creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

이학석사 학위논문

마산-진해만에서 유색 용존 유기물과 라듐 동위원소를 이용한 용존 유기 영양염의 기원 추적

Tracing the sources of dissolved organic nutrients using colored dissolved organic matter (CDOM) and radium isotopes in Masan-Jinhae Bay, Korea

2022년 2월

서울대학교 대학원

지구환경과학부

백 철 민

마산-진해만에서 유색 용존 유기물과 라듐 동위원소를 이용한 용존 유기 영양염의 기원 추적

Tracing the sources of dissolved organic nutrients using colored dissolved organic matter (CDOM) and radium isotopes in Masan-Jinhae Bay, Korea

지도 교수 김 규 범

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2022년 2월

서울대학교 대학원

지구환경과학부

백 철 민

백철민의 이학석사 학위논문을 인준함

2021년 12월

위 원 장 황 점 식 (인)

부위원장 김 규 범 (인)

위 원 허 영 숙 (인)

초 록

마산-진해만에서 마비성 패류독소 원인종인 와편모조류 *Alexandrium*의 대번성을 유발하는 용존 유기 영양염의 기원을 추적하기 위해 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월과 9월에 하천수와 표층 해수 시료를 채취하여 염분, 영양염, 용존 유기 탄소(dissolved organic carbon; DOC), 유색 용존 유기물(colored dissolved organic matter; CDOM), 라듐 동위원소(Radium isotope; Ra)를 분석하였다.

염분은 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월 모두 30 이상으로 나타났으며, 하천을 포함한 저염분 구간 관측 시기인 2021년 9월에는 0-27.2으로 나타났다. 용존 무기 질소(dissolved inorganic nitrogen; DIN)와 용존 무기 인(dissolved inorganic phosphorus; DIP)의 농도는 2021년 9월 하천과 저염분 구간(염분<30) 조사 시기 35-238 μM, 0.09-2.32 μM로 나타났으며, 그 외 조사 시기(염분>30)는 약 1 μM, 0.38 μM 이하의 고갈된 농도를 보였다. 용존 유기 질소(dissolved organic nitrogen; DON), 용존 유기 인(dissolved organic phosphorus; DOP), 용존 유기 탄소의 농도는 2021년 9월 하천과 저염분 구간에서 각각 9.9-15.6 μM, 0.20-0.78 μM, 110-147 μM의 범위를 보였으며, 염분 30 이상 해역 조사 시 마산만 중앙 해역에서 과잉의 농도를 나타냈다. Terrestrial humic-like CDOM ($CDOM_C$)와 marine humic-like CDOM ($CDOM_M$)의 농도는 2021년 9월 하천과 저염분 구간에서 4.60-12.31 R.U., 2.58-6.19 R.U.로 나타났으며 염분에 따라 보존적인 거동을 보였기 때문에 마산만 최북단 하천이 기원인 것으로 판단된다. 일반적으로 생물의 일차 생산에

의해 생성되는 성분으로 알려진 protein-like CDOM ($CDOM_P$)의 농도는 2021년 9월 하천 및 저염분 구간 조사 시 1.63-3.05 R.U.로 나타났으며, 염분 30 이상 해역 조사 시 마산만 중앙 해역에서 과잉의 농도를 보였다.

DON과 CDOM의 상관관계를 보았을 때, DON은 $CDOM_C$, $CDOM_M$과는 상관관계를 보이지 않았으나 $CDOM_P$와 양의 상관관계(R^2=0.43)을 보였기 때문에 생물 생산이 주요 기원으로 판단된다. Ra 동위원소 비 값과 flushing time을 이용하여 산정한 마산-진해만의 체류시간은 약 70일으로 나타났으며, 산정된 체류시간을 바탕으로 거리와 시간에 따른 영양염 변화를 보면 하천에서 유입된 DIN은 15일, 10 km 이내 99% 감소하여 고갈되었지만 DON은 40일, 20 km 부근에서 농도의 증가를 보였다. 따라서 마산-진해만의 DON은 하천을 통해 유입된 DIN이 마산만 최북단에서 식물플랑크톤에 의해 소비된 후 DON으로 생성된 결과로 보이며, 이 과정에서 마산-진해만의 긴 체류시간은 식물플랑크톤에게 패류독소 원인종 *Alexandrium*의 대번성을 유발하기에 충분한 양의 DON을 생성할 시간을 제공한 것으로 판단된다.

주요어: 영양염, 패류독소, 라듑, 유색 용존 유기물, 체류시간, 마산-진해만

학 번: 2020-27218

목 차

초 록.....i

목 차.....iii

List of Tables.....v

List of Figures.....vi

제 1 장 서 론.....1

제 2 장 재료 및 방법.....5

2.1. 연구 지역.....5

2.2. 시료 채취 및 분석 방법.....7

2.2.1. 시료 채취 및 전처리.....7

2.2.2. 분석 방법.....8

제 3 장 결과 및 고찰.....20

3.1. 마산-진해만에서 영양염, 용존 유기물, Ra 동위원소의 수평 분포 및 거

동.....20

3.2. CDOM을 이용한 용존 유기 영양염의 기원 추적.....39

3.3. 마산 진해만의 체류시간과 거리에 따른 영양염의 변화.....43

제 4 장 결 론.....49

참 고 문 헌.....51

Abstract.....66

List of Tables

Table 1. The concentrations of salinity and nutrients in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021.....36

Table 2. The concentrations of DOC and CDOM in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021.....37

Table 3. The concentrations of Ra isotopes (^{223}Ra, ^{224}Ra, and ^{226}Ra) in the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.....38

Table 4. The residence time of Masan–Jinhae Bay in May and September 2021.....48

List of Figures

Figure 1. The uranium–radium, thorium, and actinium decay series (Kölbel et al., 2020) 4

Figure 2. Maps showing the sampling stations in Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021 12

Figure 3. Photograph of an auto nutrient analyzer (New QuAAtro 39, SEAL analytical) for measuring nutrients 13

Figure 4. Photograph of a total organic carbon analyzer (Shimadzu, TOC V_{CPH}) for measuring DOC 14

Figure 5. Photograph of a spectrofluorometer (Aqualog, Horiba Jobin Yvon, NJ, USA) for measuring CDOM 15

Figure 6. Excitation–emission matrix spectroscopy (EEMs) contour plots determined by using parallel factor analysis (PARAFAC) and characteristics of the CDOM components 16

Figure 7. The schematic diagram of the delayed coincidence circuit (Moore and Arnold, 1996) 17

Figure 8. Photograph of a Radium delayed coincidence counter (RaDeCC) for measuring ^{223}Ra and ^{224}Ra 18

Figure 9. Photographs of well–type gamma spectrometry (Well–type high

purity germanium detector, GCW4023, Canberra, USA) for measuring ^{226}Ra.....19

Figure 10. The distributions of (A) salinity, (B) DIN, (C) DON, (D) DIP, and (E) DOP in the surface seawater of Masan-Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.....28

Figure 11. The distributions of (A) DOC, (B) $CDOM_C$, (C) $CDOM_M$, and (D) $CDOM_P$ in the surface seawater of Masan-Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.....29

Figure 12. The distributions of (A) ^{223}Ra, (B) ^{224}Ra, and (C) ^{226}Ra in the surface seawater of Masan-Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.....30

Figure 13. The scatter plots of salinity against (A) DIN and (B) DON concentrations in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan-Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. The dashed lines indicate the relationship between salinity and nutrients.....31

Figure 14. The scatter plots of salinity against (A) DIP and (B) DOP concentrations in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan-Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. The dashed lines indicate the relationship between salinity and nutrients.....32

Figure 15. The scatter plots of (A) DIN vs DIP concentrations, (B) DON vs DOP concentrations. The red dashed lines indicate the Redfield ratio (16:1).....33

Figure 16. The scatter plots of salinity against (A) DOC, (B) $CDOM_C$, (C) $CDOM_M$, and (D) $CDOM_P$ in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. The dashed line indicates the relationship between salinity and CDOM. The point in red parenthesis indicates outlier.....34

Figure 17. The scatter plots of salinity against (A) ^{223}Ra, (B) ^{224}Ra, and (C) ^{226}Ra concentrations in the surface seawater of Masan– Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021. The dashed lines indicate the relationship between salinity and Ra isotopes.....35

Figure 18. The correlations between CDOM and dissolved organic matter in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. (A–C) CDOM vs DON, (D–F) CDOM vs DOC, and (G–I) CDOM vs DOP. The black dashed line indicates the relationship between CDOM and dissolved organic matter. Orange circle symbols indicate the low salinity section (salinity<30) and the other symbols indicate the section over salinity 30.....41

Figure 19. DIN removal and DON production. (A) DIN consumption (~21 μM), (B) DON production (5.7–7.3 μM). The solid line in (A) indicates the relationship between CDOM and dissolved organic matter. The gray area in (B) shows the ranges of conservative mixing line using the maximum and minimum value of freshwater DON end-member.....42

Figure 20. The residence time in the Masan-Jinhae Bay in May and September 2021.....46

Figure 21. The nutrients transformation over time and distance in Masan Jinhae in May and September 2021. (A) nitrogen (DIN, DON) and (B) phosphorus (DIP, DOP) changes over time 47

제 1 장 서 론

마비성 패류독소(paralytic shellfish poison; PSP)는 미국, 중국, 유럽 그리고 우리나라를 비롯한 세계 각지 연안을 따라 발생하고 있다(Chang et al., 1987; Sorokin et al., 1996; Jiang et al., 2014; Collos et al., 2014; Tobin et al., 2019). 패류 독소를 일으키는 원인종인 유독 와편모조류 *Alexandrium*의 대번성은 빛, 영양염, 염분, 수온, 종 경쟁 등 다양한 환경적 요인에 의해 영향을 받는다고 보고되었다(Parkhill and Cembella, 1999; Jiang et al., 2014). 미국의 알래스카에서 *Alexandrium* 대번성은 염분과 영양염 조건보다 수온에 더 큰 영향을 받는 것으로 보고되었으며(Vandersea et al., 2018), 중국의 난지섬에서는 염분보다 수온과 영양염이 대번성을 조절하는 중요한 요인으로 보고되었다(Jiang et al., 2014). 이탈리아의 Ca' Pisani석호에서는 어류 양식장 배출수를 통한 과잉 영양염 공급이 *Alexandrium* 대번성에 유리한 환경을 조성해주는 것으로 나타났으며(Sorokin et al., 1996), 프랑스 Thau 석호와 미국 북동부 Maine만에서는 DIN이 고갈되어있고 상대적으로 DON 농도가 높을 때 *Alexandrium*의 대번성이 발생했다고 보고되었다(Love et al., 2005; Collos et al., 2014). 이는 와편모조류 *Alexandrium*이 용존 무기 영양염이 고갈된 환경에서 가수분해 효소를 통해 유기 영양염을 생장에 이용하여 규조류와의 경쟁에서 우점할 수 있기 때문에 나타난 현상으로 생각된다(Antia et al., 1991; Peers et al., 2000; Xu et al., 2012).

패류 독소 현상은 집약적인 패류 양식이 이루어지고 있는 남해의 마산-진해만에서도 매년 춘계에 발생하고 있다(Chang et al., 1987; Lim, 2002). 독화된

패류는 섭식 시 근육마비, 호흡곤란, 인명사고까지 다양한 보건적 문제를 일으킬 수 있기 때문에 패류 독소 기준치(0.8 mg/kg) 초과 시 출하가 금지된다. 따라서 패류독소는 발생 시 어민과 양식어가를 비롯한 수산업계에 막대한 경제적 피해를 일으킬 수 있다. 진해만에서 패류독소를 유발하는 *Alexandrium*은 용존 무기 영양염이 고갈(DIN < 2 μM, DIP < 0.2 μM)된 조건하에서 상대적으로 높은 용존 유기 영양염(DON: 5−15 μM, DOP: 0.1−0.6 μM)을 생장에 이용하여 규조류와 경쟁에서 우점하는 것으로 보고되었으며, 이 과정에서 높은 휴믹 물질 농도는 유해한 자외선을 차단하여 생장에 도움을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다(Kwon et al., 2020). 또한, *Alexandrium*의 대번성에 유리한 환경이지만 개체수가 낮을 때 종 경쟁을 극복하기 위해 더 강한 독소를 생성한다고 보고되었다(Kwon et al., 2020). Kwon et al. (2020)을 통해 용존 유기 영양염은 진해만에서 패류독소를 일으키는 중요한 환경적 요인 중 하나로 보고되었으나, 아직 그 기원에 대해서는 연구가 미흡한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 Ra과 CDOM을 활용하여 마산−진해만 해역에서 마비성 패류독소 원인종인 *Alexandrium*의 대번성에 유리한 환경을 조성해주는 용존 유기 영양염의 기원을 추적하였다. 이를 위해 (1) 마산−진해만에서 영양염, CDOM, Ra 동위원소의 분포를 파악, (2) CDOM을 이용한 상관관계 분석을 통해 용존 유기 영양염의 기원을 추적하였으며, (3) Ra 동위원소를 이용해 산정한 체류 시간과 하천으로부터 거리에 따른 영양염의 시공간적 변화를 살펴보았다.

본 연구에서 활용되는 영양염의 기원 추적자 중 Ra은 자연 방사성 핵종으로 4가지의 방사성 동위원소(^{223}Ra: 11.4일, ^{224}Ra: 3.6일, ^{226}Ra: 1600 년, ^{228}Ra:

5.7년)를 가지며(Figure 1), 해수에서 반감기에 따른 붕괴를 제외하면 보존적인 거동을 보이기 때문에 수괴의 혼합, 확산 등의 연구에 유용한 추적자로 활용될 수 있다(Ku and Luo, 1994; Rama and Moore, 1996; Garcia-Solsona et al., 2008; Le Gland et al., 2017). 특히, 연안에서 Ra 동위원소는 주로 영양염의 농도가 높은 지하수, 강물을 통해 유입되기 때문에 연안의 영양염 기원을 파악하기 위한 추적자로 사용될 수 있으며, 지하수 기원의 영양염 플럭스 산정, 수괴의 연령에 따른 영양염 변화 연구 등에 활용되어 왔다(Hwang et al., 2005; Hwang et al., 2010; Xu et al., 2018; Stewart et al., 2018). CDOM은 excitation-emmision matrices (EEMs) 분석을 통해 물질의 성분 별로 서로 다른 피크 위치를 바탕으로 용존 유기물(dissolved organic matter; DOM)의 기원 및 화학적 조성 파악에 유용한 정보를 제공할 수 있다고 알려져 있다(Vodacek et al., 1997; Coble, 2007; Cho et al., 2021). CDOM의 광학적 특성을 통해 구분되는 성분 중 peak C는 육상기원의 휴믹물질을 의미하며 연안에서 주로 강물을 통해 유입이 되는 것으로 알려져 있다(Amon et al., 2003; Coble, 2007). Peak M은 해양기원의 휴믹물질을 의미하며 주로 해양에서 DOM이 미생물에 의해 분해되는 과정 중 생성되는 성분으로 알려져 있으나 육상으로부터 유입도 나타날 수 있는 것으로 보고되었다(Coble, 2007; Yamashita et al., 2008; Chari et al., 2012). Peak T는 단백질 물질을 의미하며 주로 생물 생산에 의해 생성되는 성분으로 알려져 있다(Coble, 2007; Stolpe et al., 2014).

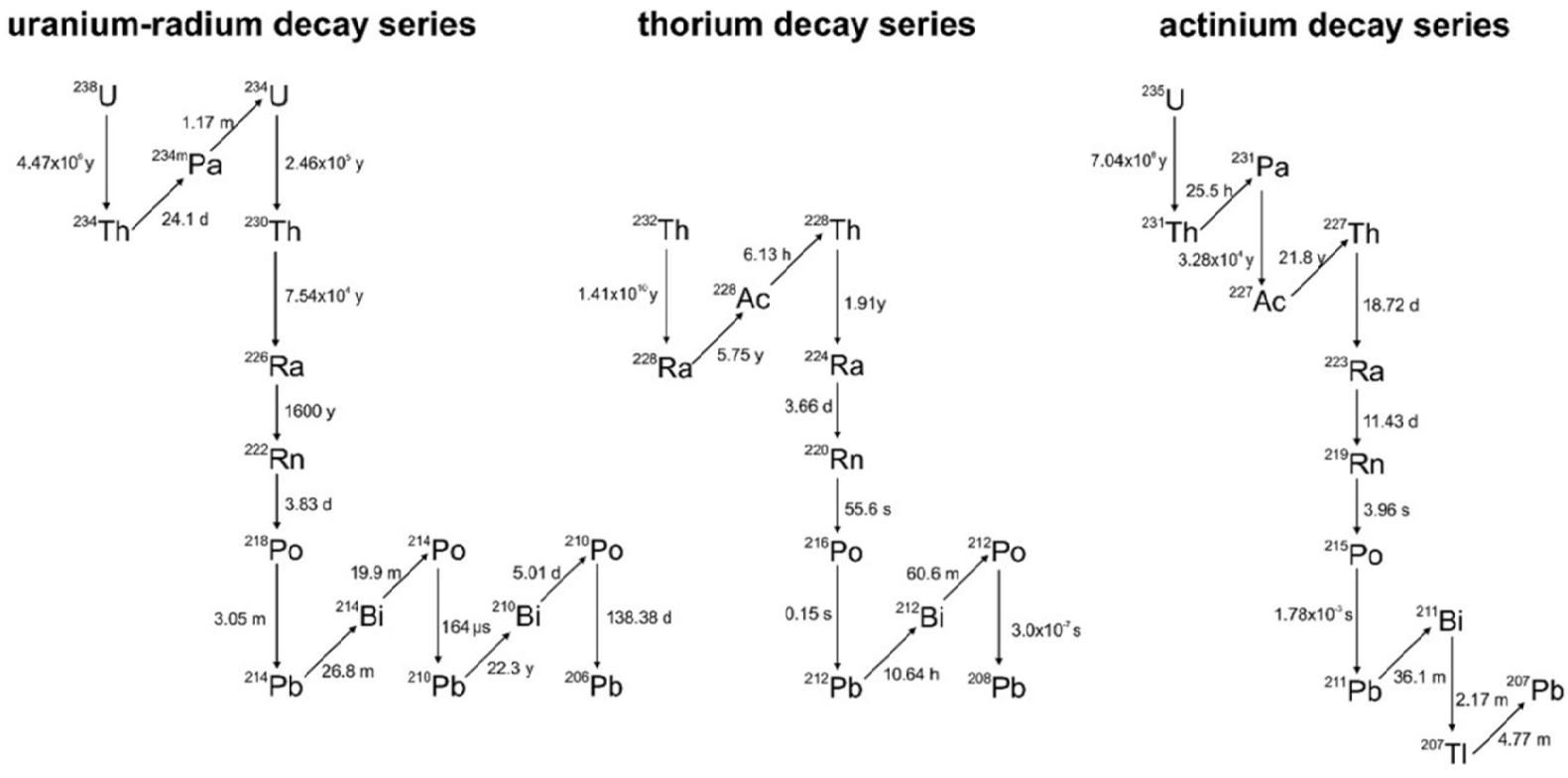


Figure 1. The uranium–radium, thorium, and actinium decay series (Kölbel et al., 2020).

제 2 장 재료 및 방법

2.1. 연구 지역

마산-진해만은 우리나라 남해안에 위치하고 있으며 주변이 마산시, 진해시, 창원시, 거제도로 둘러싸인 반폐쇄성만이다(Jin et al., 2019). 총 면적은 약 600 km^2, 수심은 마산만 최북단에서 약 5 m이며 외부로 갈수록 깊어져 약 20 m이다(Shin et al., 2017). 연평균 강수량은 약 1500 mm이며(Chung et al., 2000; Shin et al., 2017), 만의 주위에 있는 하천을 통해 연간 9.8 x 10^7 톤의 담수 유입이 이루어지고 있다(해양수산부, 2020). 외해와 해수 교환은 대부분 만 입구의 가덕수로를 통하여 이루어지며(Woo et al., 2007), 일부만 외해와 연결되어 있는 폐쇄성 내만의 특성상 해수 유동이 원활하지 않다(Kim et al., 2016b).

만의 내부에는 굴곡이 심한 해안선을 따라 다수의 소규모 만(당동만, 원문만, 행암만 등)이 분포하고 있으며(이 등, 2020), 만의 주변으로는 약 150만명의 인구가 밀집 되어있는 도시와 약 1300개의 산업단지들이 위치하고 있다(Moon et al., 2009; Lee et al., 2009; Kim et al., 2014). 마산-진해만은 주변의 도시와 산업단지로부터 생활 하수와 산업 폐수가 유입되어 오·폐수 부하량이 많은 해역으로 알려져 있다(Cho et al., 1998). 만 내부의 오염물질은 주로 마산, 창원 유역의 하천, 하수처리장 방류구를 통해 유입되는 것으로 알려져 있으며, 해저지하수를 통한 지속적인 무기 영양염의 공급 또한 상당량 기여하는 것으로 보고되었다(Cho and Chae, 1998; Lee et al., 2009; Park et al., 2009;). 만 내부로 유입된 오염 물질은 반폐쇄적인 만의 지형으로 인해 외해와 해수 교

환이 원활하지 않아 오랜 시간 체류하게 되며, 우리나라에서 수질오염도가 가장 높은 해역으로 알려져 있다(Cho et al., 1998; Kim et al., 2011).

2.2. 시료 채취 및 분석 방법

2.2.1. 시료 채취 및 전처리

영양염, DOC, CDOM, Ra 동위원소(^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra) 분석을 위한 현장 관측은 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월과 9월 총 4회 진행되었다(Figure 2). 2019년 3월(6정점), 2020년 4월(10정점)과 2021년 5월(10 정점)은 선상에서 니스킨 채수기(Niskin sampler) 및 수중 펌프(submersible pump)를 사용하여 채수하였고, 2021년 9월 하천수와 하천 인접 해역(12정점; S1−S12)에서는 플라스틱 비커를 이용하여 채수하였다(Figure 2). 시료는 CTD 및 휴대용 염분계(portable salinometer)를 사용하여 현장에서 염분 측정 후 10% 염산을 이용하여 세척한 1 L HPDE병에 담아 운반하였다. 해수 중에 미량으로 존재하는 Ra 동위원소는 분석을 위해 대량의 해수가 필요하므로 폴리프로필렌(polypropylene) 재질의 큐비테이너(cubitainer)에 80 L의 해수를 담아 운반하였다.

영양염, DOC, CDOM 분석을 위한 시료는 미리 500℃에서 4시간 동안 회화시킨 유리섬유 여과지(Whatman, 0.7 μm, GF/F)를 이용하여 여과하였다. 영양염 분석을 위한 시료는 conical tube 담아 분석 전까지 냉동 보관하였다. DOC 분석을 위한 시료는 미리 500℃에서 4시간 동안 회화시킨 glass ampoule에 담은 후 내부의 미생물 활동을 억제하기 위해 6M 염산을 20 μL 주입하여 pH를 약 2로 낮춘 후 토치로 밀봉하여 상온 보관하였다. CDOM 분석을 위한 시료는 미리 500℃에서 4시간 동안 회화시킨 amber vial에 채취한 후 냉장보관(<4℃)하였다.

큐비테이너에 채수된 80 L의 해수 시료는 아크릴 컬럼(acrylic column; 직경: 4cm, 길이: 15cm)에 망간 파이버(건조 중량 ~16g)를 담아 중력류(gravity flow)를 이용하여 약 1 L/min의 속도로 여과시켜 Ra을 흡착시켰다. 여과 후 망간 파이버 시료는 지퍼백에 담아 밀봉하여 실험실로 운반하였다.

2.2.2. 분석 방법

2.2.2.1. 영양염 분석

질산염(NO_3^-), 아질산염(NO_2^-), 암모니아(NH_4^+), 인산염(PO_4^{3-}) 농도는 영양염 자동분석기(new QuAAtro 39, SEAL analytical)를 이용해 측정하였다(Figure 3). 본 연구에서 DIN은 NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+의 합으로 정의하였으며, PO_4^{3-}은 DIP로 간주하였다. 용존 총 질소(dissolved total nitrogen; DTN)와 용존 총 인(dissolved total phosphorus; DTP)은 시료에 과황산칼륨(potassium persulfate)을 첨가한 후 고압멸균기(autoclave)를 이용해 120℃에서 30분간 산화 시킨 후 분석하였다(Hansen and Koroleff, 1999). DON과 DOP는 각각 DTN과 DTP 농도에서 DIN과 DIP 농도를 빼준 값으로 정의하였다(Hansen and Koroleff, 1999). 무기 영양염 분석의 정확도는 표준 물질(KANSO Technos, Japan)을 이용하여 검증하였다.

2.2.2.2. 용존 유기 탄소 분석

DOC는 HTCO (high-temperature catalytic oxidation) 원리를 이용하는 총 유기탄소 분석기(Shimadzu, TOC-V_{CPH})를 사용하여 측정하였다(Figure 4).

DOC 분석을 위한 시료는 고순도 공기(ultra-pure air)를 이용하여 용존 무기 탄소를 제거해준 후, 720℃로 가열된 combustion tube로 보내진다. 고온 하에서 DOC는 CO_2로 변환되며 이는 NDIR(nondispersive infrared detection)을 통해 측정된다(Lee et al., 2020a). 측정값은 프탈산수소칼륨(potassium hydrogen phthalate)용액을 이용해 구한 검량선을 통하여 농도로 변환하였으며, 분석 신뢰도 검증을 위하여 DOC 표준물질(41-44 μM, University of Miami, Hansell Organic Biogeochemistry Lab, USA)을 사용하였다.

2.2.2.3. 유색 용존 유기물 분석

CDOM은 spectrofluorometer (Aqualog, Horiba Jobin Yvon, NJ, USA)를 이용해 측정하였으며, 들뜸 파장(excitation wavelengths; Ex)은 252-600 nm의 범위에서 2 nm 간격, 방출 파장(emission wavelengths; Em)은 211-616 nm 범위에서 3 nm 간격으로 측정하였다(Figure 5). Excitation-emission matrices (EEMs) 형식의 측정값은 라만 산란 계수(Raman scattering signal)와 레일리 산란 계수(Rayleigh scattering signals), 바탕값(blank), inner filter effect를 보정해준 후 PARAFAC (parallel factor analysis) 모델을 이용하여 성분을 구분하였다(Stedmon et al., 2003). PARAFAC 분석 결과 두 개의 휴믹 성분과 하나의 단백질 성분이 검출되었으며, 각 성분의 들뜸 파장, 방출 파장값은 components 1 (Ex/Em = 366/460 nm), component 2 (Ex/Em = 310/397 nm), component 3 (Ex/Em = 284/320 nm)로 나타났다(Figure 6). Coble (2007)에 따르면 위 성분들은 각각 terrestrial humic-like CDOM ($CDOM_C$), marine humic-like CDOM ($CDOM_M$), 그리고 protein-like CDOM ($CDOM_P$)

으로 구분되었다. 측정된 값은 Milli-Q water의 라만 피크(Raman peak)를 통해 정규화(normalize)하여 Raman unit (R.U.)으로 변환하였다(Lawaetz and Stedmon, 2009).

2.2.2.4. ^{223}Ra, ^{224}Ra 분석

^{223}Ra과 ^{224}Ra은 RaDeCC (radium delayed coincidence counter, Scientific Computer Instruments, USA)를 사용하여 측정하였다(Figure 8). 지퍼백에 밀봉하여 실험실로 운반한 망간 파이버 시료는 3차 증류수를 사용해 염과 이물질 제거 후, 최적의 라돈 방출 효율을 맞춰주기 위해 수분 함량(수분/건조 망간 파이버 중량 = ~1)을 조절하였다(Sun and Torgersen, 1998; Kim et al., 2001). 이후, 수분 함량이 조절된 망간 파이버 시료를 플라스틱 컬럼(직경: 4.5 cm, 길이: 25cm)에 넣고 RaDeCC을 사용하여 측정하였다(Giffin et al., 1963; Moore and Arnold, 1996). RaDeCC을 이용한 Ra의 측정 원리는 다음과 같다(Figure 7). 망간 파이버에 흡착된 ^{223}Ra과 ^{224}Ra의 붕괴 시 생성되는 기체 상태의 딸핵종인 ^{219}Rn(반감기: 4초)과 ^{220}Rn(반감기: 55초)이 내부 공기 흐름(6-8 L/min)에 의해 scintillation cell로 보내진다. Scintillation cell내의 ^{219}Rn과 ^{220}Rn이 ^{215}Po(반감기:0.0017초)과 ^{216}Po(반감기: 0.145 초)으로 붕괴할 때 생성되는 알파 입자를 검출기가 감지하게 되면 각 채널의 게이트가 일정 시간 열리고 그 시간 내에 Po의 붕괴가 검출되면 하나의 카운트로 계측하게 된다(Moore and Arnold, 1996). 계측된 값은 바탕 값을 보정한 후 농도를 알고 있는 표준 물질 ^{227}Ac($t_{1/2}$=21.8년), ^{232}Th($t_{1/2}$=1.4 x 10^{10}년)이 흡착된 망간 파이버를 측정하여 구한 효율을 이용하여 농도로 변환하였다. 계산된 농도는 방사 붕괴에 의한

농도 감소를 보정하여 사용하였다.

2.2.2.5. ^{226}Ra 분석

^{223}Ra과 ^{224}Ra의 측정이 끝난 망간 파이버 시료는 도가니에 담아 회화로에서 820℃로 약 16시간 동안 회화 시킨 후 계측 용기에 담았다(Charette et al., 2001). 계측 용기 내의 시료는 ^{222}Rn기체가 빠져나가지 않도록 밀봉하여 ^{226}Ra이 딸핵종과 평형을 이루도록 약 3주 이상의 시간을 기다렸다(Kim et al., 2003). 이후 시료는 우물형 감마 계측기(well-type high purity germanium detector, GCW4023, Canberra, USA)를 사용하여 분석하였으며(Figure 9), ^{226}Ra의 측정을 위해 딸핵종인 ^{214}Pb(351.9 KeV) 피크를 이용하여 계수율(count per minute)을 구하였다. 측정 결과는 ^{226}Ra 표준 물질을 첨가한 망간 파이버를 시료와 같은 과정으로 전처리한 후 측정한 효율을 이용하여 농도로 계산해주었다. 계산된 농도는 시료 채취 시간부터 측정시간까지의 방사 붕괴를 보정하여 사용하였다.

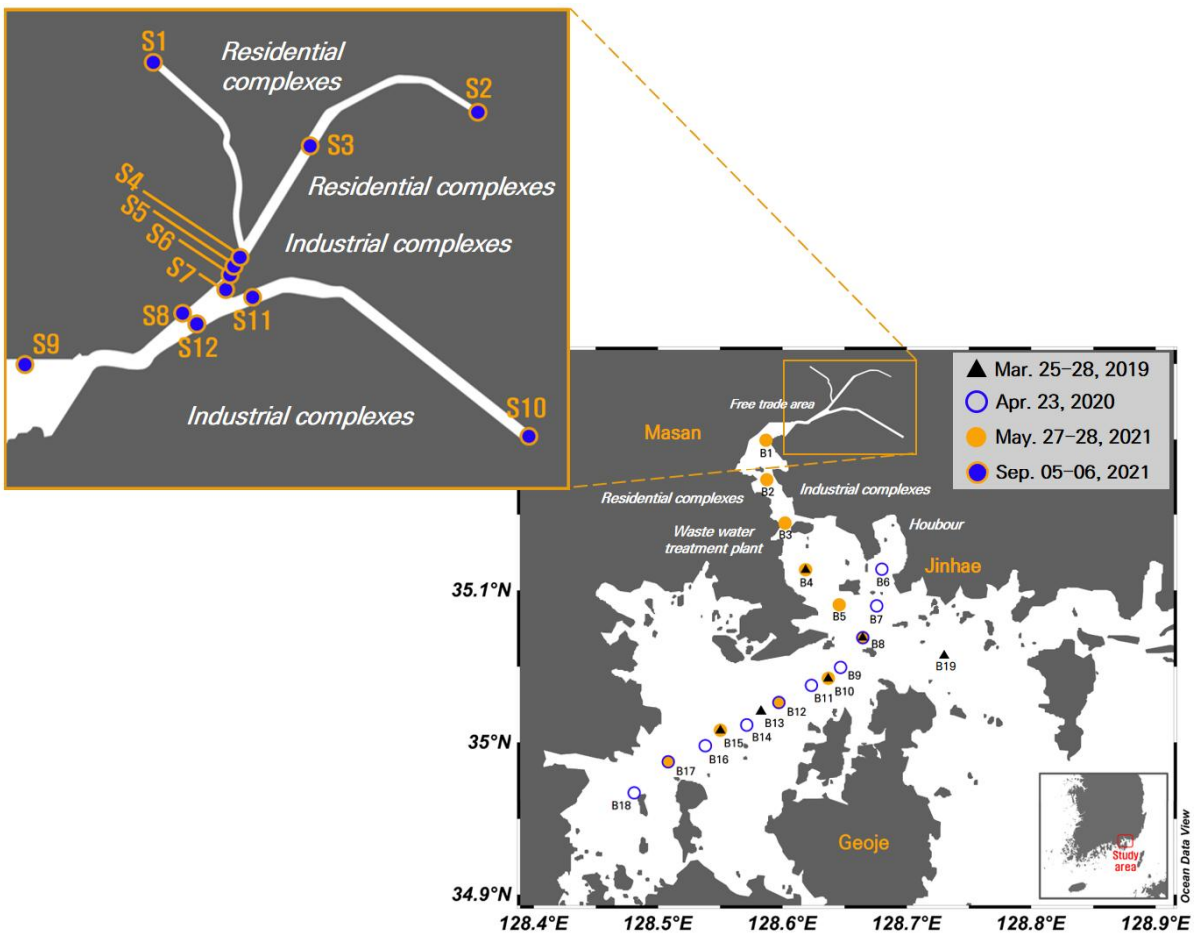


Figure 2. Maps showing the sampling stations in Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021.

Figure 3. Photograph of an auto nutrient analyzer (New QuAAtro 39, SEAL analytical) for measuring nutrients.

Figure 4. Photograph of a total organic carbon analyzer (Shimadzu, TOC V_{CPH}) for measuring DOC.

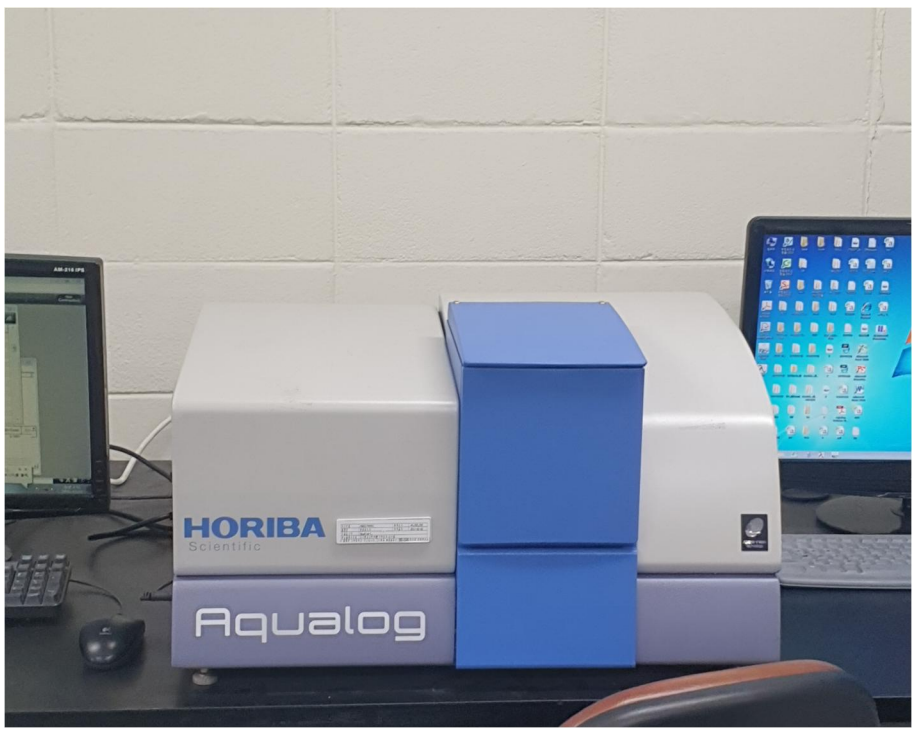
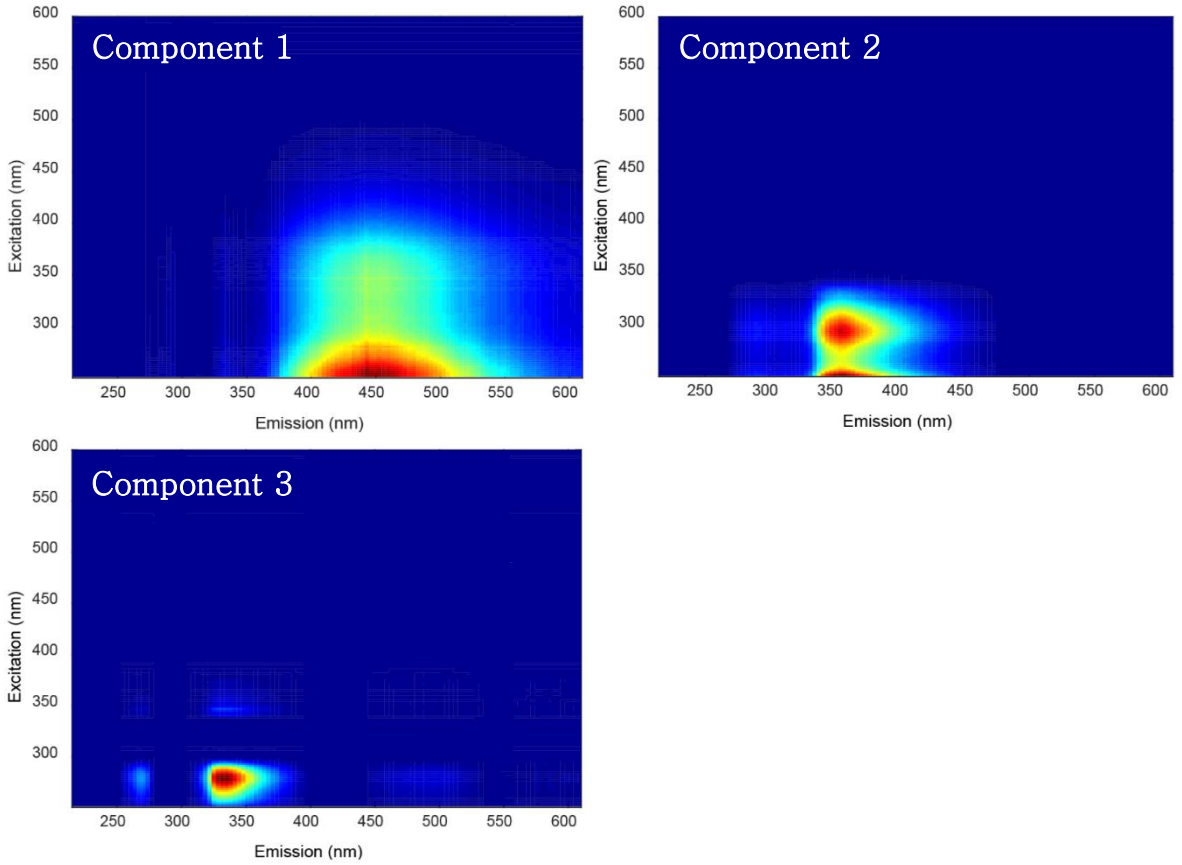


Figure 5. Photograph of a spectrofluorometer (Aqualog, Horiba Jobin Yvon, NJ, USA) for measuring CDOM.



Component	Peak	Excitation / Emission	
		This study	Coble(2007)
Component 1 (Terrestrial humic-like substance)	C	346/442	320-360/ 420-460
Component 1 (Marine humic-like substance)	M	292/355	290-310/ 370-410
Component 1 (Protein-like substance)	T	276/325	275/340

Figure 6. Excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) contour plots determined by using parallel factor analysis (PARAFAC) and characteristics of the CDOM components.

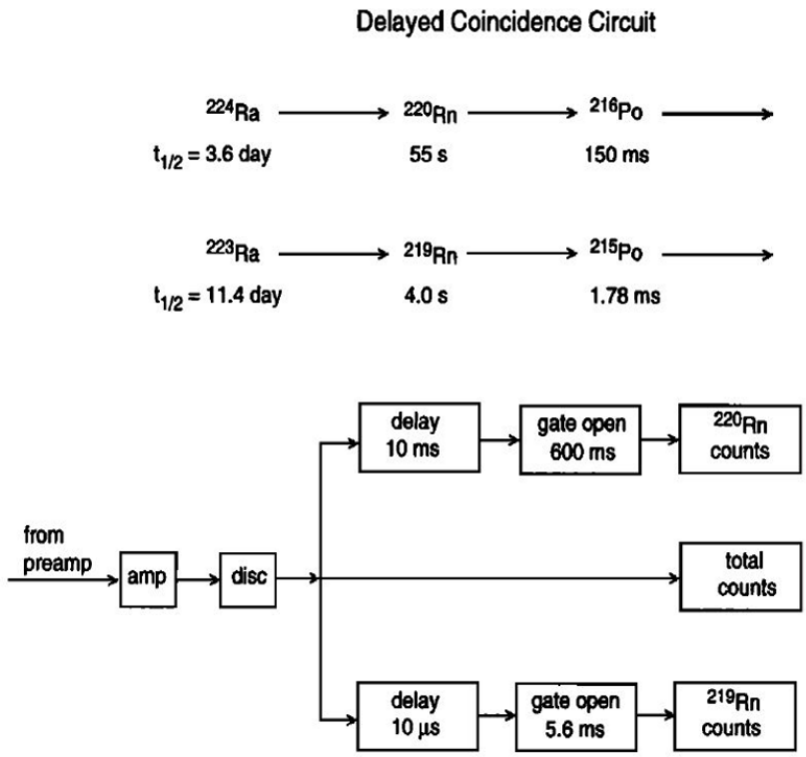


Figure 7. The schematic diagram of the delayed coincidence circuit (Moore and Arnold, 1996).

Figure 8. Photograph of a Radium delayed coincidence counter (RaDeCC) for measuring ^{223}Ra and ^{224}Ra.

Figure 9. Photographs of well-type gamma spectrometry (Well-type high purity germanium detector, GCW4023, Canberra, USA) for measuring ^{226}Ra.

제 3 장 결과 및 고찰

3.1 마산-진해만에서 영양염, 용존 유기물, Ra 동위원소의 수평 분포 및 거동

관측 기간 동안 염분은 0-34.01의 범위로 나타났다(Table 1). 조사 시기별로 살펴보면, 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월의 염분은 각각 33.1-33.8, 32.2-32.9, 32.8-34.01으로 나타났으며, 2021년 9월 관측된 마산만 최북단 하천 인근 해역의 염분은 0-27.2의 범위를 보였다(Table 1). 염분의 수평 분포는 모든 조사 시기 마산만 최북단에서 진해만 내측으로 갈수록 높아지는 경향을 보였다(Figure 10A). 이는 마산만 가장 내측에 하천이 위치하고 있기 때문에 하천으로부터 유입된 담수의 영향으로 판단된다.

DIN의 농도는 전체 조사 시기 0-238 μM 의 범위를 보였다(Table 1). 2019년 3월 0-1.1 μM, 2020년 4월 0.6-1.2 μM, 2021년 5월 0.3-0.9 μM로 나타났으며, 전반적으로 평균 1 μM 이하로 고갈된 DIN 분포를 보였다(Table 1, Figure 10B). 2021년 9월 DIN 농도는 하천에서 43-238 μM, 저염수 구간에서 35-85 μM로 매우 높은 농도를 보였다(Table 1). DIN은 하천에서 약 110μM로 유입되어 저염분 구간(염분<30)에서 보존적인 거동을 보인 후 급격한 농도 감소를 나타냈다(Figure 13A). Shen et al. (2019)은 탁도 조건에 따른 일차 생산량 변화 실험을 통해 10 NTU에서 250 NTU로 탁도가 증가할 때 일차 생산량이 41-68% 감소함을 보고하였다. 본 연구에서 DIN의 보존적 거동이 나타났던 저염분 구간의 탁도는 363±51 NTU로 나타났으며 DIN의 급격한 감소가 나타난 염분 30이상 해역은 약 24배 낮은 15±5 NTU의 탁도를 보였다(www.meis.go.kr). 따라서, 조사 시기 저염분 구간 DIN의 보존적인

거동은 높은 탁도에 의해 빛 투과가 제한되어 활발하지 못했던 일차 생산이 원인으로 생각되며, 염분 30이상 구간에서는 생물 생산에 의한 제거가 일어난 것으로 판단된다.

DON은 전체 관측 시기 5.1−15.6 μM의 범위를 보였으며, 각각 2019년 3월 5.1−8.1 μM, 2020년 4월 9.7−12.8 μM, 2021년 5월 6.9−13.7 μM의 농도를 나타냈다(Table 1). 한편, 2021년 9월 DON 농도는 하천에서 14.0−15.6 μM, 저염수 구간에서 9.9−13.4 μM로 나타났다(Table 1). DON의 수평 분포는 2019년 3월 마산만 해역과 진해만 내측 해역에서 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 2020년 4월은 마산만 인접 해역에서 진해만 내측으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였다(Figure 10C). 2021년 5월은 마산만 최북단에서 진해만으로 갈수록 농도가 감소하는 모습을 보였으나, 마산만 중앙 해역에서 특징적으로 높은 농도의 DON이 관측되었다(Figure 10C). DON은 하천에서 약 15.6 μM로 유입되어 저염분 구간 이후 과잉의 농도를 보였다(Figure 13B). 이는 담수로부터 유입 외 다른 요인이 DON 농도에 영향을 미친 결과로 생각된다.

DIP 농도는 전체 관측 시기 0−2.32 μM으로 나타났다(Table 1). 2021년 9월 DIP 농도는 하천에서 0.09−0.90 μM, 저염수 구간에서 1.6−2.3 μM로 나타났으나, 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월에는 0−0.38 μM로 매우 고갈된 농도를 보였다(Table 1). DIP의 수평 분포는 2019년 3월, 2021년 5월 관측 시기 마산만에서 진해만 내측으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 나타냈으며, 2021년 5월 조사 시기 마산만 중앙 해역에서 상대적으로 높은 농도를 보였다 (Figure 10D). 2020년은 진해만 내측으로 갈수록 농도가 증가하며 위 두

조사 시기와는 다른 경향을 보였다(Figure 10D). DIP는 염분 10 이하 구간에서 급격한 농도 증가를 보였다(Figure 14A). 이전 하구 지역에서 수행된 연구를 통해 염분 0-10 구간에서 이온 강도(ionic strength)에 의해 입자로부터 DIP의 탈착이 일어날 수 있다는 것이 알려졌으며, 이와 같은 DIP의 거동은 미국 Mississippi 하구, 프랑스의 Gironde 하구 등에서 보고되었다(Kaul and Froelich 1984; Edmond et al., 1985; Fox et al. 1985; Forsgren et al. 1996). 또한, 저염분 구간에서 DIP는 지속적으로 높은 농도를 보였는데, 이는 입자로부터 탈착을 포함한 퇴적물로부터의 용출, 퇴적물 재부유시 수층으로 공급에 의한 영향으로 생각된다(Bates and Neafus, 1980; Sørndergaard et al., 1992). 하지만, 저염분 구간에서 DIP 농도가 높게 유지되었던 정확한 원인 파악을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 저염분 구간에서 높은 농도를 보인 DIP는 염분 30 구간 이후 DIN과 유사하게 생물 활동에 의해 급격하게 소비된 것으로 판단된다.

DOP는 전체 조사 시기 0.11-0.78 μM의 농도를 보였다(Table 1). 시기별로 보면 2019년 3월 0.11-0.28 μM, 2020월 4월 0.29-0.61 μM, 2021년 5월 0.17-0.55 μM으로 나타났으며, 2021년 9월은 하천에서 0.20-0.41 μM, 저염수 구간에서 0.32-0.78 μM의 농도를 보였다(Table 1). DOP의 수평분포는 2019년 3월 마산만에서 진해만 보다 더 낮은 농도를 보였으며, 2020년 4월은 마산만 입구해역에서 진해만 내측으로 갈수록 농도가 감소하는 모습을 보였다(Figure 10E). 2021년 5월은 전반적으로 마산만 최북단에서 진해만 내측으로 갈수록 농도가 감소하는 모습을 나타냈으나, 마산만 중앙 해역에서 높은 농도를 보인 것이 특징적으로 나타났다(Figure 10E). DOP는 하천에서 약 0.28

μM 로 유입되어 저염분 구간 이후 과잉의 농도를 보였으며, 이는 DOP 농도가 담수로부터 유입 외의 요인에 의해 영향을 받아 나타난 결과로 판단된다(Figure 14B).

본 연구 해역에서 DIN:DIP은 전체 조사 시기 0.7–874로 나타났다. 시기별로 보면 2019년 3월 0.7–10, 2020월 4월 2.8–45, 2021년 5월 2.3–21, 2021년 9월 하천에서 143–874, 저염분 구간에서 17–49로 나타났다. DON:DOP은 전체 조사 시기 14–77로 나타났다. 시기별로 보면 2019년 3월 25–65, 2020월 4월 16–34, 2021년 5월 14–45, 2021년 9월 17–77로 나타났다. DIN:DIP은 저염분 구간 Redfield ratio(16:1)보다 높은 값을 보였으나, 30 이상의 염분 구간에서는 생물학적 소비에 의해 16:1보다 낮은 값을 보였다(Figure 15A). DON:DOP는 Redfield ratio보다 높은 값을 보였는데(Figure 15B), 이는 질소의 turnover rate가 인보다 더 적은 시간이 소요되기 때문에 나타난 것으로 판단된다(Furnas, 2005; Stedmon et al., 2006; Kwon et al., 2019).

DOC의 농도는 전체 관측 시기 76–174 μM로 나타났으며, 시기별 농도는 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월 각각 76–100 μM, 87–103 μM, 88–174 μM로 나타났다(Table 2). 2021년 9월 DOC의 농도는 하천에서 110–147 μM, 저염수 구간에서 118–152 μM로 나타났다(Table 2). DOC의 수평 분포는 모든 관측 시기 마산만의 최북단에 가까울수록 높은 농도를 보였으며 진해만으로 갈수록 농도가 낮아졌다. 특히, 2021년 5월 마산만 중부 해역에서 특징적으로 높은 농도를 보였다(Figure 11A). DOC는 하천에서 약 132 μM로 유입되어 저염분 구간 이후 과잉의 농도를 보였다(Figure 16A). 이는

DOC농도가 하천으로부터 유입 외의 요인에 의한 영향을 받았음을 의미한다 (Figure 16A). Lee et al. (2020a)은 $\delta^{13}C$-DOC, C/N ratio 분석을 이용해 마산만에서 과잉의 DOC 기원을 생물 생산으로 보고하였다. 따라서, 본 연구 해역에서 DOC의 농도는 생물 생산에 의해 조절된 것으로 생각된다.

$CDOM_C$는 전체 관측 시기 1.03-12.3 R.U.의 범위를 보였으며, 2019년 3월, 2020년 4월 그리고 2021년 5월 각각 1.03-1.59 R.U., 1.45-1.77 R.U., 1.40-2.54 R.U.의 범위를 나타냈다(Table 2). 2021년 9월 $CDOM_C$의 농도는 하천에서 7.57-12.31 R.U., 저염수 구간에서 4.60-11.33 R.U.으로 나타났다 (Table 2). $CDOM_C$의 수평 분포는 전체 조사 시기 마산만의 최북단에 가까울수록 높은 농도를 보였으며, 진해만으로 갈수록 농도가 감소했다(Figure 11B). $CDOM_C$와 염분은 양호한 음의 상관관계(R^2=0.93)를 보였기 때문에 마산만 최북단 하천을 통해 유입된 것으로 판단된다(Figure 16B). $CDOM_C$의 보존적 거동은 하구 및 연안 연구에서 일반적으로 나타나는 경향이다(Coble, 2007; Lee et al., 2018; Mizuno et al., 2018).

$CDOM_M$ 농도 분포는 $CDOM_C$와 매우 유사한 경향을 나타냈으며, 전체 조사 시기 0.62-6.19 R.U.의 범위를 보였다(Table 2). 시기별로 2019년 3월에 0.62-0.89 R.U., 2020년 4월 0.83-1.18 R.U., 2021년 5월 0.65-1.17 R.U.의 농도를 나타냈으며, 2021년 9월은 하천에서 4.38-6.19 R.U., 저염수 구간에서 2.58-5.84 R.U.로 나타났다(Table 2). $CDOM_M$의 수평 분포는 전체 조사 시기 하천의 유입이 있는 마산만의 최북단에 가까워질수록 높은 농도를 보였다 (Figure 11C). $CDOM_M$은 염분과 좋은 음의 상관관계(R^2=0.93)를 보였으며 (Figure 16C), $CDOM_C$과 좋은 양의 상관관계(R^2=0.95)를 나타냈다. 해양의

$CDOM_M$는 유기물이 미생물에 의해 분해되는 과정에서 생성될 뿐만 아니라, 육상으로부터 유입될 수도 있는 것으로 보고되었다(Coble, 2007; Yamashita et al., 2008; Chari et al., 2012). 따라서, $CDOM_M$은 $CDOM_C$와 같이 하천으로부터 주로 유입된 것으로 판단된다.

$CDOM_p$는 전체 시기 0.26–3.05 R.U.의 농도를 보였으며, 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월 각각 0.26–0.94 R.U., 0.61–0.94 R.U., 0.95–2.99 R.U.의 농도를 나타냈다(Table 2). 2021년 9월 관측에서는 하천에서 1.93–3.05 R.U., 저염수 구간에서 1.63–2.76 R.U.로 비교적 높은 농도를 보였다(Table 2). $CDOM_p$의 수평 분포는 전반적으로 마산만 최북단에서 진해만 내부로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였으나, 2021년 5월 마산만 중앙 해역에서 가장 높은 농도를 보였다(Figure 11D). $CDOM_p$는 하천에서 약 2.5 R.U.로 유입되어 저염분 구간 이후 과잉의 농도를 보였다(Figure 16D). 이는 하천으로부터의 유입 외에 다른 요인에 의해 $CDOM_P$의 농도가 조절되었음을 시사하며 일반적으로 연안에서 $CDOM_p$는 생물 생산에 의해 나타나는 성분이라고 알려져 있다(Coble, 2007).

Ra 동위원소 중 ^{223}Ra은 전체 조사 시기 0.7–6.6 dpm/100 L의 농도로 나타났으며, 2019년 3월 0.7–1.0 dpm/100 L, 2020년 4월 2.2–3.7 dpm/100 L, 2021년 5월 1.5–6.6 dpm/100 L의 농도를 보였다(Table 3). ^{223}Ra의 수평 분포도는 모든 조사 시기 마산만의 최북단에 가까워 질수록 더 높은 농도를 보였다(Figure 12A). ^{223}Ra은 모든 시기 염분이 감소함에 따라 농도가 증가하는 경향을 보였다(Figure 17A). 연안에서 Ra의 주요 공급원은 강물, 지하수 등으로 알려져 있으며, 본 연구 해역 내 ^{223}Ra이 마산만의 내측으로 갈수록 높은 농도

를 보였기 때문에 ^{223}Ra주요 공급원은 하천을 통한 유입이었다고 판단된다 (Burnett et al., 1990; Garcia-Orellana et al., 2021).

^{224}Ra 농도는 전체 시기 8-75 dpm/100 L의 범위를 보였으며, 관측 시기별 2019년 3월 8-16 dpm/100 L, 2020년 4월 16-37 dpm/100 L, 2021년 5월 22-75 dpm/100 L로 나타났다(Table 3). ^{224}Ra의 수평분포도는 2019년 3월 전반적으로 15 dpm/100L이하의 낮은 농도를 나타냈으며, 2020년 4월은 마산만 입구에서 가장 높은 모습을 보였다(Figure 12B). 2021년 5월은 마산만의 최북단에서 진해만의 내측으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 나타냈다 (Figure 12B). ^{224}Ra는 ^{223}Ra과 유사하게 염분이 감소함에 따라 농도가 증가하는 경향을 보였다(Figure 17B). 마산만의 체류 시간(~70 일)보다 매우 짧은 반감기(3.6일)를 가지는 ^{224}Ra이 염분에 따라 좋은 상관관계를 보였기 때문에 ^{224}Ra는 마산만 최북단 하천에서의 유입뿐만 아니라, 지하수와 퇴적물로부터의 유입, 혹은 수층 내 ^{228}Ra로부터 생성에 영향을 받았던 것으로 판단된다 (Colbert et al., 2007; Sadat-Noori et al., 2015).

^{226}Ra은 전체 시기 9.1-22 dpm/100 L의 농도 범위를 보였으며, 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월 각각 9.1-14 dpm/100 L, 9.2-22.2 dpm/100 L, 11-22 dpm/100 L의 농도를 나타냈다(Table 3). ^{226}Ra의 수평 분포도는 조사 시기마다 서로 다른 분포를 나타내며 뚜렷한 경향을 보이지 않았다(Figure 12C). 또한, ^{226}Ra은 염분에 따라 뚜렷한 패턴을 보이지 않는 분산된 경향을 보였다(Figure 17C). 이는 ^{226}Ra의 반감기(1600년)가 하구, 연안에서 일어나는 해양 현상의 시간 규모보다 매우 길기 때문에 나타난 것으로 판단된다 (Stewart et al., 2018). Lee et al. (2009)에 의해 보고된 마산만의 ^{226}Ra의 자

료를 참고해보았을 때, 염분 30이상의 구간에서 염분에 따른 특정한 경향을 보이지 않고 분산이 일어나고 있는 모습을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구를 통한 염분에 따른 ^{226}Ra의 거동을 보았을 때도 긴 반감기로 인해 관측 시기 염분에 따라 농도가 변화하는 경향이 나타나지 않았던 것으로 판단된다.

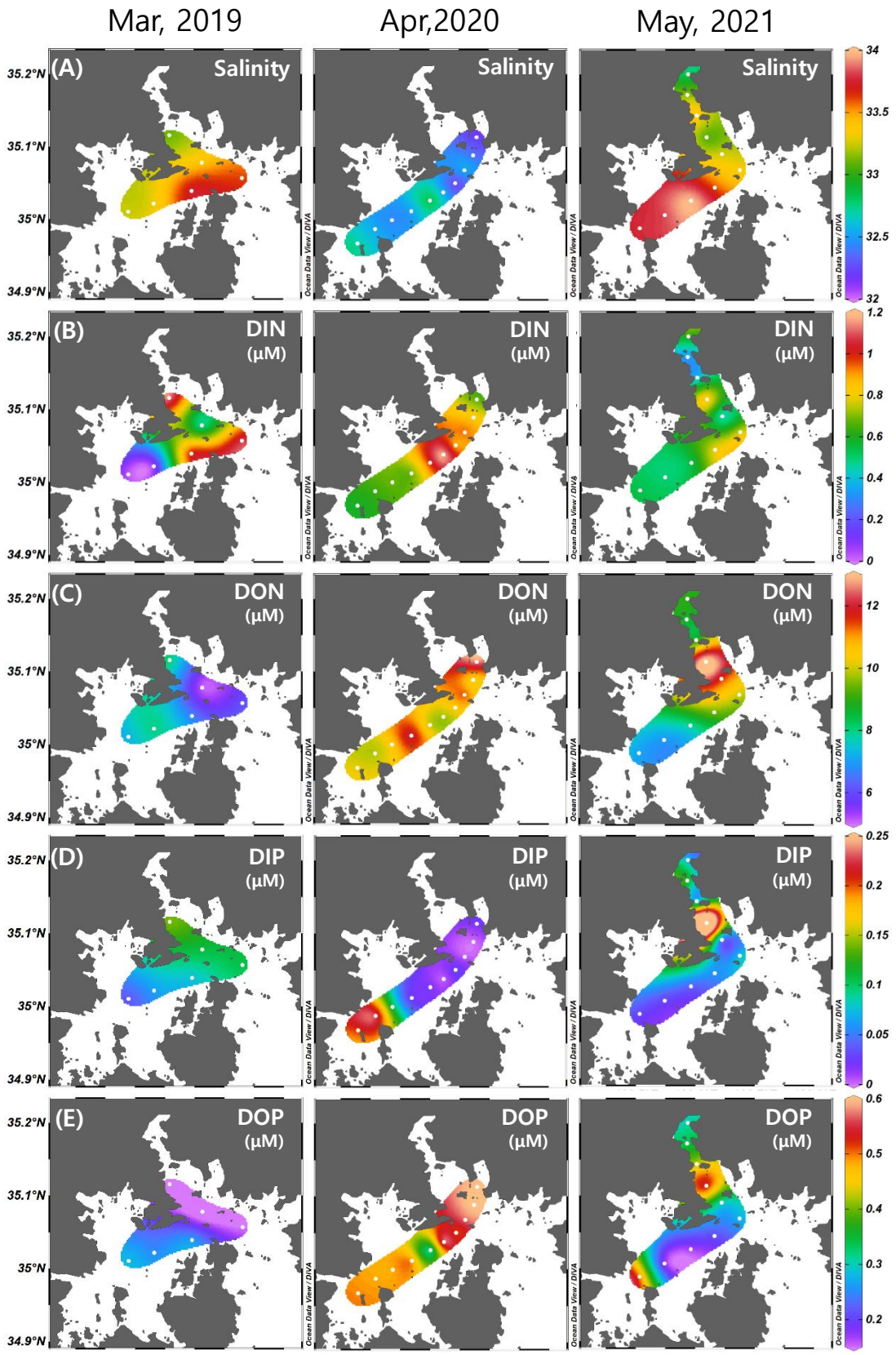


Figure 10. The distributions of (A) salinity, (B) DIN, (C) DON, (D) DIP, and (E) DOP in the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.

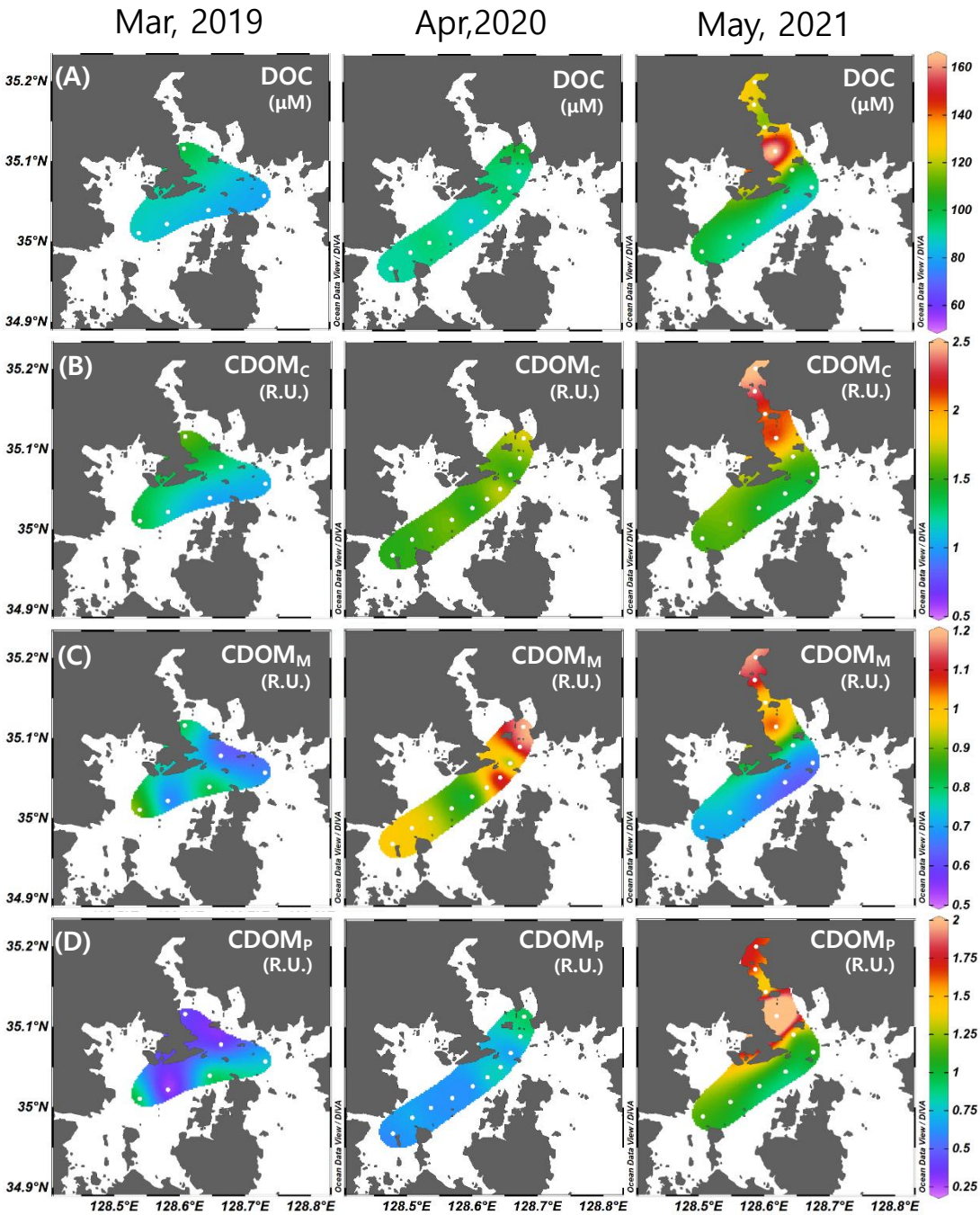


Figure 11. The distributions of (A) DOC, (B) $CDOM_C$, (C) $CDOM_M$, and (D) $CDOM_P$ in the surface seawater of Masan-Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.

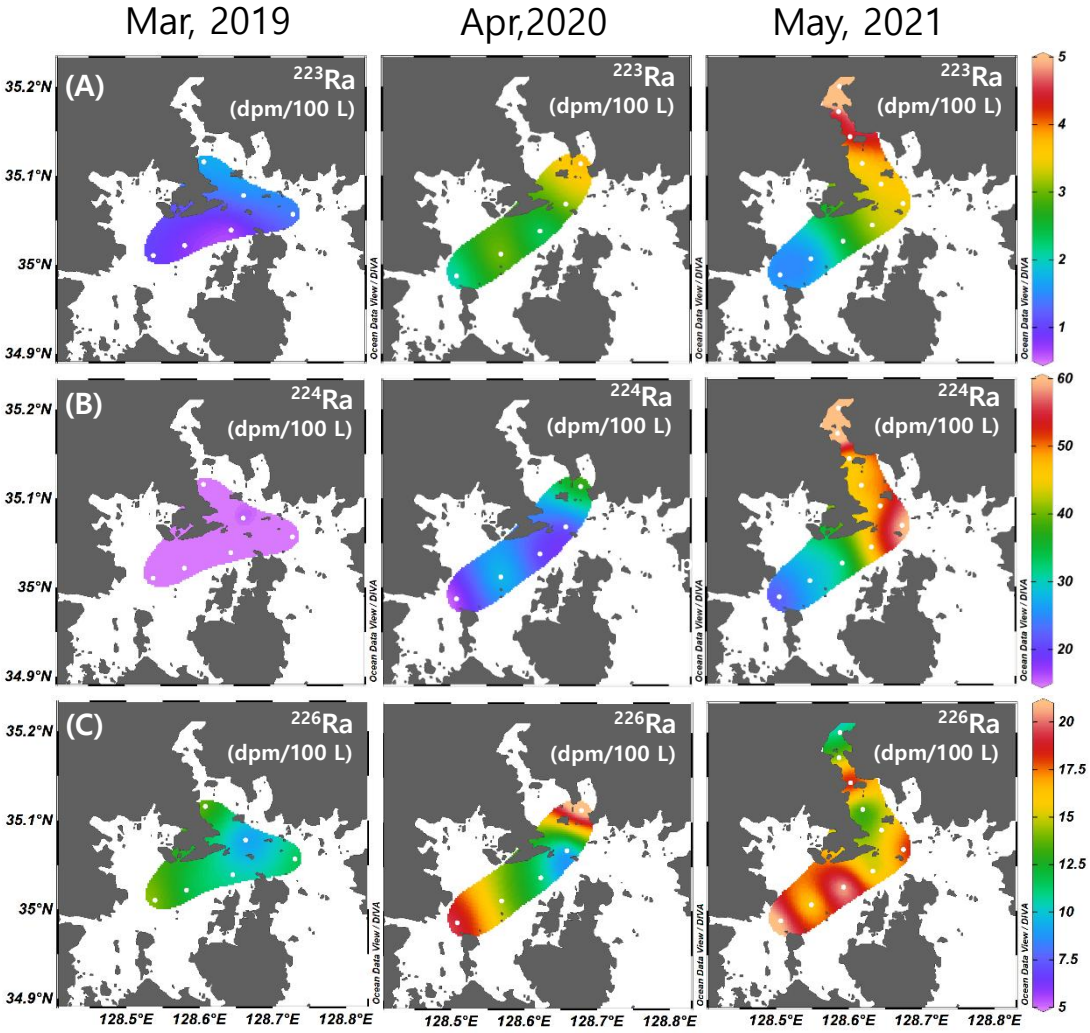


Figure 12. The distributions of (A) ^{223}Ra, (B) ^{224}Ra, and (C) ^{226}Ra in the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.

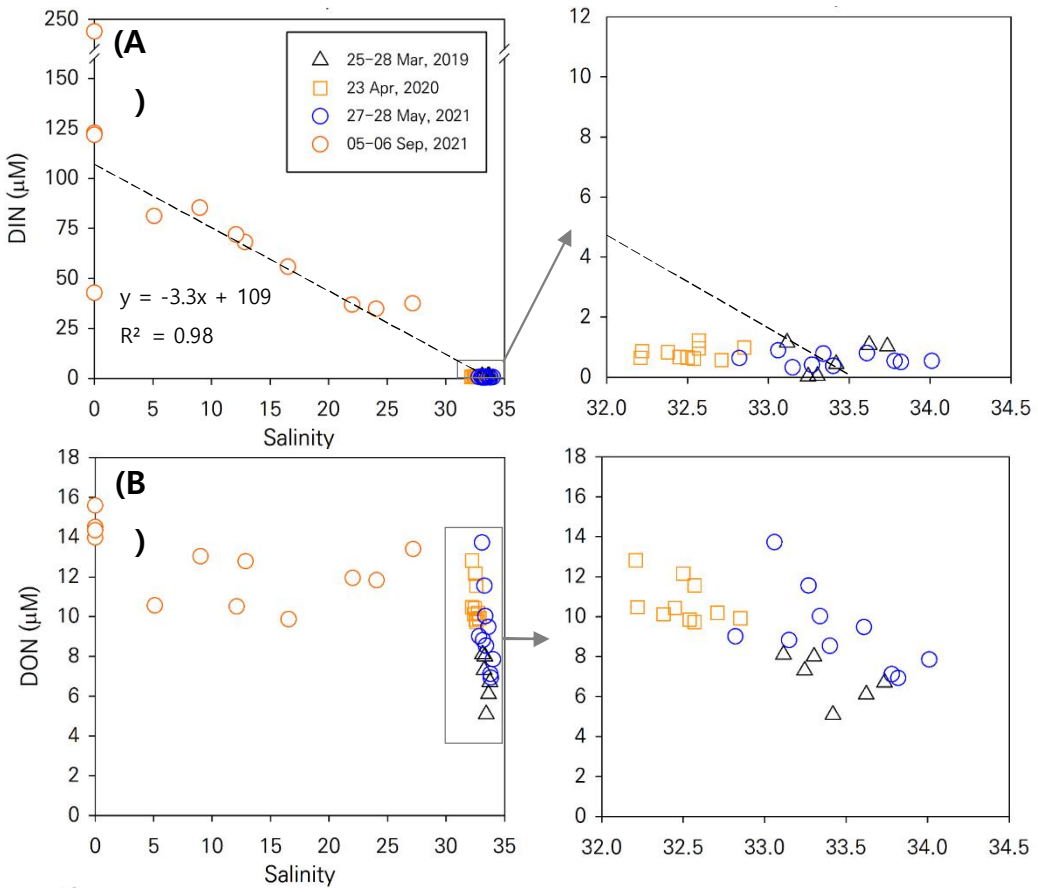


Figure 13. The scatter plots of salinity against (A) DIN and (B) DON concentrations in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. The dashed lines indicate the relationship between salinity and nutrients.

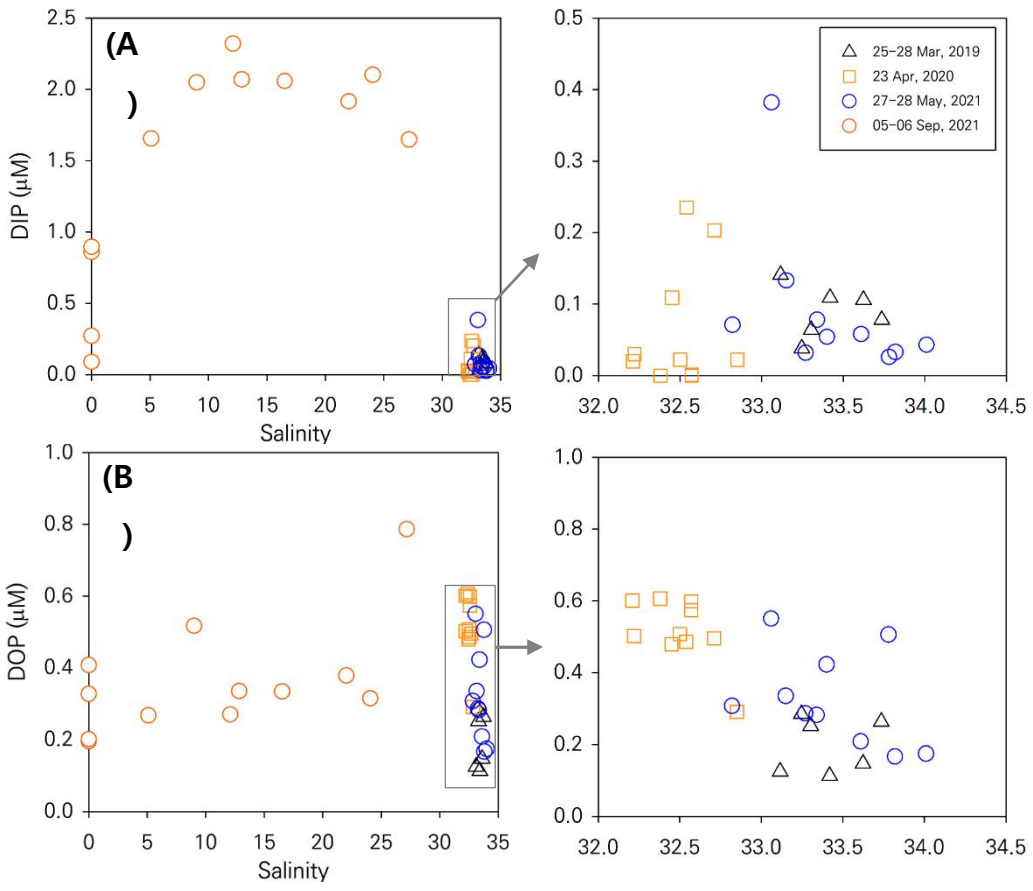


Figure 14. The scatter plots of salinity against (A) DIP and (B) DOP concentrations in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. The dashed lines indicate the relationship between salinity and nutrients.

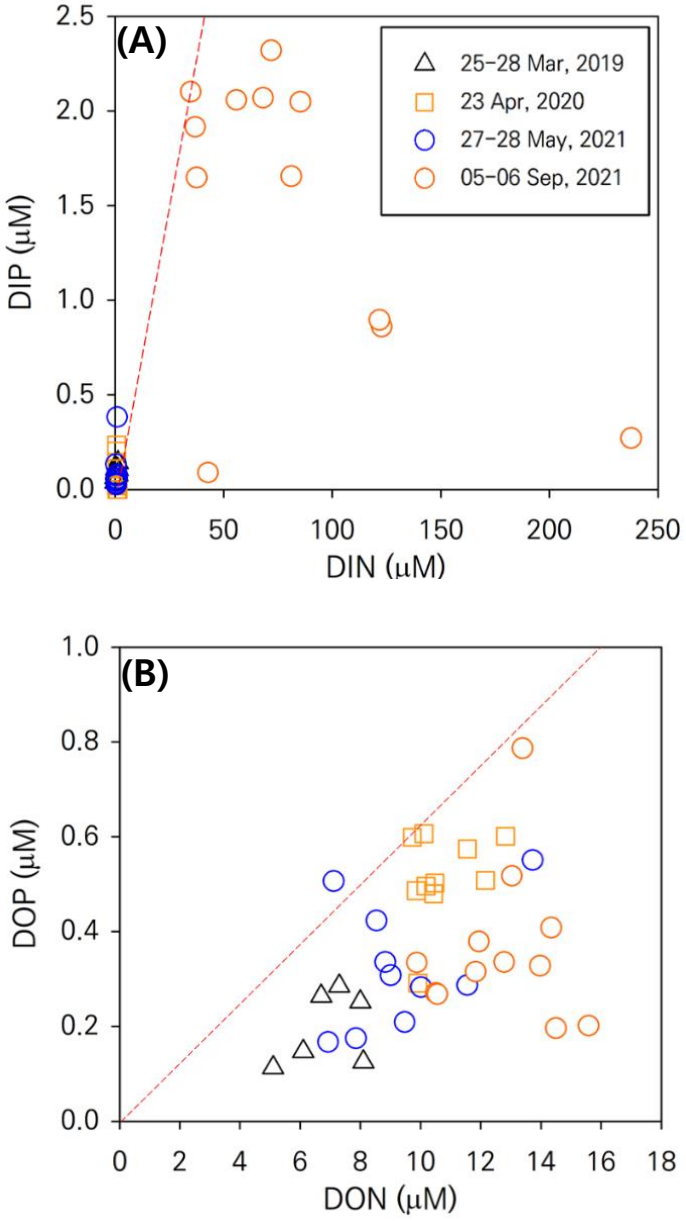


Figure 15. The scatter plots of (A) DIN vs DIP concentrations, (B) DON vs DOP concentrations. The red dashed lines indicate the Redfield ratio (16:1).

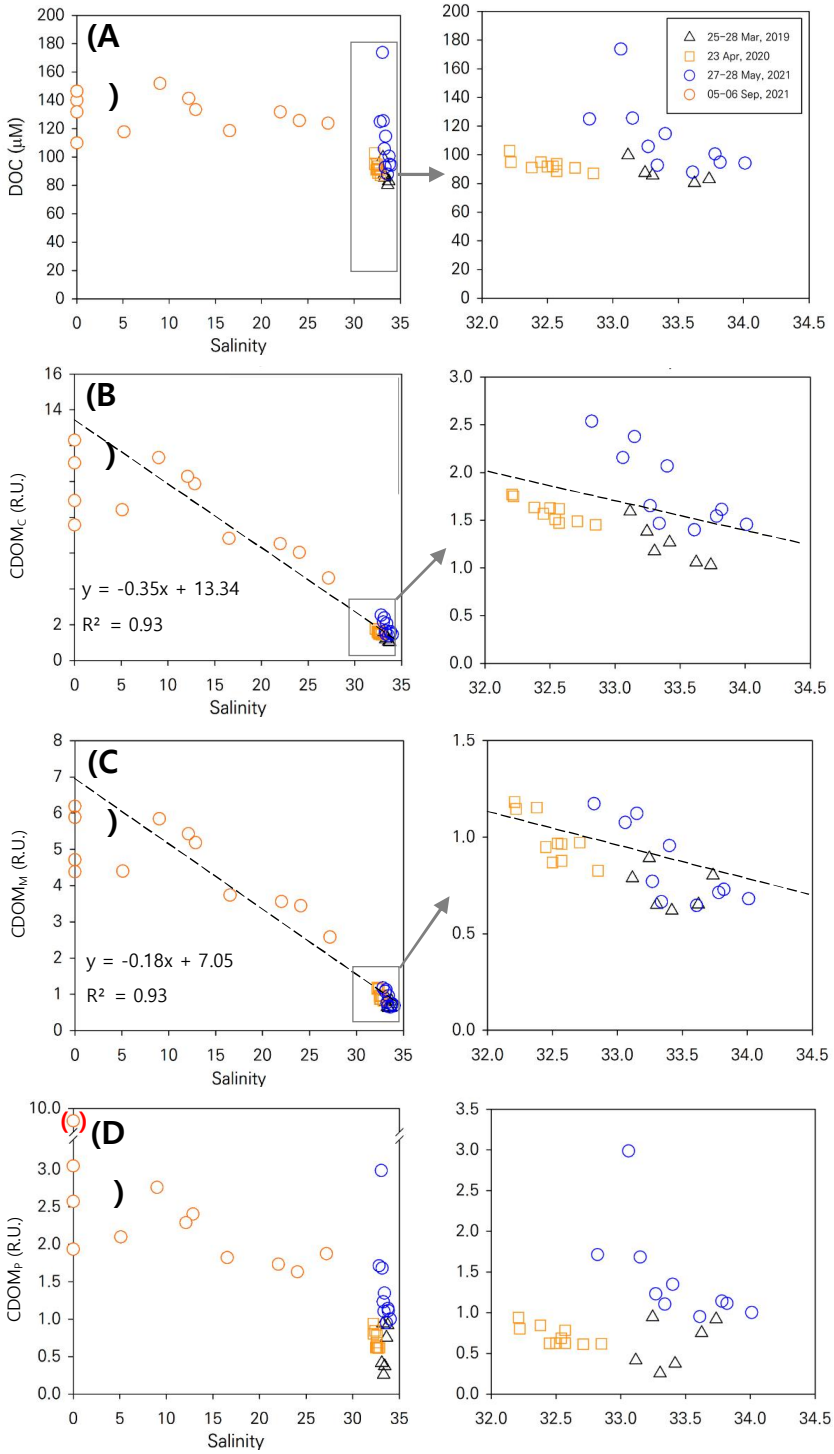


Figure 16. The scatter plots of salinity against (A) DOC, (B) $CDOM_C$, (C) $CDOM_M$, and (D) $CDOM_P$ concentrations in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. The dashed line indicates the relationship between salinity and CDOM. The point in red parenthesis indicates outlier.

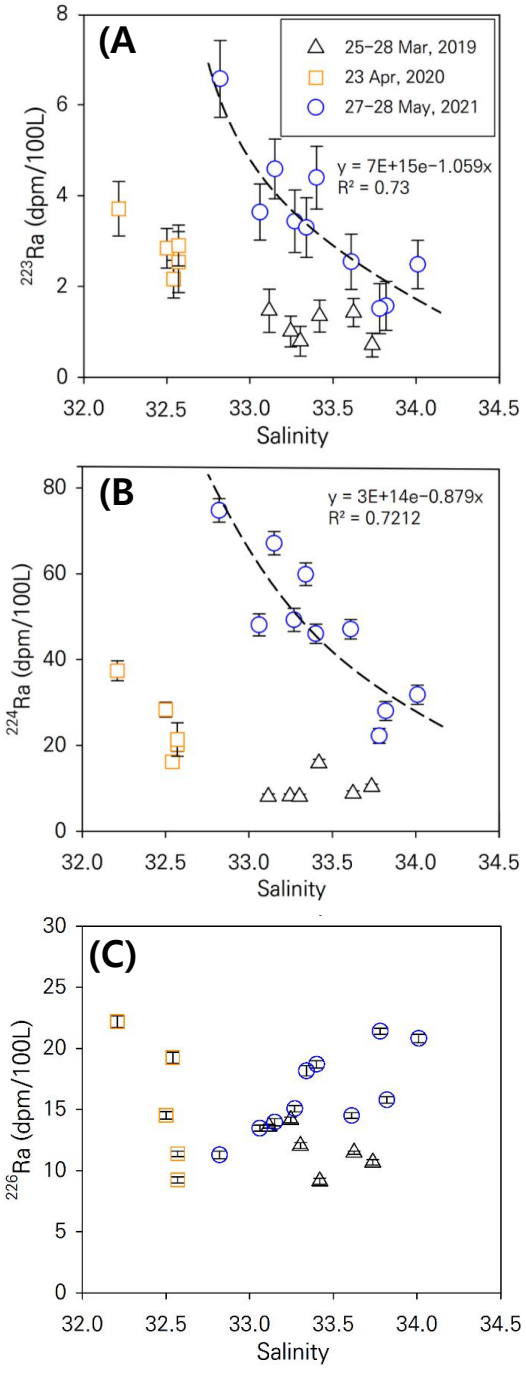


Figure 17. The scatter plots of salinity against (A) ^{223}Ra, (B) ^{224}Ra, and (C) ^{226}Ra concentrations in the surface seawater of Masan– Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021. The dashed lines indicate the relationship between salinity and Ra isotopes.

Table 1. The concentrations of salinity and nutrients in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021.

	Station	Salinity	DIN (μM)	DON (μM)	DTN (μM)	DIP (μM)	DOP (μM)	DTP (μM)
Mar. 25–28, 2019	B4	33.12	1.1	8.1	9.2	0.14	0.13	0.27
	B8	33.42	0.4	5.1	5.5	0.11	0.11	0.22
	B10	33.74	1.0	6.7	7.7	0.08	0.26	0.34
	B13	33.30	0.0	8.0	8.0	0.06	0.25	0.32
	B15	33.25	0.0	7.3	7.3	0.04	0.28	0.32
	B19	33.62	1.1	6.1	7.2	0.11	0.15	0.25
Apr. 23, 2020	B6	32.21	0.6	12.8	13.5	0.02	0.60	0.62
	B7	32.38	0.8	10.1	10.9	0.00	0.61	0.61
	B8	32.57	1.0	11.6	12.5	0.00	0.57	0.58
	B9	32.22	0.9	10.5	11.3	0.03	0.50	0.53
	B11	32.57	1.2	9.7	10.9	0.00	0.60	0.60
	B12	32.85	1.0	9.9	10.9	0.02	0.29	0.31
	B14	32.50	0.7	12.2	12.8	0.02	0.51	0.53
	B16	32.45	0.7	10.4	11.1	0.11	0.48	0.59
	B17	32.54	0.6	9.9	10.5	0.24	0.49	0.72
	B18	32.71	0.6	10.2	10.8	0.20	0.50	0.70
May. 27–28, 2021	B1	32.82	0.6	9.0	9.6	0.07	0.31	0.38
	B2	33.15	0.3	8.8	9.1	0.13	0.34	0.47
	B3	33.40	0.4	8.5	8.9	0.05	0.42	0.48
	B4	33.06	0.9	13.7	14.6	0.38	0.55	0.93
	B5	33.27	0.4	11.5	12.0	0.03	0.29	0.32
	B8	33.34	0.8	10.0	10.8	0.08	0.28	0.36
	B10	33.61	0.8	9.5	10.3	0.06	0.21	0.27
	B12	34.01	0.5	7.8	8.4	0.04	0.17	0.22
	B15	33.82	0.5	6.9	7.4	0.03	0.17	0.20
	B17	33.78	0.5	7.1	7.7	0.03	0.51	0.53
Sep. 05–06, 2021	S1	0.00	122.8	14.0	136.7	0.86	0.33	1.19
	S2	0.00	42.8	14.5	57.3	0.09	0.20	0.29
	S3	0.00	121.7	14.3	136.1	0.90	0.41	1.30
	S4	12.86	68.1	12.8	80.9	2.07	0.34	2.40
	S5	9.00	85.3	13.0	98.3	2.05	0.52	2.57
	S6	22.01	36.8	11.9	48.8	1.92	0.38	2.30
	S7	12.10	71.9	10.5	82.4	2.32	0.27	2.59
	S8	24.06	34.8	11.8	46.6	2.10	0.32	2.42
	S9	27.18	37.5	13.4	50.9	1.65	0.78	2.57
	S10	0.00	237.7	15.6	253.3	0.27	0.20	0.47
	S11	5.10	81.1	10.6	91.7	1.66	0.27	1.92
	S12	16.53	55.8	9.9	65.6	2.06	0.33	2.39

Table 2. The concentrations of DOC and CDOM in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021.

	Station	DOC (μM)	$CDOM_C$(R.U.)	$CDOM_M$(R.U.)	$CDOM_P$(R.U.)
Mar. 25–28, 2019	B4	100	1.59	0.79	0.42
	B8	–	1.27	0.62	0.37
	B10	83	1.03	0.80	0.92
	B13	86	1.18	0.65	0.26
	B15	87	1.38	0.89	0.94
	B19	80	1.06	0.65	0.75
Apr. 23, 2020	B6	103	1.77	1.18	0.94
	B7	91	1.63	1.15	0.84
	B8	89	1.47	0.88	0.62
	B9	95	1.75	1.15	0.80
	B11	94	1.62	0.96	0.78
	B12	87	1.45	0.83	0.62
	B14	92	1.63	0.87	0.62
	B16	95	1.57	0.95	0.62
	B17	92	1.51	0.97	0.69
	B18	91	1.49	0.97	0.61
May. 27–28, 2021	B1	125	2.54	1.17	1.71
	B2	126	2.38	1.12	1.68
	B3	115	2.07	0.96	1.35
	B4	174	2.16	1.08	2.99
	B5	106	1.65	0.77	1.23
	B8	93	1.47	0.66	1.10
	B10	88	1.40	0.65	0.95
	B12	94	1.45	0.68	1.00
	B15	95	1.61	0.73	1.11
	B17	101	1.54	0.71	1.14
Sep. 05–06, 2021	S1	140	8.93	4.71	9.53
	S2	132	7.57	5.89	1.93
	S3	147	12.31	6.19	2.57
	S4	133	9.87	5.18	2.41
	S5	152	11.33	5.84	2.76
	S6	132	6.53	3.56	1.73
	S7	141	10.28	5.43	2.29
	S8	126	6.04	3.44	1.63
	S9	124	4.60	2.58	1.87
	S10	110	11.04	4.38	3.05
	S11	118	8.42	4.40	2.10
	S12	119	6.82	3.74	1.82

Table 3. The concentrations of Ra isotopes (^{223}Ra, ^{224}Ra, and ^{226}Ra) in the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, and May 2021.

	Station	^{223}Ra (dpm/100 L)	error	^{224}Ra (dpm/100 L)	error	^{226}Ra (dpm/100 L)	error
Mar. 25–28, 2019	B4	1.5	0.5	8	0.6	14	0.1
	B8	1.3	0.4	16	0.9	9	0.3
	B10	0.7	0.3	10	0.7	11	0.2
	B13	0.8	0.3	8	0.6	12	0.2
	B15	1.0	0.3	8	0.5	14	0.2
	B19	1.4	0.3	9	0.6	11	0.1
Apr. 23, 2020	B6	3.7	0.6	37	2.3	22	0.5
	B7	–	–	–	–	–	–
	B8	2.9	0.5	21	3.9	9	0.3
	B9	–	–	–	–	–	–
	B11	2.5	0.7	20	1.6	11	0.2
	B12	–	–	–	–	–	–
	B14	2.8	0.4	28	1.7	15	0.3
	B16	–	–	–	–	–	–
	B17	2.2	0.4	16	1.0	19	0.5
	B18	–	–	–	–	–	–
May. 27–28, 2021	B1	6.6	0.8	75	2.8	11	0.3
	B2	4.6	0.7	67	2.7	14	0.3
	B3	4.4	0.7	46	2.2	19	0.3
	B4	3.6	0.6	48	2.6	13	0.2
	B5	3.4	0.7	49	2.7	15	0.3
	B8	3.3	0.7	60	2.6	18	0.4
	B10	2.5	0.6	47	2.3	15	0.2
	B12	2.5	0.5	32	2.2	21	0.3
	B15	1.6	0.5	28	2.2	16	0.2
	B17	1.5	0.6	22	1.7	21	0.3

3.2. CDOM을 이용한 용존 유기 영양염의 기원 추적

앞서 3.1장을 통해 본 연구 해역 $CDOM_C$와 $CDOM_M$은 마산만 최북단 하천이 주요 기원이고, $CDOM_p$는 만 내부 생물 생산이 주요기원으로 나타났다. DON은 $CDOM_C$와 $CDOM_M$과 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았으나(Figure 18A, 18B), $CDOM_P$와는 좋은 양의 상관관계(R^2=0.43)를 보였다(Figure 18C). 따라서 마산-진해만 내 DON은 주로 생물 생산에 의한 영향을 많이 받았던 것으로 판단된다. DOC 또한 $CDOM_P$와 좋은 양의 상관관계(R^2=0.76)를 보였으며, 주로 생물 생산에 의해 생성된 것으로 판단된다(Figure 18F). 일반적으로, DOC와 $CDOM_C$는 육상으로부터 유입되기 때문에 하구 및 연안에서 염분과 음의 상관관계를 가지는 것으로 알려져 있으나(Kallio, 1999; Ferris and Lehman, 2008; Del Vecchio and Blough, 2004; Coble, 2007), 본 연구 해역에서는 염분 30이상 구간에 한하여 양호한 양의 상관관계(R^2=0.62)를 보였다(Figure 18D). 이는 $CDOM_C$가 육상으로부터 유입 외에 생물 생산에 의해서도 생성될 수 있다고 보고된 성분이기 때문에 염분 30 이상에서 양호한 양의 상관관계를 보인 것은 생물 생산의 영향으로 생각된다(Fukuzaki et al., 2014; Kinsey et al., 2018). 반면에 $CDOM_C$와 유사한 기원을 가지는 $CDOM_M$과는 염분 30이상에서 뚜렷한 상관관계(R^2=0.22)를 보이지 않았다(Figure 18E). 이는 $CDOM_M$이 $CDOM_C$와 달리 생물 생산에 의해서 생성될 뿐만 아니라 미생물에 의해 분해될 수 있는 성분이기 때문에 나타난 결과로 판단된다(Romera-Castillo et al., 2010; Romera-Castillo et al., 2011). DOP는 $CDOM_C$, $CDOM_P$와 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다(Figure 18G, 16I). 따라서, DOP 농도는 육상으로부터 유입과 생물 생산에 의한 영향에 의해 조절되지 않았던 것으로 판단된다. 반면, DOP와

$CDOM_M$는 저염수 구간에서 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았으나, 염분 30 이상에서는 양호한 양의 상관관계(R^2=0.47)를 보였다(Figure 18H). $CDOM_M$은 육상으로부터 유입에 의해 나타날 수 있는 성분이지만 미생물에 의한 유기물 분해 과정에서도 나타날 수 있는 성분이기 때문에 염분 30 이상 구간의 DOP는 미생물의 유기물 분해 과정에서 나타난 산물로 생각된다(Yamashita et al. 2008). 그러나 하천 지역을 포함한 마산-진해만 전역에 걸친 DOP의 기원을 밝혀내기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

Bronk et al. (1994)은 하구, 연안, 대양 환경에서 식물플랑크톤에 의해 흡수된 DIN 중 평균 25-41%가 DON 형태로 분비될 수 있다고 보고하였다. 본 연구 해역에서 DIN은 저염분 구간에서 보존적인 거동을 보인 후 염분 30 이상에서 급격히 감소하였다(Figure 19A). 이때, 감소된 DIN (21 μM)이 식물플랑크톤에 의해 흡수되었다고 가정하면 이론적으로 5.3-8.6 μM의 DON이 생성될 수 있을 것이다. DON의 보존적 혼합 직선(conservative mixing line)보다 과잉의 농도는 5.7-7.3 μM으로 계산되었으며(Figure 19B), 이는 식물플랑크톤에 의해 생성될 수 있는 DON 농도 범위에 포함되었다.

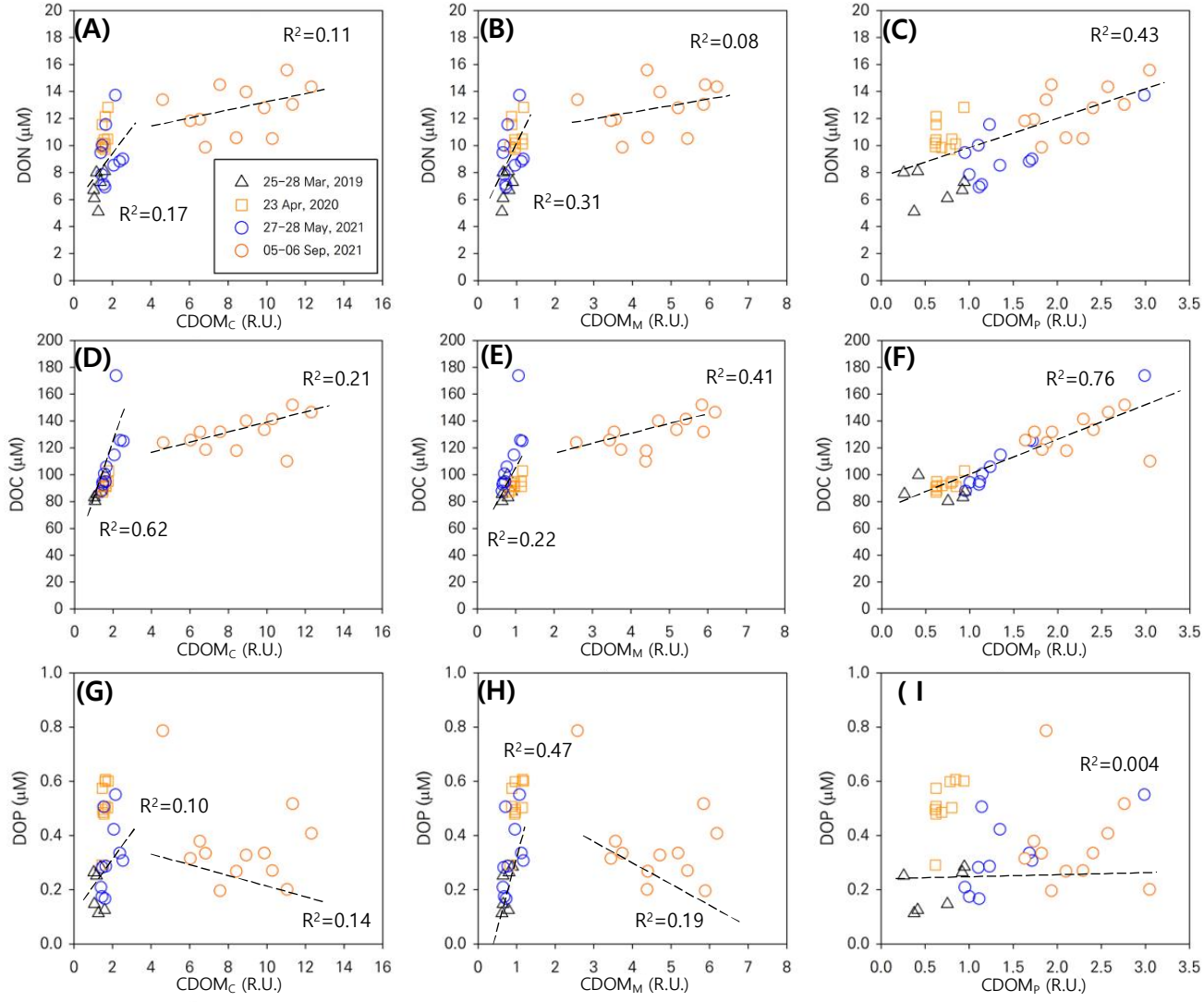


Figure 18. The correlations between CDOM and dissolved organic matter in streams around Masan Bay and the surface seawater of Masan–Jinhae Bay in March 2019, April 2020, May 2021, and September 2021. (A–C) CDOM vs DON, (D–F) CDOM vs DOC, and (G–I) CDOM vs DOP. The black dashed line indicates the relationship between CDOM and dissolved organic matter. Orange circle symbols indicate the low salinity section (salinity<30) and the other symbols indicate the section over salinity 30.

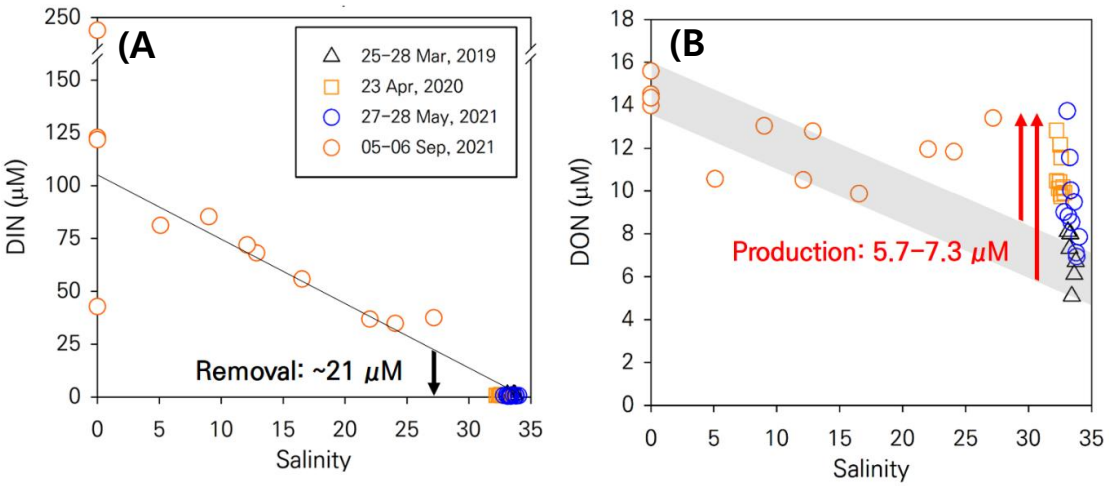


Figure 19. DIN removal and DON production. (A) DIN consumption (~21 μM), (B) DON production (5.7-7.3 μM). The solid line in (A) indicates the relationship between CDOM and dissolved organic matter. The gray area in (B) shows the ranges of conservative mixing line using the maximum and minimum value of freshwater DON end-member.

3.3 마산-진해만의 체류시간과 거리에 따른 영양염의 변화

일반적으로 해양의 체류시간은 물리적, 수치학적 모델 그리고 화학적 추적자를 활용하는 방법까지 다양한 방법을 통해 계산될 수 있다(Moore, 2000; Charette et al., 2001; Moore, 2006; Tay et al. 2013; Stewart et al., 2018). 그 중 Ra 동위원소는 수괴의 연령(age)을 산정하여 체류시간을 파악하는데 유용한 추적자로 활용되어 왔다(Moore, 2000; Charette et al., 2001; Moore, 2006). 다양한 반감기를 가진 Ra 동위원소 중 마산-진해만의 체류시간 계산에 적합한 동위 원소를 찾기 위해 Park et al. (2009)에 의해 보고된 마산만의 체류시간(70일)을 참고 하였으며, 이 시간 범위에 적합한 원소인 ^{223}Ra ($t_{1/2}$=11.4일)과 ^{226}Ra ($t_{1/2}$=1602년)의 농도 비 값(activity ratio)을 이용하여 체류시간을 산정하였다(Moore, 2000; Kim et al., 2001).

$$\left[\frac{^{223}Ra}{^{226}Ra}\right]_{obs} = \left[\frac{^{223}Ra}{^{226}Ra}\right]_{i} \frac{e^{-\lambda_{223}t}}{e^{-\lambda_{226}t}}$$

여기서 λ_{223}은 ^{223}Ra의 붕괴 상수(0.0608 day^{-1}), λ_{226}은 ^{226}Ra의 붕괴 상수(0.118 x 10^{-5} day^{-1})를 나타내며 t는 해수의 연령을 의미한다. 모든 Ra 농도는 진해만 외부 외해수의 값을 빼주어 만 내부에서 유입되는 농도라 가정하였으며, Ra 공급원은 만 가장 내측의 가장 높은 Ra 농도를 가진 정점으로 두었다. 또한, 방사 붕괴에 의한 농도 감소를 제외하고는 Ra의 추가적인 공급원이나 제거원은 없다고 가정하였다. [^{223}Ra/^{226}Ra]$_{obs}$는 각 정점에서의 관측된 Ra의 농도 비를 의미하며, [^{223}Ra/^{226}Ra]$_{i}$는 공급원에서의 농도 비를 나타낸다.

한편, 2021년 9월 수행된 하천과 저염수 구간의 체류시간은 Ra 동위원소

시료채취를 하지 못했기 때문에 flushing time 이용해 산정해주었다. Flushing time은 담수의 유입이 있는 소규모 하구와 석호에서 체류시간을 구하기 위한 방법으로 활용되어왔다(Huang, 2007; Wang et al., 2007). Flushing time은 일반적으로 해양에서 체류시간과 유사한 의미를 가지며, 하구에서는 내부 담수가 담수 유입으로 대체되는데 필요한 시간을 통해 산정될 수 있다(Alber et al., 1999; Brenes et al., 2007; Huang, 2007; Huggett et al., 2021). Flushing time은 하구를 정상상태로 가정하면 아래 식을 이용하여 계산할 수 있다(Brenes et al., 2007; Herman et al. 2007).

$$V_D = (1 - \frac{S_M}{S_O}) V_L \quad (1)$$

여기서 V_D는 하구 내의 담수 량을 의미하며, S_M은 하구 내 평균 염분, S_O는 하구 내로 유입되는 해수의 염분을 나타낸다. V_L은 하구의 체적이며 마산만 하천 인근 해역의 체적은 약 5.7×10^6 m^3으로 나타났다.

$$T = \frac{V_D}{FW} \quad (2)$$

여기서 T는 flushing time을 나타내며, FW는 담수 유입량을 의미한다. 담수 유입량은 조사 시기 창원천, 남천, 내동천 유량의 합(8.8×10^4 $m^3 d^{-1}$)을 사용하였으며(해양수산부, 2020), 이를 (1)식을 통해 구한 V_D에 나눠 flushing time을 산정하였다.

Flushing time을 이용하여 계산한 마산만 하천 유역의 체류시간은 약 15일로 나타났으며, Ra 동위원소를 이용하여 계산한 염분 30 이상의 만 내부 해수의 체류시간은 55일로 나타났다(Table 4). 따라서, 본 연구에서 산정한 마산-

진해만 전역의 체류시간은 약 70일로 나타났다(Table 4, Figure 20). 이 결과는 Park et al. (2009)에서 입자추적방법을 이용해 마산만의 체류시간을 계산한 결과와 유사한 범위로 나타났다. 본 연구를 통해 산정한 마산-진해만 해역의 체류시간은 광양만(~15일), 울산만(~1.5일), 수영만(~1일), 그리고 가막만(~55일)등 국내의 다른 만의 체류 시간에 비해 길게 나타났다(Lee et al., 1991; Kim et al., 2016a; Lee et al., 2020b). 이는 마산-진해만이 반폐쇄적인 만의 지형으로 인해 외해수와의 교환이 대부분의 우리나라 주변 내만 보다 원활하지 못했기 때문으로 판단된다(Shin et al., 2004; Park et al., 2009).

산정된 체류시간을 바탕으로 영양염의 시공간적 변화를 살펴보았을 때, DIN과 DIP는 하천에서 각각 약 110 μM, 약 0.53 μM로 유입된 후 15일, 10 km 내에 각각 99%, 95% 이상 감소하여 1 μM, 0.1 μM 이하의 농도를 보였다(Figure 21). 반면에 DON, DOP는 하천에서 각각 약 15 μM, 0.28 μM의 농도로 유입되어 농도가 낮은 해수와 혼합되며 농도가 감소하다 약 40일, 20 km을 기준으로 약 60%, 30% 증가하였다(Figure 21). 이를 통해 DIN이 고갈되고 DON이 증가를 보이기까지 소요되었던 시간은 약 25일로 나타났다(Figure 21A). Bronk et al.,(1994)은 식물플랑크톤이 DON을 분비하는 속도를 3.4-66.2 nM/h로 보고하였으며, 이를 통해 계산한 25일 동안 식물플랑크톤에 의해 생성될 수 있는 DON 농도는 2-40 μM로 나타났다. 이는 본 연구 해역에서 나타난 DON 농도 증가(5.2 μM)를 설명할 수 있는 범위였다. 결론적으로 마산-진해만의 DON은 긴 체류시간이 식물플랑크톤에 의해 DIN이 소비되고 DON으로 분비되기까지 충분한 시간을 제공했기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

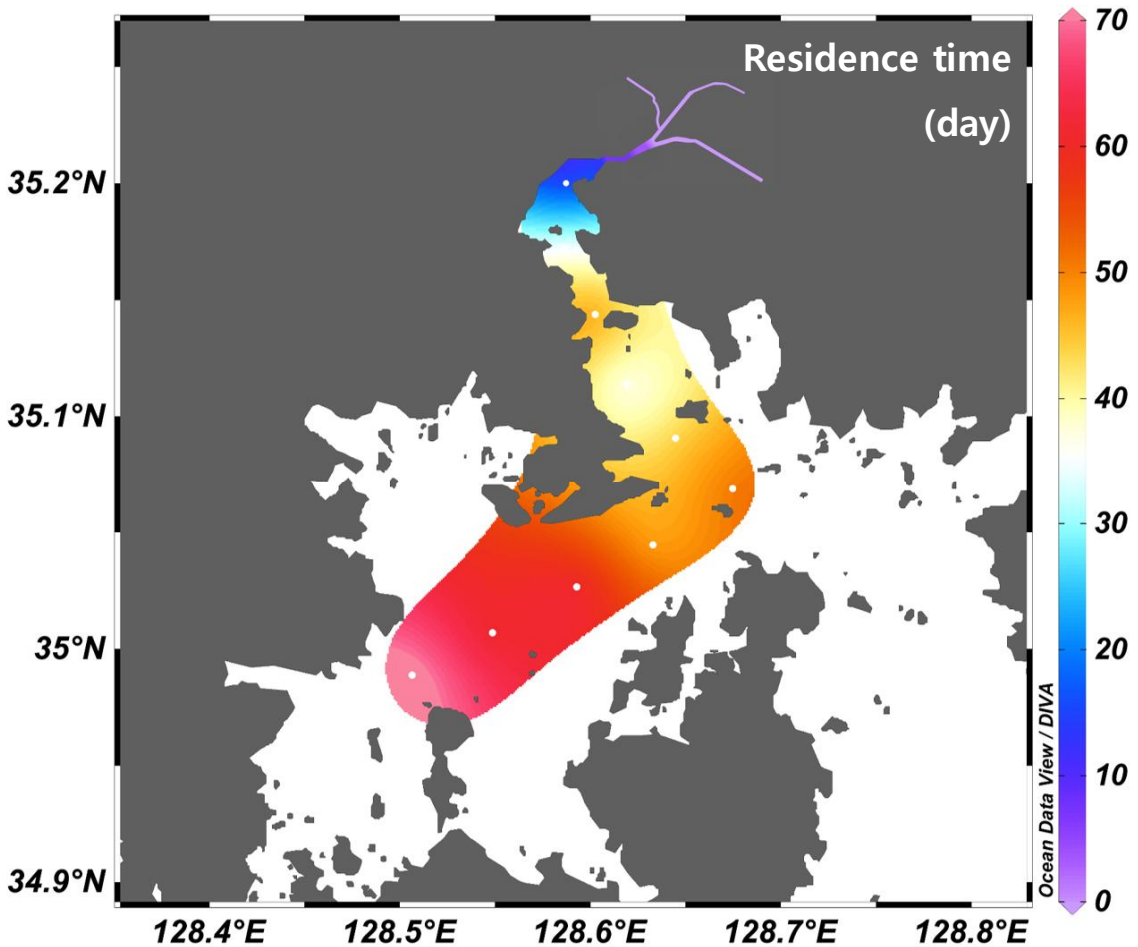


Figure 20. The residence time in the Masan-Jinhae Bay in May and September 2021.

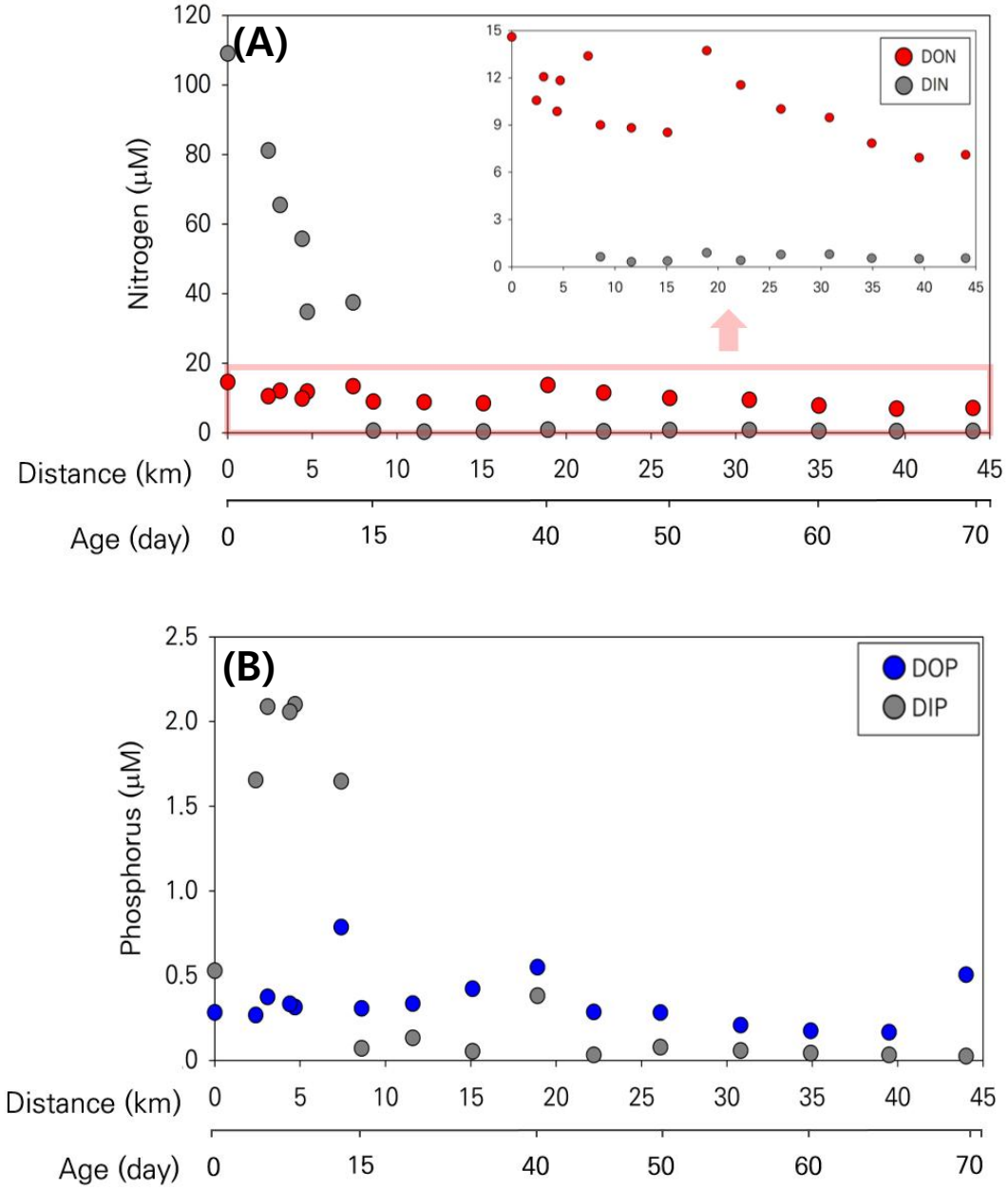


Figure 21. The nutrients transformation over time and distance in Masan–Jinhae in May and September 2021. (A) nitrogen (DIN, DON) and (B) phosphorus (DIP,DOP) changes over time.

Table 4. The residence time of Masan-Jinhae Bay in May and September 2021.

	Station	Age (day)	Method
May. 27-28, 2021	B1	15	$^{223}Ra/^{226}Ra$
	B2	35±5	
	B3	47±5	
	B4	37±6	
	B5	44±6	
	B8	51±6	
	B10	48±7	
	B12	61±6	
	B15	61±9	
	B17	72±9	
Sep. 05-06, 2021	S1	<15	Flushing time
	S2		
	S3		
	S4		
	S5		
	S6		
	S7		
	S8		
	S9		
	S10		
	S11		
	S12		

제 4 장 결 론

매년 패류 독소로 인한 피해가 발생하고 있는 마산-진해만 해역에서 패류 독소를 유발하는 와편모조류 *Alexandrium*의 대번성을 야기하는 환경적 요인은 염분, 영양염, 빛, 휴믹 물질 그리고 종 경쟁까지 다양하게 알려져 있다. 특히, 영양염 조건으로는 고갈된 용존 무기 영양염(DIN < 2 μM, DIP < 0.2 μM) 상태와 상대적으로 높은 용존 유기 영양염(DON: 5-15 μM, DOP: 0.1-0.6 μM) 농도가 나타날 때, 와편모조류 *Alexandrium*의 대번성이 유리하다고 보고되었다. 따라서 본 연구에서는 마산-진해만에서 *Alexandrium*의 대번성에 유리한 환경을 조성해주는 용존 유기 영양염의 기원을 추적하기 위해 2019년 3월, 2020년 4월, 2021년 5월과 9월 총 4회 하천수와 표층 해수 시료를 채취하여 영양염, 용존 유기 탄소(DOC), 유색 용존 유기물(CDOM), 그리고 Ra 동위원소를 분석하였다.

연구 해역에서 DIN과 DIP는 하천에서 매우 높은 농도로 유입되어 저염분 구간 이후 고갈된 분포를 보였다. 반면에 DON과 DOP은 하천에서 유입되어 저염분 구간 이후 과잉의 농도를 보였다. CDOM과 용존 유기 영양염의 상관관계를 분석 시 DON은 마산만 최북단 하천이 기원으로 판단된 $CDOM_C$와 $CDOM_M$과 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았으나, 생물 생산에 의한 성분을 나타내는 $CDOM_P$와 양호한 상관관계를 보였다. 따라서 본 연구 해역의 DON은 주로 생물 생산 기원인 것으로 판단된다. 반면에, $CDOM_C$, $CDOM_p$와 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았던 DOP는 유일하게 염분 30 이상에서 $CDOM_M$과 양호한 상관관계를 보였다. 따라서 염분 30 이상 구간의 DOP는 미생물의 유기물 분해 과

정에서 나타난 산물이 일부 기여하고 있는 것으로 생각된다. 하지만 마산-진해만에서 DOP의 기원에 대한 정확한 규명을 하기위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

시간과 거리에 따른 영양염의 변화를 알아보기 위해 $^{223}Ra/^{226}Ra$ 비 값과 flushing time을 이용하여 산정한 본 연구 해역의 체류시간은 약 70일로 나타났다. 산정된 체류 시간을 바탕으로 시간과 거리에 따른 영양염 변화를 보았을 때, DIN과 DIP는 하천에서 각각 약 110 μM, 약 0.53 μM으로 유입된 후 15일, 10 km 내에 각각 99%, 95% 이상 감소하였다. 반면, DON, DOP는 하천에서 각각 약 15 μM, 0.3 μM의 농도로 유입이 되어 약 40일, 20 km을 기준으로 약 60%, 30% 증가하여 13.7 μM, 0.55 μM의 농도를 보였다. 본 연구 해역에서 나타난 과잉의 DON은 식물플랑크톤이 DIN을 흡수하여 생성할 수 있는 범위로 나타났으며, DIN이 고갈된 후 DON의 농도가 증가하기까지 나타난 약 25일의 시간은 본 연구 해역에서 나타난 과잉의 DON 생성량이 식물플랑크톤에 의해 만들어지기 충분한 시간으로 생각된다.

결론적으로 마산-진해만에서 DON의 주요 기원은 생물 생산으로 판단되며, 이 과정에서 만의 긴 체류시간은 식물플랑크톤이 DIN을 흡수하여 DON으로 분비하기까지 충분한 시간을 제공하였던 것으로 판단된다. 따라서, 식물플랑크톤에 의해 DIN이 소비되는 마산만 최북단 해역에서 DIN 농도를 주기적으로 파악할 수 있다면 마산만 중앙 해역에서 DON의 증가를 예측할 수 있을 것이며, 이는 패류 독소 예보에 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

Alber, M., & Sheldon, J. E. (1999). Use of a date-specific method to examine variability in the flushing times of Georgia estuaries. Estuarine Coastal and Shelf Science, 49(4), 469-482.

Amon, R. M. W., Budeus, G., & Meon, B. (2003). Dissolved organic carbon distribution and origin in the Nordic Seas: Exchanges with the Arctic Ocean and the North Atlantic. Journal of Geophysical Research-Oceans, 108(C7).

Antia, N. J., Harrison, P. J., & Oliveira, L. (1991). The Role of Dissolved Organic Nitrogen in Phytoplankton Nutrition, Cell Biology and Ecology. Phycologia, 30(1), 1-89.

Bates, M. H., & Neafus, N. J. E. (1980). Phosphorus release from sediments from lake Carl Blackwell, Oklahoma. Water research, 14(10), 1477-1481.

Brenes, C. L., Hernández, A., & Ballestero, D. (2007). Flushing time in Perlas Lagoon and Bluefields Bay, Nicaragua. Investigaciones Marinas, 35(1), 89-96.

Bronk, D. A., Glibert, P. M., & Ward, B. B. (1994). Nitrogen Uptake, Dissolved Organic Nitrogen Release, and New Production. Science, 265(5180),1843-1846.

Burnett, W. C., Cowart, J. B., & Deetae, S. (1990). Radium in the

Suwannee River and Estuary – Spring and River Input to the Gulf of Mexico. Biogeochemistry, 10(3), 237–255.

CHANG, D.-S., SHIN, I.-S., PYEUN, J.-H., & PARK, Y.-H. (1987). A Study on Paralytic Shellfish Poison of Sea Mussel, Mytilus edulis-Food Poisoning Accident in Gamchun Bay, Pusan, Korea, 1986. Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 20(4), 293–299.

Charette, M. A., Buesseler, K. O., & Andrews, J. E. (2001). Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. Limnology and Oceanography, 46(2), 465–470.

Chari, N. V. H. K., Sarma, N. S., Pandi, S. R., & Murthy, K. N. (2012). Seasonal and spatial constraints of fluorophores in the midwestern Bay of Bengal by PARAFAC analysis of excitation emission matrix spectra. Estuarine Coastal and Shelf Science, 100, 162–171.

Cho, H. M., Kim, T. H., Moon, J. H., Song, B. C., Hwang, D. W., Kim, T., & Im, D. H. (2021). Estimating submarine groundwater discharge in Jeju volcanic island (Korea) during a typhoon (Kong-rey) using humic-fluorescent dissolved organic matter-Si mass balance. Scientific Reports, 11(1).

Cho, H.-Y., & Chae, J.-W. (1998). Analysis on the characteristics of the pollutant load in Chinhae-Masan Bay. Journal of Korean Society of coastal

and ocean engineers, 10(3), 132-140.

Cho, K.-J., Choi, M.-Y., Kwak, S.-K., Im, S.-H., Kim, D.-Y., Park, J.-G., & Kim, Y.-E. (1998). Eutrophication and seasonal variation of water quality in Masan-Jinhae Bay. The Sea, 3(4), 193-202.

Chung, C. S., Hong, G. H., Kim, S. H., Kim, Y. I., Moon, D. S., Park, J. K., Choi, J. S., & Yang, D. B. (2000). The Importance of groundwater discharge for environmental assessment of Chinhae Bay. Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy, 3(4), 23-36.

Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. Chemical Reviews, 107(2), 402-418.

Colbert, S. L., & Hammond, D. E. (2007). Temporal and spatial variability of radium in the coastal ocean and its impact on computation of nearshore cross-shelf mixing rates. Continental Shelf Research, 27(10-11), 1477-1500.

Collos, Y., Jauzein, C., Ratmaya, W., Souchu, P., Abadie, E., & Vaguer, A. (2014). Comparing diatom and Alexandrium catenella/tamarense blooms in Thau lagoon: Importance of dissolved organic nitrogen in seasonally N-limited systems. Harmful Algae, 37, 84-91.

Del Vecchio, R., & Blough, N. V. (2004). Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight. Marine Chemistry, 89(1-4), 169-187.

Edmond, J. M., Spivack, A., Grant, B. C., Hu, M. H., Chen, Z. X., Chen, S., & Zeng, X. S. (1985). Chemical-Dynamics of the Changjiang Estuary. Continental Shelf Research, 4(1-2), 17-36.

Ferris, J. A., & Lehman, J. T. (2008). Nutrient budgets and river impoundments: Interannual variation and implications for detecting future changes. Lake and Reservoir Management, 24(3), 273-281.

Forsgren, G., Jansson, M., & Nilsson, P. (1996). Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water. Estuarine Coastal and Shelf Science, 43(2), 259-268.

Fox, L. E., Sager, S. L., & Wofsy, S. C. (1985). Factors Controlling the Concentrations of Soluble Phosphorus in the Mississippi Estuary. Limnology and Oceanography, 30(4), 826-832.

Fukuzaki, K., Imai, I., Fukushima, K., Ishii, K. I., Sawayama, S., & Yoshioka, T. (2014). Fluorescent characteristics of dissolved organic matter produced by bloom-forming coastal phytoplankton. Journal of Plankton Research, 36(3), 685-694.

Furnas, M., Mitchell, A., Skuza, M., & Brodie, J. (2005). In the other 90%: phytoplankton responses to enhanced nutrient availability in the Great Barrier Reef Lagoon. Marine Pollution Bulletin, 51(1-4), 253-265.

Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Tamborski, J., Diego-Feliu, M., van

Beek, P., Weinstein, Y., Charette, M., Alorda-Kleinglass, A., Michael, H. A., Stieglitz, T., & Scholten, J. (2021). Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: Review and recommendations. Earth-Science Reviews, 220.

Garcia-Solsona, E., Masque, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A. J., Cochran, J. K., Bokuniewicz, H. J., Zaggia, L., & Collavini, F. (2008). Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. Marine Chemistry, 109(3-4), 292-306.

Giffin, C., Kaufman, A., & Broecker, W. (1963). Delayed Coincidence Counter for Assay of Actinon and Thoron. Journal of Geophysical Research, 68(6), 1749-1757.

Herman, J., Shen, J., & Huang, J. (2007). Tidal flushing characteristics in Virginia's tidal embayments.

Huang, W. (2007). Hydrodynamic modeling of flushing time in a small estuary of North Bay, Florida, USA. Estuarine Coastal and Shelf Science, 74(4), 722-731.

Huggett, R. D., Purdie, D. A., & Haigh, I. D. (2021). Modelling the Influence of Riverine Inputs on the Circulation and Flushing Times of Small Shallow Estuaries. Estuaries and Coasts, 44(1), 54-69.

Hwang, D. W., Kim, G., Lee, W. C., & Oh, H. T. (2010). The role of

submarine groundwater discharge (SGD) in nutrient budgets of Gamak Bay, a shellfish farming bay, in Korea. Journal of Sea Research, 64(3), 224-230.

Hwang, D. W., Kim, G. B., Lee, Y. W., & Yang, H. S. (2005). Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes. Marine Chemistry, 96(1-2), 61-71.

Jiang, T., Xu, Y. X., Li, Y., Jiang, T. J., Wu, F., & Zhang, F. (2014). Seasonal dynamics of Alexandrium tamarense and occurrence of paralytic shellfish poisoning toxins in bivalves in Nanji Islands, East China Sea. Marine and Freshwater Research, 65(4), 350-358.

Jin, S., Ryu, S., Lee, I., & Kim, K. (2019). Estimation of oyster farming water quality index (OWQI) in Jinhae Bay. Korea. Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy, 22, 246-252.

Kallio, K. (1999). Absorption properties of dissolved organic matter in Finnish lakes. Proc. Estonian Acad. Sci. Biol. Ecol, 48, 75-83.

Kaul, L. W., & Froelich, P. N. (1984). Modeling Estuarine Nutrient Geochemistry in a Simple System. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 48(7), 1417-1433.

Kim, D., Baek, S. H., Yoon, D. Y., Kim, K. H., Jeong, J. H., Jang, P. G., & Kim, Y. O. (2014). Water quality assessment at Jinhae Bay and Gwangyang Bay, South Korea. Ocean Science Journal, 49(3), 251-264.

Kim, D.-S., Choi, H.-w., Kim, K.-H., Jeong, J.-H., Baek, S.-H., & Kim,

Y.-O. (2011). Statistical analysis on the quality of surface water in Jinhae Bay during winter and spring. Ocean and Polar Research, 33(3), 291-301.

Kim, G., Burnett, W. C., Dulaiova, H., Swarzenski, P. W., & Moore, W. S. (2001). Measurement of Ra-224 and Ra-226 activities in natural waters using a radon-in-air monitor. Environmental Science & Technology, 35(23), 4680-4683.

Kim, G., Hussain, N., & Church, T. M. (2003). Tracing the advection of organic carbon into the subsurface Sargasso Sea using a Ra-228/Ra-226 tracer. Geophysical Research Letters, 30(16).

Kim, J. H., Lee, W. C., Hong, S. J., Park, J. H., Kim, C. S., Jung, W. S., & Kim, D.-M. (2016a). A Study on temporal-spatial water exchange characteristics in Gamak Bay using a method for calculating residence time and flushing time. Journal of Environmental Science International, 25(8), 1087-1095.

Kim, N. S., Kang, H., Kwon, M.-S., Jang, H.-S., & Kim, J. G. (2016b). Comparison of seawater exchange rate of small scale inner bays within Jinhae Bay. Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy, 19(1), 74-85.

Kinsey, J. D., Corradino, G., Ziervogel, K., Schnetzer, A., & Osburn, C. L. (2018). Formation of Chromophoric Dissolved Organic Matter by Bacterial Degradation of Phytoplankton-Derived Aggregates. Frontiers in Marine

Science, 4.

Kolbel, L., Kolbel, T., Maier, U., Sauter, M., Schafer, T., & Wiegand, B. (2020). Water-rock interactions in the Bruchsal geothermal system by U-Th series radionuclides. Geothermal Energy, 8(1).

Ku, T. L., & Luo, S. D. (1994). New Appraisal of Ra-226 as a Large-Scale Oceanic Mixing Tracer. Journal of Geophysical Research-Oceans, 99(C5), 10255-10273.

Kwon, H. K., Kim, G., Han, Y., Seo, J., Lim, W. A., Park, J. W., Park, T. G., & Han, I. S. (2019). Tracing the sources of nutrients fueling dinoflagellate red tides occurring along the coast of Korea using radium isotopes. Scientific Reports, 9.

Kwon, H. K., Kim, G., Lim, W. A., Park, J. W., & Park, T. G. (2020). Conditions of nutrients and dissolved organic matter for the outbreaks of Paralytic Shellfish Poisoning (PSP) in Jinhae Bay, Korea. Marine Pollution Bulletin, 158.

Lawaetz, A. J., & Stedmon, C. A. (2009). Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. Applied Spectroscopy, 63(8), 936-940.

Le Gland, G., Memery, L., Aumont, O., & Resplandy, L. (2017). Improving the inverse modeling of a trace isotope: how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be

estimated? Biogeosciences, 14(13).

Lee, B.-G., Jo, G.-D., & Kim, D.-S. (1991). A Study on the Seasonal Variations of Fresh Water Distribution and Flushing Time in Suyoung Bay. Journal of the Korean Society of Fisheries and Ocean Technology, 27(3), 170-177.

Lee, S. A., & Kim, G. (2018). Sources, fluxes, and behaviors of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in the Nakdong River Estuary, Korea. Biogeosciences, 15(4), 1115-1122.

Lee, S. A., Kim, T. H., & Kim, G. (2020a). Tracing terrestrial versus marine sources of dissolved organic carbon in a coastal bay using stable carbon isotopes. Biogeosciences, 17(1), 135-144.

Lee, S. A., Lee, J., Han, Y. J., & Kim, G. (2020b). Biogeochemical alteration and fluxes of dissolved organic matter and nutrients in coastal bays. Estuarine Coastal and Shelf Science, 245.

Lee, Y. W., Hwang, D. W., Kim, G., Lee, W. C., & Oh, H. T. (2009). Nutrient inputs from submarine groundwater discharge (SGD) in Masan Bay, an embayment surrounded by heavily industrialized cities, Korea. Science of the Total Environment, 407(9), 3181-3188.

Lim, H.-S. (2002). Health hazards of farming and fishing in Korea. Journal of agricultural medicine and community health, 27(1), 197-215.

Love, R. C., Loder, T. C., & Keafer, B. A. (2005). Nutrient conditions

during Alexandrium fundyense blooms in the western Gulf of Maine, USA. Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography, 52(19-21), 2450-2466.

Mizuno, Y., Nishioka, J., Tanaka, T., Tada, Y., Suzuki, K., Tsuzuki, Y., Sugimoto, A., & Yamashita, Y. (2018). Determination of the freshwater origin of Coastal Oyashio Water using humic-like fluorescence in dissolved organic matter. Journal of Oceanography, 74(5), 509-521.

Moon, H. B., Choi, M., Choi, H. G., Ok, G., & Kannan, K. (2009). Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: Tracking the sources. Chemosphere, 75(5), 565-571.

Moore, W. S. (2000). Ages of continental shelf waters determined from Ra-223 and Ra-224. Journal of Geophysical Research-Oceans, 105(C9), 22117-22122.

Moore, W. S. (2006). The role of submarine groundwater discharge in coastal biogeochemistry. Journal of Geochemical Exploration, 88(1-3), 389-393.

Moore, W. S., & Arnold, R. (1996). Measurement of Ra-223 and Ra-224 in coastal waters using a delayed coincidence counter. Journal of Geophysical Research-Oceans, 101(C1), 1321-1329.

Park, S.-E., Hong, S.-J., & Lee, W.-C. (2009). Calculating average

residence time distribution using a particle tracking model. Journal of Ocean Engineering and Technology, 23(2), 47-52.

Parkhill, J. P., & Cembella, A. D. (1999). Effects of salinity, light and inorganic nitrogen on growth and toxigenicity of the marine dinoflagellate Alexandrium tamarense from northeastern Canada. Journal of Plankton Research, 21(5), 939-955.

Peers, G. S., Milligan, A. J., & Harrison, P. J. (2000). Assay optimization and regulation of urease activity in two marine diatoms. Journal of Phycology, 36(3), 523-528.

Rama, & Moore, W. S. (1996). Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 60(23), 4645-4652.

Romera-Castillo, C., Sarmento, H., Alvarez-Salgado, X. A., Gasol, J. M., & Marrase, C. (2010). Production of chromophoric dissolved organic matter by marine phytoplankton. Limnology and Oceanography, 55(1), 446-454.

Romera-Castillo, C., Sarmento, H., Alvarez-Salgado, X. A., Gasol, J. M., & Marrase, C. (2011). Net Production and Consumption of Fluorescent Colored Dissolved Organic Matter by Natural Bacterial Assemblages Growing on Marine Phytoplankton Exudates. Applied and Environmental Microbiology, 77(21), 7490-7498.

Sadat-Noori, M., Santos, I. R., Sanders, C. J., Sanders, L. M., & Maher, D.

T. (2015). Groundwater discharge into an estuary using spatially distributed radon time series and radium isotopes. Journal of Hydrology, 528, 703-719.

Shen, X. M., Sun, T., Su, M. R., Dang, Z., & Yang, Z. F. (2019). Short-term response of aquatic ecosystem metabolism to turbidity disturbance in experimental estuarine wetlands. Ecological Engineering, 136, 55-61.

Shen, Z. L., Zhou, S. Q., & Pei, S. F. (2008). Transfer and transport of phosphorus and silica in the turbidity maximum zone of the Changjiang estuary. Estuarine Coastal and Shelf Science, 78(3), 481-492.

Shin, H. H., Li, Z., Kim, E. S., Park, J. W., & Lim, W. A. (2017). Which species, Alexandrium catenella (Group I) or A-pacificum (Group IV), is really responsible for past paralytic shellfish poisoning outbreaks in Jinhae-Masan Bay, Korea? Harmful Algae, 68, 31-39.

Shin, S.-Y., Lee, C.-I., Hwang, S.-C., & Cho, K.-D. (2004). Relationship between pollution factors and environmental variation in waters around Masan Bay. Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety, 10(2), 69-79.

S ø ndergaard, M., Kristensen, P., & Jeppesen, E. (1992). Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed Lake Arres ø , Denmark. Hydrobiologia, 228(1), 91-99.

Sorokin, Y. I., Sorokin, P. Y., & Ravagnan, G. (1996). On an extremely dense bloom of the dinoflagellate Alexandrium tamarense in lagoons of the

Po river delta: Impact on the environment. Journal of Sea Research, 35(4), 251-255.

Stedmon, C. A., Markager, S., & Bro, R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. Marine Chemistry, 82(3-4), 239-254.

Stedmon, C. A., Markager, S., Sondergaard, M., Vang, T., Laubel, A., Borch, N. H., & Windelin, A. (2006). Dissolved organic matter (DOM) export to a temperate estuary: Seasonal variations and implications of land use. Estuaries and Coasts, 29(3), 388-400.

Stewart, B. T., Bryan, K. R., Pilditch, C. A., & Santos, I. R. (2018). Submarine Groundwater Discharge Estimates Using Radium Isotopes and Related Nutrient Inputs into Tauranga Harbour (New Zealand). Estuaries and Coasts, 41(2), 384-403.

Stolpe, B., Zhou, Z. Z., Guo, L. D., & Shiller, A. M. (2014). Colloidal size distribution of humic- and protein-like fluorescent organic matter in the northern Gulf of Mexico. Marine Chemistry, 164, 25-37.

Sun, Y., & Torgersen, T. (1998). The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on Ra-224 measurement by Rn-220 emanation. Marine Chemistry, 62(3-4), 299-306.

Tay, H. W., Bryan, K. R., de Lange, W. P., & Pilditch, C. A. (2013). The hydrodynamics of the southern basin of Tauranga Harbour. New Zealand

Journal of Marine and Freshwater Research, 47(2), 249-274.

Tobin, E. D., Wallace, C. L., Crumpton, C., Johnson, G., & Eckert, G. L. (2019). Environmental drivers of paralytic shellfish toxin producing Alexandrium catenella blooms in a fjord system of northern Southeast Alaska. Harmful Algae, 88.

Vandersea, M. W., Kibler, S. R., Tester, P. A., Holderied, K., Hondolero, D. E., Powell, K., Baird, S., Doroff, A., Dugan, D., & Litaker, R. W. (2018). Environmental factors influencing the distribution and abundance of Alexandrium catenella in Kachemak bay and lower cook inlet, Alaska. Harmful Algae, 77, 81-92.

Vodacek, A., Blough, N. V., DeGrandpre, M. D., Peltzer, E. T., & Nelson, R. K. (1997). Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. Limnology and Oceanography, 42(4), 674-686.

Wang, Y., Ridd, P. V., Heron, M. L., Stieglitz, T. C., & Orpin, A. R. (2007). Flushing time of solutes and pollutants in the central Great Barrier Reef lagoon, Australia. Marine and Freshwater Research, 58(8), 778-791.

Woo, H.-J., Cho, J.-H., & Choi, J.-U. (2007). Characteristics of heavy metals and benthic foraminifera on surface sediments in Masan Bay and Gadeog Channel, Korea. Ocean and Polar Research, 29(3), 233-244.

Xu, B. C., Yang, D. S., Yao, P., Burnett, W. C., Ran, X. B., Charette, M.,

Huang, X. Y., Liu, S. M., & Yu, Z. G. (2018). A New Perspective for Assessing Water Transport and Associated Retention Effects in a Large Reservoir. Geophysical Research Letters, 45(18), 9642-9650.

Xu, J., Ho, A. Y. T., He, L., Yin, K. D., Hung, C., Choi, N., Lam, P. K. S., Wu, R. S. S., Anderson, D. M., & Harrison, P. J. (2012). Effects of inorganic and organic nitrogen and phosphorus on the growth and toxicity of two Alexandrium species from Hong Kong. Harmful Algae, 16, 89-97.

Yamashita, Y., Jaffe, R., Maie, N., & Tanoue, E. (2008). Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). Limnology and Oceanography, 53(5), 1900-1908.

이성훈, 민재원, 유태식, & 한경호. (2020). 진해만에서 각망에 어획된 어류의 종조성 및 계절변동. 어업기술연구소보고, 13(1), 82-87.

해양수산부. (2020). 마산만 특별관리해역 연안오염총량관리 시행 연구 최종 보고서.

Abstract

Tracing the sources of organic nutrients using colored dissolved organic matter (CDOM) and radium isotopes in Masan–Jinhae Bay, Korea

Cheolmin Baek

School of Earth and Environmental Sciences

The Graduate School

Seoul National University

In order to trace the sources of dissolved organic nutrients causing paralytic shellfish poisoning (PSP) in Masan–Jinhae Bay, stream waters and sea surface waters were collected in March 2019, April 2020, May, and September 2021. Salinity, nutrients, dissolved organic carbon (DOC), colored dissolved organic matter (CDOM), and Ra isotopes concentrations were measured.

In March 2019, April 2020, and May 2021, the salinity was above 30. In September 2021, when the low salinity waters including streams were observed, the salinity ranged from 0 to 27.2. The concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN) and dissolved inorganic phosphorus (DIP)

ranged from 35 to 238 μM and 0.09 to 2.32 μM, respectively, in September 2021. DIN and DIP concentrations in the other periods were below 1 μM and 0.38 μM, respectively. The concentrations of dissolved organic nitrogen (DON), dissolved organic phosphorus (DOP), and DOC ranged from 9.9 to 15.6 μM, 0.20 to 0.78 μM, and 110 to 147 μM, respectively, in September 2021. In the middle of Masan Bay where salinity was over 30, excess DON, DOP, and DOC concentrations were observed in May 2021. The concentrations of terrestrial humic-like CDOM ($CDOM_C$) and marine humic-like CDOM ($CDOM_M$) ranged from 4.60 to 12.31 R.U. and 2.58 to 6.19 R.U., respectively, in September 2021. The conservative behaviors of $CDOM_C$ and $CDOM_M$ suggest that the streams were the major sources of humic-like CDOM in this bay. The protein-like CDOM ($CDOM_P$), generally known as a component produced by primary production, showed concentrations ranging from 1.63 to 3.05 R.U. in September 2021. In the middle of Masan Bay where salinity was over 30, excess $CDOM_P$ concentration was observed in May 2021.

DON concentrations showed no correlations with $CDOM_C$ and $CDOM_M$. However, DON concentrations showed a positive correlation with $CDOM_P$ (R^2=0.43). This result suggests that the major source of DON in Masan-Jinhae Bay is biological production. The residence time of Masan-Jinhae Bay, estimated using the Ra isotope ratio and the flushing time, was about 70 days. Based on the estimated residence time, the DIN and DIP were

depleted at approximately 10 km from the stream sources within 15 days, while DON and DOP increased at about 20 km from the streams in 40 days. Therefore, the DON in Masan–Jinhae Bay seems that the DIN uptaken by phytoplankton, in the northern part of Masan Bay, was converted to DON and released into the water columns. In this process, it is considered that the long water residence time of this bay provided enough time for phytoplankton to produce sufficient DON to cause PSP.

Keywords: Nutrients, Paralytic shellfish poisoning (PSP), Ra isotopes, CDOM, Residence time, Masan–Jinhae Bay

Student Number: 2020–27218