

Article

2015년 하계 제주 행원리 일대 양식장주변 해수 중
용존유기물 분포와 기원

김정현¹ · 김태훈^{2*}

¹서울대학교 자연과학대학 지구환경과학부
(08826) 서울특별시 관악구 관악로 1
²제주대학교 해양과학대학 지구해양과학과
(63243) 제주특별자치도 제주시 제주대학로 102

Distributions and Sources of Dissolved Organic Matter in Seawaters
Surrounding Aqua Farms on the Haengwon-ri in
Jeju-Island in Summer 2015

Jeonghyun Kim¹ and Tae-Hoon Kim^{2*}

¹*School of Earth and Environmental Sciences, College of Natural Sciences
Seoul National University, Seoul 08826, Korea*

²*Department of Earth and Marine Sciences, College of Ocean Sciences
Jeju National University, Jeju 63243, Korea*

Abstract : Concentrations of dissolved organic carbon (DOC), dissolved organic nitrogen (DON), dissolved organic phosphate (DOP), and colored dissolved organic matter (CDOM) were measured in the coastal sea off inland aqua farms in northeastern Jeju Island in summer 2015. The highest concentrations of DOC, DON, and DOP were revealed in the surface water off Hado-ri where the lowest salinity conditions prevailed (31.6). The concentrations of DOC, DON, and DOP in the surface water were lower in the inner stations (SH1-1, 1-2, and 1-3) near the aqua farms of the Haengwon-ri than in the outer stations. The concentrations of DOC, DON, and DOP negatively correlated with salinity. These results indicate that the contribution of dissolved organic matter (DOM) from the aqua farms seems to be not significant. On the other hand, the higher concentrations of DON and DOP in the inner stations of Hado-ri (HD 1-1) seem to be attributed to excrement of migrating birds. The three components of CDOM (T, M, and C peaks) showed no relationship with salinity, perhaps due to various *in situ* productions by marine organisms and decomposition by ultraviolet radiation. The observed lower C:M ratio, an indicator of terrestrial source, and the higher biological index (BIX) of CDOM in the station off Hado-ri indicate that DOM is produced mainly by biological activity. Based on the higher humification index (HIX) of CDOM and the higher DOC:DON ratio off Haengwon-ri, refractory DOM in the inland aqua farms is likely transported to the coastal sea.

Key words : dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, dissolved organic phosphate, colored dissolved organic matter, inland aqua farm, Jeju Island

*Corresponding author. E-mail : thkim@jejunu.ac.kr

1. 서론

해양에 분포하는 유기물의 대부분은 해양-대기 간의 기체 교환에 의해 유입된 이산화탄소가 생물의 광합성 과정을 통해 유기탄소의 형태로 존재한다. 이러한 해양 유기물질의 대부분(97%)은 용존유기탄소(DOC: dissolved organic carbon)의 형태로 존재하며, 그 양(700 Gt)은 대기 중에 존재하는 이산화탄소의 양(750 Gt)과 비슷하다고 알려져 있다(Williams and Druffel 1987; Emerson and Hedges 1988; Amon and Benner 1996). 용존유기탄소는 해양 표층의 탄소를 물리적 혼합에 의해 저층으로 제거하는 생물학적 펌프(biological pump)의 역할을 한다고 알려져 있어 전 지구적 탄소순환에 큰 영향을 줄 수 있다(Carlson et al. 1994; Hansell et al. 2002). 해양에서 일반적으로 용존유기물질(DOM: dissolved organic matter)은 식물플랑크톤에 의한 유기탄소의 용존형태로의 방출(Williams 1990), 동물플랑크톤의 섭식, 배설, 그리고 입자성 유기물의 용해(Nagata and Kirchman 1992)에 의한 자생기원(autochthonous)이 대부분을 차지한다. 또한, 강을 통해 육상에서 해양으로 공급되는 외래기원(allochthonous)도 연안 유기물의 중요한 기원으로 알려져 있다.

제주도 주변 연안은 다양한 외래 유기물 기원의 영향을 받는 지역으로 판단된다. 제주도는 빈영양성(oligotrophic) 쿠로시오 해류의 일부가 우리나라 연안으로 이동하는 곳에 있으며, 여름철에는 양자강으로부터 많은 양의 유기물이 공급되는 지역에 위치해 있다. 또한 현무암질 암반으로 구성되어 있어 강수의 대부분이 해저지하수(submarine groundwater)의 형태로 주변 연안에 공급된다. 특히 이러한 해저지하수를 이용한 연안 양식장이 발달하여, 유기오염물이 제주도 연안으로 공급되는 것으로 보고되었다. 제주도는 일정한 수온(16–18°C)의 깨끗하고 영양염이 풍부한 해저지하수의 양이 상당히 많기 때문에(Kim et al. 2003), 양식 환경에 적합한 수온을 조절할 수 있으며, 반폐쇄적인 내만과 달리 사면이 외양에 접해 있어 연안 체류시간이 짧아 상대적으로 안정된 수질을 유지할 수 있다. 따라서, 제주도 연안에는 육상수조식 양식장이 2015년 기준 289개소에 달하고, 전국 육상수조식 566개소에 대비하여 약 50%에 이른다(KOSIS 2016). 이로 인해, 제주도 해안선 길이가 약 253 km를 기준으로 1 km 마다 1개 이상의 육상양식장이 분포하는 것으로 파악되고 있다. 제주도 육상양식업의 지속적인 성장과 동시에, 육상양식장에서 쏟아내는 배출수와 양식장 건설과정에서 발생하는 유기오염물질은 제주 연안의 수질 오염뿐만 아니라 백화현상으로 인해 해조류 군락 감소와 패류 생산량의 감소 등의 해양 생태계 문제를 야기시키고 있다(JDI 2008).

제주도에서의 연구 결과에 의하면, 제주도 화순만 해저 하구 내 지하수 중 용존유기탄소의 농도는 염분이 증가함에 따라 농도가 증가하는 경향을 보였지만, 용존유기질소(DON: dissolved organic nitrogen)의 농도는 감소하였다. 이는 담 지하수 중 높은 농도의 유기물은 생활하수나 농업폐수 등의 지역적 오염으로 기인한 것으로 보고하였다(Kim et al. 2013). 이와 같이, 제주도 해저 지하수(SGD: submarine groundwater discharge)에 관한 결과는 있지만, 연안 해역에서의 용존유기탄소의 농도조차 잘 알려져 있지 않다. 또한, 제주도 연안 환경에서 해양 유기물의 기원과 해저 지하수 기원 유기물과의 연관성에 대한 연구는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 하계 제주도 내 육상양식장이 밀집한 행원리 주변 연안 해수에서 용존유기탄소 농도를 측정하고, 용존유기물질의 기원과 특성을 파악하기 위해서 자외선과 짧은 파장대의 가시광선을 흡수하는 유색 용존유기물질(CDOM: colored dissolved organic matter)을 추적자로 이용하여 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

조사지역

제주도는 대한민국 남해에 위치한 화산섬으로 총 면적이 약 1,830 km² 이르고, 섬의 중앙에는 높이 1,950 m의 한라산이 자리잡고 있으며, 한라산 중심으로 완만한 경사를 이루는 동서사면과 상대적으로 급경사를 이루는 남북사면으로 이루고 있다. 제주도는 우리나라에서 연간 강수량(1,900 mm)이 가장 많은 지역으로, 제주도 지층의 대부분이 투수성이 좋은 다공질의 현무암과 조면암으로 구성되어 있어 대부분 지각으로 스며든다. 본 연구지역인 제주시 구좌읍 행원리는 풍부한 지하 해수가 부존해 있고 겨울철 지해해수의 최저수온이 17–18°C로 유지되어 어류양식의 최적지로 평가 받는 곳 중 하나이다. 하지만, 양식장 유출수에 의해 식물플랑크톤의 생물량 변화가 일어나고 있음이 보고되었다(Koh et al. 2013).

시료채취 및 분석항목

본 연구에서는 제주 행원리 주변 연안 해수 시료를 2015년 8월 13일에 10개 정점에서 채취하였다(Fig. 1). Niskin 채수기를 이용하여, 정점 SH 1-1, 2-1, 3-1은 연안으로부터 300 m 이내이며 표층(0.5 m 내)에서 채수하였다. 나머지 SH 정점들은(1-2, 1-3, 2-2, 3-2) 최대 4 km에서 표층, 중층, 저층(해저에서 1 m 내)에서 채수하였다. 그리고 양식장 주변 연안 해수 시료와 비교하기 위하여 양식장 배출구가 없는 하도 주변 지역 3개 정점(HD1-1, 1-2, 1-3)에서 표층수를 채취하였다. 수온과 염분은 현장에서 CTD(SBE 911+, Sea-Bird electronics Inc.)를 이용

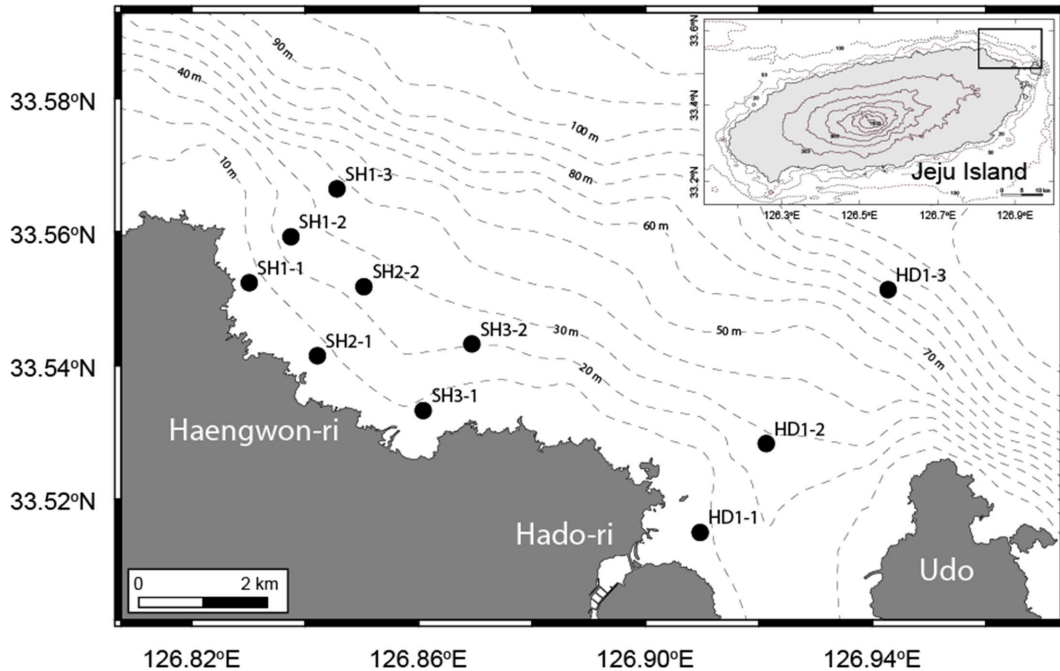


Fig. 1. Map showing the bottom topography and sampling stations off the Haengwon-ri and Hado-ri in Jeju Island, Korea

하여 측정하였다.

시료는 분석항목에 따라 다른 전처리 및 보관과정을 거쳐 분석 전까지 실험실에 보관하였다. 용존유기탄소, 용존 유기물질, 영양염류, 총 용존 질소(TDN: total dissolved nitrogen), 총 용존 인(TDP: total dissolved phosphate)은 여과지(Whatman, 0.7 μm , GF/F)를 이용하여 여과한 후, 영양염류, 총 용존 질소, 총 용존 인 시료는 폴리프로필렌(Nalgene) 용기에 125 mL 씩 채수한 다음 분석 전까지 냉동상태(-20°C)로 보관하였고, 용존유기탄소 시료는 500°C 에서 4시간 동안 열처리한 유리 앰플에 20 mL 채취 후 생물활동을 억제하기 위해 6 M 염산을 주입하여 pH를 2 이하로 낮추고 토치를 이용해 밀봉 한 후 실온에 보관하였다. 용존유기물질 시료는 500°C 에서 4시간 동안 열처리한 갈색 유리병에 30 mL 채취 후 4°C 이하 온도에서 냉장 보관하였다.

시료 분석 방법

영양염류, 총 용존 질소, 총 용존 인의 경우, 상온에서 해동시킨 후 영양염류 자동 분석기(FUTURA + II, Alliance Instruments; TRAACS 2000, Bran + Lubbe Co.)를 이용하여 측정하였다. 본 연구에서 용존무기질소(DIN: dissolved inorganic nitrogen)은 질산염 질소(NO_3^-), 아질산염 질소(NO_2^-), 암모니아 질소(NH_4^+)의 합으로, 용존무기인(DIP: dissolved inorganic phosphate)은 인산 인(PO_4^{3-})으로 정의하였다.

용존유기탄소의 경우, 총 유기탄소 분석기(TOC- V_{CPH} , Shimadzu)를 이용하여 측정하였다. 고온촉매산화법(high temperature catalytic oxidation)을 기초로 한 분석법으로, 시료를 백금촉매가 충전된 약 720°C 의 관을 통과하여 유기탄소의 완전한 산화가 이루어져 CO_2 형태로 전환된 후 비분산형 적외선 검출기(non-dispersive infrared detector)에서 농도를 검출하였다. 마이애미 대학교로부터 공급받은 용존유기탄소 표준물질($44\text{--}46 \mu\text{M}$)을 함께 분석하였고, 농도 측정값은 5% 이내의 오차를 보여 분석의 신뢰도를 확보하였다. 용존유기질소와 용존유기인(DOP: dissolved organic phosphate)의 농도는 각각 총 용존 질소와 총 용존 인의 농도에서 용존무기질소와 용존무기인의 농도 값을 빼서 계산하였다.

용존유기물질의 경우, 분석 직전에 주사기 필터(whatman nuclepore, 0.2 μm , polycarbonate)를 이용하여 재여과한 후 분광형광계(FS-2, SCINCO)를 이용하여 측정하였다. 여기-방출 연속파장법(excitation-emission matrix spectroscopy: EEMs)을 바탕으로, 각각의 들뜸(excitation) 파장에 따라 시료로부터 방출(emission)되는 형광 세기를 측정한다. 이때 사용된 여기 파장과 방출 파장의 범위는 각각 250–600 nm(2 nm 간격)와 250–500 nm (5 nm 간격)였다. 측정된 용존유기물질은 Coble (1996)이 제시한 피크의 파장위치에 따라 B(Ex/Em = 275/310 nm), T(275/340 nm), M(312/380–420 nm), C(350/420–480 nm), A(260/380–460 nm) 성분으로 구분하였고, 이번 연구에서는 대표적 용존유기

물질 성분인 T, M, C 피크에 대해서 논의하였다. 용존유기물질의 농도는 황산퀴닌(quinine sulfate)을 Ex/Em = 350/450 nm에서 측정된 형광세기 값을 이용하여 보정하였고, 단위는 QSU(quinine sulfate unit)로 표기하였다.

용존유기물질의 휴믹지수(HIX: humification index)는 255 nm의 들뜸 파장에서 관측되는 435–480 nm 방출 파장에서의 총 형광세기와 300–345 nm 방출 파장에서의 총 형광세기의 비율로 계산하였다(Zsolnay et al. 1999). 생물지수(BIX: biological index)는 310 nm의 들뜸 파장에서 관측되는 380 nm 방출파장의 형광세기와 430 nm 방출파장의 형광세기의 비율로 계산하였다(Huguet et al. 2009).

3. 결과 및 고찰

제주도 연안 해수 중 수온, 염분 분포 특성

행원리 주변 해수 표층에서 수온은 23.5–25.2°C(평균: 24.3 ± 0.6°C), 염분은 31.7–32.0(평균: 31.8 ± 0.1) 범위이며, 중·저층에서 17.2–23.5°C(평균: 21.0 ± 2.4°C), 염분은 32.0–33.7(평균: 32.8 ± 0.6) 범위를 보였다. 하도리 주변 해수 표층에서 수온은 24.0–25.2°C(평균: 24.8 ± 0.7°C), 염분은 31.6–31.9(평균: 31.7 ± 0.2) 범위를 보였다. 본 조사해역에서 표층 수온은 연안에서 외양으로 갈수록 증가하고, 염분은 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2). 여름철 국

지적 강우로 인한 양자강 범람으로 유출된 강물이 동중국해로 흘러 들어와 대마난류와 섞여 복잡하면서 염분이 급격히 낮아짐이 보고되었다(Kang and Jin 1984; NFRDI 2001). 본 연구지역에서 연안 정점에 비해 외양에서 낮은 염분은 계절적 특성으로 나타나는 양자강 희석수에 의한 영향으로 판단된다. 연안 정점에서의 일반적인 해수 염분(34.0)에 비해 낮은 염분은 연안 양식장에서 사용하는 지하수가 배출수의 형태로 해양으로 공급되거나, 제주도 기반암은 다공질의 현무암으로 구성되어 있기 때문에, 강수에 의한 지하수의 형태로 물이 연안해역으로 흘러나갔기 때문으로 판단된다.

제주도 연안 해수 중 용존유기물질 분포 특성

행원리 주변 해수 표층에서 용존유기탄소는 98–105 μM(평균: 102 ± 3 μM), 용존유기질소는 3.4–7.4 μM(평균: 5.5 ± 1.5 μM), 용존유기인은 0.01–0.09 μM(평균: 0.05 ± 0.04 μM) 범위이며, 중·저층에서 용존유기탄소는 81–99 μM(평균: 93 ± 7 μM), 용존유기질소는 1.8–9.3 μM(평균: 7.1 ± 3.1 μM), 용존유기인은 0.03–0.11 μM(평균: 0.07 ± 0.04 μM) 범위를 보였다. 하도리 주변 해수 표층에서 용존유기탄소는 99–108 μM(평균: 104 ± 5 μM), 용존유기질소는 6.6–8.3 μM(평균: 7.6 ± 0.9 μM), 용존유기인은 0.10–0.12 μM(평균: 0.11 ± 0.01 μM) 범위를 보였다(Fig. 3). 제주도 연안 표층 해수 용존유기탄소와 용존유기질소 농도는 전 지구적 해양의 표층 농도(용존유기탄소: 60–80 μM; 용존유기질소: 4.0–5.0 μM)에 비해 높았다(Carlson and Ducklow 1995; Hansell and Carlson 1998; Doval and Hansell 2000; Letscher et al. 2013; Kim et al. 2015). 반면, 용존유기인 농도는 전 지구적 해양의 표층 농도(0.1–0.4 μM)에 비해 낮았다(Jackson and Williams 1985; Orrett and Karl 1987; Walsh 1989).

본 조사해역에서 표층에서 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인 농도는 연안에서 외양으로 갈수록 높은 경향을 보였고(Fig. 3), 이는 염분과 반대되는 분포를 보였다. 이와 관련하여, 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인 농도는 염분과 음의 상관관계를 보였다(Fig. 4). 이는 지하수의 형태로 육상으로부터 공급되는 용존유기물질은 상대적으로 제주도 양식장 주변 해양에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. Kim et al. (2013)은 제주도에 연안으로 물질 수송에 큰 영향을 미치는 지하수 중 용존유기탄소의 농도가 연안 해수에 비해 매우 낮다고 보고하였다. 또한, 양식장 유출수에 영향을 받을 것으로 판단되는 SH 정점들(1-1, 2-1, 3-1)에서의 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인 농도를 양식장 유출수의 영향이 없을 것으로 판단되는 HD 정점(1-1)과 비교해 보았을 때, 용존유기탄소 농도는 비슷하였지만, 용존유기질소와 용존유기

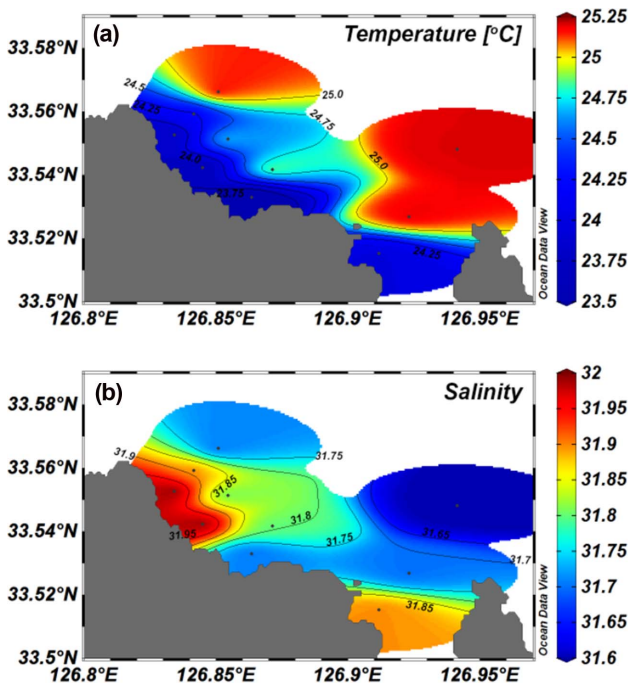


Fig. 2. Contour plots of (a) temperature and (b) salinity in surface seawater off the Haengwon-ri and Hado-ri

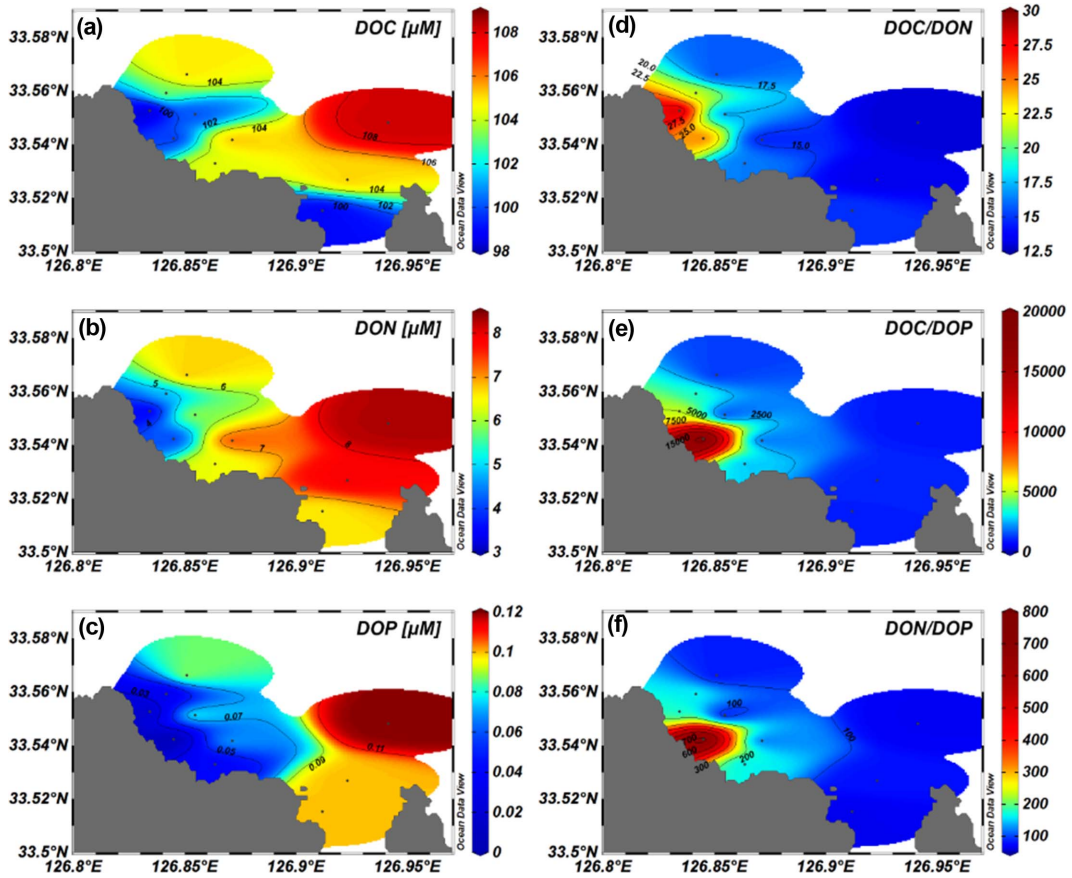


Fig. 3. Contour plots of (a) DOC, (b) DON, (c) DOP, (d) DOC/DON, (e) DOC/DOP, and (f) DON/DOP in surface seawater off the Haengwon-ri and Hado-ri

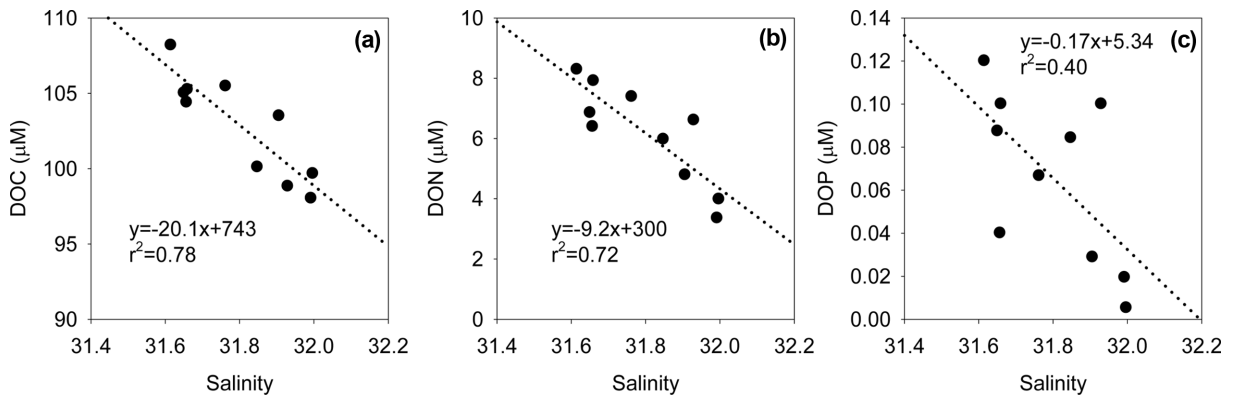


Fig. 4. Scatterplots of (a) DOC, (b) DON, and (c) DOP against salinity in the surface water of the coastal ocean

인 농도는 HD 정점에서 더 높았다. 상대적으로 용존유기 질소와 용존유기인 농도가 높은 하도리는 제주도 내의 철새도래지로 잘 알려진 곳이다. HD 정점 해수 표층에서 총 용존 질소와 총 용존 인 중 용존유기질소와 용존유기인이 차지하는 비중은 각각 90%와 80%으로 나타났고, SH 정점에서는 각각 68%와 57%을 보였다. 일반적으로 해수 표층에서 총 용존 질소와 총 용존 인 중 용존유기질

소와 용존유기인은 각각 80%와 60%를 차지한다(Sipler and Bronk 2015; Karl and Bjorkman 2015). HD 정점에서 총 용존 질소와 총 용존 인 중 용존유기질소와 용존유기인이 차지하는 비중이 SH 정점과 해수 표층 평균값에 비해 높은 경향성을 보인다. 이전 연구에 의하면, 우리나라 철새도래지로 잘 알려진 금강호 내로 유입되는 전체 총 인(TP: total phosphate) 부하의 최대 20%가 철새배설물

이 차지하였고, 금강호 내 총 인의 중요한 공급원이라고 제시하였다(Jeong et al. 2010). 총 인 뿐만 아니라 총 질소(TN: total nitrogen)도 부영양화된 호 내에서 외부로부터 유입되는 총 질소의 부하량에 대한 철새의 기여가 중요하다고 보고하였다(Manny et al. 1994). 이와 같이, 하계 제주도 양식장 주변 연안 환경에서는 연안 지하수와 양식장 배출수는 용존유기물질의 주요 공급원이 아닐 가능성이 높을 것으로 판단된다.

제주도 연안 해수 중 용존유기탄소:용존유기질소:용존유기인 비 값의 분포 특성

행원리 주변 해수 표층에서 용존유기탄소:용존유기질소 비 값은 14–29(평균: 20 ± 6), 용존유기탄소:용존유기인 비 값은 1200–19000(평균: 4900 ± 4900), 용존유기질소:용존유기인 비 값은 70–760(평균: 217 ± 217) 범위이며(Fig. 3), 중·저층에서 용존유기탄소:용존유기질소 비 값은 10–46(평균: 18 ± 15), 용존유기탄소:용존유기인 비 값은 870–3040(평균: 1610 ± 950), 용존유기질소:용존유기인 비 값은 67–170(평균: 99 ± 40) 범위를 보였다. 하도리 주변 해수 표층에서 용존유기탄소:용존유기질소 비 값은 13–15(평균: 14 ± 1), 용존유기탄소:용존유기인 비 값은 900–1050(평균: 980 ± 75), 용존유기질소:용존유기인 비 값은 66–79(평균: 71 ± 7) 범위를 보였다(Fig. 3). 본 연구에서의 용존유기탄소:용존유기질소:용존유기인 비 값은 Redfield ratio(C:N:P = 106:16:1) 보다 높은 값을 보였고(Redfield et al. 1963), 동해 표층에서의 비 값(용존유기탄소:용존유기질소:용존유기인 = 374:22:1)에 비해서도 높은 값을 보였다(Kim and Kim 2013). 일반적으로, 해양에

서 용존유기탄소:용존유기질소 비 값이 17 이상이면 용존유기물질은 난분해성(refractory) 특성을 보이고, 분해가 잘 되는 용존유기물질은 용존유기탄소:용존유기질소 비 값이 10 정도이다(Jiao et al. 2010). 양식장 주변 표층 해수에서 용존유기탄소:용존유기질소:용존유기인 비 값은 연안에서 외양으로 갈수록 낮은 경향을 보였고, 하도리 연안 정점과 비교해 보았을 때, 더 높은 비 값을 보였다. 이는, 양식장 주변 연안 표층에서 외양에 비해 그리고 하도리에 비해 난분해성 용존유기물질 특성이 더 우세할 것으로 판단된다.

제주도 연안 해수 중 용존유기물질의 분포 특성

용존유기물질의 T 피크는 주로 생물의 1차 생산이나 이와 연관된 생물 활동에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있고, tryptophan 아미노산의 피크 파장 위치와 매우 유사한 것으로 알려져 있다(Coble 2007). M 피크는 주로 수층에서 미생물에 의한 유기물의 분해 과정에서 생성되는 부식산(humic acid)과 풀빅산(fulvic acid)의 특성을 보이는 용존유기물질으로 알려져 있다. C 피크는 반대로 육상 퇴적물 내에서 미생물에 의한 유기물의 분해로 생성되는 것으로 알려져 있다. 또한, 미생물에 의한 유기물 분해작용의 정도를 나타내는 HIX와 해양에서 1차 생산 기원이나 박테리아에 의한 자생적 기원을 나타내는 지표로 사용되는 BIX는 유기물의 기원을 추적하는데 좋은 지표로 사용된다(Zsolnay et al. 1999; Huguet et al. 2009).

행원리 주변 해수 표층에서 용존유기물질의 T 피크 성분 농도는 0.86–1.69 QSU(평균: 1.30 ± 0.30 QSU), M 피크 성분 농도는 0.75–1.22 QSU(평균: 0.94 ± 0.18 QSU),

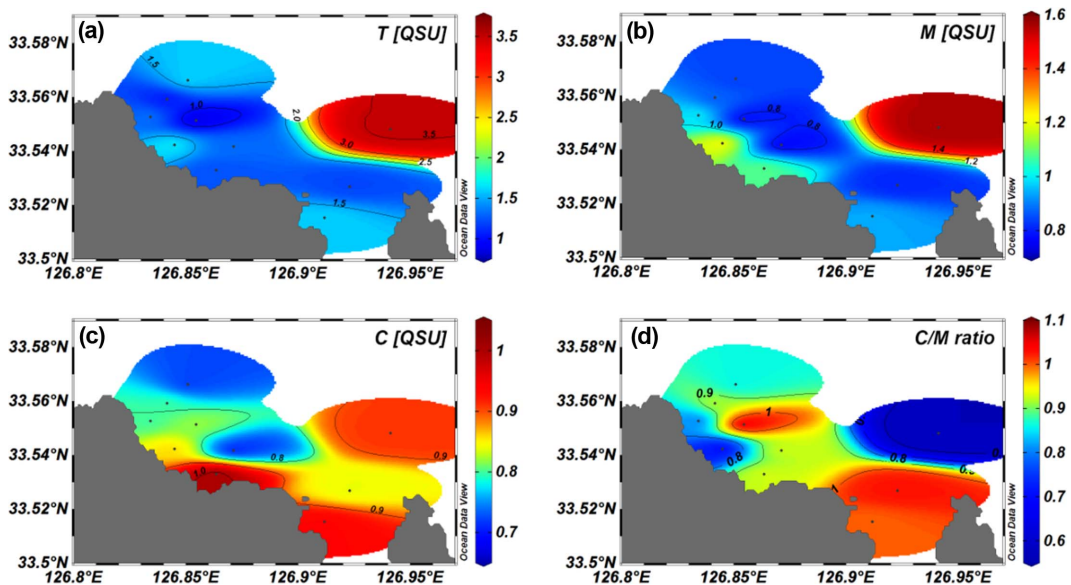


Fig. 5. Contour plots of (a) T, (b) M, (c) C, and (d) C/M ratio in surface seawater off the Haengwon-ri and Hado-ri

C 피크 성분 농도는 0.70–1.02 QSU(평균: 0.82 ± 0.10 QSU) 범위이며(Fig. 5), 중·저층에서 용존유기물질의 T 피크 성분 농도는 0.73–2.01 QSU(평균: 1.23 ± 0.50 QSU), M 피크 성분 농도는 0.75–1.19 QSU(평균: 0.95 ± 0.19 QSU), C 피크 성분 농도는 0.62–0.95 QSU(평균: 0.78 ± 0.14 QSU) 범위를 보였다. 하도리 주변 해수 표층에서 용존유기물질의 T 피크 성분 농도는 1.20–3.51 QSU(평균: 2.11 ± 1.23 QSU), M 피크 성분 농도는 0.81–1.56 QSU(평균: 1.10 ± 0.40 QSU), C 피크 성분 농도는 0.84–0.94

QSU(평균: 0.89 ± 0.05 QSU) 범위를 보였다. 행원리 주변 해수 표층에서 HIX 값은 0.3–0.9(평균: 0.7 ± 0.2), BIX 값은 1.0–1.8(평균: 1.3 ± 0.3) 범위이며(Fig. 6), 중·저층에서 HIX 값은 0.6–1.1(평균: 0.9 ± 0.2), BIX 값은 0.9–1.4(평균: 1.2 ± 0.2) 범위를 보였다. 하도리 주변 해수 표층에서 HIX 값은 0.3–0.5(평균: 0.4 ± 0.1), BIX 값은 1.0–2.0(평균: 1.5 ± 0.5) 범위를 보였다.

본 조사해역의 대부분 정점에서, 각 용존유기물질 성분의 표층 농도는 연안에서 외양으로 갈수록 낮은 경향을 보였지만, HD1-3 정점에서 매우 높은 농도의 T 피크와 M 피크가 관측되었다(Fig. 5). C:M 피크의 비 값은 하도리 주변 연안(HD1-1, 1-2)에서 매우 높게 관측(1.02 ± 0.02)되고 HD1-3 정점에서는 매우 낮게 관측(0.58) 되었다(Fig. 5). 육상기원의 용존유기물질과 해양기원의 용존유기물질 간의 비율인 C:M 피크 비율은 유기물의 기원을 추적하는데 좋은 지표로 사용되었다(Coble 1996; Tanaka et al. 2014). 일반적으로 연안 해역에서는 염분이 증가할수록 두 가지 용존유기물질 중 해양에서 생성되는 M 피크의 비율이 증가하기 때문에, C:M 비 값이 높을수록 육상 퇴적물이나 강에서 유기물이 기원하였음을 의미한다. 또한, HD1-3 정점에서 BIX 값은 1.96으로 다른 정점(1.32 ± 0.29)에 비해서 높게 관측되었다. 그러므로, 염분이 낮은 HD1-3 정점에서 높은 농도로 관측되는 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인은 양자강 희석수에 의한 육상 기원보다는 해양 생물의 1차 생산과 그에 수반되는 생물작용의 결과로 유기물이 생성된 것으로 판단된다.

용존유기물질의 농도는 염분과 유의미한 상관성을 보이지 않았기 때문에, 이 지역의 용존유기물질 농도 분포는 담 지하수와 양식장 배출수의 영향뿐만 아니라, 자외선에 의한 분해나 해수 중 생물에 의한 생성이나 분해 작용을 받았을 것으로 판단된다. 반면, 이 지역 표층 해수에

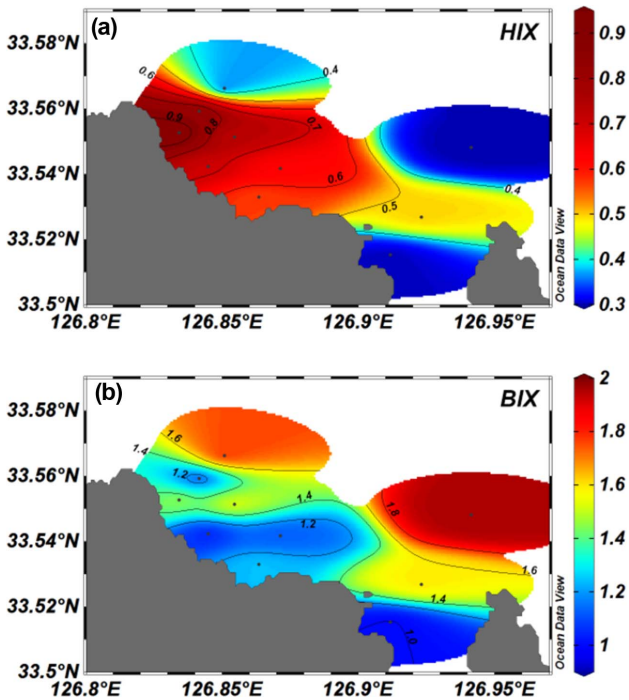


Fig. 6. Contour plots of (a) HIX and (b) BIX values in surface seawater off the Haengwon-ri and Hado-ri

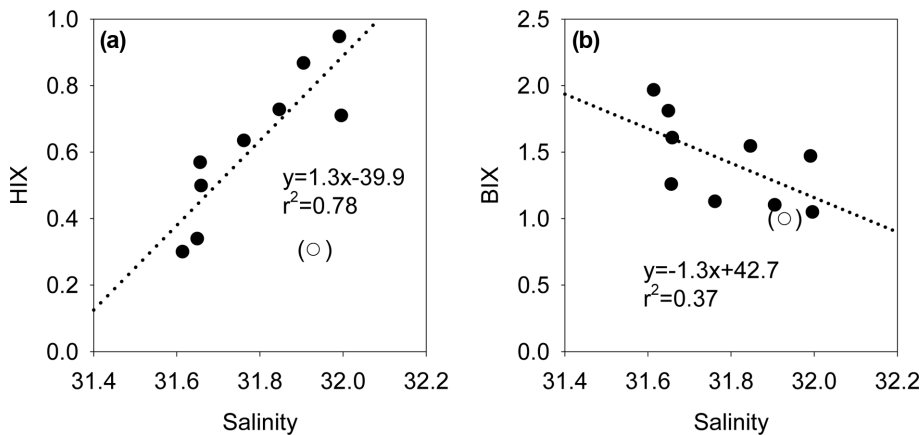


Fig. 7. Scatterplots of (a) HIX and (b) BIX against salinity in the surface water of the coastal ocean. Empty circle is for the HD1-1 stations

서 HIX는 염분과 좋은 양의 상관성을 보였다(Fig. 7). 반대로 BIX는 염분과 좋은 음의 상관성을 보였다(Fig. 7). 이때, HD1-1 정점에서는 철새에 의한 배설물로부터 기인한 유기물의 유입이 많을 것으로 판단하여, 상관관계에서 제외하였다. 이와 같이, 염분과 HIX와 BIX의 상관 관계를 통해, 용존유기물질 농도가 낮은 행원리 연안에서는 미생물에 의해 분해가 많이 되어 난분해성 용존유기물질이 우세한 것으로 판단되고, 이 결과는 용존유기물질 비값으로만 추측했던 용존유기물질의 특성을 뒷받침한다. 또한, 염분이 낮은 담 지하수와 양식장 배출수로부터 상대적으로 미생물에 의해 분해가 되지 않은 유기물이 연안 해역으로 공급할 가능성이 높다.

4. 결 론

본 연구지역에서 염분이 가장 낮게 나타나는 하도리 최외각 정점에서 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인 농도가 가장 높게 나타났다. 양식장 주변지역인 행원리에서는 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인 농도는 연안에서 외양으로 갈수록 높아지는 경향을 보였다. 염분과 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인 농도는 유의미한 음의 상관관계를 보이는 것으로 보아, 연안 지하수와 양식장 배출수는 이 해역 유기물의 주요한 기원이 아닌 것으로 판단된다. 또한, 하도리 주변 해역에서 발견되는 높은 농도의 용존유기질소와 용존유기인은 이곳 철새도래지의 배설물에 의한 영향을 받을 것으로 보인다. 행원리 양식장 주변에 표층 해수 중 낮은 유기물의 농도와 매우 높은 HIX와 용존유기탄소:용존유기질소 비 값을 바탕으로, 양식장으로부터 유기물 공급량은 적지만, 난분해성 유기물이 공급되고 있다고 판단된다. 하도리 외각 표층 해수에서 높은 농도로 관측되는 용존유기탄소, 용존유기질소, 용존유기인은 낮은 C:M 비 값과 높은 BIX 값을 바탕으로, 주로 생물 활동에 의해서 생성되는 것으로 판단된다. 이 지역의 유기물은 다양한 기원으로부터 공급 및 생성되는 것으로 생각되며, 제주도 연안 지하수, 양식장 배출수, 외양 해수 중 유기물에 대한 조사가 추후에 더 이루어진다면 정량적인 연구가 이루어질 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2016년도 제주대학교 학술연구지원 사업에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

Amon RMW, Benner R (1996) Bacterial utilization of

- different size classes of dissolved organic matter. *Limnol Oceanogr* **41**:41-51
- Carlson CA, Ducklow HW (1995) Dissolved organic carbon in the upper ocean of the central equatorial Pacific Ocean, 1992: daily and finescale vertical variations. *Deep-Sea Res II* **42**:639-656
- Carlson CA, Ducklow HW, Michaels AF (1994) Annual flux of dissolved organic carbon from the euphotic zone in the northwestern Sargasso Sea. *Nature* **371**:405-408
- Coble PG (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem* **51**:325-346
- Coble PG (2007) Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem Rev* **107**:402-418
- Doval MD, Hansell DA (2000) Organic carbon and apparent oxygen utilization in the western South Pacific and the central Indian Oceans. *Mar Chem* **68**:249-264
- Emerson S, Hedges JI (1988) Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* **3**:621-634
- Hansell DA, Carlson CA (1998) Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon. *Nature* **395**:263-266
- Hansell DA, Carlson CA, Suzuki Y (2002) Dissolved organic carbon export with North Pacific Intermediate water formation. *Global Biogeochem Cy* **16**:7-1-7-8
- Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond JM, Parlanti E (2009) Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org Geochem* **40**:706-719
- Jackson GA, Williams PM (1985) Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling. *Deep-Sea Res* **32**:223-235
- JDI (2008) Study on the solving conflicts between fishing village community and residents in using community fishing ground. Jeju Development Institute, Jeju, Synthesis Report, 135 p
- Jeong Y-H, Kim H-S, Yang J-S (2010) Statistical analyses of long-term water quality variation in the Geumgang-Reservoir: focused on the TP load by migrating birds excrement. *J Korean Soc Mar Environ Eng* **13**:223-233
- Jiao N, Herndl GJ, Hansell DA, Benner R, Kattner G, Wilhelm SW, Kirchman DL, Weinbauer MG, Luo T, Chen F, Azam F (2010) Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Rev Microbiol* **8**:593-599
- Kang YQ, Jin MS (1984) Annual variation of salinity in the neighbouring seas of Korea. *J Korean Soc Oceanogr*

- 19:105–110
- Karl DM, Bjorkman KM (2015) Dynamics of DOP. In: Hansell DA and Carlson CA (eds) Biogeochemistry of marine dissolved organic matter. Elsevier, Amsterdam, pp 233–334
- Kim G, Lee K-K, Park K-S, Hwang D-W, Yang H-S (2003) Large submarine groundwater discharge (SGD) from a volcanic island. *Geophys Res Lett* **30**:2098. doi:10.1029/2003GL018378
- Kim T-H, Kim G (2013) Factors controlling the C:N:P stoichiometry of dissolved organic matter in the N-limited, cyanobacteria-dominated East/Japan Sea. *J Mar Syst* **115–116**:1–9
- Kim T-H, Kim G, Lee S-A, Dittmar T (2015) Extraordinary slow degradation of dissolved organic carbon (DOC) in a cold marginal sea. *Sci Rep* **5**:13808. doi:10.1038/srep13808
- Kim T-H, Kwon E, Kim I, Lee S-A, Kim G (2013) Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. *J Sea Res* **78**:18–24
- Koh HJ, Park S-E, Cha H-K, Chang D-S, Koo J-H (2013) Coastal eutrophication caused by effluent from aquaculture ponds in Jeju. *J Kor Soc Mar Environ Saf* **19**:315–326
- KOSIS (2016) Korean Statistical Information Service Web. <http://kosis.kr> Accessed 2 Sep 2016
- Letscher RT, Hansell DA, Carlson CA, Lumpkin R, Knapp AN (2013) Dissolved organic nitrogen in the global surface ocean: distribution and fate. *Global Biogeochem Cy* **27**:141–153
- Manny BA, Johnson W, Wetzel R (1994) Nutrient additions by waterfowl to lakes and reservoirs: predicting their effects on productivity and water quality. *Hydrobiologia* **279**:121–132
- Nagata T, Kirchman DL (1992) Release of dissolved organic matter by heterotrophic protozoa: implications for microbial food webs. *Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnol* **35**:99–109
- NFRDI (2001) Oceanographic handbook of the neighbouring seas of Korea. Yemooon Press, Paju, 436 p
- Orrett K, Karl DM (1987) Dissolved organic phosphorus production in surface seawaters. *Limnol Oceanogr* **32**:383–395
- Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. In Hill MN (ed) *The sea*, vol 2. Interscience, pp 26–77
- Sipler RE, Bronk DA (2015) Dynamics of dissolved organic nitrogen. In: Hansell DA, Carlson CA (ed) *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Elsevier, Amsterdam, pp 233–334
- Tanaka K, Kuma K, Hamasaki K, Yamashita Y (2014) Accumulation of humic-like fluorescent dissolved organic matter in the Japan Sea. *Sci Rep* **4**:5292. doi:10.1038/srep05292
- Walsh TW (1989) Total dissolved nitrogen in seawater: a new-high-temperature combustion method and a comparison with photo-oxidation. *Mar Chem* **26**:295–311
- Williams PLB (1990) The importance of losses during microbial growth: commentary on the physiology, measurement and ecology of the release of dissolved organic material. *Mar Microb Food Webs* **4**:175–206
- Williams PM, Druffel ERM (1987) Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature* **330**:246–248
- Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, Steinweg B, Saccomandi F (1999) Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* **38**:45–50

Received Oct. 10, 2016

Revised Mar. 4, 2017

Accepted Mar. 10, 2017