

Article

남해연안 전복양식장 퇴적물의 황산염 환원과 철 환원에 의한
유기물 분해 특성

김보미나¹ · 최아연¹ · 안성욱¹ · 김형철² · 정래홍² · 이원찬² · 현정호^{1*}

¹한양대학교 과학기술대학 해양환경과학과
(426-791) 경기도 안산시 상록구 사3동 1271
²국립수산과학원 어장환경과
(619-705) 부산시 기장군 기장읍 해안로 216

Rates of Sulfate Reduction and Iron Reduction in the Sediment Associated with
Abalone Aquaculture in the Southern Coastal Waters of Korea

Bomina Kim¹, Ayeon Choi¹, Sunguk An¹, Hyung-Chul Kim², Rae-Hong Jung²,
Won-Chan Lee², and Jung-Ho Hyun^{1*}

¹Department of Environmental Marine Sciences, College of Science and Technology
Hanyang University, Ansan 426-791, Korea
²Marine Environment Research Division, NFRDI,
Busan 619-902, Korea

Abstract : We investigated geochemical properties, and microbial sulfate- and iron(III) reduction in sediment influenced by the aquaculture of abalone in the Nohwa-do, southern coastal sea in Korea. Concentrations of ammonium, phosphate, and sulfide in the pore-water were higher at farm sites than at control sites. The differences between the 2 types of sites were most apparent in terms of the weights of abalone and the temperature increase during September. Accordingly, the rates of sulfate reduction at the farm sites during September ($61 \text{ mmol S m}^{-2}\text{d}^{-1}$) were 3-fold higher than the sulfate reduction during May ($20 \text{ mmol S m}^{-2}\text{d}^{-1}$). In contrast, Fe(III) reduction rates were highest at the control sites in May, but its significance was relatively decreased at farm sites during September when sulfate reduction rates were highest. During September, benthic ammonium flux was 3-fold greater at the farm sites ($35 \text{ mmol N m}^{-2}\text{d}^{-1}$) than at the control sites ($12 \text{ mmol N m}^{-2}\text{d}^{-1}$), and phosphate flux was 8-fold higher at the farm sites ($0.018 \text{ mmol P m}^{-2}\text{d}^{-1}$) than at control sites ($0.003 \text{ mmol P m}^{-2}\text{d}^{-1}$). Overall results indicated that the inappropriate operation of a large-scale aquaculture farm may result in excess input of biodeposits and high nutrient fluxes from the sediment, thereby decreasing diversity of the benthic ecosystem and deepening eutrophication in coastal waters.

Key words : abalone, aquaculture, biodeposit, sulfate reduction, iron reduction, benthic nutrient flux

1. 서 론

전 세계적으로 양식산업이 빠르게 발전하고 있다. 2004년 전체 양식 생산량은 1950년 생산량의 60배까지 증가했다(FAO 2006). 국내 양식 생산량은 1986년에는 전체 수산물 생산량의 26.6%를 차지하였으나, 2010년에는 43.9%

*Corresponding author. E-mail : hyunjh@hanyang.ac.kr

까지 증가하였다(KMI 2011). 그러나 양식업의 급속한 성장은 연안에서 부영양화와 적조 등의 심각한 환경문제를 일으킬 수 있다(FAO 2002, 2006). 일반적으로 여과식자인 이매패류(굴, 홍합) 양식은 수층의 일차 생산력에 의해 양식 생산이 결정된다. 한편, 복족류인 전복의 경우는 미역과 다시마를 먹이로 공급하기에, 패류 양식은 인공 사료를 공급하는 어류 양식에 비해 환경에 미치는 영향이 미약한 것으로 알려져 왔다(Dahlbäck and Gunnarsson 1981; Karakassis et al. 1999; 정 등 2007; 윤 등 2009). 그러나, 양식생물의 배설물(biodeposits)이 양식장 아래의 퇴적물로 퇴적되면서 표층 퇴적물 내에 분해되기 쉬운 유기물(labile organic matter)의 유입이 증가하게 된다(Dahlbäck and Gunnarsson 1981; Chamberlain et al. 2001).

유기물 유입이 많은 퇴적물에서는 퇴적물 수 mm 이내에서 산소가 빠르게 소모되어 대부분의 유기물 분해가 혐기성 환경에서 이루어진다. 다양한 미생물들이 질산염, 망간 산화물, 철 산화물, 황산염 등과 같은 전자수용체를 사용하여 유기물을 분해한다(현 등 2003; Kostka et al. 2002). 일반적으로 해수에서 황산염 농도(28 mM)가 풍부하기 때문에 혐기성 유기물 분해의 상당부분이 황산염 환원 박테리아에 의해 주도되며(Canfield et al. 2005), 황산염 환원의 결과로 황화수소가 생성되고, 혐기성 분해의 결과로 암모니아가 생성되어 퇴적물 내에서 축적된다. 이러한 황화수소와 암모니아의 축적은 강한 독성으로 인해 저서생물의 다양성을 감소시킨다(Bagarinao 1992; Hargrave

et al. 1993; Holmer et al. 2005). 또한, 황화수소는 철이나 망간과 같은 금속성분들과 결합하는 성질이 있어, 다른 금속성 원소의 분포에도 영향을 미친다(Koresky et al. 2003). 이용가능한 산화철의 공급이 원활한 퇴적물에서는 철 환원이 황산염 환원보다 우세한 유기물 분해경로로 작용할 수 있다고 보고되었다(Lovley and Phillips 1987; Kostka et al. 2002; Jensen et al. 2003; Canfield et al. 2005; 현 2005; Hyun et al. 2009). 한편, 퇴적된 유기물이 분해되면서 상당한 양의 영양염이 재생산되어 퇴적물에서부터 수층으로 용출된다(Hall et al. 1992; Hargrave et al. 1993; Christensen et al. 2000; Holmer et al. 2003). 이렇게 재생산된 영양염들은 수층의 일차 생산에 기여를 한다(Bulleid 1984; Boynton and Kemp 1985). 그러나 과도한 영양염 공급은 연안해역에 부영양화나 해로운 조류의 대량증식을 일으킬 수도 있다.

외국에서는 이미, 양식장 퇴적물에서의 황산염 환원율과(Holmer and Kristensen 1992; Holmer et al. 2002, 2003; Holmer and Frederiksen 2007), 저층 영양염 플럭스에 대한 연구가 이루어져 왔으며(Holby and Hall 1991; Hall et al. 1992; Richard et al. 2007; Piedecausa et al. 2011), 국내에서도 굴 양식장에서의 저서생태(정 등 2002, 2007; 윤 등 2009), 굴과 우렁쉥이 양식장에서의 물질 플럭스(Lee et al. 2011)등의 연구가 이루어져왔다. 그러나 전복 양식장에서는 전복 생리생태에 대한 연구(윤 등 2004)만 이루어져왔을 뿐 생지화학적 환경영향에 대한 연구가 이루어지지 않았다(국립수산과학원 2008; Lee et al. 2011). 또한, 양식장에서의 철 환원율에 대한 연구도 국내 외적으로 아직까지 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 전복 양식장이 퇴적물 환경에 미치는 영향을 파악하기 위해 1) 공극수의 지화학적 특성; 2) 황산염 환원과 철 환원에 의한 유기물 분해 특성을 평가하고; 3) 양식장의 저층으로부터 용출되는 암모니아 및 인산염의 플럭스에 대해 조사했다.

2. 재료 및 방법

연구지역

이 연구는 남해안 완도군 노화읍에 위치한 전복 양식장

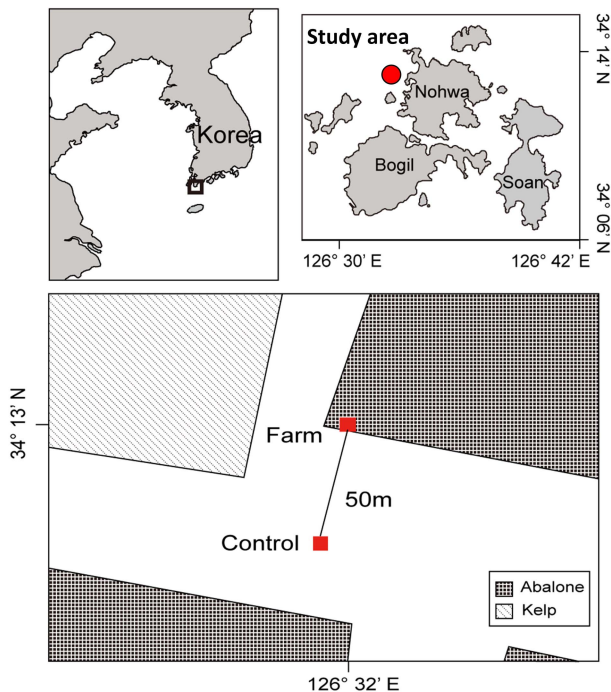


Fig. 1. Map showing the study area

Table 1. Weight of abalone with age measured in May and September

| Weight (g) | One-yr abalone | | Two-yr abalone | |
|----------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| | May | September | May | September |
| Meat | 3 | 10 | 15 | 24 |
| Total | 5 | 15 | 25 | 35 |
| Meat/Total (%) | 60 | 67 | 60 | 69 |

에서 이루어졌다(Fig. 1). 양식장이 저층 퇴적물 환경에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전복의 체중량(Table 1)과 수온이 다른 2010년 5월과 9월 두 계절에 걸쳐, 가두리 양식장의 가장자리에 위치한 양식장 정점(Farm, 34°13'02" N, 126°32'43" E)과 그로부터 50 m 떨어진 곳에 위치한 비교정점(Control)으로 연구정점을 선정하였으며 퇴적물 시료는 잠수부를 통하여 채취했다.

연구지역인 노화도를 포함한 완도 부근 해역은 전복의 해상가두리양식 밀집지역으로, 2003년 전복 해상가두리양식이 성행하면서부터 양식 생산량이 급격하게 증가하여 최근에는 국내 전복 생산량(6,575 톤)의 약 83% 정도가 생산되고 있다(KMI, 2011). 연구정점에서도 해상가두리양식으로 전복 양식이 이루어졌으며, 전복의 먹이와 미역과 다시마가 공급되었다.

퇴적물 채취 및 지화학 성분 분석

퇴적물의 밀도와 공극률은 퇴적물의 부피와 건조 전, 후의 무게로부터 계산했다(Mortimer et al. 1998). 표층 퇴적물의 염록소-a는 퇴적물 1 ml에 90% 아세톤을 넣어준 다음, 24시간 경과 후 흡광도계(Shimadzu, UV-2401 PC)를 이용하여 분석했다(Parsons et al. 1984). 온도는 수온 온도계를 사용하여 측정하였다. 퇴적물 내의 입자성 유기탄소(particulate organic carbon; POC)와 입자성 유기질소(particulate organic nitrogen; PON) 함량은 퇴적물을 동결 건조시켜 마노 사발(agate mortar)로 분말화시킨 다음 염산(HCl, 1 N)으로 무기탄소(inorganic carbon)를 제거한 후 주석 용기(tin cap)에 담아 CHNS 원소 분석기(GV Instruments, EA1110)로 분석하였다. 공극수의 화학성분 분석을 위해 내경 6.5 cm, 길이 25 cm의 아크릴 코어를 이용하여 퇴적물을 채집한 후 냉장보관하여 실험실로 운반했다. 퇴적물을 질소가스로 충전된 혐기성 박스 안에서 원심분리관에 담고 원심분리(3500 rpm, 10 min.)했다. 혐기성 박스 안에서 원심분리관의 공극수를 취하여 주사기여과지(MFS-25, CA, 0.2 µm)로 부유물을 제거한 후 공극수를 채취했다.

공극수 중 영양염 분석용 시료는 2 ml을 취하여 2 ml

플라스틱 용기에 담고 염화수은용액(HgCl₂, 125 mM) 20 µl를 넣어 분석 전까지 냉동보관했다(Lustwerk and Burdige 1995). 실험실로 옮긴 후 영양염 자동분석기를 사용하여 암모니아와 인산염을 분석했다(Proxima, Alliance Instruments). 황화수소(HS⁻)는 Zn-Acetate (20%)로 고정된 시료를 메틸렌 블루 방법으로 분석했다(Cline 1969). 용존 철(Fe²⁺) 이온의 분석을 위해 퇴적물에서 뽑아낸 공극수 중 2 ml을 취하여 2 ml 플라스틱 용기에 담고 20 µl의 진한 염산을 넣은 후 분석 전까지 냉동보관했으며, Ferrozine buffer (0.02% in 50 mM HEPES, pH 7)에 산처리된 시료를 넣고 10분 동안 200 rpm으로 흔들어진 다음 흡광도계(Shimadzu, UV-2401 PC)로 측정하여 분석했다(Stookey 1970).

퇴적물 내 총 환원황 및 고형상(solid phase) 철 성분 분석

총 환원황(TRS)의 분석은 single-step chromium reduction 방법(Fossing and Jørgensen 1989)에 의해 추출된 시료를 Zn-acetate (20%)로 처리한 후 메틸렌 블루 방법으로 분석했다(Cline 1969).

퇴적물 내의 환원된 고형상 철(II) (Fe(II))은 혐기성 박스 안에서 0.2 M oxalate solution (ammonium oxalate + oxalic acid, pH 3)을 이용하여 추출한 후 ferrozine buffer (0.02% in 50 mM HEPES, pH 7)와 반응시켜 분석했다(Phillips and Lovley 1987). 총 고형상 철 (Fe(II) + Fe(III))의 농도는 실내공기에 노출시켜 완전히 산화시킨 퇴적물을 0.2 M oxalate solution (pH 3)으로 추출한 후 ferrozine buffer + 1% (w/v) hydroxylamine hydrochloride와 반응시켜 분석했다(Thamdrup and Canfield 1996). 산화철(Fe(III))은 총 고형상 철과 철(II)의 농도 차이((Fe(II) + Fe(III)) - Fe(II))로부터 계산했다(Gribsholt et al. 2003).

황산염 환원율

황산염 환원율 측정은 core injection 방법(Jørgensen 1978)을 이용했다. 내경 1.6 cm, 길이 25 cm의 아크릴 코어를 이용하여 퇴적물을 채집한 후 냉장보관하여 실험실로 운반했다. 2.5 µCi ³⁵SO₄²⁻(carrier free, IZOTOP), 5 µl

Table 2. Environmental parameters in the surface sediment (0-2 cm)

| Season | Station | Location | Depth (m) | Temp. (°C) | Density (g cm ⁻³) | Porosity | Chl-a (mg m ⁻²) | POC (% dw) | PON (% dw) |
|------------|---------|---------------------------|-----------|------------|-------------------------------|----------|-----------------------------|------------|------------|
| May, 2010 | Farm | 34°13'02" N, 126°32'43" E | 6.9 | 17 | 1.40 | 0.82 | 303 | 0.92 | 0.12 |
| | Control | | 6.9 | 17 | 1.39 | 0.83 | 289 | 1.06 | 0.13 |
| Sep., 2010 | Farm | 34°13'02" N, 126°32'43" E | 6.9 | 19 | 1.23 | 0.80 | 215 | 1.23 | 0.17 |
| | Control | | 6.9 | 19 | 1.23 | 0.86 | 192 | 1.15 | 0.16 |

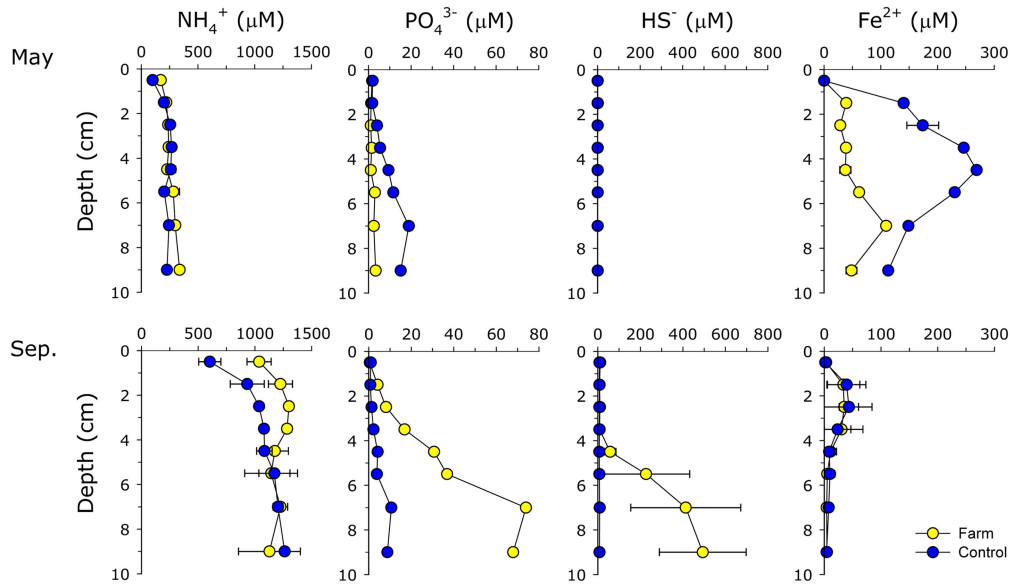


Fig. 2. Vertical profiles of pore water constituents in the sediments. Error bars indicate the mean \pm 1 SD from triplicate cores

Table 3. Depth integrated (0-10 cm) inventories of the pore water and solid phase constituents

| Season | Station | Pore water (mmol m ⁻²) | | | | Solid phase (mmol m ⁻²) | | | |
|------------|---------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------------------|--------|---------|------------|
| | | NH ₄ ⁺ | PO ₄ ³⁻ | HS ⁻ | Fe ²⁺ | TRS | Fe(II) | Fe(III) | Fe(II+III) |
| May, 2010 | Farm | 20 | 0.15 | 0.05 | 3.81 | 6252 | 1184 | 3694 | 4789 |
| | Control | 16 | 0.73 | 0.04 | 11.45 | 5351 | 1330 | 3704 | 4826 |
| Sep., 2010 | Farm | 85 | 2.60 | 15.26 | 0.99 | 10278 | 2376 | 2753 | 5123 |
| | Control | 79 | 0.36 | 0.58 | 1.19 | 8107 | 1994 | 2621 | 4621 |

를 미리 실리콘으로 막아놓은 주입구(1 cm 간격)를 통해 주입한 후, 현장온도 조건 하의 배양기 안에서 2시간 동안 배양했다. 배양기간 동안 생성된 환원황을 고정하기 위해, 1-2 cm 깊이 간격으로 자른 퇴적물을 Zn-Acetate(20%) 용액(10 ml)이 담긴 50 ml 원심분리 튜브에 넣고 잘 흔들어 분석 전까지 냉동보관했다. Zn-Acetate 용액에 보관된 퇴적물로부터 ³⁵S를 추출하기 위해 single-step chromium reduction 방법을 이용했다(Fossing and Jørgensen 1989).

철 환원율

공극수를 제거한 퇴적물을 혐기성 상태로 배양한 후, 혐기성 박스 안에서 0.2 M oxalate solution (ammonium oxalate + oxalic acid, pH 3)을 넣어 철(II)를 추출한 후 ferrozine buffer (0.02% in 50 mM HEPES, pH 7)와 반응시킨 후 Fe²⁺의 농도를 분석했으며(Phillips and Lovley 1987), 철 환원율은 시간에 따른 철(II) 증가율로부터 계산했다.

저층 영양염 플럭스

퇴적물로부터 용출되는 영양염(암모니아, 인산염) 플럭스는 수층과 퇴적물 간의 농도 차에 의해 발생하는 분자 확산식을 통해 계산했다(Berner 1980). 퇴적물 내 확산 플럭스(J_{sed})는 다음과 같이 계산했다(Schulz 2006).

$$J_{sed} = -\phi \cdot D_{sed} \cdot \partial C / \partial x \quad (\text{Equation 1})$$

$$D_{sed} = D^{sw} / \theta^2 \quad (\text{Equation 2})$$

$$\theta^2 = 1 - (\ln \phi^2) \quad (\text{Equation 3})$$

J_{sed} [mmol m⁻²d⁻¹]는 암모니아와 인산염의 확산 플럭스이고, ϕ 는 퇴적물의 공극률, D_{sed} [m²s⁻¹]는 퇴적물 확산계수, D^{sw} [m²s⁻¹]는 현장온도에서의 해수의 확산계수, $\partial C / \partial x$ (μM cm⁻¹)는 정상상태 하에서의 농도구배, 그리고 θ^2 는 굴곡률을 나타낸 것이다.

3. 결 과

환경요인

저층수의 수온과 염분은 각 각 15-19°C와 32-34 psu의

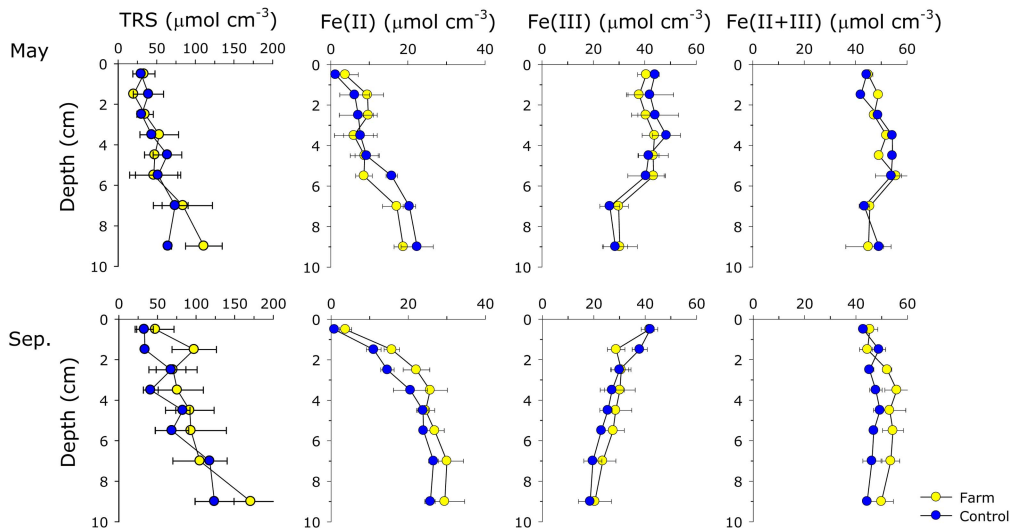


Fig. 3. Vertical profiles of total reduced sulfur (TRS) and solid phase Fe in the sediments. Error bars indicate the mean \pm 1 SD from triplicate cores

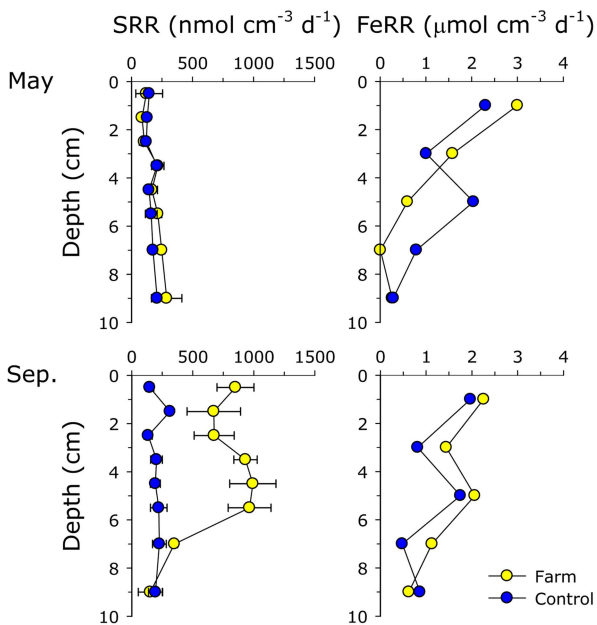


Fig. 4. Vertical profiles of sulfate reduction rates (SRR) and Fe(III) reduction rates (FeRR) in the sediments. Error bars indicate the mean \pm 1 SD from triplicate cores

Table 4. Depth integrated (0-10 cm) rates of sulfate- and Fe(III) reduction

| Season | Station | SRR (mmol S m ⁻² d ⁻¹) | FeRR (mmol Fe m ⁻² d ⁻¹) |
|------------|---------|--|--|
| May, 2010 | Farm | 20 | 99 |
| | Control | 17 | 117 |
| Sep., 2010 | Farm | 61 | 110 |
| | Control | 21 | 104 |

범위로 나타났다(국립수산과학원, 2010). 퇴적물의 밀도는 양식장 정점에서 1.19-1.52 g cm⁻³, 비교 정점에서 1.17-1.59 g cm⁻³의 범위였다. 한편, 공극률은 양식장 정점에서 0.64-0.84, 비교 정점에서 0.67-0.91의 범위였다(Table 2). 퇴적물의 온도는 17-19°C로 나타났다. 퇴적물 깊이 2 cm 내의 엽록소-a 양은 192-303 mg m⁻²의 범위로 나타났다(Table 2). 입자성 유기탄소(POC)와 입자성 유기질소(PON) 함량은 표층 2 cm 내에서 각각 0.92-1.23%와 0.12-0.17%의 범위로 나타났으며, 양식장 정점에서 POC는 5월(0.92%)에 비해 9월(1.23%)에 1.33배 높게 나타난 반면, 비교 정점은 거의 변화가 없었다(Table 2).

공극수 내 지화학 성분

공극수 내 NH₄⁺, PO₄³⁻, HS⁻, Fe²⁺의 수직 분포를 Fig. 2에 나타냈다. 5월에는 양식장 정점과 비교정점 간의 NH₄⁺와 PO₄³⁻ 농도가 거의 비슷하게 나타난 반면, 전복의 체중량이 증가한(Table 1) 9월에는 양식장 정점의 NH₄⁺와 PO₄³⁻ 농도가 각각 1038-1301 μM, 6.5-74.0 μM의 범위로 비교정점보다 높게 측정되었다(Fig. 2). NH₄⁺와 PO₄³⁻ 농도를 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 결과, 9월(85 mmol N m⁻², 2.60 mmol P m⁻²)이 5월(20 mmol N m⁻², 0.15 mmol P m⁻²)보다 3-4배 높게 나타났다(Table 3).

황화수소는 5월에 양식장 정점과 비교정점 모두 깊이에 상관없이 일정하게 낮은 농도를 보였으나, 9월에는 양식장 정점에서 8.4-493.6 μM로 표층 4 cm부터 급격하게 농도가 증가하였으며, 비교정점은 0.54-1.27 μM로 일정하게 낮은 값을 보였다(Fig. 2). 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 황화수소 농도는 9월 양식장 정점(15.26 mmol m⁻²)이 비교정점(0.58 mmol m⁻²)보다 26배 높게 나타났다(Table 3).

철 농도는 다른 지화학 성분과는 다른 수직분포를 보였는데, 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 철은 5월에 양식장 정점(3.81 mmol m⁻²)이 비교정점(11.45 mmol m⁻²)에 비하여 3배 정도 낮게 나타났다(Table 3).

퇴적물 내 총 환원황 및 고형상 철 성분

총 환원황의 농도는 깊이가 깊어짐에 따라 증가하였으며, 양식장 정점에서 비교정점보다 높은 농도를 보였고(Fig. 3). 양식장 정점에서 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 총 환원황은 9월(10.3 mol m⁻²)이 5월(6.3 mol m⁻²)보다 2배 높게 나타났다(Table 3).

환원된 형태인 철(II) 농도는 5월에 양식장 정점과 비교정점에서 3.78-18.82 μmol cm⁻³, 1.24-22.40 μmol cm⁻³로 나타났고, 9월에 양식장 정점과 비교정점에서 3.72-30.03 μmol cm⁻³, 0.85-26.55 μmol cm⁻³로 정점 간 차이는 거의 보이지 않았으나 9월에 표층 2 cm부터 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 산화철 농도는 5월에 양식장 정점(29.81-43.78 μmol cm⁻³)과 비교 정점(26.41-48.41 μmol cm⁻³)이 비슷하게 나타났으며, 9월에도 양식장 정점(20.45-41.68 μmol cm⁻³)과 비교 정점(18.63-42.00 μmol cm⁻³)에서 정점 간 차이가 거의 나타나지 않았다(Fig. 3). 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 철(II)는 9월 양식장 정점에서 2376 mmol m⁻²로 제일 높게 나타났으며, 산화철은 5월(3694-3704 mmol m⁻²)이 9월(2621-2753 mmol m⁻²)보다 상대적으로 높게 나타났다(Table 3). 총 고형상 철(Fe(II) + Fe(III))은 5월과 9월 모두 양식장 정점과 비교정점 간 농도 차이가 거의 나타나지 않았다(Fig. 3).

황산염 환원율

황산염 환원율은 5월에 양식장 정점과 비교정점이 서로 비슷하게 일정한 경향으로 나타났으나, 9월에는 양식장 정점(152.5-850.1 nmol cm⁻³d⁻¹)이 비교정점(7.9-314.1 nmol cm⁻³d⁻¹)보다 상대적으로 높게 나타났다(Fig. 4). 표층 0-6 cm 깊이에서 가장 높은 황산염 환원율이 나타났으며, 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 황산염 환원율은 양식장 정

점에서 9월(61 mmol S m⁻²d⁻¹)이 5월(20 mmol S m⁻²d⁻¹)보다 3배 높게 나타났다(Table 4).

철 환원율

철 환원율은 5월에 양식장 정점에서 0.007-3.000 μmol cm⁻³d⁻¹, 비교정점에서 0.792-2.304 μmol cm⁻³d⁻¹의 범위로 나타났으며, 9월에 양식장 정점에서 0.624-2.256 μmol cm⁻³d⁻¹, 비교정점에서 0.480-1.908 μmol cm⁻³d⁻¹의 범위로 정점과 계절 간 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 4). 퇴적물 깊이 10 cm까지 누적한 철 환원율은 5월 비교정점에서 117 mmol Fe m⁻²d⁻¹로 가장 높게 나타났다(Table 4).

저층 영양염 플럭스

Equation 1을 이용하여 구한 암모니아 플럭스는 양식장 정점에서 5-35 mmol N m⁻²d⁻¹으로 비교 정점(2-12 mmol N m⁻²d⁻¹) 보다 최대 3배 높게 나타났으며, 인산염 플럭스는 양식장 정점(0.012-0.018 mmol P m⁻²d⁻¹)이 비교정점(0.003-0.007 mmol P m⁻²d⁻¹)보다 최대 6배 높게 나타났다(Fig. 5).

4. 토 의

전복양식장 퇴적물의 지화학적 특성

양식장에서 저층 퇴적물로 유입되는 유기물은 저층 및 연안의 생지화학적인 환경변화를 유발한다. 양식장 주변 퇴적물은 퇴적 속도(sedimentation rate)가 빠르고, 산화-환원전위가 낮으며(Hargrave et al. 1993; Chamberlain et al. 2001), 유기물 함량과 저층 플럭스가 높고(Holby and Hall 1991), 저서동물의 출현 종수나 다양성이 낮게 나타난다(정 등 2002, 2007). 패류 양식장에서 유입되는 유기물은 대부분 양식 생물의 배설물이며 이로 인해 퇴적물의 산소소모량이 증가한다(Dahlbäck and Gunnarsson 1981). 실제로 이 조사와 동시에 수행된 퇴적물의 산소소모량(Sediment Oxygen Demand, SOD)은 9월에 양식장 정점(57 mmol O m⁻²d⁻¹)이 비교정점(10 mmol O m⁻²d⁻¹)보다 약

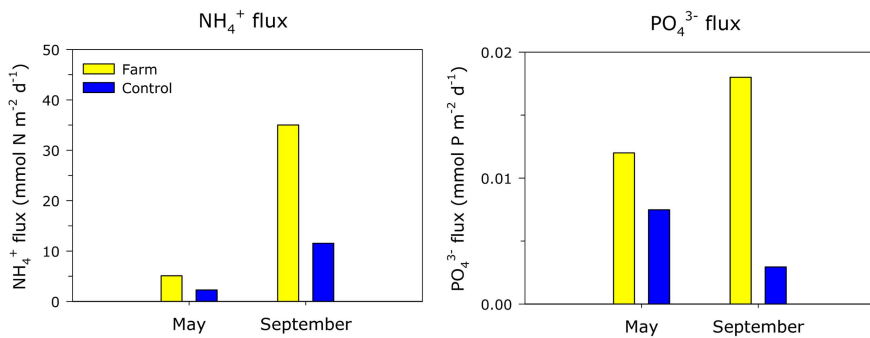


Fig. 5. Ammonium and phosphate flux at abalone farm and in control sediment

Table 5. Sulfate reduction rates (SRR) measured at various aquaculture farms

| Location | Station | Environmental description | Temp (°C) | SRR (mmol S m ⁻² d ⁻¹) | Source |
|--------------------------|-----------------|---------------------------|-----------|---|------------|
| Nohwa do, Korea | Farm | Abalone farm | 17-19 | 20-61 (0-10cm) | This study |
| Island of Tjarno, Sweden | Mussel sediment | Mussel farm | 15 | 31 (0-10cm) | (1) |
| Italy, Mediterranean | B1 | | - | 212 (0-15cm) | |
| Cyprus, Mediterranean | B1 | Seabass/Rockfish | - | 64 (0-15cm) | (2) |
| Greece, Mediterranean | B1 | | - | 38 (0-15cm) | |
| Spain, Mediterranean | B1 | | - | 43 (0-15cm) | |
| Gullmar Fjord, Sweden | | Rainbow trout | - | 31-553 (- cm) | (3) |
| | FP 11 | | | 100 (0-10cm) | |
| Bolina area, Philippines | FP 12 | Milkfish | 27 | 141 (0-10cm) | (4) |
| | FP 13 | | | 117 (0-10cm) | |
| Kolding fjord, Denmark | St. 1 | Rainbow trout | 14 | 310 (0-10cm) | (5) |

(1) Dahlbäck and Gunnarsson (1981); (2) Holmer and Frederiksen (2007); (3) Hall et al. (1990); (4) Holmer et al. (2003); (5) Holmer and Kristensen (1992).

6배 높게 나타났다(국립수산과학원 2010). 황화수소는 9월 양식장 정점에서 15.26 mmol m⁻²로 비교정점보다 26배나 높게 나타났다. 이러한 결과는, 양식장 밑에 위치한 정점에서 높은 황화수소 농도를 보인 다른 연구들과도 일치하는 것이다(Dahlbäck and Gunnarsson 1981; Hargrave et al. 1993; Holmer et al. 2002, 2003, 2005; Piedecausa et al. 2011).

이와는 반대로 Fe²⁺는 비교정점이 양식장 정점보다 2-3배 높게 나타났으며, 5월에 11.45 mmol m⁻²로 9월보다 10배 높게 나타났다. 5월 황산염 환원은 정점간 큰 차이가 나타나지 않았지만, 퇴적물 4-8 cm 깊이의 철 환원율이 비교정점에서 0.792-2.040 μmol cm⁻³d⁻¹로 양식장 정점(0.004-0.600 μmol cm⁻³d⁻¹)보다 높게 나타난 결과, 비교정점의 Fe²⁺ 농도가 퇴적물 4-6 cm 깊이에서 높게 나타난 것으로 사료된다(Fig. 2, 4). 반면, 9월 양식장 정점에서는 황산염 환원율이 5월에 비해 상대적으로 높아 상당한 양의 황화수소가 퇴적물 내에 축적되었다. 이러한 황화수소가 철 이온과 결합하여 총 환원황(TRS)을 형성한 결과 표층 4 cm 이내에서 비교정점보다 높은 총 환원황이 나타난 것으로 사료된다(Nizzoli et al. 2005).

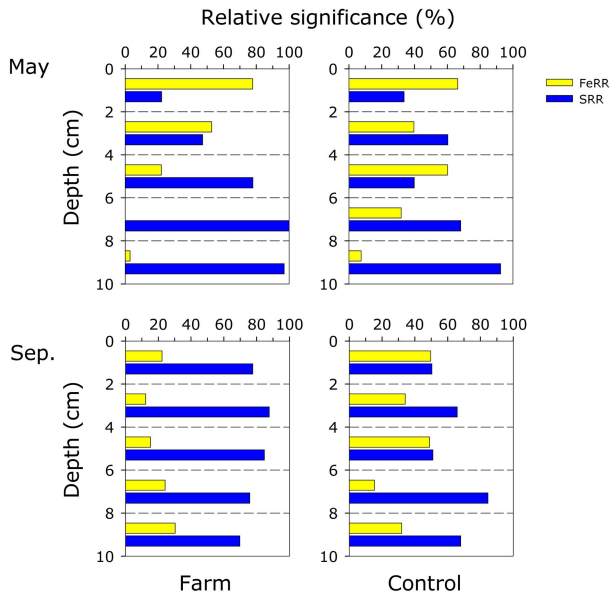
양식장이 퇴적물의 지화화학적 환경변화에 영향을 미친다는 점은 전복의 체중량 변화에 따른 환경 변화로부터도 판단이 가능하다. 즉, 전복의 체중량이 높은 9월(Table 1)의 POC 함량이 5월보다 상대적으로 높았고, 공극수 내 암모늄, 황화수소의 농도도 5월보다 9월에 더 높게 나타났으며, 고형상 철의 경우, 산화된 형태의 산화철 농도가 5월에 높게 나타난 반면, 환원된 형태인 철(II) 농도는 9월에 높았다(Table 3). 총 환원황 역시 9월 양식장 정점에서 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 5월에 비해 9월에 전복의 체중량이 증가하고, 수온이 증가하여 전복의 배설량

이 증가함에 따라 배설물의 퇴적(biodeposition)이 증가하여 혐기성 유기물 분해가 활발해진 것을 의미한다(Navarro and Tompson 1997; Callier et al. 2006; Richard et al. 2007). 결과적으로 양식생물의 배설물의 퇴적이 저층 퇴적물의 혐기성 상태를 촉진시켜 양식장 내 환경 오염을 일으키는 큰 요인으로 작용하는 것으로 인식된다.

양식활동에 의한 황산염 환원과 철 환원의 상대적인 중요성

일반적으로 유기물이 많이 축적된 연안 퇴적물에서 황산염 환원이 혐기성 유기물 분해의 대부분을 차지하는 것으로 보고되었다(Jørgensen 1982). 이와 유사하게 양식 생물 배설에 의한 유기물 유입이 많은 양식장 퇴적물에서 황산염 환원에 의한 유기물 분해에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 황산염 환원율은 퇴적 속도와 양의 상관관계를 가지며, 가두리로부터 거리가 멀어질수록 황산염 환원율도 감소한다(Dahlbäck and Gunnarsson 1981; Holmer and Kristensen 1992; Chamberlain et al. 2001; Holmer and Frederiksen 2007). 양식장 정점의 황산염 환원율이 비교정점보다 상대적으로 높게 나타났으며, 가장 높은 황산염 환원율은 9월 양식장 정점의 퇴적물 표층 0-6 cm 깊이에서 나타났다. 이는 표층에서 양식 생물의 배설물과 같이 분해되기 쉬운 유기물이 다량 퇴적되어 빠르게 산소가 소모되면서 표층에서 혐기성 환경이 조성되어 황산염 환원이 주로 표층에서 일어나고 있음을 가리킨다. 상대적으로 유기물의 퇴적이 적은 비교정점에서는 낮은 황산염 환원율을 나타냈다.

계절에 따른 황산염 환원율을 비교해보면, 9월에 양식장 정점의 황산염 환원율이 5월의 황산염 환원율보다 3배 높게 나타났다. 5월에서 9월 사이 전복의 체중량이 증가



- Sulfate reduction:
 $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Iron reduction:
 $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH} + 8\text{H}^+ = \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- Relative significance (%) of sulfate reduction:
 $((\text{SRR} \times 2) / ((\text{SRR} \times 2) + (\text{FeRR}/4))) \times 100$
- Relative significance (%) of Fe(III) reduction:
 $((\text{FeRR}/4) / ((\text{SRR} \times 2) + (\text{FeRR}/4))) \times 100$

Fig. 6. Relative significance (%) of sulfate and Fe(III) reduction rates in carbon oxidation

하고 수온이 상승하면서, 이에 따른 배설물 퇴적이 증가하고, 퇴적물 내 SOD가 증가하여(국립수산과학원 2010), 9월의 퇴적물 환경이 5월에 비해 더욱 혐기화된 상태가 조성되고 황산염 환원율이 더 높게 나타난 것이다.

또한, 황산염 환원의 결과로 생성되는 황화수소는 생물에게 독성으로 작용하여 저서생물 다양성을 훼손하는 요인으로 작용할 수 있는데, 본 연구에서 조사된 저서생물상을 살펴보면, 양식장 정점에서 황화수소의 농도가 특히 높았던 9월에는 저서생물의 종 다양성이 1.7H° 로 5월(2.4H°)에 비해 낮게 나타났으며, 저서생물 밀도도 양식장 정점에서 9월에는 500 개체 m^{-2} 로 5월(5000 개체 m^{-2})보다 10배 낮게 나타났다(국립수산과학원 2010).

다양한 양식장에서 조사된 황산염 환원율과 비교해보면(Table 5), 패류 양식인 홍합 양식장($15\text{-}31 \text{ mmol S m}^{-2}\text{d}^{-1}$)에서는 본 연구 지역의 양식장 정점과 비슷한 황산염 환원율을 보이며, 어류 양식과 비교했을 때 양식장 정점의 황산염 환원율이 최대 9배 낮게 나타났다. 이는 패류 양식과 어류 양식간의 먹이 공급의 차이로부터 나타나는데, 어류 양식은 단백질과 지방 함량이 높은 인공 사료를 공급하지만, 패류 양식에는 인공 사료의 공급이 없기 때문에

이로 인해 양식장 퇴적물로 유입되는 유기물의 양이 달라져 황산염 환원율에도 차이가 있는 것으로 생각된다(Karakassis et al. 1999; 정 등 2007; 윤 등 2009).

유기물 분해 경로에서 철 환원과 황산염 환원의 상대적 기여도는 이용가능한 전자수용체의 공급에 의해 결정된다(Canfield et al. 2005). 일반적으로 해양환경에서는 높은 황산염 농도로 인해 대부분의 유기물 분해가 황산염 환원에 의해 주도되는 것으로 인식되지만(Jørgensen 1982), 산소 공급이 원활한 식생지대나 생물 교란이 활발히 일어나는 연안습지에서는 철 환원이 황산염 환원에 비교될 정도로 주요한 유기물 분해 경로로 보고되고 있다(Kostka et al. 2002; Jensen et al. 2003; 현 2005; Hyun et al. 2007, 2009). 현재까지, 유기물 공급이 과도한 해상 양식장에서는 황산염 환원에 의한 유기물 분해의 중요성에 대한 연구가 주로 보고되었으며(Dahlbäck and Gunnarsson 1981; Holmer and Kristensen 1992; Chamberlain et al. 2001; Holmer and Frederiksen 2007), 철 환원에 의한 유기물 분해에 대한 연구는 이루어진 바 없다.

퇴적물 깊이 0-10 cm까지 2 cm 간격으로 황산염 환원율과 철 환원율을 탄소량으로 환산하여 상대적인 비율을 비교한 결과(Fig. 6), 상대적으로 산화된 상태인 5월에 양식장 정점에서는 표층(0-4 cm)에서 철 환원이 우세하고 저층으로 갈수록 황산염 환원이 중요하게 작용했으나, 전복의 체중량이 증가하고 수온이 상승한 9월에는 양식장 정점에서 황산염 환원이 모든 깊이에서 철 환원에 비해 4배 정도 높게 나타났다. 한편, 상대적으로 산화된 환경인 비교정점의 표층(0-6 cm)에서는 5월과 9월 모두 전반적으로 철 환원과 황산염 환원에 의한 유기물 분해 기여도가 비슷한 것으로 나타났다. 이상의 결과들은 일반적인 조하대 연안 퇴적물(5월과 9월의 비교정점)에서 철 환원이 유기물 분해에서 차지하는 비중이 생각보다 높다는 것을 나타내며, 양식장 운영으로 인한 과도한 양식 생물 배설 유기물의 축적은 퇴적물의 혐기화를 가속화시켜 황산염 환원이 보다 중요한 유기물 분해 경로로 작용하여 연안 환경이 훼손되고 있음을 의미하는 것이다.

양식장이 연안 생태계에 미치는 잠재적 환경 영향

양식장에서 발생하는 양식 생물 배설 유기물이 퇴적물 바닥에 쌓이게 되면 표층 퇴적물의 산소를 감소시키고 저층 영양염 플럭스를 증가시킨다(Holmer and Kristensen 1992; Hargrave et al. 1993). 저층 영양염 플럭스는 퇴적물 내 산소 소모율과 양이 상관관계를 가지며, 이는 용출된 영양염이 유기물 분해에 의해 생성됨을 의미한다(Holmer et al. 2003). Lee et al. (2011)은 굴 양식장에서의 암모니아 플럭스가 비교정점보다 16배나 높게 나타났으며, Hargrave et al. (1993)는 홍합 양식장의 플럭스가

비교점정보다 27배 높게 나타난다고 보고하였다. 또한, Lee et al. (2011)은 굴 양식장에서의 저층 플럭스를 통해 수층으로 유입된 질소 316%와 인산염 58%가 일차 생산력을 지지한 것으로 보고하였다. 이렇게 추가적으로 공급된 영양염들은 일차적으로 일차 생산력을 향상시켜주는 효과를 가지나, 이러한 현상이 지속되면 부영양화를 일으켜 적조생물의 번식이 일어날 수도 있다(Richard et al. 2007). 본 연구지역에서의 암모니아 플럭스 역시 다른 양식장 퇴적물에서 측정된 값과 비슷하게 높은 값으로 나타났다(Hargrave et al. 1993; Christensen et al. 2000; Holmer et al. 2002). 일반적으로 저층 영양염 플럭스는 redfield ratio에 따라 N:P 가 16:1에 가깝게 나타나지만, 연구 지역에서 조사된 인산염 플럭스는 다른 양식장에서 조사된 값보다 100배 정도 낮게 나타났다. 이는 연구 지역의 표층 퇴적물 내 산화철 농도($40 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 이상)가 높았기 때문에, 퇴적물 표층의 인산염이 산화철과 흡착하여 FePO_4 (ferric phosphate)를 형성함으로써 용존 형태의 인을 수층으로 공급하기보다는 입자 형태로 퇴적물 속으로 묻히기 때문인 것으로 여겨진다(Jensen et al. 1995; 현 2005; Haese 2006).

결과적으로 양식 생물의 배설물이 증가하면 저층 퇴적물로 유입되는 유기물의 양이 많아져 황산염 환원이 활발히 일어나게 되고 상대적으로 철 환원의 중요성이 감소하게 되며, 이 과정에서 생성되는 황화수소와 암모니아가 생물에게 독성으로 작용하여 저서생물의 다양성에 영향을 미치고, 퇴적물로부터 영양염 플럭스가 증가하여 퇴적물 산소 소모량도 증가하게 되므로, 지나친 양식장 운영은 저층 퇴적물 환경에 오염을 일으키는 주요인으로 작용하게 된다.

사 사

본 연구는 농림수산식품부 정책과제(11-1541000-000899-01)로 국립수산과학원의 2010년 어장환경 실태조사의 일환으로 수행되었습니다. 논문을 세밀하게 검토해주신 국립수산과학원의 이재성 박사님과 한국해양연구원의 김동선 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

국립수산과학원 (2008) 전복양식 표준 지침서. 국립수산과학원, 221 p
 국립수산과학원 (2010) 어장환경 실태조사 3차 보고서. 국립수산과학원, 676 p
 윤상필, 정래홍, 김연정, 홍석진, 오현택, 이원찬 (2009) 굴 양식장 밀집해역인 거제한산만의 저서동물군집 구조와 저

서환경의 시·공간적 변동. 한국해양학회지 「바다」 14(4): 213-228
 윤호섭, 라성주, 차용백, 조주현, 김기영, 최상덕 (2004) 해상 가두리에서 참진복(*Haliotis discus hannai*)의 사육밀도에 따른 성장과 생존율. 한국수산학회지 37(4):287-294
 정래홍, 임현식, 김성수, 박종수, 전경암, 이영식, 이재성, 김귀영, 고우진 (2002) 남해안 가두리양식장 밀집해역의 대형저서동물 군집에 대한 연구. 한국해양학회지 「바다」 7(4):235-246
 정래홍, 윤상필, 권정노, 이재성, 이원찬, 구준호, 김연정, 오현택, 홍석진, 박성은 (2007) 해상 가두리양식이 저서 다모류군집에 미치는 영향. 한국해양학회지 「바다」 12(3): 159-169
 한국해양수산개발원 (2011) 수산업 관측센터. <http://www.foc.re.kr/>. Accessed 2011
 한정호, 이홍금, 권개경 (2003) 해양환경의 황산염 환원을 조절 요인 및 유기물 분해에 있어 황산염 환원의 중요성. 한국해양학회지 「바다」 8(2):210-224
 한정호 (2005) 혐기성 해양환경에서 철 환원세균에 의한 유기물 분해 및 생물정화. 한국해양학회지 「바다」 10(3): 145-153
 Bagarinao T (1992) Sulfide as an environmental factor and toxicant tolerance and adaptations in aquatic organisms. *Aquat Toxic* 24:21-62
 Berner RA (1980) Early diagnosis: a theoretical approach. Princeton University Press, 241 p
 Boynton WR, Kemp WM (1985) Nutrient regeneration and oxygen consumption by sediments along an estuarine salinity gradient. *Mar Ecol Prog Ser* 23:45-55
 Bulleid NC (1984) Deoxygenation and remineralization above the sediment-water interface: an *in situ* experimental study. *Estuar Coast Shelf Sci* 19:15-25
 Callier MD, Weise AM, McKindsey CW, Desrosiers G (2006) Sedimentation rates in a suspended mussel farm (Great-Entry Lagoon, Canada): biodeposit production and dispersion. *Mar Ecol Prog Ser* 322:129-141
 Canfield DE, Thamdrup B, Kristensen E (2005) Aquatic geomicrobiology. Elsevier Academic Press, 640 p
 Chamberlain J, TF Fernandes, P Read, Nickell TD, Davies IM (2001) Impacts of biodeposits from suspended mussel (*Mytilus edulis* L.) culture on the surrounding surficial sediments. *ICES J Mar Sci* 58:411-416
 Christensen PB, Rysgaard S, Sloth NP, Dalsgaard T, Schwærter S (2000) Sediment mineralization, nutrient fluxes, denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in an estuarine fjord with sea cage trout farms. *Aquat Microb Ecol* 21:73-84
 Cline JD (1969) Spectrophotometric determinations of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol Oceanogr* 14(3): 454-458

- Dahlbäck B, Gunnarsson LÅH (1981) Sedimentation and sulfate reduction under a mussel culture. *Mar Biol* **63**: 269-275
- FAO (2002) The state of world fisheries and aquacultures, 2002. United Nations, 168 p
- FAO (2006) The state of world fisheries and aquacultures, 2006. United nations, 176 p
- Fossing H and BB Jørgensen (1989) Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry* **8**:205-222
- Gribsholt B, Kostka JE, Kristensen E (2003) Impact of fiddler crabs and plant roots on sediment biogeochemistry in a Georgia saltmarsh. *Mar Ecol Prog Ser* **259**: 237-251
- Haese RR (2006) The biogeochemistry of iron. In: Schulz HD, Zabel M (eds) *Marine geochemistry*. Springer, New York, pp 241-270
- Hall POJ, Anderson LG, Holby O, Kollberg S, Samuelsson MO (1990) Chemical fluxes and mass balances in a marine fish cage farm I. Carbon. *Mar Ecol Prog Ser* **61**: 61-73
- Hall POJ, Holby O, Kollberg S, Samuelsson MO (1992) Chemical fluxes and mass balances in a marine fish cage farm IV. Nitrogen. *Mar Ecol Prog Ser* **89**:81-91
- Hall PO and RC Aller (1992) Rapid small-volume, flow injection analysis for CO₂ and NH₄⁺ in marine sediment and freshwaters. *Limnol Oceanogr* **37**(5):113-119
- Hargrave BT, Duplisa DE, Pfeiffer E, Wildish DJ (1993) Seasonal changes in benthic fluxes of dissolved oxygen and ammonium associated with marine cultured Atlantic salmon. *Mar Ecol Prog Ser* **96**:249-257
- Holby O and POJ Hall (1991) Chemical fluxes and mass balances in a marine fish cage farm. II. Phosphorus. *Mar Ecol Prog Ser* **70**:263-272
- Holmer M and MS Frederiksen (2007) Stimulation of sulfate reduction rates in Mediterranean fish farm sediments inhabited by the seagrass *Posidonia oceanica*. *Biogeochemistry* **85**:169-184
- Holmer M, N Marba, J Terrados, CM Duarte and MD Fortes (2002) Impacts of milkfish (*Chanos chanos*) aquaculture on carbon and nutrient fluxes in the Bolinao area, Philippines. *Mar Pollut Bull* **44**:685-696
- Holmer M and E Kristensen (1992) Impact of marine fish cage farming on metabolism and sulfate reduction of underlying sediments. *Mar Ecol Prog Ser* **80**:191-201
- Holmer M, Duarte CM, Heilskov A, Olesen B, Terrados J (2003) Biogeochemical conditions in sediments enriched by organic matter from net-pen fish farms in the Bolinao area, Philippines. *Mar Pollut Bull* **46**:1470-1479
- Holmer M, Wildish D, Hargrave B (2005) Organic enrichment from marine finfish aquaculture and effects on sediment biogeochemical processes. *Hdb Env Chem* **5**: 181-206
- Hyun JH, Smith AC, Kostka JE (2007) Relative contributions of sulfate- and iron(III) reduction to organic matter mineralization and process controls in contrasting habitats of the Georgia saltmarsh. *Appl Geochem* **22**: 2637-2651
- Hyun JH, Mok JS, Cho HY, Kim SH, Lee KS, Kostka JE (2009) Rapid organic matter mineralization coupled to iron cycling in intertidal mud flats of the Han River estuary, Yellow Sea. *Biogeochemistry* **92**:231-245
- Jensen MM, Thamdrup B, Rysgaard S, Holmer M, Fossing H (2003) Rates and regulation of microbial iron reduction in sediments of the Baltic-North Sea transition. *Biogeochemistry* **65**:295-317
- Jensen HS, Mortensen PB, Andersen FØ, Rasmussen E, Jensen A (1995) Phosphorus cycling in a coastal marine sediment. *Limnol Oceanogr* **40**(5):908-917
- Jørgensen BB (1978) A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments: 1. Measurement with radiotracer techniques. *Geomicrobiol J* **1**:11-28
- Jørgensen BB (1982) Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction. *Nature* **296**:643-645
- Karakassis I, Hatziyanni E, Tsapakis M, Plaiti W (1999) Benthic recovery following cessation of fish farming: a series of successes and catastrophes. *Mar Ecol Prog Ser* **184**:205-218
- Kostka JE, Gribsholt B, Petrie E, Dalton D, Skelton H, Kristensen E (2002) The rate and pathways of carbon oxidation in bioturbated saltmarsh sediment. *Limnol Oceanogr* **47**(1): 230-240
- Koresky CM, Moore CM, Lowe KL, Meile C, Dichristina TJ, Cappellen PV (2003) Seasonal oscillation of microbial iron and sulfate reduction in saltmarsh sediments (Sapelo Island, GA, USA). *Biogeochemistry* **64**:179-203
- Lee JS, Kim YT, Shin KH, Hyun JH, Kim SY (2011) Benthic nutrient fluxes at longline sea squirt and oyster aquaculture farms and their role in coastal ecosystems. *Aquacult Int* **19**:931-944
- Lovley D, Phillips EJP (1987) Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. *Appl Environ Microbiol* **53**(11): 2636-2641
- Lustwerk RL, Burdige DJ (1995) Elimination of dissolved sulfide interference in the flow injection determination of ΣCO₂ by addition of molybdate. *Limnol Oceanogr* **40**(5):

- 1011-1012
- Mortimer RJG, Krom MD, Watson PG, Frickers PE, Davey JT, Clifton RJ (1998) Sediments-water exchange of nutrients in the intertidal zone of the Humber estuary, UK. *Mar Pollut Bull* **37**:261-279
- Navarro JM, Tompson RJ (1997) Biodeposition by the horse mussel *Modiolus modiolus* (Dillwyn) during the spring diatom bloom. *J Exp Mar Biol Ecol* **209**:1-13
- Nizzoli D, Welsh DT, Bartoli M, Viaroli P (2005) Impacts of mussel (*Mytilus galloprovincialis*) farming on oxygen consumption and nutrient recycling in a eutrophic coastal lagoon. *Hydrobiologia* **550**:183-198
- Parsons TR, Maita Y, Lalli CM (1984) A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon press, 173 p
- Phillips EJP, Lovley DR (1987) Determination of Fe(III) and Fe(II) in oxalate extracts of sediments. *Soil Sci Soc Am J* **51**:938-941
- Piedecausa MA, Aquado-Gimenez F, Valverde JC, Llorente MDH, Garcia-Garcia B (2011) Influence of fish food and faecal pellets on short-term oxygen uptake, ammonium flux and acid volatile sulphide accumulation in sediments impacted by fish farming and non-impacted sediments. *Aquac Res* DOI:10.1111/j.1365-2109.2011.02801.x (in press)
- Richard M, P Archambault, G Thouzeau and G Desresies (2007) Summer influence of 1 and 2 yr old mussel cultures on benthic fluxes in Grande-Entrée lagoon, Îles-de-la-Madeleine (Québec, Canada). *Mar Ecol Prog Ser* **338**: 131-143
- Schulz HD (2006) Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase. In: Schulz HD, Zabel M (eds) *Marine geochemistry*. Springer, New York, pp 73-124
- Stookey LL (1970). Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron. *Anal Chem* **42**(7):779-781
- Thamdrup B, Canfield DE (1996) Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile. *Limnol Oceanogr* **41**(8):1629-1650

Received Nov. 15, 2011

Revised Nov. 23, 2011

Accepted Nov. 29, 2011