

황해의 용존 유기물 특성 및 아미노산 조성

박용철 · 윤철호 · 정경호

인하대학교 해양학과

Amino Acid Composition and Characteristic of Dissolved Organic Compounds in the Yellow Sea

YONG-CHUL PARK, CHUL-HO YOON AND KYUNG-HO CHUNG

Department of Oceanography, Inha University, Incheon 402-751, Korea

황해 해역에서 해양 유기물의 생지화학적 특성을 파악하기 위하여 용존 자유 아미노산 조성 및 추출된 유기물의 용존 가수분해 아미노산(DFAA) 조성 그리고 D/L alanine racemic ratio를 분석하였다. 용존 자유 아미노산의 농도는 평균 0.06 μM 에서 0.26 μM 의 범위를 보였으며, 우점하는 아미노산으로는 aspartate, glutamate, glycine, serine, alanine으로 나타났다. 각 기단별 물리·화학적 특성에 따라 분류한 아미노산 group 중 해수 중에 우점하는 것은 대부분 극성이 큰 hydrophilic group으로 나타났다. 용존 가수분해 아미노산의 농도는 생거대유기물질의 경우 평균 2.05 μM 에서 6.19 μM 의 범위를 보였고, 지구거대유기물질의 경우 평균 8.13 μM 에서 24.46 μM 의 범위를 보였다. 우점하는 아미노산의 group은 용존 자유 아미노산과 유사한 경향을 보였다. 이러한 용존 가수분해 아미노산은 생거대유기물질보다는 지구거대유기물질에서 상대적으로 높은 농도를 보였다. 수괴가 성층화된 정점의 용존 가수분해 아미노산 농도는 저층에 비해 표층이 상대적으로 높은 농도를 보였다. Alanine의 D/L racemic ratio는 생거대유기물질의 경우 0.126에서 0.146의 범위를 보였고 지구거대유기물질의 경우 0.309에서 0.386의 범위를 보여 지구거대유기물질이 생거대유기물질보다 상대적으로 존재 연령이 오래된 것으로 나타났다. 이러한 자료들은 수괴의 특성 뿐만 아니라 생물활성과 밀접하게 연관된 용존 유기 화합물의 중요한 생지화학적 지표로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

Dissolved free amino acid (DFAA), dissolved hydrolyzable amino acid (DHAA) and D/L amino acid racemic ratio in the dissolved organic compounds were studied to investigate the biogeochemical characteristics of dissolved organic compound in the Yellow Sea. Concentration of total DFAA ranged from 0.06 μM to 0.26 μM in the study area. DFAA composition showed that aspartate, glutamate, serine, glycine and alanine were predominant. According to characteristics of functional group of amino acid, these belonged to hydrophilic group. C-18 short column cartridge (Sep-Pak) activated by methanol was used to extract organic macromolecules in the seawater. In operational scheme, macromolecules were divided into two fractions. Geomacromolecule fraction eluted with 50% methanol was moderately hydrophilic and showed characteristics of humic substance in the seawater. Biomacromolecule fraction eluted with 100% methanol was hydrophobic and most abundant in the surface seawater samples. DHAA was much higher than DFAA in this study area. DHAA ranged from 2.05 μM to 6.19 μM in the B-fraction and from 8.13 μM to 24.46 μM in the G-fraction. DHAA was higher in the surface water than in the bottom water where the vertical stratification developed well. The result of HPLC analysis of D/L amino acid showed that low racemic ratio was found in the B-fraction. It implies that the B-fraction is relatively younger than the G-fraction and freshly derived from biosphere.

*본 연구는 1992년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

서 론

본 연구 해역인 황해는 유기물의 생산력이 비교적 높은 해역(약 $150 \text{ gC/m}^2/\text{year}$: Choi *et al.*, 1988; 손 등, 1989)으로서 생물기원 유기물의 양 또한 비교적 높은 곳이다. 해양에서 유기 화합물의 연구는 해양에서 에너지 흐름, 미량 금속의 화학적 종분화, 해수 중의 탄소와 질소 순환 및 수괴의 지화학적 추적자로서 여러 해양현상을 규명하는데 그 중요성이 인식되어 왔다(Wangersky, 1986; Kieber *et al.*, 1989, 1990). 1980년대 초기까지 해양 유기화합물의 연구는 탄소와 질소의 총량적 정량위주의 연구에만 치중되어 왔으며 화학적 생물학적 산화에 대한 변화양상 등 유기 화합물과 연관된 여러 해양 현상을 규명하여 유기 화합물의 생성과 분해 및 탄소순환 등의 더 많은 이해를 얻기 위해서 세분화된 유기 화합물의 구조와 특성 등에 관한 연구가 절실하게 되었다. 현재까지의 유기 화합물의 연구는 주로 용존 자유 아미노산과 당류 및 carbonyl group에 대해 국제적으로 활발하게 진행되어 왔으며(Lindroth and Mopper, 1979; Mopper and Lindroth, 1982; Mopper and Zhou, 1990; Mopper and Kieber, 1991; Cowie and Hedges, 1992), 이러한 용존 유기 화합물의 미생물 분해, 광화학적 반응, 축합 반응 등이 생지화학적 반응에서 어떠한 반응을 하는지도 연구되어 왔다(Lee and Bada, 1977; Fuhrman and Ferguson, 1986; Fuhrman, 1990; Coffin, 1989; Kieber *et al.*, 1989; Kieber *et al.*, 1990; Suttle *et al.*, 1991).

근래에 들어 해양의 수괴에서 유기물 순환에 대한 연구는 시료채취 방법과 분석 능력의 발전으로 인해 해양의 용존 유기 탄소와 용존 유기 질소의 농도 분포에 대한 새로운 인식을 가져왔다(Sugimura and Suzuki, 1988; Druffel *et al.*, 1989). 해양에서 존재하는 용존 유기 탄소는 단분자 형태의 용존 유기 화합물 뿐만 아니라 생거대물질(biomacromolecule)과 지구거대물질(geomacromolecule)의 거대 복합 용존 유기 화합물의 형태로 존재한다. 그런데 이러한 거대 복합용존 유기물은 해수중에서 대부분을 차지하고 있으며, 최근 이들에 대한 정량 및 정성적인 연구가 활발히 진행중이다(Suzuki and Tanoue, 1990; Coble *et al.*, 1990). 이러한 용존 유기물은

미생물학적 분해에 의해 무기염류로 전환되기도 하나 상당부분의 유기물은 고분자의 난분해성 humic substance로 농축되어 상당기간 해수 중에 존재하기도 한다. 천해 환경인 황해에서는 특히 많은 양의 육성기원의 humic substance가 하천을 경유하여 유입되고 있고 계절적으로 수직혼합이 해마다 주기적으로 일어나 저층에 축적된 유기물이 공급될 수도 있다. 이러한 황해에서의 용존 유기 화합물의 분포와 정량·정성적인 연구는 유기물의 생지화학적 순환과 유기물 생산력과 관련된 중요한 정보를 제공하리라 사료된다. 이 중에서 해수 중에 용존되어 있는 용존 자유 아미노산에 대한 연구는 이들 용존 자유 아미노산이 해양미생물에 의한 용존 유기물의 입자 유기물로의 전환에 이용되는 기질로서 황해의 유기물 생산의 잠재력을 밝히는데도 중요할 뿐만 아니라, 아미노산의 HPLC에 의한 분리·분석 자료는 유기물의 분포특성, 차후 질소계 화합물의 생지화학적 연구 그리고 해수의 유기 화학적 환경과 수괴특성을 밝히는데 매우 중요한 자료로 이용될 수 있을 것으로 사료된다. 특히 아미노산은 해수중에서 D-form과 L-form 간에 racemization을 하게되는데 이 과정은 용존 화합물의 존재연령 추정해석에 이용될수 있다(Bada and Hoopes, 1979).

본 연구의 목적은 황해의 해수중에 존재하는 거대 용존 유기 화합물을 분리 추출하고 HPLC를 이용하여 자유 용존 아미노산과 복합 아미노산의 정량·정성적 분리 분석 및 D/L amino acid racemic ratio 분석을 통하여 황해의 아미노산 조성 및 용존 유기물의 생지화학적인 특성을 파악하고자 한다.

조사 방법 및 분석 방법

본 연구는 황해 중부 해역에 위치하고 있는 국립수산진흥원의 308 관측선에서 1991년 10월에 02, 06, 10의 3개 정점에서 Niskin 채수기를 이용하여 표층에서 저층까지 10~20 m 간격으로 해수를 채취하였다. 연구해역은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 용존 유기 화합물의 추출 연구를 위하여 채수된 해수는 멸균된 1 liter들이 teflon 용기에 넣어졌고 일부는 용존 자유 아미노산의 연구를 위하여 20 ml의 teflon vial에 넣어진 후 -20°C 하에서 보관하여 실험실로 옮겨진 후 즉시 분석되었다. 수온 및

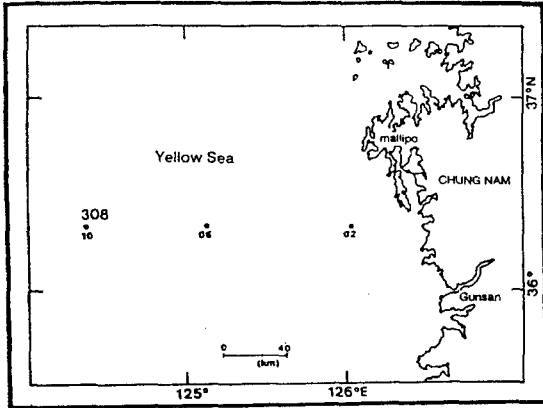


Fig. 1. Map showing sampling stations in the study area.

염분도는 STD meter(Salinity temperature depth profiler, M/D; AST-3000)를 이용하여 현장에서 측정되었다.

1. 용존 유기 화합물의 추출

채수된 1 liter의 해수는 pore size 0.45 μm 인 Gelman teflon filter paper로 여과한 후 HCl(Merck)를 사용하여 pH 2.5로 조절한 후 C-18 Sep-Pak cartridge (Waters)를 통과시켰다. 이 때 사용된 Sep-Pak cartridge는 활성화와 fluorescence background를 최소화위해 약 200 ml 이상의 methanol (Merck, HPLC grade)로 전처리하는 것이 최적으로 본 연구에서 나타났다. Sep-Pak cartridge에 흡착된 용존 유기 화합물은 각각 10 ml의 50% MeOH과 100% MeOH에 의해 moderately hydrophobic fraction과 hydrophobic fraction으로 분리 추출되어 20 ml teflon vial에 보관되었다.

2. 용존 자유 아미노산의 HPLC 분석

용존 자유 아미노산용 시료는 -20°C 에서 보관되어 실험실로 옮겨진 후 즉시 분석되었다. 용존 자유 아미노산 중 primary amine과 amino sugar 분석은 o-phthalaldehyde precolumn fluorescence derivatization을 이용하여 ODS HPLC column을 이용하여 분리 분석하였다. 사용된 ODS HPLC column은 Merck column (LichroCART, 4 mm i.d. \times 250 mm)과 Rexchrom reversible column(5-micron 100 Angstrom, 4.6 mm i.d. \times 250 mm)을 이용하였다.

HPLC는 binary gradient system(Shimadzu, LC-6A)을 사용하였고 mobile phase로는 methanol(Merck HPLC grade)과 0.05 M인 pH 6.8의 sodium acetate buffer(Sigma)를 argon gas로 degassing 하여 사용하였다. 또한 detector는 spectrofluorometer (Shimadzu, RF-540)를 사용하였으며 excitation 파장 342 nm와 emission 파장 452 nm에서 slit width를 각각 10 nm로 하여 측정하였다. 각 DFAA용 시료의 농도는 아미노산 표준 시약(Sigma, stock No. AA-S-18, kit. No. LAA-21, DAA-20)과 amino sugar(Sigma) 및 α -Aba(Sigma)을 500 nM과 50 nM로 하여 같은 방법으로 측정된 후 검정선으로부터 환산되었다. 모든 분석에 필요한 시약 및 buffer 용액은 Milli-Q reagent water system으로부터 얻어진 초순수 증류수를 사용하여 제조되었다. 해수중의 아미노산 최종농도는 시약 및 용제속에 극미량으로 존재하는 primary amine을 고려하여 시약의 blank 농도를 HPLC로 측정된 후 시료분석 결과로부터 보정되었다.

3. 용존 가수분해 아미노산의 가수분해 및 HPLC 분석

DHAA를 측정하기 위해 100% MeOH과 50% MeOH로 추출된 용존 유기 화합물 중 0.5 ml를 각각 hydrolysis tube(Waters, no. 07571, 4 mm i.d. \times 50 mm)에서 nitrogen gas로 dry시킨 후 tube를 teflon valve가 달려있는 hydrolysis vessel(Waters, no. 07363, 27 mm i.d. \times 90 mm)에 넣고 6 N HCl(Pierce, no. 20309) 300 μl 를 vessel 바닥에 가한 후 argon gas로 10초 동안 purging 하였다. 그리고 vessel 내부를 약 0.1 mbar 아래로 진공시켜 약 160°C 의 heating block에서 40분 동안 가수분해하였다(Tsugita *et al.*, 1987; Keil and Kirchman, 1991). 이때 사용된 hydrolysis tube와 vessel은 600°C 에서 5시간 동안 전처리된 후 사용되었다. 가수분해된 tube는 진공 상태의 실온에서 서서히 식힌 후 다시 nitrogen gas로 dry시켰다. 건조된 시료는 sodium acetate buffer로 용해하여 DFAA 분석 방법과 같은 절차로 분석되었다. 본 연구에서는 기존의 24시간 acid hydrolysis method 및 microwave-induced hydrolysis method(Engalhardt *et al.*, 1990), 그리고 vapor-phase hydrolysis method(Knecht and Chang, 1986)

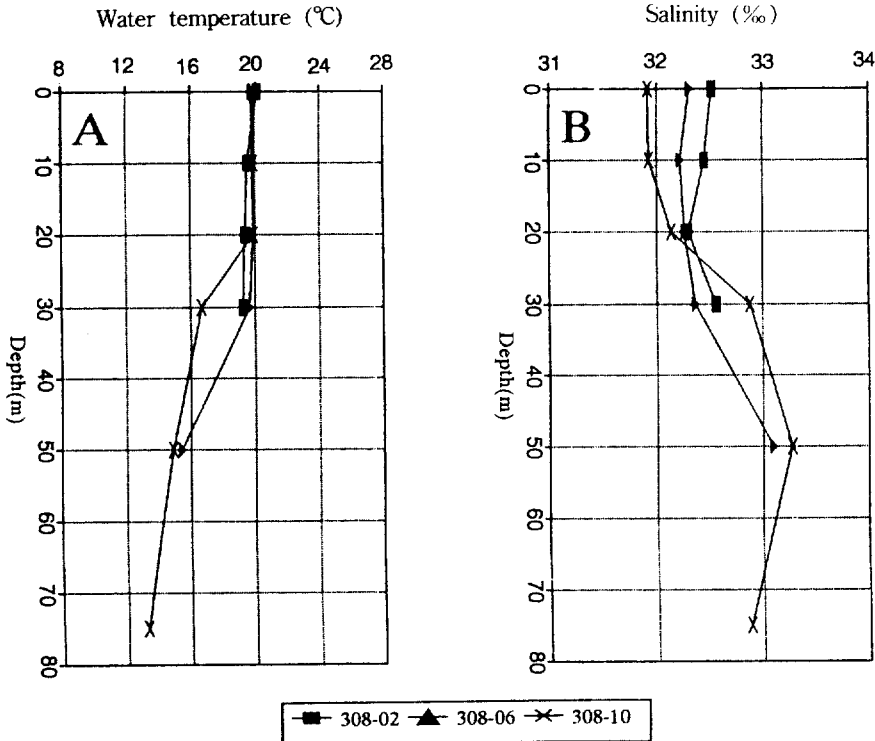


Fig. 2. Vertical profiles of temperature (A) and salinity (B) in the study area (Oct. 1991).

를 동시에 실험해 본 결과, vapor-phase hydrolysis 방법이 가장 좋은 효율을 가진 가수분해 방법임을 알 수 있었다. Microwave를 이용한 가수분해 방법의 경우는 분해시간이 1, 2분밖에 소요되지 않아 시간적인 면에서 가장 우월하고 분해 효율도 비교적 양호한 편이나, 매우 높은 열발생 (200°C 이상)으로 인하여 hydrolysis vessel의 teflon liner와 tube cap의 열변형을 일으키는 단점을 보였다.

결과 및 고찰

1. 수온 및 염분도

본 연구 해역에서 1991년 10월의 수온 분포는 정점 02에서는 19.25~20.12°C의 범위로 평균 19.57°C로 나타났고, 정점 06에서는 15.41~19.88°C의 범위로 평균 18.92°C로 나타났다 (Fig. 2). 정점 10에서는 13.22~19.90°C의 범위로 평균 17.40°C로 나타나 연안역에 위치한 정점보다 외해역에 위치한 정점에서 낮은 수온 분포를 보였다. 수온의 수직적인

분포에서 볼때 연안역에 위치한 정점 02에서는 대체로 표층과 저층간에 큰 차이를 보이지 않아 수직혼합이 잘 이루어진 경향을 보였다. 외해역에 위치한 정점 10에서는 표층과 저층간에 약 6°C 정도의 수온차를 보였으며 약하나마 수심 20~30 m 사이에 밀도성층이 형성되어 있는 양상을 보였다. 염분도의 경우 정점 02에서는 32.52~32.56‰의 범위를 보였고 정점 06과 10은 각각 32.31~33.10‰, 31.92~32.88‰의 범위를 보였다. 염분도의 경우는 수온과는 반대로 연안역에서 외해역으로 갈수록 증가하는 양상을 보였으며 표층보다는 저층에서 다소 높은 결과를 보였다.

2. 용존 자유 아미노산(Dissolved Free Amino Acid: DFAA)의 분포특성

해양의 용존 자유 아미노산(DFAA)은 유기 화합물의 중간산물로서 해양의 용존 유기 화합물 중 매우 작은 부분(DOC의 0.1~0.5%)을 차지하며 해양미생물에 의해 신속히 분해되어 생화학적으로 해수중에

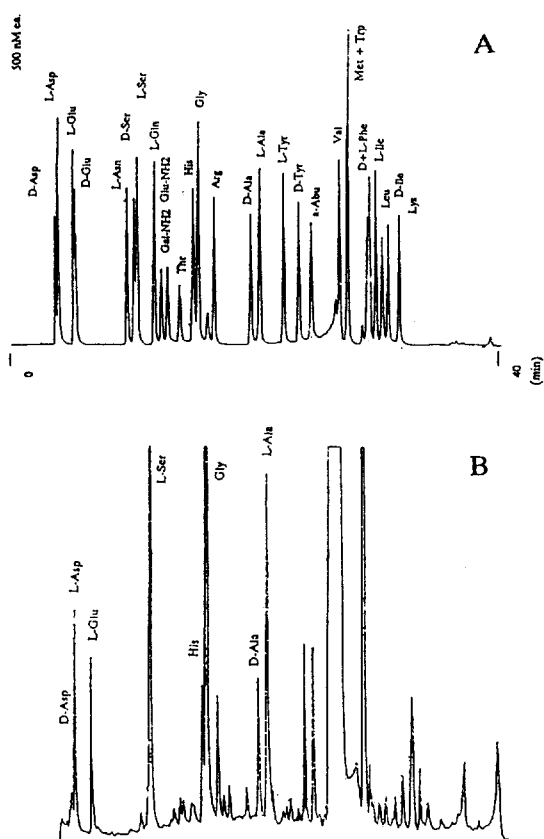


Fig. 3. HPLC chromatograms of amino acid standard (A) and representative sample of DHAA (B) at station 308-06.

서 불안정한 성질을 갖는다. Fuhrman(1987)과 Jørgensen(1987)에 의하면 DFAA는 해수와 담수에서 미생물의 총 생산물에 중요한 부분을 차지하는 것으로 알려져있다. 또한 DFAA는 박테리아의 질소와 탄소의 공급원으로서 대사와 성장에 필요한 탄소와 질소의 20% 이상을 공급하는 에너지원으로서 뿐만 아니라 단백질의 building block 형성에도 이용되는 중요한 유기 화합물이다 (Fuhrman and Ferguson, 1986; Fuhrman, 1990; Suttle *et al.*, 1991). DFAA의 농도는 일주기에 따라 변화 범위가 상당히 큰 것으로 보고되고 있는데 Jørgensen(1987)은 호소환경에서 최대 5배까지 변하며 Mopper와 Lindroth(1982)는 Black Sea에서 30 nM에서 400 nM까지 총농도의 변화를 보고하였다. DFAA의 총농도는 호소환경에서 200 nM에서 1,600 nM의 범위에 있으며(Jørgensen,

Table 1. Concentration of total dissolved free amino acids in the study area (Oct. 1991)(unit: μM)

Depth(m)	St. 308-02	St. 308-06	St. 308-10
0	0.65	0.35	0.33
10	0.52	0.08	0.16
20	0.33	0.66	0.02
30	-	0.09	0.02
40	-	0.39	0.03
50	-	0.24	0.05
Min.	0.33	0.08	0.02
Max.	0.65	0.66	0.33
Avg.	0.50	0.29	0.10

1987), 생산력이 높은 연안 환경에서는 약 100 nM 정도, open ocean의 표층에서는 30 nM 정도라고 보고되었으며 연안에서 멀어질수록 DFAA의 농도는 감소한다고 보고되어 있다(Lee and Bada, 1977; Mopper and Lindroth, 1982). 용존 자유 아미노산의 공급원으로서는 식물플랑크톤과 동물플랑크톤의 배설이나 세포의 파괴, 동물플랑크톤의 fecal pellet과 같은 입자 복합 아미노산의 분해, 용존 복합 아미노산의 가수분해 등을 포함한다(Ferguson and Sunda, 1984).

본 연구에서 분리분석된 아미노산 HPLC chromatogram의 예는 Fig.3에 나타난 바와 같다. 본 연구해역에서 측정된 용존 자유 아미노산의 총농도는 연안에 위치한 정점 02에서 평균농도가 502 nM이었으며, 외해역의 정점 10에서는 104 nM의 평균 농도를 보여 연안역과 외해역간의 큰 농도차이를 보였다(Table 1). 또한 수온약층이 존재하는 정점 10에서는 수심 20 m 이상의 표층 수괴에서는 170 nM의 농도를 보였고, 저층에서는 35 nM의 농도를 보여 표층과 저층수괴 간의 큰 농도차를 보였다. 이러한 농도 분포로 보아 본 연구 해역의 용존 자유 아미노산의 분포는 연안과 표층의 유기물 생산력 및 미생물의 분해와 밀접한 관계를 가지고 있다고 사료된다. 황해의 용존 자유 아미노산의 농도는 다른 해역의 농도와 비교해 볼때 대체로 유사한 농도 범위내에 있는 것으로 나타났으며(Table 2) 또한 North(1975)가 보고한 해양의 일반적인 DFAA 농도인 0.2~2.0 μM 을 벗어나지 않은 결과를 보였다.

Table 2. The distribution of total dissolved free amino acids in different region of the world sea

Area	Conc.(μ M)	Adopted from
Frederiksborg Slotsso, Lake Hylke and Lake Almind	0.078~3.672	Jørgensen (1987)
Southern California Coastal	0.014~0.066	Carlucci <i>et al.</i> (1984)
Baltic Sea	0.030~0.400	Mopper and Lindroth (1982)
Black Sea	0.005~0.120	Mopper and Kieber (1991)
Delaware estuary	0.05~1.40	Coffin (1989)
Sargasso Sea	0.01~0.30	Vaughan and Mopper (1987)
Yellow Sea	0.02~0.66 (Oct.)	Present Study

본 연구 해역의 용존 자유 아미노산 중 우점하는 아미노산으로는 aspartate(Asp), glutamate(Glu), serine(Ser), glycine(Gly), alanine(Ala) 등으로 이러한 용존 자유 아미노산의 분포는 식물플랑크톤의 체내에서 우점적으로 나타나는 아미노산의 조성(Cowie and Hedges, 1992)과 비교적 유사하게 나타났다. 아미노산은 각 기단의 특성에 따라 acidic group (Asp, Glu), amidic group(Asn, Gln), aliphatic hydroxy group(Ser, Thr), amino sugar group(Gal-NH₂, Glu-NH₂), aliphatic neutral group(Gly, Ala, Val, Ile, Leu, α -Aba), aromatic group(Tyr, Trp, Phe), basic group(His, Arg, Orn, Lys), sulfur group(Met) 등으로 Table 3에 나타난 바와 같이 분류될 수 있다. 본 연구 해역의 각 기단별 아미노산 group의 상대적인 mole 점유율(%)은 aliphatic neutral, aliphatic hydroxy, acidic, basic group이 각각 평균 47.89%, 23.64%, 15.83%, 14.03%의 mole %를 보였다. 이중 Aliphatic neutral group이 가장 우점하는 것으로 나타났으나 이는 glycine과 alanine의 농도가 이 group 중에 많이 존재하기 때문이다. glycine과 alanine은 aliphatic neutral group 중에서 해수의 용해도가 상당히 크다. 일반적으로 glycine은 polar 아미노산으로 hydrophilicity가 매우 크다. 그 다음으로는 aliphatic hydroxy, acidic, basic group 순으로, 해수에 용이하게 존재할 수 있는 hydrophilic fraction 이 대체로 높은 비율을 차지하였다. 한편 용존 자유 아미노산 중에서 amidic group과 생물의 세포벽의 구성분인 amino sugar group은 전 조사 정점에서 거의 나타나지 않았으나 후술될 용존 가수분해 유기물질 중에는 존재하였다. 해수중의 용존 자유 아미노산에서 glutamate가 비교적 많이 존재하는 것은 glutamate가 많은 아미노산 분해과정

(asparagine, histidine, glutamine과 proline)의 중간 대사물질로 나타나기 때문이다(Lehninger, 1982). Cystein과 lysine의 분해과정에서도 glutamate가 관여되어 있다. 해수중의 aspartate는 생체내에서 흔히 발견될 수 있는 아미노산일 뿐만 아니라 glutamate와의 생화학적인 transamination 과정을 통해서 생성될 수 있다. Glycine과 alanine은 생체 단백질 중에서 가장 많이 존재하고, 각기 threonine과 cysteine의 분해과정중에서도 나타난다. Serine 또한 생체 단백질 중에서 많이 존재하고 있으며 극성 또한 크기 때문에 해수 중에 잘 용해된 상태로 존재할 수 있다.

3. 용존 가수분해 아미노산(Dissolved Hydrolyzable Amino Acid: DHAA)의 분포특성

해양의 용존 가수분해 아미노산은 용존 자유 아미노산의 공급원 및 손실원으로서 해양 생태계의 질소순환에 중요한 역할을 담당하며 미생물의 기질 및 단백질 대사에 필요한 질소 요구량의 평균 51%를 기여하는 것으로 보고되었고, 용존 가수분해 아미노산은 자유 아미노산의 농도보다 평균 10배 정도 높은 농도를 보인다고 알려져 있다(Bada and Hoopes, 1979; Coffin, 1989). 본 연구 해역에서 50%와 100% methanol에 의하여 분리추출된 복합 유기 화합물을 3차원 형광특성 기법으로 분석한 결과에 따르면(박, 발표 예정) 해수 중의 복합 유기 화합물은 각기 특이한 fluorophore로 대분되는 2개의 거대유기물질들로 존재함을 알 수 있었다.

본 연구 해역에서 측정된 용존 가수분해 아미노산의 농도는 연안역에 위치한 정점 02에서는 생거대유기물질 부분에서는 평균 5.18 μ M의 농도를 보였고 지구거대유기물질 부분에서는 평균 27.5 μ M의

Table 3. Concentration of dissolved free amino acid in the study area (Oct. 1991)

	ST. 308-02										St. 308-06										St. 308-10																								
	0 m		10 m		20 m		30 m		40 m		50 m		0 m		10 m		20 m		30 m		40 m		50 m		0 m		10 m		20 m		30 m		40 m		50 m										
	Asp	37.22	24.62	17.02	16.35	8.39	41.15	9.67	10.91	1.53	18.49	14.69	3.96	8.11	5.67	6.44	37.22	24.62	17.02	16.35	8.39	41.15	9.67	10.91	1.53	18.49	14.69	3.96	8.11	5.67	6.44	37.22	24.62	17.02	16.35	8.39	41.15	9.67	10.91	1.53	18.49	14.69	3.96	8.11	5.67
Glu	36.62	25.40	17.74	-	-	18.47	8.40	11.03	14.70	17.94	-	4.38	8.12	-	-	36.62	25.40	17.74	-	-	18.47	8.40	11.03	14.70	17.94	-	4.38	8.12	-	-	36.62	25.40	17.74	-	-	18.47	8.40	11.03	14.70	17.94	-	4.38	8.12	-	-
Asn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-												
Gln	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-												
Ser	176.40	128.80	89.34	60.53	13.22	168.43	25.86	24.57	70.38	41.94	50.45	0.88	11.63	15.73	176.40	128.80	89.34	60.53	13.22	168.43	25.86	24.57	70.38	41.94	50.45	0.88	11.63	15.73	176.40	128.80	89.34	60.53	13.22	168.43	25.86	24.57	70.38	41.94	50.45	0.88	11.63	15.73			
Thr	-	16.67	-	-	-	14.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.67	-	-	-	14.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
Gal-NH ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
Glu-NH ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
Gly	132.67	129.69	69.89	129.46	24.42	133.11	21.74	140.43	58.04	92.41	39.78	11.24	6.29	15.97	132.67	129.69	69.89	129.46	24.42	133.11	21.74	140.43	58.04	92.41	39.78	11.24	6.29	15.97	132.67	129.69	69.89	129.46	24.42	133.11	21.74	140.43	58.04	92.41	39.78	11.24	6.29	15.97			
Ala	64.28	61.61	35.27	44.24	17.59	68.21	17.77	22.98	26.15	24.85	20.93	2.51	7.66	11.66	64.28	61.61	35.27	44.24	17.59	68.21	17.77	22.98	26.15	24.85	20.93	2.51	7.66	11.66	64.28	61.61	35.27	44.24	17.59	68.21	17.77	22.98	26.15	24.85	20.93	2.51	7.66	11.66			
Val	29.99	9.19	2.47	10.24	0.69	44.92	-	6.98	6.13	5.45	5.23	-	-	2.24	29.99	9.19	2.47	10.24	0.69	44.92	-	6.98	6.13	5.45	5.23	-	-	2.24	29.99	9.19	2.47	10.24	0.69	44.92	-	6.98	6.13	5.45	5.23	-	-	2.24			
Ile	8.56	15.81	24.56	7.44	-	24.43	-	4.68	3.88	5.03	5.25	-	-	-	8.56	15.81	24.56	7.44	-	24.43	-	4.68	3.88	5.03	5.25	-	-	-	8.56	15.81	24.56	7.44	-	24.43	-	4.68	3.88	5.03	5.25	-	-	-			
Leu	26.25	17.50	11.87	14.62	7.68	20.42	-	20.79	10.50	-	-	-	-	-	26.25	17.50	11.87	14.62	7.68	20.42	-	20.79	10.50	-	-	-	-	-	26.25	17.50	11.87	14.62	7.68	20.42	-	20.79	10.50	-	-	-	-	-			
a-Aba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-												
Tyr	13.34	10.901	5.48	7.40	-	14.84	-	6.19	-	5.17	3.97	-	-	-	13.34	10.901	5.48	7.40	-	14.84	-	6.19	-	5.17	3.97	-	-	-	13.34	10.901	5.48	7.40	-	14.84	-	6.19	-	5.17	3.97	-	-	-			
Met+Trp	13.50	2.55	-	-	-	7.21	-	-	-	-	-	-	-	-	13.50	2.55	-	-	-	7.21	-	-	-	-	-	-	-	-	13.50	2.55	-	-	-	7.21	-	-	-	-	-	-	-	-			
Phe	39.71	21.55	16.69	15.35	-	39.72	3.15	8.86	10.12	11.38	2.06	-	-	-	39.71	21.55	16.69	15.35	-	39.72	3.15	8.86	10.12	11.38	2.06	-	-	-	39.71	21.55	16.69	15.35	-	39.72	3.15	8.86	10.12	11.38	2.06	-	-	-			
His	31.29	17.86	12.44	7.93	-	24.60	-	3.46	9.93	7.90	10.04	-	1.98	-	31.29	17.86	12.44	7.93	-	24.60	-	3.46	9.93	7.90	10.04	-	1.98	-	31.29	17.86	12.44	7.93	-	24.60	-	3.46	9.93	7.90	10.04	-	1.98	-			
Lys	20.53	14.13	10.02	11.70	5.85	21.94	-	8.21	8.15	5.98	6.93	-	-	-	20.53	14.13	10.02	11.70	5.85	21.94	-	8.21	8.15	5.98	6.93	-	-	-	20.53	14.13	10.02	11.70	5.85	21.94	-	8.21	8.15	5.98	6.93	-	-	-			
Total	650.67	522.71	331.17	348.77	82.33	663.95	91.12	304.75	240.83	326.89	164.79	22.98	22.02	33.16	52.04	650.67	522.71	331.17	348.77	82.33	663.95	91.12	304.75	240.83	326.89	164.79	22.98	22.02	33.16	52.04	650.67	522.71	331.17	348.77	82.33	663.95	91.12	304.75	240.83	326.89	164.79	22.98	22.02	33.16	52.04

Table 4. Concentration of total dissolved hydrolyzable amino acids in the study area (Oct. 1991)

Depth (m)	St. 308-02		St. 308-06		St. 2308-10	
	B-fraction	G-fraction	B-fraction	G-fraction	B-fraction	G-fraction
*0	6.99	20.71	5.29	11.49	4.91	14.38
10	3.25	40.60	7.63	15.11	4.41	9.10
20	5.29	21.18	7.54	39.38	7.93	19.82
30			5.96	18.04	2.56	72.51
50			3.89	19.48	2.74	7.38
Min.	3.25	20.71	2.95	11.49	2.32	7.38
Max.	6.99	40.60	7.63	39.38	7.93	72.51
Avg.	5.18	27.50	5.55	20.85	4.15	26.56

농도를 나타냈다. 외해역인 정점 10에서는 생거대물질부분에서 평균 4.15 μM 과 지구거대물질 부분에서는 평균 26.56 μM 의 농도를 보였다(Table 4). 지구거대물질부분의 용존 가수분해 아미노산은 생거대물질부분의 용존 가수분해 아미노산보다 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 연안역에 위치한 정점 02가 외해역인 정점 10보다 대체적으로 높은 농도를 보였다. 또한 수층별로의 분포는 저층에 비해 상대적으로 표층이 높은 농도를 보였는데 이러한 농도 분포는 용존 자유 아미노산과 마찬가지로 연안과 표층의 유기물 생산력과 밀접한 관계를 갖는 것으로 사료된다. 용존 가수분해 아미노산 중 우점하는 아미노산은 용존 자유 아미노산의 경우와 같이 aspartate, glutamate, serine, glycine, alanine 등으로 나타났다. 각 기단의 특성에 따라 분류한 아미노산 group 중 aliphatic neutral group이 가장 우점하여 용존 자유 아미노산과 유사한 결과를 보였다(Table 5). 본 연구에서 아쉬운 점은 가수분해과정중 vapor phase hydrolysis 방법이 예전의 24시간 산처리 가수분해 방법보다 개선이 많이 되어있지만 amide group인 asparagine과 glutamine은 대부분 파괴되어 aspartate와 glutamate로 전환된다는 점이다. 또한 tryptophan, serine 및 threonine의 일부도 파괴되기 때문에 group 별 분포의 해석에 있어서 제한점으로 남게됨으로 이에 대한 차후 개선이 연구되어야 한다. 한편 세포벽의 구성분인 amino sugar는 모든 정점의 지구거대물질부분에서 나타나는 반면 생거대물질부분의 경우에는 저층에서 극소수의 mole %가 나타나고 있었다. 이것은 생거대물질이 시간이

경과함에 따라 난분해성의 안정된 humic substance와 같은 지구거대유기물질을 형성하는 과정에서 비교적 수용성인 amino sugar 및 여러 화합물들이 농축 결합하여 나타나는 현상으로 사료된다. 한편 정점 10에서 acidic group은 표층에서 저층으로 갈수록 mole %가 감소하고 있는 반면 basic group은 표층에서 저층으로 갈수록 mole %가 증가하는 양상을 보였는데 이는 heterotrophic activity의 증가와 basic group의 상대적인 안정성 때문으로 알려져 있다(Mopper and Lindroth, 1982; Mopper and Kieber, 1991; Millero and Sohn, 1992).

4. Alanine의 D/L racemic ratio

Glycine을 제외한 아미노산들은 1개 이상의 chiral center인 탄소원자를 포함하고 있으므로 광학적으로 입체구조 특성을 갖는 enantiomers(L, D-form)를 가지고 있으며 시간이 지남에 따라 racemization 과정을 거친다(Carey and Sundberg, 1983; Lehninger, 1982). 해수에 존재하는 대부분의 아미노산은 L-form 형태로 존재하며 소수의 D-amino acid는 bacteria의 cell wall에서 기인할 수 있지만 생물학적 기원보다는 화학적인 racemization에 의한 것으로 알려져 있다(Bada and Hoopes, 1979). 본 연구에서는 aspartate, glutamate, serine, alanine, isoleucine의 enantiomer를 분리·분석 하였으며 이 중 해수의 아미노산 중 가장 풍부하며 모든 아미노산 중 가장 긴 half-time을 가지는 alanine의 D/L racemic ratio를 측정하였다. 태평양 해수의 경우 지구거대물질의 D/L racemic ratio는 표층에서 저층으로

Table 5. Concentration of dissolved hydrolyzable amino acids in the study area (Oct. 1991)

	St. 308-06												St. 308-10																	
	B-fraction				G-fraction				B-fraction				G-fraction				B-fraction				G-fraction									
	0 m	10 m	20 m	0 m	10 m	20 m	30 m	40 m	50 m	0 m	10 m	20 m	30 m	40 m	50 m	0 m	10 m	20 m	30 m	40 m	50 m	0 m	10 m	20 m	30 m	40 m	50 m			
Acidic																														
D-Asp	-	-	0.30	0.21	0.34	-	-	-	-	0.34	0.33	0.36	0.34	0.29	0.33	-	-	-	-	-	-	0.19	0.18	0.49	0.55	0.54	0.05			
L-Asp	0.45	0.19	0.31	1.16	2.26	1.19	0.20	0.39	0.43	0.22	0.12	0.16	0.75	1.06	2.39	1.19	1.03	1.25	0.23	0.22	0.46	0.12	0.11	0.09	0.93	0.53	1.26	1.71	4.47	0.28
D-Glu	-	-	0.07	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.07	-	0.26	-	-	
L-Glu	0.31	0.17	0.26	0.81	1.82	1.04	0.16	0.23	0.54	0.26	0.09	0.07	0.60	0.78	2.88	1.40	1.12	1.21	0.22	0.11	0.27	0.09	0.08	0.06	0.51	0.38	1.03	2.22	4.59	0.16
Amidic																														
Asn	0.07	-	0.04	0.06	0.31	0.12	0.04	0.04	-	-	-	-	0.05	0.09	0.19	0.14	0.15	0.10	0.06	0.05	0.06	-	-	-	0.15	0.10	0.11	0.05	0.23	-
Gln	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	-
Aliphatic-hydroxy																														
D-Ser	-	-	-	0.34	-	0.30	0.04	0.06	0.08	0.02	-	0.17	0.12	0.34	0.27	0.17	0.24	-	0.05	0.06	-	-	-	-	0.11	0.07	0.35	0.93	0.50	0.06
L-Ser	2.07	0.55	1.08	3.93	11.13	3.40	0.81	1.46	1.21	1.05	0.65	0.75	1.43	2.66	9.40	3.97	3.11	3.68	1.05	1.21	2.34	0.39	0.48	0.46	3.33	1.40	2.89	4.48	18.88	0.72
Thr	-	-	-	0.94	1.49	1.01	-	-	-	-	-	0.27	0.35	0.88	0.35	0.53	0.01	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-	0.33	0.98	1.32	0.17
Amino-sugar																														
Gal-NH ₂	-	-	0.07	1.13	0.41	1.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.41	0.40	-	-	-	-	-	-	0.07	-	0.18	0.20	-	0.25	-
Glu-NH ₂	-	-	-	1.58	0.59	1.31	-	-	-	-	-	0.09	0.13	0.32	0.48	0.51	0.13	-	-	-	-	-	-	-	0.07	-	0.17	-	0.79	0.26
Aliphatic-neutral																														
Gly	1.66	0.59	1.01	4.31	9.58	4.30	0.85	1.43	1.53	1.12	0.81	1.07	2.62	3.35	8.58	4.75	3.84	4.07	1.43	1.08	1.93	0.51	0.54	0.75	3.35	2.01	4.42	8.14	17.11	1.48
D-Ala	0.14	0.22	0.26	1.24	0.81	1.38	0.34	0.50	0.59	0.44	0.08	0.16	1.14	0.88	1.82	1.33	1.32	1.51	0.18	0.15	0.23	0.17	0.15	0.19	0.59	0.58	1.68	3.96	2.20	0.52
L-Ala	1.01	0.88	1.25	2.26	4.07	2.06	1.67	1.94	2.17	1.74	0.66	0.93	1.75	1.84	4.55	2.67	2.19	2.32	0.90	0.90	1.32	0.77	0.67	0.84	1.79	1.43	2.70	5.90	8.18	1.56
Val	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-Ile	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L-Ile	0.22	0.07	0.20	0.21	0.77	0.20	0.09	0.15	0.12	0.09	0.05	0.07	0.10	0.25	0.81	0.27	0.28	0.33	0.11	0.09	0.14	0.04	0.04	0.06	0.19	0.10	0.14	0.25	1.84	0.09
Leu	0.10	0.08	0.11	0.27	1.00	0.25	0.08	0.09	0.06	0.10	0.08	0.07	0.16	0.44	0.84	0.34	0.39	0.47	0.07	0.06	0.10	0.06	0.06	0.28	0.16	0.20	0.35	0.62	0.12	
Aromatic + sulfur																														
a-Aba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tyr	0.11	0.03	0.08	0.13	0.49	0.17	0.06	0.10	0.05	0.13	0.06	0.07	0.09	0.12	0.41	0.18	0.17	0.17	0.07	0.06	0.09	-	-	0.22	0.15	0.15	0.10	0.84	0.09	
Met+Trp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D+L-Phe	0.10	0.02	0.10	-	1.13	0.29	0.09	0.13	0.09	0.15	0.07	0.08	0.07	0.32	1.11	0.44	0.41	0.42	0.09	0.08	0.11	0.05	0.07	0.08	0.18	0.10	0.10	-	0.14	
His	0.35	0.09	0.17	1.02	2.20	1.05	0.15	0.23	0.24	0.13	0.05	0.08	0.54	0.79	2.08	1.11	0.83	0.93	0.16	0.17	0.40	0.07	0.08	0.06	0.81	0.42	0.93	1.72	3.55	0.13
Arg	0.07	0.05	0.07	-	0.39	0.29	-	0.07	-	0.04	0.07	0.22	0.13	0.22	0.46	0.23	0.20	0.22	0.04	0.05	0.05	-	-	-	0.19	0.16	0.26	1.88	0.76	0.48
Lys	0.29	0.28	0.26	0.44	1.11	0.39	0.70	0.80	0.45	0.50	0.15	0.16	0.31	0.53	1.11	0.52	0.67	0.78	0.15	0.11	0.33	0.12	0.27	0.15	0.36	0.47	1.11	0.96	2.83	0.64
Total	6.96	3.22	5.26	20.20	39.84	20.36	5.29	7.63	7.54	5.96	2.95	3.89	10.61	14.25	38.50	20.40	17.08	18.69	0.85	4.41	7.89	2.32	2.56	2.74	13.75	8.30	18.51	3.65	71.29	7.21

Table 6. Alanine D/L racemic ratio in the study area (Oct. 1991).

Station	Depth (m)	D/L ratio	
		B-fraction	G-fraction
308-02	0	0.0905	0.3372
	10	0.1435	0.1165
	20	0.1224	0.4115
308-06	0	0.1239	0.4030
	10	0.1418	0.2949
	20	0.1575	0.2418
	30	0.1581	0.3261
	40	0.0980	0.3774
308-10	0	0.1231	0.4344
	10	0.1200	0.2092
	10	0.1169	0.2779
	20	0.1031	0.3777
	30	0.1385	0.4507
	50	0.1211	0.2117
Avg.		0.1258	0.3086
S.D.		0.0191	0.1002

갈수록 증가하는 것으로 보고되어 있으나(Bada and Hoopes, 1979), 본 연구 해역의 경우 연주기로 표층과 저층이 혼합되므로 깊이별 경향성은 볼 수 없었다. 평균적으로 D/L racemic ratio는 생거대물질부분은 0.136이었고 지구거대물질부분은 0.347로 나타나 상대적으로 지구거대물질부분의 D/L racemic ratio가 생거대물질부분보다 높은 결과를 보였다(Table 6). 이는 생거대물질의 연령이 상대적으로 젊은, 생물기원의 용존 유기 화합물이며 지구거대물질은 상당히 오래된 용존 유기 화합물이라는 사실을 뒷받침할 수 있는 증거라 할 수 있다. 이러한 아미노산의 D/L racemic ratio는 안정 방사능 동위원소와 더불어 차후 연구에서 수괴 및 해수중 유기 화합물의 상대적 연령을 추정할 수 있는 방법을 제시할 수 있는 것으로 사료된다. 또한 아미노산의 D/L racemic ratio 연구는 humic substance가 많이 존재하는 퇴적물내의 간극수나 유기물을 내포하고 있는 오래된 패각 등에 적용할 경우 과거의 해양 환경을 이해하는데 도움이 될 수 있기 때문에 차후 이에 대한 응용연구가 필요한 것으로 사료된다.

결론적으로 아미노산의 조성면에서 논의된 본 연구의 결과와 기존의 용존 유기물에 대한 가설들을 종합하여 볼때 해수 중의 용존 유기물질은 미생물에

의한 회전율(turnover rate)이 매우 빠른 단분자 형태의 유기물질과 비교적 회전율이 느린 복합적인 거대유기물질로 나뉘어질 수 있다. 다시 거대유기물질은 지용성이고 존재연령이 짧은 생물기원 유기물질과 비교적 수용성이며 생화학적으로 불활하고 존재연령이 매우 긴 humic substance와 같은 지구 거대유기물질로 2대분 될 수 있다. 생거대유기물질의 기원은 그 조성이 해양생물의 단백질 조성과 유사한 점과 극성이 매우 적은 점을 고려할 때 생물세포의 지용성 유기물질로부터 유래된 것으로 보인다. 한편 지구거대유기물질의 생성은 앞서 언급된 단분자와 생거대유기물질이 분해됨에 따라 부분적으로 유기산의 수용성을 갖은 상태에서 연이는 오랜시간에 걸친 축합과정의 최종생성물질로 해수중에 체류하게 되는 것으로 보인다. 흥미로운 사실은 생거대유기물질이 생화학적으로 분해가능하나 광산화가 잘 안되는 반면 humic substance와 같은 지구거대물질은 생화학적으로 불활성이나 광산화가 매우 용이한 특성을 갖는 점이다(Mopper and Zhou, 1990). 따라서 용존 자유 아미노산과 같은 해수중의 단분자 유기물질은 입자유기물의 1차적인 분해와 수괴 생물로부터의 분비 그리고 파괴된 세포로부터의 단분자 대사물질의 방출 이외에 생기된 유기물질의 생화학적 분해 및 해양 표층에서 humic substance의 광산화 등에 의하여 생성된 후 해양생물권에 공급되는 재순환의 과정을 거치는 것으로 사료된다. 이상과 같이 해양의 용존 유기물질은 단분자상태, 생거대유기물질 그리고 지구거대유기물질이 생물권과의 밀접한 관계하에서 지화학적 time scale을 갖는 축합과정 및 광산화과정을 통하여 순환되는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구에 대하여 좋은 토의와 의견을 나누어 주신 최중기 교수와 조병철 교수에게 감사의 뜻을 밝히고자 합니다. 또한 국립 수산진흥원 서해 수산연구소의 조사선박 지원에 감사드립니다.

참고문헌

손승규, 정경호, 조준성, 박용철, 1989. 황해 중부의 영양

- 염과 용존아미노산 및 미생물 분포의 계절변화. *Yellow Sea Res.*, **2**: 1-12.
- Bada, J. L. and E. A. Hoopes, 1979. Alanine enantiomer ratio in the combined amino acid fraction in seawater. *Nature*, **282**: 882-883.
- Carey, F. A. and R. J. Sundberg, 1983. *Advanced organic chemistry*. 2nd Ed., Part A. A Division of Plenum Publishing Corporation, New York, pp. 61-97.
- Carlucci, A. F., D. B. Craven and S. M. Henrichs, 1984. Diel production and microheterotrophic utilization of dissolved free amino acids in waters off Southern California. *Appl. Environ. Microbiol.*, **48**: 165-170.
- Choi, J. K., Y. C. Park, Y. C. Kim, S. K. Son, H. J. Hwang, B. S. Han and C. S. Jung, 1988. The study on the biological productivity of the Fishing Ground in the Western Coastal Area of Korea, Yellow Sea. *Bull. Nat. Fish. Res. Dev. Agency*, **42**: 143-168.
- Coble, P. G., S. A. Green, N. V. Blough and R. B. Gagosian, 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, **348**: 432-435.
- Coffin, R. B., 1989. Bacterial uptake of dissolved free and combined amino acids in estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 531-542.
- Cowie, G. L. and J. I. Hedges, 1992. Improved amino acid quantification in environmental samples: charge-matched recovery standard and reduced analysis time. *Mar. Chem.*, **37**: 223-238.
- Druffel, E. R. M., P. M. Williams and Y. Suzuki, 1989. Concentrations and radiocarbon signatures of dissolved organic matter in the Pacific ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **16**: 991-994.
- Engelhardt, H., M. Kramer and H. Waldhoff, 1990. Enhancement of Protein Detection by Microwave-Induced Hydrolysis and OPA Derivatization. *Chromatographia*, **30**: 523-526.
- Ferguson, R. L. and W. G. Sunda, 1984. Utilization of amino acids by planktonic marine bacteria: Importance of clean technique and low substrate additions. *Limnol. Oceanogr.*, **29**: 258-274.
- Fuhrman, J. A., 1987. Close coupling between release and uptake of dissolved free amino acids in seawater studied by an isotope dilution approach. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **37**: 45-52.
- Fuhrman, J. A., 1990. Dissolved free amino acid cycling in an estuarine outflow plume. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **66**: 197-203.
- Fuhrman, J. A. and R. L. Ferguson, 1986. Nanomolar concentrations and rapid turnover of dissolved free amino acids in Seawater: agreement between chemical and microbiological measurement. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **33**: 237-242.
- Jørgensen, N. O. G., 1987. Free amino acids in lakes: Concentrations and assimilation rates in relation to phytoplankton and bacterial production. *Limnol. Oceanogr.*, **32**: 97-111.
- Keil, R. G. and D. L. Kirchman, 1991. Dissolved combined amino acids in marine waters as determined by a vapor-phase hydrolysis method. *Mar. Chem.*, **33**: 243-259.
- Kieber, D. J., J. A. McDaniel and K. Mopper, 1989. Photochemical source of biological substrate in seawater: Implications for carbon cycling. *Nature*, **341**: 637-639.
- Kieber, R. J., X. Zhou and K. Mopper, 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.*, **35**: 1503-1515.
- Knecht, R. and J. Y. Chang, 1986. Liquid Chromatographic Determination of Amino Acids after Gas-Phase Hydrolysis and Derivatization with (Dimethylamino)azobenzenesulfonyl Chloride. *Anal. Chem.*, **58**: 2375-2379.
- Lehninger, 1982. *Principles of biochemistry*. Worth, New York, pp.95-120.
- Lee, C. and L. L. Bada, 1977. Dissolved amino acids in the equatorial Pacific, the Sargasso Sea, and Biscayne Bay. *Limnol. Oceanogr.*, **22**: 502-510.
- Lindroth, P. and K. Mopper, 1979. High Performance Liquid Chromatographic Determination of Subpicomole Amounts of Amino Acids by Precolumn Fluorescence Derivatization with o-Phthalaldehyde. *Anal. Chem.*, **51**: 1667-1674.
- Millero, F. J. and M. L. Sohn, 1992. *Chemical Oceanography*. CRC press, pp. 353-414.
- Mopper, K. and D. J. Kieber, 1991. Distribution and biological turnover of dissolved organic compounds in the water column of the Black Sea. *Deep-Sea Res.*, **38**: 1021-1047.
- Mopper, K. and P. Lindroth, 1982. Diel and depth variations in dissolved free amino acids and ammonium in the Baltic Sea determined by shipboard HPLC analysis. *Limnol. Oceanogr.*, **27**: 336-347.
- Mopper, K. and X. Zhou, 1990. Hydroxyl Radical Photo-production in the Sea and Its Potential Impact on Marine Processes. *Science*, **250**: 661-664.
- North, B. B., 1975. Primary amines in California coastal waters: Utilization by phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, **20**: 20-27.
- Sugimura, Y. and Y. Suzuki, 1988. A high temperature catalytic oxidation method of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of liquid sample. *Mar. Chem.*, **24**: 105-131.
- Suttle, C. A., A. M. Chan and J. A. Fuhrman, 1991. Dissolved free amino acids in the Sargasso Sea: Uptake and respiration rates, turnover times, and concentration. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **70**: 189-199.
- Suzuki, Y. and E. Tanoue, 1990. Dissolved organic carbon enigma-implication for ocean margin. In: *Proceedings of the Dahlem workshop on "Ocean margin processes in global change"* Berlin, March 18-23, 1990.
- Tsugita, A., T. Uchida, H. W. Mewes and T. Ataka, 1987. A Rapid Vapor-Phase Acid(Hydrochloric Acid and Trifluoroacetic Acid) Hydrolysis of Peptide and Protein. *J. Biochem.*, **102**: 1593-1597.
- Vaughan, G. and K. Mopper, 1990. Determination of

nanomolar level of formate in natural waters based on a luminescence enzymatic assay. *Anal. Chem. Acta.*, **231**: 299-303.

Wangersky, P.J., 1986. Biological control of trace metal

residence time and speciation: a review and synthesis. *Mar Chem.*, **18**: 269-297.

Accepted June 4, 1994