

연안 퇴적물에서 인의 존재형태가 용출 특성에 미치는 영향에 대한 연구^{1a}

김범근²·모하메드아케트키룰³·권성현^{4*}

A Study on the Influence of Release Characteristics of Phosphorus Fraction in the Sediment^{1a}

Beom-Geun Kim², Md Akhte Khirul³, Sung-Hyun Kwon^{4*}

요약

본 연구는 남해 연안에서 채취한 퇴적물을 대상으로 수질의 환경변화에 의해 퇴적물이 용출 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 실험실에서 20일 동안 용출 배양실험을 진행하였으며, 퇴적물 인의 존재형태와 수질의 환경 인자, 총 인의 용출률을 측정하였다. 관찰 결과, 수층에서 미생물의 성장에 의해 용존 산소가 감소하여, 퇴적물의 산화환원전위가 낮아지는 혐기성환경이 진행되었다. 그에 따라 배양 초기일과 20일 후를 비교하면, 퇴적물 인의 존재 형태 중 철 산화물과 결합한 인산염의 감소하는 변동성이 높게 나타났다. 이는 철 산화물이 환원될 경우 금속 이온과 분리된 무기인이 수중으로 이동하는 것을 의미하는데, 분리된 무기인은 플랑크톤에 의해 잘 흡수되는 특성을 가진다. 수층의 총 인을 분석한 결과 20일 차 0.304mg/L까지 지속적으로 증가하였으며, 산정된 용출률의 경우 배양 5일 이후 용존 산소의 감소와 높은 관계성을 보였다. 따라서 본 연구의 결과로부터, 수층의 부영양화를 관리하기 위한 요소로서 수질의 용존 산소와 퇴적물 인의 존재형태 중 철 산화물의 중요성을 확인할 수 있었다.

주요어 : 수질, 퇴적물, 인의 존재상, 인 용출

ABSTRACT

This study investigated the effect of the sediment phosphorus fraction sampled from the southern coast of Korea on the release characteristics of sediments by environmental changes of water quality. We conducted the release experiment in the laboratory for 20 days and measured the phosphorus fraction properties, the environmental factors of water quality, and the release rate of total phosphorus. The results showed a decrease in dissolved oxygen by the growth of microorganisms in the water layer, leading to the anaerobic condition in which the redox potential of the sediments decreased. As such, the decreasing variability of phosphates bonded to iron oxide in the sediment phosphorus was higher after 20 days of the release experiment than the first day. It means that the metal ions and the separated inorganic phosphorus transfer into the water when the iron oxide

1 접수 2019년 3월 5일, 수정 (1차: 2019년 4월 5일), 게재확정 2019년 4월 8일

Received 5 March 2019; Revised (1st: 5 April 2019); Accepted 8 April 2019

2 경상대학교 대학원 해양시스템공학과 석사과정 Dept. of Ocean System Engineering, Gyeongsang National Univ., 53064, Korea (kbg@gnu.ac.kr)

3 경상대학교 대학원 해양시스템공학과 박사과정 Dept. of Ocean System Engineering, Gyeongsang National Univ., 53064, Korea (md.akhtekhirul@gmail.com)

4 경상대학교 해양환경공학과 교수 Dept. of Marine Environmental Engineering, Engineering Research Institute(ERI), Gyeongsang National Univ., 53064, Korea (shkwon@gnu.ac.kr)

a 이 논문은 한국연구재단에서 지원하는 연구비(2017R1A2B4008720)에 의하여 연구되었음.

* 교신저자 Corresponding author: shkwon@gnu.ac.kr

is reduced. The separated inorganic phosphorus is easily absorbed by the plankton. The analysis of total phosphorus in the water layer showed that it continuously increased to up to 0.304 mg/L for 20 days, and the release rate had a high correlation with the decrease of dissolved oxygen after 5 days of culture. Therefore, it is necessary to pay attention to the characteristics of iron bonded to phosphorus in the phosphorus fraction and dissolved oxygen to manage the eutrophication of the system.

KEY WORDS: WATER QUALITY, SEDIMENT, PHOSPHORUS FRACTION, PHOSPHORUS RELEASE

서 론

도시하수, 축사, 항만 등 육지의 오염원으로부터 하천, 호수 또는 연안으로 유입되는 유기물, 그리고 질소와 인 같은 영양염은 수질환경에서 오염물의 축적을 유발하여 수생태계에 막대한 영향을 미친다. 생태계의 자생범위를 넘어선 과도한 물질의 유입은 수질을 부영양화 단계에 이르게 하며, 이는 조류가 크게 증식하는 수화현상 (Algal blooming)의 원인이 된다.

조류의 경우 광합성과 호흡을 통해 성장하지만 광합성이 일어나지 않는 밤 사이에 호흡으로 산소를 소모하는 특성이 있으며, 특히 저층으로 침강하는 조류의 사체와 같은 유기물은 박테리아의 호기성 분해활동으로 인해 저층수의 산소 소모에 영향을 미친다(Murray and Wetzel, 1987). 퇴적물과 접촉한 저층수에서 산소의 소모는 퇴적물의 혐기성 환경 조성을 가속화 시킨다. 빈산소 환경의 퇴적물은 수층으로 영양염을 용출시키는 것을 비롯하여 메탄, 암모니아와 같은 독성 가스물질을 발생시키는 특성이 있으므로, 퇴적물은 내부오염원의 역할을 할 수 있다(Sondergaard et al, 1999). 이와 같이 수생 시스템의 불균형은 악순환의 반복을 유발하므로 적절한 통제를 위해서는 먼저 물질의 순환에 대한 이해가 필요하다.

수계에서 인의 순환에 대한 메커니즘을 이해하기 위해서는 인의 존재 형태와 특성에 대한 이해가 필요하다. 그 중 퇴적물에 존재하는 인의 형태를 분류하는 연구는 고형성 무기인의 경우 인산 광물질, 퇴적물 등에 흡착된 오쏘인산염 형태, 또는 CaCO_3 침전물이나 산화철과 같은 고형물질과 결합된 인산염이 포함된다. 따라서 수계에서 인의 축적은 다양한 형태 및 요소들에 의해 발생하는 것으로 볼 수 있다 (Froelich et al, 1982).

우리나라 남해안 지형 특성상, 반 폐쇄성 해안구조가 많아 연안의 원활하지 못한 해수교환이 오염물질의 축적으로 인한 오염을 심화시키고 있으며, 저층에 축적된 물질의 분해과정에서 다량의 산소 소모로 인한 퇴적물의 환원환경이 조성되고 있다. 이러한 현상의 파악을 위해 최근 국내에서도 퇴적물 인의 분류에 대한 연구의 중요성과 관심이 높

아지고 있으나, 인의 존재상과 퇴적물의 용출에 대한 연구가 대부분 저수지, 하천, 호수 등에서만 진행되는 실정이다 (Ki et al, 2010; Lee et al, 2010; Oh et al, 2017). 그러므로 해양 퇴적물을 대상으로한 인의 존재상의 특성에 대한 연구가 진행될 필요성이 있다.

본 연구의 목적은 외부 유입원이 제한된 실험실 조건에서 배양조 내 수질환경 인자의 변화를 관찰하여, 수층에서 소모되는 산소의 농도가 인의 용출량과 형태에 미치는 영향을 평가하는 것이다. 특히, 인의 주요 공급원이 되는 퇴적물의 평가에서 기존 연구와 같이 인의 양적 부분만 나타내는 분석 방법을 개선하여, 존재 형태별 성분 추출을 통해 수층으로의 공급에 실제 관여하는 인의 형태를 규명하였다. 이러한 통제된 조건에서 인의 순환에 대한 연구는 조건의 변화로 해양환경을 개선시키는 연구를 검토하기 위한 기초자료가 될 수 있을 것으로 기대된다.

재료 및 방법

1. 시료 채취 및 배양조 설치

본 연구에 사용된 퇴적물과 해수 시료는 경상남도 통영시 산양면 연안에서 채취하였다. 퇴적물시료의 채취에는 포나그랩 채취기가 사용되었으며, 채수기로 5m 가량 중층의 해수를 채취한 뒤 연구실로 옮겨와 분석 전까지 4℃로 냉장보관 하였다. 반응조를 설치하기 전 퇴적물을 충분히 섞어 균질화 하였고, 준비된 시료를 5개의 직경 10cm 원통형 플라스틱 반응조에 각 300g씩 분배하였다. 상층수로는 GF/C 필터로 여과 된 해수시료 1L를 퇴적물의 부유가 일어나지 않게 반응조에 조심스레 옮겨 담았다. 반응조의 상부는 밀봉하여 대기중의 산소유입을 방지하였다. 반응조의 배양은 22℃ 온도와 약 6300lux (12L : 12D; white LED) 광량의 인큐베이터에서 실시하였다. 실험항목은 0, 5, 10, 15, 20일 차에 1개의 반응조에서 시료를 채취하여 총 20일간 분석을 수행하였다.

2. 항목별 분석방법

1) 이화학적 분석

본 연구에서 수층의 용존 산소는 DO meter (YSI 550A, USA)를 이용하여 측정하였다. 수층과 퇴적물의 pH와 ORP는 multi-meter (Orion 3star, USA)로 측정하였다. 해수시료는 분석 전 GF/C filter로 여과하여 분석에 사용하였다. 용존 총인(DTP), 용존 무기인(DIP), 총 인(T-P)의 분석은 해양환경공정시험법(2015)에 준하여 수행하였으며, 총 인의 경우 필터과정 전의 시료에 과황산칼슘을 주입하고 120℃의 고압멸균기에 가수분해 시킨 후 몰리브덴산 흡광법에 따라 분광광도계로 880nm의 파장으로 측정하였다. 퇴적물 시료의 경우 인산염의 분석은 원심분리용 튜브에 퇴적물을 채취하여 2000rpm으로 20분 원심분리 하여 추출된 공극수를 정량범위에 맞게 희석하여 분석에 사용하였다.

클로로필-a의 측정은 아세톤 추출법에 따라 수행하였다. 1L의 해수 시료를 여과(GF/C, Ø45mm)하여, 90%의 아세톤이 주입된 튜브를 4℃ 이하의 냉암소에 24시간 배양 후 실온에서 10분간 3000rpm으로 원심분리 하였으며, 상등액을 750, 664, 647, 630 nm의 파장으로 흡광도를 측정하여 계산식에 따라 도출하였다. 퇴적물에서 철(Fe)의 분석은 Stookey(1970)와 Viollier at el.(2000) 등의 Ferrozine 분석법에 따라 수행하였으며, Fe(III)은 퇴적물에서 추출된 총 Fe 측정값에서 Fe(II)를 제외하는 방법으로 계산하였다.

2) 퇴적물 순차적 인 추출법 (SEDEX method)

Ruttenberg(1992)의 순차적 추출법(Sequential Sediment Extraction Method; SEDEX)은 퇴적물에 존재하는 인의 형태를 다음과 같이 5가지로 구분하고 있다. 약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인(Loosely sorbed or exchangeable P), 철 산화물에 결합되어 있는 인 (Ferric iron bound P), 자생광물에 포함된 인으로 carbonate fluorapatite나 생물기원 apatite 또는 탄산칼슘에 결합된 인 (Authigenic apatite + Biogenic apatite + CaCO₃boundP),쇄설성 apatite에 포함된 무기인, 나머지 무기인 (Fluorapatite P + other inorganic P), 잔류 유기인 (Organic P)의 형태와 같다. 자세한 실험 방법은 Figure 1의 순차적 추출법에 따라 수행하였다.

2단계를 제외한 모든 단계의 용존 인은 몰리브덴 청 발색법으로 880nm 파장에서 분광분석법을 통해 측정하였으며, 2단계 (Fe bound P)는 Watanabe and Olsen(1962)의 부탄올 추출법에 따라 분석하였다.

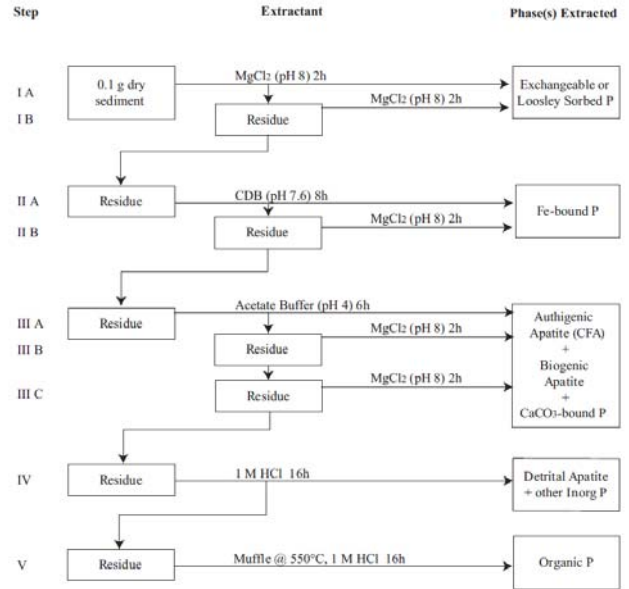


Figure 1. Diagram of phosphorus SEDEX method by Ruttenberg(2009).

3. 용출률의 산정

배양조의 수층 상등액을 대상으로 퇴적물에서 용출되어 축적되는 영양염의 용출률을 Hieltjes and Lijklema(1980)의 연구에 따라 다음의 공식과 같이 산정하였다.

$$r = \frac{(V_1(C_n - C_0) + \sum V_2(C_{(n-1)} - C_a))}{At}$$

- r : 단위 면적당 용출량(mg/m²/day)
- C_n : n회 채수시의 농도(mg/L)
- C₀ : 초기 농도(mg/L)
- C_a : 재주입한 시료의 농도(mg/L)
- V₁ : 반응조의 상등수의 부피(m³)
- V₂ : 분석하기 위해 채수한 부피(m³)
- A : 퇴적물과 상등수의 접촉면적 (m²)
- t : 채수 일 간격 (day)

결과 및 고찰

1. 배양 시료의 이화학적 특성 변화

반응조 내 수층과 퇴적물에서 환경인자 (A:pH, B:ORP, C:Chl-a, D:DO)의 변화를 Figure 2에 나타냈다. 수층에서 pH는 초기값이 8에서 20일차 8.7까지 증가하였으며, 퇴적

물에서는 pH가 7.6에서 시작하여 6.9까지 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 수층에서 ORP는 189.2mV에서 시작하여 15일차 220.4mV 까지 안정적으로 증가하여 20일차 209.3mV로 나타났다. 퇴적물에서 ORP는 -126.8 mV에서 5일차 -115.9mV로 증가하였으나, 이후 20일차 -215.3mV 까지 1.8배 가량 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. pH의 경우 수질에서 조류의 증식이 일어나면 pH가 증가하는 것으로 알려져 있어(Andersen, 1975; Boers, 1991), Figure 2 (C)의 클로로필-a와 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 퇴적물에 존재하는 영양염류는 pH의 변동에 따라 용출의 발생에 간접적인 영향을 미친다고 보고된 바 있으므로 수질 내 급격한 pH 변화에 대한 주의가 요구된다(Kaya et al., 2005). 산화환원전위(ORP)는 낮은 수치에서 환원반응이 지배적으로 일어나는 환경을 의미한다. 수층에서의 ORP는 안정적으로 유지되었으나, 퇴적물에서의 경우는 배양기간이 지속됨에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 시간에 따라 퇴적물에서 환원반응이 일어나기 쉬운 혐기성환경이 조

성되고 있는 것으로 판단된다. 클로로필-a의 경우 시작일에 공급된 해수로부터 20일차 151.10 μ g/L까지 증가하였으며 10일에서 15일차 사이에 급격한 증가가 일어났다. 반응조 내에서 용존 산소는 시간에 따라 초기 7.9mg/L에서 20일차 3.9mg/L로 감소하는 경향을 보였다. 클로로필-a와 용존 산소 농도의 관계를 살펴보면, 용존 산소는 클로로필-a와 음의 관계를 나타내는 것으로 보여진다. 이는 조류 및 미생물의 성장이 광 주기에 따라 광합성과 호흡을 동반하는데 (Murray and Wetzel, 1987), 본 실험에서 12h의 암 배양 이후 측정된 결과로써 차광기간 동안 발생한 호흡량이 조류가 성장할수록 많은 용존 산소를 요구하는 것과 유사한 결과가 관찰되었다(Kenner and Ahmed, 1975; Grande et al., 1989). 또한, 반응조 내 존재하는 박테리아의 호기성 분해활동으로 저층수에 침강되는 조류의 사체, 즉 유기물의 분해로 인한 산소소모가 혐기성 환경으로의 진행을 촉진시킨 것으로 판단된다.

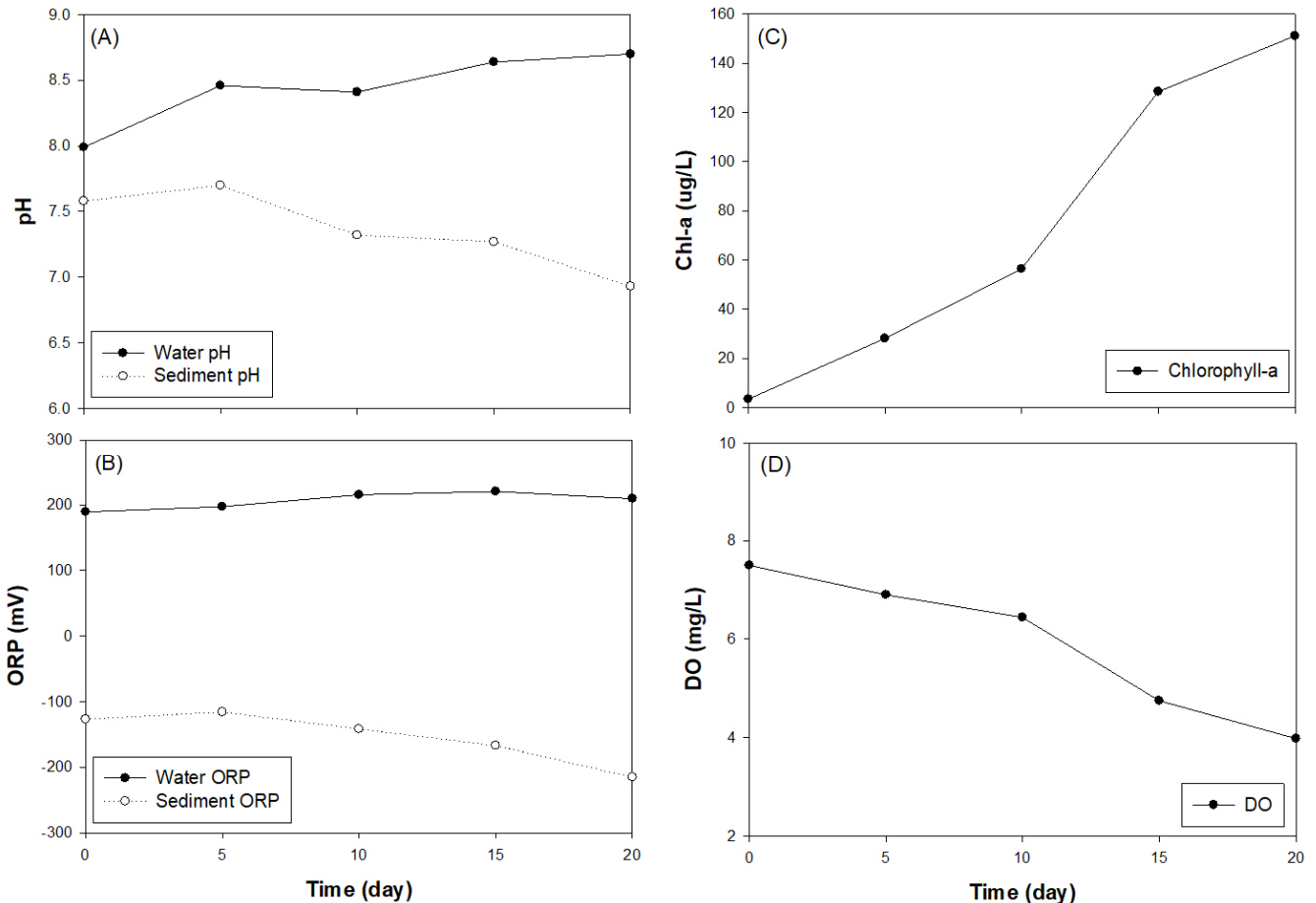


Figure 2. Variation of parameters (A) pH, (B) ORP, (C) Chl-a, (D) DO for 20 days in the column.

2. 수질 특성이 인의 존재상에 미치는 영향

1) 인의 존재상의 변화

외부 유입이 차단된 반응조 내에서 저층수와 접하는 퇴적물은 수층의 환경조건에 따라 인의 공급에 크게 관여한다. 용존 산소가 충분히 존재하는 경우 퇴적물은 인의 용출을 억제하지만, 저층수에 존재하는 산소의 농도가 감소하는 경우, 표층 퇴적물-수층 계면상을 통해 인을 지속적으로 용출하는 특성을 가진다. 따라서, 저층수의 환경 변화가 퇴적물에서 인의 존재 형태의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ruttenberg(2009)의 순차적 인 추출법을 수행하였다.

배양기간 동안 인의 존재상에 일어난 변동을 평가하기 위해 Figure 3, Table 1에서 인산염의 성분 별 추출 물질에 대한 시작과 종료 시점의 값을 비교하여 나타냈다. 약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인은 퇴적물 입자와 전기적으로 흡착되어 있어 연속추출법의 첫 단계에서 추출되며, 반응성 인중 가장 쉽게 수중으로 용출되는 성질을 가진다. Ruttenberg(1992)의 연구에 따르면, 이 형태로 검출되는 인의 성분은 CaCO_3 , 그리고 식물성 플랑크톤, 동물성 플랑크톤과 같은 유기인이 구성의 대부분을 차지한다. 약하게 흡착되어 쉽게 교환되는 인의 경우 시작일 0.513mg/gdw에서 종료일 0.670mg/gdw으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 Figure 2에서와 같이 표층 퇴적물에 축적되는 조류 또는 박테리아와의 관계를 고려하였을 때, 침강되어 표층 퇴적물로 유입되는 유기인으로 인해 증가한 것으로 판단된다. 철 산화물과 결합한 인은 대부분 Fe(III)의 형태로 퇴적물에 흡착되어 존재하며, 산화-환원전위가 낮거나 pH가 상승하면 Fe(III)의 결합구조가 분리되어 상당량의 인산염이 용출될 가능성이 있다. 또한, 분리된 인산염은 식물성 플랑크톤에 의해 잘 흡수되는 형태이므로 인의 순환에 있어 중요한 역할을 한다. 철 산화물과 결합한 인의 경우 초기 0.173mg/gdw에서 0.107mg/gdw까지 감소하였으며 시작일에 비해 0.6배 감소한 결과를 보였다. 이는 용존 산소의 감소와 퇴적물에서 환원환경의 조성으로 인해, 철(III) 결합인이 환원되어 이온으로 분리되는 과정에서 수중으로 이동된 결과로 판단된다. 자생광물에 포함된 인은 반응성 인이

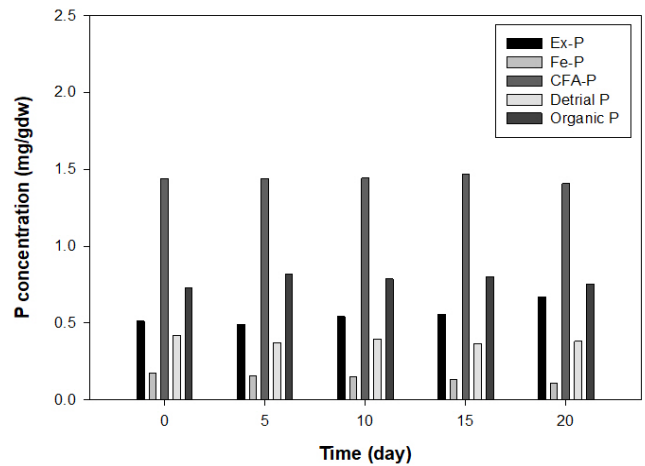


Figure 3. Concentration of P from extraction by SEDEX method in Sediment.

난분해성 인으로 전환된 것으로 자생광물과 결합한 인의 생성은 공급된 반응성 인을 영구히 제거시키는 중요한 과정의 하나이다. 이 형태의 인은 퇴적물에 CaCO_3 함량이 높으며, 외부 연안에서 유입되어 들어왔거나, 자생광물이 생성되기에 충분한 시간이 주어진 수심이 깊은 곳에서 우세한 것으로 알려져 있다. 또한, 광물형태이기 때문에 매우 안정적이어서 용출되기 어려운 특징을 가진다(Ruttenberg, 1993). 자생광물과 결합한 인의 경우 초기 1.438mg/gdw에서 1.405mg/gdw으로 자생광물-인인 인의 전체량에서 차지하는 비중에 비해 거의 변동이 없는 것으로 나타났는데, 이는 반응조에 유입되는 Ca 성분이 존재하지 않았으며, 또한 자생광물이 형성되기에 충분한 시간이 주어지지 않은 이유로 판단된다. 쇄설성 apatite 또는 잔류 무기인은 육상 암석의 풍화에 의해 만들어진 입자들에 포함된 것으로 원래부터 비 반응성 형태이기 때문에 수중에 공급된 반응성 인의 제거와는 무관한 형태이며, 상대적으로 용출이 어렵다(Son et al, 1999). 쇄설성 잔류 무기인의 경우 0.421mg/gdw에서 0.382mg/gdw으로 감소하였으나, 마찬가지로 변동이 낮은 것으로 나타났다. 잔류 유기인은 분석과정 마지막에서 추출되는 성분으로 갓 퇴적된 유기인이 아닌 생물이 분해하고

Table 1. The variation of Initial and final concentration of Phosphorus fraction in the sediment

Parameter	Loosely sorbed P	Fe bound P	CFA bound P	Detrital P	Organic P	Total P
(A) Initial	0.513	0.173	1.438	0.421	0.731	3.279
	15.7%	5.3%	43.9%	12.9%	22.3%	100%
(B) Final	0.670	0.107	1.405	0.382	0.753	3.319
	20.2%	3.2%	42.4%	11.5%	22.7%	100%

(unit : mg/gdw)

남은 난분해성 인을 의미한다. 퇴적층에 도달하는 유기인에는 쉽게 분해되는 유기인(labile organic P)이 상당량 포함되어 있으나, 이들은 이미 약하게 흡착된 인 단계에서 유기인으로 추출되었기 때문에 난분해성 인의 형태로 추출되는 경향이 있다. 잔류 유기인의 경우 초기 0.731mg/gdw에서 0.753mg/gdw으로 증가하였는데, 이는 수층에서 표층 퇴적물로 유입되는 유기물이 약하게 흡착된 인에서 대부분 추출되고 남은 양으로 판단된다.

2) Fe 및 산화철 결합 인

금속이온과 결합한 무기인은 pH 또는 용존 산소의 조건에 따라 생물이 이용 가능한 반응성 용존 인을 수층에 공급할 가능성이 있어 그 중요성이 시사된다(Jensen and Thamdrup, 1993). 철 산화물과 결합한 인은 퇴적물의 환경이 산소 소모가 진행되어 혐기적으로 변할 경우, 철 환원으로 인해 고형의 FeOOH가 이온 형태의 Fe(II)으로 환원되어 결합된 금속 이온 및 인산염이 서로 분리되며, 이에 따라 이온이 수중으로 확산되어 제한 영양염으로 작용하여 일차 생산력을 증가시킨다(Bostrom, 1982). Figure 4에 의하면, 용존 산소의 농도가 낮아짐에 따라 철 산화물과 결합한 상태로 추출되는 인산염의 농도가 감소하는 유의한 상관관계를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. Cha et al(2005); Mort et al(2010)의 연구에 따르면 퇴적물의 깊이가 깊어질수록 철 산화물과 철 결합 인의 농도가 함께 감소하는 것으로 보고하였는데, 이는 Figure 5와 비교하여 유사한 결과로, 시간의 경과에 따라 퇴적물에서 Fe(III)의 농도는 초기 0.56mg/gdw에서 20일차 0.39mg/gdw으로 감소하는 것이 확인되었으며, 총 Fe의 농도 중 Fe(III)의 비율이 줄어들고 Fe(II)의 비율이 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서 Figure

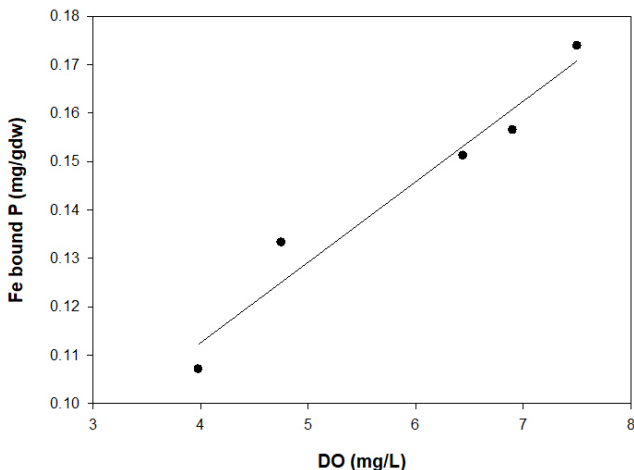


Figure 4. The relationship of Dissolved Oxygen with Fe bound P for 20 days in basin.

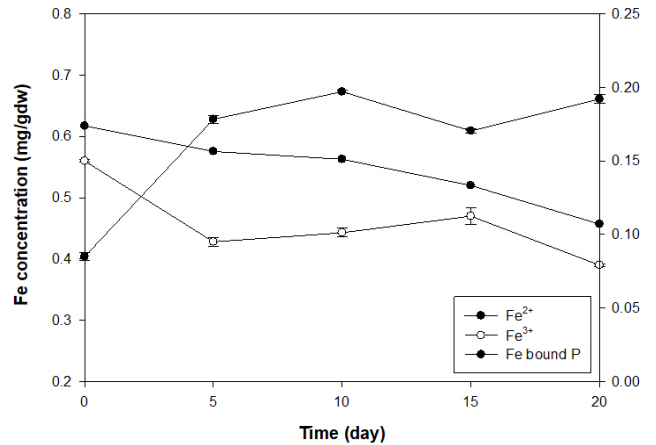


Figure 5. The Variation of Iron(II,III) with Fe bound P for 20 days in sediment.

2를 고려하면, 환원 환경 및 저산소 조건 하에서 Fe(III) 산화물이 Fe(II)로 환원되며 결합 구조가 깨어지게 되어 퇴적물에 흡착된 인산염 이온이 분리되어 수중으로 해리된 결과로 판단된다. 그리고 동시에 Figure 6의 수층에서 증가하는 총 인의 양으로 미루어 봤을 때, 퇴적물로 산소공급이 감소하여 환원환경이 심화될 경우 철 산화물에서 분리된 인산염 이온의 확산이 용출에 상당량 기여할 것으로 보여진다.

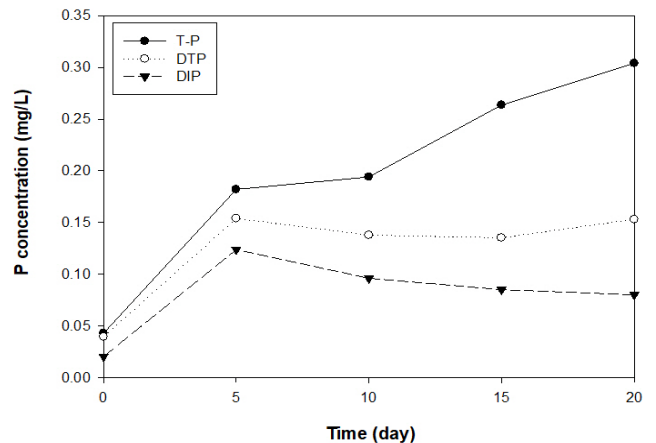


Figure 6. Variation of P concentration (T-P, DTP, DIP) for 20 days at overlying water.

3. 총 인 (Total P)

수층의 용존 인 및 총 인의 농도를 측정한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 수층에서 측정된 용존성 인의 변동 특징을 살펴보면, 반응조를 설치한 시작일의 경우 0.039mg/L의 낮은 수준의 농도로 인이 거의 존재하지 않았으나, 5일 경과

후, 0.153mg/L로 상당히 높은 수치의 인 농도가 검출되었다. 이후 용존성 인은 시간의 경과에 따라 용존 무기인의 경우 0.080mg/L까지 감소하는 경향을 보였다. 반면, 입자성 유기인 형태인 조류를 포함하는 총 인의 경우 농도가 0.304mg/L까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 Figure 2을 참고하면, 조류가 증식에 접어들기 전인 5일차 이전에는 클로로필-a의 농도가 낮은 관계로 용존 인의 비율이 높게 검출되었다. 그러나 조류가 성장하여 세포량이 늘어남에 따라 기질의 세포화로 인해 용존 인이 제거되는 경향이 나타났으며(Chapra, 2008), 그 중 생물에 직접 섭취(uptake)되는 반응성 용존 무기인의 형태가 제거되는 비중이 높은 것으로 관찰되었다. 퇴적물의 공극수와 저층수의 농도 구배로 인한 확산, 또는 생물 활동과 같은 물리적 교란에 의해 용출이 발생하며, 수층의 용존성 인이 제거되는 현상으로는 1차생산자인 플랑크톤에 섭취되어 제거 및 고형성 유기인 형태로 침전, 그리고 충분한 용존 산소가 존재할 경우 금속물질과 화학적으로 결합하여 바닥으로 침강하여 제거될 가능성이 있다(Ruttenberg and Berner, 1993; Dapeng et al., 2011). 이러한 요소들을 고려하여 Figure 8의 경향을 보았을 때, 5일차 수층에서 급격한 인 농도의 증가는 실험 초기에 수층과 퇴적물의 심한 농도 차이에서 비롯된 확산 현상, 그리고 반응조 설치에서 발생하는 약한 교란으로 인한 결과로 판단되며, 이후 20일까지의 농도 변화는 퇴적층에서 지속적으로 발생하는 용출로 수층의 인 축적과 함께, 용존성 무기인이 조류에 섭취되어 고형성 유기인으로 전환되는 현상의 결과로 판단된다. 또한, 수층의 용존성 인이 조류의 증식에도 불구하고 완전히 제거되지 않는 이유는 퇴적물에서 발생하는 인의 용출로 인해 수층으로 지속적인 공급이 일어나고 있기 때문으로 판단된다.

퇴적물 인의 존재상과 총 인의 관계를 파악하기 위해 Figure 7에서는 퇴적물에서 추출한 공극수에 존재하는 총 인과 무기인($PO_4\text{-P}$)의 농도를 측정된 결과를 나타내었다. 퇴적물의 총 인은 실험 시작일 0.296mg/L에서 20일차 0.210mg/L까지 지속적으로 농도가 감소하였으며, 무기인 또한 초기 0.257mg/L에서 20일차 0.159mg/L으로 유사한 경향을 보이며 감소하였다. 시간의 경과에 따라 총 인의 농도가 감소하는 현상은 Figure 6의 증가하는 수층의 인 농도를 고려하였을 때, 상등수로 인산염이 이동한 결과로 사료된다(Fisher et al., 1982). 퇴적물의 공극수에 존재하는 인의 특성은 퇴적물 입자에 철 산화물과 함께 흡착되어 있던 인산염 이온이 철 환원 작용의 결과로 분리되어 공극수로 해리되며, 그에 따라 축적된 인산염의 농도가 높아질 경우, 수층과 공극수 간의 농도차가 발생하게 되어 계면상을 통해 고농도의 퇴적물에서 저농도의 수층으로 확산이 발생한다(Mort et al., 2010; Neilson and Saffarini, 1994). 이때, 표층

퇴적물에 금속 이온과 산소가 충분히 존재할 경우, 수층으로 이동하는 인산염 이온이 산화작용으로 인해 포획되어 금속산화물과 결합한 인을 형성하여 용출이 부분적으로 억제될 수 있으나(Bostrom et al., 1988), 본 연구에서 Figure 4와 같이 반응조의 퇴적물에서 감소하는 $Fe(III)$ 결합 인의 농도와 혐기화의 진행으로 미루어보았을 때, 퇴적물의 입자에서 공극수로 인산염의 공급이 이루어졌을 것으로 사료된다. 이렇게 공극수의 인산염 농도가 높게 유지될수록 수층과의 농도 구배로 인해 더 많은 양의 확산이 일어나는 것으로 판단된다.

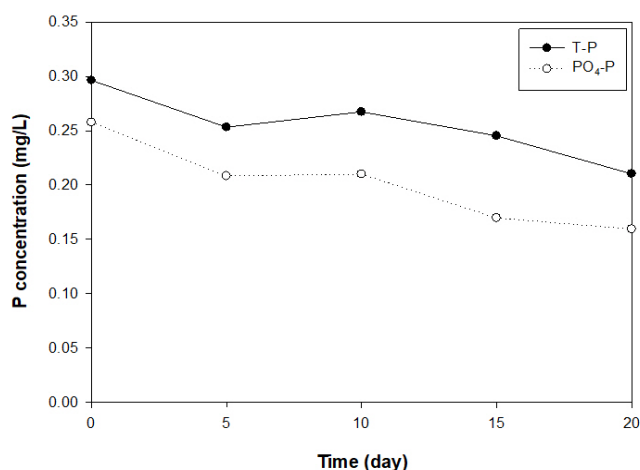


Figure 7. Variation of P concentration (T-P, $PO_4\text{-P}$) for 20 days in sediment.

4. 인의 용출

반응조의 저층 퇴적물로부터 수층으로 유입되는 총 인의 용출율을 산정한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 시간에 따라 수층으로 용출되는 인의 양을 퇴적물과 맞닿은 계면의 면적으로 나눈 것을 의미하는 용출율은 5일차에 0.00092mg/m²/d로 가장 높게 나타났으며, 10일차 0.00009mg/m²/d로 크게 감소하였다. 이후 15일차 0.00049mg/m²/d로 증가 하였으며 20일차 0.00031mg/m²/d로 나타났다. 실험기간 동안 용출율은 전체적으로 양의 값을 나타내고 있는데, 이는 퇴적물로부터 지속적인 용출이 발생하고 있는 것을 의미한다. 특히, 5일차를 제외한 나머지 구간에서 용출율의 변화를 Figure 2의 용존 산소 감소량과 비교하였을 때, 서로 음의 상관관계를 나타내며, 이는 반응조의 산소 소모가 인의 용출에 상당한 영향을 미치는 것으로 보여진다. 앞의 내용을 종합하면, 반응조 내에서 유기물의 축적과 분해가 진행됨에 따라 용존 산소의 소모가 진행되었다. 그리고 혐기성 상태가 지속될수록 퇴적물의 낮은 산화환원전위 하에서, 인의 존재상 중 철이나

알루미늄 등과 같은 금속 산화물과 결합되어 있던 인산염이 환원반응에 의해 분리되어 수층으로 이동되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 수층의 과도한 부영양화를 방지하기 위해서는 수층의 혐기화를 통제할 적절한 대책이 필요한 것으로 판단된다.

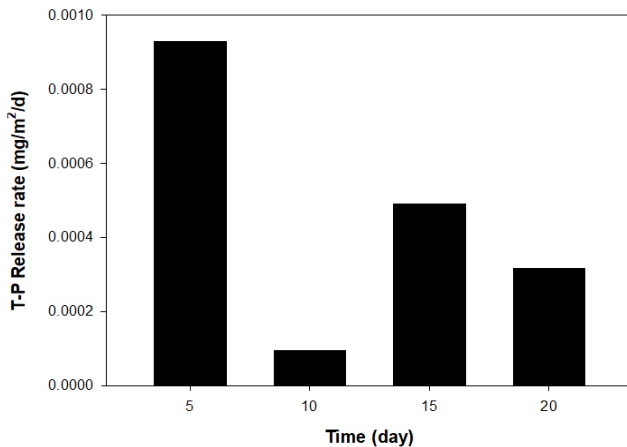


Figure 8. the release rate of T-P into overlying water for 20 days

감사의 글

이 논문은 2017년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(2017R1A2B4008720)와 BK21 plus 프로그램으로 수행되었음에 감사드립니다.

REFERENCES

- Andersen, J.(1975) Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. *Arch. Hydrobiol.* 76: 411-419.
- Boers, P. C.(1991) The influence of pH on phosphate release from lake sediments. *Water Res.* 25: 309-311.
- Bostrom, B.(1982) Phosphorus release from lake sediment. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limn.* 18: 5-59.
- Boström, B., J.M. Andersen, S. Fleischer and M. Jansson(1988) Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170: 229-244.
- Cha H., C. Lee, B. Kim, M. Choi and K. Ruttenberg(2005) Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern east sea (Japan sea). *Mar. Geol.* 216: 127-143.
- Chapra, S. C.(2008) *Surface water-quality modeling*. Waveland press.
- Dapeng, L., H. Yong, F. Chengxin and Y. Yan(2011) Contributions of phosphorus on sedimentary phosphorus bioavailability under sediment resuspension conditions. *Chem. Eng. J.* 168: 1049-1054.
- Fisher, T.R., P.R. Carlson and R. Barber(1982) Sediment nutrient regeneration in three north carolina estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 14: 101-116.
- Froelich, P., M. Bender, N. Luedtke, G. Heath and T. DeVries(1982) The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci.* 282: 474-511.
- Grande, K.D., P.J.L. Williams, J. Marra, D. A. Purdie, K. Heinemann, R.W. Eppley and M.L. Bender(1989) Primary production in the north pacific gyre: A comparison of rates determined by the ¹⁴C, O₂ concentration and ¹⁸O methods. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 36: 1621-1634.
- Hieltjes, A.H. and L. Lijklema(1980) Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments 1. *J. Environ. Qual.* 9: 405-407.
- Jensen, H.S. and B. Thamdrup(1993) Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Proceedings of the Third International Workshop on Phosphorus in Sediments*, pp. 47-59.
- Kaya, K., Y. Liu, Y. Shen, B. Xiao and T. Sano(2005) Selective control of toxic microcystis water blooms using lysine and malonic acid: An enclosure experiment. *Environmental Toxicology: An International Journal* 20: 170-178.
- Kenner, R. and S. Ahmed(1975) Correlation between oxygen utilization and electron transport activity in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 33: 129-133.
- Ki, B., B. Lim, E. Na and J. Choi(2010) A study on the nutrient release characteristics from sediments in the asan reservoir. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 32: 1-8. (in Korean with English abstract)
- Lee, J., T. Ahn and J. Oh(2010) A study on the influence of water quality on the phosphorus fraction properties from reservoir sediments. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 32: 840-850. (in Korean with English abstract)
- Mort, H.P., C.P. Slomp, B.G. Gustafsson and T.J. Andersen(2010) Phosphorus recycling and burial in baltic sea sediments with contrasting redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 1350-1362.
- Murray, L. and R.L. Wetzel(1987) Oxygen production and consumption associated with the major autotrophic components in two temperate seagrass communities. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 38: 231-239.
- Nealson, K.H. and D. Saffarini(1994) Iron and manganese in

- anaerobic respiration: Environmental significance, physiology, and regulation. *Annu. Rev. Microbiol.* 48: 311-343.
- Oh, H.S., I.A. Huh and J.H. Choi(2017) Laboratory study of phosphorus fractionation in the sediments of yeongsan river. *Journal of Korean Society Environmental Engineers* 39: 519-526. (in Korean with English abstract)
- Ruttenberg, K., N. Ogawa, F. Tamburini, R. Briggs, N. Colasacco and E. Joyce(2009) Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method. *Limnology and Oceanography: Methods* 7: 319-333.
- 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.
- Ruttenberg, K.C.(1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1460-1482.
- Son, J., T. Lee and H.S. Yang(1999) Phosphorus phases in the surface sediment of the south sea. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 32: 680-687. (in Korean with English abstract)
- Søndergaard, M., J.P. Jensen and E. Jeppesen(1999) Internal phosphorus loading in shallow danish lakes. Springer, 145pp.
- Stookey, L.L.(1970) Ferrozine---a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42: 779-781.
- Taylor, A.W. and H.M. Kunishi(1971) Phosphate equilibria on stream sediment and soil in a watershed draining an agricultural region. *J. Agric. Food Chem.* 19: 827-831.
- Viollier, E., P. Inglett, K. Hunter, A. Roychoudhury and P. Van Cappellen(2000) The ferrozine method revisited: Fe (II)/Fe (III) determination in natural waters. *Appl. Geochem.* 15: 785-790.
- Watanabe, F.S. and S.R. Olsen(1962) Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soil. *Soil Sci.* 93: 183-188.