

담수화로 인한 퇴적물 내 입자성 인의 거동에 관한 실험적 연구

지광희 · 정용훈 · 김현수 · 양재삼[†]
군산대학교 해양학과

The Responses of Particulate Phosphorus Exposed to the Fresh Water in Marine Sediment

Kwang Hee Ji, Yong Hoon Jeong, Hyun Soo Kim and Jae Sam Yang[†]
Department of Oceanography, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

요 약

담수에 노출되었을 때 발생할 수 있는 입자성 인의 거동변화를 연구하기 위하여 해양퇴적물의 주상시료를 230일간 25 °C에서 항온암배양하였다. 배양 실험은 상층수를 해수상태로 유지한 실험군(SW), 담수상태로 유지한 실험군(FW), 그리고 담수상태이면서 빈산소상태로 유지한 실험군(FWA)으로 나누어 진행하였다. 퇴적물은 5 cm 깊이까지 1 cm 간격으로 절단하여 입자성 인의 연속추출방법으로 퇴적물 내 입자성 인의 존재형태를 6가지로 구분하였다. SW 실험군에 비해 FW와 FWA 실험군의 상층수에서 인산염 농도가 크게 증가하였다. 이는 담수와 접촉한 후 퇴적물 내 해양 미생물의 사멸과 함께 유기물이 분해된 결과로 사료된다. 또한 FW 실험군의 퇴적물 표층에서 BD-P(iron-bound P)의 농도가 크게 증가하였다. 해양퇴적물이 담수와 접촉하면 퇴적물의 산소투과 깊이가 깊어지며, 이로 인해 해수에 비해 황화물이 적은 담수에서 철화합물 형태의 인이 증가한 것으로 사료된다. 그 반면에 FWA 실험군의 BD-P 감소는 상층수의 낮은 산소농도로 인해 인산염이 용출되는 과정을 통해 유실된 것으로 판단된다. 또한 FWA 실험군에서 추출 가능한 인(SUM of LOP)이 크게 증가하는 것으로 판단할 때, 앞으로 이 형태의 인이 상층수로 쉽게 용출되어 반응성 인이 될 것을 예상할 수 있다. 따라서, 갯벌에 함유된 다양한 종류의 입자성 인들이 담수와 접촉하면 상당부분 추출 가능한 인으로 바뀌게 되고, 특히 빈산소 상태에서는 그러한 추출 가능한 인이 더욱 증가하므로 향후 인산염의 형태로 용출되면 상층수의 수질에 악영향을 줄 우려가 있다고 판단된다.

Abstract – We incubated marine columnar sediments at 25 °C for 230 days to simulate the responses of phosphorus in the sediment which was exposed to freshwater. The incubation was composed of three different treatments (FW: freshwater, FWA: freshwater under anoxic condition, and SW: seawater as a Control). Six particulate fractions of phosphorus in sediment were obtained through sequential extraction and, for comparison, phosphate concentrations in porewater and superlying water were also determined. After the incubation, evidently higher concentrations of phosphate were found in FW and FWA compared to SW. Mass extinction of living organisms in marine sediment from freshwater shock and consequent decay of their corps probably contributed such high phosphate spike in the overlying water. Higher concentrations of BD-P(iron-bound P) were found in FW compared to SW. After exposure to the freshwater, we could determine that penetration depth of dissolved oxygen in marine sediment will be deeper. A result of increases of ferrous compounds in freshwater where contained less sulfide has been obtained. Because of these phenomena, BD-P was increased in FW. On the contrary, BD-P was decreased in FWA since poor dissolved oxygen concentration. In FWA, total amount of Leachable P(SUM of LOP) has been remarkably increased through the experiment, which strongly suggested the easy conversion of the leachable P into reactive P. This experiment has shown that most of diverse P species in marine sediment were leachable under freshwater and low oxygen condition. Therefore reclamation of natural tidalfalt and consequent freshwater introduction seems to trigger the con-

[†]Corresponding author: yangjs@kunsan.ac.kr

version of diverse P-species to leachable P in the marine sediments, which will exert high benthic load of phosphate to the overlying water.

Keywords: Phosphorus(인), Sequential Extraction(연속추출), P Species(인 존재형태)

1. 서 론

인은 수계 생태계에서 생물에게 필수 영양소 중 하나이며, 온대 지역의 하구역에서 많은 경우 식물 플랑크톤의 일차생산에 제한영양염으로 작용한다고 알려져 있다(정 등[2005], Gao and Song[2005]). 이러한 인은 수중과 퇴적물에서 생지화학적인 경로를 통해 순환을 거듭하며, 특히 온도(Forja *et al.*[1994]), 용존산소(김과 임[1997]), 산화환원 상태(Mayer *et al.*[1999]), 수소이온 농도(Dam and Buskens [1993]), 그리고 염분(Zwolsman[1994])과 관련되어 인의 형태가 변화한다고 알려져 있다(양과 김[2002]). 특히 퇴적물은 수괴 하부에서 인의 저장고 역할을 하며 위와 같은 환경요인에 따라 인을 용출 또는 흡착시킨다고 알려져 있다(Wang *et al.*[2003]). 따라서 수중과 퇴적물 공극수에서 용존 무기인 형태의 분석만으로는 인의 순환을 이해하는 데에 한계가 있다.

이러한 한계를 극복하기 위해 퇴적물 내 인을 존재 형태별로 구분하고, 어떠한 형태의 인이 수층으로의 인산염 용출에 영향을 주는지에 대한 연구가 이루어져왔다(Ruttenberg[1992], Jensen *et al.*[1998]). 그러나 이러한 연구의 대부분은 호수 또는 해저의 퇴적물을 대상으로 하고 있으며 담수화가 진행되는 동안의 인의 존재 형태별 변화양상을 연구한 사례가 없었다. 정[2005]의 mesocosm 연구에서 담수화 과정동안 상층수와 공극수에서 인산염의 증가가 발견된 바 있지만 그 기작을 파악하기 위해서는 인자성 인의 존재 형태별 연구가 필요하다.

본 연구는 시추 퇴적물의 배양실험과 퇴적물 인의 연속추출방법을 통해 간척사업으로 인해 야기되는 담수화로 인한 퇴적물 내 인의 조성변화를 관측하고, 간척지 내 담수호에서 인의 거동에 대해 예측하여 향후 호수 내 수질관리를 위한 기초자료로 활용하는 데에 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험디자인

배양실험에는 금강하구역 금강시민공원 인근 조간대(Fig. 1-A. 36°01'22.81"N, 126°45'21.98"E)의 주상 니질 퇴적물을 채취하여 시료로 사용하였다. 퇴적물에서 저서생물의 간섭효과를 제거하기 위해 1 mm 망으로 걸러내고, 퇴적물의 균등화를 위하여 수 시간동안 저어주었다. 그 후 내경 8.4 cm, 높이 30 cm의 PVC 코어 내에서 일주일간 안정화시켰다(Fig. 2). 안정화 기간은 김[2006]의 Mesocosm 연구를 참고하여 일주일간 실시하였다. 실험은 상층수를 해수로 사용한 실험군(SW: seawater)과 담수로 사용한 실험(FW: freshwater)군 그리고 담수화 과정 중 일어날 수 있는 빈산소화를 유도하기 위

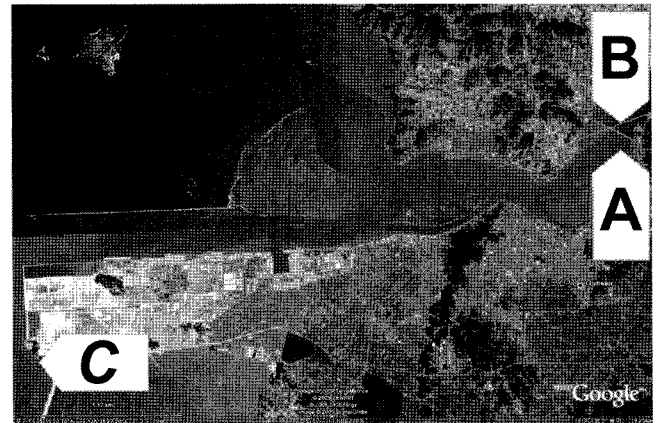


Fig. 1. Sampling sites. A-sediment, B-Freshwater, C-Seawater

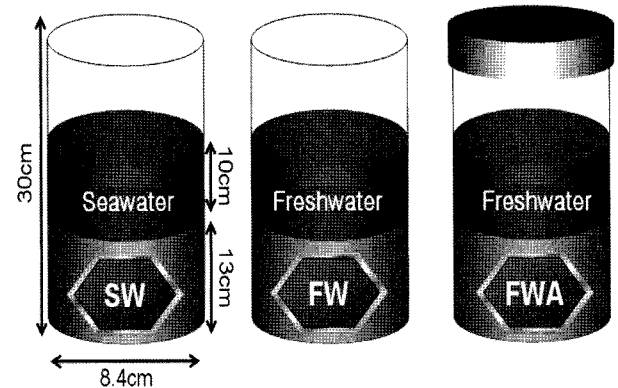


Fig. 2. Schematic diagram of incubation experiment.

해 담수를 사용하여 밀폐한 실험(FWA: freshwater anoxia)으로 나눈다. FW, FWA와 SW에 사용된 상층수는 각각 금강호 철새탐조대 인근(Fig. 1-B. 36°01'22.81"N, 126°44'34.45"E)과 비응도 인근(Fig. 1-C. 35°56'39.20"N, 126°31'40.71"E)에서 채수하여 플랑크톤으로 인한 생물간섭을 제거하기 위해 GF/F로 여과한 후 배양실험에 이용하였다. SW와 FW 실험군에서 시간의 경과에 따른 상층수의 증발은 약 2~3일 간격으로 동일 해수(PO_4 -0.75 μM)와 담수(PO_4 -0.44 μM)로 보충하였다. 보충수가 상층수에 미치는 영향으로는 해수를 SW실험군에 1회 보충 시 약 1.2%, 담수를 FW와 FWA 실험군에 1회 보충 시 약 0.4%였다. 배양 실험 중 온도를 25 °C로 일정하게 유지하기 위해 항온수조를 사용하였다. 배양코어의 채취는 일주일간의 안정화가 끝나고 배양이 시작되는 1일과 60일 그리고 230일에 이루어졌다. 60일에는 SW와 FW를 채취하였으며, 230일에는 SW, FW 그리고 FWA를 채취하였으며 1회 채취 시 한 개의 코어가 소요되었다. 배양 시료는 채취시기에 따라 다음과 같이 약자로 표

Table 1. Analytical contents for each sample phase

Types of samples	Contents of analysis
Overlying water	salinity(YSI 30), dissolved oxygen(YSI 55), phosphate
Sediment	total P of sediment [‡]
Pore water	salinity, phosphate

[‡]Aspila *et al.*[1976]

Table 2. Scheme of sequential extraction

Step	Fraction of Particulate P	Abbreviation
①	loosely adsorbed P	MgCl ₂ -P
②	iron-bound inorganic P	BD-P
③	reducible metal oxides-bound P	NaOH-P
④	authgenic apatite	Acetate-P
*	Sum of Leachable organic P	SUM of LOP
⑤	detrital apatite	HCl-P
⑥	Organic phosphorus compound	Refractory OP

*SUM of LOP: (①+②+③+④)-reactive P in ①, ②, ③, and ④). Jensen *et al.*[1995] assumed that SUM of LOP is polyphosphate or humic acid-bound P, OP in bacteria or algae.

기한다.

배양초기: SW1

배양60일: SW60, FW60

배양230일: SW230, FW230, FWA230

2.2 분석항목

상층수는 수층 밑 퇴적물이 부유되지 않도록 주사기를 이용하여 조심스럽게 채수하여 측정항목에 따라 나누어 사용하였다. 상층수를 제거한 코어퇴적물을 5 cm까지 1 cm 간격으로 절단하였으며, 절단부터 각 실험을 위해 시료를 나누는 과정까지 모두 질소대기 하에서 실시하였다. 배양초기부터 230일까지 분석한 모든 시료에서 퇴적물 총인의 상대표준 편차는 약 4.0%로 일정하였다.

추출된 모든 시료와 상층수 그리고 공극수의 인산염은 모두 ammonium molybdate solution, sulfuric acid, ascorbic acid, potassium antimonytartrate solution의 혼합 시약으로 반응시킨 후 885 nm에서 측정하였다(Parsons *et al.*[1984]).

Table 2에는 각 단계에서 추출되는 입자성 인의 형태와 설명의 편의성을 위해 시약을 이용한 약자 표기가 명시되어 있다. 퇴적물 내 입자성 인의 연속 추출은 1단계에서 6단계까지 열리지 않은 퇴적물 시료에 점차 강산의 시약을 첨가하여 실시하였다.

MESS-3을 이용한 연속추출 시료 분석시 상대오차는 1단계인 MgCl₂-P가 4.6%, 2단계인 BD-P가 7.06%, 3단계인 NaOH-P가 4.1%, 4단계인 Acetate-P가 3.6%, 5단계인 HCl-P이 2.7%, 6단계인 Refractory OP가 9.0% 였다. MESS-3을 분석하여 얻은 6단계의 총합의 회수율은 86.0% 였다.

3. 결과 및 토의

염분은 230일에 상층수에서 퇴적물 저층까지 서서히 안정화되

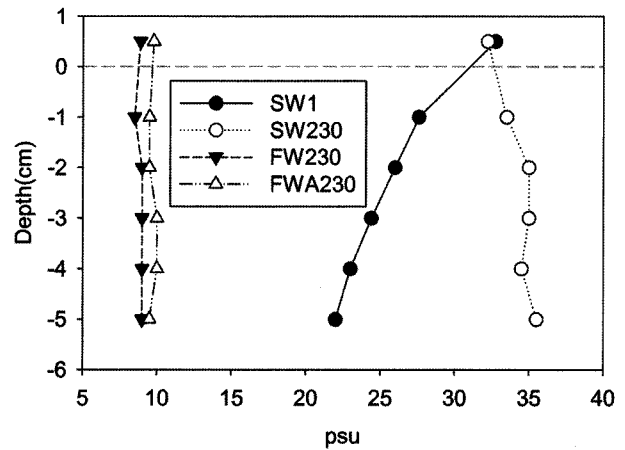


Fig. 3. Vertical profiles of salinity with depth.

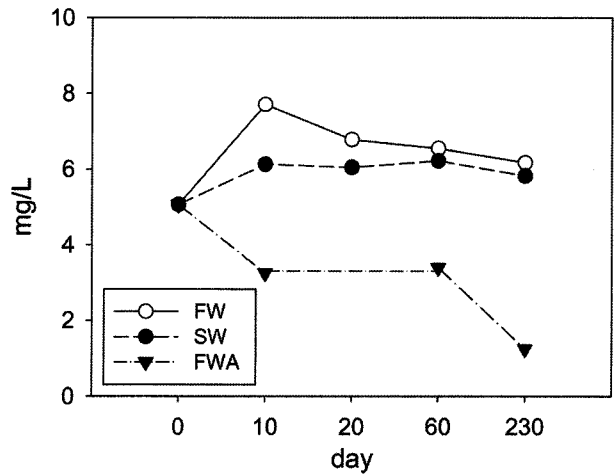


Fig. 4. Variation of dissolved oxygen during the incubation period. Values are averaged at 1-10 cm.

는 모습을 보였다(Fig. 3). SW와 FW실험군에서 상층수의 용존산소는 배양초기부터 230일까지 비교적 일정하게 유지되었으며, FWA 실험군은 시간이 경과할수록 감소하였다(Fig. 4).

인산염은 60일 상층수에서 호기실험군과 빈산소 실험군의 차이가 나타났다(Fig. 5). 호기실험군인 SW60과 FW60의 상층수가 빈산소 실험군인 FWA60에 비해 약 5배 정도 높은 농도를 보였다. 230일에는 호기와 빈산소의 차이가 사라지고 담수와 해수실험군의 차이가 나타났는데 FW230과 FWA230이 SW230에 비해 약 1.8배 가량 높은 농도를 보였다. 이는 해양 퇴적물이 담수와 접촉할 때 해양성 저서생물의 사멸과 함께 유기물이 분해된 결과로 사료된다. 퇴적물에는 0.1 mm~1 mm 사이의 중형저서생물(meiofauna: 저서성 요각류, 선충류, 패충류, 복모동물, 편형동물 등)과 그보다 작은 소형저서생물(microfauna: 규조류, 박테리아, 원생동물, 완보동물) 등이 상당수 존재한다(양[1993]). 실험 준비과정에서 퇴적물을 1 mm 체로 걸렀으나 이를 통과하고 남아있는 해양성 중형-소형저서생물들은 FW실험군에서 10 psu 이하로 낮아진 염분에서 대부분 사멸

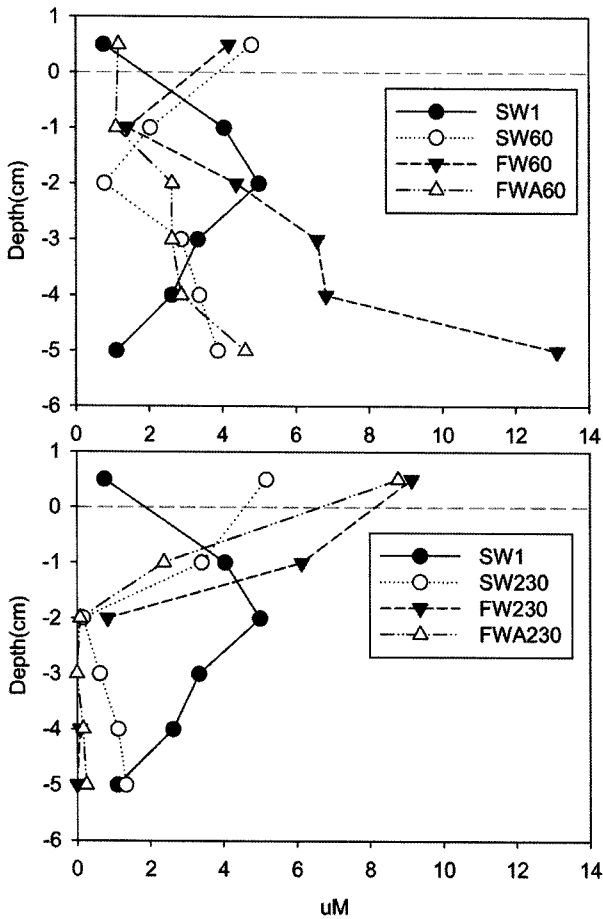


Fig. 5. The phosphate profiles of each experimental group. Upper and lower figures are 60 and 230 day, respectively.

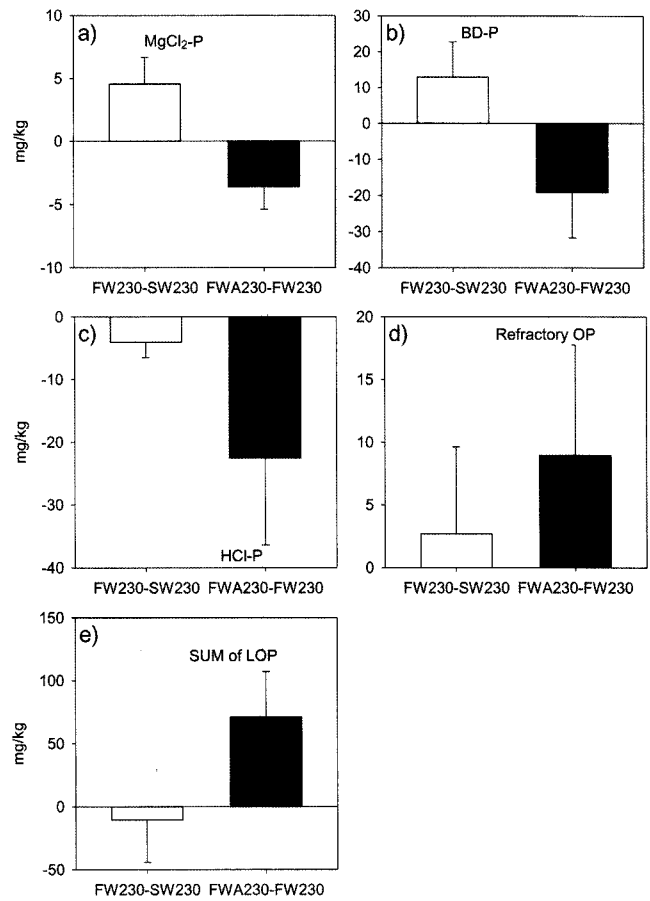


Fig. 6. Effect of exposure to the freshwater(blank bar) and of anoxic condition(dark bar). Bars are sediment depth averaged values. Sticks are standard errors.

하였을 것으로 사료된다. 이렇게 사멸되어 분해된 유기물은 상층수 인산염 농도증가에 영향을 주었을 것이다. 2 cm 이하의 공극수는 FW60과 FWA60이 유사한 경향성을 보이며 깊이가 깊어질수록 FW60이 FWA60에 비해 농도가 높아지는 경향을 보였다. 이는 낮은 산소농도에서 유기물 분해가 상대적으로 더디게 일어나기 때문인 것으로 사료된다(Lukawska-Matuszewska[2008]).

각 단계에서 담수화가 퇴적물 내 입자성인에 미치는 영향을 보기 위해 FW230 농도에서 SW230 농도의 차를 구하였다. 또한 빈산소 화가 퇴적물 내 입자성인에 미치는 영향을 보기 위해 FWA230에서 FW230의 차를 구하였다(Fig. 6).

MgCl₂-P는 담수화의 영향으로 농도가 증가했으며, 빈산소의 영향으로 농도가 감소하였다(Fig. 6a). 이러한 현상은 염분이 낮은 지역에서 MgCl₂-P가 높게 나타난 Coelho *et al.*[2004]의 결과와도 일치한다.

BD-P도 MgCl₂-P와 같은 양상을 보이지만 그 농도가 상대적으로 더 크다(Fig. 6b). 황화물이 적은 담수에서는 Fe과 P가 남철광(vivianite: Fe₃(PO₄)₂·8H₂O) 또는 다른 철 화합물의 형태로 퇴적물에 매장될 수 있으며(Jordan *et al.*[2008]), 해양퇴적물이 담수와 접촉했을 때 퇴

적물의 산소투과 깊이가 깊어지는 연구 결과가 있다(정 등[2008]). 따라서 FW의 유산소 퇴적층이 SW에 비해 더 깊어져 인이 흡착할 수 있는 철산화물의 비율이 늘어나 BD-P가 증가한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 BD-P의 농도가 염분이 낮은 곳에서 더 높았던 Coelho *et al.*[2004]의 연구결과와도 일치하는 것이다. FW230의 경우 MgCl₂-P와 BD-P 모두 퇴적물 저층에 비해 표층에서 높은 증가량을 보였다(Fig. 7 and 8). 이는 상층수와 퇴적물의 경계면에서 담수화가 진행될 때 증가된 MgCl₂-P와 BD-P가 빈산소 수괴의 발생으로 용해되어 인산염이 상층수로 용출될 수 있음을 예상할 수 있다.

그림에는 제시하지 않았으나 NaOH-P와 Acetate-P는 SW, FW 그리고 FWA 간의 차이가 뚜렷하게 보이지 않았다.

HCl-P와 Refractory OP는 서로 반대의 경향을 보였다(Fig. 6c and d). 담수화의 영향으로 HCl-P는 감소하고 Refractory OP는 증가하였으며, 빈산소화의 영향으로 각각의 감소와 증가 추세가 가속화 되는 것으로 사료된다.

SUM of LOP는 담수화의 영향으로 농도가 감소하지만, 빈산소의 영향으로 농도가 크게 증가하였다(Fig. 6e). 낮은 산소농도에서는

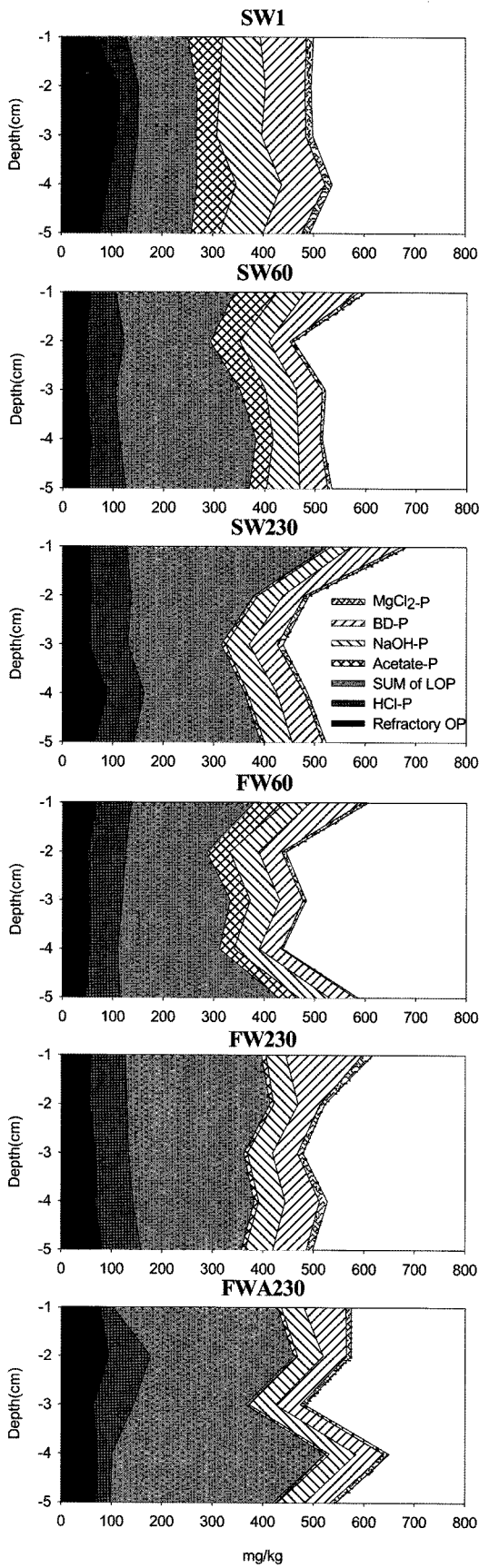


Fig. 7. The P fractions profile of each experimental group in sediment during incubation period.

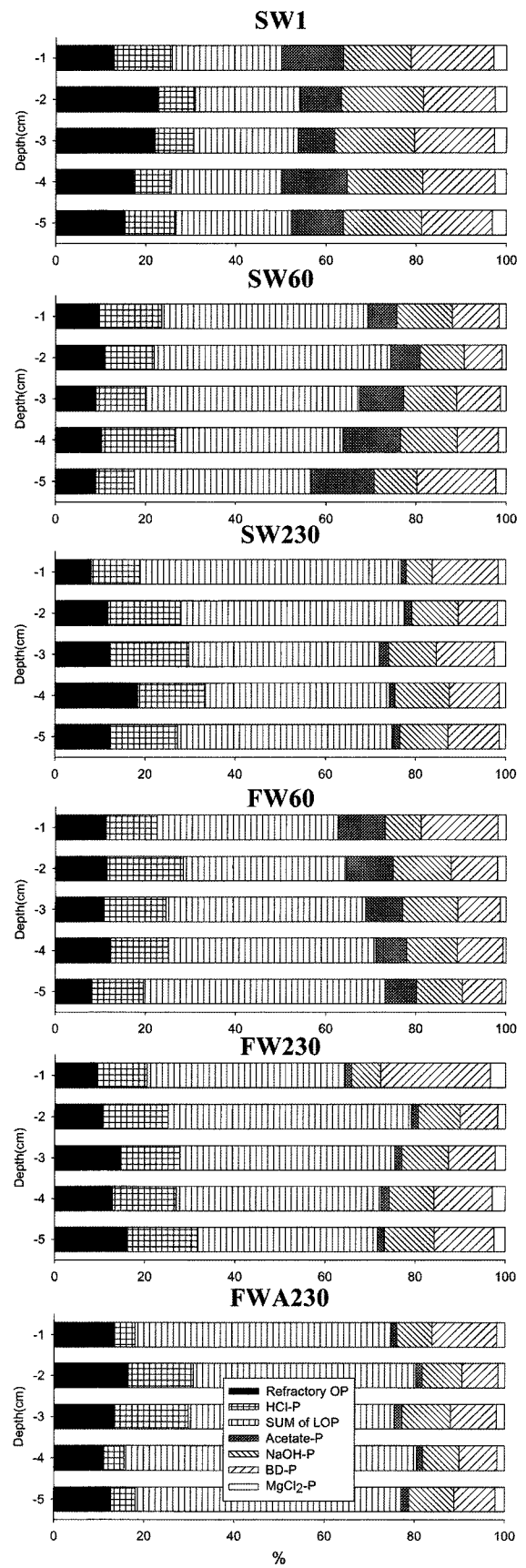


Fig. 8. The P fractions of each step with sediment depth in each experimental group.

유기물질의 분해가 더디게 일어나기 때문에 유기인 화합물의 농축 현상이 발생하는 경향이 있는데(Lukawska-Matuszewska[2008]), FWA 실험군에서 SUM of LOP의 증가도 이때문인 것으로 사료된다. 이 결과로 담수화 시에 빈산소 수괴가 발생할 경우 증가된 LOP가 향후 SRP(soluble reactive P)의 형태로 용출될 가능성이 있음을 예상할 수 있다.

4. 결 론

1. FW230의 퇴적물 표층에서 $MgCl_2$ -P와 BD-P가 증가되었다. FWA230에서는 이와 반대로 $MgCl_2$ -P와 BD-P가 감소되었다. 이는 담수화가 진행될 때 퇴적물 상층수의 산소농도에 따라 인이 $MgCl_2$ -P와 BD-P와 같은 입자태로 존재할 수도 있고, 반대로 이 두 형태의 인이 인산염으로 상층수에 용출될 수 있음을 의미한다. 따라서 $MgCl_2$ -P와 BD-P는 갯벌의 담수화 시 상층수와 퇴적물 경계에서 산화환원환경에 따라 가장 민감하게 반응하며 거동할 것으로 사료된다.

2. HCl-P와 Refractory OP는 갯벌의 담수화 시 그 양이 각각 감소, 증가될 것으로 예상되며, 상층수의 빈산소화 발생시 그러한 감소, 증가현상은 더욱 커질 것으로 사료된다.

3. SUM of LOP는 FWA 실험군에서 큰 폭으로 증가하였다. 이 결과로 담수화시 혐기환경이 장기간 지속될 경우 향후 LOP가 SRP(soluble reactive P)의 형태로 용출될 가능성이 있음을 예상할 수 있다.

4. FW와 FWA 실험군에서 SW 실험군에 비해 상층수의 인산염 농도가 크게 증가하였다. 이는 담수와 접촉한 후 퇴적물 내 해양성 저서생물의 사멸과 함께 유기물이 분해된 결과로 사료된다. 이 결과로 갯벌의 담수화 시 호기와 빈산소 환경 모두 상층수로 인산염이 용출될 것을 예상할 수 있다.

후 기

본 연구는 한국해양수산기술진흥원 해양수산특정연구개발사업의 연구비 지원(F20811408H140000110)에 의해 수행되었습니다. 시료 채집과 분석에 도움을 준 군산대학교 화학해양학실 식구들의 노고에 감사드립니다.

참고문헌

[1] 김영태, 2006, “메조코즘(mesocosm)을 이용한 갯벌의 생지화학적 변화 연구”, 군산대학교 박사학위.
 [2] 김태웅, 임봉수, 1997, “금강 하구호 Sediments로부터 수질 오염물질 용출 특성에 관한 연구”, 한국수질보전학회지, 제13권, 245-253.
 [3] 양재삼, 1993, “해양학 입문”, pp. 195.
 [4] 양재삼, 김영태, 2002, “뽕소만 조간대에서 인의 시공간적 분

포”, 한국해양학회지 바다, 제7권, 171-180.
 [5] 정용훈, 2005, “사질갯벌의 담수화로 인한 공극수 내 지화학적 조성변화: 메조코즘 연구”, 군산대학교 석사학위.
 [6] 정용훈, 김영태, 채윤주, 이충원, 고경란, 김소영, 정주영, 양재삼, 2005, “금강 하구의 장기 관측 자료 분석”, 한국해양학회지 바다, 제10권, 139-144.
 [7] 정용훈, 지광희, 김현수, 김소영, 양재삼, 2008, “담수화 과정 중 퇴적물 내 용존산소의 변화”, 한국해양과학기술협의회 공동학술대회 초록집, pp. 224.
 [8] Aspila, K. I., Ahemian, H. and Chau, A. S. Y., 1976, “A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments”, Analyst, Vol. 101, 187-197.
 [9] Coelho, J. P., Flindt, M. R., Jensen, H. S., Lillebø, A. I. and Pardal, M. A., 2004, “Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes”, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 61, 583-590.
 [10] Dam, H. V. and Buskens, R. F. M., 1993, “Ecology and management of moorland pools: balancing acidification and eutrophication”, Hydrobiologia, Vol. 265, 225-263.
 [11] Forja, J. M., Blasco, J. and Gomez-Parra, A., 1994, “Spatial and seasonal variation of *in situ* benthic fluxes in the bay of Cadiz (south-west Spain)”, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 39, 127-141.
 [12] Gao, X. and Song, J., 2005, “Phytoplankton distributions and their relationship with the environment in the Changjiang Estuary, China”, Mar. Pollut. Bull., Vol. 50, 327-335.
 [13] Jensen, H. S., Mortensen, P. B., Andersen, F. O., Rasmussen, E. and Jensen, A., 1995, “Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark”, Limnol. Oceanogr., Vol. 40, 908-917.
 [14] Jensen, H. S., McGlathery, K. J., Marino, R. and Howarth, R. W., 1998, “Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds”, Limnol. Oceanogr., Vol. 43, 799-810.
 [15] Jordan, T. E., Cornwell, J. C., Boynton, W. R. and Anderson, J. T., 2008, “Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyor belt”, Limnol. Oceanogr., Vol. 53, 172-184.
 [16] Lukawska-Matuszewska, K. and Bolalek, J., 2008, “Spatial distribution of phosphorus forms in sediments in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea)”, Continental Shelf Research, Vol. 28, 977-990.
 [17] Mayer, T., Ptacek, C. and Zanini, L., 1999, “Sediments as a source of nutrients to hypereutrophic marshes of Point Pelee, Ontario, Canada”, Wat. Res., Vol. 33, No. 6, 1460-1470.
 [18] Parsons, T. R., Maita, Y. and Lalli, C. M., 1984, “A manual of chemical and biological methods for seawater analysis”, Pergamon Press, New York, 173pp.
 [19] Ruttenberg, K. C. 1992, “Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sedi-

- ments", *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 37, No. 7, 1460-1482.
- [20] Wang, H., Appan, A. and Gulliver, J. S., 2003, "Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: II-examination of model performance", *Wat. Res.*, Vol. 37, 3939-3953.
- [21] Zwolsman, J. J. G., 1994, "Seasonal variability and biogeochemistry of phosphorus in the Sheldt estuary, Southwest Netherlands", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 39, 227-248.
-

2008년 12월 24일 원고접수

2009년 5월 4일 심사완료

2009년 5월 15일 수정본 채택