「The Sea」 Journal of the Korean Society of Oceanography
Vol. 8, No. 4, pp. 392 — 400, November 2003

산소 미세전극을 이용한 남해연안 퇴적물/해수 계면에서 산소소모율 및 유기탄소 산화율 추정

이재성* · 김기현[1] · 유 준 · 정래홍 · 고태승
국립수산과학원 남해수산연구소, [1]충남대학교 해양학과

Estimation of Oxygen Consumption Rate and Organic Carbon Oxidation Rate at the Sediment/Water Interface of Coastal Sediments in the South Sea of Korea using an Oxygen Microsensor

JAE SEON LEE*, KEE HYUN KIM[1], JUN YU, RAE HONG JUNG, AND TAE SEUNG KO
South Sea Fisheries Research Institute, NFRDI, Yosu 556-823, Korea
[1]*Department of Oceanography, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea*

남해 중부해역 반폐쇄성 만과 유기오염 유입원이 다수 존재하는 7개 연안에서 2003년 5월 13일부터 17일에 걸쳐 산소 미세전극을 이용 공극수내 산소의 수직분포를 측정하였다. 관측된 산소투과깊이 범위는 1.30~3.80 mm로 매우 작았다. 극히 얕은 산화층 존재는 초기속성 작용 연구 중 산화 · 환원 반응연구를 최소한 mm 단위로 연구할 필요성을 제시한다. 공극수 수직분포에 1차 확산-반응 모델을 적용하여 추정된 퇴적물/해수 계면에서 산소소모율 범위는 10.8~27.6 mmol O_2 m^{-2} day^{-1}(평균 19.1 mmol O_2 m^{-2} day^{-1})였고 퇴적물 유기탄소 농도와 양의 상관관계를 보였다. 또한 플럭스에 산소 대 탄소 비(170/110)를 적용하여 추정한 유기탄소 산화율은 89.5~228.1 mg C m^{-2} day^{-1}(평균: 158.0 mg C m^{-2} day^{-1})였다. 이들 결과는 남해중부 해역중 유기물 유입이 많은 지역을 대상으로 한 결과로 남해 평균 값 중 최대값으로 생각되며 연안환경의 부영양화 및 빈산소 수괴 형성 기작을 밝히기 위해서는 이러한 연구가 보다 많은 지역에서 계절적으로 수행되어져야 할 것으로 생각한다.

We used an oxygen microelectrode to measure the vertical profiles of oxygen concentration in sediments located near point sources of organic matter. The measurements were carried out between 13th and 17th May, 2003, in semi-closed bay and coastal sediments in the central part of the South Sea. The measured oxygen penetration depths were extremely shallow and ranged from 1.30 to 3.80 mm. This suggested that the oxidation and reduction reactions in the early diagenesis should be studied at the mm depth scale. In order to estimate the oxygen consumption rate, we applied the one-dimension diffusion-reaction model to vertical profiles of oxygen near the sediment/water interface. Oxygen consumption rates were estimated to be between 10.8 and 27.6 mmol O_2 m^{-2} day^{-1} (average: 19.1 mmol O_2 m^{-2} day^{-1}). These rates showed a positive correlation with the organic carbon of the sediments. The corresponding benthic organic carbon oxidation rates calculated using an modified Redfield ratio (170/110) at the sediment/water interface were in the range of 89.5–228.1 mg C m^{-2} day^{-1} (average: 158.0 mg C m^{-2} day^{-1}). We suggest that these results are maximum values at the presents situation in the bay because the sampling sites were located near point sources of organic materials. This study will need to be carried out at many coastal sites and throughout the seasons to allow an understanding of the mechanisms of eutrophication e.g. the spatial distribution of oxygen consumption within the oxic zone and hypoxic conditions in the coastal sea.

Key words: Early Diagenesis, Oxygen Consumption Rate, Benthic Organic Carbon Oxidation Rate, Hypoxic Condition

서 론

퇴적물 상부층과 해수 사이 계면에서 나타나는 모든 생지화학적 반응을 포괄적으로 "초기속성작용(early diagenesis)"이라 한다. 초기속성 작용 중 가장 중요한 요인은 유기탄소 분해에 따른 재광물화(remineralization)로 산화층에 서식하는 미생물은 산소를 전자 수용체로 이용하여 유기물을 분해하고, 분해된 물질들은 공극수를 통해 해수로 유출되거나 혹은 퇴적물 입자 표면에 흡착되어 제거된다. 따라서 퇴적물/해수 계면에서의 산소 소비는 물질의 저층 플럭스(benthic flux)를 결정하는 주요한 요인 중 하나이다

*Corresponding author: leejs728@momaf.go.kr

(Berner, 1980; Boudreau, 1997; DiToro, 2001).

표층퇴적물에서 소비되는 산소를 퇴적물 산소요구량(sediment oxygen demand) 또는 산소소모율(oxygen consumption rate)이라 한다. 이것은 단위 면적당 산소의 소모 속도(mmol m^{-2}·day)로 퇴적물로 유입되는 유기물질의 플럭스, 퇴적물의 유기물질 농도, 저서생물의 영향, 수심, 저층 해수의 산소농도 등 여러 요인에 따라서 다르게 영향을 받는다(Cai and Sayles, 1996; Accornero *et al.*, 2003). 이 결과는 초기속성작용 중 퇴적물/해수 계면에서 일어나는 유기탄소의 분해 플럭스를 추정하고, 유기물 오염이 진행된 연안퇴적물에서 수괴의 빈산소 수괴 형성 형태와 그 영향을 파악하는데 이용되고 있다(Rabouille *et al.*, 2003).

산소소모율 추정 방법은 1) Benthic chamber를 해저에 설치한 후, 시간별 산소의 농도 변화 기울기와 용기의 부피 및 면적을 이용하여 추정하는 방법과 2) 산소 미세전극을 퇴적물 공극수에 직접 삽입하여 공극수 내 산소 농도의 수직 분포를 파악한 후, 수직분포에 수학적 모델을 적용하여 퇴적물/해수 계면의 농도 기울기를 추정하여 플럭스를 계산하는 방법이 있다.

Benthic chamber 이용은 연구목적에 따라 많은 양의 시료 채집이 가능하며, 용기안에 다양한 추적자(tracer)를 주입시켜 퇴적물/해수 계면에서 물질의 이동 상수를 측정할 수 있는 장점이 있는 반면, chamber 설치시 퇴적물의 교란, 용기 안에 존재하는 반응물질을 외부에 장기간 격리함으로써 발생될 수 있는 문제, 용기 부피 및 설치 면적의 부정확성, 저서생물의 활동 및 종 조성 등 많은 인위적인 영향이 보고되고 있다(Lindeboom *et al.*, 1985; Archer and Devol, 1992).

미세 산소 전극은 크기(100 μm 이하)가 작은 전극으로 높은 해상력을 가지고 있어 계면에서 정확한 농도 기울기를 쉽고 빠르게 측정할 수 있는 장점이 있다. 또한 퇴적물 상부 층에 존재하는 산소확산경계층(diffusivity boundary layer), 산소 투과깊이(oxygen penetration depth) 측정, 산소 소모에 따른 유기물 플럭스 추정 등 퇴적물/해수 계면에서 일어나는 여러 현상의 연구에 이용되고 있다. 그러나 구조상의 문제로 인해 매우 쉽게 파손될 수 있고 표층 퇴적물의 미세한 유기물 분포영향을 고려해서 측정해야할 필요성이 제시되고 있다(Revsbech and Jørgensen, 1986; Gunderson and Jørgensen, 1990; Glud *et al.*, 1994a; Epping and Helder, 1997).

남해연안은 리아스식 해안으로 생산력이 높으며, 수심이 얕고 해수 유통이 제한적인 반폐쇄성 만들이 여럿 있다. 따라서 이곳으로 유입된 유기물질의 많은 부분이 해저에 퇴적될 수 있으며, 상대적으로 유기 물질이 산소를 많이 소모할 가능성이 있다. 이러한 증거로 최근에 몇몇 해역에서는 수온이 상승하는 여름철에 주기적으로 빈산소 수괴가 형성되어 해양생물이 대량으로 폐사하고 있다(윤, 2000). 또한 유기물 산화에 따른 물질의 재순환은 연안을 부영양화시켜 적조(red tide)나 청조(blue tide)와 같은 해양환경문제를 일으키고 있으나, 표층 퇴적물에서 산소 소비에 대한 연구는 거의 전무한 상태이다.

이 연구는 국립수산과학원이 수행하고 있는 "국가해양환경 측정망 운영"에서 남해 중부 지역인 득량만에서 남해도 남안까지 총 7개 해역을 조사한 것이다. 연구 목적은 1) 산소 미세전극을 이용하여 극세한 깊이별로 공극수의 산소를 측정하여 산소 농도 수직분포를 파악한 후, 2) 지역별 퇴적물/해수 계면에서 산소 소모율 및 유기탄소 산화율을 추정하여, 3) 남해 중부 연안의 해양환경 실태를 파악하는데 있다.

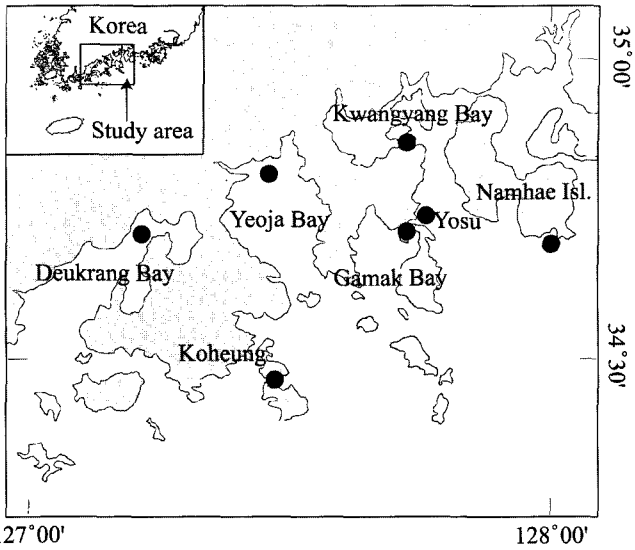

Fig. 1. A map showing the study area. The solid circles represent the location of box coring.

연구지역

한반도 남해 연안의 득량만에서 남해도 남안까지 총 7개 해역에서 2003년 5월 13일부터 17일까지 5일간에 걸쳐 시료를 채집하였다(Fig. 1).

조사 해역 중 득량만은 면적이 374 km^2, 평균수심 7.5 m로 다른 반 폐쇄성 만에 비해 입구가 넓게 개방되어 있어 해수 교환이 원활한 지역이다. 만 주변은 농경지가 대부분이며, 육상 오염원의 유입이 다른 해역에 비해 적은 해역이다(마 등, 1995).

고흥 연안은 고흥반도, 외나로도와 내나로도 주변해역으로 적조가 가장 먼저 발생하는 해역으로 알려진 곳이다. 조사지점 주변에는 소규모 가두리 양식장이 설치되어 있고 수로 사이에 작은 선착장이 있다.

여자만(순천만)은 만 북부와 서부에 갯벌이 잘 발달된 해역으로 북쪽의 경우 순천시내를 통과하는 동천과 이사천, 북서쪽에 위치한 벌교읍을 통과하는 벌교천을 통해 생활하수를 포함한 유기오염물질이 유입되고 있다. 그리고 만 입구에는 작은 섬들이 있어 해수의 유통이 불량한 해역 중의 하나이다.

가막만은 면적이 148 km^2, 평균수심 9 m로 여수반도 남단과 돌산도가 둘러싸고 있는 만이다. 전면적의 약 9.9%가 굴양식장으로 국내 굴 생산량의 약 30%를 차지하는 주요 굴생산지이다. 가막만 북부 해역은 지형적인 영향과 점원 오염원 때문에 여름철에 빈산소 수괴가 발달하여 해양생물을 대량으로 폐사시킨다(조 등, 1996; 윤, 2000).

대규모 임해공업단지가 조성되어 있고 매립이 진행되고 있는 광양만은 면적이 145 km^2, 수심 30 m 이하로 여수반도와 남해도 사이의 해역이다. 북쪽에는 섬진강을 통해 담수가 연간 약 $10.7 \sim 39.3 \times 10^8$ ton 유입되고 퇴적물 입도 분포가 다양하게 나타난다(김 등, 2003). 특히, 만 북동쪽에는 광양시가 자리 잡고 있으며,

동쪽에는 여천국가산업단지가 조성되어 있어 많은 생활·산업 폐수가 유입되어 어획량이 감소하는 등 수산피해가 일어나고 있다.

남해도 남안은 남해도 남부해역으로 남해 외해와 직접 이어지는 해역이다. 주변에 해수욕장, 대규모 가두리 양식장, 인공배양장이 다수 존재한다. 최근 저서생물을 조사한 결과 퇴적물의 유기오염이 상당히 진행된 곳으로 잠재성 유기오염 지표종인 *Lumbrineris longifolia*의 밀도가 가막만보다 높게 보고되고 있다(남해수산연구소, 미발표자료).

시료채집 및 분석

공극률 및 유기탄소: 시료 채집은 퇴적물/해수 계면의 교란을 막기 위해 상자형 코아(면적: 0.04 m^2)를 이용하였다. 선상으로 회수된 코아에 바로 아크릴 원통(길이: 약 10 cm, 직경: 5 cm)을 서서히 삽입하여 부 시료를 2개 채집하였다. 채집된 부시료 중 하나는 현장에서 산소 미세전극을 이용하여 공극수 내의 산소를 측정하였다. 측정시 코아는 흔들림이 적은 스탠드에 고정하여 미세전극의 파손을 막았다. 다른 시료는 냉장 보관하여 실험실로 옮겨졌다. 함수율 분석용 시료는 당일에 코아 상수층(약 0.5 cm)를 취하여 습중량을 측정한 후 60°C 건조기에서 48시간 건조하였다. 함수율(W)은 습중량과 건중량의 차이로 계산하였으며, 공극률(Φ)은 아래의 식에 적용하여 추정하였다.

$$\Phi = \rho_s W/[\rho_w(1-W)+\rho_s W] \quad (1)$$

여기서 ρ_w는 공극수의 평균밀도(1.02 g cm^{-3}), ρ_s는 퇴적물의 평균밀도(2.65 g cm^{-3})이다(Louchouarn *et al.*, 1997).

유기탄소 분석용 시료는 -20°C에서 냉동 보관되었다. 시료는 건조시켜 막자사발을 이용하여 곱게 분쇄하였다. 퇴적물내 탄산염을 제거하기 위해 분쇄된 시료 약 5 g을 유리재질의 원심분리관에 넣은 다음 1 N 염산용액을 첨가하여 탄산염을 제거하였다. 이렇게 처리된 시료에 증류수를 넣고 원심분리하여 염산용액을 제거하였다. 이상의 과정을 2회 이상 반복하였다. 탄산염이 제거된 시료는 건조하여 곱게 분쇄한 다음 약 2 mg을 취하여 주석용기에 넣은 후 CHN analyzer(Perkin-Elmer Model 2400 Series)로 측정하였다.

공극수 용존산소 측정

공극수 산소를 측정하기 위한 미세전극(Unisense, OX 25)은 Clark type의 전극으로 전극 크기가 약 20 μm이고 stirring sensitivity가 1% 이하, 90% 반응속도가 1초 이하, current drift가 1%/hour 이하였다. 무산소에서 전극의 전류는 0~4 pA 였고, 100% 포화농도(17°C)에서는 86~94 pA였다. 선형검량은 강한 환원제인 아스코빅 산과 산소에 100% 포화된 현장 해수로 했으며, 각각의 저층 시료를 Winkler 적정 방법으로 측정한 후 보정하였다. 공극수의 산소 측정은, 산소 미세 전극을 micromanipulator(Unisense, MM33)에 고정한 후 50 μm 간격으로 삽입하면서 picoammeter (Unisense, PA2000)를 이용하여 전류를 측정하였다(Fig. 2).

확산경계층(DBL)의 깊이와 퇴적물/산소 계면은 공극수내 산소의 수직 분포를 이용하여 추정하였다. 퇴적물/해수 계면 부근에서 산소의 수직 분포는 반응(reactivity)과 이동(transport)에 좌우된다. 반응과 확산을 고려한 일반적인 산소 수직분포는 3개의 구역으로 나눌 수 있다(Fig. 3). 상부 확산경계층(upper diffusivity boundary layer) 이상에서 산소이동은 와확산에 의해 이루어지며, 수직 기울기는 일정한 분포를 나타낸다. 퇴적물/해수 계면 바로 위에는 수십~수백 μm 두께의 확산경계층(diffusivity boundary layer)이 존재하며, 이 층의 두께는 퇴적물 상부층의 유속 및 퇴적물 표면 형태에 의해 결정된다. 또한 이곳에서 산소이동은 주로 분자확산에 의해 이루어지며 산소의 수직분포는 작은 반응성으로 인해 일차선형의 관계를 나타낸다. 공극수에서 산소는 퇴적물 입자에 의해 분자확산이 감소되고 높은 반응성으로 인해 퇴적물 깊이 증가에 따라 급격히 감소하게 된다. 따라서 확산경계층의 깊이와 퇴적물/해수 계면(z=0)의 구분은 상부층 산소농도가 급격히 감소하기 시작하는 깊이를 상부 확산경계층이라 하고 그 이하의 측정치에 선

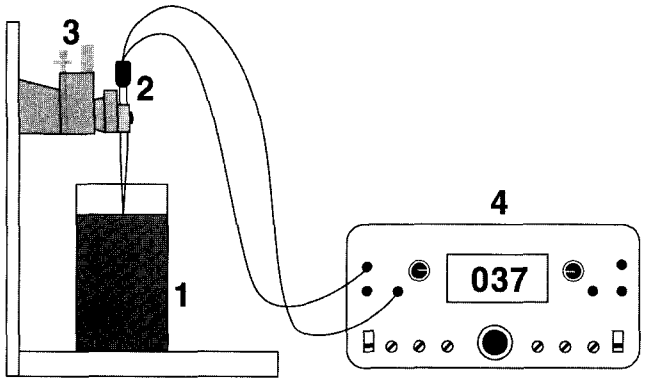

Fig. 2. A schematic diagram of the instruments used to measure oxygen concentration in pore water. 1: sediment; 2: oxygen microsensor; 3: micromanipulator; 4: picoammeter.

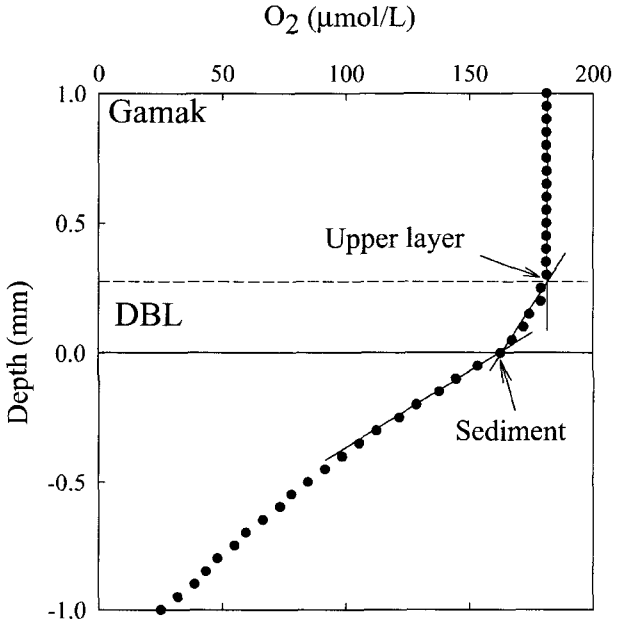

Fig. 3. The solid and broken lines represent the sediment surface and the upper diffusivity boundary layer, respectively. The upper boundary layer was estimated as intersection of extrapolated linear line of the diffusivity boundary layer and overlying water.

형외삽을 적용하여 선형선에서 벗어난 시점을 퇴적물/해수 계면(z=0)으로 추정하였다(Jørgensen and Revsbech, 1985).

산소 소모율 추정 모델

표층 퇴적물 공극수내 산소의 수직 미세 분포는 산소의 공급 및 이동, 반응성에 의해 영향을 받는다. 이중 수평적 산소의 공급 및 이동을 무시한다면, 산소의 수직분포는 저층 해수와 공극수 사이에서 농도차로 인한 분자확산에 의해 결정된다. 또한 산화층에서 산소 소비가 일정하다고 가정하면 지배 방정식을 식 (2)와 같이 1차 확산 · 반응(diffusion-reaction) 방정식으로 표현할 수 있다(Bouldin, 1968; Cai and Sayles, 1996; Epping and Helder, 1997).

$$\frac{d}{dz}\left(\Phi D_s \frac{d[O_2]}{dz}\right) - R = 0 \quad (2)$$

여기서 Φ는 공극률, z는 퇴적물 내 깊이(cm), D_s는 산소의 실제확산계수($cm^2\ sec^{-1}$), O_2는 공극수 내 산소 농도($\mu mol\ L^{-1}$), 그리고 R은 net reaction rate($M\ day^{-1}$)를 의미한다.

식 (2)에 아래와 같은 경계 조건을 적용하면,

1) $C(Z=0)=C_0$; 퇴적물/해수 계면에서 산소농도는 C_0,
2) $C(Z_{max})=0$; 산소투과깊이에서 산소농도는 0,
3) $(dc/dz)_{z=Zmax}=0$; 산소투과깊이에서 산소플럭스는 0,

식 (2)의 일반해는 식 (3)이 된다.

$$C_z = \frac{R}{2D_s}z^2 - \sqrt{\frac{2C_0R}{D_s}}z + C_0 = 0 \quad (3)$$

이때 C_z는 퇴적물 깊이(z(cm))에서의 산소농도($\mu mol\ L^{-1}$), D_s는 용존 산소의 실제 확산계수($cm^2\ sec^{-1}$), C_0는 저층 해수의 산소농도이다. 실제확산계수는 Broecker and Peng(1974)에 의해 제시된 분자확산계수에 온도 및 tortuosity 영향을 보정한 값을 이용하였다(Ullman and Aller, 1982). 식 (3)의 일차도함수(dC/dz)를 아래의 Fick의 확산 방정식(식 4)에 적용하면 퇴적물/해수 계면(z=0)에서 산소 소모율($F^0_{O_2}$, $mmol\ m^{-2}\ day^{-1}$)를 의미하며 식 (5)가 된다.

$$F_{O_2}(z) = -\Phi D_s \frac{d[O_2]}{dz} \quad (4)$$

$$F^0_{O_2} = \Phi D_s \sqrt{\frac{2C_0R}{D_s}} \quad (5)$$

공극수 내 용존 산소의 수직 분포에 2차 함수 형태의 식 (3)을 최소자승법으로 각 항의 상수를 추정한 후 공극율과 확산계수를 이용하여 계면에서 산소의 소모율를 추정하였다.

또한 net reaction rate(R)를 식 (3)에서 유추하면 아래 식 (6)과 같고

$$R = \frac{2C_0D_s}{Z^2_{max}} \quad (6)$$

Net reaction rate(R)는 최소자승법으로 얻은 상수 C_0와 측정한 최대 산소투과깊이(Z_{max}, mm), 확산계수를 대입하여 계산하였다.

결과 및 토의

7개 조사 해역의 수온, 염분, 저층 해수의 산소농도, 퇴적물/해수 계면에서 산소농도 그리고 산소 투과깊이를 Table 1에 나타냈다. 수온은 외해와 접한 남해도 남안에서 최저였으며, 수심이 낮고 반폐쇄성인 여자만이 제일 높았다. 염분은 여자만 및 여수 연안에서 낮았고 남해도 남안에서 높았다.

저층 해수의 용존 산소 농도는 가막만이 181 $\mu mol\ O_2\ L^{-1}$로 최저, 고흥연안이 217 $\mu mol\ O_2\ L^{-1}$로 최고였다. 반면 퇴적물/해수 계면의 산소농도는 광양만이 162 $\mu mol\ O_2\ L^{-1}$로 최저, 남해도 남안이 205 $\mu mol\ O_2\ L^{-1}$로 최고였다(Table 1). 산소 투과 깊이(oxygen penetration depth: Z_{max})는 1.30 mm~3.80 mm로 가막만이 제일 얕았고, 득량만이 제일 깊었다. 수 mm 두께의 산화층 존재는 산화 · 환원 반응에 민감한 물질의 생지화학적 순환에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다. 따라서 기존의 초기속성작용 연구에 사용되는 공극수 추출방법, 즉 코아 깊이를 cm 단위로 절단 한 후 공극수를 추출방법은 산화 · 환원 경계층을 모두 포함하게 되어 산화 · 환원 환경에 민감하게 반응하는 Fe과 Mn의 초기속성작용, 탈질산화반응(denitrification) 등을 정확히 파악할 수 없으며, 각각의 저층 플럭스(benthic flux) 결과는 과소 또는 과대 추정될 가능성이 있다.

Fig. 4은 조사 해역 퇴적물의 유기탄소 농도를 나타낸 그림으로 득량만이 160 $\mu mol\ g^{-1}$로 가장 낮았고, 남해도 남안이 681 $\mu mol\ g^{-1}$로 가장 높았다. 비교적 낮은 농도를 보인 득량만, 고흥 연안 및 여자만은 주변 지역이 주로 농경지이며 다른 해역에 비해 유기물 공급 오염원이 극히 적은 해역이다. 반면, 가막만, 광양만 및 남해도 남안은 주변 지역에 점원 유기 오염원이 다수 존재하고 있고, 이러한 결과로 유기오염 영향이 적은 해역에 비해 약 2배 이상 높은 농도를 나타냈다.

Table 1. Physical parameters, oxygen concentrations in bottom water ($O_{2\,(BW)}$) and sediment/water interface ($O_{2\,(S/W)}$), and organic carbon concentration in sediment. The oxygen penetration depths were estimated from the vertical profiles of oxygen concentration.

Study Area	Temperature	Salinity	$O_{2\,(BW)}$	$O_{2\,(S/W)}$	C_{org}
	(°C)		($\mu mol\ L^{-1}$)		($\mu mol\ g^{-1}$)
Deukrang bay	16.47	32.24	183	181	160
Koheung	16.88	32.78	217	165	281
Yeoja bay	18.44	30.63	214	186	350
Gamak bay	17.48	32.44	181	167	524
Kwangyang bay	17.07	31.07	185	162	521
Yosu	16.56	30.64	190	139	575
Namhae	13.97	33.28	212	205	681

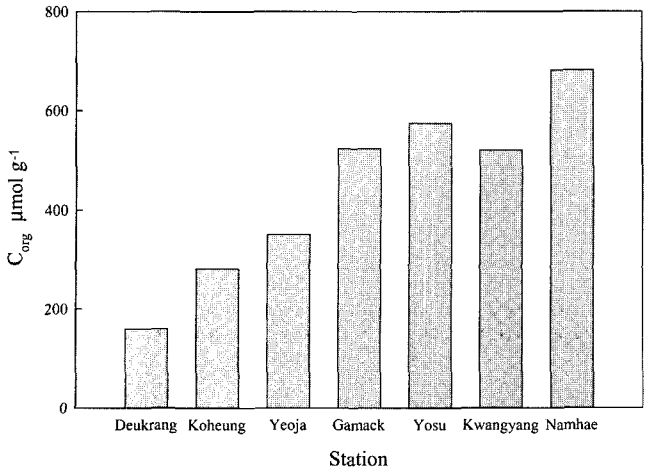

Fig. 4. Organic carbon contents in the uppermost surface sediments.

퇴적물/해수 계면에서 산소소모율

정확한 산소소모율를 추정하기 위해서는 퇴적물/해수 계면에서 정확한 농도기울기를 추정해야한다. 본 연구는 공극수 내 산소농도를 수직으로 50 μm간격으로 측정하여, 정확한 농도기울기를 계산할 수 있었다. 7개 해역에서 측정된 공극수 내 산소 농도의 수직분포를 Fig. 5에 나타냈고 퇴적물/해수 계면을 통한 산소소모율 결과를 Table 2에 나타냈다.

계면(z=0)의 산소소모율 범위는 10.8~27.6 mmol O_2 m^{-2} day^{-1} (평균 19.1 mmol O_2 m^{-2} day^{-1})로 표층 퇴적물의 유기탄소 농도와 양의 상관관계(R^2=0.78)를 보였다(Fig. 6). Han *et al.*,(1997)은 광양만에서 유기탄소의 물질수지 방정식 및 benthic chamber 자료를 이용하여 유기탄소의 분화 플럭스를 추정하였다. 그들의 결과에서는 산소소모율을 제시하지 않아, 보고된 자료를 이용하여 chamber내 용존산소의 시간에 따른 변화기울기(dO_2/dt), 부피(V) 및 면적(A)을 이용하여 식 $F=(dO_2/dt)_{t=0}\times(V/A)$에 대입하여 계산하였다. 추정한 결과는 21.8 mmol O_2 m^{-2} day^{-1}로 본 연구 결과 (20.9 mmol O_2 m^{-2} day^{-1})와 잘 일치하였다. 또한 우리 연구결과는 여러 연안의 산소 소모율 범위 6.3~48.0 mmol O_2 m^{-2} day^{-1} (Tohru *et al.*, 1989; Deniel M. A., 1989; Epping and Helder, 1997; Rabouille *et al.*, 2003; Accornero *et al.*, 2003) 안에 드는 수치인 반면 대양인 대서양과 태평양에서 측정된 결과보다는 한 자릿수 이상 높은 수치를 나타냈다(Reimers *et al.*, 1984; Smith *et al.*, 1987; Sauter *et al.*, 2001; Epping *et al.*, 2002).

최근 남해 반폐쇄성 만 중 가막만과 같이 해수 유통이 불량하고, 점원 오염원이 다수 존재하는 만에서는 빈산소 수괴가 여름철에 주기적으로 발생하여 해양생물이 대량으로 폐사하고 있다(조 등, 1996; 윤, 2000). DeGobbis *et al.*(1986)은 Northern Adriatic 해에서 해수교환이 이루어지지 않고 수직 성층이 강하게 만들어졌을 때, 산소의 소비율이 15 mmol O_2 m^{-2} day^{-1} 이상이면 저층수에서 무산소 수괴가 형성될 수 있다고 하였다. 본 연구결과 중 위 임계 소비율 이하를 보인 곳은 득량만만 해당된다.

퇴적물/해수 계면에서 유기탄소 산화율

연안 퇴적물/해수 계면에서는 유입된 유기탄소의 약 50% 이상 산화되어 재순환되므로 유기탄소 순환 및 수지를 추정하는데 있어 매우 중요한 연구 대상이다(Accornero *et al.*, 2003). Reimers와 Suess(1983)는 퇴적물/해수 계면에서 유기탄소의 산화율($C_{benthic}$)를 유기탄소의 유입과 유출 차이(mass balace model: $C_{in}=C_{benthic}+C_{remin.}+C_{burial}$)을 이용하여 간접적으로 계산하였다. 이 방법은 각각 플럭스 추정 방법에 따라 많은 오차를 내포할 수 있다. Han *et al.* (1997)은 광양만에서 benthic chamber를 설치하여 시간별 이산화탄소 농도 기울기를 이용하여 표층 퇴적물의 유기탄소 산화율을 계산하였다.

본 연구에서는 유기탄소분해가 Redfield 비율(O_2/C_{org}=170/117)에 따른다는 가정 아래 이 비율을 적용해서 추정하였다(Anderson and Sarmiento, 1994). 추정된 탄소 산화율은 89.5~228.1 mg C m^{-2} day^{-1}(평균: 158.0 mg C m^{-2} day^{-1})로 득량만이 최소이고, 남해도 남안이 최대였다. 이 결과는 유럽, 미국 연안과 만에서 추정된 결과의 범위(38.4~822.0 mg C m^{-2} day^{-1})에 속하였다(Jørgensen, 1977; Anderson *et al.*, 1986; Chanton *et al.*, 1987; Henrichs and Farrington, 1987; Smith *et al.*, 1987; Burdige and Homstead, 1994).

Accornero *et al.*(2003)는 퇴적물/해수 계면에서 유기탄소의 산화는 수심과 밀접한 관계가 있다고 보고했다. 즉, 수심이 얕은 연안의 경우 수층에서 분해가 덜 된 신선한 유기물이 유입되고 있어 상대적으로 높은 산화율을 나타낸다고 한다. 남해 연안은 수심이 낮을 뿐만 아니라 해수유통이 불량한 반 폐쇄성 만에서 대규모 수상 가두리 양식이 행해지고 있다. 또한 하계에 주기적으로 발생하고 있는 식물플랑크톤의 대량 번식은 남해 전 해역에서 약 30일 가량 발생한다. 이러한 일련의 현상들은 퇴적물/해수 계면으로 수층에서 분해가 덜 된 신선한 유기물을 대량으로 유입시켜 타 해역에 비해 유기탄소 산화 및 재순환 영향이 클 것으로 예상된다.

산소투과깊이

산소투과깊이(Z_{max})는 퇴적물 내 산화층의 두께를 의미하며, 이 경계 깊이는 수 mm에서 10 cm 정도로 저층수 산소의 이류 · 확산, 퇴적물 내 유기탄소의 분해와 환원물질의 재산화(re-oxidation)에 따라 달리 영향을 받는다. 따라서 산소투과깊이는 계면에서 산소 소모율과 밀접한 관계가 있다(Cai and Sayles, 1996).

또한 산소투과층과 경계면은 초기 속성작용 중 산화 · 환원 반응에 매우 중요한 지역이다. 그 예로 산화 · 환원에 민감하게 반응하는 철과 망간은 산화환경에서는 각각 Mn(IV)O_2와 Fe(III)OOH 형태의 고형 산화물로 존재하는 반면, 아래의 환원층에서는 용존성 물질(Fe^{2+}와 Mn^{2+})로 변화하여 상부층으로 확산된다(Froelich *et al.*, 1979). 또한 미량금속의 경우 산소투과층 아래에서 황과 반응하여 침전물을 형성하거나 입자에 강하게 흡착한다. 이러한 이유로 초기속성작용 연구에 산화·환원 층 경계 파악은 매우 중요하다.

Fig. 7는 측정한 산소투과 깊이와 모델식(Cai and Sayles, 1996)을 이용하여 계산한 산소투과깊이를 함께 나타낸 결과이다. 득량만을 제외한 모든 해역에서 계산한 깊이가 측정한 깊이 보다 약 < 1 mm 깊게 나타났다.

많은 연구에서 현장 및 실험실에서 추정된 산소소모율과 산소투과깊이의 차이를 sampling artifact로 해석하고 있다(Glud *et al.*, 1994b, 1999, 2003; Sauter *et al.*, 2001). 즉, 부시료 채집을 위한 코아의 삽입은 수직적으로 퇴적물을 압축시켜 산소농도의 기울기

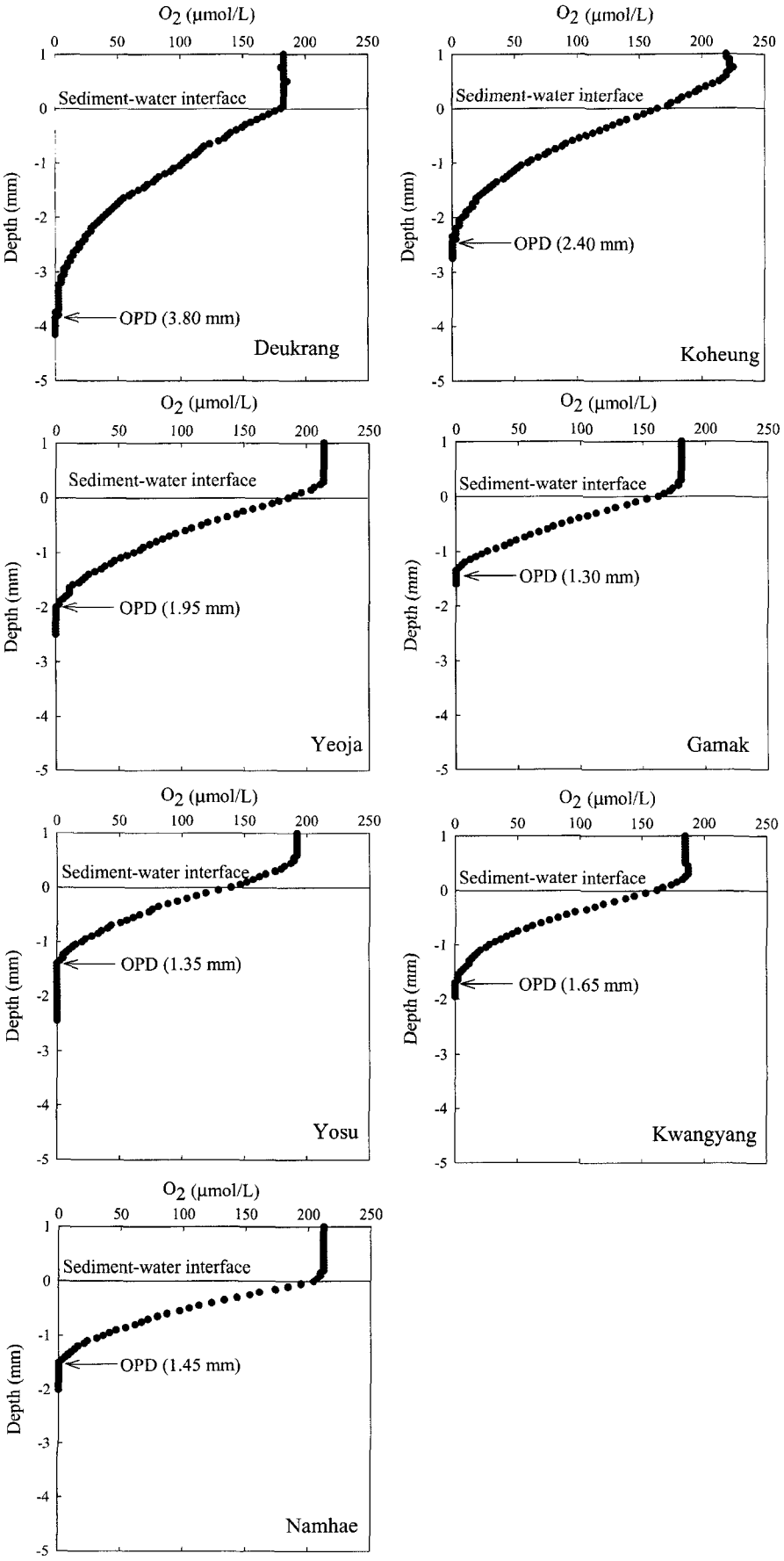

Fig. 5. Vertical distributions of dissolved oxygen concentration in the pore water of the coastal sediment in the central South Sea. OPD stands for oxygen penetration depth.

Table 2. The measured and calculated oxygen penetration depths in the coastal sediments of South Sea. The oxygen consumption rates (F_{O_2}) and net reaction rates (R) were estimated from the vertical oxygen concentration profiles using the one-dimension diffusion-reaction model. The benthic organic carbon oxidation rates were calculated from the adapted oxygen to carbon ratio, modified Redfield ratio of oxygen to carbon (170/117) and, to measured oxygen consumption rates at the in sediment/water interface.

Study area	OPD $(Z_{max})_{meas.}$ mm	OPD* $(Z_{max})_{calc.}$ mm	F_{O_2} mmol O_2 $m^{-2}day^{-1}$	F_{Corg} mg C $m^{-2}day^{-1}$	R M day^{-1}
Deukrang bay	3.80	3.75	10.8	89.5	0.40
Koheung	2.40	3.30	15.1	124.6	0.81
Yeoja bay	1.95	2.66	20.8	172.1	1.14
Gamak bay	1.30	2.09	18.0	148.4	1.47
Kwangyang bay	1.65	1.94	20.9	172.3	1.76
Yosu	1.35	2.30	20.7	170.9	1.57
Namhae	1.45	1.79	27.6	228.1	1.96

*Calculated oxygen penetration depth $(Z_{max})_{calc.}=2\Phi D_s\frac{O_{2(SW)}}{F_{O_2}}$. Where Φ, D_s, $O_{2(SW)}$, F_{O_2} are the porosity, diffusivity of O_2 in sediment, concentration of oxygen in sediment-water interface, and oxygen flux, respectively.

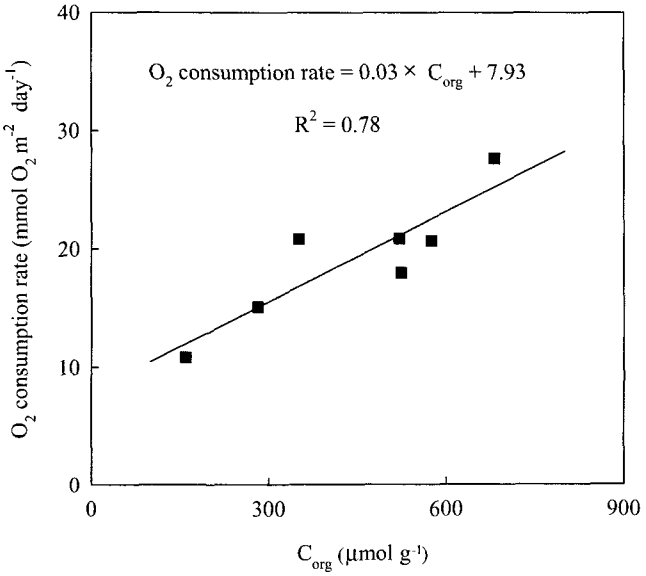

Fig. 6. A correlation between the organic carbon contents and the oxygen consumption rates in surface sediments. Solid line represents the best fit linear equation.

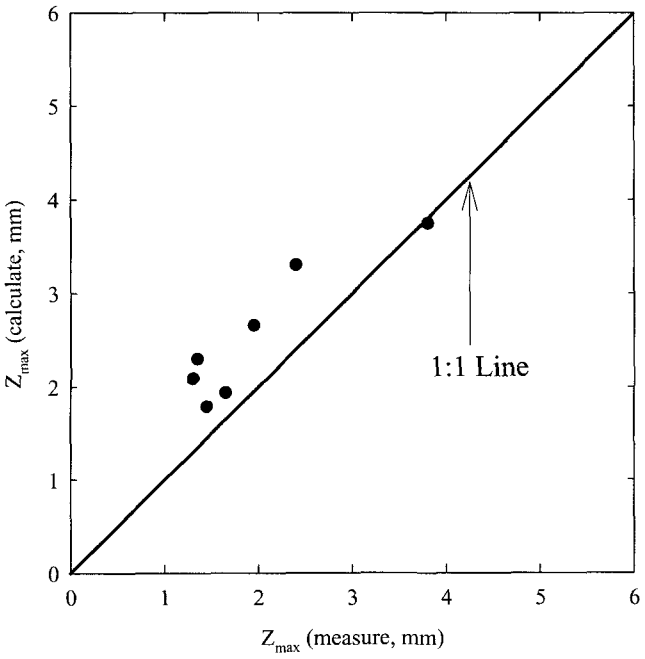

Fig. 7. A relationship between the measured and the calculated oxygen penetration depth. Solid line indicates 1 to 1 line.

증가 및 산소투과깊이 감소를 일으켜 결과적으로 산소소모율의 과추정을 일으킨다.

정상상태를 가정하고 계산한 산소소모율과 Cai and Sayles(1996) 식에 측정된 산소투과깊이를 대입하여 계산한 소모율의 비는 0.69~1.01(평균: 0.95)로 나타났다(Table 3). 만약 코아 삽입시 compaction에 의해 본 연구결과의 산소투과 깊이가 감소되었고 농도 기울기에 영향을 주었다면 산소소모율의 비는 1보다 큰 값을 보여야 하는데 그 반대의 결과를 나타내고 있다. 또한 시료를 채집한 곳의 수심이 약 20 m 이내이고 측정시까지 현장의 온도를 유지시켰음으로 온도 변화에 따른 영향은 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 이상과 같은 요인들을 고려해 볼 때 가장 타당한 설명으로 산화-환원층 경계면에서 환원물질의 재산화 영향을 볼 수 있다. 무산소환경에서 형성된 이동성이 큰 NH_4^+, H_2S, Fe^{2+}, Mn^{2+} 등은 상부 산화층으로 확산되어 이동한다. 연안환경과 같이 퇴적물내 유기물함량이 높은 곳에서는 이들 물질의 플럭스가 매우 클 것으로 예상되며, 결과적으로 산소 투과깊이를 감소시켰을 것으로 생각된다(Berg *et al.*, 1998; Rabouille *et al.*, 2003).

Table 3. Comparison of oxygen consumption rates between F_{O_2}, estimated by one-dimensional diffusion-reaction model, and $F_{O_2}^{mod}$, calculated according to Cai and Sayles (1996) method.

Study area	F_{O_2}	$F_{O_2}^{mod}$	$F_{O_2}/F_{O_2}^{mod}$
	mmol O_2 $m^{-2}day^{-1}$		
Deukrang bay	10.8	10.7	1.01
Koheung	15.1	15.9	0.95
Yeoja bay	20.8	25.9	0.80
Gamak bay	18.0	25.9	0.69
Kwangyang bay	20.9	21.6	0.97
Yosu	20.7	25.2	0.82
Namhae	27.6	33.2	0.83

결 론

남해 중부해역 중 반폐쇄성 만인 득량만, 여자만, 가막만, 광양만과 유기오염의 잠재성이 높은 고흥연안 및 남해도 남안 퇴적물/해수 계면에서 공극수내 산소의 수직 분포를 파악하였다.

측정된 산소투과 깊이 범위는 약 1.30~3.80 mm로 가막만이 가장 좁았고 득량만이 가장 넓었다. 공극수 내 산소의 수직분포로 추정된 퇴적물/해수 계면에서 산소소모율 및 유기탄소 산화 플럭스 크기는 득량만, 고흥연안, 가막만, 여수연안, 여자만, 광양만, 남해도 남안 순으로 나타났고, 표층 퇴적물의 유기탄소와 산소소모율은 양의 상관관계를 보여 퇴적물내 산소소모율이 유기물질의 농도와 밀접한 관계가 있음을 나타냈다. 이 연구결과는 남해중부 해역 중 유기물 유입이 많은 지역을 대상으로 한 것으로 남해 전체 평균 값 보다 높은 값이라 추측된다.

남해연안에서 부영양화와 유기물 유입 증가가 표층 퇴적물/해수 계면에서 산소 소비를 증가시키며, 저층 퇴적물에서 재 광물화된 물질이 해수층으로 재순환되는 과정은 남해 반폐쇄성 만을 중심으로 발생하고 있는 빈산소 수괴 형성과 매우 밀접한 관계가 있을 것으로 예상된다. 따라서 이들의 영향 및 발생기작을 파악하기 위해서는 퇴적물/해수계면에서 산소 소비와 물질 플럭스 연구가 여러 해역에서 계절별로 시도되어야 할 것으로 생각한다.

사 사

본 연구는 국가해양환경측정망 운영 중 남해해양환경측정망 운영 연구사업 및 현장측정장치개발 및 기술연수의 지원으로 수행된 것입니다. 시료채집 및 현장조사에 도움을 주신 탐구 11호 선박직원분들과 유익한 참고문헌 및 자료해석에 도움을 주신 Unisense사의 Gunderson 박사 이하 직원 여러분께 감사의 마음을 전합니다. 또한 논문의 심사과정에서 유익한 지적을 해주신 부산대학교 이동섭 교수님과 경남 대학교 안순모 교수님께 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

김소영, 문창호, 조현진, 2003. 한국 남해 연안 광양만 표층 퇴적물의 와편모조류 시스트분포 특성과 식물플랑크톤 군집과의 비교. 한국해양학회지-바다, **8**: 111–120.

마채우, 홍성윤, 임현식, 1995. 득량만의 저서동물 분포. 한국수산학회, **28**: 503–516.

윤양호, 2000. 가막만 북부해역의 해양환경과 식물플랑크톤 군집의 변동 특성 2. 수질환경과 엽록소 a량의 변동특성. 해양환경학회지, **9**: 429–436.

조은일, 박청길, 이석모, 1996. 가막만 환경용량 산정(I) - 생태계모델을 이용한 기초생산력 산정. 한국수산학회지, **29**: 369–385.

Accornero, A., P. Picon, F. de Bovüe, B. Charriüre and R. Buscail, 2003. Organic carbon budget at the sediment-water interface on Gulf of Lions continental margin. *Con. Shelf Res.*, **23**: 79–92.

Anderson, L.G., P.O.J. Hall, Å. Iverfelt, M. M. Rutgers van der Leeff, B. Sund by and S.F.G. Westerlund, 1986. Benthic respiration measured by total carbonate production. Limnol. Oceanogr., **32**: 319–329.

Anderson, L.A., J.L. Sarmiento, 1994. Redfield ratios of remineralization of determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles,* **8**: 65–80.

Archer, D. and A. Devol, 1992. Benthic oxygen fluxes on the Washington shelf and slope: a comparision of in situ microelectode and chamber flux measurments. *Limnol. Oceanogr.,* **37**: 614–629.

Berg, P., N.R. Petersen and S. Rysgaard, 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.,* **43**: 1500–1510.

Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press, 241 pp.

Boudreau B.P., 1997. Diagenetic Models and Their Implementation. Springer Press, 414 pp.

Bouldin, D.R., 1968. Models describing the diffusion of oxygen and other mobile constituents across mud-water interface. *J. Ecol.,* **56**: 77–87.

Broecker W.S. and T.H. Peng, 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, **72**: 248–254.

Burdige, D.J., and J. Homstead, 1994. Fluxes of dissolved organic carbon from Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **16**: 3407-3424.

Cai, W.J. and F.L. Sayles, 1996. Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments. *Mar. Chem.,* **52**: 123–131.

Chanton, J.P., C.S. Martens and M.B. Goldharber, 1987. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin. 7. sulfur mass balance, oxygen uptake, and sulfide retention. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 1187–1199.

Deniel M. Alongi, 1989. Benthic processes across mixed terrigenous-carbonate sedimentary facies on the central Great Barrie Reef continental shelf. *Con. Shelf Res.*, **9**: 629–663.

DeGobbis, D., M. Gilmartin and N. Revelante, 1986. An annotated nitrogen budget calculation for the Northern Adriatic Sea. *Mar. Chem.,* **20**: 159–177.

DiToro, D.M., 2001. Sediment flux modeling. John Wiley & Sons, Inc., 624 pp.

Epping E., C. van der Zee, K. Soetaert and W. Helder, 2002. On the oxidation and burial of organic carbon in sediments of the Iberian margin and Nazare Canyon (NE Atlantic). *Progr. Oceanogr.*, **52**: 399–431.

Epping E.H.G. and W. Helder, 1997. Oxygen Budgets calculated from in situ oxygen microprofiles for Northern Adriatic sediments. *Con. Shelf Res.*, **17**: 1737–1764.

Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Bender, G.R. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochem. Cosmochim. Acta,* **43**: 1075–1090.

Glud R.N., J.K. Gunderson, N.P. Revsbech and B.B. Jørgensen, 1994a. Effects on the benthic diffusive boundary layer imposed by microelectrodes. *Limnol. Oceanogr.,* **39**: 462–467.

Glud R.N., J.K. Gunderson, B.B. Jørgensen, N.P. Revsbech and H.D. Schulz. 1994b. Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean: In situ and laboratory measurement. *Deep-Sea Res.,* **41**: 1767–1788.

Glud R.N., J.K. Gunderson and O. Holby. 1999. Benthic in situ res-

piration in the upwelling area off central Chile. *Mar. Ecol. Prog. Ser.,* **186**: 9–18.

Glud R.N., J.K. Gunderson, H. Röy and B.B. Jørgensen. 2003. Seasonal dynamics of benthic O_2 uptake in a semienclosed bay: Importance of diffusion and faunal activity. *Limnol. Oceanogr.,* **48**: 1265–1276.

Gunderson, J.K., and B.B. Jørgensen, 1990. Microstructure of diffusivity boundary layers and oxygen uptake of the sea floor. *Nature,* **345**: 604–607.

Han, M.W., I.H. Lee, K.H. Kim and I. Noh, 1997. The partitioning of organic carbon cycle in coastal sediments of Kwangyang Bay. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, **32**: 103–111.

Henrichs, S.M. and J.W. Farrington, 1987. Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 1–15.

Jørgensen, B.B., 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.*, **5**: 814–832.

Jørgensen, B.B and N.P. Revsbech, 1985. Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. Oceanogr.*, **30**: 111–122.

Lindeboom, H.J., A.J.J. Sandee and H.A.J. Driessche, 1985. A new bell jar/microelectrode method to measure changing oxygen fluxes in illuminated sediments with a microalgal cover. *Limnol. Oceanogr.*, **30**: 693–698.

Louchouarn, P., M. Lucotte, E. Duchemin, and A. de Vernal, 1997. Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St-Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial rates. *Marine Geology.* **139**: 181–200.

Rabouille C., L. Denis, K. Dediu, G. Stora, B. Lansard and C. Grenz, 2003. Oxygen demand in coastal marine sediments: comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations, *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.*, **285-286**: 49–69.

Reimers C.E. and E. Suess. 1983. The Partitioning of organic carbon fluxes and sedimentary organic matter decomposition rates in the ocean. *Mar. Chem.*, **13**: 141–168.

Reimers C.E., S. Kalhorn, S.R. Emerson and K.H. Nealson, 1984. Oxygen consumption rates in pelagic sediments from the Central Pacific: First estimates from microelectrode profiles. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **48**: 903–910.

Revsbech N.P. and B.B. Jørgensen. 1986, Microelectrodes: Their Use in Microbial Ecology, *Adv. Micro. Biol.*, **9**: 293–352.

Sauter E.J., M. Schluter and E. Suess, 2001. Organic carbon flux and remineralization in surface sediment from the northern North Atlantic derived from pore-water oxygen microprofiles. *Deep-See Res.* I., **48**: 529–553.

Smith K.L., A.F. Carlucci, R.A. Jahnke and D.B. Craven, 1987. Organic Carbon mineralization in the Santa Catalina Basin: benthic boundary layer metabolism. *Deep-Sea Res.*, **34**: 185–211.

Tohru S., I. Hirofumi and D. Etsuji, 1989. Benthic nutrient remineralization and oxygen consumption in the coastal area of Hiroshima Bay. *Water Res.*, **23**: 219–228.

Ullman, W.J. and R.C. Aller. 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **27**: 552–556.

2003년 7월 3일 원고접수
2003년 10월 2일 수정본 채택
담당편집위원: 이동섭