

남해 표층 퇴적물에서의 인의 존재상

손재경 · 이동섭 · 양한섭*
 부산대학교 대학원 해양과학과, *부경대학교 해양학과

Phosphorus Phases in the Surface Sediment of the South Sea

Jaekyung SON, Tongsup LEE and Han Soeb YANG*

Department of Marine Science, Graduate School, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
 *Department of Oceanography, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

To understand the role of shelf sediment in phosphorus biogeochemical cycle, we carried out sequential sediment extraction (SEDEX) of P and porewater analysis on 14 core samples collected in the South Sea of Korea. SEDEX classified P-pools into 5 phases and results are grouped into two categories: reactive P (loosely sorbed-P and Fe bound-P) and refractory P (detrital inorganic-P, authigenic mineral-P and organic-P). Total P concentrations are decreased with sediment depth in all samples as a result of dissolution to porewater. Reactive P comprises about 20~50% of total P, and iron bound-P is the major form consisting 70~80% of reactive P-pool. Iron bound-P decreases sharply with depth. Depth profiles of dissolved P concentration in porewater show mirror image of iron bound-P, revealing the role of FeOOH as a regulator of reactive P supply to overlying water column. Authigenic mineral-P consists less than 5% of total P, thus removal of reactive P by converting into refractory P seems inefficient in shelf sediment. This implies that continental shelf sediment sequesters P temporarily rather than permanently. Results show local variation. Nakdong estuary receiving large amount of terrigenous input shows the highest concentration of total P and reactive P. Here iron oxyhydroxides at the surface sediment control the water column flux of P from sediment. Although total P content at the surface is comparable ($500\sim 600\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) between the South Sea and East China Sea, the former contains more iron bound-P and less detrital inorganic-P than the latter. Reasons for the difference seem due in part to particle texture, and to biological productivity which depends roughly on the distance from land.

Key words: phosphorus, sediment, SEDEX, South Sea

서 론

해양에 존재하는 몇 가지 원소, 그 중에서도 질소, 인, 철, 규소는 해양생태계 전체에 기본 에너지를 공급하는 식물플랑크톤의 성장에 필수적이다. 하지만 모든 영양염이 똑같은 정도로 식물플랑크톤의 성장을 제한한다고 보기는 어렵다. 지난 25년간 생물학자들은 질소가 기초생산을 지배한다고 주장해온 반면 지구화학자들은 인이 지배할 것이라는 상이한 주장을 해왔다 (Ryther and Dunstan, 1971). 한편 철이 기초생산을 좌우한다는 화학자의 견해가 제기된 이후 (Martin & Fitzwater, 1988) 철에 대한 연구가 활성화되어 20세기 후반은 해양학에서 철의 시대라 불릴 정도가 되었다 (Coale, 1999). 최근 Tyrrell (1999)은 인은 시공간적으로 큰 규모로 그리고 질소는 소규모로 생태계의 생산력을 지배하는 요인임을 밝혀냈다. 지구온난화와 관련해서 대륙붕역에서 흡수하는 탄소의 양을 측정하는 연구는 매우 중요하게 인식되고 있으며 (Hall et al., 1996) 시공간 규모로 보아 생물생산력의 장기적인 변화를 파악하기 위해서는 인의 거동을 파악하는 것이 중요하다 (Holland, 1984; Berner and Canfield, 1989).

인은 육지에서 인을 포함한 광물의 화학적 풍화, 인간활동 결과의 부산물인 생활하수와 공장폐수, 시비로 인해 주로 강물을 통해 바다로 유입된다. 육지에서 공급되는 반응성 인, 즉 생물이 사용할 수 있는 인은 무기인의 형태가 우세한데 반해 연안역의 경우 퇴적물로 이동하는 인의 형태는 유기인이 절대 우세한 것으로 알려져 있다 (Froelich et al., 1982). 그런데 퇴적물로 이동하는 반응성 인의 지배적인 형태가 유기인 임에도 불구하고 실제

해양퇴적물에 포함된 반응성 인 중에서 유기물에 결합된 인은 25% 미만으로 보고되고 있다 (Ruttenberg, 1993). 공급되는 유기인과 실제 퇴적되어 제거되는 무기인 사이의 양적 불일치는 유기인이 퇴적 후 초기속성작용을 거치며 다른 형태로 변환됨을 의미한다 (Fig. 1).

퇴적물에 포함된 인은 미생물에 의한 분해, 금속 산화물에 흡착, 산화-환원전위의 변화에 따른 용해와 침전, 그리고 자생광물의 생성 등에 영향을 받아 화학적 형태가 변화된다 (Vink et al., 1997). 퇴적물로 이동한 유기인은 미생물에 의한 분해과정을 거치는 동안 일부는 공극수로 용출된다. 공극수에 용존된 인은 쉽게 금속산화물, 특히 철과 망간 산화물에 잘 흡착되는 특성을 보인다. 이들 금속산화물은 산화-환원전위에 매우 민감한 화합물로서 (Krom and Berner, 1980) 퇴적층 안에서 산소의 농도가 감소하게 되면 금속산화물은 이온으로 용해되며, 이때 흡착되어 있던 인은

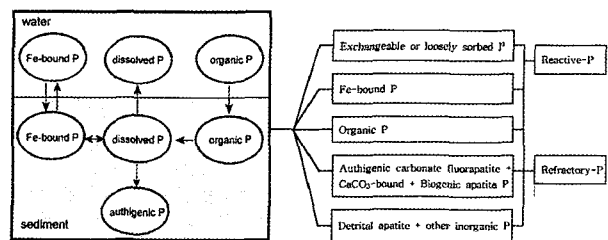


Fig. 1. Phosphorus phases in the sediments. Modified from Fillippelli and Delaney (1996) and Ruttenberg (1992).

공극수로 재용출된다. 그러므로, 해양퇴적물에서 인은 산화-환원작용의 직접적인 과정을 겪지 않지만, 간접적으로 영향을 받으며, 유기물 또는 무기물 형태의 다양한 저장고를 거치게 된다 (Jørgensen, 1996). 그러므로 퇴적물내 인의 거동을 파악하기 위해서는 퇴적물 안에서 인의 다양한 저장고를 분리하고 정량화하는 것이 필요하다.

우리나라 남해는 대륙붕 위에 있는 바다로서 한반도와 중국 대륙에서 배출되는 많은 양의 육상기원물질이 유입되고 집적되는 곳이다. 또한 이곳은 생물생산력이 높은 곳으로 육지로부터 공급된 인의 상당 부분이 생물에 의해 퇴적물로 이동되어 보관될 것이다. 우리나라에서도 퇴적물에서 인의 거동을 파악하기 위하여 공극수의 용존 인을 분석하거나 총 인과 무기인을 분석하여 유기인 양을 간접추정하여 인의 순환을 이해하고자 하는 연구가 수행된 바 있었으나 (Shim, 1994), 반응성 인의 주요 형태를 구별하지 않았으며, 퇴적물로 제거되는 난분해성 인의 양을 정량화하지 않았다. 이 논문은 남해 퇴적물에 포함되어 있는 인의 존재를 형태별로 나누어 분석한 결과를 최초로 보고하는 것으로서 해역별 분포상과 그 의미를 파악하고자 시도하였다.

재료 및 방법

퇴적물시료는 1999년 1월에 탐양호를 이용하여 남해연안과 제주도 남서쪽 32°~35°N, 123°~129°E 사이 해역의 13개 정점에서 채취하였고, 낙동강 하구역 시료는 2월에 채취하였다 (Fig. 2). 남해 시료는 상자형 시추기로 채취하였고 낙동강 시료는 실험실에서 개발한 연안용 다중 피스톤 시추기 (Lee et al., 1999)를 사용하였다. 시료는 분석시까지 냉장 보관하였다.

실험실로 옮겨진 시료는 상층수의 물을 제거한 다음 공극수를 추출하였다 (Lee et al., 1999, 인쇄중). 표층 5 cm까지는 1 cm 간격으로 그 이하에서는 2~3 cm 간격으로 공극수를 추출하여 분석

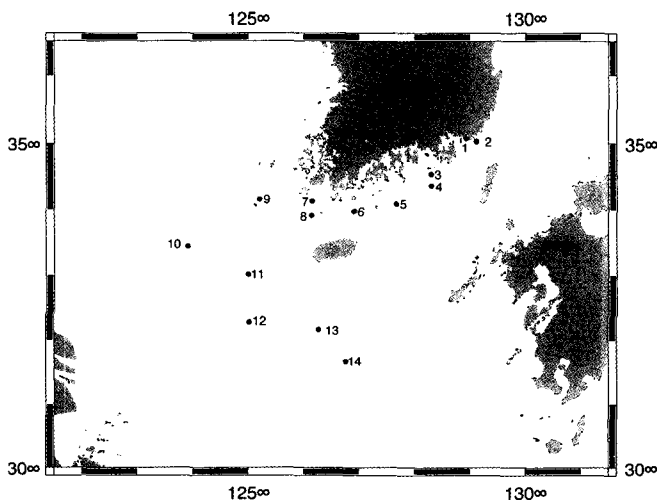


Fig. 2. A map showing the sediment coring stations during Jan. 1999 R/V Tamyang Cruise. Nakdong sample (station 1) was taken separately in Feb. 1999.

시까지 냉동 보관하였으며, 공극수 추출이 끝난 퇴적물 시료는 공극수 추출 깊이에 따라 절단하여 냉동 건조시켰다.

건조시킨 퇴적물시료는 막자사발에서 입자가 잘 분리될 정도로 잘 갈아낸 뒤 시약과 반응이 균일하게 잘 일어나도록 하기 위해 125 μm 체로 걸러 낸 입자 0.5 g을 Ruttenberg (1992; 1993)의 순차추출법 (Sequential Sediment Extraction Method; SEDEX)으로 분석하였다 (Fig. 3). 이 방법은 인의 형태를 5 가지로 구분할 수 있다: 1) 약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인 (loosely sorbed or exchangeable P), 2) 철 (III)에 결합되어 있는 인 (ferric iron bound P), 3) 자생광물에 포함된 인으로 carbonate fluorapatite나 생물기원 apatite, 또는 탄산칼슘에 결합되어 있는 인 (authigenic apatite + biogenic apatite + CaCO₃ bound-P), 4) 쇄설성 apatite 등에 포함된 무기인 (fluorapatite P + other inorganic P), 5) 잔류 유기인 (organic P). 이 방법은 광물에 포함된 인을 쇄설물과 자생광물에 포함된 인으로 구분하는데 전자가 육지에서 입자태로 공급된 본래부터 난분해성 인의 제거를 지시하는데 반해 후자는 반응성 인이 난분해성 인으로 바뀌어 제거되는 것을 의미한다. 각 단계에서 추출된 인은 3500 rpm으로 10분 동안 원심분리하여 상등액을 분석하였다.

공극수에 포함된 용존 인은 폴리브덴 청 발색법으로 분광분석 (Shimadzu 160A) 하였고 (JGOFS, 1994), 용존 철은 불꽃원자흡광분석기 (Perkin Elmer 3110)로 측정하였다. 퇴적물의 총인

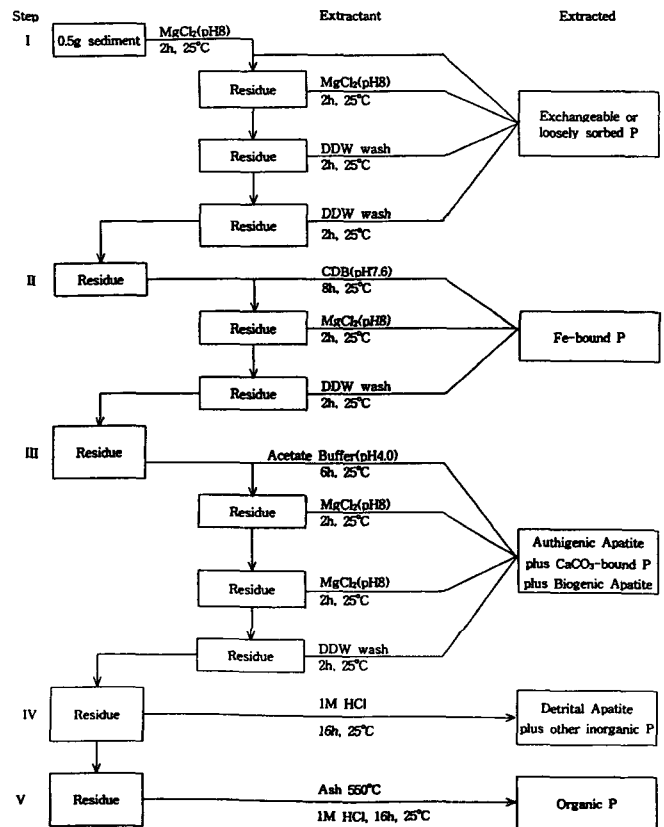


Fig. 3. Schematic diagram of phosphorus SEDEX method by Ruttenberg (1992).

(total P)은 순차추출시료와 동일한 시료 0.5 g을 도가니에 넣고 500°C에서 2시간 태운 후 1M 염산용액을 가하고 16 시간 동안 흔들여 준 뒤 3500 rpm에서 30분간 원심분리시켜 상등액을 공극수와 같은 방법으로 측정하였다.

단계 II (Fig. 3)에서 추출한 시료의 일부는 염산으로 녹인 뒤 수산화철(FeOOH)의 농도를 측정하였다. 단계 II에서는 과량의 dithionite를 제거하기 위해 시료 50 ml에 1 M FeCl₃ 용액을 0.5 ml 가한 다음 일주일 동안 실온에 방치해 두었다가 인의 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 총 인

표층퇴적물에 포함된 총 인은 300~600 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry-sediment의 범위로 나타났다 (Fig. 4). 총 인은 퇴적물의 깊이에 따라 감소하며 공극수에 용존된 인의 농도는 반대로 증가한다. 이로 보아 퇴적물 안의 반응성 인이 유기물 분해로 인한 재광물화 작용을 받은 결과로 공극수로 용출되었기 때문으로 보인다 (Froelich et al., 1982).

낙동강 하구의 정점 1에서 총 인의 농도가 가장 높는데 이는 하천을 통한 육상기원물질이 많이 공급되는 곳이기 때문으로 보인다. 이곳의 표층 수 cm에서 총 인의 감소가 아주 뚜렷하게 나타나는데 이는 쉽게 분해되는 유기인의 공급이 원활함을 지시한다. 남해 연안역의 정점 6, 7과 8에서 총 인의 양은 다른 연안역 정점들보다 적게 나타났다. 정점 7의 퇴적입자는 모래를 다량 포함하고 있었다 (Fig. 5). 정점 6에서도 매우 낮은 값의 총 인 농도가 나타났는데, 정점 7과는 달리 이곳의 공극수에 포함된 인 농도가 매우 높은 것으로 보아 유기물 분해가 활발히 일어나서 공극수로 용출된 결과로 여겨진다. 정점 7과 8은 다른 정점과는 달리 5 cm까지 총 인의 농도가 증가하는데 이 곳의 퇴적물 입도 특성이 상부 5 cm까지는 모래가 많고 그 아래에서 점착성이 큰 실트로 바뀌는 것과 관련 있어 보인다. 이것은 일단 퇴적물로 이동한 물질이 퇴적물 안에 얼마나 효율적으로 보존되는가 하는 것은 각 해역의 퇴적물 특성과 직접 관련됨을 시사한다 (Baturin, 1988). 정점 2와 6에서 총 인의 양이 2~3 cm 깊이까지 급격히 감소하다가 다시 증가를 보이는 양상은 퇴적물 공급원이 달라졌거나 퇴적 환경의 변화를 반영하는 것으로 생각된다.

2. 약하게 흡착되었거나 교환가능한 인

이 형태의 인은 반응성 인 가운데 공극수로 가장 쉽게 용출될 수 있는 것으로 그 농도가 퇴적물 깊이에 따라 감소하는 것은 시간에 따라 공극수로 용출되어 소비되는 것을 반영한다. 낙동강 하구역 정점 1에서 80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 로 타정점의 15~50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 보다 농도가 높게 나타난 것은 하구에 가까워 육지로부터 공급량이 많기 때문이다 (Fig. 4). 이곳에서는 퇴적물 하부까지 매우 높은 농도를 유지하여 깊이에 따라 감소하는 모습이 나타나지 않는데, 이것은 수층에서 생물생산력이 높아 유기인이 퇴적물로 공급되는 속도와 분해되는 속도가 거의 동등함을 의미하는 것으로 해석된다.

남해 연안역 정점들보다 동중국해 쪽 정점들에서 깊이에 따라 감소하는 양상이 둔화되는 것은 퇴적속도가 빠른 것과 관련이 있을 것이다 (Ingall and Van Cappellen, 1993). 정점 7에서 입자에 약하게 흡착된 인도 총 인의 수직분포와 마찬가지로 5 cm 깊이까지 농도가 증가하다가 다시 감소하는데 이는 퇴적물의 입도 변화와 관련된 것으로 판단된다.

3. 철(III) 광물-인

총 인에 대해 반응성 인이 차지하는 비율은 대략 20~50%였으며, 이중 가장 큰 부분을 차지하는 것은 3가의 철이온에 결합된 인으로 70~80% 수준이었다. 수산화철(FeOOH)에 흡착되어 있는 인은 반응성 인의 한 부류로 공극수로 쉽게 용출되는 특성을 지니고 있다. 철 광물-인 농도는 각 정점들마다 차이가 있었으나 대체로 높은 농도를 나타냈으며 (100~200 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 깊이에 따라 30~80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 로 감소하는 경향은 모든 정점에서 뚜렷이 나타났다 (Fig. 4). 이 형태의 인의 수직 농도분포는 총 인과 비슷한 양상을 나타내어, 수산화철에 흡착되어 있는 형태의 인이 퇴적물의 총 인의 수직분포 양상을 결정하는 가장 중요한 저장고로 나타났다.

철 광물-인 농도는 수산화철 농도와 양호한 양의 상관관계를 보인다 (Fig. 4). 한편, 철에 흡착된 인은 공극수에 용존된 인 농도와 음의 상관관계를 나타냈으며, 공극수의 용존 철이 최대농도에 이를 때까지 어느 정도 음의 상관관계를 보였다. 다시 말해서, 철에 흡착되어 있는 인과 수산화철은 깊이에 따라 농도가 감소하였고, 공극수내 용존 인의 농도는 대체로 깊이에 따라 증가하였다. 그러나 공극수내 용존 철은 최대농도를 보이는 깊이까지는 용존 인의 농도와 양의 상관성을 보이면서 증가하다가 이후로는 점차 감소하였다. 이는 공극수로 인이 용출되는 것을 수산화철의 농도가 제한하는 것을 의미한다.

용존산소가 충분히 투과되는 표층에서는 철, 망간을 비롯한 금속산화물이 생성되며 여기에 용존 인이 잘 흡착된다. 그러나 퇴적물 깊이가 증가함에 따라 미생물의 호흡 등으로 산소의 농도가 줄어들면 철은 환원작용을 받아 3가의 철이 2가로 환원되며 이온 상태로 용출되기 때문에 수산화철의 농도가 줄어들게 된다. 이때 수산화철에 흡착되어 있던 인도 공극수로 함께 용출된다 (Berner, 1980). 이것은 공극수로 인을 용출시켜 궁극적으로 상층수로 인(인산염)을 되돌려주는 과정을 지배하는 것이 수산화철임을 시사한다. 이와 같이 철에 흡착되어 있는 인은 쉽게 공극수로 용출될 수 있는데 산화-환원전위에 간접적인 영향을 받게 된다. 따라서 저층수의 용존산소 농도와 퇴적물로 투과되는 깊이는 인의 순환을 지배하는 중요한 환경요인으로 들 수 있다.

공극수에 용존된 철의 수직분포를 보면 모든 정점에서 표층 4~7 cm까지 급하게 증가하다가 그 이후 급하게 감소하는데 (Fig. 4), 수산화철의 수직분포와 관련하여 공극수 내 용존 철의 분포를 2가지로 설명할 수 있다. 첫째, 퇴적물 깊이에 따라 미생물의 호흡으로 점차 무산소환경으로 바뀌어 가면서 수산화철이 용해되어 철(II)이온이 공극수로 용출되었을 가능성이 있다. 그리고 일부의 미생물은 철을 환원시켜 나오는 에너지를 이용하기 때문에

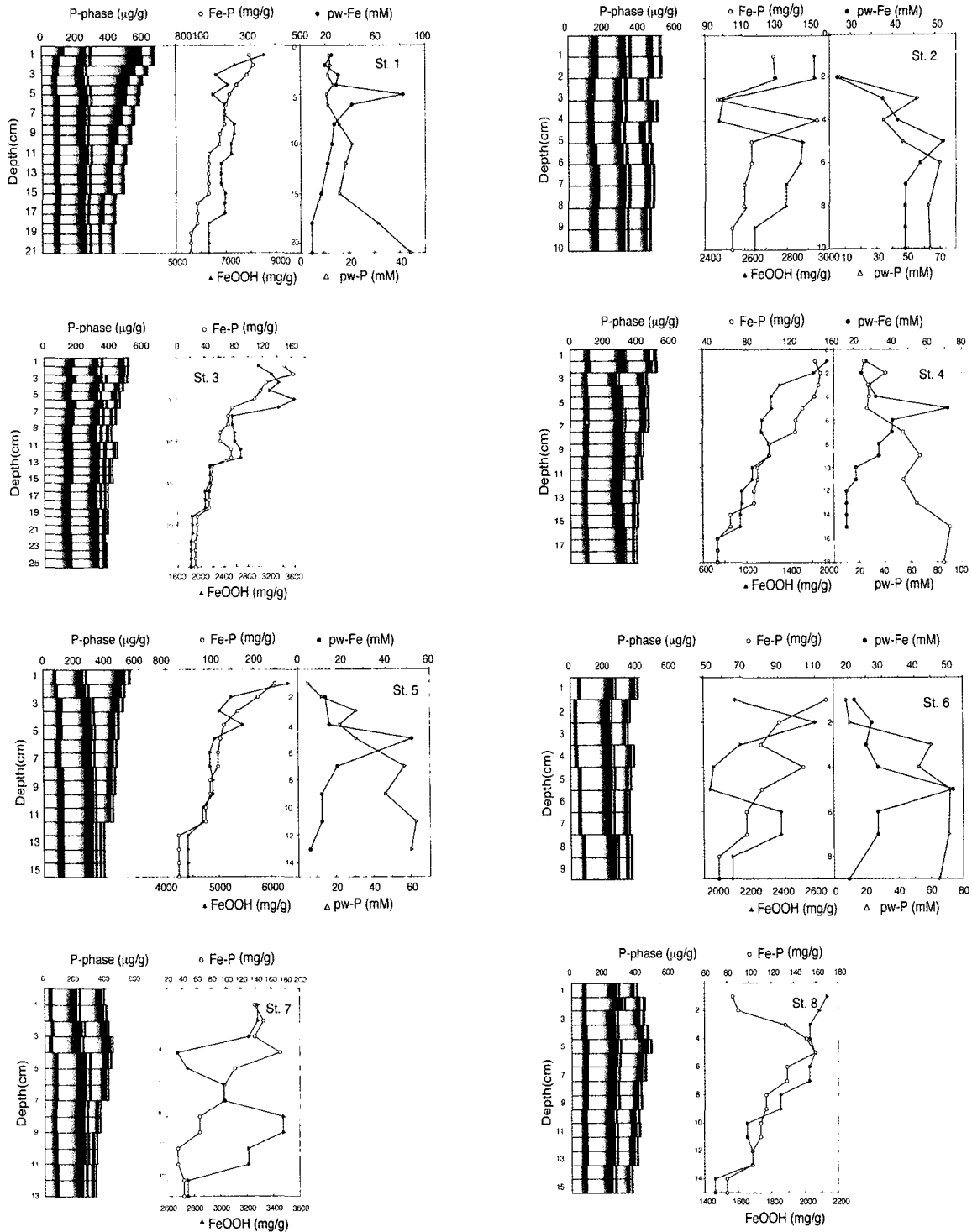


Fig. 4. Depth profiles of five major phosphorus phases ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry-sediment) in the sediment (left panel: from left to right are refractory organic P, detrital P, authigenic P, Fe-bound P and loosely sorbed P), Fe-bound P vs. ferricoxyhydroxide concentration in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry-sediment (middle panel) and dissolved P and Fe in porewater in M (right panel) at each station.

미생물이 수산화철의 용해를 가속시켰을 가능성도 크다. 무산소환경에서 유기물 분해는 황산염 환원작용 (sulfate reduction)에 의해 주도되며, 그 결과 sulfide 이온이 공급수로 용출된다. Sulfide 이온은 철과 쉽게 반응하여 FeS_2 (pyrite)를 형성하므로 공급수내

용존 철 농도가 줄어들게 되었을 가능성이 있다 (Louchouart et al., 1997) 둘째, 공급수 내 용존 철의 농도가 최대치를 보이는 깊이를 기점으로 용존 철의 수직확산이 일어나고 표층으로 이동한 철 이온이 산소를 만나게 되어 다시 수산화철로 산화되었을 가능

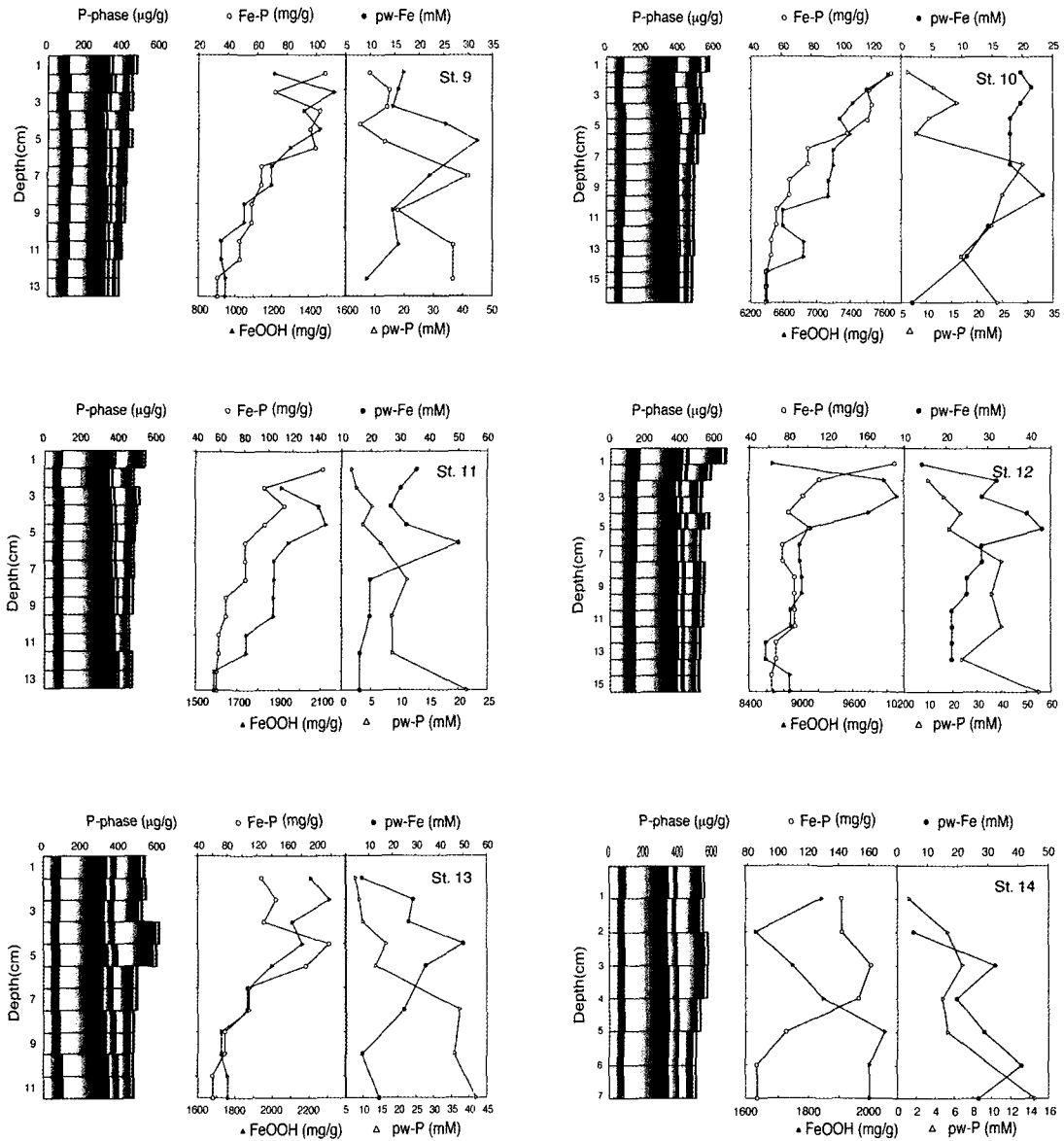


Fig. 4. Continued.

성도 크다 (Klump and Martens, 1987).

육지에 가까울수록 수산화철 농도는 깊이에 따라 더 급하게 감소하였다 (Fig 4). 이는 유기물의 유입이 많은 곳일수록 퇴적물 표층에서 산소 소비가 왕성하여 표층 가까이 무산소층이 형성되기 때문으로 해석된다. 예상대로라면 수산화철에 흡착된 인 농도도 깊이에 따라 줄어들게 될 것이며 이에 반해 공극수내 용존인의 농도는 높아져서 상층수로 인을 공급하기에 적절하도록 변화하게 된다. 이때 퇴적물 표층에 인을 흡착하기에 충분한 양의 수산화철이 존재한다면, 인은 상층수로 확산되기 전에 수산화철에 붙들리게 될 것이다. 이러한 방법으로 철 산화물이 해수방향으로 인 공급을 조절하는 것으로 판단된다. 그러나, 과량의 유기물 유입으로 인해 용존산소가 부족한 환경에서는 철이 환원되어 더

이상 철 산화물이 인을 붙들 수 없게 되고 그 결과로 상층수로 인이 자유롭게 확산될 것이다 (Ingall and Jahnke, 1994).

이로 보아 수산화철 (FeOOH)은 공극수내 용존인의 농도를 조절하여 해수로 인을 되돌려주는 데 영향을 준다고 할 수 있다. Anschutz et al. (1998)은 대륙대와 대륙사면 해역에서 수산화철에 흡착되어 있는 인의 상관관계에 대해 조사하였는데 수산화철과 여기에 흡착된 인의 양 사이에 각 해역마다 특징이 다른 양의 상관관계가 나타난다고 보고하였다. 그러나 총 인의 농도가 거의 비슷한 남해역에서 수산화철과 여기에 결합된 인 사이에는 일관적인 상관관계를 보이지 않았다. 이것은 연구해역이 낙동강과 섬진강 등을 통해 방출되는 한반도기원물질과 장강을 통해 유입되는 중국대륙기원물질, 외양 해수가 공급한 것 등 다양한 기원의 물질

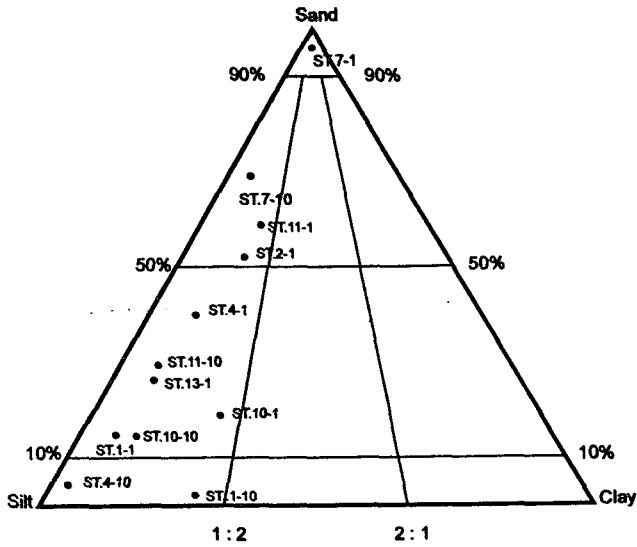


Fig. 5. Ternary diagram showing grain size composition of each sample. Numbers after slash designate sediment depth analyzed.

들이 이곳에 퇴적되었기 때문으로 보이며, 또한 해역마다 퇴적물 조성과 퇴적속도에서 현저한 차이가 나기 때문으로 생각된다 (Ingall and Van Cappellen, 1993).

4. 자생광물-인

자생광물에 포함된 인 (authigenic carbonate fluorapatite + CaCO₃-associated + biogenic apatite-인)은 반응성 인이 난분해성 인으로 전환된 것으로 자생광물-인의 생성은 공급된 반응성 인을 영구히 제거시키는 중요한 과정의 하나이다. 이러한 부류의 인은 퇴적물 안에 탄산칼슘 함량이 높으며, 자생광물이 생성되기에 충분한 시간이 주어진 비교적 수심이 깊고 퇴적률이 낮은 곳에서 우세하게 나타나는 것으로 알려져 있다 (Berner, 1980; Ruttenberg and Berner, 1993). 연구해역에서 이 부류의 인은 10~50 μg · g⁻¹으로 총 인의 5% 수준에 불과하여 5 가지 인의 형태 중에 가장 낮은 농도로 나타났다. 이로 보아 우리나라 남해연안과 동중국해에서 반응성 인이 난분해성 인으로 변환되는 비율은 매우 낮은 것으로 나타났다 (Fig. 4). 조사해역은 수심이 얕은 대륙붕역으로 자생광물의 생성이 미약하고 육지기원퇴적물에 의해 희석되었기 때문으로 판단된다. 그러므로 자생광물에 결합된 인은 쇄설성 입자에 의한 퇴적이 활발한 대륙붕에서는 그리 중요한 인의 저장고가 아니다. 이로부터 대륙붕역 퇴적물은 육지로부터 공급된 인을 영구히 제거하기보다는 일시적으로 보관하고 있다고 할 수 있다. 정점별로는 동중국해역 정점 13, 14에서 비교적 높은 값을 보였고 남해 연안역 정점 4에서 가장 낮게 나타났다. 퇴적물 깊이에 따라 다소 증가하였지만 경향은 뚜렷하지 않았다.

5. 쇄설성 무기인

이 부류의 인은 육상암석의 풍화에 의해 만들어진 입자들에 포함된 것으로서 원래부터 비반응성이기 때문에 수중에 공급된 반응성 인의 제거와는 무관한 형태이다. 쇄설성 무기인은 정점별로

130~290 μg · g⁻¹의 범위로 나타났다 (Fig. 4). 남해 연안역의 130~200 μg · g⁻¹보다 동중국해에서 200~290 μg · g⁻¹으로 더 높게 나타나 중국대륙에서 더 많이 공급됨을 시사하였다. 각 정점에서 퇴적물 깊이에 따른 변화를 보이지 않고 거의 일정한 수직분포를 나타내었다.

6. 잔류 유기인

유기인은 분석과정에서 마지막으로 추출되는 것으로서 방금 퇴적된 유기인이 아니라 생물이 분해하고 남은 난분해성 인을 지시한다. 원래 퇴적층에 도달하는 유기인에는 쉽게 분해되는 유기인 (labile organic P)이 상당량 포함되어 있으나 이들은 이미 약하게 흡착된 인과 철 광물-인으로서 추출되었기 때문이다. 남해 연안역 정점들에서 난분해성 유기인의 농도는 80~180 μg · g⁻¹으로 육지에 가까울수록 농도가 높게 나타나 이러한 유기인은 해양기원이 되기 보다는 육지에서 공급되었을 가능성이 높다 (Fig. 4). 난분해성 유기인의 농도는 깊이에 따라 감소하거나 증가하는 경향을 보이지 않고, 깊이와 무관하게 거의 일정한 농도를 보이는 곳이 대부분이었다. 그런데 난분해성 유기인은 순차적 추출방법의 마지막 단계에서 측정되기 때문에 지금까지 알려지지 않은 무기인이 일부 포함될 수 있으므로 실제 난분해성 유기인의 양은 과대평가되었을 가능성이 높다 (Vink et al., 1997).

연구 정점별 인의 분포특성은 해역에 따라 다소 다르게 나타났다. 육상기원물질이 가장 많이 공급되는 곳으로 예상되는 낙동강 하구 정점에서 총 인의 농도가 가장 높았으며, 반응성 인의 비율도 50% 이상으로 가장 높았다. 공극수에서 용존 인 농도는 낮은 편이었고, 최대치를 나타내는 깊이도 퇴적물 하부에 존재하였다. 그리고 수산화철에 결합된 인이 가장 많은 부분을 차지하여 이곳에서 수산화철이 해수로 되돌려지는 인의 양을 조절하는 것으로 판단되었다. 동중국해와 남해 연안역을 비교하면 총 인의 농도는 비슷하지만 반응성과 난분해성 인의 비는 조금 다르게 나타났다. 남해 연안역 퇴적물에 포함된 반응성 인 함량이 더 높게 나타나는데 이로부터 우리나라 연안에서 부영양화가 더 진행되었다고 판단하기에는 이른 듯하다. 앞에서 언급한 바와 같이 강물로 공급되는 쇄설성 퇴적물의 입자 특성과 생물생산력을 함께 고려해야만 객관적인 결론을 내릴 수 있다고 판단되며 이 두 요인은 육지에서 공급되는 양에 크게 의존하기 때문에 육지로부터 거리는 가장 중요한 변수로 취급되어야 한다.

퇴적물에 포함된 인의 여러 형태를 분석한 결과는 해수에 포함된 반응성 인이 비반응성 인으로 변환되어 완전히 제거되는 것이 매우 어렵다는 것을 나타낸다. 이것은 해수에서 영양염을 구성하는 원소 가운데 공급된 양에 비해 퇴적물로 제거되는 비율이 가장 적은 원소가 인이라는 종전의 연구결과와 (~1%) 부합되는 것이다 (Broecker and Peng, 1982). 따라서 인산염은 영양염을 구성하는 원소들 가운데 50,000년이라는 가장 긴 체류시간을 갖는다. 다른 경쟁자들이 해양에서 체류하는 시간은 질산염은 5,000년, 규산염은 15,000년 그리고 철은 30년 규모로서 훨씬 짧다 (Toggweiler, 1999). 이것은 한번 유입된 인산염은 잘 제거되지 않으므로 부영양화에 따른 부작용이 인에 의해 주도될 수 있음을 의미한다. 이번 연구결과는 남해연안에 유기물이 광량 투입되어 그 결과로 저층

의 빈산소화가 진행되면 많은 양의 반응성 인이 퇴적물에서 해수로 되돌려질 것임을 알려준다. 늦여름철에 남해 청정해역에서 빈발하여 막대한 피해를 주고있는 적조는 이미 저층퇴적물이 공급하는 인의 양이 적조 생물이 일시에 번성할 수 있을 만큼 충분한 정도임을 간접적으로 시사하고 있다.

앞으로 퇴적물의 물리적 특성인 함수율, 공극률, 입도 분포, 그리고 퇴적속도를 함께 조사한다면 해양에서 인 순환을 더욱 잘 이해할 수 있게 될 것이다. 또한 계절에 따른 변화도 조사해 보아야 할 가치가 크며 이러한 연구가 수행된다면 대륙과 대양사이의 물질 교환에서 교랑에 해당하는 대륙붕에서 인이 순환하는 과정과 그 의미를 파악할 수 있을 것이다.

요 약

남해 대륙붕 퇴적물에서 인의 생지화학적 순환을 이해하기 위해 남해에서 채취한 14개 퇴적물 주상시료에 포함된 인의 형태와 공극수를 분석하였다. 건조시킨 퇴적물에서 순차추출을 통해 5 가지 상의 인을 정량화하였다: 1) 약하게 결합되었거나 교환 가능한 인, 2) 철 광물-인, 3) 자생광물-인, 4) 쇄설성 무기인 5) 잔류 유기인.

총 인의 함량은 공극수로 인을 용출시킨 결과로 퇴적물 깊이에 따라 감소하였다. 반응성 인은 총 인의 20~50%를 차지하며, 철 광물-인이 반응성 인의 70~80%를 차지하여 가장 중요한 상으로 나타났다. 철 광물-인은 퇴적물의 깊이에 따라 감소하였다. 공극수에 용존된 인은 철 광물-인과 거울상으로 대비되어 철 광물이 해수로 되돌려지는 인의 양을 제한하는 인자로 드러났다.

자생광물-인은 총 인의 5% 미만으로 가장 적은 양을 차지하여 해수로 공급된 반응성 인을 퇴적물로 제거하는 데 크게 기여하지 못하였다. 이것은 대륙붕 퇴적물이 반응성 인을 잠시 보관하고 있지 영구히 제거하고 있지 못함을 의미한다.

분석결과는 해역간에 차이를 보였다. 낙동강 하구역 정점은 육지에서 공급이 많은 까닭에 총 인과 반응성 인을 가장 많이 함유하고 있었다. 이곳에서 퇴적물 표층에 있는 수산화철은 인이 해수로 공급되는 양을 조절하는 것으로 판단된다. 남해 연안역과 동중국해의 표층퇴적물에 포함된 총 인의 농도는 $500\sim 600 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry-sediment로 비슷한 수준이었다. 남해 연안역에서는 동중국해역에 비해 철 광물-인을 많이 함유한 대신 쇄설성 무기인의 함량이 적었다. 이러한 차이는 퇴적입자의 물리특성과 생물생산력이 다른에서 비롯될 것으로 예상되는데 이 두 요인은 육지에서 떨어진 거리에 지배될 것으로 예상된다.

감사의 글

논문을 심사해주신 두분 심사위원께 깊이 감사드립니다. 현장조사에 큰 도움을 주신 탐양호 승조원께 감사드립니다. 그리고 낙동강 하구 시료채집 기회를 마련해 주신 인제대학교 박종규 교수께도 고마움을 전합니다. 실험을 기꺼이 도와준 동료 이 태희, 손 민석, 고 성준, 김 일남, 구 준석, 김 형민에게 감사드립니다. 이 연구는 손재경의 부산대학교 대학원 석사학위 논문연구로 수행된 것으로

부산대학교 학술지원비와 1998년도 학술진흥재단 과학기술기초중점연구로 지원받아 수행한 것입니다.

참 고 문 헌

- Anschutz, P., Z. Shaojun, B. Sundby, M. Alfonso and G. Charles. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 43 (1), 53~64.
- Baturin, G.N. 1988. Disseminated phosphorus in oceanic sediments. *Mar. Geol.*, 84, 95~104.
- Berner, R.A. 1980. *Early Diagenesis*. Princeton Univ. Press, 241 pp.
- Berner, R.A. and D.E. Canfield. 1989. A new for atmospheric oxygen over Paleozoic time. *Amer. J. Sci.*, 289, 333~361.
- Broecker, W.S. and T.-H. Peng. 1982. *Tracers in the Sea*. LDGO Press, New York, 690 pp.
- Coale, K.H. 1999. Iron age in oceanography. *EOS Trans.*, 80 (34), 377.
- Filippelli, G.M. and M.L. Delaney. 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1479~1495.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, N.A. Luke, G.T. Heath and T. Devries. 1982. The marine phosphorus cycle. *Amer. J. Sci.*, 282, 474~511.
- Hall, J., S.V. Smith and P.R. Boudreau. 1996. Report on the international workshop on continental shelf fluxes of carbon and phosphorus. *Loicz Reports & Studies 9, JGOFS Report 22*.
- Holland, H.D. 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton Univ. Press. 582 pp.
- Ingall, E.D. and R. Jahnke. 1994. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (11), 2571~2575.
- Ingall, E.D., R.M. Bustin and P. Van Cappellen. 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 303~316.
- JGOFS, 1994. *Protocols for JGOFS Core Measurement*. JGOFS Report No. 19, 210 pp.
- Jørgensen, B.B. 1996. Material flux in the sediment. *Costal and Estuarine Studies*, 52, 115~135.
- Klump, J.V. and C.S. Martens. 1987. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 5. Sedimentary nitrogen and phosphorus budgets based upon kinetic models, mass balances, and the stoichiometry of nutrients regeneration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1161~1173.
- Krom, M.D. and R.A. Berner. 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 25 (2), 327~337.
- Lee, T.H., S.J. Go, S.H. Huh and T. Lee. 1999. A light-weight spring-driven and hydraulically-damped multiple piston corer. *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, 34 (3), 179~183.
- Louchouart, P., L.E. Duchemin, and A. De Vernal. 1997. Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St-Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial rates. *Mar. Geol.*, 139, 181~200.
- Martin, J.H. and S.E. Fitzwater. 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east pacific subarctic. *Nature*, 331,

- 341~343.
- Ruttenberg, K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37 (7), 1460~1482.
- Ruttenberg, K.C. 1993. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. *Chem. Geol.*, 107, 405~409.
- Ruttenberg, K.C. and R.A. Berner. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 991~1007.
- Ryther, J.G. and W.M. Dunstan. 1971. Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment. *Science*, 171, 1008~1013.
- Shim, J.H. 1994. Decomposition of Organic Matter and Biogeochemical Cycling of Phosphate in the Upper Sediment of Deukryang Bay, Korea. MS dissertation, Pusan National University, 81pp.
- Toggweiler, J.R. 1999. An ultimate limiting nutrient. *Nature*, 400, 511~512.
- Tyrrell, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on ocean primary production. *Nature*, 400, 525~531.
- Vink, S., R.M. Chambers and S.V. Smith, 1997. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol.*, 139, 157~179.

1999년 7월 2일 접수

1999년 9월 22일 수리