Article

서해 근소만 조간대 퇴적물에서 여름과 겨울에 인의 존재형태

김동선* · 김경희

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

Phosphorus Speciation and Bioavailability in Intertidal Sediments of Keunso Bay, Yellow Sea During Summer and Winter

Dongseon Kim* and Kyung Hee Kim

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

Abstract : A sequential extraction technique was used to study sediment phosphorus speciation and its relative importance in the intertidal flat of Keunso Bay during summer and winter for a better understanding of the phosphorus cycle and bioavailability in intertidal sediments. Loosely sorbed P contents were the lowest among the five P-pools and showed little seasonal or spatial variation. Although Fe-bound P contents were almost constant in winter, they decreased rapidly with sediment depth in summer. The dissolution of Fe oxides, used as an oxidant for the anaerobic respiration, ascribed the rapid decrease of Fe-bound P in summer. Al-bound P contents displayed little seasonal variation, but showed a large spatial variation, with higher values in the upper intertidal flat. Comprising about 50% of total P, Ca-bound P contents were the highest among the five P-pools. Ca-bound P contents were higher in winter than summer, but did not exhibit a clear spatial variation. Organic P contents were higher in summer than winter, which was associated with higher primary production and clam biomass in summer. Organic P contents were higher in the lower intertidal flat than the upper intertidal flat. In Keunso Bay, bioavailable P contents of the intertidal flat comprising about one third of total P ranged from 2.41 to 5.09 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in summer and 3.82 to 5.29 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in winter. The bioavailability of P contents was higher in the lower intertidal flat than the upper intertidal flat, which was attributed to the large clam production in the lower intertidal flat.

Key words : phosphorus speciation, bioavailability, seasonal variation, intertidal flat

1. 서 론

인(phosphorus)은 해양에서 필수 영양염으로, 해양 생지화학 순환에 있어서 매우 중요한 역할을 수행한다(Sanudo-Wilhelmy et al. 2001; Babu and Nath 2005). 일반적으로 인은 담수환경에서, 질소는 해양환경에서 식물플랑크톤 성장을 제한한다고 알려져 있기 때문에, 퇴적물

인에 대한 연구는 주로 강, 호수와 같은 담수환경에서 이루어졌다. 하지만 일부 연구에서 염하구와 같은 육상-해양 전이지역이나 연안환경에서 인이 식물플랑크톤 성장을 제한한다고 보고하였다(Harrison et al. 1990; Pennock and Sharp 1994; De Jonge et al. 1996). 강을 통해 해양으로 유입된 인은 대부분이 연안환경에서 퇴적물 속에 묻히게 되며, 퇴적물로 유입된 인은 여러 생지화학적 과정을 통해 퇴적물 내에서 다양한 형태로 존재한다(Ruttenberg 1992; Coelho et al. 2004; Spears et al. 2006). 연안환경에서 퇴

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

적물 인은 존재형태에 따라 수층의 일차생산력을 지탱하는 인산염(phosphate)의 주요 공급원으로 작용한다(Yin and Harrison 2000; Nizzoli et al. 2007). 따라서 퇴적물 인의 존재형태에 대한 정보는 해양환경에서 인의 순환을 이해하고 퇴적물 인의 생물이용 가능성을 파악하는데 필수적이다(Schenau and De Lange 2001; Fang et al. 2007).

퇴적물 인은 크게 유기인과 무기인으로 나뉘고 무기인은 다시 퇴적물 표면에 약하게 흡착된 인, 철, 알루미늄, 칼슘과 결합된 인 등으로 나뉜다(Jensen and Thamdrup 1993; Schenau and De Lange 2001; Coelho et al. 2004; Fang et al. 2007). 이런 퇴적물 인의 존재형태는 주로 염분, pH, 산화-환원상태 등과 같은 환경요인에 의해 크게 영향을 받는다(Lebo 1991; Paludan and Morris 1999; Coelho et al. 2004; Hou et al. 2009). 조간대는 육지와 인접해 있어 담수유입이 많아 염분변화가 심하고, 유기물 공급이 많은 지역이기 때문에 pH와 산화-환원상태가 퇴적물 깊이에 따라 급격히 변화한다. 따라서 조간대 퇴적물에서 퇴적물 인의 존재형태는 퇴적물 깊이와 계절에 따라 큰 변화를 보인다(Coelho et al. 2004; Hou et al. 2009). 조간대에서 퇴적물로부터 수층으로 일차생산에 필요한 인산염이 얼마나 공급 가능한지를 파악하기 위해서는 퇴적물 인의 존재형태에 대한 정보가 필요하다. 하지만 아직까지 우리나라 조간대 퇴적물에서 퇴적물 인의 존재형태에 대한 연구는 전혀 수행되지 않았다.

본 연구에서는 여름과 겨울동안 근소만 조간대 퇴적물에서 퇴적물 인의 존재형태의 수직분포를 분석하여, 계절에 따른 퇴적물 인의 존재형태 변화와 그 원인을 파악하고 생물이용 가능한 인이 조간대 퇴적물에 얼마나 존재하는지를 정량적으로 파악하고자 한다.

2. 재료 및 분석

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 사니질로 구성되어 있고 조차는 6 m이다. 간조 시에는 조간대 대부분이 대기 중에 노출되어 있는 반면, 만조 시에는 수심이 2~4 m 정도이다. 근소만 조간대 4개의 정점에서 2009년 2월과 8월에 내경 6.3 cm이고 길이가 15 cm인 아크릴 코어를 이용하여 퇴적물 주상시료를 채집하였다(Fig. 1). 퇴적물 주상시료는 표층에서 2 cm까지는 0.5 cm 간격으로, 6 cm까지는 1 cm 간격으로, 10 cm까지는 2 cm 간격으로 절개하였다. 퇴적물 시료는 60°C에서 48시간 건조한 후에 아게이트 모르타르에서 곱게 갈아 보관하였다. 퇴적물의 총탄소 함량은 원소분석기(CHNS

analyzer, CE Instruments EA1110)로 분석하였고 무기탄소 함량은 UIC coulometer를 이용하여 분석하였다. 유기탄소 함량은 총탄소 함량에서 무기탄소 함량을 빼어서 계산하였고 탄산칼슘 함량은 무기탄소 함량에 8.33을 곱하여 계산하였다.

퇴적물 인의 존재형태 분석은 Jensen and Thamdrup (1993)의 단계별 추출방법(sequential extraction technique)을 이용하였다. 이 방법은 퇴적물 인의 존재형태를 크게 다섯 종류로 분류하여 단계별로 분석한다. 1단계는 약한 흡착인(loosely sorbed P)을 추출하는 단계로, 퇴적물 시료 1 g을 50 ml 원심분리관에 넣고 0.46 M NaCl 25 ml를 넣고 1시간 동안 흔들어서 추출한다. 2단계는 철결합 인(Fe-bound P)을 추출하는 단계로, 0.11 M Na₂S₂O₄와 0.11 M NaHCO₃을 섞은 시약 25 ml를 넣고 1시간 동안 흔들어서 추출한다. 3단계는 알루미늄결합 인(Al-bound P)을 추출하는 단계로, 0.1 M NaOH 25 ml를 넣고 18시간 동안 흔들어서 추출한다. 4단계는 칼슘결합 인(Ca-bound P)을 추출하는 단계로, 0.5 M HCl 25 ml를 넣고 1시간 동안 흔들어서 추출한다. 마지막 5단계는 유기인(Organic P)을 추출하는 단계로, 4단계를 추출하고 남은 퇴적물 시료를 520°C에서 2시간 동안 태운 후에 1M HCl 25 ml를 넣고 1시간 동안 흔들어서 추출한다. 각 단계에서 추출된 인은 Molybdate blue method를 이용하여 분광광도계(spectrophotometer)로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

표층퇴적물의 지화학적 특성

근소만 조간대 네 정점에서 여름과 겨울동안 표층퇴적물의 유기탄소 함량, 탄산칼슘 함량, 평균입도를 Table 1에 나타냈다. 여름에 관측한 표층퇴적물의 유기탄소 함량은 정점 4에서 0.57%로 가장 높았고 정점 2에서 0.20%로 가장 낮았다. 탄산칼슘 함량은 정점 3에서 0.89%로 가장 높았고 정점 1에서 0.14%로 가장 낮았다. 전반적으로 여름에 관측한 유기탄소와 탄산칼슘 함량은 상부 조간대에 위치한 정점 1과 2보다 하부조간대에 위치한 정점 3과 4에서 비교적 높았다. 표층퇴적물 입도는 정점 3에서 6.72 ϕ 로 가장 세립하였으며 정점 4에서 3.29 ϕ 로 가장 조립하였다. 전반적으로 표층퇴적물 입도는 정점 1과 4보다 정점 2와 3에서 비교적 세립하였다.

겨울에 관측한 표층퇴적물의 유기탄소 함량은 정점 2에서 1.07%로 가장 높았고 정점 1에서 0.27%로 가장 낮았다(Table 1). 유기탄소 함량은 모든 정점에서 여름에 비해 겨울에 높았는데, 특히 정점 2에서는 여름에 비해 겨울에 5배 가량 높았다. 탄산칼슘 함량은 정점 4에서 2.06%로 가장 높았고 정점 1에서 0.14%로 가장 낮았다. 탄산칼슘

Table 1. Particulate organic carbon (POC), calcium carbonate (CaCO_3), and mean grain size of surface sediments in the Keunso Bay intertidal flat during summer and winter

Stations	Seasons	POC (%)	CaCO_3 (%)	Grain size (ϕ)	Clay fraction (%)
S1	Summer	0.21	0.14	3.70	6.2
S2	Summer	0.20	0.25	5.11	18.3
S3	Summer	0.39	0.89	6.72	29.5
S4	Summer	0.57	0.76	3.29	8.0
S1	Winter	0.27	0.14	4.95	4.1
S2	Winter	1.07	0.90	4.89	12.8
S3	Winter	0.87	0.81	5.92	17.3
S4	Winter	0.67	2.06	2.91	0.86

함량도 여름에 비해 겨울에 높았는데, 특히 정점 4에서는 여름에 비해 겨울에 3배 가량 높았다. 표층퇴적물 입도는 정점 3에서 5.92 ϕ 로 가장 세립하였고 정점 4에서 2.91 ϕ 로 가장 조립하였다. 표층퇴적물 입도는 정점 1에서만 여름에 비해 겨울에 세립해졌고 나머지 정점에서는 여름에 비해 겨울에 약간 조립해졌다.

약한 흡착인

약한 흡착인은 퇴적물 표면에 약하게 흡착되어 있는 인을 나타낸다(Jensen and Thamdrup 1993). 약한 흡착인은 퇴적물 인의 다섯 가지 존재형태 가운데 가장 낮은 함량을 보이는데, 퇴적물 총인(total phosphorus)의 2~3%를 차지한다. 약한 흡착인 함량은 여름에 $0.23\sim 0.34 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 보였고 겨울에 $0.14\sim 0.24 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 나타내, 겨울에 비해 여름에 높았다(Figs. 2, 3). 약한 흡착인은 조사 정점에 따라 뚜렷한 차이를 보이지 않았지만, 대체로 상부조건대보다 하부조건대에 위치한 정점 3과 4에서 높은 함량을 나타냈다. 또한, 약한 흡착인은 퇴적물 깊이에 따라서도 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다.

철결합 인

철결합 인은 주로 산화철에 흡착되었거나 결합되어 있는 인을 나타낸다(Jensen and Thamdrup 1993). 인의 존재형태 가운데 여름과 겨울에 가장 큰 차이를 보이는 것은 철결합 인이다. 철결합 인은 여름에 표층 2 cm 이내에서 급격한 감소를 보이는 반면, 겨울에는 정점 2를 제외하고는 퇴적물 깊이에 따라 거의 감소하지 않았다(Figs. 2, 3). 여름에 철결합 인이 표층에서 급격히 감소하는 것은 퇴적

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

Fig. 2. Vertical distribution of sedimentary P-pools during summer at (a) station 1, (b) station 2, (c) station 3, and (d) station 4.

물에서 유기물 분해가 활발히 일어나 산화철이 유기물 분해에 산화제로 이용되어 환원되면서 산화철에 결합되어 있던 인이 공극수로 용출되었기 때문이다. 또한, 퇴적물 하부층에서 산화철의 환원에 의해 생성된 Fe^{2+} 이온이 표

층으로 확산되어 이동하다가 표층 산화층에 존재하는 산소와 결합하여 산화철을 형성하면서 주위에 있던 용존무기인(dissolved inorganic phosphorus)을 결합하기 때문에 철결합 인 함량이 표층에서 높게 된다(Mucci and

Fig. 3. Vertical distribution of sedimentary P-pools during winter at (a) station 1, (b) station 2, (c) station 3, and (d) station 4.

Edenborn 1992; Filippelli and Delaney 1996; Louchouart et al. 1997). 여름에 모든 정점에서 철결합 인 함량은 표층 또는 1 cm 이내에서 최고 값들을 보였는데, 정점마다 최고 값들은 다르게 나타났다(Fig. 2); 정점 3에서 3.88

$\mu\text{mol g}^{-1}$ 로 가장 높았고 정점 1에서 2.01 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 로 가장 낮았다. 정점 3에서 측정된 표층 퇴적물의 입도가 가장 세립하고 정점 1의 표층 퇴적물의 입도가 가장 조립한 것으로 보아(Table 1), 표층 철결합 인 함량이 정점마다 차

이를 보이는 것은 표층 퇴적물 입도가 정점마다 다르기 때문인 것으로 생각된다. Andrieux-Loyer and Aminot (2001)도 철결합 인 함량은 퇴적물 입도와 밀접한 관계가 있어, 세립질 퇴적물에 철결합 인 함량이 높다고 보고하였다. 정점 1, 2, 3에서 철결합 인 함량은 표층 2 cm에서 급격히 감소하였고 2 cm 이하 깊이에서 $1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ 이하의 낮은 값을 갖는 반면, 정점 4에서 철결합 인 함량은 표층 1.5 cm에서 $3.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ 이상의 높은 값을 보였고 1.5~4.5 cm에서 감소하였으며, 그 이하 깊이에서 $2.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ 내외로, 다른 정점들에 비해 2배 이상 높았다 (Fig. 2). 정점 4에서 철결합 인의 수직분포가 다른 정점들과 다른 양상을 보이는 것은 아마 이 정점이 바지락 서식 지역이기 때문인 것으로 생각된다. 바지락에 의한 생물교란과 바지락을 잡기 위한 인위적인 교란에 의해 퇴적물 깊은 곳까지 산소가 원활하게 공급되어 표층 2 cm에서의 급격한 감소는 사라지고 퇴적물 깊은 곳에서의 철결합 인 함량도 다른 정점들에 비해 2배 이상 높아진 것으로 생각된다.

여름과 달리, 겨울에는 정점 2를 제외하면 철결합 인 함량이 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화를 보이지 않았다 (Fig. 3). 이처럼 겨울에 철결합 인 함량이 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화를 보이지 않는 것은 낮은 수온과 적은 유기물 공급으로 인하여 퇴적물 내에서 유기물 분해가 활발히 일어나지 않아 산화철이 산화제로 거의 이용되지 않기 때문인 것으로 생각된다. 겨울에 정점 1과 2에서 측정된 산화철 함량은 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화를 보이지 않는데, 이것은 산화철이 유기물 분해에 산화제로 거의 사용되지 않았음을 지시해준다 (한국해양연구원 2007). 겨울에 2 cm 이하 퇴적물 깊이에서 철결합 인 함량이 $3.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ 가량으로 여름에 비해 3배 이상 높게 관측되어, 겨울에는 상당한 양의 인이 철과 결합한 형태로 존재한다. 하지만 여름으로 갈수록 수온이 올라가고 유기물 공급이 증가하여 퇴적물내 유기물 분해가 활발히 일어나 산화철이 산화제로 이용되어 퇴적물 깊이에 따라 감소하면서 동시에 철결합 인 함량도 감소한다. 여름에 산화철이 분해되면서 산화철에 결합되어 있던 인이 공극수로 용출되어 공극수내 인 산염 농도가 증가하고 확산이나 이류(advection)를 통해 해수 중으로 유입되어 식물플랑크톤 생산력을 향상시킨다. 따라서 조간대는 겨울에는 해수 중에 있는 인산염을 철결합 인의 형태로 퇴적물 내에 갖고 있다가 여름에는 산화철이 분해되면서 철결합 인을 해수 중으로 방출시켜 인의 순환에 매우 중요한 역할을 한다.

알루미늄결합 인

알루미늄결합 인은 주로 점토광물과 산화알루미늄과 결합되어 있는 인을 나타낸다 (Jensen and Thamdrup 1993).

알루미늄결합 인은 퇴적물내 총인의 3~10% 가량을 차지하여, 약한 흡착인 다음으로 낮은 함량을 보인다. 각 정점에서 관측한 평균 알루미늄결합 인 함량은 여름에 $0.28\sim0.67 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 보였고 겨울에 $0.29\sim0.69 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 나타내, 여름과 겨울사이에 거의 차이가 없었다 (Figs. 2, 3). 알루미늄결합 인은 조사 정점에 따라 뚜렷한 차이를 보여, 상부조간대에 위치한 정점 1에서 여름과 겨울 모두에서 최고 값을 나타냈고 여름에는 정점 2에서, 겨울에는 정점 4에서 최소 값을 나타냈다. 표층 퇴적물의 점토 함량은 여름과 겨울에 정점 3에서 가장 높아 (Table 1), 알루미늄결합 인 함량과 점토 함량과는 아무런 상관관계를 보이지 않는다. 점토광물은 주로 점토성분에 많이 포함되어 있기 때문에, 알루미늄결합 인이 조사 정점에 따라 차이를 보이는 것은 퇴적물의 점토 광물에 의한 영향보다는 산화알루미늄에 의한 영향인 것으로 판단된다. 하지만 산화알루미늄에 대한 분석이 이루어지지 않아서, 이에 대한 보완연구가 필요하다. 알루미늄결합 인은 퇴적물 깊이에 따라 뚜렷한 변화를 나타내지 않았는데, 겨울에 정점 1, 5.5 cm 깊이에서 알루미늄결합 인 함량이 $2.42 \mu\text{mol g}^{-1}$ 으로 특별히 높은 값을 보였다.

칼슘결합 인

칼슘결합 인은 퇴적물내에서 육상기원의 인회석, 탄산칼슘(CaCO_3)에 흡착한 인, 자생적으로 형성된 fluoroapatite 등과 같이 세 가지 형태로 존재한다 (Andrieux and Aminot 1997). 칼슘결합 인은 다섯 가지 존재형태 가운데 가장 높은 함량을 보이는데, 퇴적물 총인의 50% 가량 차지한다. 각 정점에서 관측한 평균 칼슘결합 인 함량은 여름에 $3.66\sim3.84 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 보였고 겨울에 $4.01\sim5.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 나타내, 여름에 비해 겨울에 다소 높았다 (Figs. 2, 3). 칼슘결합 인 함량은 여름에는 조사 정점에 따라 거의 차이를 보이지 않았지만, 겨울에는 다소 차이를 나타내, 정점 1에서 최고 값을 보였고 정점 2에서 최소 값을 나타냈다. 표층퇴적물에서 측정된 탄산칼슘 함량은 여름에는 정점 3에서 최고 값(0.89%)을, 정점 1에서 최소 값(0.14%)을 나타냈고 겨울에는 정점 4에서 최고 값(2.06%)을, 정점 1에서 최소 값(0.14%)을 나타냈다 (Table 1). 칼슘결합 인 함량은 조사 정점에 따라 큰 차이를 보이지 않는 반면, 탄산칼슘 함량은 조사 정점에 따라 10배 이상의 큰 차이를 보이고, 최고 값을 보이는 정점도 서로 다른 것으로 보아, 칼슘결합 인 함량은 탄산칼슘 함량에 의해 많은 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 퇴적물 내에서 일반적으로 칼슘결합 인 함량이 퇴적물 깊이에 따라 뚜렷한 증가를 보이는 것은 fluoroapatite가 퇴적물내에서 자생적으로 형성되고 있음을 지시해준다 (Ruttenberg and Berner 1993; Filippelli and Delaney 1996; Kim et al.

1999; Van der Zee et al. 2002; Cha et al. 2005). 하지만 본 연구에서 칼슘결합 인 함량은 퇴적물 깊이에 따라 뚜렷한 증가를 나타내지 않아, 본 연구지역인 근소만 조간대 퇴적물에서는 fluoroapatite가 자생적으로 형성되지 않고 있다. 조간대에서는 침식, 퇴적, 생물교란 등이 활발히 일어나기 때문에 퇴적물 공극수내에 인산염 농도가 충분히 높아지지 않아 fluoroapatite가 자생적으로 형성되지 않는 것으로 판단된다.

유기인

유기인은 퇴적물내 총인의 7.5~24.5%를 차지했다. 각 조사 정점에서 관측한 평균 유기인 함량은 여름에 $1.11\sim 2.29 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 보였고 겨울에 $0.75\sim 1.55 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위를 나타내, 겨울에 비해 여름에 다소 높았다(Figs. 2, 3). 겨울에 비해 여름에 유기인 함량이 높은 것은 근소만 조간대에서 겨울에 비해 여름에 일차생산력과 바지락 생물량이 높기 때문이다(한국해양연구원 2007). 유기인은 조사 정점에 따라 뚜렷한 차이를 보여, 상부조간대에 위치한 정점 1과 2 보다 하부조간대에 위치한 정점 3과 4에서 높은 함량을 나타냈다. 표층퇴적물의 유기탄소 함량도 유기인 함량과 유사한 분포양상을 나타내는 것으로 보아(Table 1), 조간대에 서식하는 생물체가 유기인의 주요 공급원인 것으로 생각된다. 하부조간대에는 바지락이 많이 서식하기 때문에 유기인 공급이 상부조간대보다 많아 유기인 함량이 하부조간대에서 높게 관측되었다. 유기인 함량이 퇴적물 깊이에 따라 뚜렷한 변화를 보이지 않는데, 이것은 유기물 분해속도가 강한 조류(tide)나 생물교란에 의한 퇴적물 혼합속도보다 빠르지 않기 때문인 것으로 판단된다.

생물이용 가능한 인(Bioavailable P)

생물이용 가능한 인은 퇴적물 총인 가운데 해수에 용해되어 생물체가 섭취가능한 인을 지칭한다(Sonzogni et al. 1982). 약한 흡착인은 생물반응실험을 통해서 생물이용 가능한 인으로 입증되었다(De Jonge et al. 1993). 철결합 인이 생물이용 가능한 인인지 여부는 퇴적물의 산화-환원상태에 의해 결정된다(Rozan et al. 2002; Alvarez-Rogel et al. 2007). 퇴적물이 환원상태이면 산화철이 분해되는데, 이때 철결합 인이 공극수로 용출되어 생물이용 가능한 인이 되지만, 퇴적물이 산화상태에서는 산화철이 안정한 상태이기 때문에 철결합 인이 공극수로 용출되지 않아 생물이용 가능한 인이 되지 않는다. 퇴적물의 산화-환원상태는 퇴적물 깊이에 따라 크게 달라지는데, 일반적으로 표층에서는 산화상태가 우세하고 퇴적물 깊이가 깊어질수록 환원상태가 우세해진다. 조간대 퇴적물에서는 산화-환원상태가 자주 바뀌기 때문에 철결합 인이 공극수로 용출될

가능성이 높아 생물이용 가능한 인으로 간주한다(Hou et al. 2009). 유기인은 미생물에 의한 분해에 의해 생물이용 가능한 인으로 전환된다(Andrieux-Loyer and Aminot 1997). 하지만 알루미늄결합 인과 칼슘결합 인은 퇴적물내에서 공극수로 거의 용출되지 않기 때문에 생물이용 가능한 인에서 제외된다(Hou et al. 2009). 결국, 생물이용 가능한 인은 약한 흡착인, 철결합 인, 유기인 등 세 가지 형태의 인이 포함된다. 여름과 겨울에 관측한 생물이용 가능한 인의 수직분포를 Fig. 4에 나타냈다.

여름에 관측한 생물이용 가능한 인은 전반적으로 퇴적물 깊이에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 철결합 인이 여름에 퇴적물 깊이에 따라 급격한 감소를 보이기 때문이다. 여름에 생물이용 가능한 인의 평균 함량은 $2.41\sim 5.09 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위였고 정점 4에서 가장 높았고 정점 1에서 가장 낮았다. 총인 가운데 생물이용 가능한 인이 차지하는 비율은 26.6~35.4%로 대략 1/3을 차지하였다. 겨울에 관측한 생물이용 가능한 인은 여름과 달리, 퇴적물 깊이에 따라 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. 겨울에 생물이용 가능한 인의 평균 함량은 $3.82\sim 5.29 \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위였고 정점 4에서 가장 높았고 정점 2에서 가장 낮았다. 총인 가운데 생물이용 가능한 인이 차지하는 비율은 39.46~42.7%로 1/3 이상을 차지하였다. 생물이용 가능한 인 함량이 정점 4에서는 여름과 겨울에 큰 차이를 보이지 않았지만 다른 정점에서는 여름에 비해 겨울에 비교적 높은 값들을 나타냈다.

생물이용 가능한 인은 대체로 여름에 비해 겨울에 높은 함량을 보였는데, 이것은 여름에 비해 겨울에 철결합 인 함량이 높기 때문이다. 중국 양자강 입구에 위치한 조간대에서 생물이용 가능한 인 함량은 여름에 총인 15.6~37.7%를 차지하고 겨울에 34.2~58.5%를 차지하여 본 연구에 관측한 값들과 유사하였고 여름에 비해 겨울에 높은 비율을 보였다(Hou et al. 2009). 생물이용 가능한 인은 연구 정점에 따라서도 큰 차이를 보여, 하부조간대에 위치한 정점 4에서 여름과 겨울에 최고 함량을 보였는데, 이것은 이 지역에 바지락이 집중적으로 많이 서식하기 때문에 유기물 함량이 높아 유기인 함량도 높고 바지락에 의해 퇴적물 깊은 곳까지 산소가 공급되어 산화철 함량이 증가하기 때문이다. Hou et al. (2009)은 중국 양자강 퇴적물, 입구 주변 조간대 퇴적물, 동중국해 연안퇴적물에서 생물이용 가능한 인 함량을 측정하였는데, 이 가운데에서 조간대 퇴적물에서 생물이용 가능한 인 함량이 가장 높다는 것을 파악하였고, 이를 근거로 중국 연안 해양환경에서 조간대 퇴적물이 인의 중요한 공급원이라고 주장하였다. 하지만, 우리나라에서는 아직까지 본 연구를 제외하고 우리나라 주변 연안퇴적물에서 생물이용 가능한 인에 대한 연구가 수행되지 않아 우리나라에서도 조간대 퇴적물이 연

Fig. 4. Vertical distribution of bioavailable P during summer and winter at (a) station 1, (b) station 2, (c) station 3, and (d) station 4. Closed circles indicate summer, open circles indicate winter.

안 해양환경에서 인의 중요한 공급원인지 여부를 파악할 수 없다. 따라서 우리나라 주변 다양한 연안퇴적물에서 인의 존재형태 분석을 통해 생물이용 가능한 인 함량 분포에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

여름과 겨울에 근소만 조간대 퇴적물에서 인의 다섯 가지 존재형태를 표층에서 10 cm까지 퇴적물 깊이에 따라

0.5~2 cm 간격으로 분석하였다. 약한 흡착인은 퇴적물 인의 다섯 가지 존재형태 가운데 가장 낮은 함량을 나타냈으며, 지역이나 계절에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 철결합 인은 다른 존재형태와는 달리 계절에 따라 매우 큰 차이를 보여, 여름에는 퇴적물 깊이에 따라 급격히 감소하는 반면, 겨울에는 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화가 없었다. 여름에 철결합 인 함량이 급격히 감소하는 것은 퇴적물에서 유기물 분해가 활발히 일어나 산화철이 유기물 분해에 산화제로 이용되어 환원되면서 산화철에 결합되어 있던

인이 공극수로 용출되었기 때문이다. 하지만 겨울에는 낮은 수온과 적은 유기물 공급으로 인하여 퇴적물 내에서 유기물 분해가 활발히 일어나지 않아 산화철이 산화제로 거의 이용되지 않았기 때문에 철결합 인 함량이 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 알루미늄결합 인은 계절에 따라서는 큰 변화를 보이지 않았지만, 연구 정점에 따라 뚜렷한 차이를 보여, 하부조간대보다 상부조간대에서 높은 함량을 나타냈다. 칼슘결합 인은 다섯 가지 존재 형태 가운데 가장 높은 함량을 보이는데, 퇴적물 총인의 50% 가량 차지한다. 칼슘결합 인은 여름에 비해 겨울에 다소 높은 함량을 보였지만, 연구 정점에 따라서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 유기인 함량은 겨울에 비해 여름에 다소 높았는데, 이것은 근소만 조간대에서 겨울에 비해 여름에 일차생산력과 바지락 생물량이 높았기 때문이다. 또한, 유기인은 연구 정점에 따라 뚜렷한 차이를 보여, 상부조간대보다 하부조간대에서 높은 함량을 나타냈는데, 이것은 바지락에 하부조간대에 많이 서식해 유기물 공급이 높았기 때문이다. 근소만 조간대에서 생물이용 가능한 인 함량은 여름에 $2.41\sim5.09\ \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위였고 겨울에 $3.82\sim5.29\ \mu\text{mol g}^{-1}$ 의 범위로, 퇴적물 총인의 1/3가량 차지하였다. 생물이용 가능한 인은 연구 정점에 따라 큰 차이를 보여, 상부조간대보다 하부조간대에 높은 함량을 보였는데, 이것은 하부조간대에 바지락이 집중적으로 많이 서식해서 유기인 함량이 높고 바지락에 의해 퇴적물 깊은 곳까지 산소가 공급되어 산화철 함량이 증가하기 때문이다.

사 사

본 연구는 한국해양연구원 기본사업인 “갯벌 기능성 회복을 위한 퇴적/물리/생태학적 핵심 환경요소 연구 (PE98462)”의 지원을 받아 수행되었다. 표층 퇴적물의 입도 자료를 제공해 주신 한국해양연구원의 우한준 박사님께 심심한 감사를 드립니다.

참고문헌

- 한국해양연구원 (2007) 갯벌 경계면에서의 물질플럭스 및 갯벌의 생태적 기능 평가. 한국해양연구원, BSPE97703-1925-3, 332 p
- Alvarez-Rogel J, Jimenez-Carceles FJ, Egea-Nicolas C (2007) Phosphorus retention in a coastal salt marsh in SE Spain. *Sci Total Environ* **378**:71-74
- Andrieux F, Aminot A (1997) A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the bay of Seine (France). *Cont Shelf Res* **17**:1229-1245
- Andrieux-Loyer F, Aminot A (2001) Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. *Est Coast Shelf Res* **52**:617-629
- Babu CP, Nath BN (2005) Processes controlling forms of phosphorus in surficial sediments from the eastern Arabian Sea impinged by varying bottom water oxygenation conditions. *Deep-Sea Res II* **52**:1965-1980
- Cha HJ, Lee CB, Kim BS, Choi MS, Ruttenberg KC (2005) Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea). *Mar Geol* **216**:127-143
- 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 Jonge VN, Engelkes MM, Bakker JF (1993) Bio-availability of phosphorus in sediments of the western Dutch Wadden Sea. *Hydrobiologia* **253**:151-163
- De Jonge VN, Bakker JF, van Stralen MR (1996) Possible change in the concentration of the river Rhine and the North Sea to the eutrophic status of the western Dutch Wadden Sea. *Netherlands Jour Aquatic Ecol* **30**:27-39
- Fang TH, Chen JL, Huh CA (2007) Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the East China Sea. *Cont Shelf Res* **27**:1465-1476
- Filippelli GM, Delaney ML (1996) Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **60**:1479-1495
- Harrison PJ, Hu MH, Yang YP, Lu X (1990) Phosphate limitation in estuarine and coastal waters of China. *Jour Experiment Mar Biol Ecol* **140**:79-87
- Hou LJ, Liu M, Yang Y, Ou DN, Lin X, Chen H, Xu SY (2009) Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of the Yangtze Estuary, China. *Applied Geochem* **24**:120-128
- Jensen HS, Thamdrup B (1993) Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia* **253**:47-59
- Kim D, Schuffert JD, Kastner M (1999) Francolite authigenesis in California continental slope sediments and its implications for the marine P cycle. *Geochim Cosmochim Acta* **63**:3477-3485
- Lebo ME (1991) Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Mar Chem* **34**:225-246
- Louchouart P, Lucotte M, Duchemin E, de Vernal A (1997) Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St-Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial

- rates. *Mar Geol* **139**:181-200
- Mucci A, Edenborn HM (1992) Influence of an organic-poor landslide deposit on the early diagenesis of iron and manganese in a coastal marine sediment. *Geochim Cosmochim Acta* **56**:3909-3921
- Nizzoli D, Bartoli M, Cooper M, Welsh DT, Underwood GJC, Viaroli P (2007) Implications for oxygen, nutrient fluxes and denitrification rates during the early stage of sediment colonisation by the polychaete *Nereis* spp. in four estuaries. *Estuar Coast Shelf Sci* **75**:125-134
- Paludan C, Morris JT (1999) Distribution and speciation of phosphorus along a salinity gradient in intertidal marsh sediments. *Biogeochem* **45**:197-221
- Pennock JR, Sharp JH (1994) Temporal alternation between light and nutrient limitation of phytoplankton production in a coastal plain estuary. *Mar Ecol Prog Ser* **111**:275-288
- Rozan TM, Taillefert M, Trouwborst RE, Glazer BT, Ma S, Herszage J, Valdes LM, Price KS, Luther III GW (2002) Iron-Sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implication for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. *Limnol Oceanogr* **47**:1346-1354
- Ruttenberg KC (1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol Oceanogr* **37**:1460-1482
- Ruttenberg KC, Berner RA (1993) Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim Cosmochim Acta* **57**:991-1007
- Sanudo-Wilhelmy SA, Kustka AB, Golber CJ, Yang M, Lwiza K, Burns J, Capone DG, Raven JA, Carpenter FJ (2001) Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. *Nature* **411**:66-69
- Schenau SJ, De Lange GJ (2001) Phosphorus regeneration vs burial in sediments of the Arabian Sea. *Mar Chem* **75**:201-217
- Sonzogni WC, Chapra SC, Armstrong DE, Logan TJ (1982) Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. *Jour Environ Quality* **11**:555-563
- Spears BM, Carvalho L, Perkins R, Kirika A, Paterson DM (2006) Spatial and historical variation in sediment phosphorus fractions and mobility in a large shallow lake. *Water Res* **40**:383-391
- Van der Zee C, Slomp CP, van Raaphorst W (2002) Authigenic P formation and reactive P burial in sediments of the Nazre canyon on the Iberian margin (NE Atlantic). *Mar Geol* **185**:379-393
- Yin K, Harrinson PJ (2000) Influence of flood and ebb tides on nutrient fluxes and chlorophyll on an intertidal flat. *Mar Ecol Prog Ser* **196**:75-85
-
- Received May 14, 2010*
Revised Jun. 10, 2010
Accepted Jun. 22, 2010