

Article

제주도 해저 지하수 중 용존유기물질 분포 특성

송진욱¹ · 김정현² · 김태훈^{1*}

¹제주대학교 해양과학대학 지구해양학과
(63243) 제주특별자치도 제주시 제주대학로 102
²국립수산과학원 제주수산연구소
(63068) 제주특별자치도 제주시 연대마을길 6

Distributions of Dissolved Organic Matter in Submarine Groundwater Discharge (SGD) in Jeju Island

Jin-Wook Song¹, Jeonghyun Kim², and Tae-Hoon Kim^{1*}

¹Department of Earth and Marine Sciences, Jeju National University
Jeju 63243, Korea

²National institute of Fisheries Science, Jeju Fisheries Research Institute
Jeju 63068, Korea

Abstract : We observed the concentrations of Dissolved Organic Carbon (DOC) and Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) in coastal seawater and groundwater around a volcanic island, Jeju, Korea. The sampling of surface seawater and coastal groundwater was conducted in Woljeongri, Pyoseon, and Kwakgi beaches, in three sampling campaigns (June, July, and October 2016). The concentrations of DOC in groundwater were relatively higher in June and October than in July. Salinity and DOC concentrations in the coastal groundwater of Woljeongri and Pyoseon beaches did not show a marked relationship, whereas those in Kwakgi beach showed a good positive correlation (July: $R^2 = 0.64$, $P < 0.01$; October: $R^2 = 0.95$, $P < 0.01$). In addition, the concentrations of CDOM (C and M peaks) in the groundwater of Woljeongri and Pyoseon beaches, where saline groundwater discharge dominates, were relatively higher than those of Kwakgi beach, where fresh groundwater discharge dominates. The relatively higher DOC concentrations in the coastal groundwater of Woljeongri and Pyoseon, with higher CDOM concentrations, seem to be mainly from anthropogenic sources such as local pollution sources (i.e., aquaculture wastewater or domestic sewage). In order to understand the behavior of DOC in the coastal groundwater of a volcanic island, extensive studies are necessary in the future over a larger-area and greater time-scales using various isotopic tracers.

Key words : dissolved organic carbon, colored dissolved organic matter, seawater, groundwater, Jeju Island

1. 서 론

용존유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)의 약 97%는 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)

의 형태로 해양에 저장(700 Gt)되어 있다(Williams and Druffel 1987; Emerson and Hedge 1988; Amon and Benner 1996). 해양에 존재하는 DOC는 주로 해양생물에 의한 일차생산활동(autochthonous)에 의해 만들어지고 (Michaelis et al. 1986; Wu et al. 2004), 대기나 육상으로부터 공급(allochthonous)되기도 한다(Williams and Druffel

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

1987; Emerson and Hedge 1988; Amon and Benner 1996). 이렇게 생성된 DOC는 자외선에 의한 광분해작용과 미생물의 분해작용에 의해 무기형태로 제거된다(Mopper et al. 1991; Kawasaki and Benner 2006). 해양에는 대기 중에 존재하는 탄소의 양(750 Gt)과 비슷한 양의 유기탄소가 존재하고 물리적 혼합에 의해 심층으로 수송되는 탄소는 생물학적 펌프의 중요한 역할을 담당하며 전 지구적 탄소 순환에 영향을 줄 수 있다(Carlson et al. 1994; Hansell et al. 2002).

해저 지하수(Submarine Groundwater Discharge, SGD)는 암석 또는 퇴적물을 통하여 해양으로 유출되는 육상 기원의 담지하수(fresh groundwater)와 퇴적물 내로 공급된 해수가 재순환되어 해양으로 유출되는 염지하수(recirculated seawater)를 포함한다. 해저 지하수 유출량은 강물의 유출량과 비슷하거나 80-160% 정도 많다고 보고되었고, 이는 해저 지하수가 연안환경의 물질순환에 매우 중요하다는 것을 의미한다(Taniguchi et al. 2002; Burnett et al. 2003, 2006; Kim et al. 2005, 2012; Moore et al. 2008). 해저 지하수는 영양염류를 비롯하여 각종 화학성분을 해양으로 수송하는 역할을 하고(Church 1996; Burnett et al. 2001; Taniguchi et al. 2002), 연안의 생물 생산에 큰 영향을 주고 있다(LaRoche et al. 1997).

해저 지하수를 통한 DOC의 공급은 연안의 DOC 순환에 매우 중요한 것으로 보고되었다(Burnett et al. 2007; Santos et al. 2009). 미국 Gulf of Mexico와 North Inlet tidal estuary의 해저 하구를 통해 지하수로 배출되는 DOC 유출량은 연안 해수의 DOC 물질수지에 매우 중요하다고 알려져 있고, 육상 기원의 유기물 분포에 약 16-34%를 차지해 연안 환경에서 유기물의 생성에 해저 지하수는 공급원으로 작용한다고 보고하였다(Santos et al. 2009). 반면, 미국 West Neck Bay에서는 지하수 농도가 해수에 비해 낮아 지하수에 배출되는 DOC가 연안 환경에서 제거 원으로 작용될 가능성이 있다(Beck et al. 2007). 따라서, 해저 지하수 유출 과정에서 발생하는 유기물의 생성 및 제거가 해양의 DOM 농도에 영향을 주기 때문에 유기물의 분포를 연구하는 것이 중요하다(Swarzenski et al. 2006).

다공성 현무암으로 구성된 제주도는 강수의 대부분이 해저 지하수를 통해 연안으로 공급되고, Kim et al. (2003)에 의하면 제주 동부 지역에서의 염지하수와 담지하수 유출량은 각각 9×10^9 m³/yr와 0.2×10^9 m³/yr이고 제주 서부 지역에서는 각각 6×10^9 m³/yr와 1.3×10^9 m³/yr을 보고하였다. 이는 제주 전 지역에서는 염지하수 유출이 우세하지만, 제주 서부 지역에는 동부 지역보다 담지하수 유출이 우세한 결과를 알 수 있다. 또한, 제주도 전역에서 해저 지하수를 통해 유출되는 용존무기질소, 용존유기탄소, 용존유기질소의 유출량은 2.5×10^9 g/yr, 1.0×10^9 g/

yr, 1.1×10^9 g/yr으로 산출되었고(Kim et al. 2013), Jeong et al. (2012)은 제주도 방두만 지역에서 미량금속의 농도가 연안수에 비해 약 2배 높다고 보고하였다. 이처럼, 제주도에서 유출되는 해저 지하수가 해양으로의 물질수송에 중요한 공급원이 되는 것으로 판단된다. 하지만, 해저 지하수 중 DOC의 생성, 제거, 기원에 대한 연구는 매우 미흡하다.

유색 용존유기물(Colored Dissolved Organic Matter, CDOM)은 광학적으로 잘 반응하여 쉽게 측정할 수 있는 유기물로서, 유기물의 특성을 파악하는데 유용하다. CDOM의 형광분석법은 간단하면서도 생물 활동에 영향을 받지만 단시간 내의 혼합 과정에 대한 보전적 특성을 가지고 있어 유기물의 기원을 추적하는데 유용하게 이용된다(Del Castillo et al. 1999). 하지만, 해저 지하수 내에서 용존유기물질의 기원을 알아보기 위한 CDOM 분석에 관한 연구는 미비하다. 따라서, 본 연구에서는 제주도 내 해저 지하수 중 용존유기물질 농도분포를 살펴보고, CDOM을 이용하여 용존유기물질의 기원을 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

연구지역

제주도는 한반도 남해에 위치하고 있으며, 우리나라에서 가장 큰 화산섬이고 면적은 약 1,830 km²이다. 섬의 형태는 타원형 모양으로 섬 중앙에는 약 1,950 m의 한라산이 있고, 그 중심으로 동서사면은 약 3-5°의 완만한 경사를 이루고 남북사면으로는 약 5-8°로 급경사를 이루고 있다(Park 2004). 해양성 기후, 몬순기후의 영향을 동시에 받으며, 연간 강우량이 약 1,700 mm로 강우량이 가장 많은 다우지역이고 수 차례의 화산활동에 의해 투수성이 좋은 현무암으로 구성되어 있어 지층으로 침투하기가 매우 용이하다. 이러한 지질학적 특성에 의해 강우량이 적은 시기에는 대부분이 지하수로 스며들지만, 6-8월에는 강우량이 많아 일시적으로 지표면에 간헐천이 형성되어 강수의 일부가 해양으로 유출된다. 또한, 지하수 함양율이 44%로 전국 평균치인 18%보다 매우 높으며, 강우량에 따라 지하수 수위에 큰 변동이 있다(Kim et al. 2003; Koh 1997; Lee and Kim 2007).

연구방법 및 시료분석

본 연구는 2016년 6월, 7월, 10월 세 차례에 걸쳐 제주도 연안 중 월정 해수욕장 주변의 경우 제주 동부 하수처리장 부근, 표선해수욕장은 주변 대단지 육상 양식장 부근, 팍지 해수욕장에서 연안 해수와 지하수를 채수하였다. 10월에는 태풍 차바로 인해 많은 양의 비가 내린 직후 조사를 하여, 강수로 인한 지하수 유출의 영향을 살펴보고

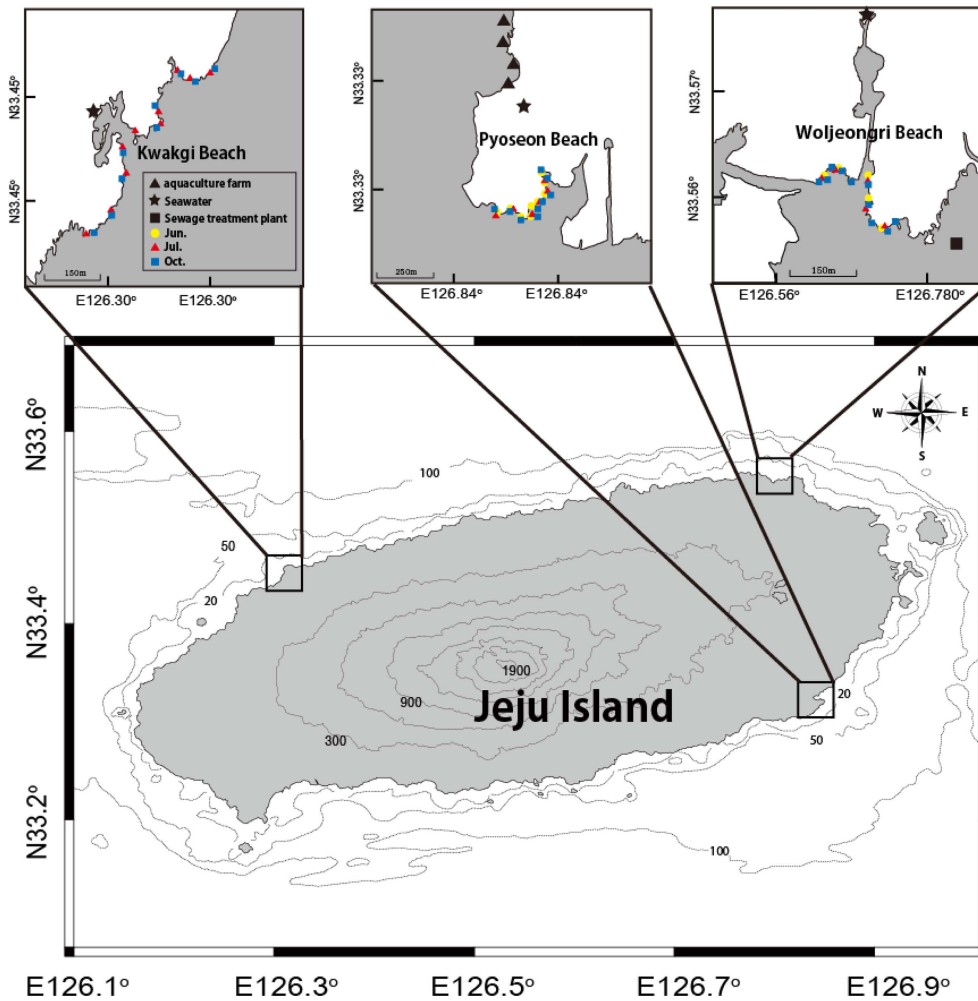


Fig. 1. Map showing the sampling stations in Woljeongri, Pyoseon, and Kwakgi beaches, Jeju Island, Korea

자 하였다. 6월 월정 해수욕장에서 지하수 5개, 연안수 1개, 표선 해수욕장에서 지하수 9개, 연안수 1개, 7월 월정 해수욕장에서 지하수 5개, 연안수 1개, 표선 해수욕장에서 지하수 6개, 연안수 1개, 광지 해수욕장에서 지하수 10개, 연안수 1개, 10월에는 월정 해수욕장에서 지하수 10개, 연안수 1개, 표선 해수욕장에서 지하수 9개, 연안수 1개, 광지 해수욕장에서 지하수 9개, 연안수 1개를 채수하였다. 지하수 중 유기물의 염분에 따른 농도 분포를 파악하기 위해 다양한 염분대의 시료를 채수하였다(Fig. 1).

연안 해수는 표층수를 채수하였으며, 담수는 해변에 용천수(spring water) 형태로 분출되는 표면수를 채수하였고, 해저 지하수는 간조 시 드러난 연안에서 약 50 cm 깊이의 웅덩이를 판 후 첫 번째 차오른 물은 플라스틱 비커를 사용하여 버린 후 다시 차오르는 공극수를 채수하였다. DOC와 CDOM의 분석 시료는 precombusted (500°C 3시간)된 GF/F 여과지(Whatman, 0.7 μm)로 여과를 하였다. DOC 시료는 열처리한 유리 앰플에 20 mL 채수 후

미생물활동을 억제 하기 위하여 6M 염산을 20 μL 첨가하여 pH 2 이하로 낮춘 후 토치로 입구를 마감하여 실온에 보관하였다. CDOM 특성을 최대한 보존하기 위해 실험실 furnace에서 미리 500°C에서 3시간 동안 열처리한 앰버 바틀에 시료를 약 30 mL를 넣어 4°C 이하 휴대용 냉장고에 보관하였다.

염분은 휴대용 염분계(portable salinometer, Professional, YSI)를 이용하여 현장에서 측정하였다. DOC의 농도는 고온산화법을 적용한 Shimadzu 사의 TOC-V_{CPH} 장비를 이용하여 측정하였고, 아세트아닐리드(acetanilide) 용액의 농도를 이용하여 검정곡선을 그려 표준화 하였다. DOC 인증 표준 물질(DSR: 44–46 μM , University of Miami)와 비교를 하여 5% 이내의 오차 범위를 보여 측정값의 신뢰도를 보증하였다.

CDOM의 형광 분석은 SCINCO 사의 FluoroMate FS-2의 scan mode로 각 시료의 형광 세기(intensity)를 측정하였다. 시료는 250–400 nm의 들뜸 파장(excitation wavelength)

범위에서 5 nm 간격마다 250–500 nm 범위의 방출 파장 (emission wavelength)을 2 nm 간격으로 측정하였다. 형광 세기는 상온(21–25°C)에서 최대값을 보이기 때문에, 냉장 보관된 시료를 분석 전 빛을 차단한 상태에서 실온에서 상온까지 온도를 높인 후 측정하였다. 석영 재질인 두께 1 cm 셀에 시료를 담아 기포를 제거한 후 셀 외벽에 먼지를 최대한 제거를 하고 형광분석기에 장착하였다. 바탕값을 보정하고 라만 산란 피크를 제거하기 위해 정제수 (De-Ionized Water, DIW)의 형광 세기를 분석마다 측정하였고, 초당 카운트(Counts Per Second, CPS) 단위로 표현되는 모든 측정값은 0.1 N 황산에 용해시킨 quinine sulfate 용액을 Ex/Em = 350/450 nm에서 형광을 측정하여 ppb QSE(quinine sulfate equivalent)으로 변환해 주었다. 결과 값은 MATLAB의 Savitsky-Goray filter법을 이용하여 보정한 후 들뜸-방출 매트릭스(excitation-emission matrix, EEMs)로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

제주도 지하수와 연안 해수 중 용존유기탄소(DOC)의 농도

2016년 월정 해수욕장에서의 6월 지하수 중 염분은 10.9–32.0(평균: 22.8 ± 8.7), DOC 농도는 91–155 μM(평균: 120 ± 30 μM), 7월 지하수 중 염분은 8.3–33.3(평균:

18.1 ± 9.9), DOC 농도는 48–97 μM(71 ± 20 μM), 10월 지하수 중 염분은 3.4–27.2(평균: 14.9 ± 8.1), DOC 농도는 41–182 μM(84 ± 39 μM)를 보였다(Table 1–3). 연안 해수 중 6월, 7월, 10월에서의 DOC 농도는 각각 88, 108, 132 μM을 보였다(Table 1–3). 지하수 중 DOC 농도는 6월에 가장 높은 값을 보이고, 7월과 10월에는 연안 해수에 비해서 상대적으로 낮은 값을 보였다.

표선 해수욕장에서의 6월 지하수 중 염분은 6.3–35.5(평균: 19.4 ± 10.2), DOC 농도는 46–99 μM(평균: 73 ± 19 μM), 7월 지하수 중 염분은 7.2–33.6(평균: 16.3 ± 9.8), DOC 농도는 33–69 μM(평균: 50 ± 14 μM), 10월 지하수 중 염분은 9.7–29.7(평균: 20.8 ± 7.7), DOC 농도는 53–93 μM(평균: 76 ± 12 μM)를 보였다. 연안 해수 중 6월, 7월의 DOC 농도는 각각 95, 99 μM을 보였다(Table 1–3). 지하수 중 평균 DOC 농도는 6월과 10월이 높은 값을

Table 2. Concentrations of temperature, salinity, DOC, and CDOM in groundwater and seawater (SW) of Woljeongri (WJ), Pyoseon (PS), and Kwakgi (KG) beaches in July 2016

Table 1. Concentrations of temperature, salinity, DOC, and CDOM in groundwater and seawater (SW) of Woljeongri (WJ), Pyoseon (PS) beaches in June 2016

Station	Temperature (°C)	Salinity	DOC (μM)	Fluorescence of CDOM (ppb QSE)	
				peak C	peak M
WJ 1	20.0	19.5	91	5.4	5.5
WJ 2	20.4	32.0	155	10.7	10.5
WJ 3	22.4	21.1	98	7.1	7.5
WJ 4	19.4	30.6	108	12.0	10.8
WJ 5	22.8	10.9	147	6.7	7.6
WJ SW	19.3	34.7	88	3.8	3.9
PS 1	20.0	13.6	76	5.0	4.9
PS 2	17.9	17.2	80	7.2	6.1
PS 3	19.9	15.6	46	5.6	5.6
PS 4	22.4	24.3	77	6.9	6.4
PS 5	23.0	28.3	91	7.2	7.1
PS 6	19.9	6.3	64	6.3	6.0
PS 7	18.4	11.5	48	4.4	4.2
PS 8	26.3	34.9	99	6.2	6.4
PS 9	20.7	35.5	49	3.4	3.6
PS SW	26.6	27.3	95	4.0	4.4

Station	Temperature (°C)	Salinity	DOC (μM)	Fluorescence of CDOM (ppb QSE)	
				peak C	peak M
WJ 1	19.4	12.5	48	6.4	6.4
WJ 2	22.1	33.3	83	5.0	5.0
WJ 3	20.5	22.3	56	5.6	5.6
WJ 4	23.0	8.3	97	5.5	5.4
WJ 5	21.6	14.2	73	5.7	5.6
WJ SW	23.2	33.0	108	3.7	3.7
PS 1	24.2	7.2	43	6.1	5.5
PS 2	25.6	20.6	62	6.4	6.1
PS 3	21.4	13.3	37	5.1	4.8
PS 4	24.2	15.0	54	7.4	6.7
PS 5	24.9	8.0	69	6.0	5.4
PS 6	22.4	33.6	33	3.3	3.3
PS SW	29.0	22.4	99	4.7	4.3
KG 1	22.0	0.3	77	4.5	4.7
KG 2	16.5	0.5	24	4.2	4.0
KG 3	17.4	0.4	21	3.8	3.6
KG 4	16.1	0.4	21	3.8	3.6
KG 5	26.6	27.4	84	4.6	4.3
KG 6	27.9	11.3	80	5.1	5.1
KG 7	16.6	0.6	13	3.8	3.4
KG 8	16.7	3.7	26	3.5	3.4
KG 9	16.9	0.1	15	3.9	4.1
KG 10	16.4	0.4	19	3.5	3.5
KG SW	24.9	27.8	94	3.8	4.0

Table 3. Concentrations of temperature, salinity, DOC, and CDOM in groundwater and seawater (SW) of Woljeongri (WJ), Pyoseon (PS), and Kwakgi (KG) beaches in October 2016

Station	Temperature (°C)	Salinity	DOC (μM)	Fluorescence of CDOM (ppb QSE)	
				peak C	peak M
WJ 1	21.2	6.4	41	8.4	8.4
WJ 2	22.6	9.0	69	8.3	7.9
WJ 3	22.8	18.9	57	7.8	7.6
WJ 4	24.7	26.0	92	6.3	6.4
WJ 5	22.9	8.8	182	20.1	20.0
WJ 6	26.0	27.2	92	6.5	6.5
WJ 7	22.9	14.1	67	8.3	8.3
WJ 8	22.1	15.6	66	8.4	8.5
WJ 9	23.1	3.4	72	8.6	8.4
WJ 10	22.5	20.1	97	10.3	10.8
WJ SW	23.1	29.8	132	4.5	4.9
PS 1	21.6	17.9	72	8.5	8.0
PS 2	21.2	27.5	85	7.6	7.3
PS 3	21.3	9.7	53	7.2	6.9
PS 4	21.0	27.3	86	8.0	7.9
PS 5	21.0	10.4	71	7.1	6.9
PS 6	21.7	29.7	78	8.8	8.0
PS 7	22.3	28.1	72	9.1	8.0
PS 8	21.8	18.8	68	9.5	8.3
PS 9	20.8	17.7	93	9.3	8.1
PS SW	19.5	33.3	-	4.3	3.6
KG 1	22.3	30.9	85	7.2	6.7
KG 2	18.4	7.9	40	5.4	5.3
KG 3	16.3	0.3	11	5.0	4.7
KG 4	17.4	11.5	40	5.2	5.1
KG 5	19.4	18.4	55	5.0	4.9
KG 6	21.0	27.4	74	5.5	5.4
KG 7	20.3	24.6	65	5.0	5.0
KG 8	17.1	4.9	28	4.9	4.8
KG 9	18.7	14.7	51	5.1	4.8
KG SW	21.4	30.9	69	3.9	4.1

보이고, 연안 해수에 비해서 상대적으로 낮은 값을 보였다.

곽지 해수욕장에서의 7월 지하수 중 염분은 0.1–27.4(평균: 4.5 ± 8.8), DOC 농도는 13–84 μM(평균: 38 ± 30 μM), 10월 지하수 중 염분은 0.3–30.9(평균: 15.6 ± 10.5), DOC 농도는 11–85 μM(평균: 50 ± 23 μM)를 보였다. 연안 해수 중 7월, 10월에서의 DOC 농도는 각각 94, 69 μM을 보였다(Table 2, Table 3). 지하수 중 평균 DOC 농도는 7월보다 10월에서 상대적으로 높은 값을 보이고, 연안 해수에 비해서 상대적으로 낮은 값을 보였다.

제주도 지하수와 연안 해수 중 유색 용존유기물질(CDOM)의 농도 분포

월정 해수욕장 주변에서의 6월 지하수 중 CDOM의 피크 C 농도는 5.4–12.0 ppb QSE(평균: 8.4 ± 2.8 ppb QSE), 피크 M 농도는 5.5–10.8 ppb QSE(평균: 8.4 ± 2.2 ppb QSE), 7월 지하수 중 피크 C 농도는 5.0–6.4 ppb QSE(평균: 5.6 ± 0.5 ppb QSE), 피크 M 농도는 5.0–6.4 ppb QSE(평균: 5.6 ± 0.5 ppb QSE), 10월 지하수 중 피크 C 농도는 6.3–20.1 ppb QSE(평균: 9.3 ± 3.9 ppb QSE), 피크 M 농도는 6.4–20.0 ppb QSE(평균: 9.3 ± 4.0 ppb QSE)을 나타냈고, 연안 해수 중 6월, 7월, 10월 평균 CDOM의 피크 C 농도는 각각 3.8, 3.7, 4.5 ppb QSE, 피크 M 농도는 각각 3.9, 3.7, 4.9 ppb QSE를 보였다(Table 1–3). 지하수와 연안 해수 중 CDOM의 피크 C, M의 평균 농도는 상대적으로 10월이 높았고, 7월이 낮게 나타났다. 또한, 지하수 중 CDOM의 피크 C, M의 평균 농도는 연안 해수에 비해 높게 나타났다.

표선 해수욕장에서의 6월 지하수 중 CDOM의 피크 C 농도는 3.4–7.2 ppb QSE(평균: 5.8 ± 1.3 ppb QSE), 피크 M 농도는 3.6–7.1 ppb QSE(평균: 5.6 ± 1.1 ppb QSE), 7월 지하수 중 피크 C 농도는 3.3–7.4 ppb QSE(평균: 5.7 ± 1.4 ppb QSE), 피크 M 농도는 3.3–6.7 ppb QSE(평균: 5.3 ± 1.2 ppb QSE), 10월 지하수 중 CDOM의 피크 C 농도는 7.1–9.5 ppb QSE(평균: 8.3 ± 0.9 ppb QSE), 피크 M 농도는 6.9–8.3 ppb QSE(평균: 7.7 ± 0.6 ppb QSE)을 나타냈고, 연안 해수 중 6월, 7월, 10월 평균 CDOM의 피크 C 농도는 각각 4.0, 4.7, 4.3 ppb QSE 피크 M 농도는 각각 4.4, 4.3, 3.6 ppb QSE를 보였다(Table 1–3). 지하수 중 CDOM의 피크 C, M의 평균 농도는 상대적으로 10월이 높았고, 연안 해수에 비해 높게 나타났다.

곽지 해수욕장에서의 7월 지하수 중 CDOM의 피크 C 농도는 3.5–5.1 ppb QSE(평균: 4.1 ± 0.5 ppb QSE), 피크 M 농도는 3.4–5.1 ppb QSE(평균: 4.0 ± 0.6 ppb QSE), 10월 지하수 중 피크 C 농도는 4.9–7.2 ppb QSE(평균: 5.4 ± 0.7 ppb QSE), 피크 M 농도는 4.7–6.7 ppb QSE(평균: 5.2 ± 0.6 ppb QSE)을 나타냈고, 연안 해수 중 7월과 10월 평균 CDOM의 피크 C 농도는 각각 3.8, 3.9 ppb QSE, 피크 M 농도는 각각 4.0, 4.1 ppb QSE를 보였다(Table 2, Table 3). 지하수와 연안 해수 중 CDOM의 피크 C, M의 평균 농도는 상대적으로 10월이 높았고, 7월이 낮게 나타났다. 지하수 중 CDOM의 피크 C의 평균 농도는 연안 해수보다 높게 나타났고, 7월 지하수 중 CDOM의 피크 M의 평균 농도는 연안 해수와 비슷하게 나타났지만, 10월의 경우 연안 해수보다 높게 나타났다.

Coble (1996)의 연구에 따르면 CDOM EEMs는 들뜸 파장과 방출 파장에서 나타나는 형광 세기를 등고선 형태

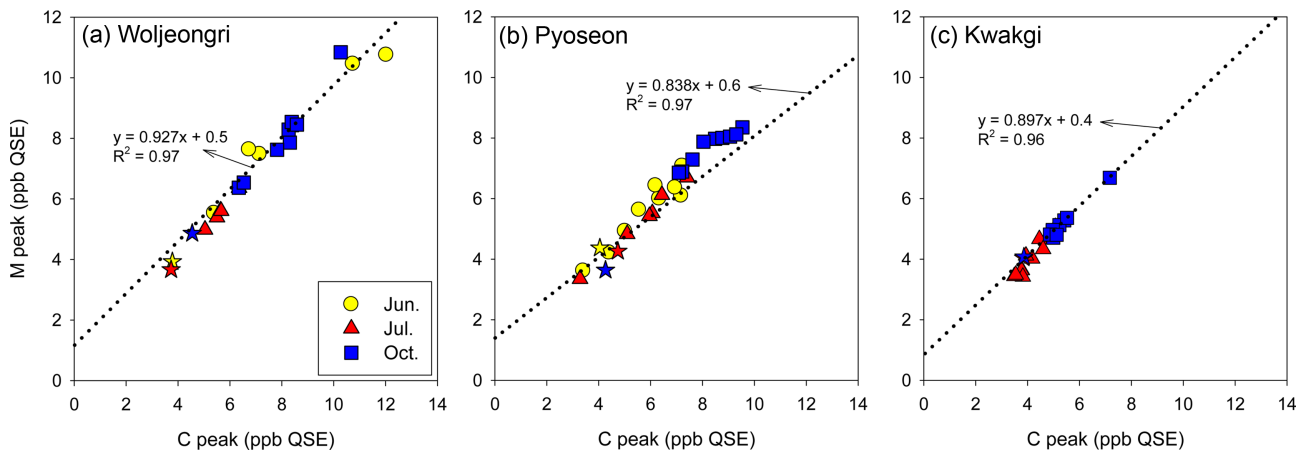


Fig. 2. Plots of C peak versus M peak in groundwater and seawater in (a) Woljeongri, (b) Pyoseon, and (c) Kwakgi beaches, Jeju Island, Korea. Star indicates seawater samples

로 나타낸 것으로 유기물의 특성을 구별할 수 있는 중요한 정보를 제공한다. 이 EEMs에 나타나는 CDOM의 피크 중 피크 C(Ex/Em 320–360/420–460)는 육상 기원의 humic 물질을 나타내고 피크 M(Ex/Em 290–310/370–410)은 해양에서 유래한 humic 물질인 것으로 알려져 있다. 해양 기원의 물질을 나타내는 피크 M은 농업 활동이나 하수 등 인위적 오염에 의해서 나타나기도 한다(Coble 2007). 본 연구에서는 피크 C와 M의 상관관계가 좋은 것으로($R^2 = 0.97$, $P < 0.01$) 보아 피크 C는 단순히 육상 기원의 humic 물질로 판단되기 보다는 오염 물질일 것으로 판단된다(Fig. 2).

제주도 지하수 중 용존유기탄소(DOC) 시공간적 분포 특성

제주도 월정, 표선 해수욕장에서 해저 지하수 중 DOC의 농도는 제주도 내 화순만 주변 지하수 중 DOC 농도보다($< 58 \mu\text{M}$) 높았지만, 광지 해수욕장의 경우 비슷하였다

(Kim et al. 2013). 다른 나라와의 선행 연구결과를 살펴보면, 본 연구에서 지하수 중 농도는 미국의 Gulf of Mexico ($> 300 \mu\text{M}$)와 Tempa Bay($30\text{--}670 \mu\text{M}$)에서 비해 상대적으로 낮은 값을 보였다(Chen et al. 2007; Santos et al. 2009). 전 세계의 대표적인 큰 강물 중 DOC 농도와 비교하면(Mississippi River: $733 \mu\text{M}$, Changjiang River: $1,033 \mu\text{M}$, Amazon River $375 \mu\text{M}$), 제주도 해저 지하수 중 DOC 농도는 상당히 낮은 수준임을 보여준다(Meybeck 1982; Gao et al. 2002).

제주도 지하수 중 DOC와 염분과의 상관관계를 살펴보면, 월정 해수욕장과 표선 해수욕장에서는 상관관계는 보이지 않았지만, 광지 해수욕장에서는 염분이 증가할수록 DOC 농도가 증가하는 경향을 보이고 좋은 양의 상관관계(7월: $R^2 = 0.64$, $P < 0.01$; 10월: $R^2 = 0.95$, $P < 0.01$)를 보였다(Fig. 3). Kim et al. (2013)에 의하면, 제주도 화순만 해저 하구에서는 해저 지하수 중 DOC 농도는 염분이 증

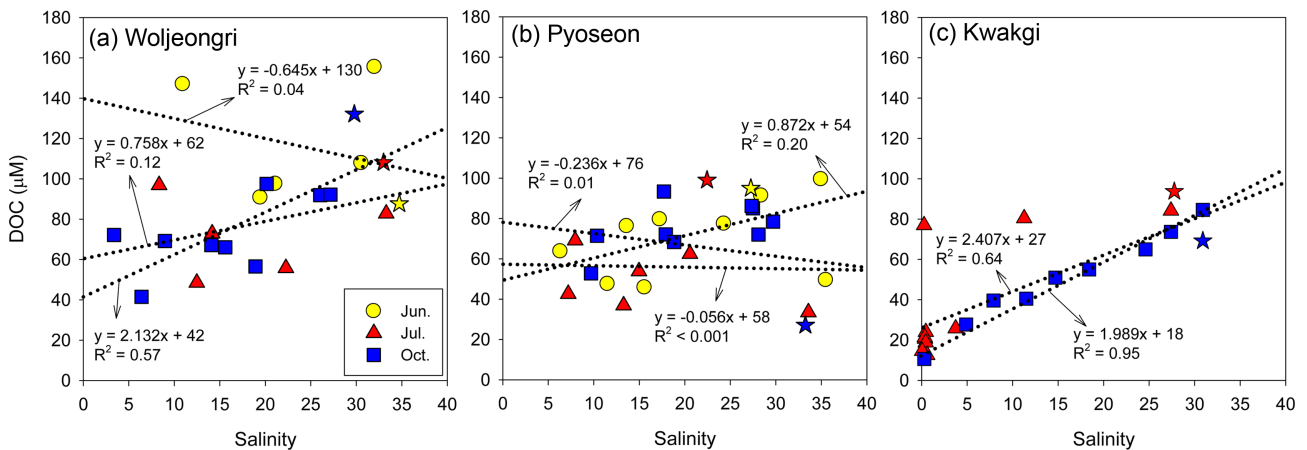


Fig. 3. Plots of salinity versus dissolved organic carbon (DOC) in groundwater and seawater in (a) Woljeongri, (b) Pyoseon, and (c) Kwakgi beaches, Jeju Island, Korea. Star indicates seawater samples

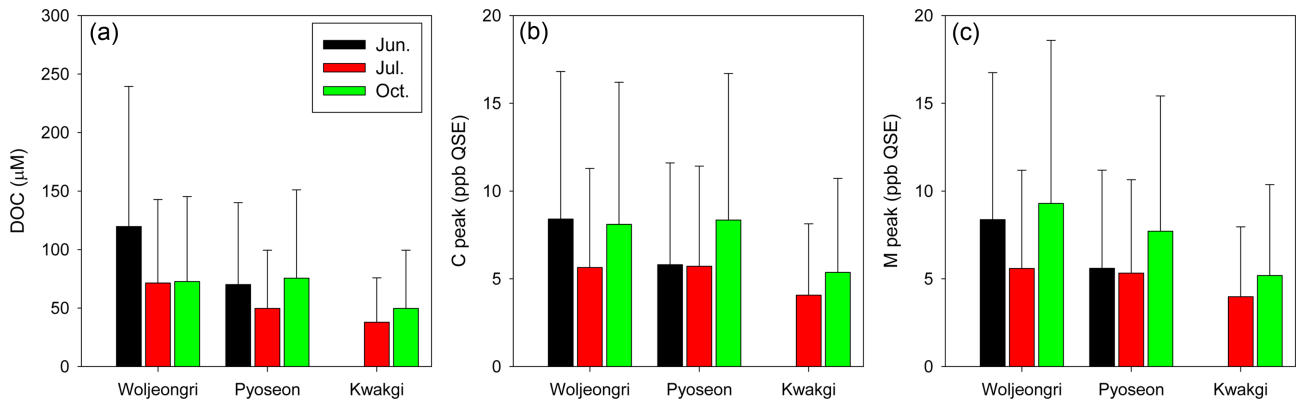


Fig. 4. The spatial and temporal variation in (a) dissolved organic carbon (DOC), (b) C peak, (c) M peak in groundwater

가할수록 증가하는 경향을 보이고, 이는 매우 낮은 농도의 담지하수가 해저 하구를 통과를 하면서 해양 기원의 DOC를 포함한 염지하수와 혼합이 되면서 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다고 보고하였다. 따라서, 광지 해수욕장의 경우 담지하수 유출이 우세하고, 해저 지하수의 유출 속도가 매우 빠를 것으로(Kim et al. 2003) 판단되어 해저 하구에서 유출되는 DOC는 보존적인 형태를 보일 가능성이 크기 때문에 화순만과 비슷한 경향을 보이는 것으로 판단된다.

제주도 지하수 중 DOC의 공간적 농도 분포를 살펴보면, 월정 해수욕장과 표선 해수욕장에서의 지하수 중 DOC 농도는 광지 해수욕장에서의 지하수 중 농도보다 약 40% 정도 높았다(Fig. 4). 월정 해수욕장의 경우 동부 하수처리장이 인접해 있고, 제주 상하수도본부에서 제시한 방류수 수질을 살펴본 결과, 화학적 산소 요구량(COD), 부유물질(SS), 총질소(TN), 총인(TP)의 농도는 각각 12.4, 1.6, 10.6, 1.3 mg/L로 법정 수질 기준치(COD: 40 mg/L, SS: 10 mg/L, TN: 20 mg/L, TP: 2 mg/L)를 넘지는 않지만(제주상하수도본부 2018), 연안에서의 결과값과 비교하면, 상대적으로 높은 농도를 보이고, 이는 많은 양의 유기물이 월정 해수욕장 주변으로 방류되고 있을 것으로 판단된다. 표선 해수욕장은 2016년 기준으로 제주도에 354개의 육상 양식장이 있고, 약 60% 정도가 서귀포시에(222개) 있으며, 서귀포시 표선리에 육상 양식장이 밀집된 곳 중 대표적인 지역이다(통계청 2018). Kim et al. (2009)에 의하면 2006년 7월부터 12월까지 제주도내 양식장 배출수의 COD를 분석한 결과 표선 양식장 배출수의 경우 평균 1.8 mg/L로 기준치인 2 mg/L를 초과하지 않지만, TN 농도는 평균 1.2 mg/L로 나타났으며, 기준치인 1 mg/L를 넘어섰다. 이는 하천과 바다 생물의 성장의 필수 요소로 과다한 양이 존재할 경우, 부영양화로 세균, 조류 등 대량 발생을 촉진하여 수질을 악화시킬 수 있다.

조사지역의 지하수 특성을 살펴보면 제주도 동부 지역은 염지하수 유출이 많고 서부 지역은 담지하수 유출이 많은 것으로 알려졌다(Kim et al. 2003). 따라서, 동부 지역에 위치한 월정 해수욕장과 표선 해수욕장은 상대적으로 염지하수의 영향을 많이 받는다. 점오염원인 하수처리장 배출수와 양식장 배출수는 배출관을 통해 각각 연안 1 km 이상, 몇 백 m 밖으로 배출된다. 따라서, 염지하수 유출이 우세한 이 두 해수욕장에서 하수처리장과 양식장에 의한 배출수가 다시 해저 하구로 침투되고 지하수와 혼합이 될 가능성이 있을 것으로 판단된다. 인위적인 유기물질의 기원을 보여주는 CDOM의 피크 C와 피크 M의 지하수 중 농도는 월정 해수욕장과 표선 해수욕장이 광지 해수욕장에 비해 상대적으로 높았다. 이전 연구 결과에 의하면, 광지 해수욕장과 같이 인위적인 오염이 적은 화순만 지역에서 피크 C(4.2 ± 1.1 ppb QSE)와 피크 M(4.0 ± 1.2 ppb QSE) 농도는 비슷한 수준을 보였다(Kim et al. 2013). 따라서, 월정 해수욕장과 표선 해수욕장에서의 DOC가 높은 이유를 종합적으로 살펴보면, 하수처리장과 양식장에서 연안으로 배출된 높은 유기물질이 해저 하구로 침투되어 지하수 중 DOC 농도가 상대적으로 광지 해수욕장에 비해 높을 것으로 판단된다.

제주도 해저 지하수 중 6월, 7월, 10월 중 DOC 농도 분포를 살펴보면, 월정 해수욕장에서 6월에 표선 해수욕장과 광지 해수욕장에서 10월 가장 높은 농도를 보였다(Fig. 4). 기상청에서 제공되는 제주시 강수량을 살펴보면(기상청 2017), 6월, 7월, 10월 조사 시기로부터 5일 전 강수량은 각각 12.1 mm, 0 mm, 225.3 mm이었다. 특히, 10월 경우 조사를 수행하기 바로 전 날 태풍 차바가 제주도로 북상 하였고, 이에 많은 비가 내렸다. 제주도 지하수 중 DOC와 염분과의 상관관계가 6월과 7월에 비해 10월에 상대적으로 더 좋은 양의 상관관계를 보이고, 강수량이 가장 많은 10월에 해저 지하수 중 피크 C와 피크 M의 농도

는 가장 높게 나타나는 것으로 보아 육상기원의 유기물질이 해저 하구로 빠르게 통과하면서 연안으로 공급 될 가능성이 있을 것으로 판단된다. 하지만, 본 연구에서는 각 시기별 지하수 중 DOC 농도의 편차가 크고 각 시기별 빗물과 담지하수 중 DOC end-member 값이 없기 때문에 강수량이 지하수 중 DOC 분포를 직접적으로 결정하는 요인으로 판단하기는 어렵다. 이처럼, 제주도 해저 지하수 중 DOC 분포는 시공간적으로 다양한 분포를 보여, 염분에 따른 특성, 지하수 특성, 물리적 혼합 및 해류의 특성, 육상으로부터 인위적 오염기작(농축산 폐수, 양식장 배출수, 하수처리장 배출수 등), 계절적 특성, 연안환경에서 생물생산으로부터 생성되는 유기물질의 분포 등 종합적인 조사를 통해 해저 지하수 중 DOC 분포 특성을 파악하여야 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

제주도 월정, 표선 해수욕장의 해저 지하수 중 DOC 농도는 괘지 해수욕장에 비해 상대적으로 높았다. 조사 시기별 해저 지하수 중 DOC 농도를 살펴보면, 10월에 해저 지하수 중 DOC 농도가 두 조사 시기(6월과 7월)에 비해 상대적으로 높았다. 유기물질의 추적자로 사용되는 CDOM의 농도 분포를 살펴보면, DOC 분포와 지역적 시기적으로 유사한 경향을 보인다. 이는, 월정, 표선 해수욕장 주변에는 하수처리장과 양식장이 위치하고 있어, 배출수에 의한 육상으로부터 공급된 인위적인 오염물질이 상대적으로 많을 것으로 판단된다. 해저 지하수 중 염분과 DOC의 상관관계를 보면, 월정, 표선 해수욕장에서는 분산이 심하여 경향성이 없었지만, 괘지 해수욕장에서는 염분이 증가할수록 DOC 농도가 증가하는 양의 상관관계를 보였다. 또한, 태풍 차바로 인해 많은 강수량이 내린 10월에 상관관계가 상대적으로 더 좋게 나타났다. 강수에 의해 육상기원의 유기물질이 해저 하구로 빠르게 통과하면서 연안으로 공급 될 가능성이 있을 것으로 판단된다. 향후, 제주도의 해저 하구에서의 DOC 거동을 파악하기 위하여, $\delta^{13}\text{C}$ 과 $\delta^{14}\text{C}$ 같은 다양한 동위 원소 추적자를 사용하고, 다양한 지역과 장기적인 관측이 필요하다.

사 사

이 논문은 2017년도 제주대학교 학술연구지원 사업에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

기상청 (2017) 국내기후자료. <http://www.weather.go.kr>

- Accessed 20 December 2017
- 제주상하수도본부 (2018) 공공하수처리시설 방류수 수질검사 결과. <http://www.jejuwater.go.kr> Accessed 12 May 2018
- 통계청 (2018) 양식방법별 어종에 따른 경영체 현황. <http://www.kostat.go.kr> Accessed 12 March 2018
- Amon RMW, Benner R (1996) Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnol Oceanogr* **41**:41-51
- Burnett WC, Taniguchi M, Oberdorfer J (2001) Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *J Sea Res* **46**:109-116
- Burnett WC, Bokuniewicz H, Huttel M, Moore WD, Taniguchi M (2003) Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* **66**:3-33
- Burnett WC, Aggarwal PK, Aureli A, Bokuniewicz H, Cable JE, Charette MA, Kontar E, Krupa S, Kulkarni KM, Loveless A (2006) Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci Total Environ* **367**(2-3):498-543
- Burnett WC, Wattayakorn G, Taniguchi M, Dulaiova H, Sojisuporn P, Rungsupha S, Ishitobi I (2007) Groundwater-derived nutrient inputs to the upper Gulf of Thailand. *Cont Shelf Res* **27**:176-190
- Beck AJ, Tsukamoto Y, Tovar-Sanchez A, Huertadiaz M, Bokuniewicz HJ, Sanudo-Wilhelmy SA (2007) Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. *Appl Geochem* **22**:477-490
- 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
- Church TM (1996) An underground route for the water cycle. *Nature* **380**:579-580
- Chen Z, Hu C, Conmy RN, Muller-Karger F, Swarzenski P (2007) Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida. *Mar Chem* **104**:98-109
- 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 biochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem Rev* **107**(2):402-418
- Del Castillo CE, Coble PG, Morell JM, Lopez JM, Corredor JE (1999) Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Mar Chem* **66**:35-51
- Emerson S, Hedges JI (1988) Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* **3**:621-634
- Gao Q, Tao Z, Shem Y, Sun Y, Yi W, Xing C (2002) Riverine organic carbon in the Xijiang River (South

- China): seasonal variation in content and flux budget. *Environ Geol* **41**:826–832
- Hansell DA, Carlson CA, Suzuki Y (2002) Dissolved organic carbon export with North Pacific intermediate water formation. *Global Biogeochem Cy* **16**(1):7-1–7-8. doi:10.1029/2000GB001361
- Jeong JW, Jim G, Han SH (2012) Influence of trace element fluxes from submarine groundwater discharge (SGD) on their inventories in coastal waters off volcanic island, Jeju, Korea. *Appl Geochem* **27**(1):37–43
- Kawasaki N, Benner R (2006) Bacterial release of dissolved organic matter during cell growth and decline: molecular origin and composition. *Limno Oceanogr* **51**:2170–2180
- Kim G, Lee K-K, Park KS, Hwang DW, Yang HS (2003) Large submarine groundwater discharge (SGD) from a volcanic island. *Geophys Res Lett* **30**:2098. doi:10.1029/2003aGL018378
- Kim G, Ryu JW, Yang HS, Yun ST (2005) Submarine groundwater discharge (SGD) in to the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes: implications for global silicate fluxes. *Earth Planet Sc Lett* **237**:156–166
- Kim MC, Jang TW, Han YJ, Kim JS, Harikrishan R, Oh DC, Kim KY, Heo MS (2009) Physico-chemical characteristics of aquacultural discharging water in Jeju island. *J Life Sci* **19**(7):943–948
- Kim TH, Waska H, Kwo Em IG, Suryaputra N, Kim G (2012) Production, degradation and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat. *Mar Chem* **142–144**:1–10
- Kim TH, Kwon E, Kim I, Lee SA, 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 K (1997) Characteristics of the groundwater and hydrogeologic implications of the Seoguipo Formation in Cheju Island. Ph.D. Thesis, Pusan National University, 325 p
- LaRoche J, Nuzzi R, Waters R, Wyman K, Falkowski P, Wallace D (1997) Brown tid blooms in Long Island's coastal waters linked to interannual variability in groundwater flow. *Glob Change Biol* **3**:397–410
- Lee JM, Kim G (2007) Estimating submarine discharge of fresh groundwater from a volcanic island using a freshwater budget of the coastal water column. *Geophys Res Lett* **34**(11):L11611. doi:10.1029/2007GL029818
- Meybeck M (1982) Carbon, nitrogen, and Phosphorus transport by world rivers. *Am J Sci* **282**:401–450
- Michaelis W, Ittekkot V, Degens ET (1986) River inputs into oceans. In: Lasserre P, Martin JM (eds) *Biogeochemical* processer at the landsea boundary. Elsevier, Amsterdam, pp 37–52
- Moore WS, Sarmiento JL, Key RM (2008) Submarine groundwater discharge revealed by ^{228}Ra distribution in the upper Atlantic Ocean. *Nat Geosci* **1**:309–311
- Mopper K, Zhou X, Kieber RJ, Kieber DJ, Sikorski RJ, Jones RD (1991) Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature* **353**:60–62
- Park GS (2004) Assessment of the discharge of submarine groundwater and associated chemical constituents from Jeju Island, Korea. Ph.D. Thesis, Pukyong National University, 141 p
- Santos IR, Burnett WC, Dittmar T, Suryaputra IGNA, Chanton J (2009) Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochim Cosmochim Acta* **73**:1325–1339
- Swarzenski PW, Orem WG, McPherson BF, Baskaran M, Wan Y (2006) Biogeochemical transport in the Loxahatchee river estuary: the role of submarine groundwater discharge. *Mar Chem* **101**:248–265
- Taniguchi M, Burnett WC, Cable JE, Turner JV (2002) Investigation of submarine groundwater discharge. *Htdrol Process* **16**:2115–2129
- Williams PM, Druffel ERM (1987) Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature* **330**:246–248
- Wu Y, Zhang J, Cho KW, Hong GH, Chng CC (2004) Origin and transport of sedimentary organic matter in the Yalujiang estuary, North China. *Estuaries* **27**:583–592

국문 참고자료의 영어 표기

English translation / Romanization of references originally written in Korean

- Korea Meteorological Administration (2017) Domestic climate data. <http://www.weather.go.kr> Accessed 20 Dec 2017
- Special autonomy for Jeju water supply and drainage headquarters (2018) The waterwork quality of water onspction result. <http://www.jejuwater.go.kr> Accessed 12 May 2018
- Statistics Korea (2018) The current Fishery households by culture type and species. <http://www.kostat.go.kr> Accessed 12 Mar 2018

Received Apr. 13, 2018

Revised Jun. 4, 2018

Accepted Jun. 8, 2018