KJEE 52(3): 192-201 (2019)
https://doi.org/10.11614/KSL.2019.52.3.192
ISSN: 2288-1115 (Print), 2288-1123 (Online)

Original article

팔당호 난분해성 유기물에 대한 조류기원 유기물의 기여

이연정 · 하선용[1] · 허 진[2] · 신경훈[3,*]

한국해양과학기술원 해양생태연구센터, [1]극지연구소 극지해양과학 연구부,
[2]세종대학교 환경에너지공간융합학과, [3]한양대학교 해양융합과학과

Algal Contribution to the Occurrence of Refractory Organic Matter in Lake Paldang, South Korea: Inferred from Dual Stable Isotope (^{13}C and ^{15}N) Tracer Experiment. *Yeonjung Lee* (0000-0003-4538-6325), *Sun-Yong Ha*[1] (0000-0003-1361-2930), *Jin Hur*[2] (0000-0002-2844-1970) *and Kyung-Hoon Shin*[3,*] (0000-0002-3169-4274) (*Marine Ecosystem Research Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology,* [1]*Division of Polar Ocean Sciences, Korea Polar Research Institute;* [2]*Department of Environment, Energy & Geoinformatics, Sejong University;* [3]*Department of Marine Science and Convergence Engineering, Hanyang University*)

Abstract While a fairly large amount of organic matter is produced daily via phytoplankton photosynthesis in Lake Paldang, South Korea, knowledge of the role of algal-derived organic matter (OM) as a refractory OM source is not adequate. To understand the contribution of algal-derived OM to the refractory pool, biodegradation experiment and $KMnO_4$ oxidation experiment were conducted for 60 days using ^{13}C and ^{15}N labeled natural phytoplankton assemblage. The assemblage was collected from Lake Paldang on May 20, 2010. The photosynthetically produced total organic carbon ($TO^{13}C$), particulate organic carbon ($PO^{13}C$), and particulate nitrogen ($P^{15}N$) remained at 26%, 20%, and 17% of the initial concentrations, respectively, in the form of non-biodegradable organic matter. In addition, 12% and 38% of $PO^{13}C$ remained after $KMnO_4$ treatment on Day 0 and 60, respectively. These results indicate that photosynthetic products could be an important source of refractory organic matter after microbial degradation. Moreover, the microbially transformed algal-derived OM could contribute to the oxidation rate of the chemical oxygen demand.

Key words: ^{13}C tracer method, primary productivity, $KMnO_4$ oxidation, non-biodegradable organic matter, non-oxidized organic matter

서 론

조류기원 유기물은 수생태계를 지지하는 중요한 에너지원이다. 그러나 부영양화 등으로 조류가 과도하게 번식할 경우 이들은 오히려 관리의 대상이 된다. 조류의 대량 발생은 투명도 감소, 용존산소 고갈, 이취미물질 및 독성물질 발생을 유발하는 등 수계에 악영향을 미친다(Kolmankov *et al*., 2002; De Figueiredo *et al*., 2004; Shen *et al*., 2013; Byun *et al*., 2015). 특히 상수원으로 사용되는 수계에서 이들의 대증식은 정수처리 공정의 효율감소 및 처리비용 증가를 야기한다. 뿐만 아니라 조류기원 유기물 역시 난분해성 유기물과 마찬가지로 염소 소독부산물(Disinfection by-products, DBPs)을 생성하는 주요 전구물질로 작용한다(Hur *et al*., 2006; Hong *et al*., 2008; Lui *et al*., 2011).

우리나라 공공수역은 생물화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, BOD)을 기준으로 관리되어 왔다. 이는 생분해성 유기물에 대한 효율적 관리로 이어졌으며,

Manuscript received 10 June 2019, revised 31 August 2019,
revision accepted 15 September 2019
* Corresponding author: Tel: +82-31-400-5536, Fax: +82-31-416-6173,
E-mail: shinkh@hanyang.ac.kr

ⓒ The Korean Society of Limnology. All rights reserved.
This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provide the original work is properly cited.

그에 따라 BOD 수치는 지속적으로 감소 또는 유지되는 추세를 보이고 있다. 반면, 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)은 전국적으로 정체 또는 증가하는 경향을 보이고 있으며(Ministry of Environment, 2013), 이러한 BOD 및 COD의 상반된 변동양상에 따라 BOD/COD 비는 감소하는 특징을 보인다. 이는 유기물 내 난분해성 유기물의 비율이 증가하고 있음을 의미한다(Vollertsen and Hvitved-Jacobsen, 2002). 수계 내 유기물의 축적은 우리나라 뿐만 아니라 전 세계적으로 관찰되는 현상이며(Evans *et al*., 2005; Driscoll *et al*., 2016), 그 원인을 파악하고 농도 변화 추세를 예측하기 위한 다양한 노력들이 진행되고 있다(Sawicka *et al*., 2017; Manninen *et al*., 2018). 수자원 관리 시 유기물 농도 및 질적조성은 상수처리 효율성 및 비용과 관련있기 때문에 이들의 장기적 변화양상 이해 및 예측은 국가적으로 매우 중요한 이슈라 할 수 있다. 따라서 현재 유기물 관리지표가 총 유기탄소로 전환되었지만, 수계 내 난분해성 유기물 농도의 장기적 변화양상을 이해하고 예측하기 위해서는 이들의 잠재적 원인물질이 과거 유기물 관리지표였던 COD 값에 영향을 주는지 여부를 파악할 필요가 있다.

일반적으로 조류기원 유기물은 쉽게 분해된다는 인식 때문에 COD 값을 증가시키는 원인물질로 고려되지 않았다. 그러나 일부 연구자들은 생분해 실험을 통해 수 달이 지난 후에도 조류기원 유기물이 수층 내 잔존하고 있음을 확인하였으며(Hanamachi *et al*., 2008; Kragh and Søndergaard, 2009), Lee *et al*. (2016) 역시 안정동위원소 첨가 생분해(biodegradation) 실험을 통해 조류기원 유기물이 팔당호 난분해성 유기물에 상당량 기여할 수 있음을 밝힌 바 있다. 그러나 이전 연구의 대부분은 장기간 배양 후 미생물에 의해 생분해되지 않고 남아있는 조류기원 유기물의 양을 이용하여 난분해성 유기물에 대한 이들의 기여를 판단하였다. 이러한 연구결과는 조류기원 유기물이 COD 값에 직접적으로 영향을 주는지 여부를 판단하는 데 한계가 있다. 특히 난분해성 유기물을 생분해[일정 기간(5-28일) 암실배양] 후 남아있는 유기물의 양으로 정의하기도 하지만(Servais *et al*., 1989; Ministry of Environment, 2011), BOD/COD 비 역시 난분해성 유기물의 지표로 사용(Vollertsen and Hvitved-Jacobsen, 2002; Luan *et al*., 2017)되고 있음을 고려할 때 난분해성 유기물에 대한 조류기원 유기물의 기여를 확인하기 위해서는 생분해 이후 남아있는 양뿐만 아니라 산화제 처리 후 남아있는 조류기원 유기물의 양을 함께 확인할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 생분해실험과 산화제($KMnO_4$) 처리실험을 함께 실시하여 팔당호 수층 난분해성 유기물에 대한 조류기원 유기물의 기여를 확인하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료채취 및 배양실험

식물플랑크톤 1차생산력 측정 및 생분해실험을 위해 2010년 5월 20일 팔당댐 앞 1개 정점에서 원수를 채수하였다(Fig. 1a). 1차생산력 측정을 위한 시료채취 및 현장 배양실험(in situ incubation)은 이전에 보고된 방법과 동일하게 수행하였다(Lee *et al*., 2006; Min *et al*., 2012). 요약하자면, 현장에서 광량계(Li-1000, Li-COR, USA)를 이용하여 광량을 측정한 후 상대광량 100%, 50%, 10%, 1%인 깊이(표층, 0.75 m, 2 m, 4.5 m)에서 현장수를 채수하였다. 그 후 ^{13}C 추적자($NaH^{13}CO_3$; 98 atom % ^{13}C, Isotec, Sigma-Aldrich)를 첨가하여 각 깊이에서 현장 배양실험을 실시하였다(Fig. 1b). 현장수 내 용존 무기탄소(Dissolved Inorganic Carbon, DIC) 농도 및 입자성 유기탄소(Particulate Organic Carbon, POC)의 탄소 안정동위원소 비($\delta^{13}C$) 측정을 위한 시료를 추가로 샘플링하였으며, 배양이 끝난 후 POC와 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)의 농도 및 $\delta^{13}C$ 값 측정을 위한 시료를 샘플링 하였다. 여과 시 미리 태운 GF/F 여과지를 이용하였다. 미생물에 의한 분해 이후 남아있는 비 생분해성 유기물(non-biodegradable organic matter, NBOM)에 대한 조류기원 유기물의 기여를 파악하기 위해 동일정점 표층 3 m 이내에서 채수한 물 시료를 100 μm 망목으로 거른 후 실험실로 가져와 20°C 하에서 장기배양실험(long-term incubation)을 실시하였다(Fig. 1c). 조사 당시 현장수온은 23.6°C였다. 배양 시 미리 산세척한 폴리카보네이트 재질의 배양용기(9 L, 6개)를 이용하였으며, 충분한 양의 식물플랑크톤 생물량을 얻기 위해 배양기 내에서 3일간 빛을 주고 배양하였다(광량: ~140 $\mu mol\ m^{-2}\ s^{-1}$). 그 후 식물플랑크톤 광합성에 의해 새롭게 생성된 유기물을 총 유기물과 구분하기 위해 ^{13}C 및 ^{15}N 추적자[$(^{15}NH_4)_2SO_4$; 98 atom % ^{15}N, Isotec, Sigma-Aldrich]를 첨가하여 동일 빛 조건 하에서 하루 동안 배양한 후 60일간 암배양을 실시하였다. 추적자 첨가 전에 얻은 시료를 natural, 암배양 시작 전에 얻은 시료를 T0로 간주하였고, 암배양 시작 후 5, 15, 28, 60일째 시료를 채취하였다(총 6회). 1회 시료채취 시 한 개의 9 L 배양용기 내 물 시료를 모두 사용하였다. POC 및 DOC, 입자성 질소(Particulate Nitrogen, PN)의 농도 및 탄소/질소 안정동위원소 비($\delta^{13}C$/ $\delta^{15}N$)와 DIC 농도를 측정하기 위한 시료를 샘플링하였으며, 여과 시 미리

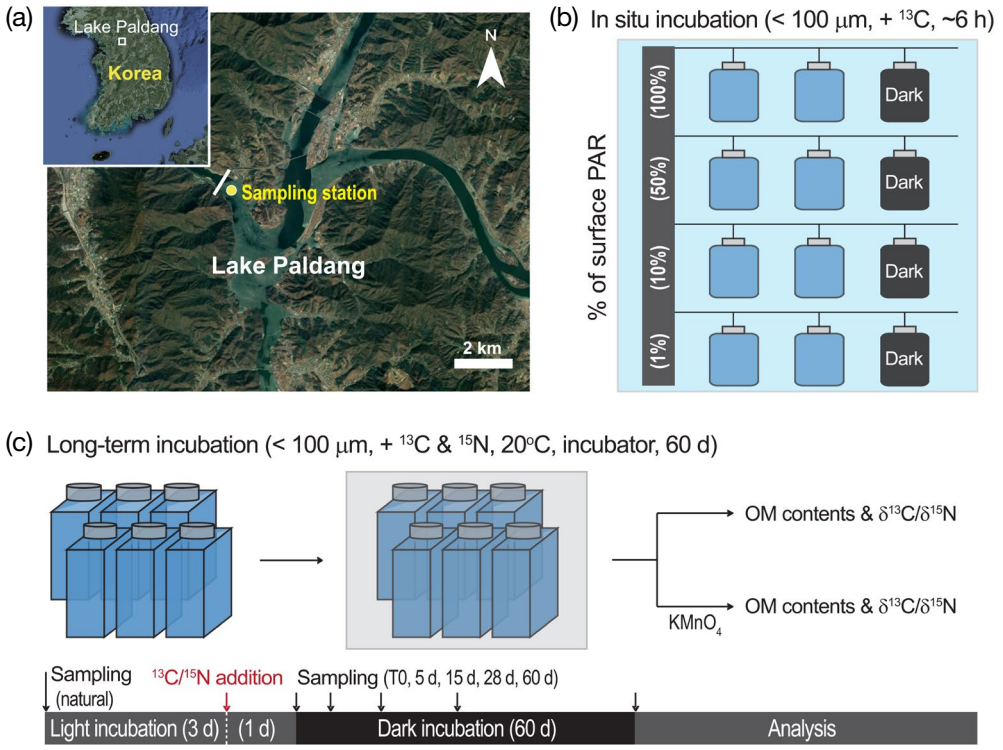

Fig. 1. Study area (a) and schemes of in situ incubation (b) and long-term incubation (c) experiments.

태운(450°C, 4시간) GF/F 여과지를 이용하였다. POC는 약 100~300 mL, PN은 약 300~700 mL의 시료를 여과하였으며, 3반복 시료를 채취하였다. 분석 시 시료손실에 대비하여 모든 물 시료는 여과하여 함께 보관하였다.

2. 산화제($KMnO_4$) 처리실험

산화제 처리 후 남아있는 유기물(non-oxidized organic matter)에 대한 조류기원 유기물의 기여를 파악하기 위해 장기배양실험 시료 일부를 이용하여 산화제처리 실험을 진행하였다. 산화제는 2015년 이전까지 수질 및 수생태계 환경기준으로 사용되었던 COD_{Mn} 법에서 사용된 과망간산칼륨($KMnO_4$)을 이용하였으며, 산화제 처리 방법은 수질오염공정시험법(Ministry of Environment, 2004)을 따랐다. 요약하자면, 시료에 황산 및 황산은 분말을 첨가한 후 0.025 N 과망간산칼륨액을 넣고 수욕상에서 30분간 가열반응시켜 유기물을 산화시켰다. 이때 시료와 첨가한 시약의 비율은 공정시험법과 동일하게 유지하였으며, 증류수를 이용하여 같은 조건으로 바탕시험을 수행하였다. 그 후 미리 태운 GF/F 여과지로 여과하여 유기물 농도(POC, PN, DOC) 및 탄소 또는 질소 안정동위원소 비($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) 측정을 위한 시료를 채취하였다.

3. 시료분석 및 자료처리

DIC 및 DOC 농도는 총 유기탄소 분석기(TOC-VCPH, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이때 DOC 분석은 NPOC (Non purgeable organic carbon) 방법을 사용하였으며, 측정 시료에 대해 5% 이내의 오차를 보였다. POC 및 PN의 농도는 원소분석기(Euro EA3028, Euro Vector, Milan, Italy)를 이용하여 분석하였으며, TOC 농도는 POC와 DOC를 합하여 계산하였다. POC 및 PN, DOC의 $\delta^{13}C$ 또는 $\delta^{15}N$ 값은 원소분석기와 결합되어 있는 안정동위원소질량분석기(Isoprime, GV Instruments, Manchester, UK)를 이용하여 분석하였다. 이때, $\delta^{13}C$ 값 측정을 위한 시료는 염산을 이용하여 무기탄소를 제거한 후 분석하였으며, $\delta^{15}N$ 값은 산처리를 하지 않은 시료를 이용하여 분석하였다. 산화제 처리 후 남아있는 PN 농도는 검출한계 미만이었다.

1차생산 속도는 Hama *et al.* (1983)의 식(1)에 따라 계산하였다.

$$\text{Production rate}\,(\rho c(t)) = \frac{\Delta POC\,(t)}{t} = \frac{a_{is} - a_{ns}}{a_{ic} - a_{ns}} \times \frac{POC\,(t)}{t} \quad (1)$$

a_{is}: ^{13}C atomic percentage of particulate matter at the end of the incubation
a_{ns}: ^{13}C atomic percentage in natural sample
a_{ic}: ^{13}C atomic percentage in dissolved inorganic carbon in the incubation bottle
t: Incubation time
ΔPOC(t): Increase in particulate organic carbon concentration during the incubation
POC(t): Concentration of particulate organic carbon at the end of the incubation

또한 본 논문에서는 동일한 식을 이용하여 광합성 시 체외로 배출된 DOC의 생성속도를 함께 계산하였다. 탄소순환속도(specific production rate, SPR)는 입자 또는 용존 유기탄소의 생성속도를 농도로 나누어 계산하였으며, SPR 값이 1이 될 경우 하루 동안 POC 또는 DOC의 100%가 식물플랑크톤 광합성에 의해 순환(turnover)됨을 의미한다. 용존 유기물 휴믹화를 나타내는 지표인 휴믹지표(humification index, HIX)는 형광 특성을 이용하여 계산하였다. 여기파장 254 nm에서 250~500 nm 범위의 방출파장을 측정하였으며, 그 후 Ohno (2002)의 식(2)에 따라 HIX를 계산하였다. HIX는 0~1의 범위를 보인다.

$$HIX = \frac{\Sigma I_{435\text{-}480}}{\Sigma I_{300\text{-}345}} \quad (2)$$

I = Fluorescence intensity at each wavelength

60일 장기배양시료 내 광합성을 통해 새롭게 생성된 유기물은 $TO^{13}C$, $PO^{13}C$, $P^{15}N$, $DO^{13}C$ 등으로 표시하였으며, 그 양은 Hama *et al*. (2004)의 식(3)을 이용하여 계산하였다.

$$AOM = \frac{a_{is} - a_{ns}}{a_{ic} - a_{ns}} \times C\,(\text{or N}) \quad (3)$$

AOM: Concentration of algal-derived organic matter
a_{is}: ^{13}C (or ^{15}N) atomic percentage in an incubated sample
a_{ns}: ^{13}C (or ^{15}N) atom percentage in a natural (non-incubated) sample
a_{ic}: ^{13}C (or ^{15}N) atom percentage in dissolved inorganic carbon (or nitrogen)
C (or N): Concentration of organic carbon (POC or DOC) or particulate nitrogen

암배양 실험 동안 시간에 따른 유기물의 농도 변화를 이용하여 미생물에 의해 쉽게 분해되는 유기물(biodegradable organic matter, BOM)과 NBOM의 농도 및 각 유기물 pool의 분해속도상수(degradation rate constant, k)를 계산하였다. 이때 모델식으로는 1차 지수감소모델(first-order exponential decay model)을 이용하였으며(Lønborg *et al*., 2009; Lee *et al*., 2016), 관련식은 아래와 같다(4). 곡선 적합(curve fitting) 시 SIGMA PLOT 10.0 프로그램을 이용하였다.

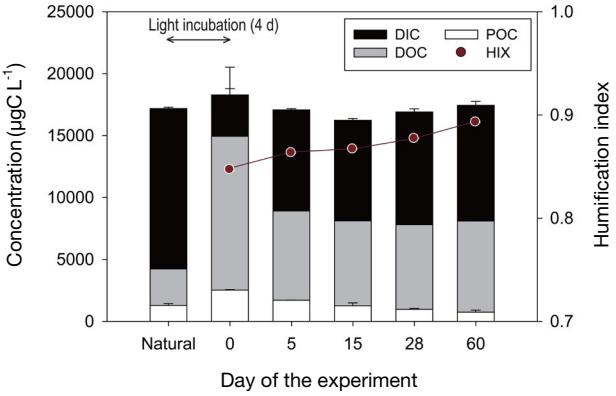

Fig. 2. Changes in carbon pool and humification index (HIX) during dark incubation experiment.

$$OM(t) = BOM \times \exp(-kt) + NBOM \quad (4)$$

OM(t): Amount of organic matter remaining at time t
BOM: Amount of biodegradable organic matter
k: Degradation rate constant
t: time
NBOM: Amount of non-biodegradable organic matter

본 논문에서는 "비 생분해성 유기물"과 과망간산칼륨에 의해 산화되지 않고 남아있는 "비 산화된 유기물"을 모두 난분해성 유기물로 간주하여 결과를 해석하였다.

결 과

1. 1차생산력

2010년 5월 팔당댐 앞 정점에서 측정된 1차생산력은 1,397 mgC m^{-2} d^{-1}였으며, 광합성 시 체외로 배출된 DOC의 생성속도는 192 mgC m^{-2} d^{-1}였다. 현장에서 하루 동안 식물플랑크톤 광합성에 의해 생성되는 POC 및 DOC의 양을 깊이 별로 비교해 보았을 때, 표층과 상대광량 50%인 깊이에서 이들의 생성속도가 가장 높게 나타났으며, 동일 깊이에서 하루 동안 광합성에 의해 순환되는 유기물의 비율은 POC가 약 50%, DOC가 약 4%였다(Table 1). 깊이가 증가할수록 POC 및 DOC의 생성속도 및 탄소순환속도

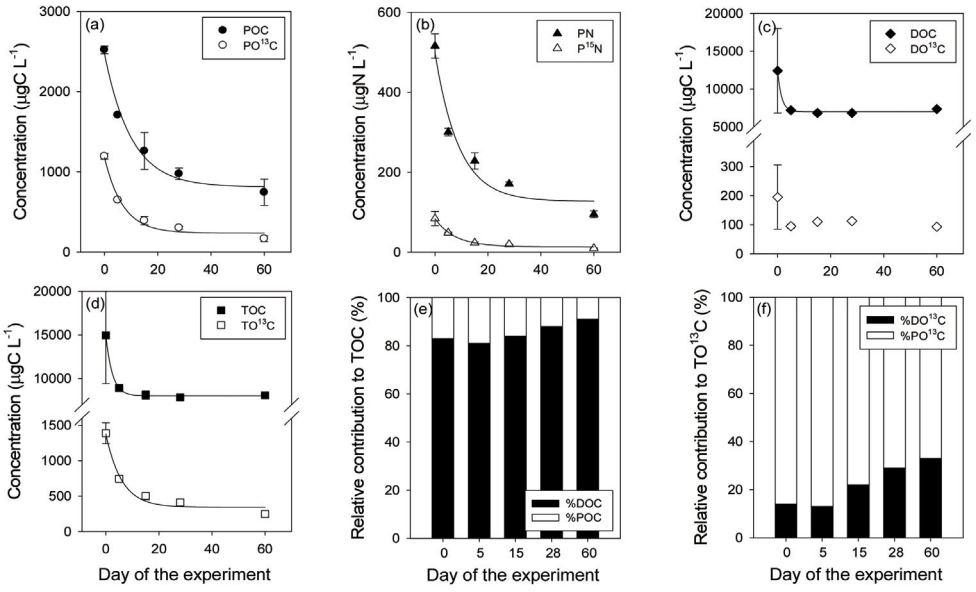

Fig. 3. Changes in concentrations of particulate organic carbon (POC) (a), particulate nitrogen (PN) (b), dissolved organic carbon (DOC) (c), total organic carbon (TOC) (d), and relative contributions of POC and DOC to TOC (e, f) during the long-term dark incubation experiment. ^{13}C or ^{15}N ($PO^{13}C$, $P^{15}N$, $DO^{13}C$, and $TO^{13}C$) indicate photosynthetically-produced organic matter.

Table 1. Production rates (mean ± standard deviation) of particulate organic carbon (PR_{POC}) and dissolved organic carbon (PR_{DOC}) and specific production rates of particulate organic carbon (SPR_{POC}) and dissolved organic carbon (SPR_{DOC}) at the sampling depth.

Depth (m)	PR_{POC} (μgC L^{-1} d^{-1})	PR_{DOC} (μgC L^{-1} d^{-1})	SPR_{POC} (d^{-1})	SPR_{DOC} (d^{-1})
0 (100%)*	606 ± 47	103 ± 13	0.47	0.04
0.75 (50%)	633 ± 34	99 ± 11	0.50	0.04
2 (10%)	258 ± 14	49 ± 1.9	0.24	0.02
4.5 (1%)	19 ± 1.1	9.4 ± 0.58	0.02	0.004

*Numbers in parentheses indicate the % of surface PAR

(SPR)는 감소하였다.

2. 장기 암배양 실험 동안 유기물의 농도변화

초기(T0, 배양기 내 빛 조건 하 4일 배양 후) 장기 암배양 시료 내 POC 농도는 현장수(natural)에 비해 약 2배 이상 증가하였으며, DOC의 농도 역시 4배 이상 증가하였고, DIC 농도는 약 4배 정도 감소하였다(Fig. 2). 그 후 POC 및 DOC 농도는 감소하였으며, DIC의 농도 및 차지 비율은 증가하였다. T0에서 60일째로 갈수록 HIX 값은 증가하였다. 60일간의 암배양 기간 동안 POC 및 $PO^{13}C$, PN, $P^{15}N$, DOC, TOC, $TO^{13}C$ 농도는 지수함수적으로 감소하였으며, TOC 내 DOC 및 $TO^{13}C$ 내 $DO^{13}C$의 비율은 점차 증가하였다(Fig. 3). 암배양 기간 동안 $DO^{13}C$의 경우 증가와 감소가 반복되었다. $TO^{13}C$에 대한 $DO^{13}C$의 비율은 초기 14%에서 60일 후 33%로 약 2배 이상 증가했다. POC 및 PN 농도는 배양 기간 동안 서서히 감소하는 경향을 보인 반면, DOC의 농도는 초기 5일간 크게 감소한 뒤 60일까지 비교적 유사한 값을 보였다. 초기 TOC 내 DOC의 높은 비율(약 83%) 때문에 TOC 역시 DOC와 유사한 경향을 보였다. 전체 유기물에 대한 비 생분해성 유기물의 비율은 TOC 및 DOC가 50% 이상으로 비교적 높았으며, POC 및 PN은 각각 33%, 25%로 나타났다(Table 2). 실험 기간 동안 조류에 의해 새롭게 생성된 광합성 산물($TO^{13}C$, $PO^{13}C$, $P^{15}N$)은 전체 유기물에 비해 NBOM의 비율이 낮았다. 분해속도상수(k)는 TOC 및 DOC에서 높게 나타났으며, POC와 PN의 경우 광합성 산물($PO^{13}C$, $P^{15}N$)에서 더 높은 값을 보였다.

3. 산화제 처리($KMnO_4$) 후 남아있는 유기물의 농도변화

암배양 실험 기간 동안 TOC 및 POC, $PO^{13}C$의 농도는 지수함수적으로 감소하는 반면, 과망간산칼륨에 의해 산화되지 않고 잔존하는 TOC 및 POC (non-oxidized TOC,

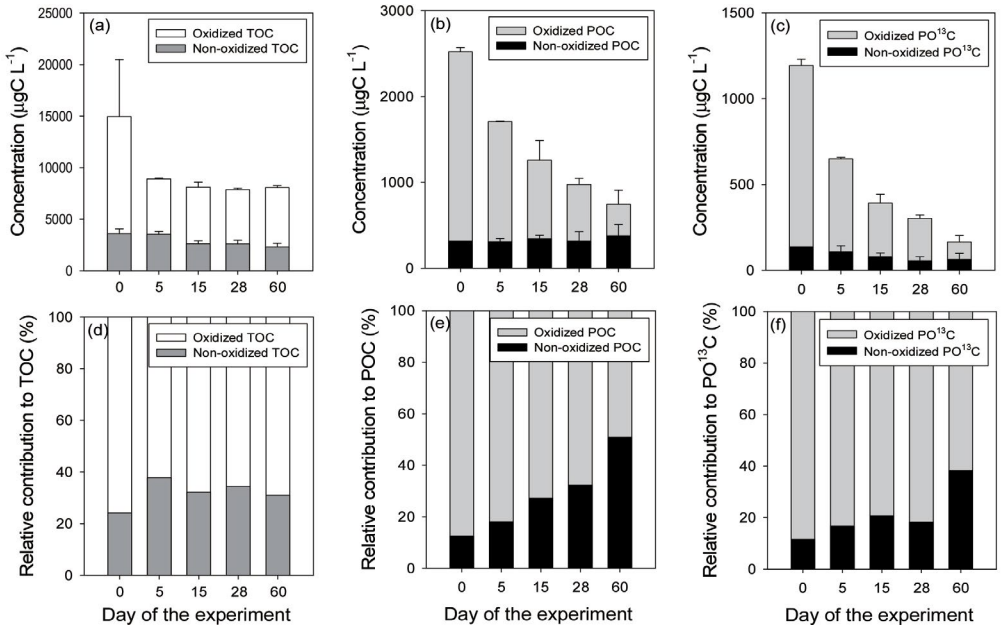

Fig. 4. Concentrations of total organic carbon (TOC) and particulate organic carbon (POC, $PO^{13}C$) (a, b, c) and relative contributions of oxidized organic carbon and non-oxidized organic carbon to TOC and/or POC by $KMnO_4$ treatment (d, e, f). $PO^{13}C$ indicate photosynthetically-produced POC.

Table 2. Concentrations of organic matter (biodegradable organic matter, BOM; non-biodegradable organic matter, NBOM) and degradation rate constants (k) for different organic matter pools. A first-order exponential decay model was fitted to measured concentrations vs. incubation time (day). ^{13}C or ^{15}N ($TO^{13}C$, $PO^{13}C$, and $P^{15}N$) indicate photosynthetically-produced organic matter.

	BOM ($\mu g\,C$ or $\mu g\,N\,L^{-1}$)	NBOM ($\mu g\,C$ or $\mu g\,N\,L^{-1}$)	k (d^{-1})	R^2	*p*
TOC	6,950	7,990 (53%)*	0.40	0.99	<0.01
$TO^{13}C$	1,024	351 (26%)	0.17	0.94	0.03
POC	1,661	811 (33%)	0.10	0.97	0.02
$PO^{13}C$	943	236 (20%)	0.14	0.96	0.02
PN	372	127 (25%)	0.11	0.91	0.04
$P^{15}N$	70	14 (17%)	0.13	0.98	0.01
DOC	5,411	7,010 (56%)	0.67	0.98	<0.01

*Numbers in parentheses indicate the relative contribution of NBOM to organic matter.

$TO^{13}C$, POC, and $PO^{13}C$)의 농도는 비교적 일정한 값을 보였다(Fig. 4). 암배양 기간 동안 TOC의 산화율은 60~77%로 암배양 기간에 따른 일정 경향이 관찰되지 않았던 반면, POC 및 $PO^{13}C$의 산화율은 각각 49~87%, 62~88%로 TOC에 비해 변화가 컸으며 암배양 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 모든 유기물 pool에서 산화제 처리 후 남아있는 유기물(non-oxidized OM)의 농도는 모델을 통해 산출된 비 생분해성 유기물(NBOM) 농도에 비해 낮았으며, NBOM 대비 non-oxidized OM의 평균비율은 TOC, DOC, POC, $PO^{13}C$가 각각 36%, 37%, 41%, 38%였다(Fig. 5).

고 찰

1. 장기 암배양 실험을 통한 난분해성 유기물에 대한 조류기원 유기물의 기여 규명

장기 암배양 시료 내 $PO^{13}C$ 및 $P^{15}N$의 분해속도상수(k)는 이전 연구들(Pett, 1989; Lee *et al*., 2016)과 유사한 값을 보였으며, bulk POC 또는 PN에 비해 높게 나타났다. 이는 광합성을 통해 새롭게 만들어진 유기물이 더 쉽게 분해됨을 의미한다. 그러나 TOC의 k값은 $TO^{13}C$에 비해 높았으며, DOC 역시 매우 높은 k 값을 보였다. 장기 암배양 시작

시점(T0)에 DOC의 농도는 현장수에 비해 약 4배 이상 높았으며, DIC 농도는 약 4배 이상 낮았다. 이는 암배양 시작 전 배양기 내 빛 조건 하에서 4일간 배양 시 활발한 조류 광합성이 일어났음을 의미하며, 그로 인해 ^{13}C 또는 ^{15}N 추적자를 첨가하기 전 이미 다량의 DOM이 광합성하는 과정에서 체외로 배출(Extracellular Dissolved Organic Matter, EDOM)되었을 가능성이 있다. 따라서 T0 시점에 ^{13}C가 동화되지 않은 조류기원 DOC (EDOM)의 비율이 매우 높았을 것으로 판단되며, 이는 DOC 및 TOC의 빠른 분해로 이어진 것으로 사료된다. 실제 지수성장기의 단일 식물플랑크톤 종을 이용한 생분해 실험 시 DOC의 k 값이 0.3~0.5의 범위를 보인다고 보고된 바 있다(Chen and Wangersky, 1996). 한편, 단일 규조류 시료에서 추출한 DOM과 cell debris (POM)를 이용하여 미생물에 의한 분해실험을 실시한 결과, DOM이 POM에 비해 빠르게 분해됨이 보고된 바 있다(Ohnishi *et al*., 2004). 이는 미생물이 입자에 비해 용존 형태의 조류기원 유기물을 더 빠르게 이용함을 의미하며, 이로 인해 본 연구에서 $PO^{13}C$나 $P^{15}N$의 k 값보다 DOC의 k 값이 더 높게 나타난 것으로 판단된다.

Ogawa *et al*. (2001)은 글루코스나 글루탐산과 같이 쉽게 분해되는 유기물이 미생물에 의해 48시간 이내에 사용된 후 난분해성 유기물로 전환되어 1년 이상 분해되지 않고 남아있음을 보고한 바 있다. 본 연구에서도 암배양 시 5일간 DOC가 빠르게 감소된 후 60일까지 비교적 일정한 농도를 유지하였다. 그러나 HIX 값은 5일째에서 60일째로 갈수록 점차 증가하였다. Hunt and Ohno (2007)는 DOM이 분해될수록 쉽게 분해되는 특징을 가진 단백질계 용존 유기물(tryptophan-like DOM)은 감소하는 반면 DOM 내 방향족 구조 및 HIX 값은 증가함을 보고한 바 있다. 다시 말해 HIX의 증가는 DOM의 휴믹화, 구조적 복합도 증가, 난분해적 특성 증가를 의미한다(Cox *et al*., 2000; Kalbitz *et al*., 2000; Singh *et al*., 2014; Dong *et al*., 2017). 본 연구에서도 암배양이 진행될수록 비록 용존 유기물의 농도는 유사하지만 이들의 질적 조성은 계속 변하고 있을 것으로 사료되며, DOM 내 난분해성 유기물의 비율이 증가했을 것으로 판단된다. 이러한 연구 결과는 입자 및 용존 형태의 조류기원 유기물이 미생물에 의해 빠르게 사용 및 순환되어 수계 난분해성 유기물의 양을 증가시키는 데 기여할 수 있음을 의미한다.

Baines and Pace (1991)는 담수 및 해양에서 수행된 16개 연구의 결과를 바탕으로 산출한 결과 식물플랑크톤 광합성 시 고정된 탄소의 약 13%가 용존 유기물 형태로 체외 배출된다고 보고한 바 있다. 본 연구에서 암배양 실험 초기(T0)에 광합성에 의해 생성된 $DO^{13}C$의 양은 $TO^{13}C$의 14%로 이전 보고와 유사한 수준이었다. 일차생산력 측정을 위해 현장 배양한 시료 역시 $DO^{13}C$의 생성속도가 $TO^{13}C$의 12% 수준이었다. 이렇게 광합성을 통해 만들어진 조류기원 유기물은 본 실험 조건에서 약 26%가 미생물에 의해 분해되지 않고 비 생분해성 유기물의 형태로 잔존하고 있었다. 2011년 5월 동일 지점에서 수행된 암배양 실험에서는 $TO^{13}C$의 20%가 비 생분해성 유기물의 형태로 남아있었다(Lee *et al*., 2016). 비록 본 연구에서는 시료 채취 당시 현장의 미생물 양, 미생물 군집, 영양염 농도 등에 대한 분석을 실시하지 못하였으나, 이들 항목을 포함한 다양한 생물화학적 요인들이 비 생분해성 유기물의 잔존비율에 영향을 주었을 것으로 사료된다. 향후 보완된 연구를 통해 조류기원 비 생분해성 유기물의 양과 다양한 생물화학적 요인들 간의 상호영향을 이해하기 위한 지속적인 노력이 필요할 것으로 사료된다.

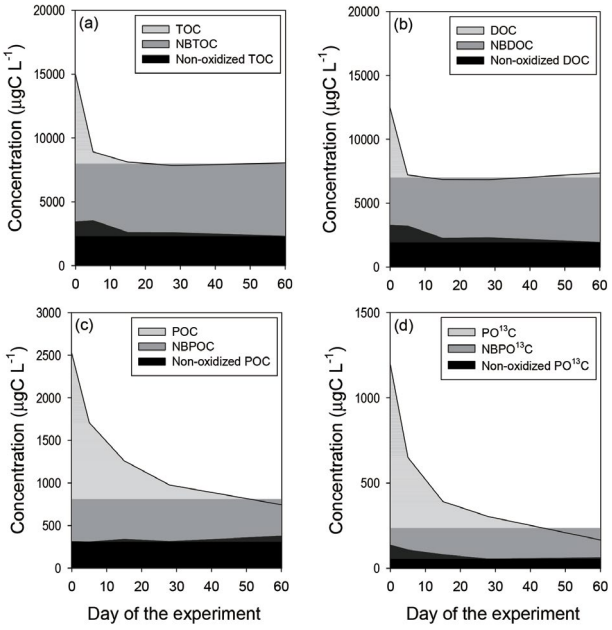

Fig. 5. Changes in concentrations of organic carbon, non-biodegradable organic carbon, and non-oxidized organic carbon for total organic carbon (a), dissolved organic carbon (b), particulate organic carbon (c), and ^{13}C labeled particulate organic carbon (d).

2. 산화제 처리를 통한 난분해성 유기물에 대한 조류기원 유기물의 기여 규명

암배양 초기(T0)와 5일째 산화율은 POC와 $PO^{13}C$가 비교적 유사한 반면, 미생물에 의한 분해가 지속적으로 이루어진 15일, 28일, 60일째 시료의 산화율은 $PO^{13}C$가 POC

에 비해 높았다. 이는 전체 POC에 비해 광합성을 통해 새롭게 생성된 후 미생물에 의해 변형된 $PO^{13}C$ 내에 과망간산칼륨에 의해 쉽게 산화되는 유기물이 더 많이 포함되어 있음을 의미한다. 한편, $KMnO_4$에 의해 산화되지 않고 남아있는 입자성 유기탄소의 비율은 전체 POC와 $PO^{13}C$ 모두 암배양 60일째 시료에서 가장 높았다. 반면, TOC의 경우 산화되지 않고 남아있는 유기물의 비율은 5일째 가장 높았으며, 시간에 따라 증가와 감소를 반복하였다. 이는 암배양 기간 동안 용존유기물 내 휴믹지표(HIX)의 변화양상과 다소 상이하였다. Tirol-Padre and Ladha (2004)는 유기화합물에 따라 $KMnO_4$에 대한 반응성이 다르며, 일부 식물플랑크톤(녹조류, 황조류, 와편모조류 등) 세포벽의 주요 구성물질인 셀룰로스(cellulose) (Parker, 1964; Dawes, 1966; Karim and Round, 1967; Dodge and Crawford, 1970; Dodge, 1973)의 경우 미생물의 효소에 의해 분해(decompose)되지만, 과망간산칼륨에 의해서는 산화(oxidize)되지 않는다고 보고한 바 있다. 따라서 암배양 기간 동안 DOM을 구성하는 유기화합물 조성 차이에 의해 이러한 결과가 나타난 것으로 사료된다. 그럼에도 불구하고 많은 연구들에서 토양 내 쉽게 분해되는(labile) 유기물의 양을 측정할 때 과망간산칼륨법을 사용하고 있다(Blair *et al*., 1995; Blair *et al*., 2006; Ngome *et al*., 2011). 비록 본 연구에서 $KMnO_4$ 처리 후 남아있는 유기물의 조성과 관련된 자료는 없지만, 과망간산칼륨에 의해 산화되지 않고 남아있는 유기물은 난분해적 특성을 보일 것으로 판단된다. 본 연구 결과 미생물에 의한 유기물의 변형은 특히 입자성 유기물에 대해 산화율을 낮추는 역할을 하는 것으로 보여진다.

암배양 초기(T0) 유기물 농도에 대한 비 산화된 유기물의 비율은 TOC 및 DOC, POC, $PO^{13}C$가 각각 24%, 27%, 13%, 12%였다. 반면, 60일 후 이들의 비율은 31%, 26%, 51%, 38%였다. 이는 미생물 분해에 의한 유기물의 조성 변화가 유기물 산화율에 영향을 줄 수 있음을 보여주는 결과이며, 특히 입자성 유기물에 대한 산화율이 가장 크게 저하되는 것으로 보여진다. 이러한 산화율의 변화는 결과적으로 COD 값 변화로 이어진다. 일반적으로 알려져 있는 COD_{Mn}의 산화율은 30~60%로(Kim *et al*., 2013; Lee, 2013), 그 범위가 비교적 넓다. 미생물에 의한 유기물 분해는 이러한 COD_{Mn} 산화율의 큰 차이에 영향을 주는 하나의 요인이 될 수 있다. 한편, 암배양 전 기간 동안 비 산화된 $PO^{13}C$의 잔존은 조류기원 유기물이 산화제에 의해 산화되지 않고 남아있음을 보여주는 결과이다. 이는 변형된 조류기원 유기물이 COD 값에 영향을 줄 수 있으며, 유기물 지표 간 격차에 영향을 줄 수 있음을 의미한다.

비 생분해성 및 비 산화된 유기물의 양은 조사 시기에 따라 차이를 보일 수 있다. 특히 생분해 이후 남아있는 유기물의 비율이 남조류에 비해 규조류에서 높게 보고된 결과(Hanamachi *et al*., 2008)를 고려하면 광합성을 통해 생성되는 유기물 양의 변화뿐만 아니라 조사 시기에 따라 우점하는 식물플랑크톤 그룹의 변화 역시 전체 유기물에 대한 조류기원 난분해성 유기물의 기여 정도에 영향을 줄 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구는 규조류가 우점(개체수 기준 약 73%, 미발표 자료)하고, 식물플랑크톤 1차 생산력이 높은 5월에 실시되었기 때문에 이 실험의 결과를 일반화하기에는 한계가 있다. 따라서 팔당호 난분해성 유기물에 대한 조류기원 유기물의 기여를 충분히 이해하기 위해서는 추가적인 조사가 필요할 것으로 판단된다.

적 요

효과적인 물환경관리계획을 수립하기 위해서는 다양한 기원의 유기물이 난분해성 유기물 농도 증가에 영향을 줄 수 있는지 여부를 파악하는 것이 중요하다. 특히 상당량의 광합성 산물은 식물플랑크톤에 의해 매일 생성되고 있지만, 이들이 수계 내 난분해성 유기물에 기여하는지에 대한 정보는 부족하다. 본 연구에서는 ^{13}C 및 ^{15}N 추적자 첨가 실험을 통해 조류기원 유기물이 생분해(60일, 암배양) 및 산화제(과망간산칼륨) 처리 후 분해되지 않고 잔존하는지 여부를 확인하였다. 생분해 실험 결과 광합성을 통해 생성된 총 유기탄소($TO^{13}C$), 입자성 유기탄소($PO^{13}C$), 입자성 질소($P^{15}N$)는 각각 26%, 20%, 17%가 비 생분해성 유기물로 잔존하였다. 또한 상당량의 $PO^{13}C$가 과망간산칼륨에 의해 산화되지 않고 잔존하였다(초기: 12%, 60일 암배양 후: 38%). 이는 미생물에 의해 사용된 후 남아있는 조류기원 유기물이 난분해성 유기물에 기여할 수 있음을 의미한다. 또한 미생물에 의해 변형된 조류기원 유기물의 양은 COD 산화율 및 유기물 지표 간 격차에 영향을 줄 것으로 사료된다.

저자기여도 개념설정: 이연정, 하선용, 허진, 신경훈; 방법론: 이연정, 하선용; 자료수집 및 분석: 이연정, 하선용; 자료관리: 이연정; 원고 초안작성: 이연정; 원고 교정 및 편집: 이연정, 하선용, 허진, 신경훈. 본 연구에 참여한 저자는 논문 결과에 동의하였고, 출판될 최종본을 검토하였습니다.

이해관계 본 연구에 참여한 모든 저자들은 학술출판에 있어서 어떠한 이해충돌의 여지가 없음을 알려드립니다.

연구비 본 연구는 "한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명

및 관리방안 연구(주관부처: 환경부; 총 연구기간: 2008년 4월 30일~2011년 12월 31일)"의 연구비로 진행되었음. 본 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017R1A4A1015393).

REFERENCES

Baines, S.B. and M.L. Pace. 1991. The production of dissolved organic matter by phytoplankton and its importance to bacteria: patterns across marine and freshwater systems. *Limnology and Oceanography* **36**(6): 1078-1090.

Blair, G.J., R.D. Lefroy and L. Lisle. 1995. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. *Australian Journal of Agricultural Research* **46**: 1459-1466.

Blair, N., R.D. Faulkner, A.R. Till and P.R. Poulton. 2006. Long-term management impacts on soil C, N and physical fertility. Part I: Broadbalk experiment. *Soil & Tillage Research* **91**: 30-38.

Byun, J.H., S.J. Hwang, B.H. Kim, J.R. Park, J.K. Lee and B.J. Lim. 2015. Relationship between a dense population of cyanobacteria and odorous compounds in the North Han River system in 2014 and 2015. *Korean Journal of Ecology and Environment* **48**(4): 263-271.

Chen, W. and P.J. Wangersky. 1996. Rates of microbial degradation of dissolved organic carbon from phytoplankton cultures. *Journal of Plankton Research* **18**(9): 1521-1533.

Cox, L., R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo, A. Zsolnay and K. Zeller. 2000. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* **34**: 4600-4605.

Dawes, C.J. 1966. A light and electron microscopic survey of algal cell walls. II. Chlorophyceae. *The Ohio Journal of Science* **66**: 317-326.

De Figueiredo, D.R., U.M. Azeiteiro, S.M. Esteves, F.J.M. Gonçalves and M.J. Pereira. 2004. Microcystin-producing blooms - a serious global public health issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **59**: 151-163.

Dodge, J.D. 1973. The fine structure of algal cells. Academic Press, New York.

Dodge, J.D. and R.M. Crawford. 1970. A survey of thecal fine structure in Dinophyceae. *Botanical Journal of the Linnean Society* **63**: 53-67.

Dong, W., J. Wan, T.K. Tokunaga, B. Gilbert and K.H. Williams. 2017. Transport and humification of dissolved organic matter within a semi-arid floodplain. *Journal of Environmental Sciences* **57**: 24-32.

Driscoll, C.T., K.M. Driscoll, H. Fakhraei and K. Civerolo. 2016. Long-term temporal trends and spatial patterns in the acid-base chemistry of lakes in the Adirondack region of New York in response to decreases in acidic deposition. *Atmospheric Environment* **146**: 5-14.

Evans, C.D., D.T. Monteith and D.M. Cooper. 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* **137**: 55-71.

Hama, T., T. Miyazaki, Y. Ogawa, T. Iwakuma, M. Takahashi, A. Otsuki and S. Ichimura. 1983. Measurement of photosynthetic production of a marine phytoplankton population using a stable ^{13}C isotope. *Marine Biology* **73**: 31-36.

Hama, T., K. Yanagi and J. Hama. 2004. Decrease in molecular weight of photosynthetic products of marine phytoplankton during early diagenesis. *Limnology and Oceanography* **49**(2): 471-481.

Hanamachi, Y., T. Hama and T. Yanai. 2008. Decomposition process of organic matter derived from freshwater phytoplankton. *Limnology* **9**(1): 57-69.

Hong, H.C., M.H. Wong, A. Mazudmer and Y. Liang. 2008. Trophic state, natural organic matter and disinfection by-product formation potential of drinking water reservoirs around Pearl River Delta Region (China). *Journal of Hydrology* **359**, 164-173.

Hunt, J.F. and T. Ohno. 2007. Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**: 2121-2128.

Hur, J. and J.K. Shin, S.W. Park. 2006. Characterizing fluorescence properties of dissolved organic matter for water quality management of rivers and lakes. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* **28**(9): 940-948.

Kalbitz, K., S. Solinger, J.H. Park, B. Michalzik and E. Matzner. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* **165**(4): 277-304.

Karim, A.G.A. and F.E. Round. 1967. Microfibrils in the lorica of the fresh-water alga Dinobryon. *New Phytologist* **66**: 409-412.

Kim, H.S., J.J. Hong, J.U. Seong, K.S. Choi and J.C. Park. 2013. Comparison of organic matter distribution in major tributaries of the Nakdong River. *Journal of Korean Society on Water Environment* **29**(5): 618-624.

Kolmakov, V.I. and N.A. Gaevskii, E.A. Ivanova, O.P. Dubovskaya, I.V. Gribovskaya and E.S. Kravchuk. 2002. Comparative analysis of ecophysiological characteristics of *Stephanodiscus hantzschii* Grun. in the periods of its bloom in recreational water bodies. *Russian Journal of Ecology* **33**(2): 97-103.

Kragh, T. and M. Søndergaard. 2009. Production and decomposition of new DOC by marine plankton communities: carbohydrates, refractory components and nutrient limita-

tion. *Biogeochemistry* **96**(1): 177-187.

Lee, Y., M.S. Kim, E.J. Won and K.H. Shin. 2006. An application of ^{13}C tracer for the determination of size fractionated primary productivity in upper stream of Lake Shihwa. *Korean Journal of Limnology* **39**(1): 93-99.

Lee, Y., B. Lee, J. Hur, J.O. Min, S.Y. Ha, K. Ra, K.T. Kim and K.H. Shin. 2016. Biodegradability of algal-derived organic matter in a large artificial lake by using stable isotope tracers. *Environmental Science and Pollution Research* **23**: 8358-8366.

Lee, Y.G. 2013. Add to living environmental standard and health protection standard, including standards for total organic carbon and 1,4-dioxane. *Journal of Environmental Hi-technology* **21**(1): 38-41.

Lønborg, C., K. Davidson, X.A. Álvarez-Salgado and A.E.J. Miller. 2009. Bioavailability and bacterial degradation rates of dissolved organic matter in a temperate coastal area during an annual cycle. *Marine Chemistry* **113**(3): 219-226

Lui, Y.S., J.W. Qiu, Y.L. Zhang, M.H. Wong and Y. Liang. 2011. Algal-derived organic matter as precursors of disinfection by-products and mutagens upon chlorination. *Water Research* **45**, 1454-1462.

Manninen, N., H. Soinne, R. Lemola, L. Hoikkala and E. Turtola. 2018. Effects of agricultural land use on dissolved organic carbon and nitrogen in surface runoff and subsurface drainage. *Science of the Total Environment* **618**: 1519-1528.

Min, J.O., S.Y. Ha, M.H. Chung, B.H. Choi, Y. Lee, S.H. Youn, W.D. Yoon, J.S. Lee and K.H. Shin. 2012. Seasonal variation of primary productivity and pigment of phytoplankton community structure in the Seomjin Estuary. *Korean Journal of Limnology* **45**(2): 139-149.

Ministry of Environment. 2004. Official testing method with respect to water pollution process.

Ministry of Environment. 2011. Increasing trend of refractory organic matters and the management plans for the Han River basin.

Ministry of Environment. 2013. ECOREA- Environmental Review 2013.

Ngome, A.F., M. Becker, K.M. Mtei and F. Mussgnug. 2011. Fertility management for maize cultivation in some soils of Western Kenya. *Soil & Tillage Research* **117**: 69-75.

Luan, M., G. Jing, Y. Piao, D. Liu and L. Jin. 2017. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. *Arabian Journal of Chemistry* **10**: S769-S776.

Ogawa, H., Y. Amagai, I. Koike, K. Kaiser and R. Benner. 2001. Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science* **292**(5518): 917-920.

Ohnishi, Y., M. Fujii, S. Murashige, A. Yuzawa, H. Miyasaka and Y. Suzuki. 2004. Microbial decomposition of organic matter derived from phytoplankton cellular components in seawater. *Microbes and Environments* **19**(2): 128-136.

Ohno, T. 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organicmatter. *Environmental Science & Technology* **36**(4): 742-746.

Parker, B.C. 1964. The structure and chemical composition of cell walls of three Chlorophycean algae. *Phycologia* **4**: 63-74.

Pett, R.J. 1989. Kinetics of microbial mineralization of organic carbon from detrital *Skeletonema costatum* cells. *Marine Ecology Progress Series* **52**(2): 123-128.

Sawicka, K., E.C. Rowe, C.D. Evans, D.T. Monteith, E.I. Vanguelova, A.J. Wade and J.M. Clark. 2017. Modelling impacts of atmospheric deposition and temperature on long-term DOC trends. *Science of the Total Environment* **578**: 323-336.

Servais, P., A. Anzil and C. Ventresque. 1989. Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Applied and Environmental Microbiology* **55**: 2732-2734.

Shen, Z., J. Niu, X. Wang, H. Wang and X. Zhao. 2013. Distribution and transformation of nutrients in Large-Scale Lakes and reservoirs: the three gorges reservoir. Springer Science & Business Media. http://www.springer.com/us/book/9783642349638.

Singh, S., S. Dutta and S. Inamdar. 2014. Land application of poultry manure and its influence on spectrofluorometric characteristics of dissolved organic matter. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **193**: 25-36.

Tirol-Padre, A. and J.K. Ladha. 2004. Assessing the reliability of permanganate-oxidizable carbon as an index of soil labile carbon. *Soil Science Society of America Journal* **68**: 969-978.

Vollertsen, J. and T. Hvitved-Jacobsen. 2002. Biodegradability of wastewater - a method for COD- fractionation. *Water Science & Technology* **45**(3): 25-34.