

퇴적물 내 유기물의 초기 속성 작용에 나타난 유기 질소의 선택적 분해

이강현* · 한명우
인하대학교 해양학과

Preferential Decomposition of Nitrogen during Early Diagenesis of Sedimentary Organic Matter

KHANG HYUN LEE* AND MYUNG WOO HAN
Department of Oceanography, Inha University, Incheon 402-751, Korea

퇴적물과 해수가 충전된 수조에서 배양실험을 수행하여 해수중 용존산소, pH, 암모니아, 질산염, 철 및 망간 농도의 시간에 따른 변화를 측정하였다. 농도변화 자료를 초기속성작용의 화학 반응식에 적용시켜 퇴적물 내 유기물 분해 초기에 나타나는 유기탄소와 유기질소의 분해정도를 파악하였다. 배양실험은 237 hr 동안 진행되었으며, 각 화학종의 농도변화 양상에 따라 모두 4개의 시간구간으로 나눌 수 있었다(0~9 hr, 9~45 hr, 45~141 hr, 141~237 hr). 각 시간구간의 농도변화로부터 계산된 유기탄소와 유기질소의 C/N비는 각각 6.63, 1.49, 0.81, 0.02로 시간경과에 따라 감소하였다. C/N비의 감소는 유기물분해 초기에 퇴적물중 유기질소가 유기탄소보다 먼저 선택적으로 분해되어 용출됨을 시사한다. 현장에서 채취한 퇴적물 시료와 배양실험 종료 후 수조에서 수거한 퇴적물중 유기탄소 및 유기질소, 공극수중 암모니아 및 유기탄소 등의 농도변화를 상호 비교한 결과도 유기질소의 선택적 분해를 시사하였다.

Changes in concentrations of dissolved oxygen, ammonia, nitrate, pH, Fe and Mn were monitored from the laboratory incubation of a benthic chamber. The extent of sedimentary organic carbon and nitrogen decomposition was quantified by applying the concentration data to the chemical reaction equations of early diagenesis. The patterns of the concentration changes, observed during the 237 hr long incubation experiment, made it possible to divide the entire experiment period into four characteristic sub-periods (0-9 hr, 9-45 hr, 45-141 hr, 141-237 hr). C/N ratio, estimated for each sub-period, was 6.63, 1.49, 0.81 and 0.02, respectively. This sequential decrease in C/N ratio suggests that during the incubation experiment dissolved nitrogen species diffuse more out of the sediment than dissolved carbon species. Greater diffusion of nitrogen indicates the preferential decomposition of organic nitrogen during early diagenesis of sedimentary organic matter. Comparison of the concentration data (sedimentary organic carbon and nitrogen, porewater organic carbon and ammonia) between the sediment pre and post incubation also indicates the preferential decomposition of nitrogen during early diagenesis of sedimentary organic matter.

서론

퇴적층은 해양에서 제거된 물질이 유입되는 장소인 동시에 퇴적물 내 초기 속성작용의 부산물이 해양으로 재 방출되는 장소이기도 하다. 퇴적물로 물질 유입과 퇴적물로부터 물질 재 방출은 퇴적 표층부에서 진행되는 생지화학적 물질순환의 중요한 과정으로 해양계 물질수지를 결정하는 중요한 인자이다.

이런 관점에서 해양에서 제거된 유기물을 분해시키는 초기 속성작용과 분해산물을 퇴적층에서 저층수로 재방출시키는 저층용출은 많은 관심의 대상이었다. 초기 속성작용과 저층용출의 구명은 공극수 용존 화학종의 농도분포 및 퇴적물 내 유기물의 함량 분포 조사로 진행되었으며, 마이크로 센서를 직접 퇴적층에 삽입

시키는 조사방법도 시도되었다(Revsbech and Jørgensen, 1986; Reimers, 1987; Cai and Reimers, 1993; Jensen *et al.*, 1993; Brendel and Luther, 1995). 또한, 보다 정량적인 자료 획득을 목적으로 배양수조를 이용하여 퇴적물을 실험실에서 배양하는 방법도 활용되었다(Aller and Mackin, 1989; Jahnke and Christiansen, 1989; Jahnke, 1990; Canfield *et al.*, 1993).

연안 해역의 경우, 생태계에 필요한 영양염의 상당 부분이 저층 용출에 의해 공급된다(Zeitschel, 1978). 퇴적물 표층부의 유기질소는 대부분 아미노산-질소로 구성되어 있으며(Emery *et al.*, 1964), 탈 아미노 반응에 의한 유기질소 분해가 유기탄소 분해보다 쉽기 때문에 유기질소가 유기탄소 보다 먼저 분해되는 것으로 보고되어 있다(Butcher *et al.*, 1992; Hartman *et al.*, 1973).

초기 속성작용 중 유기질소의 선택적 분해의 사실여부는 다음 두 종류의 자료로 일관되게 입증될 수 있어야 한다. 하나는 퇴적

*Corresponding author: panthallasa@hanmail.net

물 내 유기탄소/유기질소비값(C/N) 자료이고, 다른 하나는 저층용출수 내 무기탄소/무기질소비값(C/N) 자료이다. 유기질소가 선택적으로 분해된다면 초기속성 작용이 진행됨에 따라 퇴적물 내 C/N 비값은 증가하여야 할 것이고, 저층용출수 내 C/N 비값은 감소하여야 할 것이다.

그러나, 퇴적물 내 C/N 비값은 보고된 자료의 범위가 다양하고 비값의 변화방향이 일정하지 않은 경우가 많기 때문에 유기 질소의 선택적 분해를 입증하는데 효과적이지 못하다(Butcher *et al.*, 1992; Hartmann *et al.*, 1973). 이점에서 “초기 속성작용으로 나타난 변화는 고체상에서보다 액체상에서 더 분명하게 파악될 수 있다”는 Berner(1980)의 언급은 적절하다. 퇴적물 내 유기물 분해로 나타난 입자상의 유기탄소 및 질소 감소량을 파악하는 것보다 그 분해로 공극수에 나타난 용존상의 농도변화를 파악하는 것이 더 쉽고 분명하기 때문이다.

본 논문에서는 공극수의 조성과 직접적으로 관련된 저층용출수 내 C/N 비값의 변화추이를 수조 배양실험을 통해 중점적으로 파악하였으며, 이것이 퇴적물 내 C/N 비값 변화추이 및 공극수 자체의 농도 변화추이와 어떻게 연관되는지를 살펴봄으로써 유기질소의 선택적 분해 여부와 그 진행 정도를 좀 더 다양한 각도에서 조사하였다.

재료 및 방법

저층용출수 내 C/N 비값의 변화추이를 파악하기 위해 실험실 내에서 배양실험을 수행하였다. 배양실험을 위해 영종도 신공항 인접 공간대에서 박스코어(37.5×37.5×15 cm³)를 이용하여 퇴적물 시료를 채취하였고 동일 지점에서 해수를 채수하였다(Fig. 1). 퇴적물 박스코어를 배양수조에 원형대로 옮겨 놓은 후, 그 위에 채취한 해수를 넣고 배양실험을 시작하였다(Fig. 2). 배양실험은 대기와의 접촉이 차단된 상태에서 수행되었다. 배양실험이 시작된 후 각각 3, 6, 9, 21, 33, 45, 69, 93, 117, 141, 189, 213, 237 시간 간격 경과된 시점에 퇴적물층으로부터 6 cm 상부 지점에서 60 ml 주사기로 수조 내 해수를 채취하였다. 채수 직후에는 냉장 보관한 해수 60 ml를 수조에 보충하여 수조 내 해수의 부피를 일정하게 유지하였다. 보충된 해수의 총 부피는 수조 내 전체 해수 시료의

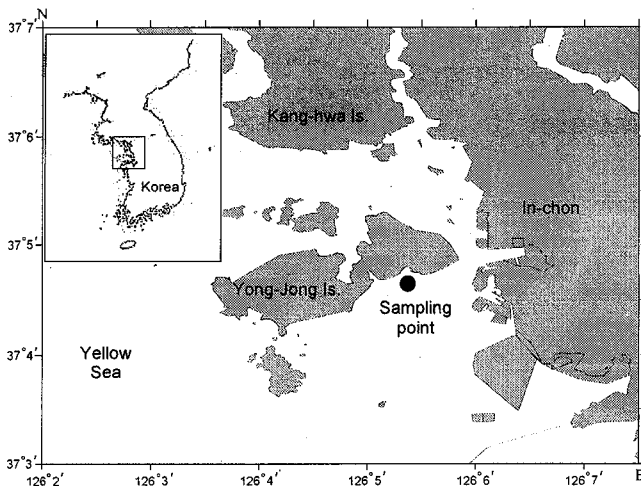


Fig. 1. Location map for the sampling site.

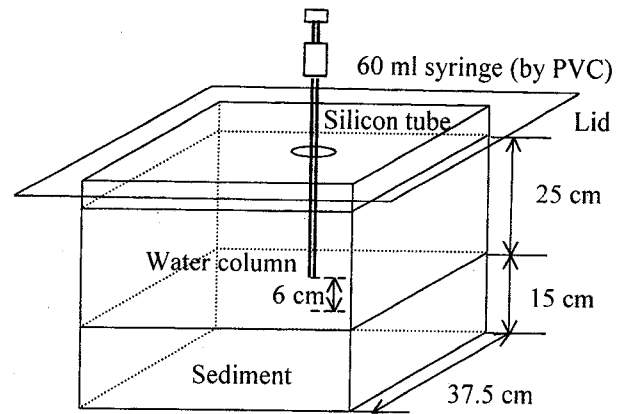


Fig. 2. Schematic drawing for the benthic chamber used for incubation.

0.2%에 불과하기 때문에 해수 보충으로 인한 농도 희석효과는 고려하지 않았다.

각 시점에서 채수한 시료에 대해 용존산소, pH, 질소계 영양염류, 미량 금속원소 등을 측정하였다. 용존산소와 pH는 채수 직후, 각각 DO meter(YSI)와 pH meter(ORION 920A)를 이용하여 측정하였다. 질소계 영양염류 중 암모니아는 phenol, hypochlorite용액을 넣어 indophenol blue complex를 형성시킨 후 이를 spectrophotometer(Shimadzu)를 사용하여 파장 640 nm에서 흡광도를 측정하였으며(Solorzano, 1969), 아질산염은 Diazo 화합물을 형성시킨 후 파장 543 nm에서 흡광도를 측정하였다(Parsons *et al.*, 1984). 또한, 질산염은 시료를 cadmium-copper column에 통과시켜 아질산염으로 환원시킨 후 측정하였다(Parsons *et al.*, 1984). 미량 금속원소 분석을 위해 50배 희석한 시료 500 ml에 APDC/DDTC를 넣어 농축시킨 후, 이를 20 ml의 클로로포름으로 추출하였고(Kremling *et al.*, 1983), 추출한 시료에 질산(Merck GR)을 넣고 가열하여 유기물을 증발시켜 제거하였으며, 여기에 2% 질산 5 ml를 넣은 후 ICP-AES(Perkin-Elmer optima 3000 SC)로 측정하였다. 공극수 용존 총 유기탄소는 50배 희석시킨 공극수 시료를 TOC analyzer(Shimadzu)에 주입시켜 측정하였다. 퇴적물 내 유기탄소 및 질소 함량은 건조시킨 퇴적물 시료를 Verardo *et al.*(1990)의 방법에 따라 전처리시킨 후 Carlo Erba NA1500로 측정하였다.

분석자료는 크게 수조 배양실험 전, 중, 그리고 후 각 단계에서 분석된 세 종류 자료로 구성되어 있다. 배양실험 전과 후 단계에서는 퇴적물 내 C/N 비값 변화를 유기탄소 및 유기질소의 함량분석, 공극수 내 용존 총 유기탄소 및 암모니아의 농도변화 등을 통해 조사하였다. 배양실험 전 단계 시료분석은 박스코어 채취 직후 20 cm 길이의 PVC 파이프를 이용하여 얻은 주상시료에 대해 수행하였으며, 후 단계 시료분석은 배양실험 종료 후, 수조에 남아 있는 퇴적물 시료에 대해 수행하였다. 배양실험 중 저층용출 양상을 파악하기 위해 수조 내 용존산소, 질산염, 아질산염, 암모니아, 철, 망간 등의 시간에 따른 농도변화를 조사하였다. 이들 화학종의 농도변화는 퇴적물 표층부의 유기탄소 분해를 반영하기 때문에, 주요 유기물 분해반응식으로 구성된 속성작용 모델에 이들의 농도변화 자료를 적용시켜 용존상에 나타난 C/N 비값의 변화를 조사하였다.

Table 1. Temporal changes in concentrations of dissolved elements in benthic chamber.

Time (hr)	D.O (μM)	pH	Nutrients (μM)			Metals (nM)	
			NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Fe^{2+}	Mn^{2+}
0	0.20	8.2	16.9	2.3	19.2	115	12
3	0.12	8.1	13.5	2.4	21.0	116	21
6	0.18	8.1	15.6	2.5	22.2	149	24
9	0.16	8.1	16.4	1.9	28.3	99	21
21	0.16	8.1	18.8	2.6	24.6	168	20
33	0.15	7.9	7.9	6.8	13.3	115	28
45	0.14	8.0	1.0	1.4	10.3	372	73
69	0.16	8.0	19.2	1.1	9.0	612	82
93	0.13	7.8	13.3	0.8	7.2	1475	105
117	0.11	7.7	22.6	1.2	12.6	1472	36
141	0.10	7.6	29.1	0.5	6.5	5157	81
189	0.11	7.5	76.9	0	7.7	8200	53
213	0.11	7.5	121	0.5	6.1	9633	214
237	0.10	7.4	119	0	6.0	11424	232

결 과

용존산소 및 pH 변화

배양실험이 진행되면서 수조 내 용존산소 농도는 전반적으로 실험 시작시점의 최대값 6.4 mg/l에서부터 지속적으로 감소하지만, 141시간 이후부터 실험 종료시점까지는 비교적 일정한 상태를 유지하고 있다(Table 1, Fig. 3a). 지속적인 산소의 감소를 초래하는 반응으로는 호기성 박테리아에 의한 유기물 분해, 생물 호흡, 용출되는 철 및 망간 이온의 산화물 형성 등을 고려할 수 있을 것이

다. 용존산소가 141시간 이후부터 일정한 값을 유지하는 것은 철 및 망간 산화물을 산화제로 하는 유기물 분해가 상대적으로 우세하게 되었음을 반영한다.

pH도 용존산소 변화와 유사하게 실험 시작시점의 최대값 8.2에서부터 전 구간에 걸쳐 계속 감소하고 있다(Table 1, Fig. 3b). pH 감소는 유기물 분해로 인한 CO_2 발생에 기인하는 것이므로 전 구간에 걸친 pH의 감소는 유기물의 지속적인 분해를 의미한다. 용존산소의 농도가 일정하게 유지된 141시간 이후에도 pH는 여전히 감소하고 있으므로 이 구간에서도 유기물 분해가 계속 진행되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 철 및 망간 산화물에 의한 유기물 분해가 이 구간에서 상대적으로 우세할 것이라는 앞의 언급을 지지해준다.

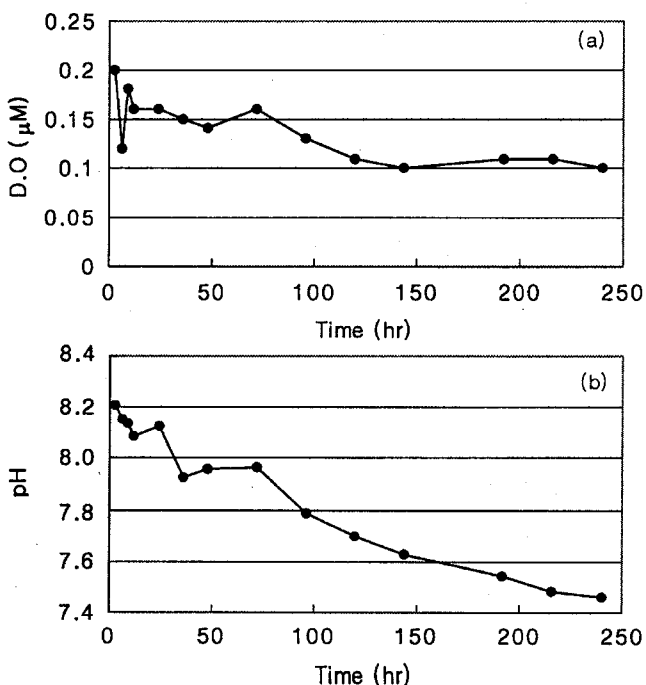


Fig. 3. Changes in dissolved oxygen concentration (a) and pH (b) in the chamber water with time.

질소계 무기 영양염류, 철 및 망간 이온의 농도변화

수조 내 질산염 농도는 배양실험 초기에 증가하여 9 hr에 28.29 μM 로 가장 높고, 이후 지속적으로 감소하나 117 hr 부근에서 12.6 μM 로 소폭 증가하다가 다시 감소한다(Table 1, Fig. 4a). 질산염이 감소하는 구간은 탈질산화 반응을 반영하며, 특히 급격한 감소가 일어난 9~45 hr에 포함된 21~45 hr 시간대에서 아질산염의 농도변화가 peak 형태로 나타나는 것은(Table 1, Fig. 4b) 질산염의 탈질산화 반응을 반영한다. 질산염이 소폭 증가 후 다시 감소하는 117 hr 이후의 구간에서도 아질산염이 역시 소규모의 peak 형태로 농도변화를 보인다는 점에서 탈질산화 반응의 가능성을 고려할 수 있겠지만, 이들의 농도변화가 미미하다는 점에서 볼 때, 이 구간에서의 탈질산화 반응에 의한 유기물 분해는 미약한 것으로 추정된다.

수조 내 암모니아의 농도는 배양실험 초기 45 hr까지 감소한 후에 지속적으로 증가하며, 특히 141 hr 이후에는 급격하게 증가하고 있다(Table 1, Fig. 4c). 이는 용존산소가 141 hr 이후 최저 농도를 유지하면서 암모니아의 저층용출이 가속되어 급격한 농도 증가가 나타난 것으로 사료된다. 배양실험 초기 암모니아 농도 감소와 유사 시기에 나타난 질산염의 농도 증가는 질산화 반응의 진행을 시사한다.

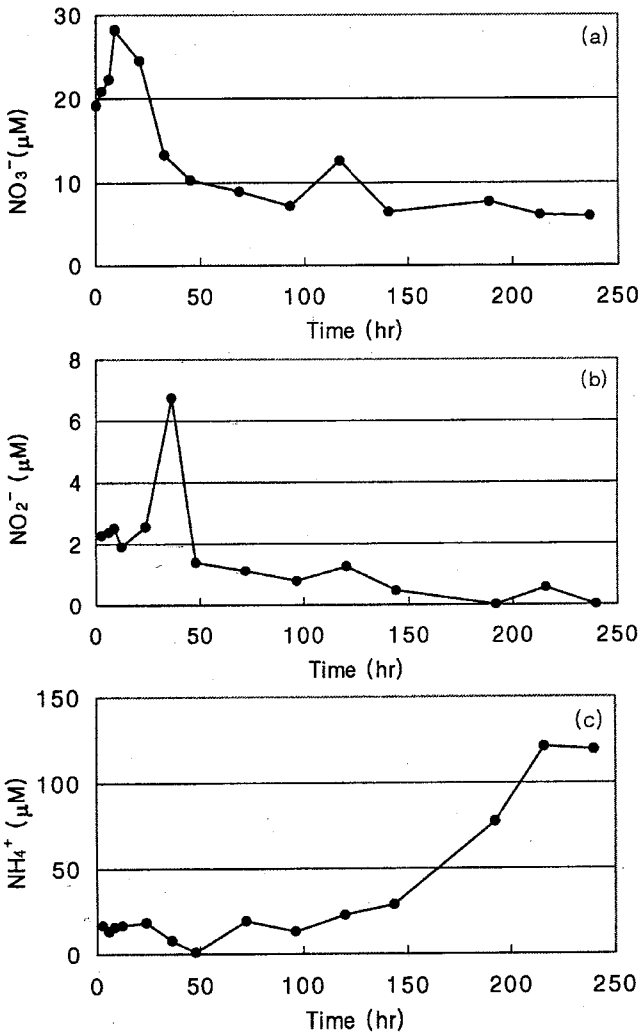


Fig. 4. Changes in concentrations of nitrate (a), nitrite (b), and ammonia (c) in the chamber water with time.

수조 내 철과 망간 이온의 농도도 암모니아와 마찬가지로 141 hr 이후에 급격하게 증가한다(Table 1, Fig. 5). 이것은 이 시점 이후에 유지된 용존산소의 최소 농도로 인해 환원상태에서 이온으로 안전하게 존재하려는 성향을 가진 철과 망간 이온의 저층용출이 가속되어 높은 농도분포를 가능하게 해주었기 때문으로 사료된다.

고 찰

속성작용 모델과 C/N 비값

유기물 분해가 진행되면서 유기질소가 선택적으로 분해되는 지를 확인하려면 공극수에 용존된 무기 질소계열 영양염류와 무기 총 탄소의 조성변화를 파악하는 방법과(Wang and Cappellen, 1996) 퇴적물내 입자체 유기탄소와 유기질소의 함량변화를 파악하는 방법이 있다(Jahnke, 1990). 이번 연구에서는 두 방법을 모두 시도 하였다. 다만, 전자의 경우 공극수에 용존상으로 존재하는 이들 화학종의 농도 변화를 시간에 따라 파악해야 하는 어려움이 있으나, 배양실험을 통해 수조 내 이들 용존 화학종의 시간에 따른 농도

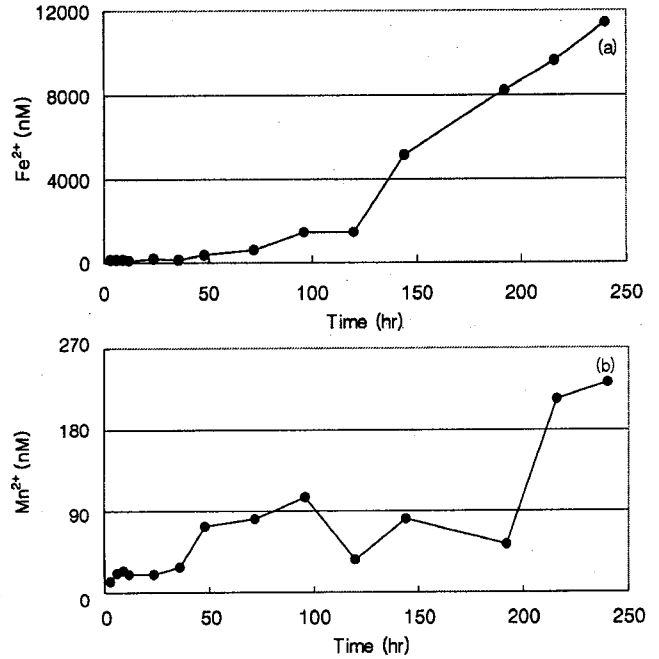


Fig. 5. Changes in concentrations of iron (a) and manganese (b) in the chamber water with time.

변화를 파악하는 것은 용이하다. 더구나 수조 내 이들 화학종의 농도변화는 저층용출 현상을 매개로 공극수 농도변화와 직접 연계되기 때문에, 유기물 분해로 나타난 이들 화학종의 공극수 농도 변화를 그대로 반영한다고 볼 수 있다. 따라서, 유기질소의 선택적인 분해 여부를 앞에서 기술한 수조 내 화학종의 농도변화 자료를 토대로 파악하였다.

배양실험 동안 수조 내 용존 화학종의 농도변화에 영향을 미치는 것으로 판단되는 주요 화학반응을 Table 2에 나열하였다. 용존 산소, 질산염, 암모니아, 철 및 망간의 농도변화 양상을 토대로 배양실험 구간을 0~9 hr, 9~45 hr, 45~141 hr, 141~237 hr의 4개의 시간대로 구분할 수 있으며, 각각의 시간대에서 진행되는 주요 반응들을 다음과 같이 동정할 수 있다.

0~9 hr에서는 용존산소의 감소, 질산염의 증가, 암모니아 및 철의 근소한 농도감소와 망간의 근소한 농도증가가 특징적으로 나타나며(Table 3, Figs. 3~5), 철과 망간의 농도 변화율의 비가 1.8:1 이다. 이것은 망간 산화물에 의한 철의 산화 반응에서의 물 비인 2:1과 유사하다. 따라서, 철과 망간의 농도변화는 유기물 분해에 의한 농도변화라기 보다는 저층으로부터 용출된 철이 망간 산화물에 의해 산화되어 나타난 농도변화로 추정할 수 있다. 또한, 질산염의 급격한 농도증가는 질산화 반응이 강하게 일어나고 있는 반면에 탈질화 반응은 일어나지 않거나 적어도 매우 약하게 일어나고 있음을 의미한다. 따라서, 이 시간 구간에 발생한 화학반응은 광합성, 호기성 박테리아에 의한 유기물 분해, 질산화 반응과 망간 산화물에 의한 철의 산화반응으로 제한할 수 있다 (Table 4).

9~45 hr에는 용존산소, 질산염, 암모니아의 농도가 감소하고, 철과 망간은 완만하게 증가하는 양상을 보인다 (Table 3, Figs. 3~5). 특히, 질산염의 급격한 농도감소와 21~45 hr에 아질산염의 농도가 peak 형태의 농도변화 양상을 보이는 것은 탈질산화 반응

Table 2. Diagenetic reactions responsible for the changes in concentrations of dissolved elements in Table 1.

1. <u>Photosynthesis</u> ^a	
$x'CO_2 + (x' + y')H_2O + y'HNO_3 \rightarrow (CH_2O)_x(NH_3)_y + (x' + 2y')O_2^*$	
2. <u>Aerobic Degradation of organic matter</u> ^b	
$(CH_2O)_x(NH_3)_y + (x + 2y)O_2 + yHCO_3^- \rightarrow (x + y)CO_2 + yNO_3^- + (x + 2y)H_2O$	
3. <u>Denitrification</u> ^b	
$(CH_2O)_x(NH_3)_y + \left(\frac{4x + 3y}{5}\right)NO_3^- \rightarrow \left(\frac{2x + 4y}{5}\right)N_2 + \left(\frac{x - 3y}{5}\right)CO_2 + \left(\frac{4x + 3y}{5}\right)HCO_3^- + \left(\frac{3x + 6y}{5}\right)H_2O$	
4. <u>Degradation of organic matter by MnO₂</u> ^b	
$(CH_2O)_x(NH_3)_y + 2xMnO_2 + (3x + y)CO_2 + (x + y)H_2O \rightarrow 2xMn^{2+} + (4x + y)HCO_3^- + yNH_4^+$	
5. <u>Degradation of organic matter by Fe(OH)₃</u> ^b	
$(CH_2O)_x(NH_3)_y + 4xFe(OH)_3 + (7x + y)CO_2 \rightarrow 4xFe^{2+} + (8x + y)HCO_3^- + yNH_4^+ + (3x - y)H_2O$	
6. <u>Nitrification</u> ^b	
$aNH_4^+ + 2aO_2 + 2aHCO_3^- \rightarrow aNO_3^- + 2aCO_2 + 3aH_2O$	
7. <u>Oxidation of Mn(II)</u> ^b	
$bMn^{2+} + \frac{1}{2}bO_2 + 2bHCO_3^- \rightarrow bMnO_2 + 2bCO_2 + bH_2O$	
8. <u>Oxidation of Fe(II)</u> ^b	
$cFe^{2+} + \frac{1}{4}cO_2 + 2cHCO_3^- + \frac{1}{2}cH_2O \rightarrow cFe(OH)_3 + 2cCO_2$	
9. <u>Oxidation of Fe(II) by MnO₂</u> ^b	
$2dFe^{2+} + dMnO_2 + 2dHCO_3^- + 2dH_2O \rightarrow 2dFe(OH)_3 + dMn^{2+} + 2dCO_2$	

*x':y' = 106:16 ≃ 6.63, Redfield ratio (Redfield *et al.*, 1963)

a. Libes, 1992.; b. Wang and Cappellen, 1996.

Table 3. Rate of concentration changes in oxygen, ammonia, nitrate, iron and manganese in benthic chamber during each specific time period.

Time (hr)	ΔO_2	ΔNH_4^+	ΔNO_3^-	ΔFe^{2+}	ΔMn^{2+}
	(μM/hr)			(nM/hr)	
0-9	-4.34	-0.05	1.01	-1.8	1.0
9-45	-0.56	-0.42	-0.50	7.6	0.5
45-141	-0.42	0.29	-0.04	49.8	0.5
141-237	0.05	0.94	-0.01	65.3	1.6

의 진행을 잘 시사한다. 따라서, 이 시간 구간에는 광합성과 호기성 분해, 질산화-탈질산화 반응, 철 산화물과 망간 산화물을 매개로 한 박테리아의 유기물 분해, 그리고 저층에서 용출되어 나온 철, 망간 이온의 산화반응과 망간 산화물에 의한 철의 산화반응을 고려할 수 있다(Table 4).

45~141 hr에는 용존산소와 질산염이 감소하고, 암모니아, 철 그리고 망간은 증가하는 양상을 보인다(Table 3, Figs. 3~5). 이러한 농도변화 양상은 이 시간 구간부터 철, 망간 산화물에 의한 유기물 분해가 상대적으로 우세하게 진행됨을 의미한다. 그러나, 여전히 용존산소의 감소가 관찰되고 있기 때문에 미약하게나마 호기성 분해도 일어나는 것으로 사료된다. 따라서, 이 시간 구간에서의 화학반응은 광합성과 호기성 분해, 탈질산화 반응, 철 및 망간 산화물에 의한 유기물 분해, 철 및 망간 이온의 산화 그리고 망간 산화물에 의한 철 이온의 산화반응으로 구성할 수 있다(Table 4).

141~237 hr에는 이전과는 달리 용존산소의 농도가 매우 완만하지만 약간 증가하였고, 암모니아, 철 그리고 망간의 농도가 매우 급격하게 증가한다(Table 3, Figs. 3~5). 이러한 농도 변화는 호기성 분해가 매우 미약해진 반면 혐기성 분해 정도가 증가하였음을 시사한다. 따라서, 마지막 구간에서의 화학반응은 광합성, 철 및 망간 산화물에 의한 유기물 분해, 그리고 망간 산화물에 의한 철 이온의 산화반응만으로 구성할 수 있다(Table 4).

각각의 시간대를 구성하는 화학반응들에 관한 구체적인 반응식이 Table 2에 제시되었으므로 반응에 관여하는 각 화학종에 대한 반응계수 결정이 가능하다. 이 반응계수에 Table 3에 제시된 각 시간대의 화학종들의 실제적인 농도변화량을 적용시키면, Table 5와 같은 관계식을 유도할 수 있다. 연립방정식으로 나타나는 이 관계식의 계수값들을 구하는 과정에서 계수 x 와 y 는 각각 퇴적물 내 분해 가능한 유기물의 C와 N 값을 결정해 준다.

0~9 hr에서 퇴적물 내 유기물의 C/N 비는 $6.63x/(x+4.06)$ 로 정리된다(Table 6). 그런데, Table 2의 각 반응식에 $(CH_2O)_x(NH_4)_y$ 로 표현된 유기물은 실제 유기물을 극히 단순화시킨 것으로 유기물이 고분자 형태로 존재한다는 사실을 상기하면 x 는 큰 값을 갖는다고 볼 수 있다. 따라서 유도된 C/N 비값 $6.63x/(x+4.06)$ 는 x 가 큰 값을 가질 때 6.63으로 수렴한다. 마찬가지로 9~45 hr에서 퇴적물 내 유기물의 C/N비는 $14.71x/(9.90x-7.71)$ 로 정리되므로 1.49에 수렴하는 값을 보인다(Table 6). 45~141 hr와 141~237 hr의 경우에는 앞의 두 경우와 달리 C/N비가 각각 일정한 값으로 정리된

Table 4. Candidate reactions that appear to be responsible for the observed concentration changes at each specific time period in Table 3.

Time (hr)	Candidate reactions
0-9	Photosynthesis Aerobic degradation Nitrification Oxidation of Fe(II) by reduction of Mn oxide
9-45	Photosynthesis Aerobic degradation Nitrification Denitrification Degradation of organic matter by MnO ₂ Degradation of organic matter by Fe(OH) ₃ Oxidation of Mn(II) Oxidation of Fe(II) Oxidation of Fe(II) by reduction of Mn oxide
45-141	Photosynthesis Aerobic degradation Denitrification Degradation of organic matter by MnO ₂ Degradation of organic matter by Fe(OH) ₃ Oxidation of Mn(II) Oxidation of Fe(II) Oxidation of Fe(II) by reduction of Mn oxide
141-237	Photosynthesis Degradation of organic matter by MnO ₂ Degradation of organic matter by Fe(OH) ₃ Oxidation of Fe(II) by reduction of Mn oxide

Table 5. Stoichiometries of oxygen, ammonia, nitrate, iron, and manganese for each specific time period. Stoichiometries presented in multiple equations are derived from the incorporation of Tables 2, 3, and 4.

Time (hr)	Stoichiometries for elements
0-9	O ₂ : (x' + 2y') - (x + 2y) - 2a = -4.34 NH ₄ ⁺ : -a = -0.05 NO ₃ ⁻ : -y' + y + a = 1.01 Fe ²⁺ : -2d = -0.002 Mn ²⁺ : d = 0.001
9-45	O ₂ : (x' + 2y') - (x + 2y) - 2a - $\frac{1}{2}b - \frac{1}{4}c = -0.56$ NH ₄ ⁺ : 2y - a = -0.43 NO ₃ ⁻ : -y' + y - $\frac{4}{5}x - \frac{3}{5}y + a = -0.5$ Fe ²⁺ : 4x - c - 2d = 0.008 Mn ²⁺ : 2x - b + d = 0.001
45-141	O ₂ : (x' + 2y') - (x + 2y) - $\frac{1}{2}b - \frac{1}{4}c = -0.42$ NH ₄ ⁺ : 2y = 0.29 NO ₃ ⁻ : -y' + y - $\frac{4}{5}x - \frac{3}{5}y = -0.04$ Fe ²⁺ : 4x - c - 2d = 0.05 Mn ²⁺ : 2x - b + d = 0.001
141-237	O ₂ : (x' + 2y') = 0.05 NH ₄ ⁺ : 2y = 0.94 NO ₃ ⁻ : -y' = -0.005 Fe ²⁺ : 4x - 2d = 0.07 Mn ²⁺ : 2x + d = 0.002

Table 6. Estimate of C/N ratio at each specific time period.

Time (hr)	C/N ratio
0-9	$\frac{6.63x}{x + 4.06} \left(\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{y} = 6.63 \right)$
9-45	$\frac{14.71x}{9.90x - 7.71} \left(\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{y} = 1.49 \right)$
45-141	0.81
141-237	0.02

다. 즉, 45~141 hr과 141~237 hr에서 퇴적물 내 유기물의 C/N비는 각각 0.81과 0.02이다(Table 6).

이상의 속성작용 모델을 통해 계산된 C/N 비값은 배양실험이 경과됨에 따라 감소하는 경향을 보인다(Table 6). 이것은 저층용출에 의한 chamber 내 총 무기탄소의 증가를 보다 무기질소의 증가율이 높은 것을 나타내는 결과이다. 따라서, 퇴적물내 유기물이 분해될 때 질소가 선택적으로 먼저 분해된다고 판정할 수 있다.

그러나, 퇴적물의 유기탄소와 질소 함량으로부터 파악된 C/N 비값의 변화는 질소의 선택적 분해를 분명하게 제시하지 못하고 있다(Fig. 6). 배양실험 종료 후 수조 내 해수를 제거하고 남은 퇴적층에 대해 조사한 유기탄소와 질소 함량의 깊이별 분포와 배양 실험 시행 전에 조사한 이들의 깊이별 분포를 비교하면 유기물 분해가 진행되었다는 증거가 나타나지 않는다. 배양실험 후 유기탄소와 질소 함량이 실험 전보다 낮게 나타나지 않기 때문이다. 이런 결과가 나타난 가장 큰 원인은 배양실험 전과 후 분석에 사용한 퇴적물이 동일한 것이 아니라는 사실 때문일 것이다. 두 시료 모두 동일한 장소에서 채취한 것이지만, 두 개의 퇴적물 시료가 채취 당시 유기탄소와 질소에 대해 상호간에 완전히 균일하고 동일한 상태일 수는 없기 때문이다. 시료가 갖는 이와 같은 제한적 성격 때문에 배양 실험 전과 후의 C/N 비 값의 변화를 비교하는 것은 무리라고 판단된다. Youngquist(1970)는 퇴적물이 갖는 수평 방향의 비균질성을 예로 제시하였다.

그러함에도 불구하고 표층 10 cm 깊이에서 실험 후 C/N비 값이 실험 전보다 월등히 높은 것은 그 차이가 매우 확연하다는 점에서 두 시료간 비교가 곤란하다는 제한성에도 불구하고 유기 질소의 선택적 분해를 시사한다고 판단된다. 실제로 이 깊이에서 유기 질소의 함량은 실험 전에 비해 실험 후에 확연하게 줄어들었다.

Fig. 6의 두 퇴적물 시료가 동일한 것이었다고 하더라도 유기물 분해 여부를 유기탄소 및 질소 함량변화와 같은 고체상의 변화에서 감지하기는 여전히 쉽지 않았을 것이다. 고체상의 변화가 현저한 경우를 제외하고는 고체상 자체에서 보다 액체상에서 그 변화를 더 예민하게 감지할 수 있기 때문이다. 이런 관점에서 공극수 내 용존 총 유기탄소가 실험 전에 비해 실험 후 확연히 감소함과 동시에 공극수 암모니아는 현저히 늘어난 것은 분명하게 유기물 분해를 시사하고 있다(Fig. 7). 유기물 분해에 따른 이와 같은 변화는 연안 퇴적물에서 자주 보고되었다(Wang and Cappellen, 1996).

한편, 줄어든 용존 총 유기탄소가 모두 무기탄소로 전환되었다고 가정하고 Fig. 7에서 줄어든 용존 총 유기탄소의 농도를 전체 퇴적깊이에 대해 합산하면 1.74 ppm이 된다. 이것은 무기탄소

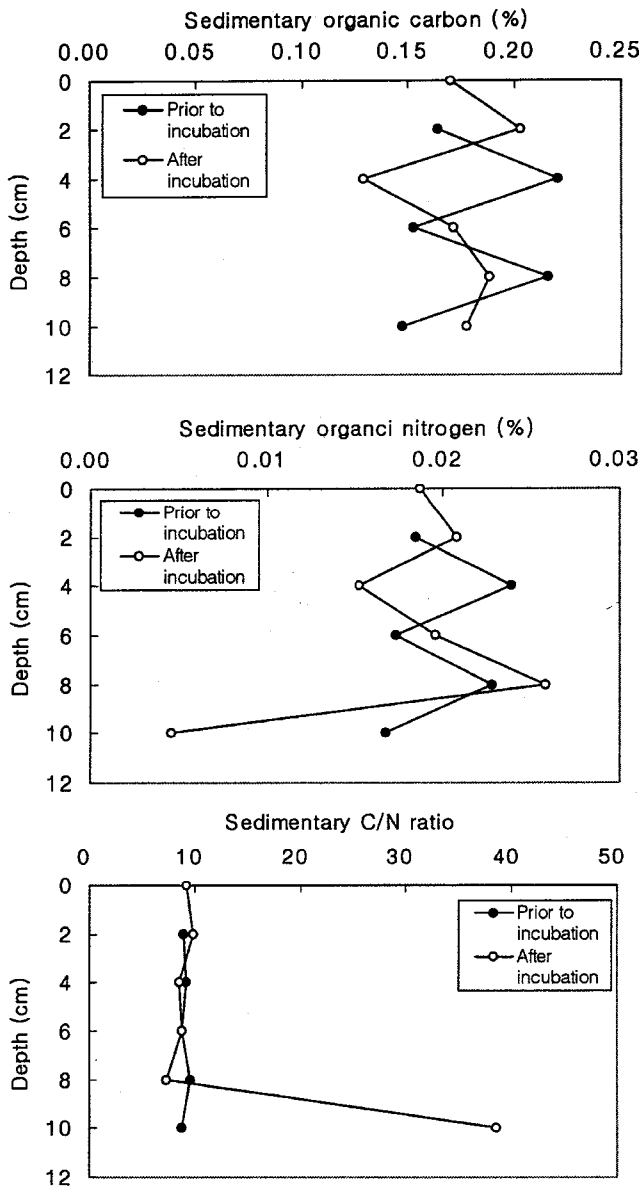


Fig. 6. Depth profiles of sedimentary organic carbon, nitrogen and their C/N ratio before and after the incubation experiment. Note prominent decrease in nitrogen content at 10 cm after the incubation and corresponding increase in C/N ratio.

145 μM 탄소를 전환시킬 수 있는 양에 해당된다. 같은 방법으로 Fig. 7에서 유기물 분해로 늘어난 용존 암모니아의 농도를 전체 퇴적 깊이에 대해 합산하면 1139 μM 이다. 이 두 값으로부터 C/N 비값은 0.13으로 계산된다. 퇴적 깊이에 대한 평균적인 접근법으로 C/N 비값을 구하였다는 취약점이 있기는 하지만, 수조 내 화학종의 농도변화를 속성작용 모델에 적용시켜 유도한 C/N 비값의 범주에 (Table 6) 이 결과값 0.13이 포함될 뿐만 아니라 배양실험 후 반기에 C/N 비값에 보다 근접한다는 점에서 퇴적물 내 유기물 분해에 따른 유기탄소와 유기질소의 함량 변화를 잘 반영한다고 사료된다 (Table 6).

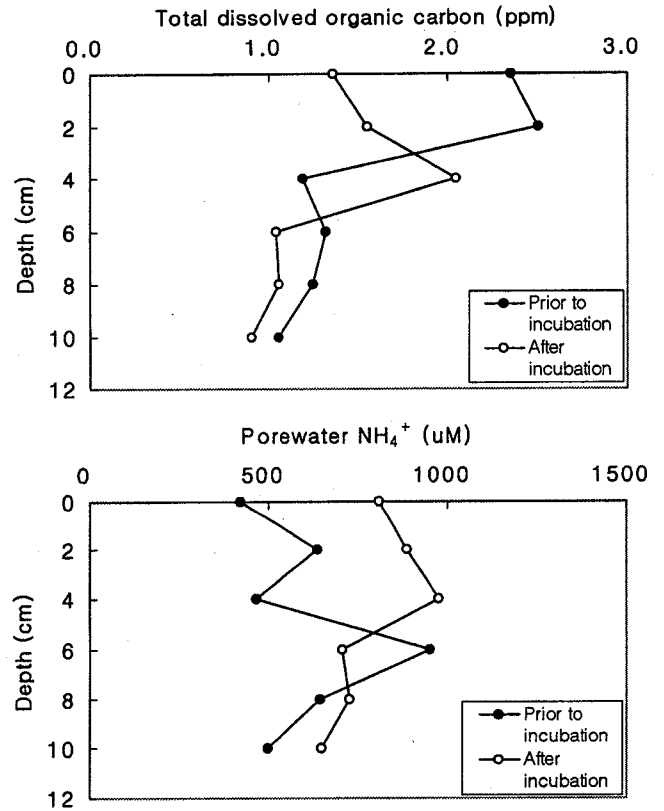


Fig. 7. Depth profiles of total porewater organic carbon and porewater ammonia prior to and after the incubation experiment.

배양실험 중 나타난 수조 내 용존 화학종의 농도변화와 동일 실험기간 중 공극수에 나타난 용존 화학종의 농도변화는 모두 유기물 분해 시 유기질소의 선택적 분해를 시사한다. 유기질소의 선택적 분해정도는 유기물의 C/N 비값이 배양실험 초기 수조 내 용존 화학종의 농도변화로부터 유도된 Redfield ratio 6.63에서 237 hr가 경과한 후 0.02로 감소되는 만큼이었다. 이것은 평균적으로 하루에 질소가 탄소보다 30배 빠르게 분해되는 것을 의미한다.

결론

본 연구결과는 초기 속성작용 과정에서 유기질소의 선택적 분해가 명백하게 일어나고 있음을 시사한다. 배양실험 자료를 토대로 한 속성작용 모델은 유기탄소에 비해 유기질소가 30배정도 빠르게 분해되고 있음을 시사하며, 퇴적물 및 공극수 자료도 증가하는 C/N 비값을 제시함으로써 질소의 선택적 분해를 지지해주고 있다. 배양실험이라는 실험실 내의 조절된 환경에서 얻어진 이와 같은 결과가 실제 환경에서는 어떻게 나타날 지에 대해 향후 지속적인 연구가 있어야 할 것이며, 황산염 환원반응과 메탄 생성반응 등 초기 속성작용의 모든 화학반응을 고려한 모델이 적용되어야 할 것이다. 그럼에도 불구하고 본 논문의 결과는 본 논문의 실험 조건과 유사한 환경, 즉 해수 교환이 원활하지 못해 저층수가 무산소 내지는 저산소 환경으로 발달하기 쉬운 환경에서 일어나는 유기물 분해의 초기 과정에 적용시킬 수 있을 것이다.

사 사

본 논문은 학술진흥재단에서 지원하였으며(과제번호: 99-015-H10002), 주 저자 석사학위논문의 일부입니다. 논문을 심사하여 주신 한국해양연구원에 김은수 박사와 정희수 박사에게 감사드리며, 담당편집위원으로 수고하여 주신 서울대학교에 김경렬 교수께도 감사드립니다.

참고문헌

- Aller, R.C. and J.E. Mackin, 1989. Open-incubation, diffusion methods for measuring solute reaction rates in sediments. *J. Mar. Res.*, **47**: 441–450.
- Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton Univ. Press, New Jersey, 241 pp.
- Brendel, P. and G.W. Luther III, 1995. Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂ and S(-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 751–761.
- Butcher, S.S., R.J. Charlson, G.H. Orians and G.V. Wolfe, 1992. Global biogeochemical cycles. Academic press, San Diego, 379 pp.
- Cai, W.-J. and C.E. Reimers, 1993. The development of pH and pCO₂ microelectrodes for studying the carbonate chemistry of porewater near the sediment-water interface. *Limnol. Oceanogr.*, **38**: 1762–1773.
- Canfield, D.E., B. Thamdrup, and J.W. Hansen. 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 3867–3883.
- Emery, K.O., C. Stitt and P. Saltman, 1964. Amino acids in basin sediments. *J. Sed. Petrol.*, **34**: 433–437.
- Hartmann, M., P. Müller, E. Suess and C.H. van der Weijden, 1973. Oxidation of organic matter in recent marine sediments. “*Meteor*” *Forsch.-Ergebnisse*, **C12**: 74–86.
- Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis and recycling of biogenic debris at the seafloor, Santa Monica Basin, California. *J. Mar. Res.*, **48**: 413–436.
- Jahnke, R.A. and M.B. Christiansen, 1989. A free-vehicle benthic chamber instrument for sea floor studies. *Deep-Sea Res.*, **36**: 625–637.
- Jensen, K., N.P. Revsbech and L.P. Nielsen, 1993. Microscale distribution of nitrification activity in sediment determined with a shielded microsensor for nitrate. *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**: 3287–3296.
- Kremling, K., Olafsson, J., Andreae, M.O. and Koroleff, F., 1983. Determination of trace metals. In: *Methods of Seawater Analysis*, edited by Grasshoff, K., M. Ehrhardt and K. Kremling, Verlag, Chemie, 189–246 pp.
- Libes, S.M., 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. Wiley, New York, 734 pp.
- Parsons, T.R., Y. Maita and C.M. Lalli., 1984. A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis. Pergamon Press, New York, 173 pp.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum and F.A. Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: *The Sea*, edited by Hill, M.N., Wiley, New York, 26–77 pp.
- Reimers, C.E., 1987. An in situ microprofiling instrument for measuring interfacial pore water gradients: Methods and oxygen profiles from the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, **34**: 2019–2035.
- Revsbech, N.P. and B.B. Jrgensen, 1986. Microelectrodes: their use in microbial ecology. *Adv. Microb. Ecol.*, **9**: 293–352
- Solozano, L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenol hypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, **14**: 799–801.
- Verardo, D.J., P.M. Froelich and A. McIntyre, 1990. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediment, using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Res.*, **37**: 157–165.
- Wang, Y. and P.V. Cappellen, 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 2993–3014.
- Youngquist, G.R., 1970. Diffusion and flow of gases in porous solids. In: *Flow Through Porous Media*, American Chemical Society, Washington, D.C., 57–69 pp.
- Zeitzschel, B. and J.M. Davies, 1978. Benthic growth chambers. *Rapp. R. -v. Reun. Cons. Int. Explor. Mer.*, **173**: 31–42.

2000년 11월 30일 원고접수

2001년 3월 19일 수정본 채택

담당편집위원: 김경렬