되었다. 이러한 자동분석은 화학분석에 소요되는 시간과 노력, 경비를 크게 절감시킬수 있어 많은 자연과학 분야에 광범위하게 응용되었다.

자동분석 방법의 개발은 분석시간만을 단축시킨것이 아니라 분석방법에서 오는 일부분제들도 해결하였다. 즉 손으로 하는 분석이 분석하는 사람에 따라 차이를 보이게 되고 같은 사람이라도 반복하는 실험중에 분석하는 조건이 달라질수 있는데 자동분석방법은 같은 조건에서 계속 시료를 분석하게되어 자료의 일관성을 유지하는데 크게 도움이 되었다.

해양에서는 시간과 공간에 따라 화학물질 분포의 변화성이 매우 크기 때문에 정확한 현상의 해석을 위해서는 많은 시료를 분석하여야 한다. 자동분석방법은 동시에 여러가지 화학성분을 분석할수 있고 필요한 시료의량이 적어 현장에서의 시료채취에 따른 수고가 훨씬 줄어들게 되었다. 그리고 여기서 나오는 자료들은 방대한 양이기 때문에 자동 자료처리시스템을 통해 바로 계산된자료를 얻을 수 있게 되었다.

또한 해수시료를 시간 공간에 따라 연속적으로 주입할수 있어 화학물질의 지리적인 분포도 작성이나 시간변화성에 대한 통계학적 연구방법에 일대 전환을 가져오게 되었다. 자동분석기의 상용화 이후 많은 해수중 화학물질의 분석방법이 앞을 다투어 자동화 되었는데 영양염의 자동분석이 가장 보편화 되었고 각종 유기물질, 중금속, 무기오염물질등의 자동분석방법이 발표되었다.

또한 해수중의 화학성분뿐 아니라 해양에서의 물질 변화율 같은 동적인 현상도 자동분석화가 추진되었는데 이에에는 일차생산력 (productivity coil 을 이용한 C-14 방사성 동위원소 사용법), 산소소모율 (ETS 효소의 분석을 이용), 식물성플랑크톤의 질산염환원율(NR 효소분석) 등이 있다.

현재 많은 오염물질의 분석방법에서도 자동분석화가 추진되어 널리 사용되고 있기 때문에 이에대해서도 분석방법의 표준화에 대한 문제가 대두되었다. 해수중 질산염의 분석을 예로 들면 Brewer and Riley(1965), Hager et al.(1972), Strickland and Parsons(1972), Grasshoff(1976) 등이 자동분석방법을 고안하였다.

인산염의 경우 Murphy and Riley (1962)의 방법을 이용한 Grasshoff et al.(1983)의 자동분석이 많이 쓰이는데 두가지 시약으로 매니폴드가 단순하다. 이방법에서는 Levor IV 를 사용하는데 대한 자세한 사항을 기재하고 있는데 사용하지 않는편이 유리하다는 주장도 있다. 이방법으로 0.02 $\mu\text{mol/l}$ 의 인산염 까지 분석이 가능하며 Cu, Fe 등의 방해효과는 자연계농도에서 무시할정도라고한다. 5 $\mu\text{mol/l}$ 이상의 황화물을 포함하는 시료는 기포를 통과 시키는 전처리가 필요하다. 미국 EPA(1984) 에서도 ammonium molybdate 법에 의한 자동분석법을 소개하고 있는데 이는 농도 범위 0.001 - 1.0 mg/l 에 적용가능하다.

영양염의 경우 각지의 실험실마다 분석지침을 마련하고 이에 의해 자동분석기기를 운영하는데 Zimmermann et al.(1977), Treguer and Le Corre(1974), 등 많은 분석방법이 발간되었으며 Grasshoff et al. (1983)의 해수분석지침에서도 영양염의 자동분석을 취급하고 있다.

Armstrong et al.(1967) 은 연속적으로 시료를 채수하여 영양염을 자동분석하는 방법을 제시하였으며 이러한 분석을 위해 연속시료채취장치, 연속여과장치(Morris et al., 1978)등도 많이 개발되었다. 해수중의 중금속도 ASV를 사용하여 자동분석이 시도되었으며(Clavell and Zirino, 1983) 분광광전계를 사용하는 중금속의 자동분석도 응용되고 있다. 미국 EPA(1984) 에서도 폐놀, 화학적산소요구량, NTA, 각종영양염에 대해 자동분석방법을 표준시험방법에 포함시키고 있다.

Flow Injection Analysis

Flow Injection Analysis 는 1970 년대부터 발전하기 시작한것으로 (Ruzicka and Hansen, 1975) 시료를 시약의 흐름속에 주입하며 발색이 완결되기전에도 반응역학적으로 측정(Betteridge, 1982)하기 때문에 측정에 소요되는 시간이 연속흐름(continuous flow analysis) 에 비해 훨씬 빠른 장점이 있다.

이를 해수중에 응용할때 각종 영양염은 물론 아미노산, 고농도의 COD, 중금속, 페놀, 시안등의 분석에 사용할 수 있다. COD 의 경우 Korenaga(1980) 범등 10여가지의 분석방법이 발표되었고 암모니아의 경우에도 Krug et al.(1979) 등 20 편이상의 논문이 발표되었다. 질산염의 경우 Anderson (1979), Johnson and Petty (1983) 등이 해수에 응용한 이후 30편 정도의 많은 논문들이 발표되었다. 인산염도 Johnson and Petty (1982) 가 해수에 응용한것을 비롯해 많은 분석방법이 있다.

자동분석은 과거에는 흐름의 중간에 기포들을 주입하여 시료와 시약의 작은 분절을 만들어 이사이에서 혼합이 용이하게 되고 시료들간의 상호영향을 막아왔으나 근래에는 흐름의 정확한 제어기술이 발달하여 기포를 사용하지 않는 방법들이 많이 사용되고 있다.

제 11 절 기타 추가고려되어야 할 항목

국내의 환경오염공정시험법에 나와 있지 않더라도 앞으로 추가가 고려되어야 할 사항들이 일부 있다. 첫째는 방사성 물질분석의 분석인데 일본의 해양환경 조사법에도 채택되어 있으며 이에 대해서는 국제원자력기구(IAEA)의 지침을 적용하는것도 좋을 것이다.

그리고 국내의 무산소환경 해석을 고려하여 황화수소의 추가도 검토되어야 하고 유기물의 총량분석에서 부유성 유기질소와 탄소, 용존성 유기질소와 탄소의 분석방법등도 표준화 해주는 것이 좋을 것이다. 그리고 점차 심각해지는 유기오염물질의 분석에서 특히 잔류농약의 각 성분과 PCB 등에 대해 보다 자세한 분석방법의 지침이 필요할것이다. 또한 화학분석기기의 급속한 발달로 인해 계속 발표되는 새로운 분석방법들을 상황에 맞게 선택해야 할것이다.

해양생물, 해저퇴적물중의 오염물질 분석

많은 나라의 국가 해양관측망과 특정오염해역에 대한 주기적인 환경상태조사에서 해양생물, 해저퇴적물중의 오염물질분석을 행하고 있다. 근래 미국을 중심으로 하여 전세계적으로 연안해역의 오염상태를 진주담치, 굴중의 중금속, 유기오염물질의 축적정도를 측정하여 파악하려는 International Mussel Watch program 도 이와 범주를 같이 하는 것이며 1990년 4월 중국대련에서도 정부간해양과학위원회(IOC) 주관으로 해저퇴적물을 이용한 오염측정기술에 대한 워크샵이 열린바 있다.

HELCOM 의 경우 이 지역에서 중요한 5종의 해양생물에 대하여 수은, 카드뮴, 납, 잔류농약, PCB 등을 정기적으로 분석하고 있으며 이에 대한 공통적인 분석지침을 마련하고 있다(HELCOM, 1988).

프랑스의 국가환경관측망에서도 해저퇴적물중 수은, 카드뮴, 납, 구리, 아연, 철, 크롬, 니켈, 망간, 알루미늄과 잔류농약, PCB, 탄화수소등을 정기적으로 측정하고 있으며 해양생물중 PCB, 잔류농약, 아연, 구리, 수은, 카드뮴, 납, 철, 탄화수소를 측정하고있고 여기에 대해 분석지침을 마련하고 있다(CNEXO, 1983).

Puget Sound 의 조사를 위한 연구진에서도 중금속및 각종오염물질에 대해 해저퇴적물, 해양생물중에서의 조사를 하여 이에대한 분석지침이 마련되어 있다(EPA, 1982).

우리나라에서도 주변해역에서 해저퇴적물, 해양생물중의 오염물질을 주기적으로 파악하여 환경의 상태를 평가하여야 할것이며 분석지침의 마련이 시급하다고 본다.

제 4 장 결론및 제안

여러나라의 환경오염에 대한 분석지침을 비교한 결과 분석방법상에 차이를 볼수 있는데 이는 분석하려는 대상이 해수인가 또는 폐수가 많이 함유된 기수 또는 담수 인가에 따라 달라지고 분석기술의 난이도, 실험의 편의성등에 좌우된다. 전반적으로 보아 해수에 응용될수 있는 방법을 선택하고 방해효과를 최대한 줄이며 시료보존과 전처리과정이 선상작업에 적합하도록 해야 한다는 점이 부각 되었다.

오염된 연안해역에서 용존산소를 분석할 경우 황화물, 유기물, 산화제등의 방해효과를 줄이는데 노력하여야 할것이고 빈산소환경에서 미량의 용존산소를 측정하기 위한 분석방법의 개선과 자동화가 요구된다. 그리고 부유물질의 측정시 여지의 선택과 여과조건, 야지의 건조방법등에 대한 내용의 보완이 필요하다.

영양염의 경우 분석방법을 선택할시 해수의 특성을 감안 하였으며 감도가 높은 근래에 개선된 실험방법의 선택이 필요하다. 시료의 보존방법에 대해서도 검토가 되어야 하는데 일반적으로 즉시 분석할수 없는 시료는 급속냉각이 필요하고 암모니아의 경우 즉시 분석을 해야한다. 그리고 현장에서 발색처리된 시료에 대해서는 흡광도의 시간에 따른 감소여부를 판단하여 측정시 까지 적절한 보존방법이 요구된다.

시안, 페놀등의 분석에 있어서는 시료의 보존방법과 적합한 분석조건의 선택이 문제되며 중금속의 경우 채수및 실험과정에서의 오염을 막기위한 세심한 주의가 필요하다. 유기오염물질들은 분석에 고도의 기술을 필요로 하는 만큼 추출조건, 분석조건등에 대한 비교와 검토정이 필요하다.

또한 새로운 기기의 개발에 따라 새로 발표되는 분석방법들에 대해서 표준화를 시켜 연구실들간에 혼선이 없도록 해야할것이며 분석방법의 자동화에 따른 문제도 언급되어야 한다. 자동분석은 분석의 편의성과 경제성, 그리고 자료의 일관성을 위해 필요 하다. 중금속의 경우 AA, ICP-MS 등 신개발기기에 대해서 언급 하고 국외의 상호검교정에 적극적으로 참여하여 분석기술의 후진성을 면해야할 필요가 있다.

해수에 화학적산소요구량등의 분석이 적용될시 조사목적에 따른 철저한 검정이 필요 하다. 그리고 이는 차라리 용존성유기탄소와 부유성유기탄소로 바꾸어 조사를 수행하는 편이 좋을것 같다. 또한 플랑크톤 색소량은 추출용매에 따라 실험과정, 추출시료의 보존기간, 계산식과 결과등이 달라지므로 조사목적에 맞는 방법을 선택하는것이 필요하다.

국내의 해양환경에 대한 조사는 정부기관의 정기적이고 계획적인 조사외에도 각종 어업권 피해조사, 공업단지및 방조제건설에 따른 사전환경영향평가 조사등 앞으로 더욱 많은 조사가 수행될 전망이다. 이는 국민생활수준의 향상과 환경보전에 대한 관심이 급증하므로 더일층 빈번화 될것이다.

분석방법의 표준화노력과 분석조건의 적합한 선택은 해양의 환경을 효과적으로 파악하여 적절한 환경보전책 수립에 기여할 것이며 따라서 앞으로 해양의 환경오염을 측정하기 위한 분석기술이 개선되고 표준화 되어 상호 비교되어 질수 있는 신빙성 있는 자료의 축적이 필요하다고 본다.

참 고 문 헌

海洋研究所, 1984. 海洋觀測便覽, 해양연구소보고서 BSPE 00052-84-2.

日本規格協會, 1980. JIS(Japanese Industrial Standard)
公害關係.

日本下水道協會 1984. 下水試驗方法. 643 pp

日本海洋學會, 1979. 海洋環境調查法 666pp, 恒性社厚生閣

日本水質汚濁研究協會, 1982. 湖沼環境調查指侵. 公害對策技術同友會.
257 pp

Abaychi, J.K. and J.P. Riely. 1979. The determination of phytoplankton pigments by high-performance liquid chromatography. Anal. Chim. Acta 107:1-11.

AFNOR, 1972. Determination des matieres en suspension. Norme Experimentale T 90-105.

Alzieu, C., J.M. Bewers, J.C. Duinker, and S.S. Berman, 1986. Report on the ICES Fifth Round Intercalibration on Trace metals in Sea Water and Fifth Intercomparative Exercise on the determination of Organochlorine residues in fish oil. ICES Coop. Res. Rep. No. 136.

Aminot, A. and R. Kerouel. 1979. Exercice d'intercalibration RNO 1978 : Sels nutritifs. Preparations des echantillons et resultats. RNO Bull. Trimestriel 11:179-214.

Aminot, A. and R. Kerouel. 1980. Exercice d'intercalibration RNO 1979 : Elements nutritifs mineraux dissous. Preparation, controle et conservation des echantillons. RNO Bull. Trimestriel 13:99-120.

Anderson, L. 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. Anal. Chim. Acta 110:123-128.

APHA-AWWC-WPCF. 1989. Standard methods for the Examination of water and wastewater. American Public Health Association - American Water works Association - Water Pollution Control Federation 17th ed. 1989.

- Armstrong, F.A.J., C.R. Stearns and J.D.H. Strickland. 1967. The measurement of upwelling and subsequent biological processes by means of the Technicon Autoanalyzer and associated equipment. *Deep-Sea Res.* 14:381-389.
- Armstrong, F.A.J., P.M. Williams and J.D.H. Strickland. 1966. Photo-oxidation of organic matter in seawater by ultraviolet radiation, analytical and other applications. *Nature* 211:481-483.
- Arvola L. 1981. Spectrophotometric determination of chlorophyll a and phaeopigments in ethanol extraction. *Ann. Bot. Fennici*, 18:221-227.
- Banse, K., C.P. Falls and L.A. Hobson 1963. A gravimetric method for determining suspended matter in seawater using Millipore filters. *Deep-Sea Res.* 10:639-642.
- Ben-Yaakov, S. 1980. A method for reducing the flow sensitivity of a polarographic dissolved oxygen sensor. *Talanta* 27:391-395.
- Berman, S.S. and V.J. Boyko. 1988. Report on the Results of the ICES Sixth Round Intercalibration on Trace metals in Estuarine water. ICES Coop. Res. Rep. No.152.
- Betteridge, D. 1982. Flow injection analysis. In S.A. Borman (ed.) *Instrumentation in analytical chemistry*. v.2. American Chemical Society, Washington, D.C. 414 pp.
- Bloom, N.S. and E.A. Crecelius. 1983. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. *Mar. Chem.* 14:49-59.
- Bloom, N.S. and E.A. Corcelius, 1984. Determination of silver in seawater by coprecipitation with cobalt pyrrolidinedithiocarbamate and Zeeman graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 156:139-145.
- Brewer, P.G. and J.P. Riley. 1965. The automatic determination of nitrate in sea water. *Deep-Sea Res.* 12:765-772.
- Bryan, J.R., J.P. Riley and P.J. LeB Williams, 1976. A Winkler procedure for making precise measurements of oxygen concentration for productivity and related studies. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 21:191-197.
- Burnison, B.K. 1980. Modified dimethyl sulfoxide extraction for chlorophyll analysis of phytoplankton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37:729-733.

Caprais, J.C. and Marchand M. 1981. Identification des organochlores a haut poids moleculaire par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires. *Analysis* 9:140-144.

Carpenter, J.H. 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.* 10:141-143.

Carritt, D.E. and J.H. Carpenter. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater : A Nasco Report. *J. Mar. Res.* 24:286-318.

Clavell, C. and A. Zirino. 1985. On-line shipboard determination of trace metals in seawater with a computer-controlled voltammetric instrument. In. A. Zirino (ed.) "Mapping strategies in chemical oceanography." American Chemical Society., Washington, D.C.

CNEXO, 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin, A. Aminot and M. Chaussepied (eds.), Centre National pour l'Exploitation des Oceans 395 pp

Cooke, J.G. and R.J. Fry. 1978. An automated method for the simultaneous determination of dissolved reactive phosphorus, nitrate nitrogen, and ammonia nitrogen in water. *Technicon Methodology*.

Crecelius, E.A., N.S. Bloom, C.E. Cowan, and E.A. Jenne. 1986. Speciation of selenium and arsenic in natural waters and sediments. Prepared for Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. Report No. 4641, Vol. 2. Battelle Pacific Northwest Laboratories, Sequim, WA.

Crompton, T.R. 1989. *Analysis of seawater*. Butterworths, London, 423pp.

Fitzerald, G.P. and S.L. Faust. 1967. Effect of water sample preservation methods on the release of phosphorus from algae. *Limnol. Oceanogr.* 12:332-334.

Francois, A. and G. Slawyk. 1979. Dosage de l'uree dans l'eau de mer. *Oceanis* 5:637-641.

Friederich, G.E., P. Sherman and L.A. Codispoti. 1984. A high precision automated Winkler titration system based on an HP-85 Computer, a simple colorimeter, and an inexpensive electromechanical buret. Bigelow Laboratory for Ocean Sciences Technical report No 42. 24 pp.

Gales, M.E., and R.L. Booth. 1978. "Evaluation of the Technicon Block Digestor System for the measurement of Total Kjeldahl Nitrogen and Total Phosphorus", EPA-6001/4-78-015, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio.

Gardner, W.S., D.S. Wynn and W.M. Dunstan 1976. Simplified procedure for the manual analysis of nitrate in sea water. *Mar. Chem.* 4:393-396.

Gilmartin, M. 1967. Changes in inorganic phosphates concentration occurring during sea water sample storage. *Limnol. Oceanogr.* 12:325-328.

Gordon, D. C. Jr. and W.H. Sutcliffe, Jr. 1973. A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen. *Mar Chem.* 1:231-234.

Grasshoff, K. 1970. A simultaneous multiple channel system for nutrient analysis in seawater with analog and digital data record. *Technicon Quarterly*, 3:7-17.

Grasshoff, K., M. Ehrhardt, and K. Kremling. 1983. *Methods of Seawater Analysis*, 1983. Verlag-Chemie, Weinheim, New York, 317 pp.

Hallegraeff, G.M. 1976. Pigment diversity in freshwater phytoplankton. I. A comparison of spectrophotometric and paper chromatographic methods. *Int. Revue ges. Hydrobiol.* 61:149-168.

Hager, S.W., E.L. Atlas, L.I. Gordon, A.W. Mantyla and P.K. Park. 1972. A comparison at sea of manual and AutoAnalyzer analysis of phosphate, nitrate, and silicate. *Limnol. Oceanogr.* 17:931-937.

Head, P.C. 1971. An automated phenol-hypochlorite method for the determination of ammonia in sea water. *Deep-Sea Res.* 18:531-532.

Helsinki Commission, 1981. Workshop on the analysis of hydrocarbons in seawater, Kiel, 23 March-3 April 1981, Baltic Sea Environment Proceedings No. 6. 1-52.

Helsinki Commission, 1988. Guidelines for the Baltic Monitoring programme for the third stage. Part. B. Physical and Chemical determinands in seawater(60pp) Part C. Harmful substances in Biota and sediments(154pp).

Holm-Hansen, O., C.J. Lorenzen, R.W. Holmes, and J.D.H. Strickland. 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer* 30:3-15.

Hobson, L.A. 1967. The seasonal and vertical distribution of suspended particulate matter in an area of the Northeast Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 12:642-649.

Holm-Hansen, O. and B.Riemann, 1978. Chlorophyll a determination : improvement in methodology. *Oikos* 30:438-447.

Humphrey, G.F. and M. Wooton. 1966. Comparison of the techniques used in the determination of phytoplankton pigments, p 37-64, In Determination of photosynthetic pigments in seawater ; UNESCO, Monographs on oceanographic methodology 1.

Ichinose, N., H. Kanai, K. Nakamura, C. Shimizu, H. Kurokura, K. Okamoto and T. Inuui. 1984. A problem in the spectrophotometric determination of dissolved trace phosphorus in brackish anoxic waters. *Anal. Chim. Acta* 156: 345-349.

Janse, T.A.H.M. 1983. Experimental optimization procedures in the determination of phosphate by flow injection analysis.

Jeffrey, S.W. and G.F. Humphrey 1975. New Spectrophotometric equations for determining chlorophyll a, b, c1, and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanz* 167:191-194.

Johnson, M. J. 1949. Rapid micromethod for estimation of non volatile organic matter. *J. Biol. Chem.* 181:707-711.

Johnson, K.S. and R.L. Petty. 1982. Determination of phosphate in seawater by flow injection analysis with injection of reagent. *Anal. Chem.* 54:1185-1187.

Johnson, K.S. and R.L. Petty. 1983. Determination of nitrate and nitrite in seawater by flow injection analysis. *Limnol. Oceanogr.* 28:1260-1266.

Jones, P.G.W. 1963. The effect of chloroform on the soluble inorganic phosphate content of unfiltered seawater. *J. Cons., CIEM* 28:3-7.

Korenaga, T. 1980. Apparatus for measuring chemical oxygen demand based on flow injection analysis. *Bunseki Kagaku* 29:222.

Koroleff, F. 1976. Determination of ammonia, p126-133. in *Methods of seawater analysis*, K. Grasshoff(ed.). Verlag Chemie, Weinheim, Germany.

- Krug, F.J., J. Ruzicka, E.H. Hansen, 1979. Determination of ammonia in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis. *Analyst* 104:47.
- Lambert R.S. and R.J. Buboiss. 1971. Spectrophotometric determination of nitrate in the presence of chloride. *Anal. Chem.* 43:955-957.
- Levitzki, A. 1970. Determination of submicroquantities of ammonia. *Anal. Biochem.* 33:335-340.
- Levy, E.M., C.C. Cuningham, C.D.W. Conrad, and J.D. Moffatt. 1977. A titration apparatus for the determination of dissolved oxygen in seawater. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 34:2218-2210.
- Lorenzen, C.J. 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep-Sea Res.* 13:223-227.
- Lorenzen, C.J. 1967. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12:343-346.
- Lorenzen, C.J. 1981. Chlorophyll b in the eastern North Pacific ocean. *Deep-Sea Res.* 28:1049-1056.
- MacDonald, R.W. and F.A. Mclanghlin. 1982. The effect of storage by freezing on dissolved inorganic phosphate, nitrate and reactive silicate for samples from coastal and estuarine waters. *Water Res.* 16:95-104.
- MacIsaac, J.J. and R.K. Olund. 1971. An automated extraction procedure for the determination of ammonia in seawater. *Inv. Pesq.* 35:221-232.
- Mancy, K.H., P.A. Okun, and C.N. Reilley. 1962. A gravimetric cell oxygen analyzer. *J. Electroanalyt. Chem.* 4:65-92.
- Marker, A.F.H. 1972. The use of acetone and methanol in the estimation of chlorophyll in the presence of phaeophytin. *Freshwater Biol.* 2:361-385.
- Marvin, K.T., R.R. Proctor, Jr. and R.A. Neal. 1972. Some effects of filtration on the determination of nutrients in fresh and salt water. *Limnol. Oceanogr.* 17:777-784.
- Matsunaga, K. and M. Nishimura. 1974. A rapid and sensitive method for determination of submicrogram amounts of ammonia in fresh and seawaters. *Anal. Chim. Acta* 73:204-208.

- Menzel, D. W. and R. F. Vaccaro. 1964. The measurement of dissolved and particulate organic carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 9:138-142.
- Merks, A.G.A. 1975. Determination of ammonia in seawater with an ion-selective electrode. *Neth. J. Sea Res.* 9:371-375.
- Mizubuchi, M., K. Tamase, Y. Kitada, M. Sasaki and K. Tanigawa. 1984. Liquid chromatographic determination of ammonium in waters. *Anal. Chem.* 56:603-605.
- Moreno, P. E. Sanchez, A. Pons, and A. Palou. 1986. Ammonia and urea determination in water samples using amberlite XAD-7 to concentrate indophenol. *Anal. Chem.* 58:585-587.
- Morris, A.W., R.J.M. Howland and A.J. Bale. 1978. A filtration unit for use with continuous analytical systems applied to highly turbid waters. *Est. Coasta. Mar. Sci.* 6:105-109.
- Murphy, J. and J.P. Riley. 1956. The storage of seawater samples for the determination of dissolved inorganic phosphates. *Anal. Chim. Acta.* 14:318-319.
- National Water and Soil Conservation Organization, 1982. Physical and chemical methods for water quality analysis. Water and Soil miscellaneous publication, ISSN 0110-4705. No. 38.
- Nydahl, F. 1976. On the optimum conditions for the reduction of nitrate by cadmium. *Talanta* 23:349-357.
- Parsons, T.R., Y. Maita and C.M. Lalli. 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press, Oxford, 172pp.
- Paulson, A.J. 1986. Effects of flow rate and pre-treatment on the analyses of trace metals in estuarine and coastal seawater by Chelex-100. *Anal. Chem.* 58:183-187.
- Proctor, R.R. Jr. 1962. Stabilization of nitrite content of seawater by freezing. *Limnol. Oceanogr.* 7:479-480.
- Prozhazkova, L. 1964. Spectrophotometric determination of ammonia as rubazoic acid with bispyrazolone reagent. *Anal. Chem.* 36:865-871.
- Richards, F.A. and R.A. Kletsch. 1964. The spectrophotometric determination of ammonia and labile amino compounds in fresh and sea water by oxidation to nitrite. *Tech. Rep. Dep. Oceanogr. Univ. Washington,* 97, 17pp.

- Rodier, J. 1978. Analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux residuaires, eau de mer, Dunod, paris 1136pp.
- Ruzicka, J. and E.H. Hansen. 1975. Flow injection analyses. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta 78:145-157.
- Sharp, J.H. 1973. Total organic carbon in seawater - comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. Mar. Chem. 1:211-229.
- Sheldon, R.W. 1972. Size separation of marine seston by membrane and glass fiber filters. Limnol. Oceanogr. 17:494-498.
- Sheldon, R.W. and T.R. Parsons. 1967. A continuous size spectrum for particulate matter in the sea. J. Fish. Res. Bd. Can. 24:909-915.
- Shoaf, W.T., and B.W. Liem. 1976. Improved extraction of chlorophyll a and chlorophyll b from algae using dimethyl sulfoxide. Limnol. Oceanogr. 21:926-928.
- Slawyk, G. and J.J. MacIsaac. 1972. Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. Deep-Sea Res. 19:521-524.
- Solorzano, L. 1969. Determination of ammonia in natural water by the phenol-hypochlorite method. Limnol. Oceanogr. 14: 799-804.
- Strickland J.D.H. and T.R. Parsons. 1972. Practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada. Bulletin 167. 310pp.
- Suzuki, R. and T. Ishimaru, 1990. An improved method for the determination of phytoplankton chlorophyll using N, N-dimethylformamide. J. Oceanol. Soc. Japan 46:190-194.
- Technicon Cooperation 1973. Ammonia in water and seawater. Industrial method No. 154-71W. 11:155-158.
- Tett, P., M.G. Kelly and G.M. Hurnberger. 1975. A method for the spectrophotometric measurement of chlorophyll a and pheophytin a in benthic microalgae. Limnol. Oceanogr. 20:887-896.
- Thayer, G.W. 1970. Comparison of two storage methods for the analysis of nitrogen and phosphorus in estuarine water. Chesapeake Science.

Thomas, K.F. and R.L. Booth. 1973. Selective electrode measurement of ammonia in water and wastes. *Environ. Sci. Technol.* 7:523-526.

Timmer-Ten Hoor, A. 1974. Sulfide interaction on colorimetric nitrite determination. *Mar. Chem.* 2:149-151.

Treguer, P. and P. Le Corre 1974. Manuel d'analyse des sel nutritifs dans l'eau de mer. LOCUBO, 59pp.

Truesdale, V.W. 1971. A modified spectrophotometric method for the determination of ammonia (and amino-acids) in natural waters, with special reference to sea water. *Analyst* 196:584-590.

USEPA. 1984. Methods for chemical analysis of water and wastes. Report EPA-600/4-79-020.

USEPA. 1981 Puget Sound Protocols - Puget sound estuary programs.

UNESCO. 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum hydrocarbons in marine waters and beaches. IOC Manual No. 13.

Wada, E. and A. Hattori. 1971. Spectrophotometric determination of traces of nitrite by concentration of azo dye on an anion-exchange resin. *Anal. Chim. Acta* 56:233-240.

Weatherburn, L.W. 1967. Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia. *Anal. Chem.* 39:971-974.

Williams, P.J. LeB and N.W. Jenkinson, 1982. A transportable micro-processor-controlled precise Winkler titration suitable for field station and shipboard use. *Limnol. Oceanogr.* 27:576-584.

Wood, W.D., F.A. Armstrong and F.A. Richards 1967. Determination of nitrate in seawater by cadmium-copper reduction to nitrite. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 47:23-31.

Worthington, V. 1982. North Atlantic circulation and water mass formation. *J. Mar. Res.* 40:13-22.

Yentsch, C.S. and D.W. Menzel. 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and pheophytin by fluorescence. *Deep-Sea Res.* 10:221-231.

Zadorojny, C., S. Saxton and R. Finger, 1973. Spectrophotometric determination of ammonia. J. Water Pollution Control Fed 45:905-912.

Zimmermann, C., M. Price and J. Montgomery, 1977. Operation, methods and quality control of Technicon Autoanalyzer II systems for nutrient determinations in seawater. Harbor Branch Foundation Technical Report.