

Article

서낙동강 하구에서 퇴적물과 강물 경계면을 통한 질산염의 플럭스

이태희*· 이동섭

부산대학교 자연과학대학 해양학과
(609-735) 부산시 금정구 장전동 30번지Nitrate Flux at the Sediment-Water Interface in the
West-Nakdong River Estuary

Tae-Hee Lee* and Tongsup Lee

Department of Marine Science, College of Natural Science
Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract : Chronic outbreaks of green tide in the Nakdong estuary toll a heavy socioeconomic cost. The paper investigates the influence of sediments on the nitrogen eutrophication, being claimed as the primary cause of green tide. To measure the flux of nitrate at the sediments-water interface, sediment cores were taken in Jan., Mar., May and Sep., 2000 at Noksan located in the West-Nakdong river estuary. The dissolved oxygen was profiled and then the pore water was extracted *in situ*. Core samples were analyzed for their textural characteristics. Cores were incubated by a novel technique to measure the fluxes of nitrate (NO_3^-) and ammonia (NH_4^+) at the sediment-water interface. The dissolved oxygen was depleted usually within several millimeters in the top sediments. Nitrate started to decrease drastically at the layer where dissolved oxygen was nearly depleted. Nitrate was also exhausted within several centimeters, followed by ammonia build up rapidly. The flux at the sediments-water interface calculated from the pore water concentrations revealed that nitrate was removed from the water column into the sediments. The sediment incubation experiment confirmed the above result. On the other hand ammonia were released from the sediment to the water column. As the incubation went on, however, the nitrate concentration in the overlying water was dropped below that of a top sediment. Then the flux is reversed, i.e., nitrate was released from the sediments to the water column. The implication is that the sediment can supply nitrate to the water column if it falls below a certain level. Thus it is likely that sediments in the eutrophicated river buffers the nitrate concentration in the water column, which leads to a prolonged green tide.

Key words : 서낙동강(West-Nakdong river), 공극수(pore water), 퇴적물 배양(sediment incubation), 플럭스(flux), 질산염(nitrate), 암모니아(ammonia)

1. 서 론

질소(nitrogen)는 단백질과 핵산과 같은 주요 세포물질의 주성분원소로서 만이나 연안에서 식물플랑크톤의 생장과 개체수를 제한하는 대표적인 영양염이다(Boynton *et*

al. 1982; D'Elia *et al.* 1986; Malone *et al.* 1988). 한편 담수에서는 질소보다 인 부족이 더 보편적이고(Home and Goldman 1994), 일차적으로 식물플랑크톤의 성장을 제한하는 것으로 알려졌다(Hecky and Kilham 1988). 따라서 하구역에서 질소와 인의 비율은 생태계의 구조를 결정하는 중요한 요인 가운데 하나이다. 질소는 수층과 공극수에서 여러 종류의 산화상태로 존재한다. 다른 친생물원소와

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

달리 질소는 퇴적물에 많은 양으로 존재하지 않는다. 질소의 무기염(NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-)은 수용성이 높아서 생태계에서 희석된 수용액 상태로 분포하고 있으며, 그 양은 적으나 매우 활발히 순환하고 있다.

강의 퇴적물은 환경변동의 역사를 반영하고 있다. 그래서 인간활동이 활발한 강의 퇴적물에는 오염물질이 혼합되어 있기 마련이어서, 자연상태의 퇴적물이 오염물질의 제거 기능만을 담당하고 있는데 반해 수중환경에 대한 잠재적인 오염물질 공급원으로 기능이 바뀌어 가게 된다. 즉 부유퇴적물은 다른 물질과 함께 침강하여 바닥에 쌓인 후, 수층과의 농도구배에 따라 다시 그 물질을 용출하기도 하고, 반대로 수층의 물질을 퇴적층으로 제거하는 역할도 한다. 강 하구에 대한 많은 연구에서 퇴적물에서 강물로 용출되는 무기질소 화합물이 식물플랑크톤의 성장을 도와주는 질소의 공급원으로 작용한다는 것이 이미 증명된 바 있다(Blackburn and Henriksen 1983; Klump and Martens 1983; Nixon and Pilson 1983; Kemp and Boynton 1984; Billen 1987; Christensen *et al.* 1987).

일반적으로 하구역 퇴적물에서 주위의 강물로부터 공급된 질소의 50% 가량이 탈질산화과정(denitrification)을 거쳐 질소 가스(N_2)로 제거 된다(Seitzinger 1988). 그러나 탈질산화는 일반적으로 질산화(nitrification) 과정에서 생성된 질산염(nitrate)에 의해 제한된다. 산소가 존재하는 퇴적물 상부층은 질산화가 우세하게 일어나고, 산소가 고갈된 하부층에서는 탈질산화가 우세하게 일어난다. 이 두 과정은 계절에 대해 높은 상관성을 보인다. 즉 계절에 따라 퇴적물 내로 산소의 투과 깊이가 달라져 질산화 과정이 계절적 변동을 초래하는 것이다(Smith *et al.* 1987; Kemp *et al.* 1990).

낙동강 하구역은 인근 대도시와 농촌, 공단, 쓰레기 매립장 등에서 각종 유기물이 과다하게 유입되어 현재에도 부영양화가 더욱 심해지고 있다. 이러한 현상은 낙동강 하구의 종속영양생태계의 이차생산이 식물플랑크톤의 광합성으로 생산되는 토착성 유기물보다 외부에서 유입되는 비토착성 영양물질과 밀접하게 관련되어 있다는 연구 결과로 확인되었다(송 등 1994). 그러나 낙동강에서 발생하는 부영양화의 원인이 전적으로 외부에서 유입된 오염물질에 의한 것이라고 단정하기는 어렵다. 수계의 유기물은 수층에서 분해되기도 하지만 부영양화가 많이 진행된다면 상당부분이 일단 바닥에 퇴적된 다음에 분해되므로 퇴적유기물의 분해에 의해 용출되는 영양염류가 수계의 부영양화에 중대한 영향을 미칠 수 있다(Van Eck *et al.* 1986).

부영양화는 빛이나 수온 그리고 유속 등의 환경인자와 더불어 하구역 녹조를 일으키는 주범으로 지목되고 있다(서 2004; Lee *et al.* 1995; Lee *et al.* 1997). 따라서 부영양화 된 하구역에서 질소의 순환을 정량적으로 규명하는

연구가 중요하게 부각되었다. 이 연구에서는 표층퇴적물에서 용존 형태로 존재하는 질소의 거동을 살펴보고, 용존 산소의 투과 깊이와 관련된 질산화와 탈질산화 과정의 계절 변동을 알아보려고 하였다. 그리고 강물과 퇴적물의 경계면을 통한 질산염과 암모니아의 플럭스를 계산하여 퇴적물이 수계의 부영양화에 대한 기여 정도를 밝히고자 하였다. 이러한 연구의 결과는 녹조의 제어기구 연구에 도움을 주게 될 것이다.

2. 재료 및 방법

시료채취 지역

농·공업 용수원 및 식수원으로서 역할이 매우 큰 낙동강은 지난 20~30여년간 수자원의 수요 증가로 인해 강 유역 전체가 물리·화학적으로 급변하고 있고, 특히 수계의 부영양화로 하계에 남조류의 대번무가 빈번하게 일어나고 있다. 낙동강의 가장 큰 지류인 서낙동강은 본류의 물이 유입되므로 낙동강의 수질과 근본적으로 같다고 할 수 있으며, 그 길이가 18.85 km이고 유역면적은 303.09 km²이며, 평균수면적 7.8 km², 저수량 18.4×10⁴ m³이다(박 2002).

서낙동강 하구역인 녹산에는 수문이 설치되어 있어서 갈수기에는 흐름이 정체되고, 유량의 유입이 많은 하계에는 흐름이 비교적 강해진다. 농업용수 확보를 위해 수문을 관리하면서 이 지역은 수문 조작에 의해 조절되는 하천형 인공호수가 되었고, 조만강과 신어천, 중추천, 예안천 등의 지류가 합류하며 많은 농업폐수, 하수 및 오수가 유입되고 있으며, 퇴적물이나 내수면 양식장에서 발생하는 내부 발생원에 의해서도 수질이 악화되어 만성적으로 남조류의 대번무가 발생하는 곳이다(조 등 2002). 특히 독성 조류의 번식기와 갈수기가 겹치는 등 수문학적인 요인도 수질 악화의 한 요인으로 지목되고 있다. 퇴적물 시료를 채취한 곳은 서낙동강의 지류인 조만강이 서낙동강과 합류하는 지점으로 수심은 1 m 정도였고, 수생식물들이 많이 자라고 있는 환경이었다(Fig. 1).

시추퇴적물 채취방법

시추퇴적물시료는 한 정점에서 2000년 1월, 3월, 5월 및 9월에 각각 3개씩 채취하였다. 내경 80 mm, 길이 500 mm 채집관에 피스톤을 장착하여 피스톤은 고정시키고 손으로 채집관을 퇴적물 속으로 부드럽게 밀어 넣은 후 채집관의 밀을 막고 물 밖으로 나와 피스톤을 분리하고 위 부분을 밀봉해서 공기와의 접촉을 막고 빛을 차단한 채로 실험실로 운반하였다. 시료는 퇴적물 표층 경계면 위의 상층수가 10 cm, 퇴적물이 30 cm 정도의 비율이 되도록 하여 채집하였다.

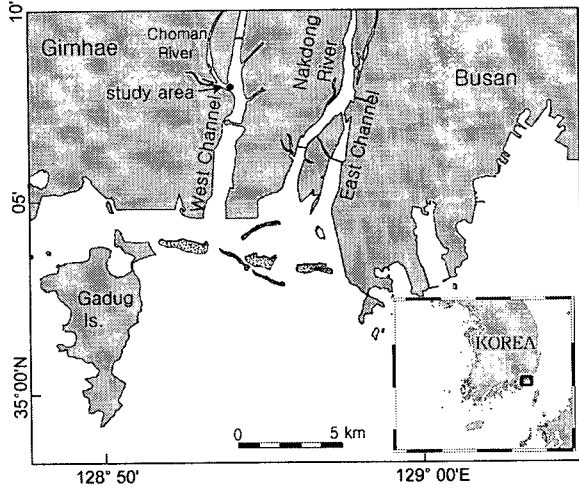


Fig. 1. Map showing the study area and the location of core sampling.

실험분석방법

채취된 시추퇴적물 시료 중 1개의 시료는 현장에서 공극수와 상층수의 용존산소를 측정하고, 공극수를 추출하였다. 2개의 시료는 실험실로 옮겨와 1개의 시추퇴적물 시료는 상부에서 10 cm까지는 1 cm 간격으로 절개하고, 10 cm 이하는 2 cm 간격으로 절개하여 입도분석 및 공극률, 함수율을 측정하였다. 나머지 1개의 시료는 배양실험에 사용되었다.

입도, 공극률 및 함수율 측정

공극률 측정은 부피가 1 cm³인 바이알에 젖은 퇴적물 시료를 빈틈없이 채워서 무게를 측정한 후, 냉동건조기에서 2일간 건조시켜 무게를 측정하였다. 함수율 측정은 페트리 디쉬에 적당량의 퇴적물 시료를 담아 무게를 측정한 후, 건조시켜 무게를 측정하였다. 공극률과 함수율은 식 (1)과 식 (2)에 따라 산정하였다(Boyce 1976). 입도분석은 시료를 습식 체질하여 4φ 보다 큰 입자와 작은 입자로 나누어 분석하였다. 4φ 보다 큰 입자는 표준망체를 이용하여 각 크기를 나누었고, 4φ 보다 작은 입자는 퇴적물 입도분석기(SediGraph 5100)를 사용하여 입도를 분석하였다.

$$\text{함수율(Water content)} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$\text{공극률(Porosity)} = \frac{W_w - W_d}{V_w} \times 100(\%) \quad (2)$$

- W_w : 포화시료의 무게(g)
- W_d : 건조시료의 무게(g)
- V_w : 시료의 체적(ml)

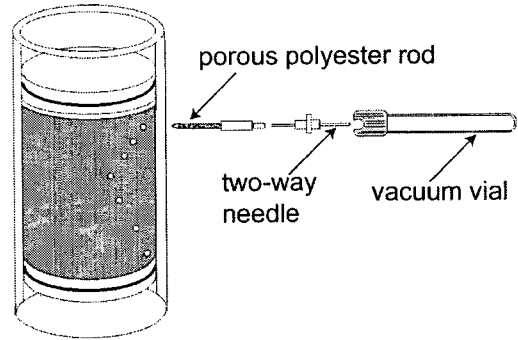


Fig. 2. Schematics of a pore water extraction kit. Pore water can be extracted simultaneously at several core depths (after Lee et al. 1999).

용존산소(DO) 측정

상층수와 공극수의 용존산소는 광섬유산소측정기(Microx 1, PreSens)를 사용하여 1 mm 간격으로 측정하였다. 용존산소의 농도를 깊이 별로 세밀하게 측정하기 위해 산소센서 조절 장치대를 제작하여 센서를 퇴적물 속으로 쥘러 넣었다. 광섬유산소측정기는 산소를 소모하지 않으며 용존산소의 농도를 측정할 수 있기 때문에 빈산소 환경에서 사용하기 적합하다.

공극수 추출 및 분석

공극수는 현장에서 시추퇴적물 시료 채취 후 곧 바로 추출하였다. 퇴적물 시료를 공극수 추출관에 옮긴 후 퇴적물의 상·하를 막아서 공기와의 접촉을 막은 채 퇴적물 표층에서 5 cm 깊이까지는 0.5 cm 간격으로, 5 cm에서 10 cm까지는 1 cm 간격으로 추출하고 그 이하의 깊이에서는 2 cm 간격으로 추출하였다(Fig. 2). 공극수 추출은 미세한 구멍이 나 있는 팁을 퇴적물 속에 삽입시켜 이것을 양방향의 주사바늘로 진공병과 연결하여 음압으로 추출하였다(Lee et al. 1999). 각각의 깊이에서 동시에 공극수를 추출하는데, 대략 30분 정도의 시간이 소요되었다. 공극수는 5~7 ml 정도 추출하였고, 냉장 보관하여 실험실로 운반하였으며, 실험실에서 구경 45 μm 여과지를 사용하여 여과한 후 이온크로마토그래피(IC, Dionex)와 영양염자동분석기(Bran Luebbe)로 질산염과 암모니아를 분석하였다.

퇴적물 배양실험

채취한 퇴적물 시료는 운반시 교란을 피하기 위해 현장에서 상층수를 모두 제거하고 공기와의 접촉을 막아 실험실로 운반하였다. 시료에 현장에서 채취한 상층수를 500 ml 넣어 주고 이 연구를 위해 새로 개발한 배양장치를 퇴적물 시료관 위에 설치하였다(Fig. 3). 이 장치는 밀

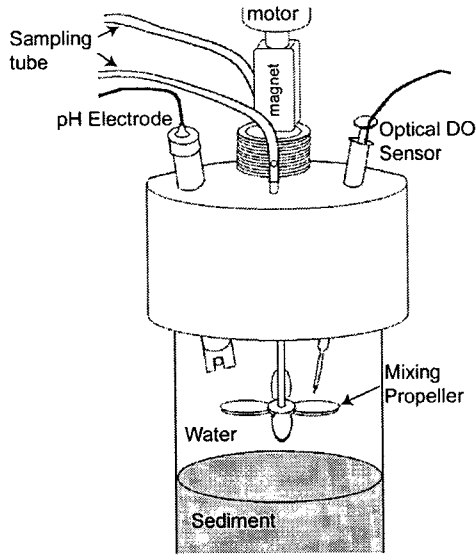


Fig. 3. A schematic diagram of the head assembly of the sediment incubation chamber.

폐식으로 교반 장치, pH 센서, 광섬유산소측정 센서가 연결되어 있다. 상층수 부시료를 얻기 위해 튜빙을 연결하고 연동 펌프로 순환시켰다. 교반은 60 rpm으로 하였고, 순환 속도는 $1 \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$ 로 하였다. 배양 시 실험실의 온도는 20°C 로 유지하였다. 부시료는 부정기적으로 상층수를 15 ml 뽑고, 배양실험의 초기에 채워 넣었던 상층수를 다시 채워 주었다. 그리고 상층수를 채워 넣었을 때 변한 측

정치 농도는 계산으로서 보정하여 주었다. 이러한 방법으로 용존산소 및 pH의 변화가 거의 나타나지 않을 때까지 약 100시간 동안 실험하였다. 그리고 상층수는 $0.45 \mu\text{m}$ 구경 여과지로 거르고 공극수와 같은 방법으로 질산염과 암모니아를 분석하였다.

3. 결 과

시추퇴적물과 공극수의 특성

퇴적상, 공극률 및 함수율

시추퇴적물은 1월, 3월, 5월 및 9월에 각각 채취하였지만 육안으로 관찰한 퇴적상은 계절에 따른 변화가 거의 나타나지 않는 것으로 판단되어 1월에 채취한 시추퇴적물에서만 입도, 공극률 및 함수율을 측정하였다. 퇴적물 입도는 깊이 10 cm를 경계로 하여 퇴적상이 급격하게 변화하였다. 퇴적층 표면 부근의 퇴적물은 모래가 조금 섞여 있는 찰질 퇴적물이었으나, 아래로 내려갈수록 모래가 우세하게 나타난다. 10 cm 깊이 이하에서는 다시 모래나 자갈이 조금 들어있는 찰이 나타나다가 더 아래로 내려가면 퇴적물의 대부분이 찰질인 퇴적물이 나타났다. 시추퇴적물 상부와 하부에 식물의 잔해와 식물뿌리 등이 함유되어 있었고, 5 cm~10 cm 구간에 실지렁이 등에 의한 생물교란의 흔적이 발견되었다(Fig. 4a).

공극률과 함수율은 퇴적물 표층에서 10 cm까지는 점차 감소하다가 10 cm부터는 큰 변화를 보이지 않고 일정한 값을 보였다. 퇴적물 표층부근의 공극률은 80% 정도였

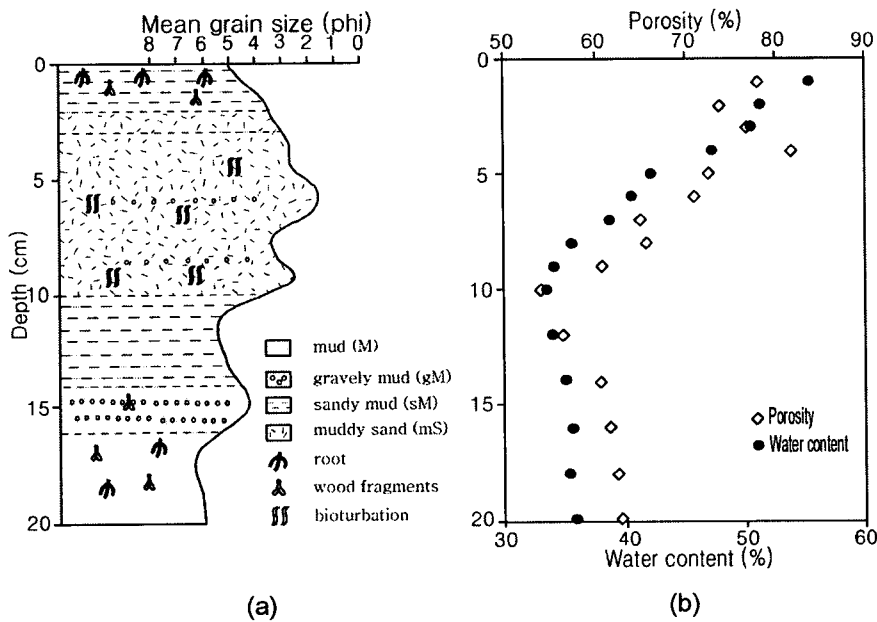


Fig. 4. General sediment characteristics of cored sediments (a) simplified lithologic log of core, sediment type and mean grain size, (b) depth profile of porosity and water content. Sediment core was collected in Jan. 2000.

고, 퇴적층의 깊이가 깊어질수록 감소하다가 10 cm 부근에서는 50% 이하로 낮아졌다. 10 cm 깊이 아래에서는 약간 증가하였으나 60% 정도로 대체로 일정한 값을 나타내었다. 함수율은 퇴적물 표층에서 55% 정도로 나타났고, 10 cm 깊이까지 감소하다가 그 아래에서는 35% 정도로 일정한 값을 보였다(Fig. 4b).

시추퇴적물의 상부 10 cm까지는 입도가 조립하고, 공극률 및 함수율이 높아서 강물과 퇴적물 사이에 영양염 교환이 쉽게 일어날 수 있는 상황으로 판단된다. 또한 지렁이류와 같은 운동력이 있는 생물에 의한 교란이 쉽게 일어날 수 있는 상황으로, 이는 시추퇴적물 5~10 cm 깊이에서도 강물로 영양염이 직접 용출될 수 있음을 시사한다.

용존산소(DO)

5월에 측정된 서낙동강 저층수의 용존산소 농도는 120~150 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로서 이는 포화 농도의 30~45%에 해당하는 농도이다. 강물 표층의 용존산소 농도가 포화농도의 80%인 240 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 인데 비해 퇴적물과 접해있는 저층수는 이보다 낮은 용존산소 농도를 갖는 저산소 환경이었다. 9월에도 퇴적층 경계면 부근 강물의 용존산소 농도는 포화농도의 40~50%에 해당하는 130~150 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로서 강물 표층의 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 에 비해 낮은 농도를 보였다.

5월에는 시추퇴적물 상부 2 mm 깊이까지 용존산소의

양이 급속하게 감소하는 양상을 보이다가 2 mm부터는 용존산소가 전혀 존재하지 않는 무산소 환경이었다. 9월에는 1 mm 깊이까지 용존산소의 양이 급격하게 감소하여 포화농도의 1%도 안되는 2 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었고, 2 mm 깊이에서 4 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 조금 증가하였으나 2 mm 이하의 깊이에서는 용존산소가 거의 존재하지 않는 무산소 환경이었다(Fig. 5). 퇴적물의 표층에는 갈대의 사체 파편을 비롯하여 외부에서 유입되어 침전된 많은 유기물의 분해에 산소가 활발하게 소비되어 퇴적면 가까이에 이처럼 빈산소 환경이 발달하고 있다(김 등 1996). 퇴적물 내에서 산소의 농도는 생물학적 호흡, 화학적 반응, 그리고 빛이 도달하는 지역에서의 저층 광합성 등에 의해 변화한다(Epping and Helder 1997). 하계에 서낙동강에는 상류로부터 강수의 유입과 함께 흘러 들어온 많은 양의 유기물들이 강바닥에 침전되는데, 이 유기물을 분해하는데 막대한 양의 산소가 소모된다. 이 결과 용존산소는 퇴적물 상부 수 mm 내에만 존재하는 것이다.

용존산소 측정 결과는 퇴적물 표층으로부터 단지 2 mm 깊이까지 산소가 존재하였지만 지렁이는 5~10 cm 깊이에 살고 있었다. 이 종은 빈산소 환경에 잘 적응한 종으로 눈으로 확인하기 어렵지만 퇴적물에 가는 구멍을 뚫어 강물을 순환시켜 산소를 공급받아 호흡하는 것으로 보인다. 이러한 상황은 퇴적물 5~10 cm 깊이에서도 강물과 공극수의 영양염이 직접 교환될 수 있음을 알려준다.

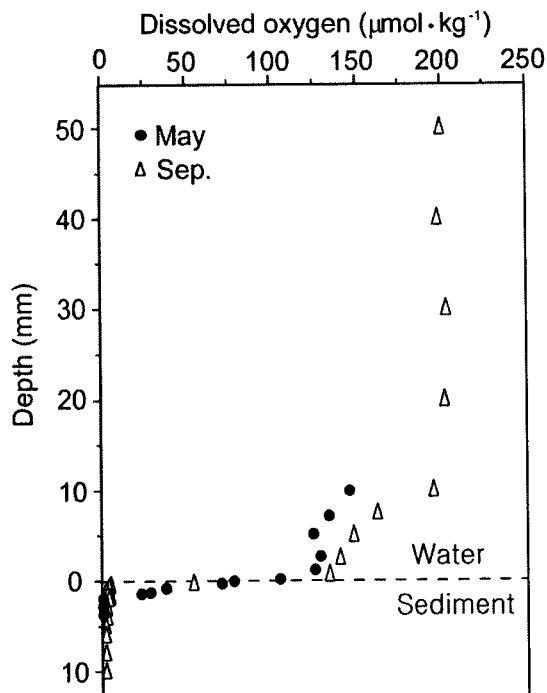


Fig. 5. Depth profiles of dissolved oxygen in overlying water and pore water of the sediment cores collected in May and Sep. 2000.

질산염과 암모니아

시추퇴적물에서 추출한 공극수의 질산염 농도는 퇴적물 표층에서부터 깊이가 깊어짐에 따라 급격하게 감소하는 경향을 보인다(Fig. 6a). 5 cm 깊이까지 급격하게 감소하다가 그 아래에서는 아주 낮은 농도를 보이고 있다. 퇴적층 표층에서 공극수의 질산염은 강물의 질산염 농도보다 낮게 나타나기 때문에 퇴적층에서 수층으로 질산염 용출은 일어나지 않고 있는 상황으로 판단된다.

1월에 채집한 퇴적물시료의 공극수에서는 표층에서 3 cm 부근까지 급격하게 감소하다가 그 이하의 깊이에서는 대체로 일정하게 낮은 농도분포를 보인다. 강물의 질산염 농도가 공극수의 질산염 농도보다 높게 나타나고 있어서, 퇴적물에서 강물로 질산염이 용출되기 보다는 강물에서 퇴적물로 질산염이 유입되고 있는 상황으로 여겨진다. 3월에는 강물과 공극수의 질산염 농도가 1월에 비해 현저하게 낮아졌다. 이는 질산염이 유기물의 분해에 산화제로 소비되어지는 탈질산화반응(denitrification)이 활발해진 결과로 판단된다. 미생물이 주도하는 탈질산화반응의 속도는 온도가 높아질수록 빨라지므로(Song and Müller 1999) 강물의 온도가 올라가면서 탈질산화반응이 활발하게 일어나고 있는 상황이었다.

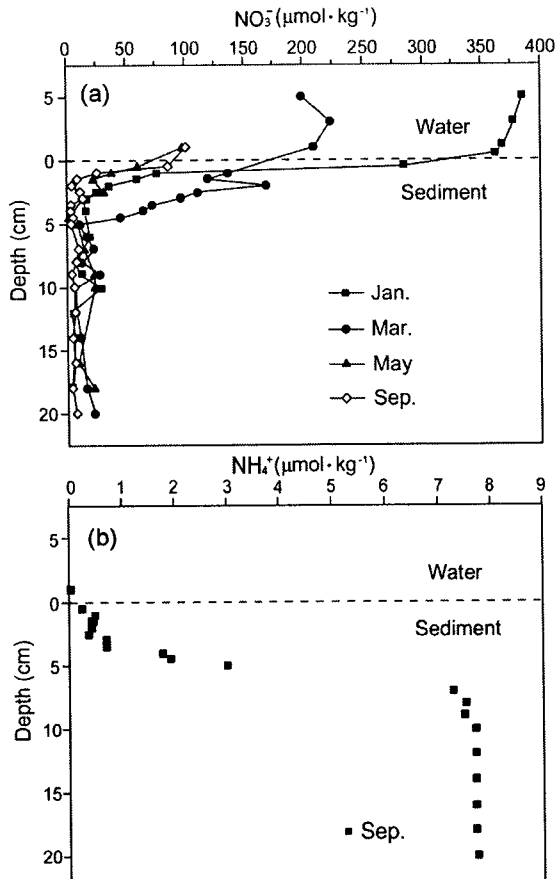


Fig. 6. Depth profiles of (a) nitrate, (b) ammonia in overlying water and pore water of the sediment cores collected in Jan., Mar., May and Sep. 2000.

강물의 질산염 농도는 5월에 현저하게 낮아졌다. 수온이 3월보다 더 상승하여 미생물의 활동이 더 활발해지면서 유기물의 분해에 많은 양의 질산염이 소모되고, 강우량이 증가하면서 유입되는 수량이 증가하여 강물이 희석된 결과로 생각된다. 이 시기에 채집한 시료의 공극수 질산염은 5 cm 이하에서 약간 증가하고 있는데, 3월과 비교하여 비슷한 농도를 보이고 있어서 이 구간에서는 탈질산화반응이 거의 일어나지 않는 구간으로 판단된다. 9월의 강물 질산염 농도는 5월과 비슷하고, 퇴적층 표층 아래 0.5 cm의 공극수 질산염 농도는 강물의 농도와 큰 차이를 보이지 않는다. 이 시기 이후로 강물에서 질산염이 계속 소비되어 퇴적층 표층보다 질산염의 농도가 낮아지면 퇴적물에서 강물로 질산염이 용출될 수 있는 가능성이 비추어졌다.

9월의 공극수 질산염은 퇴적층 상부 3.5 cm까지 급격하게 감소하는데, 암모니아는 이 지점에서부터 급격하게 증가하고 있다(Fig. 6b). 암모니아는 무산소층에서 질산염에 의한 유기물 분해, 황산염 환원작용, 그리고 메탄의 발효

등에 의해서 생성되는데 이 지점에서 위와 같은 반응들이 일어나고 있음을 시사한다.

시추퇴적물 배양실험

5월과 9월에 채취한 퇴적물 시료를 100시간 동안 배양 실험을 한 결과 용존산소, pH, 질산염은 배양 초반에 급격하게 감소하다 50시간 이후로 둔화되는 양상을 보였다(Fig. 7). 상층수의 용존산소 농도는 처음에는 포화농도의 75~80% 정도인 $200\sim 220 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었으나, 시간이 지난 뒤에는 $30 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 정도인 빈산소 환경으로 변화였다(Fig. 7a). pH는 초기 상층수에서 8.0~9.3 가량의 약한 염기성을 띄었는데, 배양 종료 시에는 6.5~7.0 정도로 낮아졌다(Fig. 7b). 5월에 채취한 시료의 상층수 질산염 초기농도는 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었으나, 배양초기부터 50시간까지 급격하게 감소하였다. 50시간이 지난 후로는 농도의 변화가 거의 변화하지 않았다. 9월에 채취한 시료도 초기 상층수의 농도가 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 정도였는데, 초기에는 농도변화가 거의 없다가, 20시간에서 60시간 사이에 급격하게 감소하였다. 그 이후로 약간의 농도 증가가 보이다가 다시 감소하였다(Fig. 7c). 이에 반해 암모니아는 용존산소가 거의 고갈되고, 질산염의 농도가 감소하는 시점에서 급격한 농도의 증가를 보였다(Fig. 7d).

질산염은 용존산소가 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이하로 감소되었을 때부터 급격하게 감소하기 시작하는데, 이는 산소가 비교적 풍부한 환경에서는 탈질산화반응과 질산염반응이 동시에 일어나고 있어서 질산염의 농도가 크게 변화하지 않는다. 그러나 용존산소가 감소하면서 질산화반응보다 탈질산화반응이 우세하게 되면 질산염의 농도가 감소하기 시작한다. 조와 신(1998)의 실험에서도 용존산소의 농도가 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이하로 감소하면서부터 질산염의 농도가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 배양을 시작한 후 60 시간에 이르러 질산염의 농도가 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이하로 감소한 이 시점이 상층수가 빈영양 상태로 접어들어 간주한다면, 이 시점 이후로 퇴적층에서 적은 양이지만 질산염의 농도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 퇴적물에서 상층수로 질산염이 용출되어 나온 결과로 판단된다. 암모니아는 산소와 잘 반응하기 때문에 산소가 어느 정도 존재할 때에는 잘 나타나지 않다가 빈산소 환경으로 변하면서 황산염 환원이나 메탄발효에 의해 농도가 증가하게 된 것이다.

4. 토 의

질산염 축적작용

용존산소 측정결과를 볼 때, 퇴적층 표면 근처에 무산소층이 형성되어, 유기물 분해에 질산염이 산화제로 소비

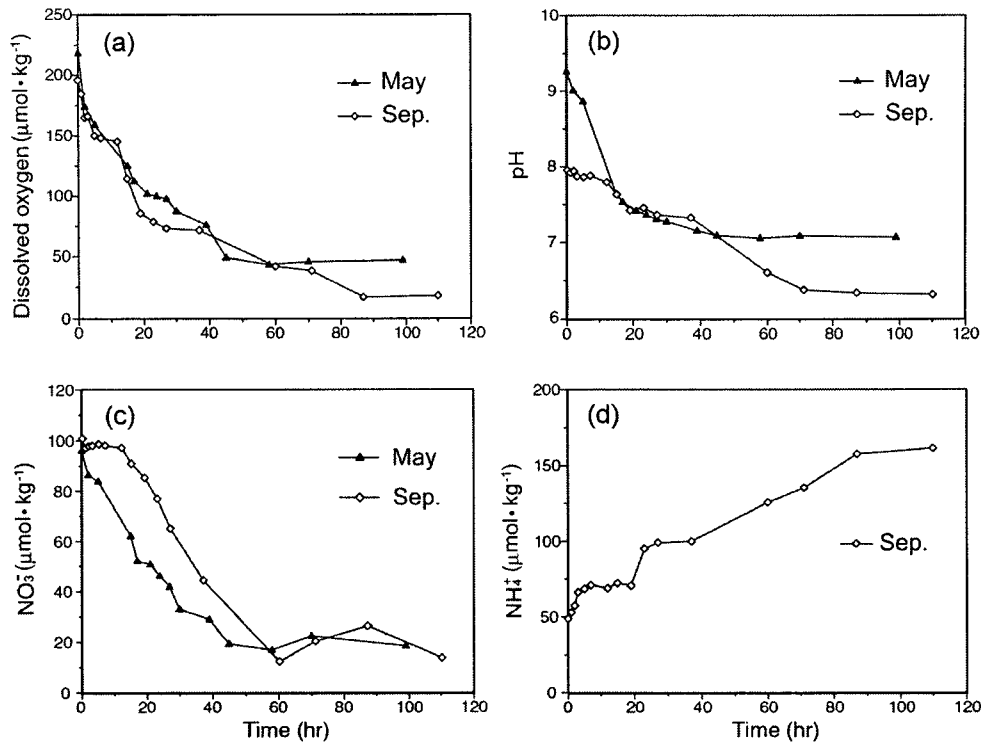
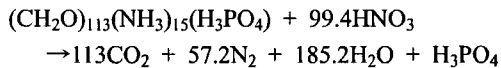
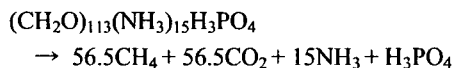
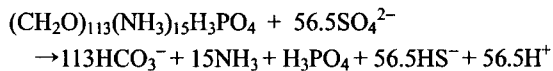


Fig. 7. Time-series of (a) dissolved oxygen, (b) pH, (c) nitrate and (d) ammonia in overlying water of incubated sediment cores taken in May and Sep. 2000.

되고 있었다. 유기물 분해에 질산염이 산화제로 소비되는 화학식은 다음과 같이 쓸 수 있다(Froelich *et al.* 1979).



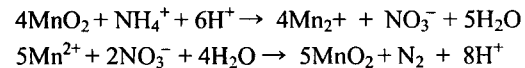
질산염마저 다 쓰이고 나면 유기물 분해에 황산염이 산화제로 사용되는데, 황산염의 환원작용(sulfate reduction)에 의해서 암모니아가 생성되기도 한다(Klump and Martens 1987). 또한 무산소 환경의 퇴적물에서 메탄의 발효(methane fermentation)에 의해서도 암모니아가 생성된다. 황산염 환원작용과 메탄의 발효는 아래의 식과 같다(Barbanti *et al.* 1992).



강물에서 암모니아의 농도는 공극수에 비해 상대적으로 훨씬 낮은 값을 보이는데, 이는 산소가 존재하는 강물에서 암모니아가 산소에 의해 쉽게 산화되기 때문이다. 암모니아가 산화되는 식은 아래와 같다.



1 g의 암모니아는 4.5 g의 산소를 소모한다. 1리터의 강물에서는 24시간 동안 상층수 100리터에 들어있는 용존 산소를 소모할 정도로 많은 양의 산소를 소모한다(Imhoff 1976). 하계에 집중호우로 인해 강바닥에서 재부유가 일어나면 많은 양의 암모니아가 수층으로 방출되어 용존산소를 소모시키기도 한다(Müller and Schleichert 1977). 퇴적층 경계면 부근 강물에서 저산소 환경이 나타나는 한 가지 원인으로 암모니아 산화가 주요 기작일 것이라 생각된다. 또한 암모니아는 망간 산화물과 반응하여 망간 이온과 질산염을 생성하기도 한다(Hulth *et al.* 1999). 한편 망간 이온은 질산염에 의해 산화되는 겔보기 산화(apparent oxidation)에 의해서 다시 망간 산화물을 생성하기도 한다.



이 두 가지의 반응은 항상 연관되어 일어난다. 그래서 암모니아가 망간 산화물에 의해 산화되어 질산염을 생성하지만 다시 질산염이 산화제로 소모되어 저산소환경에서 질산염의 농도는 낮게 나타난다.

탈질산화반응과 이상적인 질산염 농도분포

강물과 퇴적물의 질산염 농도를 이용하여 탈질산화반응 상수를 구하여 이상적인 질산염의 농도분포를 계산하였다. 퇴적물 공극수에서 질산염의 농도분포는 확산에 의한 이동, 질산화반응(nitrification), 퇴적에 의한 압축작용과 탈질산화반응 등에 의해 변한다. 이러한 모든 조건들을 고려하였을 때, 퇴적물은 두 개의 층으로 나눌 수 있다. 산소가 존재하여 질산염반응이 일어나는 퇴적물 상부층에서는 생물교란 등에 의한 퇴적물 혼합, 퇴적에 의한 압축작용 및 질산화반응을 고려하였고, 무산소환경으로 탈질산화반응이 발생하는 하부층에서는 공극수의 질산염 확산, 퇴적에 의한 압축작용 및 탈질산화반응을 고려하였다. 이 두 개의 층으로 나누는 모델을 사용하여 연구지역에서의 탈질산화반응상수를 구하였다. 시추퇴적물에서 산소가 존재하는 상부층은 식 (3)으로 계산하고, 산소가 존재하지 않는 하부층은 식 (4)로 계산하였다(Vanderboght *et al.* 1977).

$$D_{wc} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial C}{\partial x} + R_{nit} = 0 \quad (3)$$

$$D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial C}{\partial x} - k_{denit} \cdot C = 0 \quad (4)$$

D_{wc} : 혼합계수($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

D_s : 확산계수($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

R_{nit} : 질산화율($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$)

k_{denit} : 탈질산화상수(sec^{-1})

ω : 퇴적률($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)

그렇지만 이 연구에서는 시추퇴적물 상부층은 고려하지 않았다. 생물교란 등에 의한 혼합이 있을 것이라고 판단되지만, 연구지역의 용존산소 농도분포에 따르면 0.5 cm 이내의 깊이에서 무산소환경 퇴적층이 나타나 0.5 cm 간격으로 절개한 시료로는 그 층을 구분하기가 매우 힘들기 때문이다(Fig. 5). 따라서 무산소환경 퇴적물 구간에서 확산과 퇴적에 의한 압축작용, 그리고 탈질산화반응만을 고려하였다. 질산염의 확산계수(D_s)는 식 (5)를 이용하여 구하는데, 확산계수는 온도에 비례하고 점성도에 반비례하

므로 식 (6)를 사용하여 각 계절별 확산계수(D_s)를 결정하였다(Table 1).

$$D_s = D_s^0 \Phi^2 \quad (5)$$

$$\frac{D_{s_1} \eta_1}{T_1} = \frac{D_{s_2} \eta_2}{T_2} \quad (6)$$

D_s^0 : 자유용액 확산계수($=1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ at 18°C)

η : 점도

T : 절대온도(K)

Φ : 공극률

식 (4)를 풀면 식 (7)과 같은 일반해를 얻을 수 있다. 강물과 퇴적물 경계면을 깊이가 0인 지점으로 하고, 그 지점의 질산염 농도는 퇴적물 상부와 접한 강물의 질산염 농도로 가정하였다. 그리고 깊이가 무한대로 가면 질산염의 농도는 0이 된다고 가정하여, 질산염의 농도가 기하급수적으로 감소하는 지점까지의 탈질산화반응상수(k_{denit})를 구하였다.

$$C = c_1 e^{r_1 x} + c_2 e^{r_2 x} \quad (7)$$

$$r_1 = \frac{-\omega + \sqrt{\omega^2 - 4D_s k_{denit}}}{2D_s}$$

$$r_2 = \frac{-\omega - \sqrt{\omega^2 - 4D_s k_{denit}}}{2D_s}$$

$x = 0$ 일 때 $C =$ 상층수에서의 농도

$x = \infty$ 일 때 $C = 0$

식 (7)을 사용하여 연구지역의 탈질산화반응 상수를 구하고, 이를 이용하여 탈질산화반응률(R_{denit} : denitrification rate)을 계산하였다(Table 1). 탈질산화반응은 온도에 비례하여 증가하는 경향을 보이는 것이 일반적이지만 실질적으로는 온도가 올라갈수록 반응은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 온도가 올라갈수록 확산계수가 커져 확산에 의한 질산염의 이동이 활발해진 결과로 해석된다.

Table 1. Denitrification constant (k_{denit}) and denitrification rate (R_{denit}) estimated from the best fit of model applied to the pore water profile. Model was described as Eq. (4) described in the text.

Sediment sampling month	Δx (cm)	Temp. (K)	Porosity (%)	Sedimentation rate (ω) ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	Diffusion coefficient (D_s) ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)	Denitrification constant (k_{denit}) (sec^{-1})	Denitrification rate (R_{denit}) ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$)
Jan. 2000	3	273.2	76.3	1.3×10^{-7}	5.2×10^{-6}	9.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}
Mar. 2000	5	285.2	76.6	1.3×10^{-7}	7.9×10^{-6}	6.2×10^{-6}	1.0×10^{-6}
May 2000	5	292.7	76.6	1.3×10^{-7}	9.8×10^{-6}	5.0×10^{-6}	0.5×10^{-6}
Sep. 2000	3.5	300.0	77.0	1.3×10^{-7}	12.2×10^{-6}	4.0×10^{-6}	0.4×10^{-6}

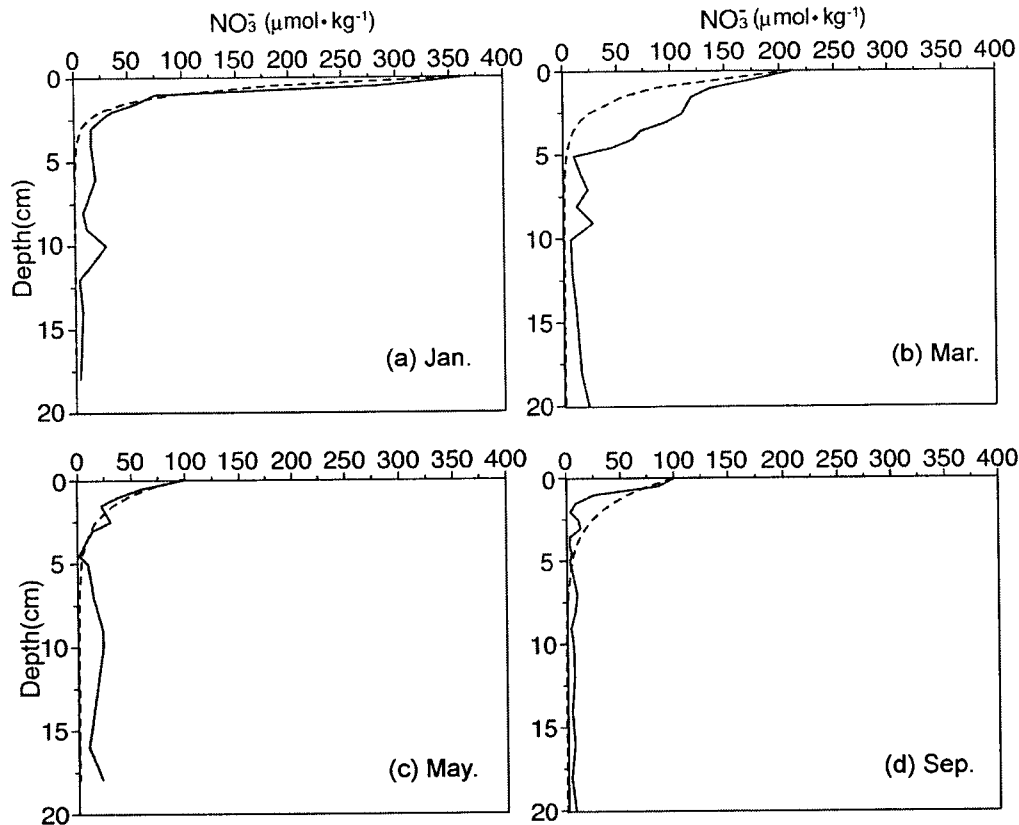


Fig. 8. Theoretical curve fittings of dissolved nitrate (dotted-lines) to pore water data (solid-lines) according to the diagenetic model of Vanderborght *et al.* (1977) for sediment cores collected in Jan., Mar., May and Sep. 2000.

퇴적층의 질산염 농도분포가 탈질산화반응에 의해서만 좌우된다고 가정하고 이상적인 질산염의 농도를 구하였다. 강물과 퇴적물의 경계면의 질산염 농도를 퇴적물 상부에 접한 강물의 질산염 농도로 가정하고, 위 식에서 구한 탈질산화반응상수를 대입하여 퇴적물에서 질산염의 농도 분포가 어떻게 변하는지 살펴보았다. 직접 측정된 농도분포와 이상적인 농도분포를 비교해 보면 다소 차이가 나타난다(Fig. 8). 이상적인 농도분포에서는 생물교란이나 재부유 등에 의한 혼합 등은 고려하지 않았기 때문에 이러한 차이가 나는 것으로 생각된다. 서낙동강 지역은 수문이 있어서 평소에는 흐름이 거의 없고 정체되어 있지만, 유량이 증가하는 하계에는 수문을 열기 때문에 강물의 흐름이 생긴다. 또한 연구지역의 퇴적물에는 지렁이 등의 운동성이 있는 생물이 서식하여 생물교란을 일으키고 있는 상황이었다. Aller(1980)는 퇴적층에서 생물교란에 의한 화학종의 이동이 확산에 의한 이동보다 5배 이상 많을 수가 있다고 보고하였다. 그리고 시추퇴적물을 두 개의 층으로 나누었을 때 산소가 존재하는 상부층을 고려하지 않았는데, 그 층이 수 mm 이내의 얇은 층이지만 질산염의 농도 분포에 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다.

질산염 플럭스

퇴적물 배양실험 결과 자료를 이용하여 질산염의 플럭스를 계산하여 보았다. 퇴적물 표층과 상층수 사이에 일어나는 질산염 플럭스는 식 (8)을 사용하여 계산하였다 (Nicholson and Longmore 1999; Nicholson *et al.* 1999).

$$\text{플럭스}(\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}) = \frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1} \times V \times 24 \times \frac{1}{A} \quad (8)$$

C_2 = 시간 T_2 에서의 질산염의 농도($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_1 = 시간 T_1 에서의 질산염의 농도($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

T_2 = 배양이 끝난 시간

T_1 = 배양초기 시간

V = 배양용기의 부피(상층수의 양: L)

A = 배양용기 내 퇴적물의 표면적(cm^2)

5월과 9월 시료의 플럭스는 $-1.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 와 $-1.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 로 비슷한 크기를 보였다. 즉 상층수의 질산염이 1 m^2 의 퇴적경계면을 통해 하루에 1.9 mmol 정도가 제거되고 있었다. 반면 9월에 채취한 시료로서 배양실험을 한 결과 암모니아의 플럭스는 $2.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 로 퇴적층에서 상층수로 용출되고 있었다. 하천이나

호수 등의 담수에서 수층의 환경이 나빠질 때 나타나는 전형적인 형태의 질소순환의 형태가 나타난다.

배양실험에 의한 질산염의 플럭스와 공극수에서 측정 한 질산염 농도를 이용하여 계산한 플럭스를 비교해 보았다. 퇴적경계면에서 급격하게 감소하던 질산염의 농도가 거의 변화하지 않는 깊이까지의 질산염 플럭스를 Fick의 제1법칙을 사용하여 계산하였다. 이것은 단지 질산염이 확산에 의해서만 이동한다고 가정하였을 때, 아랫방향으로 이동되는 플럭스이다. J_s 로 표현된 질산염의 플럭스는 식 (9)로 계산할 수 있으며, 식 (5)와 (6)으로 확산계수를 구하였다.

$$J_s = -\Phi D_s \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

- Φ : 공극률
- D_s : 확산계수($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)
- C : 농도($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- x : 깊이(cm)

위 식을 사용하여 계산된 질산염의 플럭스는 5월에는 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 이었고, 9월에는 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 이었다(Table 2). 배양실험 결과와는 상당한 차이를 보이는데 배양실험에서는 외부에서 유입이 전혀 없는 닫힌계(close system) 상태였지만, 강의 퇴적물은 실제로는 열린계(open system)이므로 이러한 차이가 나는 것으로 보인다. 강물의 유입이 적은 1월의 질산염 플럭스는 배양실험을 한 결과와 근접한 값을 보여주는 것은 이러한 조건차이를 잘 설명해준다. 그리고 Fick의 제1법칙으로 계산한 플럭스는 확산만을 고려하였기 때문에 생물교란이나 물의 흐름에 의한 혼합, 질산염반응 등에 의한 영향을 무시했기 때문에 실제 플럭스보다 낮은 값을 보였을 것이라 생각된다.

대개 강이나 호수처럼 담수에서는 인산염이 조류의 성장에 중요한 제한요소로 작용하지만, 계절적 또는 연 단위의 규모에서는 질산염이 조류의 성장에 제한요소로 더 우세하게 작용할 때가 있다(Smith *et al.* 1987). 질소가 제한

요소로 작용하는 상황에 대한 많은 제안들이 있지만, 탈질산화반응이 빠른 속도로 일어나서 질소부족 현상이 발생하는 때가 질소가 제한요소로 작용한다는 설명도 있다(Nixon 1981). 따라서 질산염의 플럭스를 계절적 규모로 보았을 때, 퇴적물에서 강물로 용출되는 시기를 질소가 제한요소로 작용하는 시점이라고 판단된다. 공극수의 질산염 분석으로 계산한 결과로 질산염 플럭스의 계절적 순환을 살펴보려 했지만 실험의 기간이 1년이 되지 않기 때문에 순환하는 양상이 뚜렷하지 않았다.

배양실험 결과를 토대로 서낙동강 하구 녹산지역의 강물과 퇴적층 사이의 퇴적경계면을 통한 질소의 순환을 도식화하여 나타내었다(Fig. 9). 퇴적경계면을 통한 질산염과 암모니아의 플럭스를 각각 계산하면 질산염은 $-1.9 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 로 강물에서 퇴적층으로 제거되고 있었고, 암모니아는 $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 로 퇴적층에서 강물로 용출되어 나왔다.

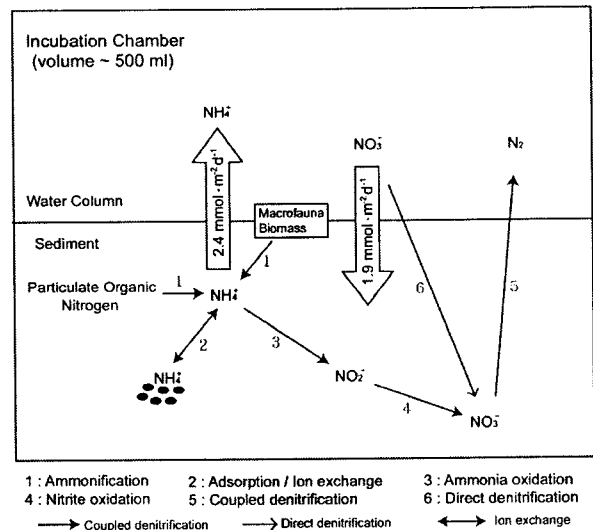


Fig. 9. A schematic representation of sedimentary nitrification-denitrification cycle with nitrification directly coupled to oxygen consumption and denitrification to the oxidation of organic matters.

Table 2. Sedimentary nitrate flux (J_s) calculated from the pore water profiles and measured in the sediment incubation experiments of cores taken at the West Nakdong River. J_s was calculated by the Eqs. (8) and (9) described in the text.

Sediment sampling date	Δx (cm)	Temp. (K)	Viscosity (η) ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)	Porosity (%)	Diffusion coefficient (D_s^0) ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)	Diffusion coefficient (D_s) ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)	Flux (J_s) ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	Incubation Flux ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
Jan. 2000	3	273.2	1.787	76.3	8.9×10^{-6}	5.2×10^{-6}	1.2	
Mar. 2000	5	285.2	1.235	76.6	13.4×10^{-6}	7.9×10^{-6}	0.2	1.8
May 2000	5	292.7	1.015	76.6	16.8×10^{-6}	9.8×10^{-6}	0.1	
Sep. 2000	3.5	300.0	0.851	77.0	20.6×10^{-6}	12.2×10^{-6}	0.2	1.9

5. 결 론

시추퇴적물 공극수를 분석한 결과 서낙동강 하구역인 녹산지역에서는 질산염이 퇴적경계면을 통해 강물에서 퇴적층으로 제거되고 있는 상황이었다. 용존산소는 5 mm 깊이 내에서 모두 고갈되어 질산화과정에 의한 질산염의 생성을 방법상의 제약으로 볼 수 없었다. 강물-퇴적물 경계면 바로 아래에서부터 탈질산화가 일어나고 있어서 질산염의 농도가 급격하게 감소하였다. 강물의 질산염이 퇴적물 상부의 질산염보다 농도가 높아서 퇴적층에서 강물로 용출되는 것을 볼 수 없었다. 그러나 배양실험의 결과를 볼 때, 상층수의 산소와 질산염이 대부분 소모된 후에 퇴적층에서 강물로 질산염이 용출되어 나올 가능성이 있다는 것을 알 수 있었다. 이는 강물의 부영양화가 전적으로 외부에서 유입된 영양염에 의한 것만이 아니라 퇴적물이 어느 정도 기여할 수 있다는 가능성을 보여주는 것이다.

퇴적물 공극수 분석과 배양실험을 통하여 질산염의 플럭스를 계산하여 비교해본 결과 공극수 분석을 통한 9월의 질산염 플럭스는 $-0.2 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 이었으나, 배양실험 결과는 $-1.9 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 이었다. 퇴적물 공극수 분석과 배양실험 결과를 통한 질산염 플럭스의 양을 비교해보면 큰 차이가 나는데, 이는 인위적인 배양실험은 유기물이나 영양염류의 유입이 더 이상 일어나지 않는 닫힌계(close system)이기 때문에 지속적으로 유기물과 영양염이 공급되는 열린계(open system)인 강물에서의 플럭스와 양적인 면에서 커다란 차이가 나는 것이다. 그리고 강에서 질산염은 계절 또는 연 단위로 순환하지만 인위적인 배양 실험에서는 그 순환시간이 주 단위로 짧아진 것이라 가정할 수 있다. 따라서 시간 규모가 다른 실험 결과는 각기 상응하는 시간규모의 과정에 대한 원인을 해석하는데 도움을 줄 수 있다고 판단된다.

사 사

이 연구는 주저자의 석사학위 논문의 일부이며, 인제대학교 이진애 교수 연구진이 수행한 “낙동강 수계에서의 남조류 독성 연구 및 그 제거 방안”과 한국해양연구원 남해연구소가 수행한 “남해 특별관리해역의 관리모델 연구(BSPE819-00-1407-7)”의 지원을 받아 수행되었다. 본 논문을 세심하게 살펴 준 부산대학교 김부근 교수에게 감사드리며, 본 논문을 심사해 주신 익명의 심사위원과 시추퇴적물 시료 채취와 실험에 이용된 각종 실험도구의 제작에 도움을 준 부산대학교 공작실 여러분에게 심심한 사의를 표한다.

참고문헌

- 김성한, 윤인길, 송성주, 김영의, 권오섭. 1996. 낙동강 하구 저서층의 환경요인과 저서 미생물의 분포. *Korean J. Limnol.*, 29(3), 205-214.
- 박재현. 2002. 수문조작에 의한 서낙동강 수질 개선방안 연구. 인제대학교 부설 낙동강유역 환경연구센터 심포지움 논문집, 11, 129-141.
- 서정관. 2004. 낙동강에서 *Stephanodiscus* spp.(규조류)의 대증식 현상에 관한 연구. 이학박사 학위논문, 부산대학교, 73 p.
- 송성주, 권오섭, 이혜주, 이진애, 김영의. 1994. 낙동강 하구 생태계의 세균 생물량과 이차생산성. *한국미생물학회지*, 32, 238-244.
- 조경제, 신제기. 1998. 낙동강 하류에서 동·하계 무기 N·P 영양염류와 식물플랑크톤의 동태. *Korean J. Limnol.*, 31(1), 67-75.
- 조경제, 신제기, 이옥희, 정민경, 이선애. 2002. 서낙동강-조만강 수질 부영양화에 따른 오염상과 수질개선에 대한 고찰. 인제대학교 부설 낙동강유역 환경연구센터 심포지움 논문집, 11, 1-48.
- Aller, R.C. 1980. Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. I. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). *Adv. Geophys.*, 22, 237-350.
- Barbanti, A., V.C. Ceccherelli, F. Frascari, G. Reggiani, and G. Rosso. 1992. Nutrients regeneration process in bottom sediments in a Po delta lagoon (Italy) and the role of bioturbation in determining the fluxes at the sediment-water interface. *Hydrobiologia*, 228, 1-21.
- Billen, G. 1987. A budget of nitrogen recycling in North Sea sediments off the Belgian coast. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 7, 127-146.
- Blackburn, T.H. and K. Henriksen. 1983. Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnol. Oceanogr.*, 28, 477-493.
- Boyce, R.E. 1976. Denitrification and laboratory techniques of compressional sound velocity parameter and wet-water content, wet-bulk density and porosity parameter by gravimetric and gamma ray attenuation techniques. p. 931-958. In: *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project*, 33. U.S. Government Printing Office.
- Boynton, W.R., W.M. Kemp, and C.W. Keefe. 1982. A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production. p. 69-90. In: *Estuarine Comparisons*. ed. by V.S. Kennedy. Academic Press, New York.
- Christensen, P.B., W.M. Smethie, and A.H. Devol. 1987. Benthic nutrient regeneration and denitrification on the Washington continental shelf. *Deep-Sea Res.*, 34, 1027-

- 1047.
- D'Elia, C.F., J.G. Sanders, and W.R. Boynton. 1986. Nutrient enrichment studies in a coastal plain estuary: Phytoplankton growth in large-scale, continuous cultures. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43, 397-406.
- Epping, E.H.G. and W. Helder. 1997. Oxygen budgets calculated from *in situ* oxygen microprofiles for Northern Adriatic sediments. *Cont. Shelf Res.*, 17(14), 1737-1764.
- Froelich, F.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman, and V. Maynard. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic : suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1090.
- Hecky, R.E. and S.S. Kilham. 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments : A review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnol. Oceanogr.*, 33, 796-822.
- Horne, A.J. and C.R. Goldman. 1994. Limnology. Chapter 8. Nitrogen. Chapter 9. Phosphorus. McGraw-Hill Inc. New York.
- Hulth, S., R.C. Aller, and F. Gilbert. 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(1), 49-66.
- Imhoff, K.K. 1976. Taschenbuch der Stadtentwässerung. Oldenbourg Verlag, München.
- Kemp, W.M. and W.R. Boynton. 1984. Spatial and temporal coupling of nutrient inputs to estuarine primary production: The roll of particulate transport and decomposition. *Bull. Mar. Sci.*, 35, 522-535.
- Kemp, W.M., P.A. Sampou, J. Caffrey, M. Mayer, K. Henriksen, and W.R. Boynton. 1990. Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1545-1563.
- Klump, J.V. and C.S. Martens. 1983. Benthic nitrogen regeneration. p. 411-456. In: *Nitrogen in the Marine Environment*. ed. by E.J. Carpenter and D.G. Capone. Academic Press, New York.
- 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 nutrient regeneration. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51, 1161-1173.
- Lee, J.A., A.R. Choi, and I.K. Chung. 1995. Phytoplankton stoichiometry and nutrient status of the Sonaktong River. *Kor. J. Phycol.*, 10, 37-44.
- Lee, J.A., A.R. Choi, and M. Watanabe. 1997. Taxonomic implications of the genus *Microcystis* (Cyanophyceae) from the Naktong River. *Algae*, 12, 167-176.
- Lee, T.H., S.J. Go, S.H. Huh, and T.S. Lee. 1999. A light-weight spring-driven and hydraulically-damped multiple piston corer. *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, 34(3), 179-183.
- Malone, T.C., L.H. Crocker, S.E. Pike, and B.W. Wendler. 1988. Influences of river flow on the dynamics of phytoplankton production in a partially stratified estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 32, 149-160.
- Müller, D. and U. Schleichert. 1977. Release of oxygen-depleting and toxic substances from anaerobic sediments by whirling-up and aeration. p. 73-96. In: *Interaction between Sediments and Fresh Water*. ed. by Golterman H.L. Junk publ., Hague.
- Nicholson, G.J. and A.L. Longmore. 1999. Causes of observed temporal variability of nutrient fluxes from a southern Australian marine embayment. *Mar. Freshwater Res.*, 50, 581-588.
- Nicholson, G.J., A.L. Longmore, and W. Berelson. 1999. Nutrient fluxes measured by two types of benthic chamber. *Mar. Freshwater Res.*, 50, 567-572.
- Nixon, S.W. 1981. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems, p. 111-138. In: *Nutrients and Estuaries*. ed. by B.J. Neilson and L.E. Cronin. Human Press, New York.
- Nixon, S.W. and M.E.Q. Pilson. 1983. Nitrogen in estuarine and coastal marine ecosystems. p. 565-647. In: *Nitrogen in the Marine Environment*. ed. by E.J. Carpenter and D.G. Capone. Academic Press, New York.
- Seitzinger, S.P. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.*, 33(4-2), 702-724.
- Smith, S.V., W.J. Wiebe, J.T. Hollibaugh, S.J. Dollar, S.W. Hager, B.E. Cole, G.W. Tribble, and P.A. Wheeler. 1987. Stoichiometry of C, N, P and Si fluxes in temperate-climate embayment. *J. Mar. Res.*, 45, 427-455.
- Song, Y. and G. Müller. 1999. Sediment-water interactions in anoxic freshwater sediments. p. 3-8 In: *Mobility of Heavy Metals and Nutrients*. ed. by S. Bhattacharji, G.M. Friedman, H.J. Neugebauer, and A. Seilacher. Springer-Verlag, Berlin.
- Van Eck, G.T.M. and J.G.C. Smits. 1986. Calculation of fluxes across the sediment-water interface in shallow lakes. p. 289-301. In: *Sediments and Water Interfaces*. ed. by P.G. Sly. Springer-Verlag, Berlin.
- Vanderborght, J.P., R. Wollast, and G. Billen. 1977. Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2. Nitrogen diagenesis. *Limnol. Oceanogr.*, 22, 794-803.

Received Aug. 30, 2004

Accepted Dec. 3, 2004