

Article

황해 근소만 조간대 퇴적물에서 인산염 흡착이 저층플럭스에 미치는 영향

김동선* · 김경희

한국해양연구원 기후·연안재해연구부
(425-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29

The Effects of Adsorption on Phosphate Benthic Fluxes in the Intertidal Sediments of Keunso Bay, Yellow Sea

Dongseon Kim* and Kyung Hee Kim

Climate Change & Coastal Disaster Research Department, KORDI
Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

Abstract : We measured phosphate benthic fluxes and conducted phosphate adsorption experiments in order to find out the effects of adsorption on phosphate benthic fluxes in the intertidal sediments of Keunso Bay during summer and winter. Organic carbon contents showed little variation with season at St. S1, but noticeable changes were observed at St. S2, which were three times higher in winter than in summer. The higher organic carbon contents in winter resulted from the bloom of benthic algae in surface sediments. Pore water phosphate concentrations were much higher in summer than in winter. The higher phosphate concentration in summer was probably due to the faster remineralization rate of organic matter in summer. At St. S1, benthic fluxes of phosphate showed a negative value in summer and a positive value in winter. However, St. S2 had a negative benthic flux both in summer and winter. The negative benthic flux was ascribed to the phosphate adsorption on iron oxides in surface sediments. The equilibrium concentrations of phosphate obtained from the adsorption experiment were three times higher at St. S1 than at St. S2. The relatively high adsorption coefficient and low equilibrium concentration indicated that phosphate was strongly adsorbed on the surface sediments of Keunso Bay. The strong adsorption affinity significantly reduced benthic fluxes of phosphate in the intertidal sediments.

Key words : Phosphate, adsorption, benthic fluxes, summer, winter

1. 서 론

인산염은 질산염과 규산염과 달리 퇴적물에 흡착하는 습성 때문에 연안 해양환경에서 해수-퇴적물간 상호작용은 인산염 순환에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 표층 퇴적물에서 산화층(oxic layer)이 두껍게 형성되면, 상당히 많은 양의 인산염이 철산화물에 흡착하여 퇴적물에 존재한다(Sundby et al. 1992; Sundareshwar and Morris 1999;

Coelho et al. 2004). 이런 흡착과정을 통해서 공극수내 인산염 농도를 낮게 유지하여 인산염이 확산(diffusion)에 의해 해수로 유출되는 것을 제한한다. 이와 반대로 산화층의 두께가 얇거나 존재하지 않으면, 공극수내 인산염은 확산에 의해 해수 중으로 바로 유출된다. 이처럼 퇴적물내 산화-환원작용이 인산염의 저층플럭스에 큰 영향을 미친다고 많은 연구자들이 보고하였다(Aller 1980; Ingall and Jahnke 1994; Van Raaphorst and Kloosterhuis 1994; Slomp et al. 1998). 또한, 퇴적물 내에서 인산염의 흡착-탈착 작용은 퇴적물의 화학조성에 의해 크게 영향을 받는

*Corresponding author. E-mail : dkim@kordi.re.kr

다. 예를 들면, 철과 알루미늄과 결합한 유기결합체는 인산염을 매우 잘 흡착하며, 탄산칼슘도 인산염을 잘 흡착하는 성향을 지니고 있다(De Kanel and Morse 1978; Jones et al. 1993).

조간대 퇴적물에서 인산염의 순환은 저서동물에 의한 교란(bioturbation), 확산, 이류(advection), 저서조류(benthic algae)의 생산력 등에 의해 크게 영향을 받는다(Van Raaphorst and Kloosterhuis 1994; Sundareshwar and Morris 1999; Lillebo et al. 2004). 저서조류는 광합성을 위해 인산염을 섭취함으로써 인산염의 저층플럭스에 직접적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 퇴적물 내에서 산소를 형성시켜 산화층의 두께를 변화시킴으로써 인산염의 저층플럭스(benthic flux)에 간접적인 영향을 미친다. 저서동물에 의한 교란은 퇴적물 내에 구멍(burrow)을 만들어 퇴적물 내 깊은 곳에 있는 높은 농도의 인산염을 바로 해수 중으로 유출시킬 뿐만 아니라 퇴적물 표면적을 증가시켜서 확산에 의한 인산염의 이동을 촉진시킨다. 이와 같이 조간대 퇴적물에는 다양한 저서생물들이 서식하고 있어서 여러 가지 생지화학적 과정들이 일어나기 때문에 인산염의 순환이 다른 연안 해양환경에 비해 매우 복잡한 양상을 보인다. 전 세계적으로 조간대 퇴적물에서 인산염의 흡착이 저층플럭스와 공극수 인산염 농도에 미치는 영향에 대한 연구가 수행되었지만(Van Raaphorst and Kloosterhuis 1994; Sundareshwar and Morris 1999; Lillebo et al. 2004), 우리나라 조간대 퇴적물에서 이런 연구가 거의 이루어지지 않았다(양과 김 2002).

본 연구에서는 근소만 조간대 퇴적물에서 인산염 흡착 실험을 통해 인산염의 평형농도(equilibrium concentration)와 선형흡착계수(linear adsorption coefficient)를 측정하여 인산염이 퇴적물에 흡착되는 정도를 파악하였다. 또한, 여름과 겨울에 챔버실험(chamber experiment)을 통해 인산염의 저층플럭스를 측정하였고 퇴적물 공극수를 추출하여 공극수 인산염 농도를 측정하였다. 본 연구의 목적은 이런 실험 결과를 토대로, 근소만 조간대 퇴적물에서 여름과 겨울에 인산염의 흡착이 공극수 인산염 농도와 저층플럭스에 어떤 영향을 미치는지를 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

연구지역

근소만은 반폐쇄성 만으로 전체 면적이 87 km²이고 조석의 영향을 많이 받는 곳이며, 평균적으로 근소만 퇴적물의 70% 가량이 간조 시에 대기 중에 노출된다. 조간대 퇴적물은 주로 사니질(sandy silt)로 구성되어 있고 조차(tidal amplitude)는 6 m이다. 간조 시에는 조간대 대부분이 대기 중에 노출되어 있는 반면, 만조 시에는 수심이

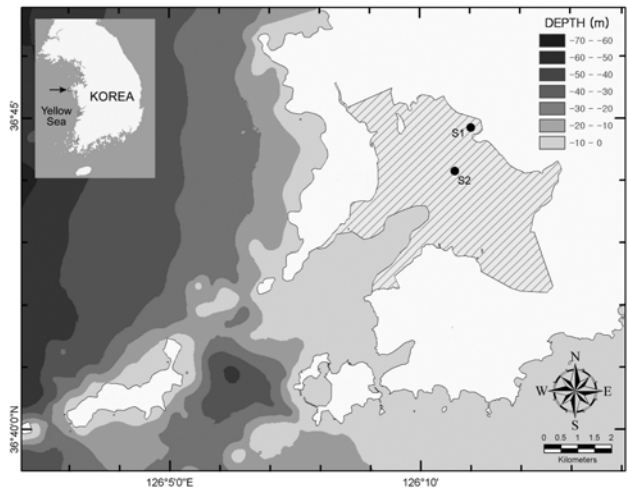


Fig. 1. Locations of the sampling stations on the intertidal flat of Keundo Bay. The hatched area indicates the area exposed at low tide.

2~4 m 정도이다. 근소만 조간대 두 개의 정점, S1과 S2에서 2006년 8월과 2007년 2월에 퇴적물 시료를 채집하였다(Fig. 1). 정점 S1은 상부 조간대에 위치하고 있고 정점 S2는 중부 조간대에 위치하고 있다. 근소만은 육상으로부터 직접 유입되는 하천이 없기 때문에 육상에서 인의 유입 가능성이 거의 없다.

퇴적물과 공극수 분석

공극수 추출을 위한 퇴적물 시료는 내경 6.3 cm이고 길이가 15 cm인 아크릴 코어를 이용하여 채집하였다. 퇴적물 주상시료를 질소가스로 가득찬 글러브백(glove bag)에서 1 cm 간격으로 절개하여 50 ml 원심분리관에 넣어 3000 rpm으로 30분 동안 원심 분리하여 공극수를 추출한 후 0.45 μ m 여과지로 여과하여 냉장 보관하였다. 공극수 인산염 분석은 적당한 비율로 희석하여 자동분석기(Proxima, Alliance Instruments)를 이용하였으며, 각각의 측정값은 표준해수시료(CSK standard solution, Wako Pure Chemical Industries)로 정확도를 검증하였다. 원심분리 후에 남은 퇴적물은 60°C에서 48시간 건조한 후에 아게이트 모르타르에서 곱게 갈아 보관하였다. 퇴적물의 유기탄소 함량은 건조퇴적물을 6% 아황산용액으로 처리하여 탄산칼슘을 제거한 후 원소분석기(CHNS analyzer, CE Instruments EA1110)로 분석하였다.

저층플럭스 측정

챔버실험을 위한 퇴적물 시료는 각 정점에서 간조 시에 아크릴 코어(직경: 13.4 cm, 높이: 30 cm)를 이용하여 약 10~15 cm 깊이로 채집하였다. 퇴적물 시료는 교란되지 않게 하여 실험실로 옮긴 후, 기포가 생기지 않도록 서서히

현장 해수를 채우고 공기와 접촉이 없도록 밀봉하였다. 챔버 상단에 교반기를 설치하여, 챔버실험을 수행하는 동안 챔버 내 해수가 잘 혼합되게 하였다. 챔버실험은 빛을 차단한 상태로 12시간 동안 현장 온도 조건에서 수행하였다. 인산염의 분석을 위한 시료는 주사기를 이용하여 2시간 간격으로 60 ml씩 채집하였고, 동일한 양의 현장 해수를 다시 챔버에 보충해주었다. 채집한 해수 시료는 GF/F 여과지로 여과하고 소량의 수은용액(HgCl₂)을 가하여 냉장 보관하였다. 해수 인산염 분석은 자동분석기(Proxima, Alliance Instruments)를 이용하였으며, 각각의 측정값은 표준해수시료(CSK standard solution, Wako Pure Chemical Industries)로 정확도를 검증하였다.

인산염 흡착실험

공극수를 추출하고 남은 표층 퇴적물(wet sediment) 5 g을 7개의 원심분리관(50 ml)에 각각 집어넣고 일곱 가지 인산염 농도(0.5, 1.0, 2.5, 5, 10, 20, 50 μmol l⁻¹)의 해수 20 ml를 각 원심분리관에 채워서 1시간 간격으로 24시간 동안 격렬하게 흔들어 주었다. 24시간 후에 3000 rpm으로 30분 동안 원심 분리하여 해수를 추출하여 0.45 μm 여과지로 여과하여 냉장 보관하였다. 해수 인산염 분석은 공극수와 동일한 방법을 사용하였다. 퇴적물에 흡착한 인산염의 양은 초기 해수 인산염 농도에서 24시간 실험 후 해수 인산염 농도차이로부터 계산하였다.

3. 결 과

퇴적물 유기탄소 함량

정점 S1과 S2에서 여름과 겨울에 측정 한 유기탄소 함량의 수직분포를 Fig. 2에 나타내었다. 정점 S1에서 유기탄소 함량은 겨울에는 0.25~0.30%의 범위로 퇴적물 깊이

에 따라 뚜렷한 변화를 보이지 않았고 여름에는 표층 0.5 cm에서 0.40%로 최고값을 보였고 그 이하 퇴적물 깊이에서는 0.23~0.32%의 범위로 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화를 나타내지 않았다. 정점 S1에서 유기탄소 함량은 전반적으로 여름과 겨울에 큰 차이를 보이지 않았다. 정점 S1과는 달리 정점 S2에서는 유기탄소 함량이 여름과 겨울에 매우 큰 차이를 나타냈다. 여름에 유기탄소 함량은 0.17~0.25%의 범위로 퇴적물 깊이에 따라 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만 겨울에는 표층 0.5 cm에서 0.77%로 최고값을 보였고 퇴적물 깊이에 따라 급격히 감소하여 4.5 cm에서 0.21%를 나타냈으며 그 이하 깊이에서는 큰 변화가 없었다. 여름에는 정점 S1과 S2에서 유기탄소 함량이 큰 차이를 보이지 않았지만 겨울에는 정점 S1에 비해 정점 S2에서 월등히 높은 값들을 나타냈다.

공극수 인산염 농도

정점 S1에서 공극수 인산염 농도는 여름과 겨울에 매우 큰 차이를 나타냈다(Fig. 3a). 여름에는 인산염 농도가 표층에서부터 급격히 증가하여 8.5 cm에서 최고값 120 μmol l⁻¹을 보였으며, 겨울에는 퇴적물 깊이에 따라 완만히 증가하여 10.5 cm에서 최고값 19.3 μmol l⁻¹을 나타냈다. 정점 S2에서도 인산염 농도는 여름과 겨울에 큰 차이를 나타냈다(Fig. 3b). 여름에는 인산염 농도가 5 cm 이하 깊이에서 급격히 증가하여 9 cm에서 최고값 19.0 μmol l⁻¹을 보였고 겨울에는 5.5 cm에서만 8.8 μmol l⁻¹의 높은 값을 보였고 나머지 깊이에서는 1.2~4.3 μmol l⁻¹의 농도범위를 나타냈다. 인산염 농도는 여름과 겨울 모두에서 정점 S2보다 정점 S1에서 높았다. Table 1은 정점 S1과 S2에서 여름과 겨울에 관측한 해수의 인산염 농도와 표층퇴적물 공극수의 인산염 농도를 보여주는데, 공극수의 인산염 농도가 해수의 인산염 농도보다 모두 높게 관측되었다.

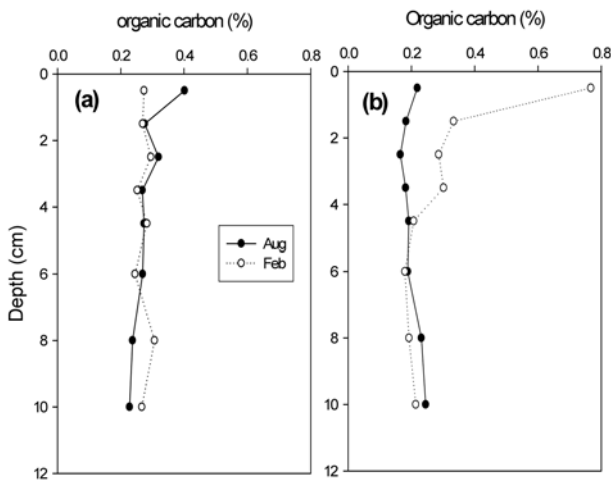


Fig. 2. Vertical profiles of organic carbon at (a) St. S1 and (b) St. S2 on August and February.

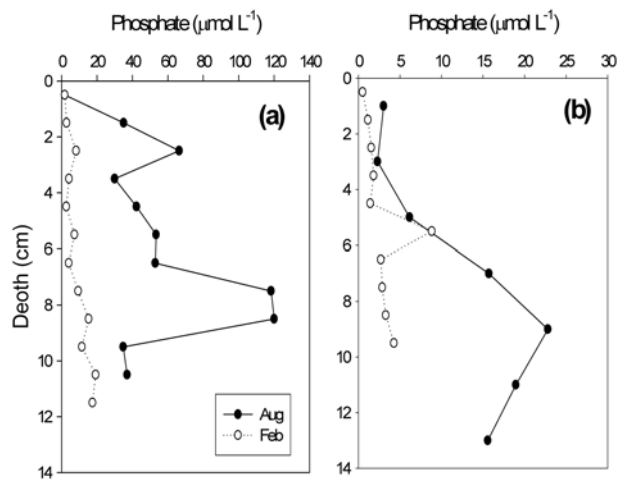


Fig. 3. Vertical profiles of pore water phosphate at (a) St. S1 and (b) St. S2 on August and February.

Table 1. Phosphate concentrations in seawater and pore water at St. S1 and S2 on August and February

Sites	Season	Phosphate in seawater ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	Phosphate in pore water ($\mu\text{mol l}^{-1}$)
S1	summer	0.23	2.44
S1	winter	0.95	2.00
S2	summer	0.32	1.68
S2	winter	0.72	0.88

Table 2. Benthic fluxes of phosphate at St. S1 and S2 on August and February

Sites	Season	Phosphate benthic fluxes ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{hr}^{-1}$)
S1	summer	-2.95
S1	winter	0.41
S2	summer	-3.41
S2	winter	-4.21

인산염의 저층플럭스

정점 S1에서 챔버내 해수의 인산염 농도는 여름에는 시간에 따라 일정하게 감소한 반면 겨울에는 약간 증가하였으며, 정점 S2에서 인산염 농도는 여름과 겨울 모두 시간에 따라 일정하게 감소하였다(Fig. 4). 챔버내 해수의 인산염 농도가 시간에 따라 감소한 것은 해수 중 인산염이 퇴적물 속으로 유입된 것을 지시해준다. 시간에 따른 인산염 농도 기울기로부터 인산염의 저층플럭스를 계산하였다(Table 2). 정점 S1에서 여름에 측정된 인산염의 저층플럭스는 $-2.95 \mu\text{mol m}^{-2} \text{hr}^{-1}$ 이었고 겨울에는 $0.41 \mu\text{mol m}^{-2} \text{hr}^{-1}$ 이었다. 저층플럭스가 양의 값인 것은 퇴적물 내 인산염이 해수 중으로 방출된 것을 나타내고 음의 값은 해수 중 인산염이 퇴적물 속으로 유입된 것을 나타낸다. 따라서 여름에는 해수 중 인산염이 퇴적물 속으로 유입되었고 겨울에는 반대로 퇴적물 내 인산염이 해수 중으로 방출되었다. 정점 S2에서 여름에 측정된 인산염의 저층플럭스는

$-3.41 \mu\text{mol m}^{-2} \text{hr}^{-1}$ 이었고 겨울에는 $-4.21 \mu\text{mol m}^{-2} \text{hr}^{-1}$ 로, 여름과 겨울 모두 해수 중 인산염이 퇴적물 속으로 유입되었다.

인산염 흡착실험

비록 정점 2에서 겨울에 실시한 실험에서 실험결과가 분산된 모습을 보이지만, 모든 실험에서 최종 인산염 농도와 퇴적물에 흡착한 인의 양은 일직선의 상관관계를 나타내었다(Fig. 5). 일직선의 기울기로부터 선형흡착계수를 구하였다(Table 3). 선형흡착계수는 정점 S1에서 겨울에 측정된 값이 64 ml g^{-1} 로 가장 높았고 정점 S2에서 여름에 측정된 값이 47 ml g^{-1} 로 가장 낮았다. 선형흡착계수는 전반적으로 정점 S2에 비해 정점 S1에서 높았고 여름에 비해 겨울에 높았다. 분포계수(distribution coefficient, K_d)는 흡착계수와 퇴적물-해수 비율은 곱하여 구하였다(Table 3). 본 연구에서 퇴적물-해수 비율은 모든 실험에서 4이었

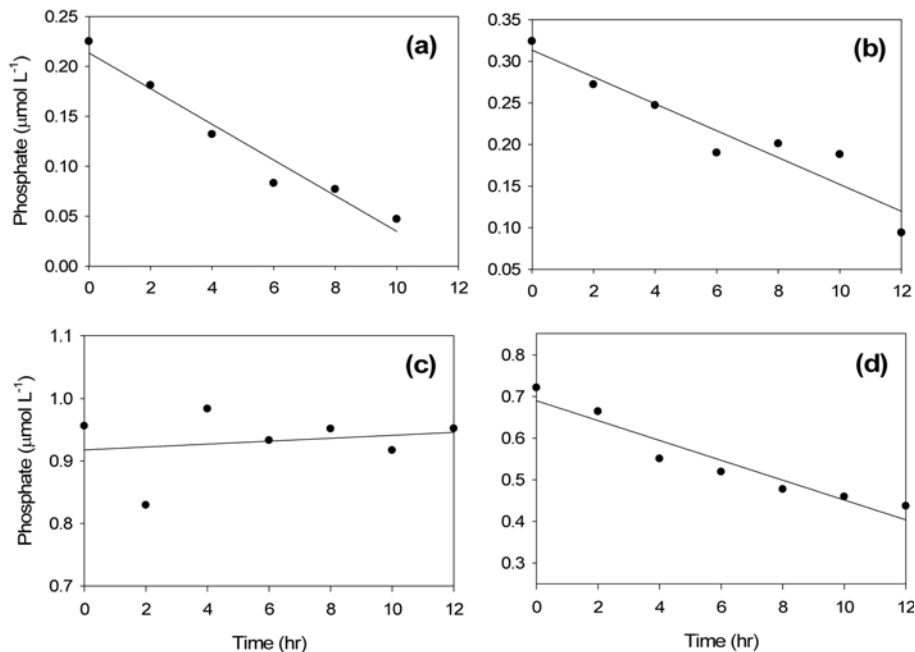


Fig. 4. Time evolution of phosphate concentrations in overlying water over the incubation period at (a) St. S1 on August, (b) St. S2 on August, (c) St. S1 on February, and (d) St. S2 on February.

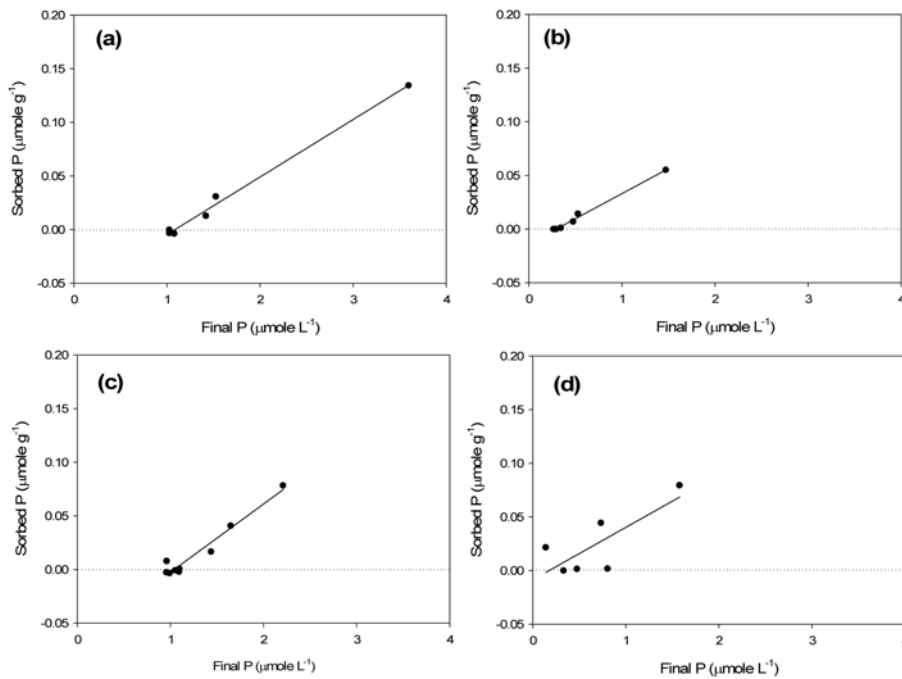


Fig. 5. Isotherms for phosphate sorption onto surface sediments at (a) St. S1 on August, (b) St. S2 on August, (c) St. S1 on February, and (d) St. S2 on February. Solid lines were obtained by linear regression.

Table 3. Linear adsorption coefficients (K_s), distribution coefficients (K_d), and equilibrium concentrations (C_{eq}) of phosphate at St. S1 and S2 on August and February

Sites	Season	K_s ($ml\ g^{-1}$)	K_d	$K_d / (K_d + 1)$	C_{eq} ($\mu mol\ l^{-1}$)
S1	summer	54	13.5	0.93	1.07
S1	winter	64	16.0	0.94	1.03
S2	summer	47	11.8	0.92	0.30
S2	winter	49	12.3	0.92	0.18

고 분포계수는 11.8~16.0의 범위를 보였다. 공극수에 추가된 인산염의 $K_d / (K_d + 1)$ 의 부분은 퇴적물에 흡착되고 $1 / (K_d + 1)$ 의 부분은 공극수에 남게 된다. 따라서 본 연구에서 공극수에 추가된 인산염의 92~94%는 퇴적물에 흡착되고 나머지 6~8% 만이 공극수에 남게 된다. 해수의 인산염이 퇴적물에 더 이상 흡착하지 않는 평형농도는 퇴적물에 흡착된 인의 양이 $0\ \mu mol\ g^{-1}$ 일 때, 최종 인산염인 것이다. 즉, Fig. 5에서 퇴적물에 흡착된 인의 양이 $0\ \mu mol\ g^{-1}$ 인 것을 가리키는 점선과 일직선과 만나는 점이 평형농도인 것이다. 평형농도는 정점 S1에서 여름에 $1.07\ \mu mol\ l^{-1}$ 이었고 겨울에 $1.03\ \mu mol\ l^{-1}$ 로 여름과 겨울에 차이가 거의 없었으며, 정점 S2에서는 여름에 $0.30\ \mu mol\ l^{-1}$ 이었고 겨울에 $0.18\ \mu mol\ l^{-1}$ 로 겨울에 비해 여름에 높았다(Table 3). 정점 S1에서 측정된 평형농도는 정점 S2에서 구한 값

보다 여름에는 3.6배 높았고 겨울에는 5.7배 높았다.

4. 토 의

지역 및 계절변화

정점 S1에서 퇴적물 내 유기탄소 함량은 계절에 따라 큰 차이가 없는 반면, 정점 S2에서는 계절에 따라 매우 큰 변화를 나타냈다. 정점 S2 표층퇴적물에서 겨울에 관측한 유기탄소 함량은 0.77%로, 여름에 비해 3배 이상 높았다(Fig. 2). 이처럼 정점 S2에서 겨울에 유기탄소 함량이 월등히 높은 것은 이 지역 표층퇴적물에서 저서규조류 매트(benthic diatom mat)가 발견되었기 때문이다. 하지만 정점 S1에서는 겨울에 저서규조류 매트가 발견되지 않았다. 저서규조류 매트는 주로 겨울에 중부조간대에서 많이 발견되는데, 저서규조류가 겨울에 대번성(bloom)을 하는 이유는 아직 확실히 밝혀지고 있지 않지만, 한 가지 가능성은 겨울에는 기온이 낮아 계와 같은 소비자 활동이 활발하지 않았기 때문이다(Noh, personal communication).

공극수 인산염 농도도 정점 S1과 S2 모두에서 계절에 따라 큰 변화를 나타내, 겨울에 비해 여름에 월등히 높은 값을 보였다(Fig. 3). 공극수내 인산염은 주로 유기물 분해에 의해 생성된다. 유기물 분해속도는 온도에 따라 크게 좌우되는데, 온도가 $10^\circ C$ 상승할 때마다 유기물 분해속도는 3배가량 증가한다(Moeslund et al. 1994). 여름에 정점 S1과 S2에 관측한 퇴적물의 평균온도는 $27.6^\circ C$ 이었고 겨

울에는 8.1°C으로, 19.5°C의 차이를 보였다. 따라서 여름에 유기물 분해속도는 겨울에 비해 9배 가량 증가하여, 공극수 인산염 농도가 겨울에 비해 여름에 월등히 높은 것으로 판단된다. 공극수내 인산염 농도는 유기물 분해 이외에 퇴적물과의 흡착에 의해서도 크게 영향을 받는다(Van Raaphorst and Kloosterhuis 1994; Slomp et al. 1998). 정점 S1과 S2에서 여름에 관측한 유기탄소 농도는 큰 차이가 없지만 공극수 인산염 농도는 정점 S2에 비해 정점 S1에서 4배 이상 높았다. 이런 차이는 아마 유기물 분해에 의한 것이기 보다는 퇴적물과의 흡착에 의한 것으로 판단된다. 퇴적물 흡착에 대한 토의는 나중에 자세히 언급하도록 하겠다. 한 가지 흥미로운 사실은 정점 S2 표층퇴적물에서 겨울에 측정된 유기탄소 함량이 여름에 비해 4배가량 높음에도 불구하고 공극수 인산염 농도는 오히려 여름보다 겨울에 낮게 관측되었다. 정점 S2에서는 겨울에 저서규조류 대번성이 일어나 표층퇴적물의 유기탄소 함량이 증가하였고 저서규조류는 해수 뿐만 아니라 공극수내 영양염도 광합성을 위해 섭취하기 때문에, 높은 유기탄소 함량에도 불구하고 공극수 인산염 농도는 높지 않은 것으로 생각된다.

인산염의 저층플럭스도 계절 뿐만 아니라 장소에 따라서도 큰 차이를 나타냈다(Table 2). 정점 S1에서는 저층플럭스가 여름에는 음의 값을 보인 반면, 겨울에는 양의 값을 나타냈다. 정점 S2에서는 저층플럭스가 여름과 겨울 모두 음의 값을 나타냈고 여름에 비해 겨울에 약간 높았다. 인산염의 저층플럭스는 퇴적물 내에서 유기물이 분해되어 인산염이 생성되는 정도와 인산염이 퇴적물에 흡착하여 제거되는 작용에 의해서 결정된다(Froelich 1988). 일반적으로 유기물 공급이 많고 퇴적속도가 빠른 조건대 퇴적물은 인산염을 퇴적물에서 해수 중으로 공급하는 것으로 알려져 있다(Forja and Gómez-Parra 1998; Coelho et al. 2004). 또한, 앞에서 언급한 바와 같이 여름에는 유기물 분해속도가 다른 계절보다 빠르기 때문에, 공극수내 인산염 농도가 증가하여 보다 많은 인산염이 퇴적물에서 해수 중으로 방출된다(Van Raaphorst and Kloosterhuis 1994; Lillebo et al. 2004). 하지만 본 연구에서는 정점 S1에서 겨울에 측정된 것을 제외하고는 모두 해수 중 인산염이 퇴적물로 유입되었다. 이처럼 인산염이 퇴적물로 유입되는 것은 해수 중에 풍부하게 존재하는 산소의 영향으로 표층퇴적물에 산화환경이 유지되고, 이 산화층에서 인산염이 철산화물 등에 흡착하였기 때문인 것으로 판단된다. 퇴적물 흡착에 대한 토의는 다음 장에서 자세히 언급하도록 하겠다. 퇴적물에서의 인산염 플럭스에 영향을 미치는 요인 중에서, 저서생물의 교란 작용도 인산염이 퇴적물에서 해수 중으로 유출되는 것을 촉진시키는 것으로 보고되었다(Michaud et al. 2006). 정점 S1에서 겨울에 인산

염의 저층플럭스가 다른 실험과 달리 양의 값을 보이는 것은 저서생물의 관개활동과 교란 작용으로 표층 퇴적물에 흡착되는 인산염보다 해수 중으로 바로 유출되는 인산염이 더 많았기 때문인 것으로 판단된다.

인 흡착실험에서 구한 흡착계수는 지역과 계절에 따라 약간의 차이를 보였고, 평형농도는 계절에 따라 큰 변화가 없었지만 지역에 따라서는 큰 차이를 나타내, 정점 S2에 비해 정점 S1에서 3배 이상 높았다(Table 3). 평형농도는 인이 퇴적물에 흡착할 수 있는 공간에 의해 크게 영향을 받는데, 흡착공간이 넓을수록 평형농도는 감소한다(Sundareshwar and Morris 1999). 따라서 퇴적물에 의한 인의 흡착은 정점 S1에 비해 정점 S2에서 보다 활발히 일어나고 있다. 일반적으로 퇴적물 내 알루미늄, 철, 칼슘 함량이 많을수록 인산염의 흡착공간은 증가한다(Lopez et al. 1996). 본 연구에서 평형농도가 지역에 따라 큰 차이를 보이는 것은 지역에 따라 퇴적물내 알루미늄, 철, 칼슘 함량이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 평형농도는 공극수 인산염 농도에 직접적인 영향을 미친다(Slomp et al. 1998). 본 연구에서 표층퇴적물의 공극수 인산염 농도는 평형농도보다 대체로 높는데(Table 2), 이것은 공극수 인산염이 유기물 분해에 의해 생성되어 평형상태에 도달하지 못 하였기 때문이다. 하지만 지역과 계절에 따른 공극수 인산염 농도 변화가 평형농도 변화와 매우 잘 일치하고 있어, 평형농도가 공극수내 인산염 농도에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 공극수 인산염 농도가 정점 S2에 비해 정점 S1에서 월등히 높았는데(Fig. 3), 이것은 평형농도가 정점 S2에 비해 정점 S1에서 3배 이상 높기 때문이다.

인 흡착이 저층플럭스에 미치는 영향

인 흡착실험을 통해 측정된 인산염의 평형농도는 정점 S1에서 1.03~1.07 $\mu\text{mol l}^{-1}$ 이었고 정점 S2에서 0.18~0.30 $\mu\text{mol l}^{-1}$ 로(Table 3), 다른 조건대 퇴적물에서 측정된 값들보다 매우 낮았다. Van Raaphorst and Kloosterhuis (1994)가 북해(North Sea) 조건대 퇴적물에서 측정된 인산염의 평형농도는 5.0~10 $\mu\text{mol l}^{-1}$ 의 범위를 보였고 Sundareshwar and Morris(1999)가 미국 남캐롤라이나(South Carolina) 조건대 퇴적물에서 측정된 평형농도는 0.41~15.1 $\mu\text{mol l}^{-1}$ 의 범위를 나타냈다. 본 연구지역 조건대에서 인산염의 평형농도가 낮은 것은 다른 지역 조건대보다 퇴적물 내 알루미늄, 철, 칼슘 함량이 높아 인산염을 흡착할 수 있는 공간이 많기 때문인 것으로 생각된다. 인 흡착실험을 통해 측정된 선형흡착계수는 정점 S1에서 54~64 ml g^{-1} 이었고 정점 S2에서 47~49 ml g^{-1} 로(Table 3), 북해 조건대 퇴적물에서 측정된 값들(6.9~22.7 ml g^{-1})보다 높았다(Van Raaphorst and Kloosterhuis 1994). 북해

조간대 퇴적물에서 4월과 7월에 측정된 인산염의 저층플럭스는 모두 양의 값을 나타내었는데, 이것은 아마 인산염의 평형농도가 높고 선형흡착계수가 낮아서, 인산염의 흡착이 저층플럭스에 큰 영향을 미치지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

정점 S1과 S2에서 여름과 겨울에 측정된 표층퇴적물의 공극수 인산염 농도는 해수 인산염 농도보다 높았다 (Table 1). 이처럼 공극수 인산염 농도가 해수 인산염 농도보다 높으면, 확산에 의해 인산염이 퇴적물로부터 해수로 방출되어 저층플럭스가 양의 값을 나타내야 한다. 하지만 퇴적물 배양실험을 통해 측정된 인산염의 저층플럭스는 정점 S1에서 겨울에 측정된 것을 제외하고는 모두 음의 값을 나타냈다 (Table 2). 저층플럭스가 음의 값을 보이는 것은 퇴적물 배양실험동안에 해수 인산염이 표층퇴적물에 흡착되어 시간에 따라 인산염 농도가 감소하였기 때문이다. 또한, 공극수 인산염도 확산에 의해 해수 중으로 방출되지 못하고 표층퇴적물에 흡착된 것으로 생각된다. 기존 연구결과에 의하면, 해수와 공극수내 인산염이 표층퇴적물 내 철산화물에 매우 잘 흡착된다고 보고하였다 (Mortimer et al. 1999; Sundareswar and Morris 1999; Coelho et al. 2004). 본 연구지역 조간대 퇴적물에서 산소 미세전극을 이용하여 측정된 산화층(oxic layer)의 깊이는 0.15~0.25 cm이다 (Kim and Kim 2007). 퇴적물 내 무산소층(anoxic layer)에서 철산화물의 환원에 의해 생성된 철이온이 확산에 의해 표층 산화층으로 유입되면, 산소와 결합하여 다시 철산화물을 형성하게 되는데, 이때 주변에 있는 인산염이 철산화물에 흡착하게 된다. 이런 흡착과정을 통해 해수 인산염이 퇴적물로 유입되어 저층플럭스가 음의 값을 나타낸다. 본 연구에서는 표층 0.5 cm내 퇴적물에서 공극수를 추출하였기 때문에 공극수 인산염 농도가 해수보다 높았다. 만약 산화층의 두께인 0.15~0.25 cm 이내의 퇴적물에서 공극수를 추출하였으면 해수 인산염 농도보다 낮았을 것이다. 결과적으로 본 연구지역에서는 표층 산화층에서 철산화물에 의한 인산염의 흡착이 인산염의 저층플럭스에 상당히 큰 영향을 미쳤다.

본 연구지역과 같은 조간대 퇴적물에서 철산화물의 흡착에 의해 인산염의 저층플럭스가 음의 값을 나타낸다면, 조간대 퇴적물은 인산염의 중요한 제거 장소로 작용할 것이다. 하지만 아직까지 조간대 퇴적물이 인산염의 중요한 제거 장소로 작용한다는 연구결과는 보고되지 않았다. 김과 김(2008)은 근소만 입구에서 조석에 따른 인산염 농도 변화로부터 얻은 연구결과에 근거하여, 조간대 퇴적물은 봄과 겨울에는 인산염의 제거원으로 작용하고 여름과 가을에는 공급원으로 작용하며, 일년 평균적으로는 인산염 공급과 소비가 평형을 이루고 있다고 보고하였다. Lillebo et al.(2004)은 조간대에서 해침(flooding) 1시간 동안에 퇴

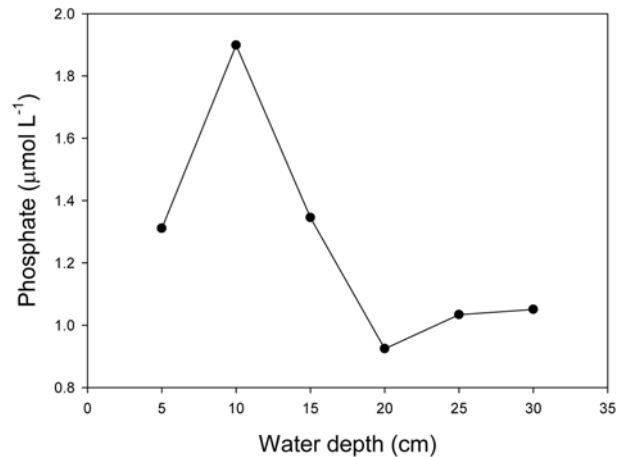


Fig. 6. Phosphate changes with water depth in the intertidal flat of Keunso Bay during the flooding.

적물 내 인산염이 해수 중으로 방출되어 인산염 농도가 최고값을 보이고 만조 때에 최저값을 나타낸다고 보고하였다. 이들은 해침 초기에 해수 중 인산염 농도가 증가한 것은 해침 시 강한 조류가 조간대 퇴적물을 교란시켜 표층 퇴적물이 해수 중으로 재 부유되면서 공극수내 인산염이 해수 중으로 방출되거나 퇴적물에 흡착되어 있던 인산염이 탈착(desorption)되었기 때문이라고 설명하였다. 본 연구에서도 해침 시 수심에 따른 인산염 농도변화를 관측하였다 (Fig. 6). 인산염 농도는 해침 시에 수심 10 cm까지 증가하였는데, 이것은 강한 조류에 의해 표층 퇴적물이 재 부유되면서 퇴적물 내 인산염이 해수 중으로 방출되었다는 것을 지시해준다. 조간대에서는 해침 초기에 표층 퇴적물이 재부유되면서 인산염이 해수 중으로 방출되지만 수심이 증가하여 재부유된 퇴적물이 퇴적되고 나면 인산염의 흡착에 의해 해수 인산염이 퇴적물로 다시 유입된다. 따라서 조간대 퇴적물은 인산염 흡착에 의해 일방적으로 인산염의 중요한 제거 장소로 작용하지 않는다. 현재까지 조간대에서 해침 초기에 표층 퇴적물의 재부유에 의해 해수 중으로 방출되는 양이 정량적으로 얼마인지에 대한 연구가 전혀 이루어지지 않아 이에 대한 연구가 절실히 필요하다.

5. 결 론

근소만 조간대 퇴적물에서 측정된 유기탄소 함량, 공극수 인산염 농도, 인산염의 저층플럭스는 계절 뿐 만 아니라 지역에 따라서도 큰 차이를 나타냈다. 정점 S1에서 유기탄소 함량은 계절에 따라 큰 차이가 없는 반면, 정점 S2에서는 겨울에 측정된 유기탄소 함량이 여름에 비해 3배 이상 높았다. 정점 S2에서 겨울에 유기탄소 함량이 월등히 높은 것은 이 지역 표층 퇴적물에서 겨울에 저서규

조류가 대변성하였기 때문이다. 공극수 인산염 농도는 정점 S2보다 정점 S1에서 높았고 각 정점에서 겨울에 비해 여름에 월등히 높았다. 공극수 인산염 농도가 겨울에 비해 여름에 높은 것은 유기물 분해속도가 겨울에 비해 여름에 빠르기 때문이고, 정점 S2보다 정점 S1에서 높은 것은 퇴적물에 의한 인산염 흡착이 정점 S2에서 보다 활발히 일어났기 때문이다. 인산염의 저층플럭스는 정점 S1에서 여름에는 음의 값을 보인 반면, 겨울에는 양의 값을 나타냈으며, 정점 S2에서는 여름과 겨울 모두 음의 값을 나타냈고 여름에 비해 겨울에 약간 높았다. 인산염의 저층플럭스가 음의 값을 보이는 것은 표층 퇴적물의 산화층에서 인산염이 철산화물 등에 흡착하였기 때문이다. 인 흡착실험에서 구한 흡착계수는 지역과 계절에 따라 약간의 차이를 보였고, 평형농도는 계절에 따라 큰 변화가 없었지만 지역에 따라서는 큰 차이를 나타내, 정점 S2에 비해 정점 S1에서 3배 이상 높았다. 근소만 조간대 퇴적물에서 여름과 겨울에 측정된 인산염의 평형농도는 다른 조간대 퇴적물에서 측정된 값들보다 매우 낮았다. 인산염의 평형농도가 낮은 것은 퇴적물 내 알루미늄, 철, 칼슘 함량이 다른 지역 조간대보다 높아 인산염을 흡착할 수 있는 공간이 많기 때문이다. 근소만 조간대 퇴적물은 다른 조간대 퇴적물에 비해 평형농도가 매우 낮고 흡착계수는 높아 표층 퇴적물에서 철산화물에 의한 인산염 흡착이 매우 강하게 일어나 인산염의 저층플럭스에 상당히 큰 영향을 미친다.

사 사

본 연구는 한국해양연구원 기본사업인 “갯벌 기능성 회복을 위한 퇴적/물리/생태학적 핵심 환경요소 연구 (PE98332)”의 지원을 받아 수행되었다.

참고문헌

- 김동선, 김경희 (2008) 서해 근소만에서 영양염의 조석 및 계절변화. *Ocean and Polar Res* **30**:1-10
- 양재삼, 김영태 (2002) 곶소만 조간대에서 인의 시공간적 분포. *한국해양학회지 「바다」* **7**:171-180
- Aller RC (1980) Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. I. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). *Adv Geophys* **22**:237-350
- Coelho JP, Flindt MR, Jensen HS, Lillebø AI, Pardal MA (2004) Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuar Coast Shelf Sci* **61**:583-590
- De Kanel J, Morse JW (1978) The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite. *Geochim Cosmochim Acta* **42**:1335-1340
- Forja JM, Gómez-Parra A (1998) Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Mar Ecol Prog Ser* **164**:95-105
- Froelich PN (1988) Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol Oceanogr* **33**:649-668
- Ingall ED, Jahnke RA (1994) Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen-depleted waters. *Geochim Cosmochim Acta* **58**:2571-2575
- Jones RI, Shaw PJ, de Haan H (1993) Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength. *Environ Sci Technol* **27**:1052-1059
- Kim KH, Kim D (2007) Seasonal and spatial variability of sediment oxygen fluxes in the Beobsan intertidal flat of Taean Bay, mid-western Korean Peninsula. *Geosci J* **11**:323-329
- Lillebo AI, Neto JM, Flindt MR, Marques JC, Pardal MA (2004) Phosphorus dynamics in a temperate intertidal estuary. *Estuar Coast Shelf Sci* **61**:101-109
- Lopez P, Liuch X, Vidal M, Morgui A (1996) Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. *Estuar Coast Shelf Sci* **42**:185-196
- Michaud E, Desrosiers G, Mermillod-Blondin F, Sundby B, Stora G (2006) The functional group approach to bioturbation: II. The effect of the *Macoma balthica* community on fluxes of nutrients and dissolved organic carbon across the sediment-water interface. *J Exp Mar Biol Ecol* **337**:178-189
- Moeslund L, Thamdrup B, Jorgensen BB (1994) Sulfur and iron cycling in a coastal sediment: radiotracer studies and seasonal dynamics. *Biogeochem* **27**:129-152
- Mortimer RJG, Davey JT, Krom MD, Watson PG, Frickers PE, Clifton RJ (1999) The effect of macrofauna on porewater profiles and nutrient fluxes in the intertidal zone of the Humber estuary. *Estuar Coast Shelf Sci* **48**:683-699
- Slomp CP, Malschaert FP, Van Raaphorst W (1998) The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediment. *Limnol Oceanogr* **43**:832-846
- Sundareswar PV, Morris JT (1999) Phosphorus sorption characteristics of intertidal marsh sediments along an estuarine salinity gradient. *Limnol Oceanogr* **44**:1693-

1701

48:1-16

Sundby B, Gobeil C, Silverberg N, Mucci A (1992) The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol Oceanogr* **37**:1129-1145

Van Raaphorst W, Kloosterhuis HT (1994) Phosphate sorption in superficial intertidal sediments. *Mar Chem*

Received May 22, 2009

Revised Aug. 13, 2009

Accepted Aug. 14, 2009