

Article

<https://doi.org/10.7850/jkso.2017.22.1.001>
pISSN : 1226-2978

소하천 하구(남해 당항포)에서 자연적, 인위적 요인이 영양염 분포에 미치는 영향

강성찬 · 박소현 · 안순모*
부산대학교 해양학과

Characteristics of Nutrient Distribution by the Natural and Artificial Controlling Factors in Small Stream Estuary

SUNGCHAN KANG, SOHYUN PARK AND SOONMO AN*

Department of Oceanography, Pusan National University, Busan 46241, Korea

*Corresponding author: sman@pusan.ac.kr

Editor Man-Sik Choi

Received 26 July 2016; Revised 23 January 2017; Accepted 31 January 2017

ABSTRACT

본 연구는 소하천 하구의 영양염 분포를 조절하는 요인에 대해 알아보기 위하여 수행되었다. 남해안 당항포에 위치한 세 하천(닫힌 하구: 고성천, 열린 하구: 구만천, 마암천)에서 2010-12년까지 계절별로 영양염(질산염, 암모늄, 인산염) 농도를 측정하였다. 고성천의 댐은 담수의 희석을 막고 체류시간을 증가시켜 높은 영양염 농도의 원인이 되어 인위적인 요인이 소하천 하구의 영양염 분포에 중요함을 나타내었다. 그 외에 물리, 기후, 생지화학적 요인이 세 하천 영양염 분포에 영향을 주었다. 세 하천 모두에서 질산염은 상류에서 높고 하류로 갈수록 감소하였다. 이것은 상류 집수역에서 공급이 많고, 하류로 갈수록 희석 및 하구 내 생지화학적 과정에 의한 제거가 활발하기 때문으로 여겨진다. 특히 탈질소화 등 대표적인 생지화학적 질소영양염 제거과정은 상류에서 하류로 갈수록 감소하는 경향이 뚜렷하였다. 그러나 암모늄과 인산염은 하천에서 유입되는 농도가 높은 경우에만 상류에서 하류로 갈수록 농도가 낮아지는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 영양염 농도의 계절 분포는 여름철에 낮고, 겨울철에 높은 경향을 보였다. 여름철 유량으로 인해 체류시간이 감소하였고, 희석 증가로 하천 내 영양염 농도를 감소시켰으며, 높은 수온으로 인한 생물 생산에 의한 영양염 제거 역시 낮은 영양염 농도에 영향을 주었다. 소하천 하구는 높은 질소제거율(-k)을 가지는 등 대형하구와는 구별되는 영양염 거동을 보이며 향후 소하천 하구 관리를 위해서는 이러한 특성을 파악하는 것이 필수적이다.

This study was conducted to investigate the nutrient distribution and controlling factors in small stream estuaries. The seasonal variations of nutrient concentration (nitrate, ammonium and phosphate) were observed from 2010 to 2012 in the three streams located in Dang-hang (closed estuary: Go-seong, open estuary: Gu-man and Ma-am). The nutrient concentrations in Go-seong were significantly higher than other estuaries, because Go-seong is relatively large and has large nutrient load from the watershed. The dyke located at the estuary, also, caused the high nutrient concentration by reducing the dilution and increasing residence time. In all three streams, nitrate concentration was high at upstream and decreased toward the downstream, because high load of nutrient input were located at upstream. Dilution and biogeochemical removal toward the downstream also caused the trends. Especially, denitrification, a typical nitrogen removing process showed clear tendency of gradual decreasing from upstream to downstream. However, Ammonium and phosphate concentrations were high at upstream and decreased toward the downstream only when the nutrient loads from the rivers were high. Nutrient concentrations were low in summer and high in winter. Freshwater discharge in summer caused a decrease of the residence time and increase of the transport of nutrients to downstream and reduced the nutrient concentrations in the estuary. Nutrient removal by the biological production during high temperature periods also affected the low nutrient concentrations. Small stream estuaries showed distinct nutrient dynamics. It is necessary to understand these characteristics in order to properly manage the small stream estuary.

Keywords: Small stream estuary, Nutrient distribution, Denitrification

1. 서론

육지와 해양의 접이지대에 위치한 하구역은 육상으로부터 유입된 담수가 해수와 혼합되면서 물리, 화학, 생물학적으로 다른 환경과 구분되는 고유한 환경 특성을 나타낸다(Fairbridge, 1980; Sharp *et al.*, 1982). 하지만 이러한 하구역은 인접지역의 급격한 도시화 및 공업화에 따라 육상으로부터 물질 유입이 크게 증가했고, 수자원 확보 및 홍수 방지 등의 목적으로 여러 인공구조물이 건설되어 담수와 해수 교환 및 유동이 변하였다(Jickells, 1998; 안 등, 2011; Chang *et al.*, 2012). 이러한 인위적인 영향으로 인해, 이미 많은 하구에서 생지화학적 순환이 바뀌어 하구 생태계에 영향을 주는 중요한 요인인 영양염 농도 및 분포가 조절되고 있으며, 이에 대한 이해는 향후 생태계 변화를 예측하는데 필수적이다(Jickells, 1998; Liu *et al.*, 2003; 권 등, 2004; Liu *et al.*, 2009).

영양염은 일반적으로 비 보존적 거동(non-conservative behavior)을 보이는 물질로써, 육상에서 하구로 유입되면 하구의 물리적 과정(담수 유입, 조석, 지하수 유입) 및 생지화학적 과정들에 의해 제거되거나 재공급 된다(Sharp *et al.*, 1982; Sharp *et al.*, 1984; Kaul and Froelich, 1984; 권 등, 2004). 영양염의 거동에 영향을 미치는 주요 생지화학적 과정에는 식물체의 일차생산과 미생물의 분해작용이 있다. 하구로 유입된 영양염은 주로 일차 생산에 의해 흡수/제거되고, 미생물에 의한 유기물의 재광물화를 통해 재공급된다(Cooper and Cooke, 1984; Gumbrecht, 1993; Herbert, 1999; Arheimer and Liden, 2000). 예를 들면, 질산염, 암모늄과 같은 용존 무기질소의 경우 광합성 및 호흡에 의해 제거 및 공급되며 더불어 질산화 과정 및 탈질소화 작용을 포함한 미생물 과정을 통해 조절된다(Herbert, 1999; 이 등, 2012). 질산화과정은 유기물로부터 생성된 암모늄이 박테리아에 의해 아질산염과 질산염의 형태로 산화되는 것으로 주로 산소가 풍부한 호기성 환경에서 발생한다(Herbert, 1999; 이 등, 2012). 탈질소화는 질산염이 전자수용체로 이용되는 유기물 분해과정으로 질산염이나 아질산염을 산화이질소나 질소 가스 형태로 전환되어 질산염을 제거한다(Herbert, 1999; Royer *et al.*, 2004; 허 등, 2011; 이 등, 2012). 탈질소화는 하천 내에서 일차생산에 이용되는 질소 영양염(Reactive nitrogen)을 완전히 제거하기 때문에 탈질소화에 의한 질소 영양염 제거는 하구에서 일차생산을 조절할 수 있다(Groffman and Crawford, 2003; Royer *et al.*, 2004; Mulholland *et al.*, 2008). 용존 무기인은 주로 인산염의 형태로 존재하며 하구 내 광합성 생물에 의한 흡수 및 방출에 의한 재공급과 함께 부유입자물질과의 흡착 및 탈착에 의해 공급 및 제거된다(정과 조, 2003). 인산염은 담수에서 주로 철산화물, 탄산칼슘과 같은 부유입자물질에 흡착되어 기수역으로 이동하며, 이동하는 동안 해수 이온과의 경쟁에 의해 흡착되어있던 인산염이 탈착하는 것으로 알려져 있다(양 등, 1999; Arheimer and Liden, 2000; 김과 김, 2009).

하구는 얇은 수심으로 인해 일차생산에 의해 생긴 유기물이 대부분 하구 퇴적물로 침강한다. 그러므로 하구에서는 수층뿐만 아니라 퇴적층 또한 영양염 순환에 중요한 역할을 한다(McColl, 1974; Cowan *et al.*, 1996; Herbert, 1999; 정과 조, 2003; Utlay *et al.*, 2008). 수층에서 일차 생산에 의해 형성된 유기물의 약 50%가 퇴적층에서 분해되며, 퇴적층에서 재생산된 영양염의 0-80%가 식물플랑크톤 생산에 쓰인다(Cowan *et al.*, 1996). 이러한 하구역 내에서 일어나는 다양한 물리적, 생지화학적 과정에 의한 영양염의 거동을 파악하는 것은 하구 생태계를 이해하는데 필수적인 부분이다(Kaul and Froelich, 1984; Herbert, 1999; Huang *et al.*, 2006).

현재까지 하구에서 영양염 거동에 관한 연구는, 영양염 분포와 분포 원인 등에 관한 연구(Zhang, 1996; Rendell *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2003; Shen and Liu, 2009)가 수행되었으며, 양 등(2008)은 방조제 건설에 의한 영양염 거동 변화를 연구하였다. Cooper and Cooke (1984)와 Gumbrecht (1993)은 대형 수생식물이 영양염 플럭스에 미치는 영향을 고찰하였다.

위에서 언급한 여러 연구에도 불구하고 하구는 자연적인 변이(조석에 의한 담수와 해수간의 교환, 담수 유입량, 강우량 변화)가 큰 환경으로서, 영양염 동태에서 인간에 의한 영향을 판단하기 어려운 곳이다(Sharp, 1982; 안 등, 2011). 게다가 이러한 연구 또한 주로 대형 하구 위주로 수행되어 왔기 때문에 소하천 하구에서의 연구는 거의 없는 실정이다. 소하천 하구는 대형 하구와 달리 평균 수심이 얇기 때문에 수층뿐만 아니라 수층-퇴적물 간 질소, 인 순환(benthic-pelagic coupling)이 주요한 역할을 하며 소하천 하구를 효과적으로 관리하기 위해서는 수층뿐 아니라 수층-퇴적층의 연계과정을 이해할 필요가 있다(Herbert, 1999, Clavero *et al.*, 2000).

본 연구의 목적은 남해에 위치한 세 개의 소하천 하구의 영양염 거동을 이해하는 것이다. 인공 구조물(방조제)이 없는 열린 하구와 방조제가 있는 닫힌 하구에서 수층 영양염 및 탈질소화 자료를 이용하여 소하천 하구의 영양염 분포를 결정하는 요인을 파악하였다. 소하천의 경우 담수유입량의 급격한 변화, 짧은 체류시간, 자연적 인위적 변화에 대한 취약성 등, 대형하천과는 근본적으로 다른 영양염 순환을 보일 것으로 예상된다. 본 연구에서는 질소순환의 필수적인 과정인 탈질소화의 상대적인 기여도를 대형하천과 비교함으로써 소하천의 특성 규명을 시도하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 연구 지역

연구 지역은 경상남도 고성군에 위치한 소하천 하구들(마암천, 구만천, 고성천)로 마암천과 구만천은 당항포를 기준으로 북쪽에 위치해 있고 고성천은 당항포를 기준으로 남쪽에 위치해 있으며 세 지역의 하천수는 당항포로 유입된다(Fig. 1). 세 하천 수계유역은 큰 도시가 없고 상대적으로 경사가 완만한 농경지로 이루어져 있다. 유역 면적은 마암천, 구만천, 고성천 순으로 각각 20.6, 34.2, 19.7 km²이고 하천 폭은 고성천이 가장 크다. 하천 주변지역의 인구 밀도는 마암천, 구만천, 고성천 각각 2,200, 5400, 21,000명으로 고성천의 인구밀도가 가장 높다(안 등, 2011). 조사 시기동안 월 평균 강우량은 0-285.5 mm 범위로 대체로 여름에 집중되었으나, 2011년 11월의 경우 가을임에도 불구하고 강우량이 많았다.

세 하천은 지리적으로 가깝고 농업지 하천으로 이용되는 공통점이 있지만 방조제의 유무, 외부 공급원, 대형 일차생산자 서식분포에 차이를 나타내었다(안 등, 2011; Lee and An, 2015). 고성천은 하류에 배수갑문이 존재하는 거산방조제가 설치되어 있는 대표적인 닫힌 하구로, 담수와 해수의 혼합이 일차적으로 제한되지만, 갑문의 작동이 완벽하지 않아 간헐적으로 해수가 방조제 내측으로 침투되기도 하였다(안 등, 2011). 고성천으로 유입되는 물은 생활하수와 관개용수가 있으며, 구만천의 경우에는 상류에서 생활하수 유입이 대부분을 차지한다. 고성천은 방조제의 영향으로 마암천, 구만천에 비해 대형 일차생산자인 갈대의 면적이 약 39배 넓게 분포하였다(Lee and An, 2015).

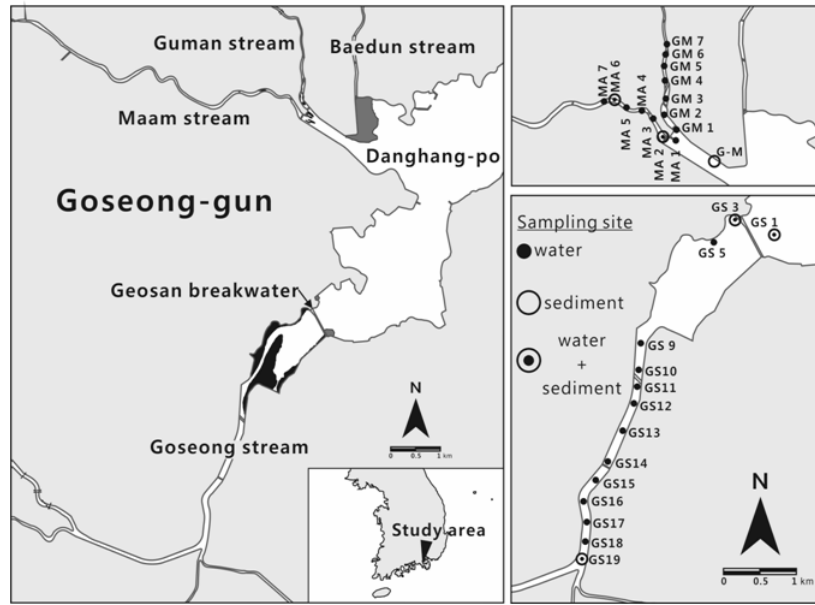


Fig. 1. Sampling station in the three stream estuary (Ma-am, Gu-man, Go-seong).

2.2 현장조사 및 시료분석

수층 영양염 분포

마암천, 구만천, 고성천의 상류에서 하류까지 수층 영양염 분포 경향을 알아보기 위해 2010년 8월부터 2012년 2월까지 총 10회(2010년 8월 2회, 11월, 2011년 2월, 5월, 8월, 9월, 10월, 11월, 2012년 2월)에 걸쳐 현장조사를 수행하였다. 마암천과 구만천에서는 상류 1 km를 대상으로 영양염 농도를 측정하였고, 고성천은 거산 방조제에서 상류 4.5 km를 대상으로 농도를 측정하였다(Fig. 1). 총 27개 정점(마암천과 구만천: 각각 7개 정점, 고성천: 13개 정점)에서 표층수 시료를 채수하였으며, 표층수 시료는 현장에서 유리섬유필터(Whatman GF/F 47 mm)를 이용하여 여과한 후 분석 시까지 -20°C로 냉동 보관하였다. 영양염은 비색법을 사용하였는데, 질산염(nitrate)은 Jones(1984)의 방법을 암모늄(ammonium)과 인산염(phosphate)은 Strickland and Parsons(1972)의 비색법을 이용하여 측정하였다.

퇴적층의 생지화학적 과정

퇴적층의 생지화학적 과정을 알아보기 위해 2010년 8월부터 2012년 2월까지 총 7회(2010년 8월, 11월, 2011년 2월, 5월, 8월, 11월, 2012년 2월)에 걸쳐 마암천(MA6, MA2, G-M)과 고성천(GS19, GS3, GS1)에서 세 정점씩 선택하여 퇴적물 배양 시료를 채취하였다(Fig. 1). 퇴적물 시료는 원기둥 모형의 투명한 아크릴 코어(높이 22 cm, 내경 4 cm)를 이용하여, 저조시기에 정점당 12개의 시료를 채취하였으며, 배양 시 필요한 현장수도 동시에 채수하였다. 각 정점에서 표층수와 온도와 염분, 저층 퇴적물 온도를 측정하였다.

현장에서 채취한 코어를 실험실로 옮긴 후, 탈질소화 측정을 위해 동위원소 추적자인 0.5 M의 $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ (98 atom % ^{15}N)를 첨가하여 배양하였다(최종농도는 현장수 + 100 μM). 수층과 퇴적층의 질산염이 원활하게 혼합 될 때까지 기포 발생기를 이용하여 12-24시간 정도 전배양(pre-incubation)을 하였고, 이후 현장에서 측정된 퇴적물 온도를 유지한 채 퇴적물 코어를 배양하였다. 배양 시 정점당 12개 코어 중 6개는 빛($100\text{u Einstein m}^{-2}\text{min}^{-1}$)을 비춘 채, 나머지는 빛을 차단하여 배양하였다.

시간에 따른 용존 기체(O_2 , $^{28}\text{N}_2$, $^{29}\text{N}_2$, $^{30}\text{N}_2$, Ar)의 농도 변화는 배양 후 0, 1, 2, 24시간이 될 때 명 배양한 코어 2개와 암 배양한 코어 2개의 수층 용존 기체를 MIMS (Membrane inlet mass spectrometry) 시스템을 이용하여 측정하였다(안 등, 2001; 이 등, 2011). MIMS에서 측정된 용존 기체 농도는 표준 기체인 아르곤 가스(Ar)의 비율로 나타내었다. 각 용존 기체의 비율은 표준 용액(20°C, 0 ppt와 20°C, 30 ppt)과 비교하여 농도를 환산하였다. 탈질소화는 $^{29}\text{N}_2$ 와 $^{30}\text{N}_2$ 의 농도변화로부터 isotope pairing technique (Nielsen, 1992)을 이용하여 구하였으며, 수식은 다음과 같다.

$$\text{총 탈질소화율} = D_{14} + D_{15}$$

$$D_{14} = n(^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}) / 2n(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}) * D_{15}$$

$$D_{15} = 2n(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}) + n(^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}) \quad (1)$$

$$D_{14} = ^{14}\text{NO}_3^- \text{를 이용한 탈질소화율}$$

$$D_{15} = ^{15}\text{NO}_3^- \text{를 이용한 탈질소화율}$$

$$n(^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}): ^{29}\text{N}_2 \text{ 발생률(N-equivalent)}$$

$$n(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}): ^{30}\text{N}_2 \text{ 발생률(N-equivalent)}$$

2.3 하천유량 산정

상류에서 유입되는 담수는 영양염을 공급하거나, 희석하는 등 하천 내 영양염 거동에 중요한 역할을 하므로, 하천 유량 측정은 중요한 의미가 있다. 현장 조사에서 측정하지 못한 하천 유량은 과거 유량 자료와 강우량 자료 간 회귀식을 이용하여 추정하였다(Fig. 2). 마암천과 구만천의 과거 월 평균 유량은 1997-2006년 자료(경상남도, 2008)를 이용하였고, 고성천의 평균 유량은 1968-1991년 자료(건설교통부, 1993)를 이용하였다. 강우량은 기상청 자료를 이용하였다. 강우가 시작되고 일정 시간이 경과된 후에 유량이 증가하므로(신 등, 2001), 조사기간 동안 세 하천의 유량은 구해진 회귀식에 현장조사가 수행되기 7일 전의 선행 강우량을 대입하여 추정하였다.

2.4 통계 분석

조사 시기별 세 하천(마암천, 구만천, 고성천)의 영양염(질산염, 암모늄, 인산염)농도 차이를 통계적으로 알아보기 위해서 SPSS 프로그램(Ver. 12.0)을 이용하여 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 수행하였다. 통계적 유의성은 $\alpha < 0.05$ 수준으로 유의확률(p-value)가 0.05 이하 일 때 하천 간 농도가 유의한 차이를 보인다고 판단하였다.

3. 결 과

3.1 연구지역의 하천 유량 추정

과거 자료를 기초로 세 하천의 유량 추정치는 마암천, 구만천, 고성천 각각 0.1-2.1 m³/s(평균 : 0.7 m³/s), 0.1-2.1 m³/s(평균 : 0.7 m³/s), 0.0-7.5 m³/s(평균 : 2.0 m³/s)로 계산되었다(Fig. 2). 유량은 일반적으로 여름에 높고 겨울에 낮으나, 2011년 11월에는 가을임에도 높은 강우량을 보여 유량 추정치(마암천 : 1.8, 구만천 : 1.8, 고성천 : 6.2 m³/s) 역시 높았다.

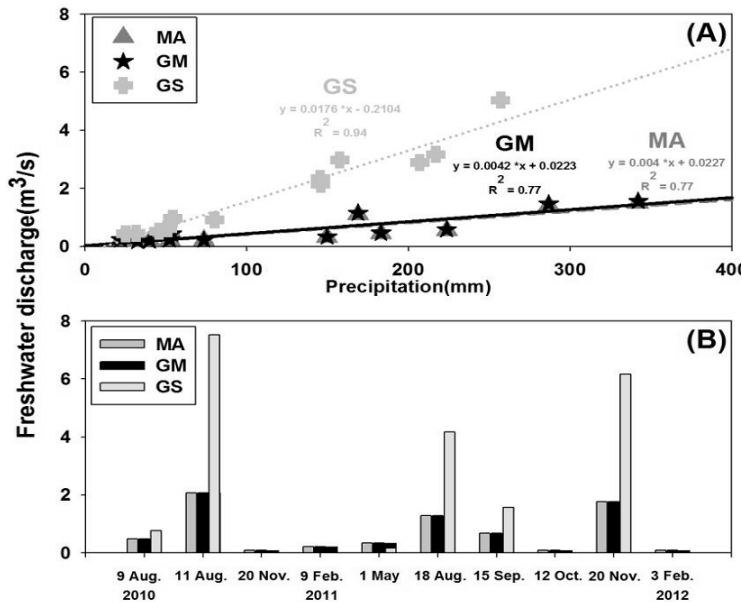


Fig. 2. (A) Relationship between discharge and precipitation (monthly mean) (B) River discharge (m³/s) of three stream estuary (Ma-am (MA), Gu-man (GM), Go-seong (GS)) were calculated on the basis of the relationship between the past monthly river discharge and 7-day antecedent precipitation.

3.2 소하천 내 수층 영양염 분포

세 하천에서 수층 질산염, 암모늄, 인산염 농도를 측정하였다. 질산염 농도는 상류에서 높고 하류로 갈수록 낮은 경향(R²: 0.68-0.81)을 보였으며, 고성천(150-350 μM)이 마암천(2.2-176 μM), 구만천(4.3-209 μM)보다 높았다(Fig. 3). 조사 시기별 질산염 농도 변화를 살펴보면, 세 지역 모두 강우량이 적은 봄철과 겨울철에 농도가 높았으며, 강우량이 많은 여름철에 낮았다. 마암천은 11월 조사에서 상류의 질산염 농도의 변화가 컸으며, 구만천 2011년 5월 조사에서 높은 농도를 보였다(Fig. 4).

세 하천 담수의 암모늄 농도 역시 고성천(47.1 μM)이 마암천(6.7 μM), 구만천(19.7 μM)보다 높았다(Fig. 3). 공간별 암모늄 농도분포 경향은 마암천과 구만천은 상류와 하류 간 경향성을 보이지 않으며(R²=0.00, 0.38) 각각 0.5-16.5 μM, 0.0-138.8 μM의 범위를 나타냈다. 구만천 암모늄 농도는 대체로 20 μM 이하로 나타났지만, 구만천 본류와 지류가 만나는 GM6에서 농도가 높았다. 고성천은 0.0-173.6 μM의 범위로 상류에서 높고 하류로 갈수록 낮아지는 경향을 보였다(R²=0.56).

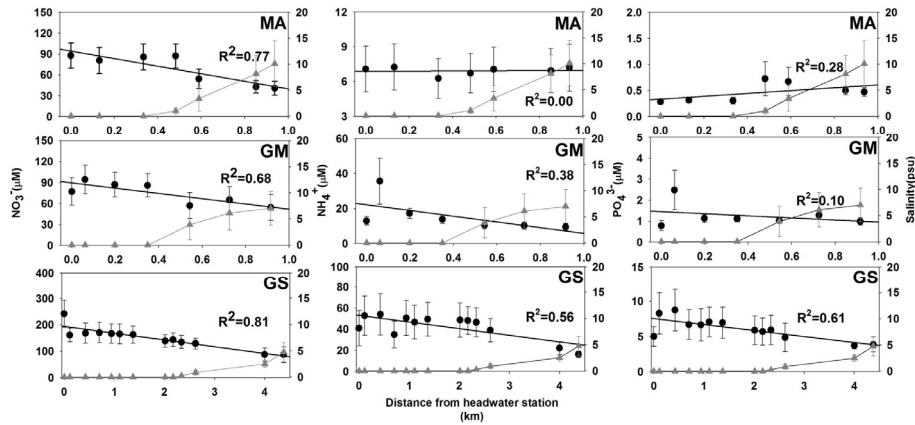


Fig. 3. Concentration of nutrient (nitrate, ammonium, phosphate) with distance from the upper most sampling station in three stream estuary (Ma-am (MA), Gu-man (GM), Go-seong (GS)) from 9 August 2010 to 3 February 2012. Error bar indicates standard error (n=10). (● : nutrient concentration, ▲ : salinity).

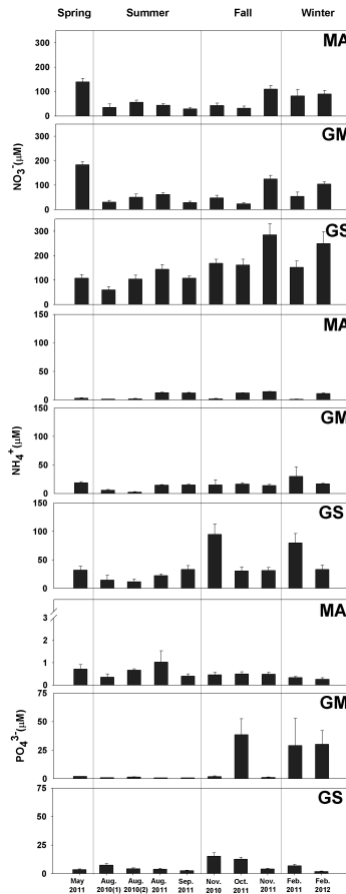


Fig. 4. Seasonal variability of average surface nutrient concentration in three stream estuary (Ma-am (MA), Gu-man (GM), Go-seong (GS)) from 9 August 2010 to 3 February 2012. Error bar indicates standard error.

세 지역의 인산염 농도 분포경향은 암모늄 농도의 분포 경향과 유사하였다. 마암천의 인산염 농도는 0.0-6 μM 의 범위로 나타났고, 구만천의 인산염 농도는 0.1-8.4 μM 의 범위를 보였으며 이들 두 하천에서는 상류에서 하류까지 일정한 경향을 보이지 않았다($R^2=0.28, 0.10$; Fig. 3). 마암천의 인산염 농도는 대부분 지역에서 1 μM 이하였으며, 구만천 인산염 농도는 2 μM 이하로 나타났지만 GM6 정점은 0.4-8.4 μM (평균: 2.5 μM)의 범위로 다른 정점에 비해 농도가 높았다. 고성천의 인산염 농도는 0.1-30.8 μM 의 범위로 상류에서 높고 하류로 갈수록 낮아지는 경향을 보였다($R^2=0.61$). 인산염 농도 역시 고성천(6.7 μM)이 마암천(0.4 μM), 구만천(1.5 μM)보다 대체로 높았다.

3.3 유량과 수층 영양염 농도

세 하천에서 조사시기별로 추정된 유량과 영양염 농도와의 관계를 살펴보았다. 세 하천의 수층 영양염 농도는 대체로 유량이 약 0.2 m^3/s 보다 작을 때 영양염 농도가 높았으며, 농도의 편차가 컸다. 구만천과 고성천의 암모늄과 인산염은 일정 유량 이후, 유량이 증가함에 따라 농도가 감소하고 일정한 농도를 유지하였으나, 마암천의 암모늄과 인산염은 유량에 따른 농도 변화를 보이지 않았다(Fig. 5). 2011년 5월, 11월에는 유량이 높았지만 세 하천에서 질산염 농도가 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5).

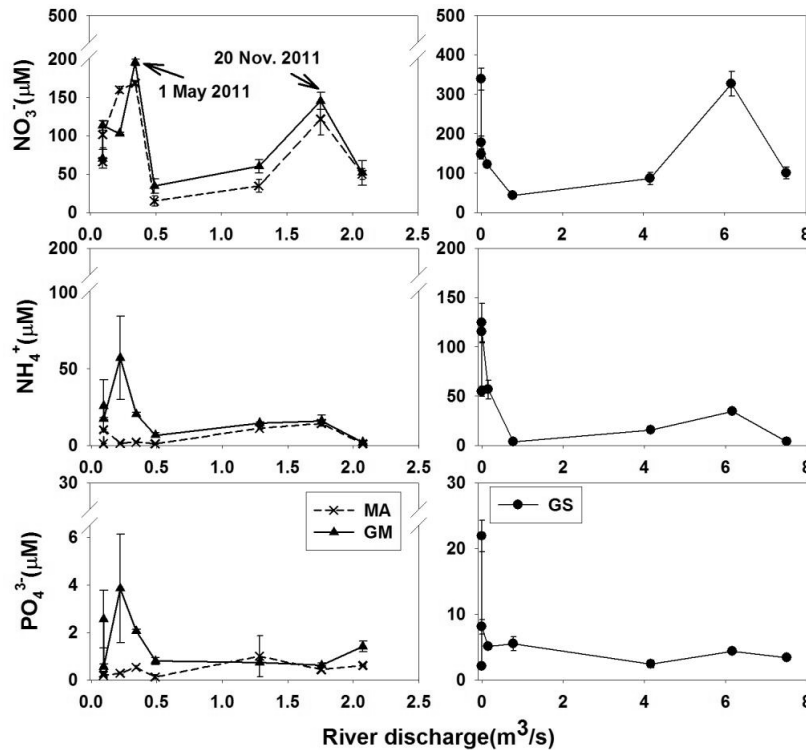


Fig. 5. Concentration of nitrate, ammonium and phosphate in freshwater in three stream estuary (Ma-am (MA), Gu-man (GM), Go-seong (GS)). Error bar indicates standard error (n=3 to 11).

3.4 소하천 내 탈질소화율 계절변화

하천간 평균 탈질소화율은 고성천($0.3 \text{ mmole N}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)이 마암천($0.1 \text{ mmole N}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)보다 높았으며, 여름철에 높고(마암천 : 0.3, 고성천 : $0.5 \text{ mmole N}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) 겨울철에 낮았다(마암천 : 0.01, 고성천 : $0.1 \text{ mmole N}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). 상, 하류 간 탈질소화는 정점(MA6, MA2, G-M, GS19, GS3, GS1)별로 각각 0.0-0.7(0.3), 0.0-0.4(0.1), 0.0-0.2(0.1), 0.1-1.4(0.7), 0.0-0.4(0.2), 0.0-0.2($0.1 \text{ mmole N}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)로 상류에서 하류로 갈수록 감소하였다(Fig. 6).

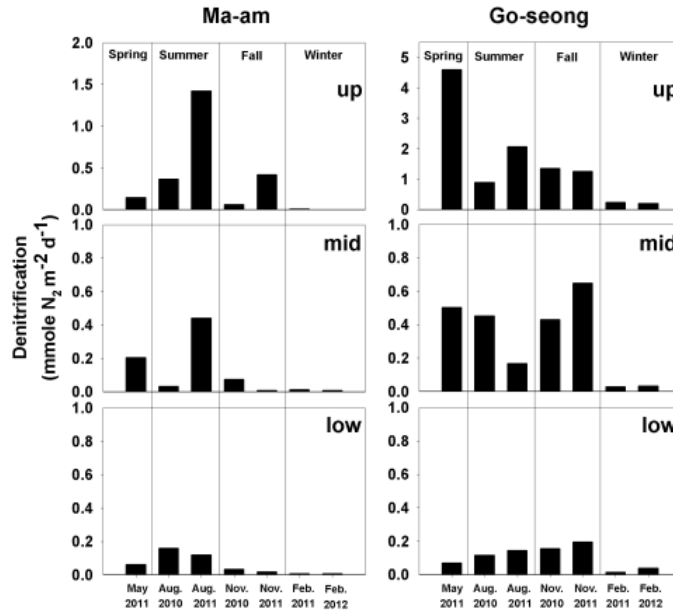


Fig. 6. Seasonal variability of denitrification in Ma-am (MA), Go-seong (GS). unit: $\text{mmole m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. "up", "mid" and "low" represents locations of the streams.

4. 토 의

4.1 하천 하구의 영양염 공간 분포 경향

세 하천의 영양염 농도의 공간분포는 크게 세 가지 경향을 나타냈다. 첫 번째 유형은 영양염 농도가 상류에서 높고 하류로 갈수록 낮아지는 경향으로 세 하천의 질산염과 고성천의 암모늄, 인산염 그리고 구만천의 암모늄에서 나타났다(Fig. 3). 질산염은 세 하천에서 암모늄과 인산염에 비해 수층 내 영양염 농도가 높았으며, 상-하류 간 염분 감소 경향이 가장 뚜렷하였다. 상류의 높은 질산염은 유입되는 공급원의 영향이다. 인간활동에 의한 산업, 농업, 축산, 도시의 오수 등으로 인한 유입원은 하구, 하천 영양염 수지에 큰 부분을 할당한다(Shen and Liu, 2009). 세 하천 주변에는 큰 도시는 없으나, 상류에 존재하는 농경지의 영향이 상류의 높은 질산염 농도에 영향을 미친 것으로 판단된다. 하천을 따라 감소하여 하류에서 낮은 농도를 나타내는 요인은 일차적으로는 해수와 희석의 영향으로 판단된다(Liu *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2012). 그 외에 하천 내 식물플랑크톤 및 대형 일차생산자에 의한 이용, 탈질소화와 같은 질산염 제거과정 등이 하류로 갈수록 낮은 농도를 보이게 한다(Newbold,

1981; Kaul and Froelich, 1984; Zhang, 1996; Peterson *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2009). 질산염과 달리, 암모늄과 인산염의 경우에는 하천에서 유입되는 농도가 높을 경우에만 상류에서 하류로 갈수록 농도가 낮아지는 경향이 뚜렷하였으며, 고성천의 암모늄과 인산염, 구만천의 암모늄에서 이러한 경향을 보였다.

두 번째 유형은 영양염 농도가 하천의 상류와 하류 간 뚜렷한 경향성이 없이 상대적으로 낮은 농도를 보이는 패턴으로 마암천의 암모늄과 인산염, 구만천의 인산염에서 이러한 경향이 나타났다. 수층의 암모늄 공급과정으로는 육지로부터 유입, 퇴적물에서 수층으로 공급이 있으며 제거과정으로는 생물동화와 질산화과정이 있다. 암모늄은 아질산염이나 질산염 등의 다른 질소 영양염에 비해 생물 동화에 적은 에너지가 요구되어 생물들에게 우선적으로 흡수된다(McColl, 1974; Kaul and Froelich, 1984; Moon, 1989; Rendell *et al.*, 1997; Hu and Li, 2009). 또한 수심이 낮은 지역에서는 질산화 과정이 활발하게 진행된다(Peterson *et al.*, 2001; Hu and Li, 2009). 마암천은 상류에서의 농도가 높지 않으며, 암모늄 농도 분포에 영향을 미치는 공급과 제거 과정이 혼재하여 상류에서 하류까지 암모늄 농도가 명확히 감소하는 경향을 보이지 않았다. 인산염은 일차생산에 의해 제거될 뿐 아니라 부유물질에 흡착되어 제거된다(Kaul and Froelich, 1984; Huang *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2009). 마암천과 구만천의 인산염 농도 역시 상류의 낮은 농도로 인해 공간 분포가 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다.

세 번째는 영양염 농도가 급격히 변화는 보이는 유형으로, 구만천의 GM6 정점과 고성천 상류에서 나타났다. 이러한 원인은 지류 및 관개용수에서 높은 영양염을 가진 담수 유입으로 판단된다. 하천 내 영양염 분포 변화는 주 하천과 더불어 지류 하천이나 외부 공급원의 유입에 따라 농도 편차가 크게 나타난다(Zhang, 1996; Liu *et al.*, 2003; Shen and Liu, 2009). GM6정점은 아파트 단지 내에서 시작하는 지류가 구만천 본류와 합쳐지는 지점이다. 유량이 특히 적은 가을과 겨울에 본류가 흐르는 GM7보다 영양염 농도가 높았으며, 이것은 지류의 생활하수가 유입된 것으로 추정된다(Day, 1989; Hobbie, 2000; Liu *et al.*, 2003; Shen and Liu, 2009). 고성천 상류의 정점 간 영양염 농도의 큰 편차는 다수의 관개용수로에서 유입되는 농업용수에 의한 것으로 판단된다. 이밖에 지하수를 통한 영양염 유입이 위에서 언급한 3가지 유형을 변형시킬 것으로 예상되나, 본 연구에서 그 영향 정도를 파악하지는 못하였다(김 등, 2005).

4.2 세 소하천 영양염 분포의 자연적인 조절요인

유량, 선행강우, 수온에 의한 소하천 내 영양염 조절

하구 내 수층 영양염 농도는 하천 유량, 선행강우, 수온 등에 의해 조절되며, 이러한 요인들의 영향은 하천 특성에 따라 다른 분포를 나타낸다(Shen and Liu, 2009). 일반적으로 하천 유량의 계절 차이에 의한 결과로, 가을과 겨울에 적은 유량은 체류시간을 증가시키고 희석을 저해시켜 영양염 농도가 증가한다(Fig. 2(B); Jickells, 1998; Arheimer and Liden, 2000; Chang *et al.*, 2012). 반면에 대체로 유량이 많은 여름철은 선행강우의 영향으로 인해 다량의 영양염이 하류로 이동하였으며, 상대적으로 체류시간이 감소하여 하천 하구 내 영양염의 농도가 낮다(Royer *et al.*, 2004).

조사지역의 세 소하천에서 시기에 따른 영양염 농도는 대체로 여름에 낮고 가을과 겨울에 높았으며(Fig. 4), 유량이 약 $0.2 \text{ m}^3/\text{s}$ 보다 적었을 때 농도가 높고, 유량이 증가함에 따라 농도가 감소하고 일정하였다(Fig. 5). 암모늄에 비해 생물 생산에 의한 제거가 다소 약해 보존적 거동을 보이는 질산염은 수층 내에서 질산화과정에 의해 빠르게 형성되어 농도가 높지만, 유량이 많을

시 빠르게 유출되기 때문에 낮은 농도를 보인다(Sharp, 1982; Sander *et al.*, 1997; Peterson *et al.*, 2001; Royer *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2009). 그러나 2011년 5월과 11월은 유량이 많음에도 질산염 농도가 높았는데, 이것은 5월의 경우는 모내기 시기동안 사용된 비료 등이 강우에 의해 유입되었고(양, 2006; 김 등, 2008), 11월은 조사 직전에 발생한 많은 강우(약 100 mm)로 인해 주변 육상 토양의 질산염이 다량으로 유입되기 때문일 것이다(양, 2006; Li *et al.*, 2007; 안 등, 2013).

암모늄 농도는 일정 유량 이상일 때, 대체로 유량에 관계없이 일정한 경향을 나타내었는데, 이는 다른 질소영양염에 비해 생물들에게 우선적으로 흡수되기 때문에 하천 내에서 빠르게 제거되었기 때문이다(Sharp, 1982; 현 등, 1999; Herbert, 1999; Hu and Li, 2009; 이 등, 2012). 인산염 농도는 암모늄 농도분포와 유사하였다. 인산염 역시 하천으로 유입되면 생물생산에 의해 제거되고, 퇴적물에 쉽게 흡착되어 빠르게 제거된다(Rendell *et al.*, 1997; Lee and bang, 2000; Hathaway *et al.*, 2012).

높은 수온과 일사량은 생물생산에 의한 영양염 제거를 증가시키므로, 하천 유량과 및 강수와 더불어 여름철 하천 영양염 농도 감소의 요인으로 판단된다(Sharp, 1982; Herbert, 1999; Arheimer and Liden, 2000; Shen and Liu, 2009).

퇴적층에서의 영양염(질산염)제거

탈질소화는 수온, 질산염 및 유기탄소의 공급, 용존산소농도, 염분 등에 의해 조절되며, 하천 환경에 따른 탈질소화의 계절적 변동 및 시공간적 차이가 크다고 알려져 있다(Billen *et al.*, 1985; Seitzinger, 1988; Herbert, 1999; Royer *et al.*, 2004; Fear *et al.*, 2005; Wall *et al.*, 2005). 마암천과 고성천 하구의 계절 간 탈질소화는 여름에 높고 겨울에 낮았다(Fig. 6). 이러한 원인은 수온의 영향으로 판단된다. 여름철은 상대적으로 질산염 농도가 낮음에도 불구하고 수온이 높아 탈질소화 박테리아의 신진대사가 촉진되어 탈질소화가 증가한다. 또한 여름철 유기물 분해가 촉진됨에 따라 질산화 - 탈질소화 연계과정(Coupled nitrification - denitrification)이 활발하여 질산화 과정에 의해 공급된 질산염이 이용되기 때문에 탈질소화가 높았던 것으로 판단된다(Seitzinger, 1988; Royer *et al.*, 2004; Wall *et al.*, 2005; Mullholland *et al.*, 2008; 허 등, 2011). 마암천과 고성천의 탈질소화율의 공간분포는 전반적으로 상류에서 높고 하류에서 낮았다(Fig. 6). 상, 하류 간 탈질소화율의 차이는 질산염 농도와 염분에 의한 영향으로 추정된다. 하천 집수역에서 유입되는 질산염은 상류에 풍부하지만 하류로 이동할수록 농도가 감소하게 되어 탈질소화에 이용되는 질산염이 감소한다(Seitzinger, 1988; Fear *et al.*, 2005; Giblin *et al.*, 2010). 또한 염분이 높을수록 퇴적물에 흡착되어 있던 암모늄이 탈착되어 질산화 박테리아 활동을 억제시키고, 염분이 높을수록 황화물 농도가 증가하여 DNRA(Dissimilatory nitrate reduction to ammonium, 질산염→암모늄)를 촉진시키고 질산화과정이 억제되므로 상류에 비해 탈질소화가 낮은 것으로 판단된다(Seitzinger, 1988; Giblin *et al.*, 2010).

4.3 소하천 영양염 분포의 인위적인 조절요인

방조제 유무 및 오염 부하에 따른 영향

연구지역에서 영양염 농도는 전반적으로 고성천이 마암천, 구만천보다 높았다(Fig. 4). 이것은 고성천이 다른 두 하천에 비해 주변 집수역의 인구밀도가 높고 관개수문에서 농업용수가 직접적으로 유출됨에 따라 상류에서 다량의 영양염이 공급되기

도 하지만, 고성천은 하류에 방조제가 존재하는 닫힌 하구이기 때문에 다른 두 하구에 비해 체류시간이 길고 수층이 안정화되어 있기 때문이다(Jickell, 1998; 양 등, 1999).

질산염의 경우, 대체로 고성천에서 농도가 높았지만 2011년 5월의 경우 예외적으로 고성천에서 농도가 낮았다. 일반적으로 대형일차생산자는 4월에 싹이 튼 후 여름(7월-9월)까지 빠르게 성장하여 질산염을 소비함에 따라(Choung and Kim, 1989; 안 등, 2006) 마암천 구만천에 비해 고성천에 존재하는 넓은 갈대 군락지에서 대형 일차생산자에 의해 상당량의 질산염이 제거되었을 것으로 생각된다(Cooper and Cooke, 1984; Herbert, 1999; Lee and An, 2015).

고성천에서 높은 인산염 농도 역시 다른 두 하천에 비해 많은 양의 인산염이 유입되었기 때문이며, 또한 하류의 방조제로 인해 수층이 안정화됨에 따라 퇴적물의 재부유가 억제되어 부유물질과 쉽게 흡착하지 못한 것으로 판단된다(Shen and Liu, 2009). 이와 더불어 수층이 안정화되면 용존 산소 농도가 감소함에 따라 퇴적층에서 수층으로 유입되는 인산염 플럭스가 많아지기 때문에 상대적으로 높은 농도를 나타낸 것으로 판단된다(Cowan *et al.*, 1996; Malecki *et al.*, 2004).

4.4 대형 하구와의 비교

낮은 수심의 소하천 퇴적층에서의 영양염(질산염)제거

소하천은 계절별 유량의 급격한 차이, 짧은 체류시간, 자연적 인위적 변화에 취약한 지역으로 대형 하구와 다른 영양염 순환을 보일 것으로 예상된다. 또한 수심이 낮아 퇴적층에서 영양염 제거율이 높을 것이다. 하천의 규모와 인위적인 구조물에 따른 영양염 순환을 알아보기 위해 소하천인 연구지역의 마암천과 고성천 하구, 대형하천인 섬진강(국토해양부, 2009)과 영산강(국토해양부, 2013)하구에서 영양염 특성을 비교해 보고자 하였으며, 특히 질소순환의 필수과정이자, 퇴적층에서 질산염 제거기작인 탈질소화의 상태적 기여도를 비교하였다.

Nutrient Spiraling Metrics을 이용하여 퇴적층에서 탈질소화에 의한 질산염 제거율을 정량화하였다(Fig. 7). Nutrient Spiraling Metrics란 수층의 영양염이 하류로 이동하면서 영양염 순환(Nutrient cycle)과정을 겪는데, 이러한 과정을 단위면적 또는 부피를 기준으로 정량화한 것이다(Newbold, 1992; Ensign and Doyle, 2006). 본 연구에 사용될 공식은 Newbold(1992)의 계산법을 변형한 것으로 하천에서 무기질소를 제거하는 대표 기작인 탈질소화만을 고려하여 질산염 이용 속도 및 제거율을 사용하였다(Herbert, 1999; Groffman and Crawford, 2003; Royer *et al.*, 2004; Mulholland *et al.*, 2008). 비록 혐기성 암모늄 산화(Anaerobic ammonium oxidation, Anammox) 또한 무기질소를 제거하는 과정중 하나이지만, 수심이 얇은 하구 퇴적물에서 탈질소화와 비교해 anammox에 의한 상대적 기여도가 4% 이하로 낮아(이, 2009; Brin *et al.*, 2014) 그 영향을 무시하였다.

Royer *et al.*(2004)의 탈질소화 이용 속도(Denitrification uptake velocity, $V_{f,dn}$)는 수층의 질산염 분자가 퇴적층으로 수직적으로 이동하는 속도로, 퇴적층에서 탈질소화에 의한 질산염 제거 속도를 나타낸 것이다. 즉, 수층 질산염의 이용가능성에 비례하여 저층 퇴적물에서 발생하는 탈질소화의 효율성을 나타낸 것이다. 질산염 제거율(Nitrate loss rate, $-k$)은 질산염 유입량에 따른 탈질소화 제거 비율을 나타낸 것으로 외부에서 질산염 공급 및 질산화 과정이 없다고 가정하였을 때, 탈질소화에 의한 질산염 제거 효과를 나타낸 것이다.

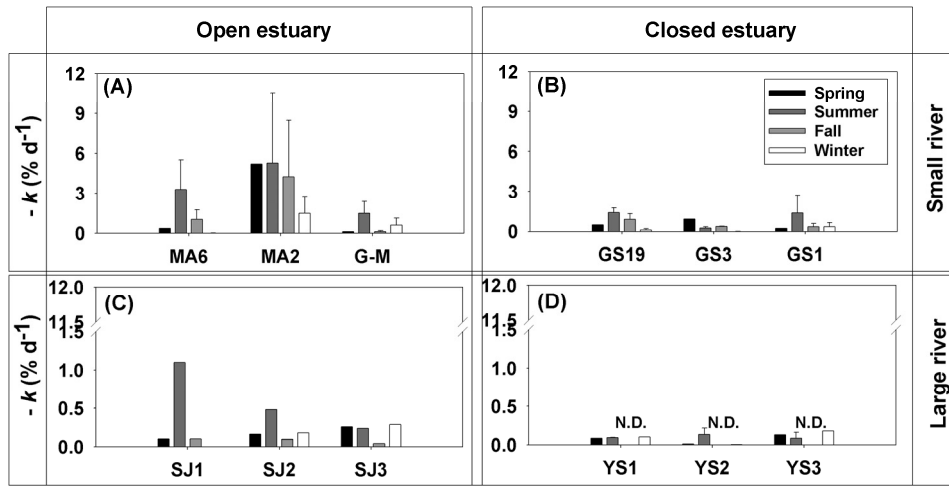


Fig. 7. Nitrate loss rate ($-k$) in small estuary in this study ((A): Ma-am (MA6, MA2, G-M) and (B): Go-seong (GS19, GS3, GS1)) and Large estuary ((C): Seom-jin (SJ1, SJ2, SJ3) and (D): Young-san (YS1, YS2, YS3)). Note the scale difference in the each panels. N.D. means no data.

$$V_{f,dn} = U/C$$

$$-k = V_{f,dn} / h$$

(2)

$V_{f,dn}$: 탈질소화 이용속도($m\ d^{-1}$ or $mm\ min^{-1}$)

U: 단위 면적당 탈질소화율($mmole\ m^{-2}\ d^{-1}$)

C: 수층 질산염 농도(μM)

$-k$: 질산염 제거율(d^{-1})

h: 수심(m)

섬진강 하구는 자연형 하구로 상류(SJ1), 중류(SJ2), 하류(SJ3)정점을 비교하였고, 영산강 하구는 방조제가 존재함에 따라 방조제 내측의 상류 정점(YS1), 방조제와 인접한 내측(YS2)과 외측의 정점(YS3)을 본 연구와 비교하였다.

질산염 유입량 중 탈질소화에 의한 질산염 제거율인 $-k$ 는 소하천인 마암천 고성천이 대형하구인 섬진강과 영산강 하구에 비해 높았다(Fig. 7). 소하천은 $0.0\sim 10.6\% d^{-1}$ 의 범위를 보여 $0.0\sim 1.1\% d^{-1}$ 의 범위를 보인 대형하구에 비해 약 10배의 높은 질산염 제거율을 보였다. Alexander *et al.*(2000)의 연구에서는 수심이 1m 이하일 때 질산염 제거율은 $45.5\% d^{-1}$ 이었으며, 수심이 깊어짐에 따라 지수적으로 감소한다는 연구와 같은 결과를 나타내었으며, Schaller *et al.*(2004), Royer *et al.*(2004), Herrman *et al.*(2008)등에서 대형하구에 비해 소하천 내의 퇴적층에서 질산염 제거가 높았다는 결과와도 일치하였다. 닫힌 하구와 열린 하구를 비교해 보면, 소하천과 대형 하구 모두 열린 하구에서 높은 경향을 나타냈다. 소하천의 높은 제거율은 대형 하천보다 수심이 낮기 때문에 기대되었던 결과로써, 육상에서 해양으로 유입되는 영양염 제거에 소하천이 매우 효과적임을 시사한다. 닫힌 하구는 체류시간을 증가시켜 질소 영양염 제거를 촉진시킬 것으로 기대하였으나, 실제 제거효율은 열린 하구에 비해 낮았다.

5. 결 론

본 연구에서는 남해 당항포에 위치한 소하천 세지역에서 하구 내 영양염 분포를 알아보고, 영양염 분포에 영향을 미치는 요인을 자연적인 요인과 인위적인 요인들로 구분하여 이들 요인에 의한 영양염 분포패턴을 파악하였다. 또한 이들 소하천에서의 영양염 분포와 대형 하구와의 비교를 통해 하구 규모에 따라 제거되는 영양염의 거동을 추정하였다.

소하천의 영양염의 공간적인 분포는 주변 유역으로부터의 유입, 희석, 하천 내 식물플랑크톤과 대형일차생산자에 의한 이용, 영양염 제거작용 등의 복합적인 요인에 의해 차이를 보였다. 질산염은 상류의 담수지역에서 높고, 하류로 갈수록 감소하는 뚜렷한 경향을 나타내었는데, 이것은 상류에서 다량의 질산염의 공급과 하류로 갈수록 질산염의 희석, 하구 내 생지화학적 과정에 의한 질산염의 제거가 일어났기 때문이다. 그러나 암모늄과 인산염은 상류의 농도가 높은 경우에만 하류로 갈수록 낮아지는 경향이 뚜렷한 공간 분포를 보였다.

계절별 영양염 분포는 유량, 선행강우, 수온 등의 자연적인 요인과 방조제 설치 등의 인위적인 요인 등에 의해 영향을 받은 것을 확인하였다. 일반적으로 유량이 적은 갈수기에 영양염 농도가 높았고, 유량이 증가함에 따라 영양염 농도가 감소하였다. 그러나 조사 시기에 따라 선행 강우의 영향으로 영양염이 조절되기도 하였다. 방조제의 설치로 담수가 외해로 빠져나가지 못하게 하여 해수와의 희석 차단, 내측 담수 체류시간의 증가 등으로 인해 영양염 농축을 증가시켰다.

하천의 규모와 구조물 유무에 따른 질산염 제거율을 비교해 본 결과 소하천에서는 0.0~10.6% d^{-1} , 대형 하구에서는 0.0~1.1% d^{-1} 로 소하천에서 질산염 제거율이 높았다. 또한 방조제가 존재하지 않은 하구에서 질산염 제거율이 높았다.

사 사

이 논문은 2016년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(내만 빈산소수괴 해소기술개발). 심사를 맡아 좋은 의견을 주신 심사위원분들께 깊이 감사드립니다.

참고문헌(References)

- 건설교통부, 1993. 죽천천·고성천·진전천·연초천 하천정비기본계획.
- 경상남도, 2008. 마암천·구만천·수양천 하천정비기본계획.
- 국토해양부, 2009. 하구역 관리체제 구축연구(III) - 섬진강 하구 -.
- 권기영, 문창호, 이재성, 양성렬, 박미옥, 이필용, 2004. 섬진강 하구역에서 영양염의 하구내 거동과 플럭스. 한국해양학회지, **9**(4): 153-163.
- 기상청, 기상년도 각년도.
- 김규범, 황동운, 류재웅, 이용우, 2005. 한반도 연안 해역에서 해저 지하수 유출의 환경 생태학적 중요성. 한국해양학회지, **10**(4): 204-212.
- 김동선, 김경희, 2009. 황해 근소만 조간대 퇴적물에서 인산염 흡착이 저층플럭스에 미치는 영향. Ocean and Polar Research, **31**(3): 247-255.
- 김진호, 한국현, 이종식, 2008. 농촌유역의 강우사상별 농업 비점원오염물질 유출특성. 한국물환경학회지, **24**(1): 69-77.

- 신은성, 최지용, 이동훈, 2001. 농업지역의 비점오염물질 유출특성에 관한 연구. 한국물환경학회지, **17(3)**: 299-311.
- 안순모, 이상룡, 최재웅, 2011. 하구 생태 복원을 위한 생태구역 구분; 남해 고성만 고성천 인근 하구의 예. 한국해양학회지 바다, **16(2)**: 70-80.
- 안태웅, 범봉수, 김태훈, 최이송, 오종민, 2013. 불투수성 지역의 강우유출수에 대한 비점오염물질의 초기유출현상 분석. 대한환경공학회지, **35(9)**: 643-653.
- 양재삼, 정용훈, 지광희, 김현수, 최정훈, 김원장, 2008. 새만금 방조제 체절 이후 초기의 수질변화에 관한 연구. 한국해양 환경·에너지학회지, **11(4)**: 199-213.
- 양재삼, 정주영, 허진영, 이상호, 최진용, 1999. 금강하구의물질수지 1. 영양염의 계절적 분포. 한국해양학회지 바다, **4(4)**: 71-79.
- 양해근, 2006. 강우시 비점오염물질의 유출특성에 관한 연구-곡성천 상·하류를 대상으로. 대한지리학회지, **41(4)**: 418-434.
- 이지영, 2009. 연안과 심해 퇴적물에서 질산염 환원과정의 중요성. 이학석사학위논문, 부산대학교, 부산.
- 이지영, 권지남, 안순모, 2012. 낙동강 하구 갯벌 퇴적물에서 강을 통한 질산염 우입에 따른 질소순환의 계절변화. 한국해양학회지 바다, **17(2)**: 120-129.
- 정하영, 조정제, 2003. 낙동강 하류 수계에서 저질퇴적층의 SOD와 영양염 용출. 한국하천호수학회지, **36(3)**: 322-335.
- 해양수산부. (2014). 하구역 종합관리시스템 개발연구.
- 허낙원, 이지영, 최재웅, 안순모, 2011. 남해안 주요 하구 갯벌 퇴적물의 탈질소화를 통한 질소 영양염 제거. 한국해양학회지 바다, **16(2)**: 81-96.
- 현정호, 정경호, 박용철, 최중기, 1999. 한강기수역에서의 암모늄 제거율 변화 및 질산화의 잠재적 역할. 한국해양학회지 바다, **4(1)**: 33-39.
- Alexander R.B., R.A. Smith and G.E. Schwarz, 2000. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature*, **403**: 758-761.
- An, S. and S.B. Joye, 2001. Enhancement of coupled nitrification-denitrification by benthic photosynthesis in shallow estuarine sediments. *Limnology and Oceanography*, **46(1)**: 62-74.
- Arheimer, B. and R. Liden, 2000. Nitrogen and phosphorus concentrations from agricultural catchments-influence of spatial and temporal variables. *Journal of Hydrology*, **227(1)**: 140-159.
- Billen, G., M. Somville, E.D. Becker and P. Servais, 1985. A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin. *Netherlands Journal of Sea Research*, **19(3)**: 223-230.
- Brin, L.D., A.E. Giblin and J.J. Rich, 2014. Environmental controls of anammox and denitrification in southern New England estuarine and shelf sediments. *Limnol. Oceanogr*, **59(3)**: 851-860.
- Chang, W.K., J. Ryu, Y. Yi., W.C. Lee, C.W. Lee, D. Kang, C.H. Lee, S. Hong, J. Nam and J.S. Khim, 2012. Improved water quality in response to pollution control measures at Masan Bay, Korea. *Marine pollution bulletin*, **64(2)**: 427-435.
- Clavero, V., J.J. Izquierdo, J.A. Fernandez and F.X. Niell, 2000. Seasonal fluxes of phosphate and ammonium across the sediment-water interface in a shallow small estuary (Palmones River, southern Spain). *Marine ecology. Progress series*, **198**: 51-60.
- Cooper, A.B. and J.G. Cooke, 1984. Nitrate loss and transformation in 2 vegetated headwater streams. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, **18(4)**: 441-450.
- Cowan, J.L.W., J.R. Pennock and W.R. Boynton, 1996. Seasonal and interannual patterns of sediment-water nutrient and oxygen fluxes in Mobile Bay, Alabama (USA): regulating factors and ecological significance. *Marine ecology progress series*. Oldendorf, **141(1)**: 229-245.
- Day, J.H., 1989. *Estuarine ecology*. Wiley, 106-109 pp.
- Ensign, S.H. and M.W. Doyle, 2006. Nutrient spiraling in streams and river networks. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences (2005-2012)*, **111(G4)**.

- Fairbridge, R.W., 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. Chemistry and biogeochemistry of estuaries, Wiley, 1136 pp.
- Fear, J.M., S.P. Thompson, T.E. Gallo and H.W. Paerl, 2005. Denitrification rates measured along a salinity gradient in the eutrophic Neuse River Estuary, North Carolina, USA. *Estuaries*, **28**(4): 608-619.
- Giblin, A.E., N.B. Weston, G.T. Banta, J. Tucker and C.S. Hopkinson, 2010. The effects of salinity on nitrogen losses from an oligohaline estuarine sediment. *Estuaries and Coasts*, **33**(5): 1054-1068.
- Groffman, P.M. and M.K. Crawford, 2003. Denitrification potential in urban riparian zones. *Journal of Environmental Quality*, **32**(3): 1144-1149.
- Gumbricht, T., 1993. Nutrient removal processes in freshwater submersed macrophyte systems. *Ecological Engineering*, **2**(1): 1-30.
- Hathaway, J.M., R.S. Tucker, J.M. Spooner and W.F. Hunt, 2012. A traditional analysis of the first flush effect for nutrients in stormwater runoff from two small urban catchments. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**(9): 5903-5915.
- Herbert, R.A., 1999. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems. *FEMS microbiology reviews*, **23**(5): 563-590.
- Herrman, K.S., V. Bouchard and R.H. Moore, 2008. Factors affecting denitrification in agricultural headwater streams in Northeast Ohio, USA. *Hydrobiologia*, **598**(1): 305-314.
- Hobbie, J.E., 2000. Chesapeake Bay eutrophication model. In *estuarine science: A synthetic approach to research and practice*. ISLAND PRESS, 363-404 pp.
- Hu, J. and S. Li, 2009. Modeling the mass fluxes and transformations of nutrients in the Pearl River Delta, China. *Journal of Marine Systems*, **78**(1): 146-167.
- Huang, Q., H. Shen, Z. Wang, X. Liu and R. Fu, 2006. Influences of natural and anthropogenic processes on the nitrogen and phosphorus fluxes of the Yangtze Estuary, China. *Regional Environmental Change*, **6**(3): 125-131.
- Jickells, T.D., 1998. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science*, **281**(5374): 217-222.
- Jones, M.N., 1984. Nitrate reduction by shaking with cadmium: alternative to cadmium column. *Water Research*, **18**(5), 643-646.
- Kaul, L.W. and P.N. Froelich, 1984. Modeling estuarine nutrient geochemistry in a simple system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(7): 1417-1433.
- Lee, J. and S. An, 2015. Effect of dikes on the distribution and characteristics of *Phragmites australis* in temperate intertidal wetlands located in the South Sea of Korea. *Ocean Science Journal*, **50**(1): 49-59.
- Lee, J.H. and K.W. Bang, 2000. Characterization of urban stormwater runoff. *Water Research*, **34**(6): 1773-1780.
- Li, L.Q., C.Q. Yin, Q.C. He and L.L. Kong, 2007. First flush of storm runoff pollution from an urban catchment in China. *Journal of Environmental Sciences*, **19**(3): 295-299.
- Liu, S.M., G.H. Hong, J. Zhang, X.W. Ye and X.L. Jiang, 2009. Nutrient budgets for large Chinese estuaries. *Biogeosciences*, **6**(10): 2245-2263.
- Liu, S.M., J. Zhang, H.T. Chen, Y. Wu, H. Xiong, and Z.F. Zhang, 2003. Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, **62**(1): 1-18.
- Malecki, L.M., J.R. White and K.R. Reddy, 2004. Nitrogen and phosphorus flux rates from sediment in the lower St. Johns River estuary. *Journal of environmental quality*, **33**(4): 1545-1555.
- McCull, R.H.S., 1974. Self-purification of small freshwater streams: phosphate, nitrate, and ammonia removal. *New Zealand journal of marine and freshwater research*, **8**(2): 375-388.
- Moon, C.H., 1989. Studies on the Phytoplankton and Nutrients in the Yeosu Haeman. *Bull. Korean. Fish. Soc.* **22**(6): 408-414.
- Mulholland, P.J., A.M. Helton, G.C. Poole, R.O. Hall, S.K. Hamilton, B.J. Peterson, J.H. Tank, L.R. Ashkenas, L.W. Cooper, C.N. Dahm, W.K. Dodds, S.E.G. Findlay, S.V. Gregory, N.B. Grimm, S.L. Johnson, W.H. McDowell, J.L.

- Meyer, H.M. Valett, J.R. Webster, C.P. Arango, J.J. Beaulieu, M.J. Bernot, A.J. Burgin, C.L. Crenshaw, L.T. Johnson, B.R. Niederlehner, J.M. O'Brien, J.D. Potter, R.W. Sheibley, D.J. Sobota and S.M. Thomas, 2008. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. *Nature*, **452**(7184): 202-205.
- Newbold, J.D., 1992. Cycles and spirals of nutrient. *The Rivers Handbook* (Vol. 1), CalowP, PettsGE (eds). Blackwell Science: Oxford, UK; 379-408 pp.
- Newbold, J.D., J.W. Elwood, R.V. O'Neill and W.V. Winkle, 1981. Measuring nutrient spiralling in streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **38**(7): 860-863.
- Nielsen, L.P., 1992. Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiology Ecology*, **9**(4): 357-361.
- Pacini, N. and R. Gächter, 1999. Speciation of riverine particulate phosphorus during rain events. *Biogeochemistry*, **47**(1): 87-109.
- Peterson, B.J., W.M., Wollheim, P.J. Mulholland, J.R. Webster, J.L. Meyer, J.L. Tank, J.L. Tank, E. Marti, W.B. Bowden, H.M. Valett, A.E. Hershey, W.H. McDowell, W.K. Dodds, S.K. Hamilton, S. Gregory and Morrall, D.D., 2001. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. *Science*, **292**(5514): 86-90.
- Rendell, A.R., T.M. Horrobin, T.D. Jickells, H.M. Edmunds, J. Brown and S.J. Malcolm, 1997. Nutrient cycling in the Great Ouse estuary and its impact on nutrient fluxes to The Wash, England. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **45**(5): 653-668.
- Royer, T.V., J.L. Tank and M.B. David, 2004. Transport and fate of nitrate in headwater agricultural streams in Illinois. *Journal of Environmental Quality*, **33**(4): 1296-1304.
- Sanders, R.J., T. Jickells, S. Malcolm, J. Brown, D. Kirkwood, A. Reeve, J. Taylor, T. Horrobin and C. Ashcroft, 1997. Nutrient fluxes through the Humber estuary. *Journal of Sea Research*, **37**(1): 3-23.
- Schaller, J.L., T.V. Royer, M.B. David and J.L. Tank, 2004. Denitrification associated with plants and sediments in an agricultural stream. *Journal of the North American Benthological Society*, **23**(4): 667-676.
- Seitzinger, S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, **33**(4): 702-724.
- Sharp, J.H., C.H. Culberson, and T.M. Church, 1982. The chemistry of the Delaware estuary. General considerations. *Limnology and Oceanography*, **27**(6): 1015-1028.
- Sharp, J.H., J.R. Pennock, T.M. Church, J.M. Tramontano, and L.A. Cifuentes, 1984. Estuarine Interaction of Nutrients, Organics, and Metals: A Case Study in the Delaware Estuary. *The Estuary as a Filter*, Academic Press, Orlando FL. 1984. NA 80 AA-D-00106. 241-258 pp.
- Shen, Z.L. and Q. Liu, 2009. Nutrients in the changjiang river. *Environmental monitoring and assessment*, **153**(1-4): 27-44.
- Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons, 1972. *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, 310.
- Utley, B.C., G. Vellidis, R. Lowrance and M.C. Smith, 2008. Factors Affecting Sediment Oxygen Demand Dynamics in Blackwater Streams of Georgia's Coastal Plain. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, **44**(3): 742-753.
- Wall, L.G., J.L. Tank, T.V. Royer and M.J. Bernot, 2005. Spatial and temporal variability in sediment denitrification within an agriculturally influenced reservoir. *Biogeochemistry*, **76**(1): 85-111.
- Zhang, J., 1996. Nutrient elements in large Chinese estuaries. *Continental Shelf Research*, **16**(8): 1023-1045.