

연구노트

영양염 용출 측정에 관한 고찰

김도희

목포해양대학교 해양환경공학전공
(2002년 7월 5일 접수; 2002년 11월 16일 채택)

A study on the measurement of nutrients release from sediment

Do-Hee Kim

Dept. of Marine Environmental Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea
(Manuscript received 5 July, 2002; accepted 16 November, 2002)

A significant fraction of nutrients, such as nitrogen and phosphorus released from sediment are utilized by primary production in the shallow water of coast and lake. The purpose of this study is to introduce the mechanism of nutrients release from sediment and to introduce the methods of the measurement of nutrient released from sediment. One approach is to calculate nutrients released from sediment by a concentration gradient between sediment pore waters and overlying water based on the Fick's law. The other approaches of measurement are the undisturbed sediment core experiments and measurement of nutrient released from sediment by the *in situ* chamber equipment.

Key words: *In situ* chamber, Fick's law, Nutrients release, Sediment core experiment

1. 서론

연안해역과 호소 등과 같은 수역에서는 보통 육상으로부터 많은 유기물이 유입되고 있다. 이와 같은 수역에서는 일반적으로 영양염의 농도가 높기 때문에 수층에서 생산되어진 입자성 유기물이 저층으로 퇴적된다. 저층에 퇴적된 입자성 유기물이 분해, 무기화되어 생성된 용존성 무기질소와 인과 같은 영양염 그리고 비타민 류와 중금속 등의 생물활성 물질들이 저층 퇴적물에 고농도로 존재한다. 특히 저층에 퇴적된 영양염의 일부는 퇴적물의 환경 조건에 따라서 수층으로 재 용출될 수 있다. 특히 수심이 얕은 연안이나 호소에서는 단위면적당 수용량이 적기 때문에 저층 퇴적물로부터 용출되는 영양염이 수계의 1차 생산과 수질변화에 큰 영향을

미칠 것으로 생각된다.

질소의 경우, 수역으로 유입된 유기물은 해저에 침강, 퇴적되어 퇴적물 내에서 NH_4^+ -N로 변환되고 이 NH_4^+ -N는 질산화 박테리아에 의하여 NO_2^- -N와 NO_3^- -N로 산화된다. 이와는 반대로 혐기성 조건에서는 NO_3^- -N가 다시 환원되어 일부는 N_2 가스상태로 대기중으로 이동하고 일부는 NH_4^+ -N로 다시 환원되어 저층 퇴적물에 존재한다. 이와 같이 질소는 저층의 퇴적물 내에서 그 형태를 변환하면서 대부분이 NH_4^+ -N로 존재하면서 저질의 환경 조건에 따라서 수층으로 용출된다.

한편, 자연수 중의 인은 용해된 인산염 또는 비용해성으로 부유된 유기인 화합물의 형태로 존재한다. 인은 기체로 변하지 않기 때문에 수계의 유입은 주로 하천을 통해서 이루어진다. 수계로 유입된 인산 염은 조류의 체내로 흡수되고 일부 입자성 인은 바닥으로 침전되며, 칼슘 또는 철과 결합된 인산 염은 부유성 콜로이드 입자로 퇴적물 속에 흡수되어 혐기성 상태에서는 수층으로 재용출되고 나

Corresponding Author : Do-Hee Kim, Dept. of Marine Environmental Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea
Phone : +82-61-240-7079
E-mail : doking@mmu.ac.kr

머지 일부는 저층 퇴적물에 영구히 퇴적된다.

철, 망간 등의 중금속류 또는 비타민과 같은 식물플랑크톤의 증식에 중요한 생물 활성물질들도 일반적으로 저층수에 비해서 퇴적물 공극수에 용존하는 농도가 아주 높다. 따라서 질소와 인과 같이 퇴적물과 수층과의 농도 차와 확산에 의해서 저층의 퇴적물에서 수층으로 용출된다. 철과 망간의 경우도 질소와 인과 같이 퇴적물 공극수 중에 용존하고 있는 양이 총량의 수 % 이하이며, 퇴적물내의 용존성의 함량은 퇴적물 공극수의 온도, pH, 산화환원전위에 의해 주로 좌우된다. 中嶋光敏과 福原 등은 오오사카 만과 趣訪호 및 手賀호의 저층 퇴적물에서 용출되는 질소와 인의 양이 육지에서 유입되는 질소와 인의 양과 거의 동일하여 수역의 영양염 수지에 중요한 역할을 담당하고 있다고 보고하였다.¹²⁾ 또한 김은 히로시마 만에서의 질소수지 연구에서 저층 퇴적물로부터 용출되는 질소량이 외부에서 유입되는 질소 양의 40 %에 달한다고 보고하였다.³⁾

이와 같이 얕은 수역에서 질소, 인, 중금속, 비타민류 등이 퇴적물의 환경 조건에 따라서 저층 퇴적물로부터 수층으로 용출되어 식물성 플랑크톤의 증식을 촉진시킴으로써 수역의 생물생산과 수질의 변화에 중요한 역할을 담당하고 있다.^{4,5)} 따라서 수역의 생물생산과 수질관리를 위해서는 외부로부터의 오염물질의 유입 원을 조사하고 제어하는 동시에 영양염의 용출과 같은 수역 자체에서 발생하는 오염원의 조사도 중요하다. 또한 연안과 호소의 수질 예측 모델링에 있어서도 영양염 용출량의 파악이 필수적으로 요구되고 있기 때문에 영양염의 용출량 측정이 자주 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 영양염의 용출과정과 측정방법을 소개하고 현장 또는 실험실에서 이루어지는 영양염 용출량을 측정하고자 할 때 주의해야 할 사항들을 소개하고자 한다.

2. 영양염 용출 과정

2.1. 암모니아질소 용출과정

저층 퇴적물에 존재하는 질소화합물은 그 대부분이 입자성 유기질소에 의해 좌우되나 저층으로부터 용출 즉, 물리적인 확산과정에 의해 수층으로 이동되는 질소는 수용성으로서 보통 암모니아질소가 대부분이다. 암모니아질소의 용출 과정은 다음과 같다.

- ① 입자성 유기질소의 저층으로 퇴적
- ② 저층에서의 입자성 유기물의 분해, 무기화에 따른 암모니아질소의 생성

- ③ 암모니아질소의 입자(흡착성) 및 퇴적물 공극수(용존성)로의 분배
- ④ 암모니아질소의 농도 차이에 따른 공극수중으로 이동
- ⑤ 퇴적물 표층부 공극수로부터 암모니아질소의 직상수로 이동

퇴적물에서 생성되는 암모니아질소는 그 일부가 공극수 중에 용존하나 그 양은 퇴적물에 존재하는 총 암모니아질소 양에 비하면 미소한 양에 지나지 않으며 대부분은 퇴적물 입자에 흡착되어 존재한다. 흡착평형은 공극수 중의 염분 농도가 높은 경우 또는 온도가 상승할 때 용출이 크며 퇴적물의 조성에 의해서도 좌우된다. 만약 용출에 의해서 용존성의 농도가 감소하여 그 비율이 변하게 되면 곧바로 퇴적물 내의 흡착성의 일부가 용존성으로 이동해서 평형으로 회복된다 (Fig. 1).

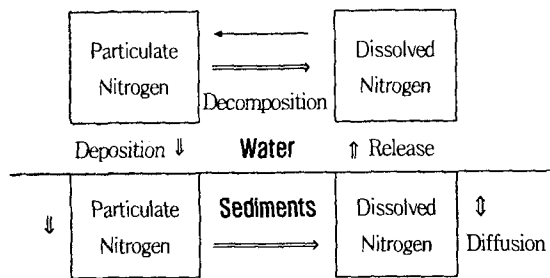


Fig. 1. Transformation and flux of nitrogen in water and sediment.

2.2. 인산인 용출과정

저층 퇴적물 내의 인은 주로 퇴적물 입자에 포함되어 있으며 표면에 흡착되어 있는 불용성인 부분과 퇴적물 공극수에 포함되어 있는 용해성으로 구분된다. 퇴적물 중의 질소는 거의가 유기성질소가 대부분이나 인은 유기성인 형태보다는 주로 무기성인 형태로 존재한다. 수층과 퇴적물간의 인의 교환기구는 다음과 같다.

- ① 침전·퇴적: 수층에서 생산되어진 유기물과 유입된 무기물이 저층으로 침전하여 저층에서 퇴적물 입자로서 퇴적된다.
- ② 분해·퇴적: 축적되어 가는 과정에서 유기물의 일부는 분해되는 동시에 무기물도 생물화학적 작용을 받는다. 그 결과 퇴적된 퇴적물 입자와 퇴적물 공극수 간에 교환이 이루어진다.
- ③ 이동: 저층 퇴적물 공극수와 저층수 간에 확산에 의해서 이동된다. 그 외에는 풍파에 의

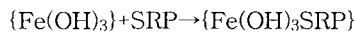
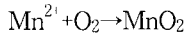
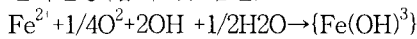
영양염 용출 측정에 관한 고찰

해서 솟아오르고 저생생물의 활동에 의해서도 이동된다.

침전, 퇴적, 압축에 의한 퇴적물 입자 및 퇴적물 공극수로의 이동과정과 퇴적물 내의 불용성과 용해성 인의 변화 과정을 포함한 인의 용출 과정을 Fig. 2 에 나타냈다.⁶⁾

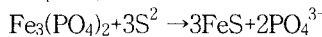
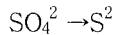
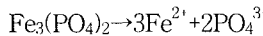
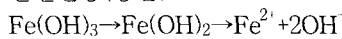
일반적으로 저층 퇴적물과 저층수의 경계면에서 저층의 직상수가 호기성 상태가 되면 산화환원성 원소인 철이나 망간은 3가철, 4가망간의 수화물을 형성하여 인과 함께 공침된다. 또한 퇴적물에는 활성이 왕성한 미생물 군집 상이 존재하여 호기성 세균의 활성에 의해서 유기물 분해가 이루어져 혐기성 상태로 변하여 퇴적물은 환원상태가 되고 혐기성 세균의 활동이 시작되면서 각종 발효현상이 발생하여 결합된 Ion들이 용출된다. 따라서 이러한 산화환원 반응으로 인해 퇴적물과 저층수 사이에 인의 교환이 이루어진다. 산화환원 과정에 따라서 PO_4^{3-} , Fe, S의 거동은 다음 반응식과 같다.

① 산화반응(흡착 및 침전)⁷⁾



여기서 SRP은 Soluble Reactive Phosphorous이다.

② 환원반응(용출)⁸⁾



3. 영양염 용출 측정 방법

저층 퇴적물로부터 용출되는 각 영양염의 용출량은 단위시간당 퇴적물의 단위 면적 당 각 영양염이

수층으로 이동하는 양으로 나타내며 $mg/m^2/day$ 또는 $\mu mol/cm^2/sec$ 으로 표현한다. 영양염의 용출 측정 방법을 요약하면 Table 1과 같다.⁹⁾

3.1. 공극수의 연직 농도 분포와 확산계수에 의한 추정
퇴적물 공극수 중의 연직적인 농도 분포와 각 영양염의 확산계수를 이용한 추정 치로서 퇴적물 중의 용존물질의 용출량은 그 확산계수와 공극수 중의 각 영양염의 농도를 이용하여 식 (1)로부터 구한다.⁹⁾

$$J = \Phi \cdot D(\Delta C / \Delta Z) \quad (1)$$

여기서 J는 용출량 ($\mu g-at/cm^2/sec$), Φ 는 공극률, D는 분자확산계수 (cm^2/sec), $\Delta C / \Delta Z$ 는 퇴적물내의 영양염의 농도와 직상수 중의 농도차 ($\mu g-at/cm^3$), ΔZ 는 퇴적물의 두께 (cm)이다.

공극률 Φ 는 식 (2)으로 부터 구해진다.

$$\Phi = \rho / (\rho + (1-w)/w) \quad (2)$$

여기서 ρ 는 건조퇴적물의 밀도 (g/cm^3), w는 함수율이다.

또한 분자확산계수 D는 순수, 공극수(해수), 퇴적물 전체에 대한 확산계수로 구분되며, 해수에서는 약 0-8%정도가 감소하며 온도에 따라 변하므로 식 (3)으로부터 구해진다.⁴⁾

$$D_o^t = D_o^0(1 + \alpha t) - 8\% \quad (3)$$

여기서 D_o^t 는 t°C에서의 분자확산계수(cm^2/sec), D_o^0 는 0°C에서의 분자확산계수(cm^2/sec)이다. 양이온 및 음이온의 계수 α 는 각각 0.048와 0.040을 적용한다.⁹⁾

3.2. 물질수지에 의한 용출량 추정

영양염의 생물적인 섭취와 영양염 자체의 변화과

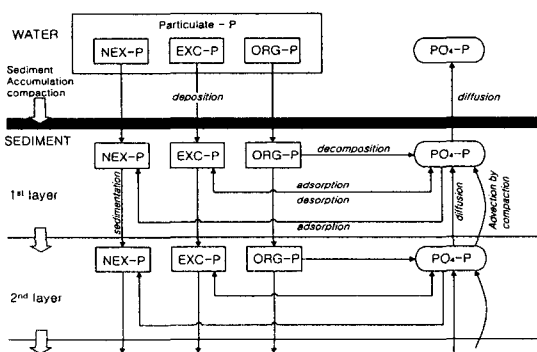


Fig. 2. Transformation and flux of phosphorus in sediment and overlying water⁶⁾.

Table 1. Methods of nutrients release from sediment

Calculated method	Calculated N, P fluxes from sediment by the Fick's law (calculate nutrients released from sediment by a concentration gradient between sediment pore waters and overlying water)
	Calculated N, P fluxes from sediment by the mass balance of N, P
in situ method	Measurement of N, P fluxes from sediment by the in situ chamber
In laboratory method	Measurement of N, P fluxes from sediment by core sediment equipment in laboratory
	Estimate to the N, P fluxes from sediment by extracted concentrations of N, P in sediment

정을 무시하고 어느 시간에서의 평형상태로 생각한다면 어느 수역에서의 특정한 영양염의 농도가 증가하는 원인은 유입량과 용출량이다. 아울러 감소하는 항목은 유출량과 침강량이다. 따라서 이 경우 영양염의 용출량은 간단히 식 (4)와 같은 물질 수지식에서 추정하여 구할 수 있다.

$$\text{용출량} = \text{현존량의 증가} - \text{유입량} + \text{유출량} + \text{침강량} \quad (4)$$

3.3. 전 수괴 격리 실험

밀면 5 m × 5 m, 높이 6 m의 Chamber를 이용하여 수층에서 저층까지를 격리하여 실험한다. 이때 하나는 퇴적물을 포함하고 다른 하나는 퇴적물을 제외한 채 관측한다. 여기에서는 실험대상 퇴적물과 수층이 격리된 상태이므로 위 식(4)의 유입량과 유출량이 무시되며 용출량은 각 영양염의 현존량의 변화와 침강량과의 합계로부터 구해진다.¹⁰⁾

3.4. 퇴적물 Chamber 실험

앞서의 전 수괴 격리 실험과 유사하나 여기서는 현장에서 퇴적물과 직상수의 일부를 Chamber로 띄우고 현장에서 직상수를 취해서 농도변화를 측정하는 방법이다. 각 영양염의 용출량은 식 (5)로부터 구한다 (Fig. 3).¹⁰⁾

$$\text{용출량 (mol/m}^2\text{/hr)} = (\Delta C_t - \Delta C_t') V / tA \quad (5)$$

여기서, V는 Chamber의 용적(m³), ΔC_t는 t시간에서의 Chamber내의 농도차 (mol/m³), ΔC_t'는 t 시간에서의 비교 장치내에서의 농도차 (mol/m³), A는 Chamber의 면적 (m²)이다.

현장에 Chamber를 설치할 때 직접 다이버가 설치하는 등 설치 시 현장의 퇴적물이 교란되지 않도록 주의한다. 이를 위해 상부에 뚜껑을 부착하여 Chamber를 투하할 때 저층수가 유출되도록 한다든지 탁도계를 부착하여 퇴적물의 교란 여부를 확인한다. 또한 Chamber가 침몰 또는 이동되지 않도록 잘 고정한다.

채수 간격은 0, 4, 8, 12시간 또는 1, 2, 4, 6일 간격으로 채수한다. 채수량 만큼 주변 저층수가 유입되도록 고무밸브를 설치한다든지 줄어든 저층수 만큼 Chamber를 더 침몰시킨다. 또한 저층수의 용존산소의 농도를 조절하기 위해 주사기를 이용하여 기포가 발생되지 않도록 주의하면서 주입하고 실험자에 따라서는 선상에서 산소나 질소 분배를 이용하여 저층수의 유동이나 용존산소의 농도를 조절할 수 있다.

이 방법은 저층수와 퇴적물을 일시적으로 차단하기 때문에 저층수의 유동의 영향이 배제된 결점이 있다. 장기간 조사가 이루어질 경우에는 저질의 상

태가 변할 우려가 있기 때문에 되도록 1, 2일 내에서 이루어지는 것이 바람직하겠다.

3.5. 실내 용출 실험

채취한 퇴적물을 충분히 혼합해서 영양염의 용출량을 구하는 경우가 있으나 되도록 퇴적물의 연직 구조를 그대로 보존한 상태에서 측정하는 것이 좋다 (Fig. 3). 이를 위해 코아 채취기 내 아크릴 원통관을 이용하여 현장에서 퇴적물을 채취 할 때 육안으로 퇴적물의 교란을 확인 한 후 실험에 이용한다. 현장에서 채취 한 퇴적물을 아크릴 코아 내에서 퇴적층의 두께를 조절하고 직상수와 함께 실험실로 옮긴다. 장치 전체를 암소 및 항온조에서 온도와 광 조건을 현장 조건과 유사하게 조절하고 공기나 질소 가스를 이용하여 직상수를 순환시키는 동시에 호기 또는 혐기 조건으로 조절할 수 있으며, 현장의 상태 그대로 직상수를 순환시키면서 일정 시간 간격으로 직상수를 채수하여 영양염의 농도를 측정하여 식 (6)으로부터 용출량을 구한다.^{12,13)}

$$\text{용출량} = V (C_0 - C_i) / A \quad (6)$$

여기서, V는 유량(ℓ/day), C₀는 유출수 중의 농도(mg/ℓ), C_i는 유입수 중의 농도(mg/ℓ), A는 면적(m²)이다. 본 실험에서는 현장 직상수를 여과한 후 사용하지 않는다면 퇴적물을 제외한 직상수만을 별도로 동시에 실험하여 직상수에서의 농도 변화를 보정하여 준다.

田中은 趣訪호에서 Chamber 실험과 실내실험에서 암모니아질소의 용출량 결과를 비교한 결과 서로 유사한 결과치를 얻었으며, 수괴 격리 실험에서의 용존무기질소의 용출속도는 실내실험에서 보다 작았다고 보고하였다.¹³⁾ 또한 그는 NH₄⁺-N의 용출은 온도에 크게 영향을 받는다고 보고하였으며, PO₄³⁻-P의 용출은 산소 조건에 따라서 크게 영향을

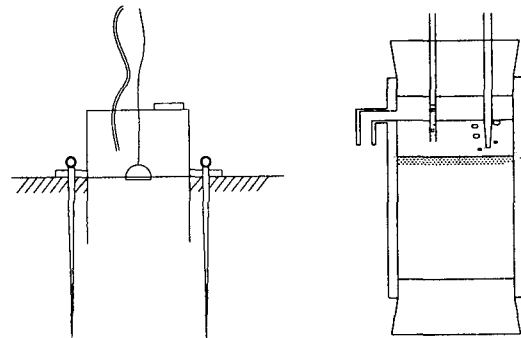


Fig. 3. The equipment for measurement of nutrients flux at the interface of sediment and overlying water in laboratory and *in situ*.

받는다고 보고하였다.

국내에서는 김과 박이 득양만에서 농도차와 확산 계수에 의한 NH_4^+-N 용출량의 추정치와 실내실험을 이용한 NH_4^+-N 용출 실험 결과 실내실험 치가 추정치 보다 4-7배 정도나 높았다고 보고하였다.¹⁴⁾

3.6. 추출 실험

현장의 퇴적물을 채니 한 후 먼저 퇴적물 공극수 중의 영양염의 농도를 측정한다. 다음으로 퇴적물을 증류수 또는 해수 등으로 추출해서 그 추출액 중의 농도를 분석한다. 이때 혼합액 중에 포함된 퇴적물의 중량과 혼합액과의 체적비 (g/ml)가 3/100 가 되게 하고 혼합액의 양이 500 ml 이상이 되도록 분석시료 (습 퇴적물)을 취해서 증류수를 가하여 혼합액을 조절하고 실온에서 4시간 연속해서 혼합시킨다. 약 30분간 방치 후 여과하여 여액 중의 농도를 분석한 후 식 (7)로부터 영양염의 용출율을 구한다.

$$\text{용출율} = \frac{\text{수층으로 이동되는 양}}{\text{포함된 양}} \quad (7)$$

이와 같은 용출 실험은 용출에 의한 수질의 영향과 오류에 미치는 영향을 예측하고 경우에 따라서는 오염된 퇴적물의 제거를 위한 수단으로 측정된다.

4. 결 언

여기서 소개한 영양염의 용출 측정방법은 그 특성과 장단점을 갖기 때문에 조사목적에 따라서 그리고 조사현장과 시간과 경비 그리고 정확성 등에 따라서 선택한다. 아울러 용출속도의 결과치는 편차가 심하기 때문에 한 지점에서 되도록 많은 시료 수를 채취하여 수회 조사 한 후 그 결과치를 정리할 필요가 있다. 또한 여기서 소개하는 영양염의 용출 측정은 짧은 시간동안 정상상태의 어느 시점에서의 농도차이에 기초한 용출 속도를 계산하거나 현장에서 또는 실험실에서 인위적으로 퇴적물과 저층수를 격리한 채 저층수를 유동시키면서 어느 시간동안 퇴적물에서 수층으로 용출되는 영양염의 용출속도를 구하는 방법이다.

그러나 현장에서는 파랑, 조류 등에 의한 저층수의 유동으로 확산계수가 변동하고 부유, 재퇴적, 저생생물의 활동에 따라 각 영양염이 수층으로 이동되고, 시간의 경과와 함께 퇴적물과 수층의 물리적, 생화학적 성상이 현장과 다르기 때문에 현장과 같은 용출 과정을 재현하기에는 어느 정도의 한계가 있을 수 있다. 따라서 영양염의 용출실험에 있어서 가장 중요한 것은 퇴적물과 저층수의 조건을 최대한

한 현장과 동일한 조건으로 재현하는 것이 중요하다는 것을 지적하고 싶다.

감사의 글

본 논문은 목포해양대학교의 교내 연구비에 의해 수행되었음

참 고 문 헌

- 1) 中嶋光敏·西村, 1978, 内灣湖沼における底泥の影響について, 1978年度日本海洋學會春季大會講演要旨集, 134-137.
- 2) 福原晴夫·田中哲治郎·中嶋光敏, 1981, 底泥からの榮養鹽の溶出 II, 趣訪湖集水域生態系研究報告書第7號, 47-54.
- 3) 김도희, 1996, 히로시마만의 질소수지에 미치는 퇴적물 중 질소화합물질의 생물화학적 변환과정의 역할, 히로시마대학교 박사학위논문.
- 4) Lerman, A., 1979, Geochemical processes water and sediment environments, Jon Wiley and Sons., New York, 481pp.
- 5) 河合章, 1981, 水域底泥からのアンモニア態窒素などの溶出, 沿岸海洋研究, 18(2), 106-111.
- 6) Masaki Hosomi, 1993, Nitrogen and phosphorus release from bottom sediments and its control, Japan Wat. Sci. Technol. (in Japanese), 16(2), 23-27.
- 7) Werner Stumm., 1985, Chemical processes in lakes, John Wiley & Sons, 31-53 and 189-205pp.
- 8) 양진우, 1990, 낙동강 하구호에서의 인의 용출 및 용출특성, 부산수산대학교 공학석사 학위논문
- 9) 日本海洋學會, 1986, 沿岸環境調査マニュアル(底質・生物編), 恒成社厚生閣, 東京, 79-91pp.
- 10) 田中哲治郎·西村, 1977, 水塊隔離實驗による湖の物質循環過程の解析, 化學工學協會 第11回秋季大會講演會要旨集, 35-38.
- 11) 福原晴夫·田中哲治郎·中嶋光敏, 1981, 底泥からの榮養鹽の溶出 II, 趣訪湖集水域生態系研究報告書 第7號, 47-54.
- 12) Sybil, P. S., 1993, Handbook of Methods in Aquatic Microbial Ecology., Lewis publisher, Boca Raton, Florida, 33431, 633-642pp.
- 13) 田中哲治郎, 1981, 溶出機構解明のための一連の實驗とその結果について, 國立公害研究所調査報告書 16, 105-109.
- 14) 김도희, 박정길, 1998, 득양만 퇴적물로부터 영양염 용출 평가, 한국수산학회지, 7(4), 425-431.