

해양 어류가두리양식장의 환경영향 평가: II. 가두리 양식장 퇴적물의 산소-황화수소 경계면에서 황화수소의 산화율 및 무산소 퇴적층에서 황산염 환원율 추정

이재성*¹ · 김기현² · 유 준³ · 이필용³ · 정래홍⁴ · 이원찬¹ · 한정희⁵ · 이용화³

¹국립수산과학원 연구관리과, ²충남대학교 해양학과, ³국립수산과학원 남해수산연구소
⁴국립수산과학원 환경관리팀, ⁵기초과학지원연구소

Environmental Impact Assessment by Marine Cage Fish Farms: II. Estimation of Hydrogen Sulfide Oxidation Rate at O₂-H₂S Interface and Sulfate Reduction Rate in Anoxic Sediment Layer

JAE SEONG LEE*¹, KEE HYUN KIM², JUN YU³, PIL YONG LEE³, RAE HONG JUNG⁴,
WON CHAN LEE¹, JUNG HEE HAN⁵ AND YONG HWA LEE³

¹Research Management Division, NFRDI, Busan 619-902, Korea

²Department of Oceanography, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

³South Sea Fisheries Research Institute, NFRDI, Yosu 556-823, Korea

⁴Marine Environment Management Team, NFRDI, Busan 619-902, Korea

⁵Isotope Research Team, Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea

유기물이 많이 유입되는 해양어류가두리 양식장 퇴적물에서 전국 크기가 25 μm 인 미세전극을 이용하여 공극수의 산소, 황화수소, pH의 미세연직 농도를 측정하였다. 산소와 황화수소의 연직분포에서 얻어진 미세구간에 1차 확산·반응모형을 적용하여 각 구간에서의 산소 소모율, 황화수소 산화율, 황산염의 환원율을 추정하였다. 산소투과깊이는 0.75 mm였으며, 미세구간은 상부와 하부층 2개로 나누어졌다. 산소소모는 황화수소의 산화 영향으로 상부층에 비해 하부층에서 높았고 총산소소모플럭스는 $0.092 \mu\text{mol O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 였다. 산화층에서 황화수소 산화는 0.7 mm 두께에서 $0.030 \mu\text{mol H}_2\text{S cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 의 결과를 나타냈으며, 이 곳에서 황화수소의 turnover time은 약 2분으로 화학적 산화와 생물학적 산화가 동시에 일어나고 있었다. 황화수소와 산소의 소모율 비는 0.84로 황화수소 산화에 산소 이외의 다른 전자수용체가 사용되거나 산소-황화수소 경계면 주변에서 황 침전의 가능성을 시사하고 있었다. 추정된 총 황산염 환원 플럭스는 $0.029 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 로서 총산소소모플럭스의 60% 이상을 차지하고 있어 무산소 환경에서 유기물 분해가 산화환경에서보다 큰 역할을 하는 것으로 나타났다.

We measured the vertical profiles of O₂, H₂S, and pH in sediment pore water beneath marine cage fish farms using a microsensor with a 25 μm sensor tip size. The sediments are characterized by high organic material load. The oxygen consumption, hydrogen sulfide oxidation, and sulfate reduction rates in the microzonations (derived from the vertical distribution of chemical species concentration) were estimated by adapting a simple one-dimensional diffusion-reaction model. The oxygen penetration depth was 0.75 mm. The oxic microzonations were divided into upper and lower layers. Due to hydrogen sulfide oxidation within the oxic zone, the oxygen consumption rate was higher in the lower layer. The total oxygen consumption rate integrated with reaction zone depth was estimated to be $0.092 \mu\text{mol O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$. The total hydrogen sulfide oxidation rate occurring within 0.7 mm thickness was estimated to be $0.030 \mu\text{mol H}_2\text{S cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$, and its turnover time in the oxic sediment layer was estimated to be about 2 minutes. This suggests that hydrogen sulfide was oxidized by both chemical and microbial processes in this zone. The molar consumption ratio, calculated to be 0.84, indicates that either other electron acceptors exist on hydrogen sulfide oxidation, or elemental sulfur precipitation occurs near the O₂-H₂S interface. Total sulfate reduction flux was estimated to be $0.029 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$, which accounted for more than 60% of total O₂ consumption flux. This result implied that the degradation of organic matter in the anoxic layer was larger than in the oxic layer.

Key words: early diagenesis, hydrogen sulfide oxidation, sulfate reduction, microsensor, organic matter degradation

*Corresponding author: leejs728@momaf.go.kr

서론

황은 해양생물 세포조직의 주 구성분인 단백질을 안정시키며, 세포내 산화-환원대사(redox metabolism)에서 전자이동에 관여하는 생물에 필수적인 성분이다. 일반적으로 자연계에 존재하는 황의 전자산화수는 -2, 0, +6가로 화학적, 생물학적 반응에 의해 다양한 형태의 황 화합물을 형성한다. 이러한 특성으로 인해 황의 생지화학적 순환은 매우 복잡하다(Ehrlich, 1996; 현 등, 2003).

해양에서 황은 주로 황산염(SO₄²⁻) 형태로 존재한다. 황산염은 주성분 원소(major element) 중 하나로 평균 농도는 약 25 mmol L⁻¹이며, 산화 환경에서는 비교적 안정된 상태로 존재한다. 그러나 무산소환경에서는 산소를 대신하여 유기물 분해에 전자수용체로 이용된다. 이때 이용된 황산염은 환원(sulfate reduction)되어 최종산물로 황화수소(H₂S)가 생성된다. 공극수내에서 황화수소는 금속성분과 결합하여 침전되어 제거되며, 경우에 따라 퇴적물/해수 계면을 통해 해수로 유출되기도 한다. 해수에 존재하는 황화수소는 생물 체내의 금속을 함유한 효소와 결합하여 해양 생물에 치명적인 독성을 낼 수 있다(Froelich *et al.*, 1979; Jahnke *et al.*, 1982; Bender and Heggies, 1984; Wu, 1995; Lückge *et al.*, 1999).

연안 퇴적물은 유기물이 많이 공급되어 산소투과깊이가 수 mm 이하로 산화층의 두께가 매우 얇다(이 등, 2003; 2004). 유기물이 많이 공급되는 퇴적물에는 다양한 해양 미생물이 고밀도로 서식하며, 퇴적물의 초기속성작용(early diagenesis)에 영향을 준다. 유기물 유입이 많은 곳에서 초기속성반응 중 황 순환 연구는 산화-환원에 민감한 금속성분(Fe, Mn, V, U, Mo, Re, Cd)의 지화학적 순환과 유기물 분해에 따른 영양염의 순환 등에 집중되어왔다(Jahnke *et al.*, 1982; Thamdrup *et al.*, 1994; Luther *et al.*, 1999) 그러나 최근의 황 순환 연구 결과에서 무산소 환경에서 황산염 환원(sulfate reduction)에 의한 유기물 분해가 산화환경에서 산소에 의한 것 보다 더 큰 것으로 알려져 황산염 환원 미생물(sulfate reducing bacteria)의 생리학적 특성 및 이들에 의한 유기물질의 분해에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Jørgensen, 1982; Kühl and Jørgensen, 1992).

퇴적물에서 황산염 환원을 추정하는 방법에는 방사능 추적자를 이용하는 방법(radiotracer techniques), 확산성 플럭스를 측정하는 방법(measurement diffusive fluxes), 속성작용 모델링 방법(diagenetic modelling), 미세전극 이용 방법 등이 있다(Holmer and Storkholm, 2001).

미세전극을 이용한 분석방법은 시료의 전처리 없이 빠르고 쉽게 성분을 측정할 수 있어 분석 시 발생하는 인위적 오염영향을 최소화 시키며, sub-mm 해상도를 가지고 있어 산소 투과깊이가 1 mm 이하인 연안퇴적물과 생체막(biofilm)에서 일어나는 황의 순환 및 황산염 환원 연구에 가장 적합한 방법이다(Revsbech and Jørgensen, 1986; Kühl and Jørgensen, 1992; Tankéř *et al.*, 2002). Kühl and Jørgensen(1992)은 생체막에 산소, pH, 황화수소 미세전극을 동시에 적용하여 산소/황화수소 경계면(O₂-H₂S interface)에서의 황화수소 산화, 무산소 환경에서 황산염 환원 등을 정량적으로 추정하였고 무산소 환경에서의 유기물 분해가 산화환경에서 일어나는 양과 거의 같다고 보고하였다. 또한, Taillefert *et al.* (2002)는 Au/Hg microelectrode를 이용하여 Delaware 만 표층 퇴적물 공극수에서 산소, 총 황화물, Mn²⁺, Fe²⁺, FeS_(aq), soluble organic-Fe(III)

를 측정하였다. 그들은 계절에 따라 soluble organic-Fe(III)가 전자수용체로 사용될 수 있다고 하였으며, FeS_(aq)와 FeS₂(pyrite)의 형성을 가속시킨다고 보고하였다.

현 등(2003)은 황산염 환원과 관련한 많은 문헌을 인용하여 이 분야 연구의 중요성에 대해 피력하였다. 특히, 부영양화에 따른 연안환경의 무산소 환경 생성에 황산염 환원 박테리아(sulfate reduciton bacteria: SRB)를 포함한 혐기성 미생물의 활동이 직·간접적으로 각종 유기, 무기 오염물질의 순환을 조절할 수 있음을 제시하였다. 그러나 현재까지 국내에서 수행된 초기속성작용 중 황화수소의 거동과 황산염 환원 연구 결과는 분석의 어려움으로 인해 일부에서 수행되어졌다. 예로서, 경기만 반월 조간대에서 황산염 환원의 계절적 차이와 pyrite 형성에 있어서 황화물의 지화학적 특성 연구 및 갯벌의 유기물 분해에 황산염 환원이 차지하는 중요성에 대한 연구가 전부 이다(Lee and Kim, 1990; 김과 이, 1993; 현 등, 2004).

이 연구의 목적은 연안해역의 부영양화 진행에 따른 퇴적물의 무산소화가 연안 환경에 미치는 영향을 이해하는데 있다. 이를 위해 유기물의 유입이 매우 큰 가막만 내 어류가두리 양식장 퇴적물을 연구대상으로 산소, pH, 황화수소 미세전극을 이용하여 공극수의 수직 미세 농도 분포를 측정하였다. 수직분포를 이용하여 산소-황화수소 경계면에서 황화수소의 순환, 무산소 환경에서 황산염 환원을 추정 및 유기물의 순환의 정량적 해석을 시도하였다.

재료 및 방법

시료채집

표층 퇴적물 시료는 2003년 11월 13일에 가막만 남부에 위치한 월호해역의 해상 어류 가두리 양식장에서 상자형 코어 채집기(box core, 면적: 0.04 m²)를 이용하여 채집하였다(Fig. 1). 분석용 시료(sub-sample)는 회수된 상자형 코어에 원형 투명 아크릴(직경: 8 cm, 길이: 5 cm)를 서서히 삽입하여 채집하였다. 채집된 시료는 현장 온도를 유지시키면서 실험실로 옮겨져 실험실에서 온도 변화가 0.1°C 이하인 항온 수조에 시료를 넣어 현장 온도를 재현시키면서 미세전극을 사용해서 공극수의 용존산소, pH, 황화수소를 측정하였다.

용존산소 측정

공극수의 산소 연직 농도 분포는 이 등(2003, 2004)의 방법에 따라 분석하였다. 산소 미세전극은 전극 크기가 약 25 μm인 Clark type의 전극(Unisense, OX 25)을 사용하였다. 전극의 stirring sensitivity는 2% 이하였으며, 90% 반응시간은 1초 이하였다. 전극의 검량은 강한 환원제인 ascorbic 용액과 산소가 포화된 현장 해수를 이용하여 전극에서 검출된 전류와 산소농도 간의 선형관계를 이용하였다. 검량을 마친 미세전극은 수직 이동 해상도가 10 μm인 micromanipulator(Unisense, MM33)에 장착하여 50 μm씩 퇴적물에 직접 삽입하면서 산소농도를 측정하였다. 전극에서 검출된 pA 범위의 전류는 picoammeter(Unisense, PA2000)와 아날로그-디지털 변환기(A/D converter: Unisense, ADC-101)를 거친 다음 휴대용 컴퓨터에 저장하였다.

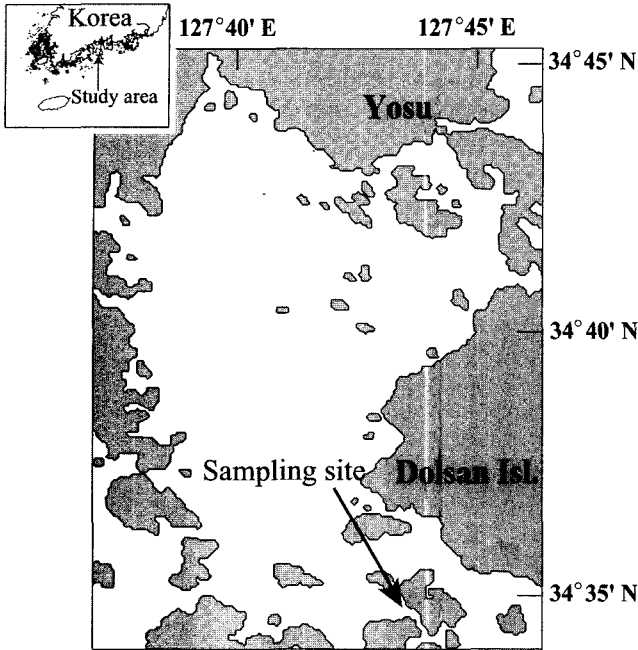


Fig. 1. Map showing the study area. The arrow indicates the sampling site near Hwa-Tae Island. Many intensive marine cage fish farms are located nearby.

pH 측정

공극수의 pH 측정은 전극크기가 10 μm 인 pH glass 미세전극(Unisense, pH10)과 Ag/AgCl 기준전극(Unisense, REF25)을 이용하였다. pH 미세전극과 Ag/AgCl 기준전극은 높은 임피던스를 갖는 pH 측정기(Orion, 520Aplus)에 연결한 후 측정하였다. 전극의 검량은 pH 4와 9인 표준완충 용액을 이용했다. 전극의 90% 응답시간(t_{90})은 약 30초 이하였다. 공극수의 pH 측정은 용존산소 측정방법과 동일하게 퇴적물에 50 μm 씩 삽입하면서 측정하였다.

황화수소 측정

황화수소 검량 및 측정은 전극 크기가 약 25 μm , stirring sensitivity가 1~2%, 전극반응시간(t_{90})이 0.2 s 이하의 특성을 갖는 황화수소 미세전극(Unisense, H₂S 25)을 이용하였다(Fig. 2). 검량에 사용된 표준 용액은 다음과 같이 제조하였다. pH가 7(20°C)인 100 mM인 완충용액(phosphate buffer solution)에 질소 가스(N₂)를 주입시켜 산소를 완전히 제거한 후 일정량의 Na₂S를 용해시켜 약 0.01 M total sulfide의 stock solution을 준비하였다. 이 용액의 정확한 농도는 methylen blue법으로 발색시켜 분광광도계를 사용하여 정량하였다(Cline, 1969). 검량선은 서로 다른 농도 5개 이상을 제조한 후 농도 대 전류의 관계로부터 추정하였다(Fig. 2).

수용액에서 황화물(sulfide)의 화학종들은 황화수소(H₂S), hydrogen sulfide 이온(HS⁻), sulfide 이온(S²⁻)가 존재하며 이들의 합을 총 황화물(total sulfide, $\Sigma\text{H}_2\text{S}$)라 한다. 이들은 pH, 이온강도, 온도에 따라 동적 평형 상수에 의해 상대적인 양이 결정된다(Buffe and Horvai, 2000).

식 (1)에서부터 식 (5)까지는 수용액에서 황화수소의 해리 반응 및 해리 상수(K_1 , K_2)를 나타낸 것이다.

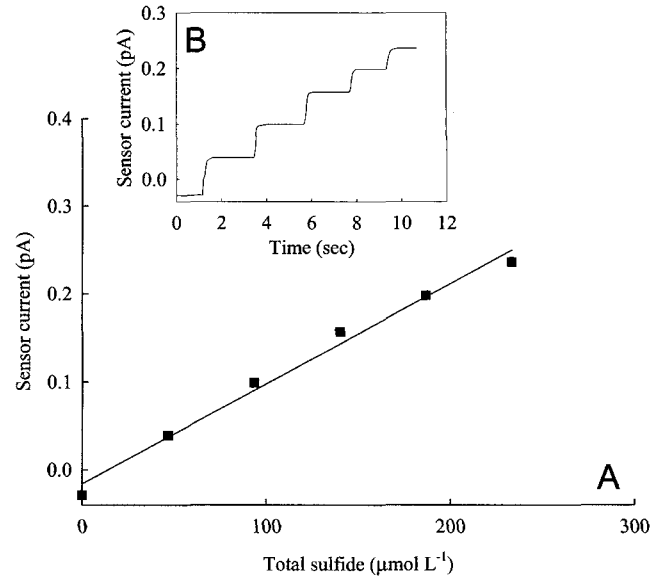
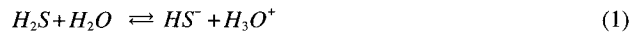


Fig. 2. (A) Typical calibration curve for the hydrogen sulfide microsensor in 100 mM phosphate buffer solution (pH 7). The solid line represents a linear regression between current and total sulfide concentration ($R^2 > 0.99$). (B) The stepwise graph showed the variation of current due to the response time of the H₂S microsensor. The 90% response time (t_{90}) was estimated to be less than 0.2 sec.



위 식들을 이용하여 황화수소 농도 및 총 황화물 농도의 관계를 유도하면 식 (6)이 되며, 수용액의 pH가 9 이하에서 sulfide 이온(S²⁻)의 존재량이 매우 적어 무시 가능함으로 정리하면 식 (7)이 된다(Jeroschewski *et al.*, 1996).

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\Sigma\text{H}_2\text{S}] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right) \quad (6)$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\Sigma\text{H}_2\text{S}] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \quad (7)$$

여기서 $\text{p}K_1$ 은 6.919이다(Broderius and Smith, 1977).

산소가 완전히 제거된 인 완충용액(pH=7)에서 총 황화물의 농도와 미세전극에서 측정된 전류를 이용하여 총 황화물을 검량한 다음 이들의 관계와 공극수의 pH 결과를 위 식 (7)에 대입하여 공극수내 황화수소의 농도로 환산하였다(Jeroschewski *et al.*, 1996; Kühl *et al.*, 1998).

산소 소모율, 황환원율, 황화수소의 산화물 추정 모델

공극수의 산소와 황화수소의 연직분포는 1) 분자확산에 의한 수직 이동, 2) 퇴적층의 미생물 활동에 의한 생산(P: production) 혹

은 소비(R: consumption)에 의해 결정된다. 정상상태(steady state)를 가정한 산소와 황화수소의 지배 방정식은 1차원 확산·반응(one-dimensional diffusion-reaction) 방정식으로 표현할 수 있다(Berner, 1980; Nielsen *et al.*, 1990; Kühl and Jørgensen, 1992).

$$\frac{\delta C(z, t)}{\delta t} = \phi D_s \frac{\delta^2 C(z, t)}{\delta z^2} + P(z) - R(z) = 0 \quad (8)$$

여기서 C는 특정 퇴적층 깊이 z(cm), 시간 t(s)일 때 산소 또는 황화수소의 농도($\mu\text{mol L}^{-1}$), ϕ 는 공극율, D_s 는 겔보기 확산 상수(apparent diffusion coefficient, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)이다. 따라서 정상상태(steady state)라 가정하면, 생산(P)과 소비(R)율의 차이(net reaction rate; $P(z)-R(z)$)는 퇴적물 깊이에 따른 농도변화의 2차 도함수에 겔보기 확산계수(D_s)와 공극율(ϕ)을 곱한 형태가 된다(식 9). 산소 및 황화수소의 겔보기 확산계수($D_s(\text{O}_2)=1.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_s(\text{H}_2\text{S})=8.84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)는 Broecker and Peng(1974)이 제시한 분자확산계수에 온도, 염분과 tortuosity 영향을 보정한 값을 이용하였다(Ullman and Aller, 1982).

$$P(z) - R(z) = -\phi D_s \frac{\delta^2 C(z)}{\delta z^2} = 0 \quad (9)$$

상부 퇴적물의 공극수에서 산소 및 황화수소의 농도가 정상상태이며, 반응을 및 확산계수가 일정하다고 가정하면 식 (9)의 일변하는 2차 함수 형태이다(Nielsen *et al.*, 1990). 만약, 공극수의 산소와 황화수소 농도의 미세수직분포가 선형적인 분포 특성을 나타내는 구간이 있다면 이는 net reaction rate가 없거나 혹은 생산과 소비가 없는 곳이다. 반면, 비선형 구간은 산소 소모(consumption)와 황화수소의 산화(oxidation) 또는 황산염의 환원(reduction)이 일어나는 구간이다. 미세구간에서 비선형 수직농도 기울기 및 분포형태는 다양한 생지화학적 영향에 의해 결정된 것이다. 결과적으로 공극수내 성분의 수직미세구간(vertical microzonation) 파악과 그곳에서 반응을(생산율(P) 혹은 소비율(R))에 대한 정량적 해석은 미생물의 활동과 관련한 생지화학적 반응을 이해하는데 매우 중요한 정보를 제공한다(Nielsen *et al.*, 1990; Kühl and Jørgensen, 1992; Kühl *et al.*, 1998).

일반적으로 미세구간은 산소 및 황화수소의 연직분포와 식 (9)의 일변하는 2차 함수를 이용하여 결정된다(Nielsen *et al.*, 1990). 우선, 측정된 전체 연직분포 자료에 2차 함수형태로 최소자승법을 적용한다. 공극율과 확산계수가 동일하다고 가정한다면, 최소자승법으로 계산된 농도와 실제 측정된 농도 간의 차이는 반응율의 차

이에 의해 생긴 것이다. 따라서 최소자승법으로 추정된 값과 실제치가 큰 차이를 보이는 구간을 별도로 분리하여 이곳에서 다시 최소자승법을 적용하였다. 이러한 방법을 반복적으로 수행하여 각각의 미세구간을 결정하였으며, 각 구간마다 상수값을 추정하였다.

미세 구간에서의 산소 소모율(oxygen consumption rate), 황화수소 산화율(hydrogen sulfide oxidation rate), 황산염의 환원율(sulfate reduction rate)은 산소 및 황화수소의 연직분포에 최소자승법을 적용하여 얻은 2차 항의 상수에 겔보기 확산계수(D_s)와 공극율(ϕ)을 곱하여 얻었다. 또한 각 미세구간에서 산화 및 환원반응에 의해 생성 혹은 소비되는 플럭스의 개념을 갖는 총 반응 플럭스(total reaction flux)는 위에서 계산된 각 반응율에 미세구간의 두께(cm)를 곱하여 계산하였다.

계면에서의 플럭스 추정

퇴적물/해수 계면(sediment/water interface)과 산소/황화수소 계면($\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ interface)에서 물질의 확산 플럭스($F(z)$)는 식 (10)과 같이 Fick의 제 1법칙으로 표현된다. 식 (10)에서의 ϕ 는 함수율, D_s 는 겔보기 확산 계수이다.

$$F(z) = -\phi D_s \frac{\delta C(z)}{\delta z} \quad (10)$$

퇴적물/해수 계면에서 산소의 총 플럭스(total flux)는 식 (10)의 일반해를 공극수내 산소의 연직분포에 적용하여 추정하였다(Bouldin, 1968; Cai and Salys, 1996; Epping and Helder, 1997; 이 등, 2003; 2004). 황산염 총 환원 플럭스와 황화수소의 총 산화 플럭스는 황화수소의 산화가 발생하는 구간과 황산염 환원이 일어나는 구간 사이의 선형 특성을 나타내는 구간을 이용하여 계산하였다(Table 2).

결과 및 고찰

pH, O_2 , H_2S 의 수직분포

공극수의 pH, 용존산소, 황화수소 농도의 연직분포와 산화층의 미세수직구간(vertical microzonation)에서의 산소 소모율(oxygen consumption rate), 황화수소의 산화율(sulfide oxidation rate), 무산소층에서 황산염의 환원율(sulfate reduction rate)을 Table 1과 Fig. 3에 나타냈다.

pH의 범위는 6.11~6.37로 저층 해수에서부터 점차 감소하여 산소-황화수소 계면($\text{O}_2\text{-H}_2\text{S}$ interface)이 위치한 곳에서($z=1.1 \text{ mm}$)

Table 1. Microzonation of O_2 , H_2S , and SO_4^{2-} in marine fish farm sediment. Rates of consumption/production were calculated by adapting simple one-dimensional diffusion-reaction model to vertical distribution in each microzone. The rates of consumption/production were estimated by integration within the reaction zone, while total flux was calculated by applying Fick's first law to O_2 concentration over the entire vertical profile. The total hydrogen sulfide and sulfate reduction fluxes were estimated by applying Fick's first law to the linear part of the H_2S profile between the H_2S oxidation and the SO_4^{2-} reduction zones.

Substrate	Reaction zone	Consumption rate/production rate	Integrated rate of consumption/production	Total flux
	(mm)	($\mu\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
O_2	0.00-0.50	1.27	0.063	0.092
	0.50-0.75	1.43	0.036	
H_2S	0.50-1.20	0.43	0.030	0.028
SO_4^{2-}	5.00-7.30	0.13	0.029	0.028

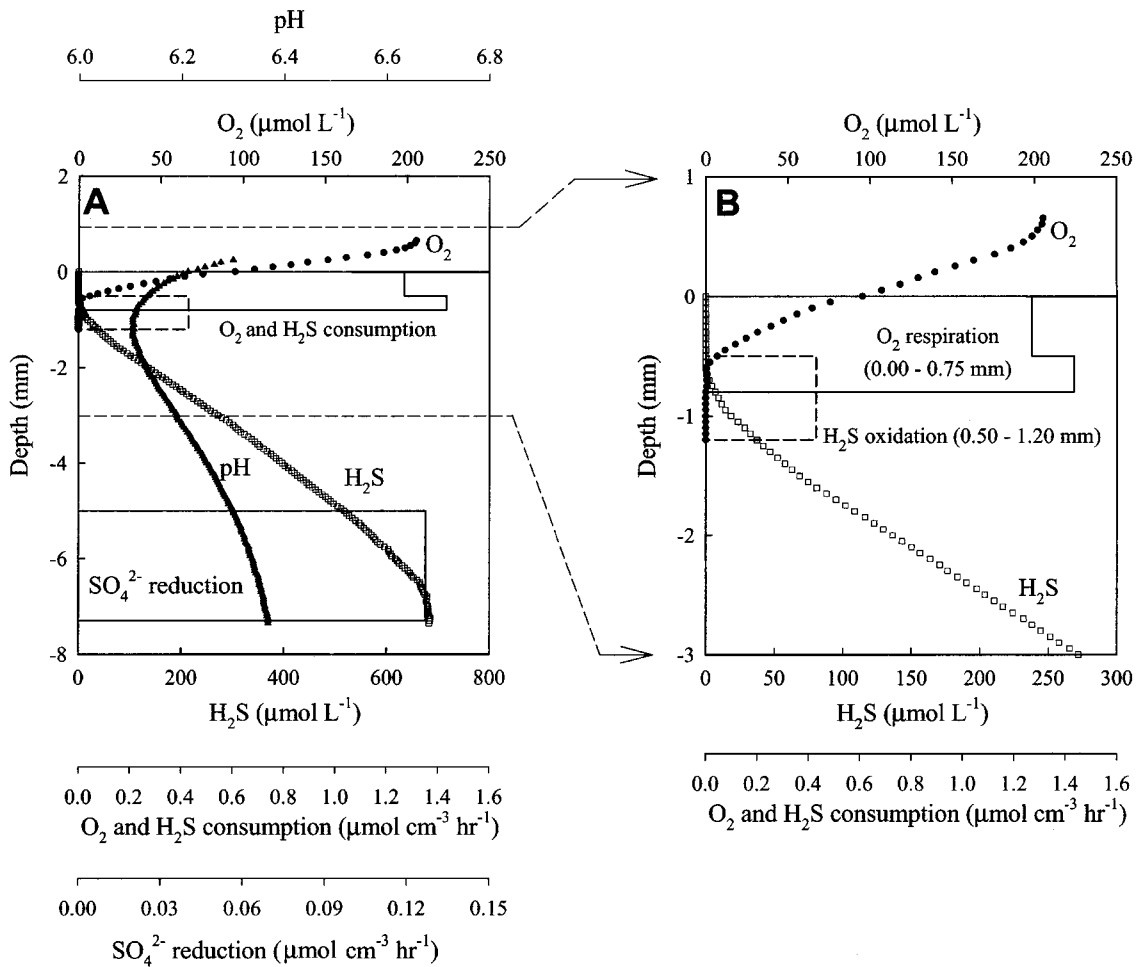


Fig. 3. (A) Oxygen (solid circle), pH (solid triangle) and H₂S (open square) concentration profiles measured in fish farm sediment from Gamak Bay. The microzonations and specific reaction rates of O₂ consumption, SO₄²⁻ reduction and H₂S oxidation were estimated from the measured profiles. These are presented as boxes. (B) The magnified upper part of the sediment profile between 0 to 3 mm, shows that hydrogen sulfide is largely oxidized at the oxic/anoxic interface. The linear increase below the H₂S oxidation zone indicates that there was no net consumption of H₂S. The H₂S simply diffuses upward to the H₂S oxidation zone.

Table 2. Consumption rate, integrated consumption rate and turnover time for O₂ and H₂S in the H₂S-oxidizing zone.

Substrate	Thickness of reaction zone (μm)	Average concentration (μmol L ⁻¹)	Consumption rate (μmol cm ⁻³ h ⁻¹)	Integrated consumption rate (μmol cm ⁻² h ⁻¹)	Turnover time ¹ (sec)
O ₂	250	2.01	1.43	0.036	5.0
H ₂ S	700	12.7	0.43 ²	0.030	106.6

¹Turnover time=average concentration/consumption ratio.

²Hydrogen sulfide oxidation.

최소였다. 그리고 최소층 이하 깊이에서는 황산염 환원과 같은 미생물 호흡에 의한 alkalinity 증가 및 다양한 금속 산화물 환원 등으로 인해 점차 증가하였다(Cook *et al.*, 1986; Herlihy and Mills, 1986; Glud and Gundersen, 2002).

저층수의 용존산소농도는 205 μmol L⁻¹였으며, 퇴적물/해수 계면에서는 95 μmol L⁻¹로 확산경계층(DBL)을 사이를 두고 100% 이상 큰 차이를 나타냈다(Fig. 3). 측정된 산소 투과층(oxygen penetration depth)의 깊이는 0.75 mm로 이론적 산소 투과깊이, $z_{max} = (2C_0D_s / R)^{1/2}$ 로 계산한 값(0.76 mm)과 잘 일치하였다. 반면

이 등(2004)의 여름철 통영 어류 가두리 양식장 퇴적물에서 측정 한 결과에 비해서는 약 0.1 mm 깊었다.

공극수의 용존산소 연직농도 분포로 추정된 미세구간은 2개 구간이었다. 첫 번째 구간은 퇴적물 깊이 0.00~0.50 mm 사이로 이곳에서의 산소 소모율(consumption rate)은 1.27 μmol O₂ cm⁻³ hr⁻¹였다. 반응구간 두께로 적분한 산소 소모율(integrated consumption rate)은 0.063 μmol O₂ cm⁻² hr⁻¹로 나타났다(Table 1). 두 번째 구간은 0.50~0.75 mm사이로 산소 소모율 및 적분된 산소 소모율은 각각 1.43 μmol O₂ cm⁻³ hr⁻¹와 0.036 μmol O₂ cm⁻² hr⁻¹로 추정되

었다(Fig. 3). 두 구간에서 산소 소모율의 합은 전체 구간을 이용해 구한 총 산소 소모 플럭스(total oxygen flux)의 결과와 약 10% 이내의 차이를 나타냈다.

황화수소는 퇴적물 표층에서 0.45 mm까지 검출되지 않아 산화층 하부에서 완전히 산화되고 있었다. 그러나 산소와 황화수소가 공존하는 곳인 산소-황화수소 계면 이후부터 농도가 점차 증가한 후 퇴적층 깊이 약 7 mm부터는 약 680 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 로 일정한 농도를 나타냈다. 특히, 산화층의 하부 및 산화/무산소 경계면(oxic/anoxic interface)에서 황화수소의 농도 변화가 비선형 관계를 나타내며 급격히 감소하고 있어 황화수소의 재산화가 활발히 진행되는 것을 시사하고 있다(Fig. 3).

산화/무산소 경계면 및 산소/황화수소 경계면에서 산소 및 황화수소의 산화

표층 퇴적물 산화층의 산소 미세수직분포는 퇴적층으로 유입되는 유기물의 상태, 미생물에 의한 유기물의 분해 및 무산소층에서 공급된 환원물질의 재산화 정도에 따라 다양한 형태를 나타낸다(Berg *et al.*, 1998; Lansard *et al.*, 2003). 대표적으로 표층 퇴적물에는 수층으로부터 신선한 유기물이 유입되고 하부층에서는 환원물질이 공급되어 재산화(re-oxidation)가 일어나면 산소 소모율의 연직분포는 “ㄷ” 형태를 나타낸다. 반면 퇴적물 하부층에서 환원물질의 공급이 많아 산화/무산소 경계면에서 재산화 영향이 클 경우 “ㄴ”의 형태를 나타내기도 한다(Glud *et al.*, 1994; De Wit *et al.*, 1997; Wenzhöfer *et al.*, 2001). 이 연구 결과는 상부층에 비해 하부층에서 큰 산소 소모율을 보였다(Fig. 3).

산화층에서 황화수소가 산화되는 반응구간은 퇴적물 깊이 0.50 mm ~0.75 mm 사이로 산소의 평균농도는 약 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 이었다. 이 구간에서 산소의 turnover time(산소 평균농도 대 산소소모 비)은 약 5 s로 산소소모가 매우 빠르게 일어나고 있었다(Table 2). 반면에 황화수소 산화는 산화층 및 환원층을 포함한 퇴적물 깊이 0.5 mm ~1.2 mm 사이에서 일어나고 있었으며, 이 구간에서 황화수소의 평균 농도는 12.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 황화수소 산화율(oxidation rate)은 0.43 $\mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$, 반응구간 두께로 적분한 황화수소 산화율(integrated oxidation rate)은 0.030 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ 였다. 또한 황화수소가 이 구간에서 완전히 제거되는데 까지 걸리는 시간(turnover time)은 약 107 s였다.

대표적인 퇴적물에서의 황화수소 산화는 산소에 의한 화학적 산화와 산화 및 환원 환경에 서식하는 미생물 활동에 의한 생물학적 산화가 있다. 순수하게 황화수소가 산소에 의해 완전히 산화되는데 걸리는 시간은 수십 분에서 수 시간이 걸리는 반면, 미생물에 의한 산화시간은 수 초에서 수십 초 정도로서 미생물에 의한 산화가 화학적 산화 보다 효율적인 반응으로 알려져 있다(Revsbech *et al.*, 1983; Millero, 1986; Kühl and Jørgensen, 1992). 우리가 추정된 결과는 약 2분 이내로 위의 두 극단적 반응이 복합적으로 일어나고 있음을 보여주는 것으로 판단할 수 있다(Table 2). 특히, Fig. 3의 무산소 퇴적층에서 황화수소 산화는 *Beggiatoa* sp. 와 같은 산화/무산소 경계면에서 서식하는 황화수소 산화 박테리아의 활동에 의한 현상으로 생각된다(Tankéré *et al.*, 2002).

이 구간에서 황화수소와 산소의 소모율 비는 약 0.84였다. 황화수소의 산화 반응식은 아래 화학 반응식(11)으로 표현 된다.



즉, 황화수소 1 mol이 산화될 때 산소 2 mol을 소비하게 된다. 만약에 공극수에서 황화수소가 산소에 의해서만 산화된다면 소모율비($\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ molar consumption rate ratio)는 0.5 이하여야 할 것이다. 그러나 이 연구 결과는 다소 큰 값을 나타내어 상대적으로 황화수소 산화율이 크거나 산소소모율이 작은 것으로 나타났다. Revsbech and Jørgensen(1986)은 *Beggiatoa* sp.가 고밀도로 서식하는 biofilm에서 황화수소/산소 소모비가 약 0.6 이상임을 보고했고 이는 elemental sulfur(S^0)의 침전으로 생긴 결과로 해석하고 있다. 이는 우리 연구대상 퇴적물의 산소-황화수소 경계면에서 황화수소를 제거시키는 기작 중 산소 및 미생물 활동에 의한 산화 작용 이외에 다른 제거 기작이 있음을 시사하고 있다.

가능성이 가장 높은 것으로는 황화수소가 산소 이외에 질산염(NO_3^-), 산화망간(MnO_2) 및 산화철(FeOOH)과 화학적 반응에 의해 산화되어 elemental sulfur(S^0)를 생성하거나 환원형 망간과 철(Mn^{2+} , Fe^{2+})이 황화수소와 반응하여 FeS 와 FeS_2 (pyrite)와 같은 자생광물을 형성 침전하여 공극수에서 제거되는 것이다(Aller and Rude, 1988; Thamdrup *et al.*, 1994; Heijs *et al.*, 1999; Luther *et al.*, 1999). Aller and Rude(1988)은 무산소 환경에서 퇴적물이 교란될 때 산화망간에 의해 황화물이 산화될 수 있음을 제시하였으며, 유기물 함량이 높은 퇴적물과 열수광산과 같이 황화물 유입이 큰 곳에서 가능성이 매우 높다고 보고하였다. 반면에 Holmer and Storkholm(2001)은 산화형 철(FeOOH)이 황화수소 산화에 주요한 재 산화제로 이용될 수 있다고 보고 하였다. 또한 무산소 환경에서 황화물($\Sigma\text{H}_2\text{S}$)이 환원된 철 및 망간과 결합하여 제거되는 경향을 나타내고 있다(Luther *et al.*, 1998; 1999; Tankéré *et al.*, 2002).

황산염 환원 및 혐기성 환경에서 유기물 분해

아산화(sub-oxic)와 무산소(anoxic) 환경에서 산소분자를 함유한 다양한 화학종(MnO_2 , NO_3^- , FeOOH , SO_4^{2-} 등)들이 전자수용체로 이용되어 유기물 산화를 주도한다. 특히, 황산염은 황산염 환원 박테리아(SRB)의 호흡에 이용되어 황화수소를 생성한다. 연안 퇴적물의 무산소 환경에서 황산염 환원에 의한 유기물의 분해는 약 50% 이상을 차지하며, 이때 같이 일어나는 다양한 생지화학적 인 반응은 물질 순환을 결정하는 주요 요인 중 하나이다(Jørgensen, 1982; Tankéré *et al.*, 2002). 따라서 무산소 환경에서 황산염 환원의 정량적 추정과 동시에 환원반응 민감종(NO_3^- , Mn, Fe, S 등)의 순환 과정을 이해하는 것은 연안 환경의 특성을 파악하는데 중요하다.

황산염 환원이 일어나는 구간은 퇴적층 깊이 5.0~7.3 mm 사이였으며, 환원 최대 층은 6~7 mm로 측정되었다. 이 결과는 기존의 유기물 유입이 많은 연안 및 가두리 양식장 퇴적물에서 조사된 결과와 유사하였다(Holmer and Kristensen, 1992). 이 구간에서 황산염 환원율은 0.13 $\mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$, 퇴적물 깊이로 적분한 환원 플럭스는 0.029 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ 이었다. 이 연구에서 추정된 환원율은 미생물이 고밀도로 서식하고 있는 biofilm에서 측정된 것 보다 약 6배 이상 작은 값이었고, 플럭스 역시 3배 이상 작았다. 그러나 연안 및 외해 퇴적물에 비해서는 높은 결과였다. 또한 기존의 양식장 퇴적물의 결과와는 유사하였다. (Holmer and Kristensen, 1992;

Kühl and Jørgensen, 1992; Albert *et al.*, 1995; Thamdrup *et al.*, 1996).

무산소 퇴적층에서 생성되는 황화수소는 전적으로 황산염 환원 박테리아(SRB)에 의해 생성되어 상부층으로 확산되어 이동된다. 정상상태에서 동일한 공극율 및 확산계수를 갖는다고 가정하면 공극수내 황화수소의 연직 농도 분포는 황화수소의 산화와 황산염 환원의 정도에 따라 결정된다. 또한 이 두 반응이 일어나는 구간 사이에서 농도 기울기는 황화수소 산화 플럭스 및 황산염 환원 플럭스를 동시에 의미한다. 무산소 환경에서 유기물 분해에 황산염이 전자수용체로 사용되어 황화수소를 생성하며, 퇴적층 내에서 완전히 산화된다면 황화수소의 산화 플럭스는 무산소 환경에서 유기물 분해에 이용된 황산염의 플럭스를 나타낸다.

일반적으로 공극수에 산소미세전극을 이용하여 추정된 총 산소 플럭스는 유기물의 분해에 소비된 산소 플럭스로 표현된다(Glud *et al.*, 2003). 이것은 산화 환경 하에서 유기물 분해 과정에서 생기는 호흡(heterotrophic respiration) 및 질산화(nitrification) 뿐만 아니라 황화수소의 재산화도 포함한 것이다. 황화수소는 2 mol의 산소를 소비하여 산화됨으로 산화에 이용된 산소 플럭스는 $2 \times 0.028 \mu\text{mol O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1} = 0.056 \mu\text{mol O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 추정된다. 이는 총 산소 플럭스에 약 60%에 해당되는 결과이며, 나머지 40%는 대부분 호흡 및 질산화 반응에 소비되는 것으로 추정된다. 이 결과는 가두리 양식장과 같은 유기물 유입이 많은 퇴적환경에서 유기물 분해는 산화층보다 무산소층에서 더 큰 역할을 할 것으로 예측되는 결과이다. 그러나 앞서 황화수소/산소 소모 비는 0.5보다 커서 질산염(NO_3)과 산화형 금속에 의한 황화수소의 산화 및 Mn^{2+} , Fe^{2+} 과 같은 금속물질과의 침전 등 제2의 황화수소 제거 기작의 존재 가능성을 시사했다. 질산염(NO_3)과 산화금속(MnO_2 , FeOOH)의 산화 만을 고려하면, 이 연구에서 추정된 무산소 퇴적층에서 분해되는 유기물의 상대적 양은 과대 평가 되었을 가능성이 있다. 반면에 무산소 퇴적층에서 환원형 망간(Mn^{2+})과 철(Fe^{2+})의 플럭스가 많아 황화수소와의 침전이 활발히 일어날 경우에는 과소 평가 되었을 것이다. 따라서 무산소 퇴적층에서 황순환에 의한 유기물 순환을 정확히 이해하기 위해서는 산화-환원 민감 금속종의 연구가 동시에 이루어져야 할 것으로 생각한다(Revsbech *et al.*, 1986; Kühl and Jørgensen, 1992).

이 연구는 유기물 유입이 매우 많은 해상어류가두리 양식장을 대상으로 한 것이나 하계에 주기적으로 빈산소(무산소) 수괴가 발생하는 일부 반폐쇄성 내만의 현실을 고려해 본다면, 다수의 반폐쇄성 내만 퇴적물에서도 이와 같은 현상이 일어날 가능성이 있다고 생각된다. 이를 뒷받침하는 증거로 여름철 가마만 북부 소호 지역에서는 퇴적물에서 해수로 공급되는 황화수소가 검출되었으며(남해수산연구소, 미발표 자료), 지난 5년간(1997~2002) 영양염의 시계열 자료에서 빈산소 수괴가 형성되는 일부 남해 반폐쇄성 만에서는 용존무기인(dissolved inorganic phosphate)이 용존무기질소(dissolved inorganic nitrogen)에 비해 점차 증가하는 경향을 나타냈다(남해수산연구소, 2002).

현 등(2003)은 퇴적물의 유기물 오염이 연안 저층환경을 빈산소 환경으로 변화시키며, 이렇게 교란된 연안환경은 단·장기간에 걸쳐 해양 생태계에 악영향을 줄 것으로 예상했다. 이러한 이유로 무산소 환경에서 생지화학적 반응을 일으킬 수 있는 미생물의 역

할에 대한 연구의 필요성을 강조했다. 이 연구결과는 그들이 예측한 것과 같이 유기물 오염이 진행된 퇴적물에서 무산소 환경에서의 유기물 분해가 산화환경의 것 보다 상대적으로 큰 역할을 하는 것을 보여주고 있다.

이 등(2004, 원고 준비 중)은 남해 반폐쇄성 내만 퇴적물의 산소 소모율이 계절에 따라 큰 차이가 있음을 관측하였다. 특히, 하계에는 대부분의 연안해역에서 산소 투과깊이가 1 mm 내외 인 것으로 측정했다. 이것은 연안 퇴적물의 계절별 초기속성작용의 차이가 크며, 하계에는 유기물의 산화와 환원 물질의 저층 플럭스가 클 것으로 예상된다. 따라서 연안환경을 보다 정확히 이해하기 위해서는 저층경계면(benthic boundary layer)의 연구가 여러 시기별로, 다양한 관점에서, 다양한 기법을 이용하여 수행되어야 할 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 국립수산과학원 남해해양환경측정망 운영 및 연안어장 환경용량산정연구의 지원에 의한 것입니다. 연구수행을 위해 시료 채집 및 분석에 많은 도움을 주신 국립수산과학원 남해수산연구소 자원환경팀 직원 여러분 및 탐구 11호 선원 여러분께 진심으로 감사를 드립니다. 또한 이 논문을 검토하고, 여러 가지 좋은 의견을 주신 해양연구원 한정희 박사님, 군산대학교 양재삼 교수님, 부산대학교 안순모 교수님께 감사를 드립니다.

참고문헌

- 김범수, 이창복, 1993. 황해 경기만 반월조간대 퇴적물 내의 황화물 형성과 행동에 관한 연구. 한국해양학회지. **28**: 229-240.
- 남해수산연구소, 2002. 2002년도 수산시험연구사업 최종 평가 보고서, 45 pp.
- 이재성, 김기현, 유준, 정래홍, 고태승, 2003. 산소 미세전극을 이용한 남해연안 퇴적물/해수 계면에서 산소소모율 및 유기탄소 산화율 추정. 한국해양학회지. 바다. **8**: 392-400.
- 이재성, 정래홍, 김기현, 권정노, 이원찬, 이필용, 구준호, 최우정. 2004. 해상 어류가두리양식장의 환경영향평가: I. 퇴적물 산소 소모율 및 저서동물에 의한 유기물 오염영향권 추정 및 유기탄소 순환. 한국해양학회지. 바다. **9**: 30-39.
- 현정호, 이홍금, 권개경, 2003. 해양환경의 황산염 환원을 조절요인 및 유기물 분해에 있어 황산염 환원의 중요성. 한국해양학회지. 바다. **8**: 210-224.
- 현정호, 목진숙, 조혜연, 조병철, 최중기, 2004. 하계 강화도 갯벌의 혐기성 유기물 분해능 및 황산염 환원력. 한국습지학회지. **6**: 75-90.
- Albert, D.B., C. Taylor, and C.S. Martens, 1995. Sulfate reduction rates and low molecular weight fatty acid concentration in the water column and surficial sediments of the Black Sea. Deep-Sea Res., **42**: 1239-1260.
- Aller, R.C. and P.D. Rude, 1988. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, **52**: 751-765.
- Bender, M.L. and D.T. Heggies, 1984. Fate of organic carbon reaching the sea floor: A status report. Geochim. Cosmochim. Acta, **48**:

- 977–986.
- Berg, P., N. Risgaard-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.
- Bouldin, D.R., 1968. Models describing the diffusion of oxygen and other mobile constituents across mud-water interface. *J. Ecol.*, **56**: 77–87.
- Broderius, S.J. and L.L. Smith, 1997. Direct determination and calculation of aqueous hydrogen sulfide. *Anal. Chem.*, **49**: 424–428.
- Broecker, W.S. and T.H. Peng, 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus.*, **72**: 249–254.
- Buffle, J. and G. Horvai, 2000. *In situ* monitoring of aquatic system: Chemical analysis and speciation. Willy, Chichester, 623 pp.
- Cai, W.J. and F.L. Sayles, 1996. Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments. *Mar. Chem.*, **52**: 123–131.
- Cline, J.D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **14**: 454–458.
- Cook, R.B., C.A. Kelly, D.W. Schindler and M.A. Turner, 1986. Mechanism of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake. *Limnol. Oceanogr.*, **31**: 134–148.
- De Wit, R., J.-C. Relexans, T. Bouvier and D.J.W. Moriarty, 1997. Microbial respiration and diffusive oxygen uptake of deep-sea sediments in the Southern Ocean (ANTARES-I cruise). *Deep-Sea Res. II*, **44**: 1053–1068.
- Ehrlich, H.L., 1996. Geomicrobiology. Marcel Dekker, Inc., 719 pp.
- Epping, E. and W. Helder, 1997. Oxygen budgets calculated from *in situ* oxygen microprofiles for Northern Adriatic sediments. *Con. Shelf Res.*, **17**: 1737–1764.
- Froelich, P.H., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond and B. Hartmann, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **43**: 1075–1090.
- Glud, R.N., J.K. Gundersen, H., B.B. Jørgensen, N.P. Revsbech and H.D. Schulz, 1994. Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean: *in situ* and laboratory measurement. *Deep-Sea Res. I*, **41**: 1767–1788.
- Glud, R.N. and J.K. Gundersen, 2002. In ACS Symposium Series 811, Environmental Electrochemistry, Analysis of Trace Element Biogeochemistry. Taillefert, M. and T.F. Rozan, Eds., American Chemical Society, pp. 144–161.
- Glud, R.N., J.K. Gundersen, H. Røy and B.B. Jørgensen, 2003. Seasonal dynamics of benthic O₂ uptake in a semienclosed bay: Importance of diffusion and faunal activity. *Limnol. Oceanogr.*, **48**(3): 1265–1276.
- Heijs, S.K., H.M. Jonkers, H. van Gemerden, B.E.M. Schaub and L.J. Stal, 1999. The buffering capacity towards free sulphide in sediments of a coastal lagoon (Bassin d'Arcachon, France)-the relative importance of chemical and biological processes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **49**: 21–35.
- Herlihy, A.T. and A.L. Mills, 1986. The pH of sediment underlying acidified waters. *Biogeochem.*, **2**: 95–99.
- Holmer, M. and E. Kristensen, 1992. Impact of fish cage farming on metabolism and sulfate reduction of underlying sediment. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **80**: 191–201.
- Holmer, M. and P. Storkholm, 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediment: A review. *Fresh Biol.*, **46**: 431–451.
- Jahnke, R., D. Heggie, S. Emerson and V. Grundmanis, 1982. Pore waters of the central Pacific Ocean: Nutrient results. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **61**: 233–256.
- Jeroschewski, P., C. Steuckart and M. Kühl, 1996. An amperometric microsensor for the determination of H₂S in aquatic environments. *Anal. Chem.*, **68**: 4351–4357.
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction. *Nature*, **296**: 643–645.
- Kühl, M. and B.B. Jørgensen, 1992. Microsensor measurements of sulfate reduction and sulfide oxidation in compact microbial communities of aerobic biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**: 1164–1174.
- Kühl, M., C. Steuckart, G. Eickert and P. Jeroschewski, 1998. A H₂S microsensor for profiling biofilms and sediments: Application in an acidic lake sediment. *Aqua. Microbial Eco.*, **15**: 201–209.
- Lansard, B., C. Rabouille and D. Massias, 2003. Variability in benthic oxygen fluxes during the winter-spring transition in coastal sediments: An estimation by *in situ* micro-electrodes and laboratory mini-electrodes. *Oceanol. Acta.*, **26**: 269–279.
- Lee, C. and D. Kim, 1990. Porewater chemistry of intertidal mudflat sediments: I. Seasonal variability of nutrient profiles (S, N, P). *J. Oceanol. Soc. Kor.*, **25**: 8–20.
- Luther, G.W., P.J. Brendel, B.L. Lewis, B. Sundby, L. Lefrançois, N. Silverberg and D.B. Nuzzio, 1998. Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I, and S(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microsensor. *Limnol. Oceanogr.*, **43**: 325–333.
- Luther, G.W., C.E. Reimers, D.B. Nuzzio and D. Lovalvo, 1999. *In situ* deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O₂, Mn, Fe, S(-2), and pH in porewaters. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 4352–4356.
- Lückge, A., M. Ercegovac, H. Strauss and R. Littke, 1999. Early diagenetic alteration of organic matter by sulfate reduction in Quaternary sediments from the northeastern Arabian Sea. *Mar. Geol.*, **158**: 1–13.
- Millero, F.J., 1986. The thermodynamics and kinetics of hydrogen sulfide system in natural waters. *Mar. Chem.*, **18**: 121–147.
- Nielsen, L.P., P.B. Christensen and N.P. Revsbech, 1990. Denitrification and oxygen respiration in biofilms studied with a microsensor for nitrous oxide and oxygen. *Micro. Ecol.*, **19**: 63–72.
- Revsbech, N.P., B.B. Jørgensen and T.H. Blackburn, 1983. Microelectrode studies of the photosynthesis and O₂, H₂S, and pH profiles of a microbial mat. *Limnol. Oceanogr.*, **28**: 1062–1074.
- Revsbech, N.P. and B.B. Jørgensen, 1986. Microelectrode: Their use in microbial ecology. *Adv. Micro. Eco.*, **9**: 293–352.
- Taillefert, M., T.F. Rozan, B.T. Glazer, J. Herszage, R.E. Trouwborst and G.W. Luther, III, 2002. In ACS Symposium Series 811, Seasonal variations of soluble organic-Fe(III) in sediment porewaters as revealed by voltammetric microelectrodes. Taillefert, M. and T.F. Rozan, Eds., American Chemical Society, pp. 247–264.
- Tankéré, S.P.C., D.G. Bourne, F.L.L. Muller and V. Torsvik, 2002.

- Microenvironments and microbial community structure in sediments. *Environ. Microbiol.*, **4**(2): 97–105.
- Thamdrup, B., K. Finster, H. Fossing, J.W. Hansen and B.B. Jørgensen, 1994. Thiosulfate and sulfite distributions in porewater of marine sediments related to manganese, iron, and sulfur geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 67–73.
- Thamdrup, E., D.E. Canfield, T.G. Ferdelman, R.N. Glud and J.K. Gundersen, 1996. A biogeochemical survey of the anoxic basin Golfo Dulce, Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.*, **44**, *Suppl.*, **3**: 19–33.
- Ullman, W.J. and R.C. Aller, 1982. Diffusion coefficients in near-shore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **27**: 552–556.
- Wenzhöfer, F., O. Holby and O. Kohls, 2001. Deep penetrating benthic oxygen profiles measured *in situ* by oxygen optodes. *Deep-Sea Res. I.*, **48**: 1741–1755.
- Wu, R.S.S., 1995. The environmental impact of marine fish culture: Towards a sustainable future. *Mar. Pollut. Bull.*, **31**: 159–166.

2004년 5월 7일 원고접수

2004년 5월 25일 수정본 채택

담당편집위원: 이동섭