

BSPE 00378-670-4

해저퇴적물에서의 광합성 색소 유도체의
분석에 관한 연구

A Study on the Analysis of Pigment Derivatives
in Marine Sediments

1994. 4

한국해양연구소

제 출 문

한국해양연구소장 귀하

본 보고서를 “해저퇴적물에서의 광합성 색소 유도체의 분석에 관한 연구” 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1994년 4월

연구기관 : 한국해양연구소

연구책임자 : 정 창 수

연구원 : 홍 기 훈

김 석 현

강 동 진

박 선 규

이 상 한

이 윤 구

김 경 아

전 윤 정

윤 철 호 (인하대)

요 약 문

I. 제 목

해저 퇴적물에서의 광합성 색소 유도체의 분석에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

해양에서 유기탄소 (algal carbon)에 대한 근원, 퇴적 및 순환율을 정량화하는 것은 해양생태계를 이해하는데 있어서 필수적이다.

표층수에서 식물플랑크톤에 의한 일차생산력은 연안퇴적물 유기탄소의 주요 공급원이다. 해저 퇴적물에서 표층수로부터오는 클로로필 플럭스는 일차생산력과 입자성 유기탄소와 밀접한 관계를 갖는다. 퇴적후에 저서생물들은 퇴적물을 소화시키고, 미생물들은 유기탄소를 빠르게 분해시킨다. 이러한 분해과정은 해양퇴적물 및 공극수에 있는 영양염류 및 금속이온의 산화·환원에 영향을 줄뿐만 아니라 유기탄소의 매장을 조절하는데 있어서 중요하다. 또한 해저에서의 유기탄소 등의 축적플럭스 변화는 지구온난화등 기후변화와도 크게 연관을 가지게 된다. 대기의 산소는 해양퇴적물에 있는 탄소 및 황의 매장량에 의해 측정된다.

본 연구의 목적은 마산만 퇴적물중 클로로필 a,b 및 phaeophytin a,b의 측정을 위해 HPLC 기술을 도입하고, 이들 색소들의 농도를 결정하는 변수들을 고찰하여 방사성동위원소를 이용한 퇴적물의 시간에 따른 정보와 결합시켜 최근 도시하수 등 폐수 유입량이 증가하여 부영양화가 진전될 것으로 예상되는 마산만 해역의 해저퇴적물에 기록된 퇴적과정 변화를 규명하는데 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 마산만의 생물기원 주요원소 (탄소, 질소, 황, 클로로필, 카로테노이드) 들의 퇴적현황을 파악하기 위하여 표층이 교란되지 않은 해저 시추퇴적물을 대상으로 깊이별로 유기탄소, 클로로필, 카로테노이드 및 안정동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$) 함량을 정량한다.
2. 퇴적환경 변화 추세를 파악하기 위하여 생물기원 주요 원소간의 상관관계를 검토한다.
3. 시추 퇴적물중 크로로필 a 농도의 수직적 분포를 이용하여 약 100년간 마산만에서의 클로로필 a 에 대한 정보를 얻는다.
4. 퇴적물의 생물기원 주요원소 함량 (유기탄소 및 클로로필 a)과 퇴적율을 이용하여 해저로 도달하는 유기탄소의 플럭스를 추정한다.

IV. 연구개발결과 및 활용에 관한 건의

1. 마산만 퇴적물에 함유된 클로로필 a, b 및 이들의 분해산물인 phaeophytin a, b 농도들을 HPLC 와 비색측정법에 의해 측정하였다. 이 두방법에 의한 상관관계는 클로로필 a 및 b 둘다 $r = 0.9$ 이상으로 좋은 상관관계를 보였다. 그러나 HPLC 분석법에의해 클로로필 유리체들의 측정된 값은 비색측정법에 의해 측정된 값보다 더 크다. 그러므로 클로로필 a 에대한 플럭스를 구하기 위해서는 HPLC 방법을 사용하여야 한다.
2. 마산만 해저퇴적물 0 ~ 20 cm 깊이까지의 평균 클로로필 a + Phaeophytin-a 및 유기탄소 함량은 각각 100 ug/g dry weight 및 2.5 % 으로 마산만 해저는 용승해역 해저와 마찬가지로 유기물이 풍부한 해역에 속한다. 클로로필 a 농도는 퇴적물 깊이에 따라 지수함수적으로 감소한다.
3. 과량 ^{210}Pb 의 수직분포자료로 부터 추정한 퇴적율은 정점 2와 4에서 각각 0.08 cm/yr, 0.2 cm/yr 이다.

4. 마산만 안쪽의 정점 2의 퇴적물층 깊이에 따른 클로로필 a 농도변화와 퇴적율을 이용한 결과 약 40-50년전부터 클로로필 a의 공급이 가속화되고 있다.
5. 비색측정법에 의해 측정된 표층 퇴적물 클로로필 유리체들 농도를 이용한 해저로의 유기탄소 플럭스는 약 $13 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$ 로서 수주에서 식물플랑크톤에 의해 고정된 탄소 ($288 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$)중 약 4.5 % 정도가 해저로 퇴적됨을 의미한다.
6. 퇴적물중 색소, 유기탄소, 탄소동위원소비 ($\delta^{13}\text{C}$)에 대한 자료는 마산만 퇴적물에 함유된 유기물질중 상당량이 만내에서 생성된다는 것을 보여주었다.
7. 본 연구를 통해서 과거의 일차생산력과 영양상태에 대한 기록으로서 퇴적물에 함유된 색소들을 이용할 수 있다는 것이 확인되었다.

ABSTRACT

I. Title

A study on the analysis of pigment derivatives in marine sediments.

II. Significance and Objectives

The ability to quantify source, sinks, and rates of cycling of organic carbon in the sea is essential to the understanding of marine ecosystems.

The primary production by phytoplankton in surface water is a major source of labile organic carbon to coastal sediment.

Chlorophyll-a flux from surface waters is closely linked with primary productivity and particulate organic carbon flux. After deposition, benthic organisms ingest sediment, and macrofaunal and microfaunal degradation of available carbon can be rapid. The rate at which degradation occurs is significant in controlling burial of labile organic carbon, as well as affecting the redox chemistry of nutrients and metals in marine sediments and porewaters.

Coastal ocean also serves as the important repository of the climate related elements of carbon and sulfur. The oxygen content of the atmosphere is also determined by the amount of burial of carbon and sulfur in the marine sediment.

The objectives of the work are to introduce the HPLC technique for the measurement of chlorophyll-a,b and phaeophytin-a,b in sediments and to improve the interpretation of pigment stratigraphy and to elucidate the

evolution of eutrophication in the overlying waters in terms of sedimentary records during the past a few hundred years.

III. Scope and Contents

1. chlorophyll-a, total carotenoids, organic carbon, organic nitrogen and stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) contents in the sediment columns were determined in order to elucidate the changing sedimentary environments.

2. Correlation among chlorophyll-a, organic carbon and organic nitrogen were sought in order to elucidate the changing sedimentary environment.

3. Informations of the change of chlorophyll-a during the past a few hundred years were obtained using the vertical distribution of chlorophyll-a concentration in sediment.

4. Fluxes of organic carbon and chlorophyll-a to the sea floor were estimated using sedimentation rates and the chlorophyll-a concentration in the surface sediments.

IV. Results and Discussion

1. Chlorophyll a, b and phaeophytin a, b contents were determined by both high pressure liquid chromatography (HPLC) and the spectrophotometric method in Masan sediment samples. For chlorophyll a and b concentrations, the data from the two methods show a good relationship ($r=0.9$), but HPLC data for chlorophyll derivatives is greater than than spectrophotometric data. Therefore, Chlorophyll-a flux have to be based on HPLC analyses.

2. Bottom sediments in Masan Bay is rich in chlorophyll-a (more than 10 ug/g dry weight) and organic C (more than 2.5%), which is equivalent to the upwelling areas in the world ocean. Vertically, Chlorophyll-a concentration decreases with depth exponentially.

3. ^{210}Pb derived apparent sedimentation rates are 0.08 and 0.2 cm/yr at stations 2 and 4, respectively.

4. According to the sedimentation rates and depth distribution of chlorophyll-a, the inner part of Masan Bay has experienced the acceleration of chlorophyll-a supply since 40-50 years ago.

5. Flux of chlorophyll derivatives to the sea floor is $13 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$. About 4.5 % of the phytoplankton fixed carbon is deposited in the bottom sediments.

6. The pigment data indicate that much of the organic matter in sediments of Masan Bay comes from autochthonous sources within the Bay.

7. This study supports indirectly the stratigraphic use of sedimentary pigments as indices to past productivity and as a record of past trophic level.

목 차

그림 목차	17
표 목차	18
제 1 장 서 론	19
제 2 장 클로로필 구조 및 분석역사	21
2.1. 클로로필 구조	21
2.2. 클로로필 분석역사	25
제 3 장 마산만 퇴적물중 생물기원원소들의 퇴적과정 변화 연구. 29	
제 1 절 서 론.....	29
제 2 절 재료 및 방법	31
2.1. 시료 채취	31
2.2. 클로로필 및 카로테노이드 분석	33
2.2.1. 클로로필 및 카로테노이드 추출 및 보관	33
2.2.2. 비색측정법	33
2.2.3. HPLC 분석법	34
2.3. 유기탄소 및 질소	36
2.4. 안정성 동위원소	36
2.5. ^{210}Pb 이용 퇴적을 추정	37

제 3 절 결 과.....	39
3.1. 비색측정법과 HPLC 분석법에 대한 비교	39
3.2. 클로로필 수직 분포	42
3.3. 유기탄소	47
3.4. 안정성동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$)	51
3.5. ^{210}Pb 와 ^{226}Ra 함량 및 퇴적을	51
제 4 절 고 찰.....	54
4.1. 퇴적물 생물기원 원소간의 상호관계	54
4.2. 안정성동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$)	55
4.3. 클로로필 a 대 총카로테노이드 비율	57
4.4. 클로로필 a 총서에 대한 해석	61
4.5. 해저로의 클로로필 a 플럭스.....	62
제 5 절 결 론.....	66
참고 문헌	67

C O N T E N T S

List of Figures.....	17
List of Tables.....	18
Chapter 1. Introduction.....	19
Chapter 2. Structure and Measurement of chlorophyll-a	21
2.1. Structure of chlorophyll-a	21
2.2. Methods for the analyse of chlorophyll-a	25
Chapter 3. Fluxes of biogenic elements in Masan Bay.....	29
Section 1. Introduction.....	29
Section 2. Material and methods.....	31
2.1. Sampling	31
2.2. Chlorophyll and total carotenoid.....	33
2.2.1. Extraction and storage of chlorophyll and carotenoid. 33	
2.2.2. Spectrophotometric method.....	33
2.2.3. HPLC (High Pressure Chromatography) method.....	34
2.3. Organic carbon, nitrogen and sulfur.....	36
2.4. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$).....	36
2.5. ^{210}Pb derived sedimentation rate.....	37

Section 3. Result.....	39
3.1. Relation between Spectrophotometric and HPLC methods.	39
3.2. Vertical distribution of chlorophyll a.....	42
3.3. Organic carbon.....	47
3.4. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$)	51
3.5. Activities of ^{210}Pb and ^{226}Ra in sediments.....	51
 Section 4. Discussion.....	 54
4.1. Elemental ratios of biogenic elements	54
4.2. Ratios of stable isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$).....	55
4.3. Ratios of chlorophyll-a to total carotenoid.....	57
4.4. Vertical distribution of chlorophyll-a	61
4.5. Organic carbon fluxes across the sediment-water interface	62
 Section 5. Conclusion.....	 66
 Reference	 67

List of Figures

Fig. 1. Chemical structure of the chlorophylls.....	22
Fig. 2. Important pathways of chlorophyll-a degradation in the marine environment	24
Fig. 3. Sampling stations in Masan Bay (1994. 1).....	32
Fig. 4. Gradient elution RP-HPLC chromatograms of chloropigment standards and sediment samples in Masan Bay (0-1cm interval)	40
Fig. 5. Relation between HPLC and spectrophotometric measurements for chlorophyll a and b.	41
Fig. 6. Vertical profiles of chlorophyll-a and phaeophytin-a in sediments sampled at 1 cm depth intervals in core from station 2 in Masan Bay (1994. 1).....	45
Fig. 7. Vertical profiles of chlorophyll-a concentration determined by spectrophotometric method at station 2 and 4	46
Fig. 8. Depth distribution of organic Carbon, Nitrogen, Sulfur at station 2 and 4 in Masan Bay sediments.....	49
Fig. 9. Depth distribution of stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) in Masan Bay sediments.....	52
Fig. 10. Depth distribution of excess ^{210}Pb at station 2 and 4 in Masan sediments (1991. 8)	53
Fig. 11. Depth distribution of ratios of chlorophyll to total carotenoid at station 2 and 4 in Masan. Bay sediments.....	58
Fig. 12. Depth distribution of chlorophyll-a at station 2 in Masan .sediments.....	60

List of Tables

Table 1. Depth distribution of chlorophyll-a, b and phaeophytin a,b concentration by HPLC measurement at station 2 in Masan Bay....	43
Table 2. Depth distribution of chlorophyll-a ,b concentrations by spectro- photometric measurement at station 2 and 4 in Masan Bay.sediments..	44
Table 3. Depth distribution of organic Carbon, Nitrogen, Sulfur in Masan Bay sediments.....	48
Table 4. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) ratios of marinePOC	56

제 1 장 서 론

표층수에서의 식물플랑크톤에 의한 일차생산력은 연안 퇴적물에서 불안정한 유기탄소 (labile organic carbon)의 주요 공급원이다. 유광대를 빠져나온 입자들은 해수중으로 공급되는 여러원소를 고형화시켜 해저면으로 가라앉아 저서 생물 및 미생물은 가라앉은 물질내에 포함된 불안정한 유기화합물들을 빠르게 분해시키고 유기물질 분해의 속도 및 분해정도는 해양퇴적물들의 화학에 상당히 영향을 끼친다 (Berner, 1980). 또한 입자성 유기물질들은 분해되어 영양염을 해수로 다시 재순환시키는 중요한 역할을 한다 (Nixon, 1981; Balzer, 1984; Jensen et al., 1990).

이들 유기물질중 광합성 식물색소들은 일차생산을 직접 담당하는 기구로서 크게 포피린 (porphyrin) 구조를 근간으로 하는 클로로필 계통과 다른 형태의 카로테노이드 계통으로 구분된다.

클로로필 및 카로테노이드들은 거의 모든 식물플랑크톤 종들에서 가장 풍부한 색소 구성성분으로서 수주 및 퇴적물내에 보편적으로 존재하고 있다.

클로로필 a는 빛에너지를 화학에너지로 변형시키는 광합성 색소로서 수주내에서의 식물플랑크톤 생체량을 추정하는데 일반적으로 사용되고, 또한 퇴적작용 연구 (sedimentation study)에서도 가라앉은 식물플랑크톤의 지표로서 클로로필을 사용해오고 있다 (Davies, 1975; Hargrave and Taguchi, 1978; Malone et al., 1983; Barlow, 1984; Welschmeyer and Lorenzen, 1985).

클로로필과 카로테노이드들은 광합성 능력의 상실과 동시에 다른 형태로 차츰 화학적인 변화를 하게된다. 그러나 이들의 유도체중에는 그 구조가 안정되어 오랜 기간에 걸쳐서 보존이 되기도 한다. 특히 포피린 구조는 오랜시간 동안 높은 열과 압력의 노출에 의해서 생산되는 석유에서도 발견이 되고, 카로테노이드의 경우도 기름이 풍부한 혈암 (shale)의 주요 구성요소로서 최고 2만년에서 10만년 사이의 해양퇴적물에서 변형되지 않은 형태로 검출될 정도로 그 구조가 강하여 석유매장에 대한 선구물질로도 제공될 수 있기때문에 이들에 대한 정밀한 분석이

필요하다 (Murphy et al., 1967; Anders and Robinson, 1971; Summons and Powell, 1987)

클로로필로부터 유리되는 여러 pheopigments는 그 수주내에서 서식하는 초식 동물 (herbivores)들의 섭식활동 (grazing activity)에 의해서와 (Jeffrey, 1974; Daley, 1973; Shuman and Lorenzen, 1975; Shuman and Lorenzen, 1975; Hallegraeff, 1981; Welschmeyer and Lorenzen, 1985:), 퇴적물내의 benthic filter-feeder 및 deposit-feeders에 의해 만들어진다 (Gelder and Robinson, 1980; Hawkins et al., 1980; Bianchi et al., 1988).

그러므로 이들의 분해 생성물들 (pheopigments)의 농도들은 식물플랑크톤의 자연 군집 (natural populations of phytoplankton)에서의 생리적 상태 (physiological status) 및 섭식과정들에 대한 유용한 지표로서 사용된다.

현재까지 국외에서는 많은 학자들에 의하여 광합성색소에 대한 연구가 많이 진행되어 클로로필과 카로테노이드들의 경우에 거의 최종적인 변형유도체에 이르기까지 그 구조와 변형과정에 관한 연구가 시행되어 오고있다. 그리고 최근에 액체크로마토그래피(HPLC)와 푸리에트랜스폼 핵자기 공명장치(FT-NMR)등의 발달로 인해 이에대한 연구능력은 더욱 확충되어져 왔으며 많은 경우에 그 연구가 주로 구조의 파악과 변형과정에 관하여 할애되어져 왔다. 그러나 이들에 대한 정량적 분석은 아직도 미미한 형편에 있고 특히 우리나라에서는 퇴적물에 대한 이들의 분석은 거의 전무한 상태이다. 이 연구에 대한 진전은 해양퇴적물로부터의 과거 일차생산에 대한 좋은 정보를 획득하는데 이용되어 과거 지구환경의 변화과정에 대한 이해를 깊게 해 줄 수 있을 뿐만 아니라 특히 연안해역의 부영양화에 대한 체계적인 연구에 도움을 줄 것으로 기대한다.

제 2 장 클로로필 구조 및 분석역사

2.1. 클로로필 구조

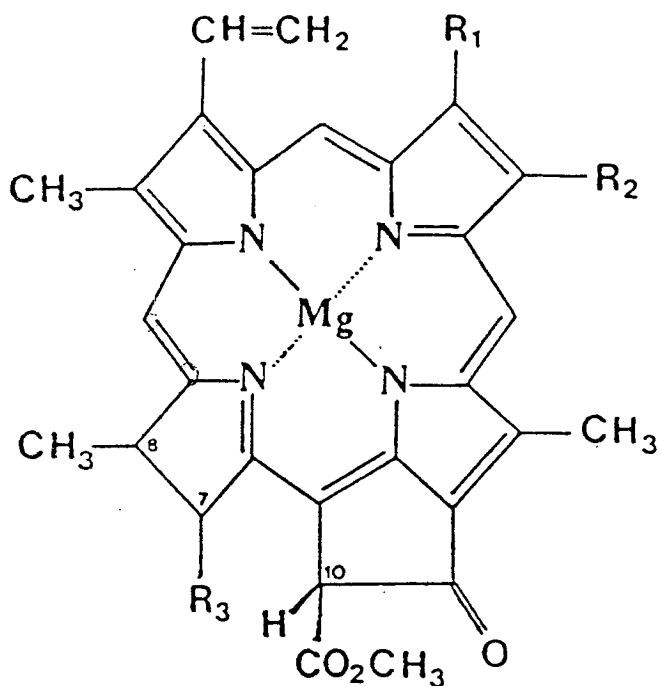
광합성을 하는 모든 식물은 빛을 이용하여 광합성을 할 수 있는 클로로필을 가지고 있다.

클로로필은 피롤들의 4개의 질소원자가 마그네슘 원자에 배위되어 있고, 피롤들중의 하나가 부분적으로 환원되어있다 (Fig. 1). 시클로펜탄은 고리가 피롤들중의 하나에 접합되어 있고, 두산선 결합들은 모두 에스테르화되어 있다. 클로로필에 있는 산성사슬중의 하나는 메틸 에스테르이고 다른것은 피롤($C_{20}H_{39}OH$)의 에스테르이다. 이 긴사슬의 알코올은 네개의 이소프렌 단위들로 구성되어 있는데 이들은 이사슬로 하여금 큰 소수성을 가지게 한다.

식물플랑크톤에서는 클로로필이 3가지 타입들 즉 Chl a, b, c로 이루어져 있다. 클로로필 a는 시아노박테리아를 포함하여 모든 식물플랑크톤에 함유되어 있다. 클로로필 b는 녹조류 (green algae: Chlorophyta) 및 고등 식물들과 몇몇 symbiotic algae (Prochlorophyta)에 함유되어 있으며, 피롤들중의 하나에 있는 치환기에 있어서 클로로필 a와 다르다. 클로로필 b에는 메틸기 대신에 포르밀기가 있다. 클로로필 c는 2개의 색소 즉 클로로필 c1과 c2 의 혼합체로서 갈조류 (brown algae: Bacillariophyta, Chrysophyta, Prymnesiophyta)에 함유되어 있고, dinoflagellates와 Cryptomonads는 단지 클로로필 c2만을 함유하고 있다.

클로로필들은 번갈아 일어나는 단일결합과 이중결합의 망상구조를 함유하고 있기 때문에 매우 효과적인 광수용체이다. 이들은 스펙트럼의 가시영역에서 대단히 센 흡수띠들을 가지는데 이 영역은 또한 지구에 도달하는 태양의 출력이 제일 큰 영역이기도 하다. 클로로필 a 및 b의 봉우리의 흡광계수들은 $10^5 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ 인데 이것은 관찰한 유기화합물들 중에서 가장 큰 값이다 (Park, 1984).

클로로필들은 태양의 입사광선을 흡수함에 있어서 서로 보완한다. 클로로필 a



CHLOROPHYLL

	R ₁	R ₂	R ₃
Chl <u>a</u>	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ -PHYTOL
Chl <u>b</u>	CHO	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ -PHYTOL
Chl <u>c</u> ₁	CH ₃	CH ₂ CH ₃	HC=CH-COOH; double bond between C7 & C8
Chl <u>c</u> ₂	CH ₃	CH=CH ₂	HC=CH-COOH; double bond between C7 & C8

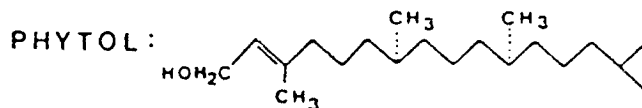


Fig. 1. Chemical structure of the chlorophylls.

는 400-700nm의 가시광선을 흡수하며 클로로필 c와 다른 보조색소들은 클로로필 a가 흡수 못하는 파장의 빛을 흡수하여 클로로필 b에게 전달하여 다시 클로로필 a에게 excited energy를 전달한다. 즉 다른 색소들은 클로로필 a를 도와주는 색소이고 광합성에 직접 참여하는 것이 클로로필 a이고 또한 모든 식물에 공통적으로 포함되어 있는 것도 클로로필 a이기 때문에 클로로필 a만을 추정함으로써 식물현존량 및 1차생산력을 추정할 수 있다.

해양환경에서 발견되어지는 클로로필 a의 주요 분해생성물들은 phaeophorbide a, phaeophytin a 및 chlorophyllide a 이다. 이들 포피린 유리체들 (porphyrin derivatives)은 효소 및 화학적 변형과정에 의해 만들어 진다 (Fig. 2). 동물플랑크톤 소화기능에 따른 화학적 환경 (H^+ and/or 효소)은 클로로필 a를 phaeophytin a로 변형시키고 이어서 phaeophorbide a로 변형시킨다 (Shuman and Lorenzen, 1975). Pheophytin들은 클로로필로부터 마그네슘원자가 떨어져 나간 유리체를 말하고, pheophorbides는 마그네슘원자와 피롤기 둘다 떨어져 나간 유리체이다. 클로로필 a의 마그네슘 원자가 피롤 체인보다 훨씬더 불안정하기때문에 이들 두개의 phaeopigments에 대한 상대적인 비율은 아마도 동물플랑크톤 소화기능에 있어서 식물 물질의 거주시간 (residence time)에 따라 변한다. Welschmeyer와 Lorenzen (1985)는 phaeopigment 축적 (accumulation)이 노쇠한 algal cells에서는 무시할수 있기때문에 동물플랑크톤 섭식이 phaeophorbide a에 대한 유력한 공급원이라고 결론지었다. 수주내에서의 높은 chlorophyllide a는 노쇠한 규조류와 연관된 높은 chlorophyllase activity의 결과이다 (Jeffrey, 1974).

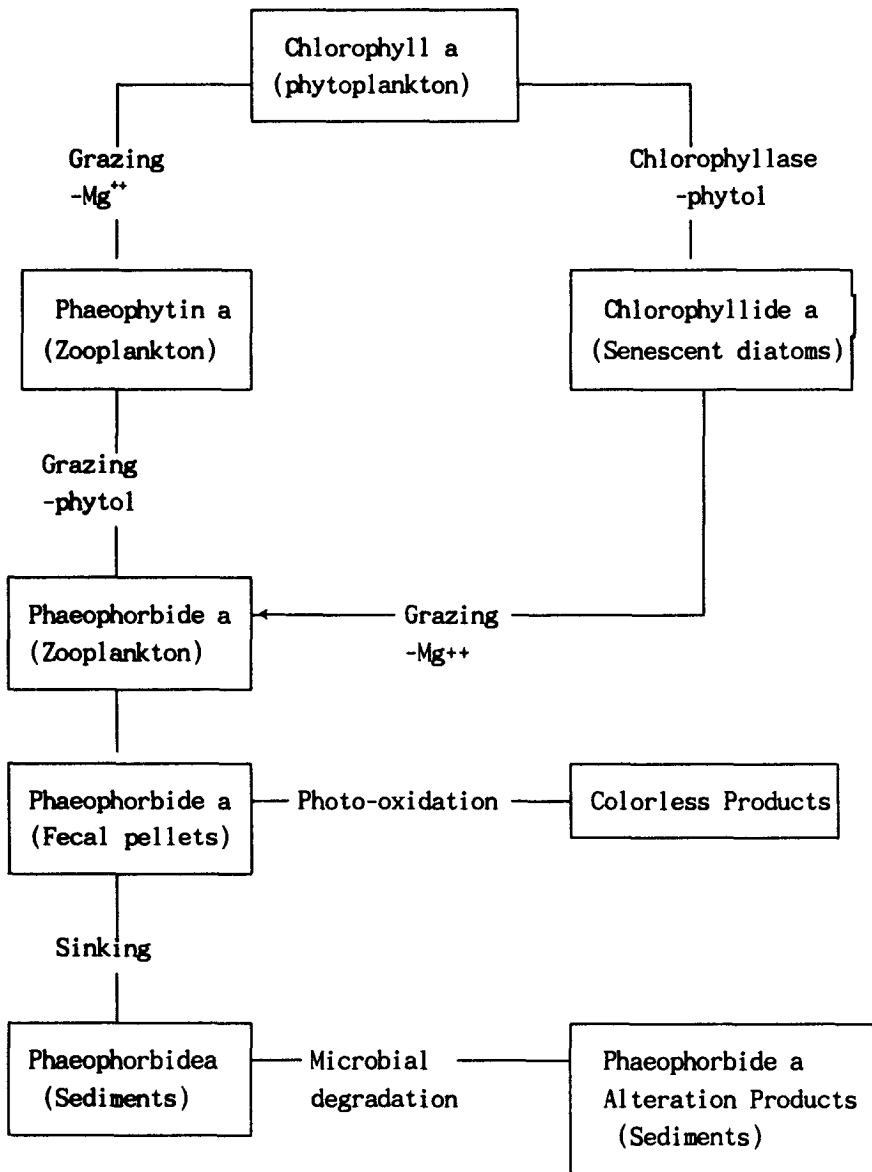


Fig. 2. Important pathways of chlorophyll a degradation in the marine environment.

2.2. 클로로필 분석역사

해양학에서 클로로필에 대한 측정은 1930년대에 해양에서의 식물성물질에 대한 정량적인 측정으로서 색소 함유량을 측정한 Kreps 와 Verbinskaya (1930) 및 Harvey (1934)에 의해서 부터 시작되었다. Harvey (1934)는 아세톤으로 추출한 색소 추출물들의 색과 potassium chromate와 nickel sulphate 용액의 색깔과 비교하여 임의적인 색 또는 색소에 대한 단위 (units)를 유출해 내었다. Harvey plant pigment units라고 불리우는 이들 단위들은 1950년대까지 매우 유용하게 사용되었다. 1952년에 Richards와 Thompson (1952)은 원심분리시킨 해조류의 색소 추출물들을 비색측정 (spectrometry)으로 정량하는 방법을 생각해내었다. 세 가지 파장들을 이용한 Trichromatic equations은 다른 클로로필들에 의한 흡수 (absorption)를 보정하기 위해 사용되었다. 그때 이후부터 현재까지 이러한 비색 측정법은 해조류 색소에 대한 측정방법중 하나로서 널리 사용되어 오고있다. 그러나 trichromatic equations의 매개변수들은 여러 클로로필들의 특별한 흡수 계수들을 정확히 알기위해 조정되어왔다 (Parsons and Strickland, 1963; Unesco, 1966; Jeffrey and Humphrey, 1975). Pheopigments에 대한 보정은 산성화시켜 클로로필 a을 pheopigment로 변형시키기 전과 후에 665nm에서만 흡수도를 측정하는 방법을 사용하여 시도하였다 (Lorenzen, 1967; Moss, 1967). 또한 chlorophyllides의 존재로 인한 비색측정 방법에 대한 수정이 발달되었다. Whitney 와 Darley (1979)는 Chlid와 Pheid를 제거하기 위해 phase-separation 단계를 첨가시켰다. 대양에서는 클로로필들의 농도가 상당히 낮아 비색측정법으로는 정량측정이 어렵기 때문에 해양학자들은 색소 측정을 위해 형광 측정법 (fluorescence)을 이용하였다 (Yentsch and Menzel, 1963). 형광측정법 (fluorometric methods)은 고등식물에 있는 클로로필 a를 측정하기 위하여 1947년 Goodwin에 의해 일찌기 개발되었었다. Yentsch와 Menzel (1963) 및 Holm-Hansen 등 (1965)은 Turner III filter fluorometer을 사용하고, 또한 클로로필 a에 대한 흡수도 (absorbance)와 형광 (fluorescence)를 비교하여 이 기기를

보정하였다. 형광 (Fluorescence)은 흡수도 (absorbance)보다 약 100배이상 민감도가 높다. Pheopigments에대한 보정은 산성화 (acidification)시킨 후에 보정하였고, 다른 클로로필들의 존재로 인한 에러는 excitation filters의 선택으로 제거시켰다 (Holm-Hansen et al., 1965). Lorenzen (1966)은 식물플랑크톤의 in vivo 형광을 계속 측정하는 방법을 개발하였다. 형광측정 방법에서 다른 클로로필들의 간섭으로부터 나오는 문제들때문에 Loftus와 Carpenter (1971)은 multi-equation 방법을 생각해내었다. 이것은 세가지 서로다른 필터들을 사용하여 산성화시키기 전과 후에 측정을 하여 pheopigments와 다른 클로로필들에 대해 동시에 보정하는 방법이다. Boto와 Bunt (1978)은 필터들 대신에 일정치 않은 monochromatic excitation을 사용하여 클로로필 a, b, c 와 이들의 pheopigments간의 선택도를 향상시켰다. 그러나 최근들어와서 사용자들의 서로다른 측정방법들의 불일치와 여러 chloropigments의 간섭때문에 위에서 열거한 방법들은 많은 논란의 대상이 되어오고 있고, 색소 성분에대한 더욱 정확한 지식을 위해서 크로마토그래픽 방법이 유용하게 사용되고있다 (Rai, 1980).

크로마토그래픽과 형광측정 및 비색측정 분석들을 비교할 경우 이들 방법들간에는 상당한 차이가 있다. 간섭하는 색소들의 성질에 따라 클로로필 a 뿐만아니라 다른 색소들도 상당히 과대추정 또는 과소추정되고 있음이 발견되었다. 예를 들면 형광측정 방법에서는 클로로필 b가 간섭작용을 한다 (Yentsch and Menzel, 1963). 이것은 클로로필 a를 과소추정하게하고 pheopigments를 과대추정하게 만든다 (Gibbs, 1979; Lorenzen, 1981). 또한 Phe와 Pheid의 존재는 trichromatic spectrophotometric methods를 사용할때 클로로필 a에 대해서 상당히 과대추정하게 만든다 (Lorenzen and Jeffrey, 1980). 일반적으로 형광측정법은 크로마토그래픽 분석과 비교하면 클로로필 a에대해서 과대추정된다 (Jacobsen, 1978, 1982; Brown et al., 1981; Gieskes and Kraay, 1984).

Pheopigment농도들은 또한 일반적으로 형광측정법으로는 과대추정되어진다 (Yangi and Koyama, 1971; Jacobsen, 1978, 1982; Brown et al., 1981).

비색측정법 (Spectrometry)은 일반적으로 클로로필 a 뿐만아니라

pheopigments를 과대추정하게 한다 (Jacobsen, 1978, 1982; Rott, 1980; Post et al., 1982; Gieskes and Kraay, 1983; Sartory, 1985).

Adsorption chromatographic 방법은 부유성 해조류의 추출에 있어서 다른 성분들로부터 클로로필 a를 분리하는데 사용한다. 그러나 chromatography 이전에 추출 용매로부터 물의 제거가 필요하고, 약간의 경우에는 chromatography 이전에 추출물들을 농축시키는 것이 요구된다.

Reversed-phase를 포함한 thin-layer chromatography(TLC)를 이용하는 high-resolution 방법은 adsorption 방법들을 개량한 것이다. 왜냐하면 이방법은 분리하고 농축시키는 단계들이 필요없기 때문이다. 그러나 이방법 또한 분석을 위해서는 plate-scanning등을 포함하여 장시간이 요구된다.

Reverse phase HPLC 방법은 spectrophotometric 및 fluorometric 방법의 속도와 TLC 방법들의 분리성과 정확성을 합친 방법으로서 자연 해수 시료들에서 발견되는 주요한 포피린 색소들의 정량화를 위해 필요한 분리를 제공한다. HPLC는 정량적인 분리, 민감도 및 분석시간에 있어서 동시에 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다. 용매 gradient 모든 클로로필과 카로테노이드 색소들을 분리시키는데 사용되고, 비색측정기 및 형광분석기는 이들 색소들이 elute (solvent로 흡착제에서 나온 흡착물을 제거되어지는것) 되어질때 다양한 색소들을 정량적으로 검출할 수 있다. 이것의 속도, 높은 민감도 및 효율적인 분리특성때문에 HPLC는 현재 많은 해양학자들이 많이 사용하고 있다 (Stewart and Wheaton, 1971; Shoaf, 1978; Brown et al. 1981; Grumbach, 1983). 이방법은 전통적인 색소 추출 기술들과 비교할 수 있다. 추출 용매중에 90% 아세톤은 정량적인 클로로필 yield가 얻어지고, 다른 lipophilic pigments (chlorophyll degradation products, carotenoids)가 병행으로 효율적으로 추출되며, 추출물이 많은 유기 용매와 혼합되기 쉽기때문에 많이 이용되고 있다. 개개의 또는 혼합된 용매들의 색소에 대한 스펙트럼 성질 의존도는 비색측정 또는 형광측정 기술을 사용할때 다른 extinction과 fluorescence coefficients의 사용을 필요로한다. 이러한 문제는 다양한 추출용매로 HPLC를 사용할때 해결되어진다. 왜냐하면 샘플이 시스템안으

로 투입되어지면 추출용매는 mobile phase에 의해 일소되기 때문이다. HPLC는 시료준비가 간단하다. 단순히 추출물로부터 입자성 물질을 제거하는 것만이 분석을 위해 필요하다.

제 3 장 마산만 퇴적물중 생물기원원소들의 퇴적과정 연구

제 1 절 서 론

마산만은 가덕수도와 견내량 해협으로 외해와 연결되어 있는 한국 남해안의 반폐쇄성 해역으로서 입구 (흑이말-부도)까지 남북방향의 종축길이는 약 14.5 km 이고, 표면적은 약 33.8 km², 평균수심은 약 10 - 15 m 정도이다. 마산만의 북단의 산호천, 봉암천 및 만 주변의 작은 하천 또는 지류등을 통한 육수 유입량은 평균 약 975,000 m³/day 로 이중 80 x 정도가 봉암천외 산호천을 통해 유입되며 (하등, 1985), 주변 임해공업단지에 의한 공장폐수와 도시하수의 양은 약 250,000 m³/day (김등, 1986)로 전체의 약 1/4 을 차지하여 오염에 의한 부영양화로 인한 적조가 빈번하게 발생되고 있다.

마산만의 수리학적 특성은 다음과 같다. 평균 조차는 약 2 m 내외로서 조석 주기에 따른 왕복성 조류의 형태로 나타나고, 조석은 반일주기의 뚜렷한 특성이 표, 중, 저층이 유사하다. 창조시 마산만 입구로 유입되는 해수의 최강 유속은 10 - 15 cm/sec 이며 마산내만의 흐름은 조석 1주기 동안 10 cm/sec 이하의 유속을 나타낸다 (이등, 1974).

또한 계절에 따른 마산만의 특성은 성층화된 여름과 수리적으로 잘 혼합된 겨울로서 대비된다. 여름에 표층에서는 용존산소가 400μM을 넘으나 저층에서는 50μM 이하로서 무산소 환경을 이룬다. 10월경 성층이 파괴된 후에도 2월경까지는 물기둥 전체가 용존산소로 불포화되어 있다. 질소계 영양염류는 육지로 부터 일년내내 유입된다 (Hong *et al.*, 1991). 해저 퇴적물은 일반적으로 점토성분이 많이 함유되어 있고, 본 조사정점들 또한 평균 입자크기가 7-8 φ로서 점토성분이 많이 함유되어 있다 (Park *et al.*, 1976).

마산만에 대해서는 해양물리, 화학, 생물 및 지질학적으로 많은 연구가 진행되어 왔지만 퇴적물중 생물기원원소 특히 클로로필 및 카로테노이드에 대한

정보들은 전무하다. 최근 마산만에서 사회적 문제로 대두되고 있는 부영양화 현상을 이해하기 위해서는 해양생산력의 장기간의 변화들에 대한 정보가 필요하다. 따라서 클로로필 및 카로테노이드같은 유기물질에 대한 평가는 해양에서의 생물관련원소를 포함한 대부분의 원소들에 대한 역사적 진행과정을 설명하는데 있어서 상당히 중요한 의미를 부여할 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 첫째, 표층이 교란되지 않은 해저 시추퇴적물에 함유되어 있는 생물기원 주요원소들의 함량을 정량한다. 둘째, 클로로필에 대한 HPLC 분석방법을 확립한다. 셋째, 퇴적환경 변화 추세를 파악하기 위하여 생물기원 주요 원소간의 상관관계를 검토한다. 넷째, 마산만 해저퇴적물의 퇴적율을 결정하기 위하여 각 시추퇴적물에서의 퇴적율을 결정한다. 다섯째, 클로로필 a 농도에 대한 수직분포를 이용하여 약 100년간 마산만에서의 클로로필 a 에 대한 정보를 얻는다. 여섯째, 클로로필 a 농도 및 퇴적율을 이용하여 해저로 도달하는 식물플랑크톤에 의한 유기탄소 플럭스를 추정하는데 있다.

제 2 절 재 료 및 방 법

마산만에서의 퇴적물시추 정점은 외해수와 내해수의 경계인 정점 2와 비교적 외해수의 영향을 많이 받는 정점 4를 선택하였다 (Fig. 3). 각 정점별 위치와 수심은 다음과 같다.

Station	Location		Water depth (m)
	Longitude (E)	Latitude (N)	
2	128°36'30"	35°07'40"	17
4	128°41'00"	35°03'50"	21

2.1. 시료 채취

마산만에서의 퇴적물은 1988년 8월에 자체 제작한 Haps corer를 이용하여 채집하였으며, 1992년 8월과 1994년 1월에는 box corer (표층 면적 25x25cm)를 이용하여 30cm 깊이까지 채집하였다. 따라서 표층퇴적물의 채취시의 교란은 거의 없는 것으로 판단된다. 채집된 퇴적물은 1cm 간격으로 잘라 비닐백에 넣어 시료 분석시까지 냉동보관하였다.

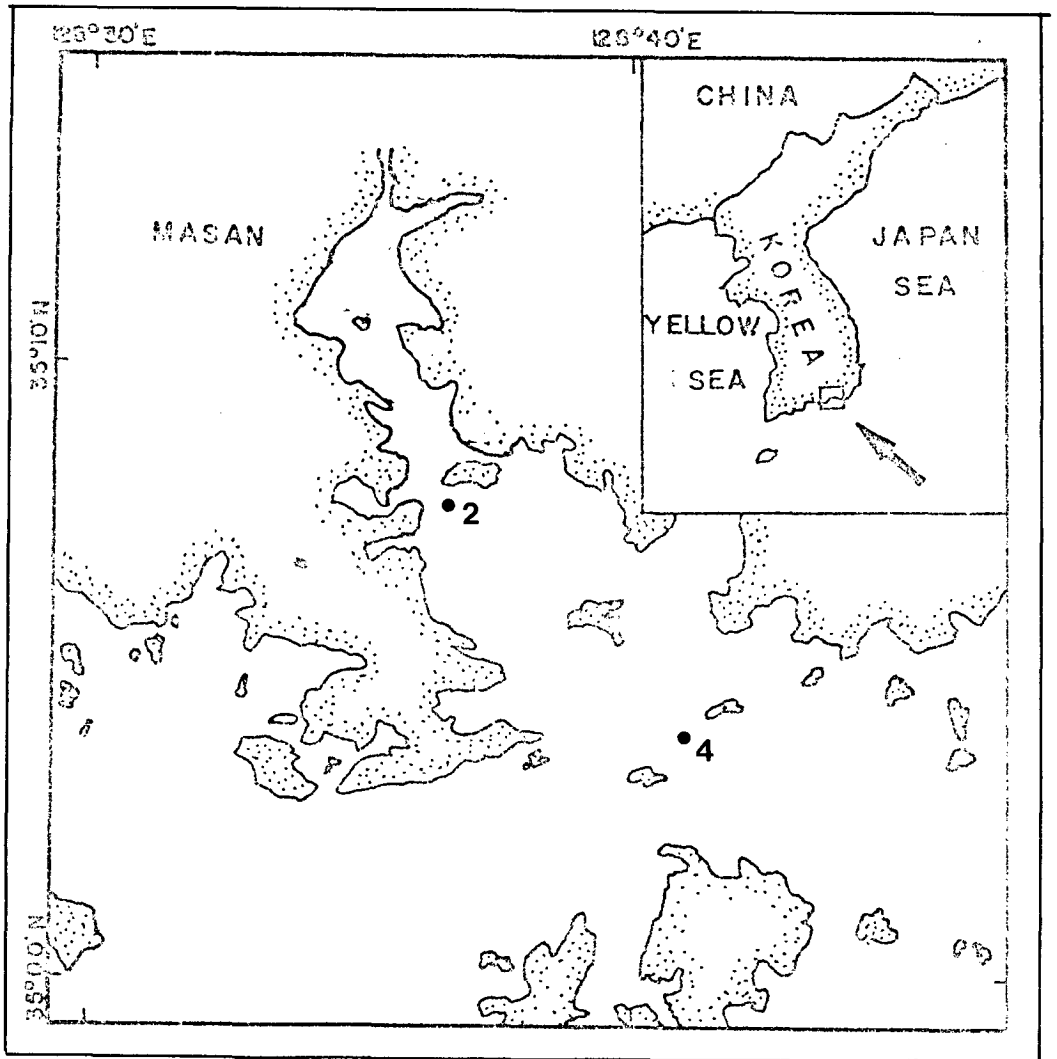


Fig. 3. Sampling stations in Masan Bay (1994. 1).

2.2. 클로로필 및 카로테노이드 분석

2.2.1. 클로로필 추출 및 보관

일정량의 시료를 50 ml centrifuge tube 에 옮긴 후 90 % acetone 25 ml 를 넣어 잘 흔든 다음, 12 시간 동안 0 ℃ 암실에 둔 후 1 분간 sonicating 하고 다시 12 시간동안 암실에 두었다. 이들을 원심분리기로 원심분리하여 상등액의 일정량을 glass microfibre filter (Whatman GF/F, 0.7-um pore size, 25-mm diameter) 와 syringe filter set 으로 여과하였다. 그 후 추출액은 20 ml glass bottle 에 옮긴 후 분석전까지 0 ℃ 이하에서 냉동보관하였다.

2.2.2. 비색 측정법 (Spectrophotometric method)

클로로필은 Parsons 등 (1984)의 방법을 사용하여 UV-Vis spectrophotometer (Spctronic 3000)로 분석하여 Trichromatic method로 정량 계산하였다.

클로로필 a 대 총카로테노이드들의 비율을 구하기 위해 클로로필 a 값은 665 nm 에서의 흡광도 (absorbance)값을 측정하였다. 단위는 100 ml 용매 (90% 아세톤)에 시료를 추출하고 10 cm cell을이용하여 1.0 흡광도값을 얻을 경우 1.0 unit로서 사용하였다. 이러한 단위는 고호소학 연구 (paleolimnological work) 에서 사용하는 표준 클로로필 단위이다 (Sanger & Gorham, 1972).

총 카로테노이드 (Total Carotenoids: TC)는 Swain (1985)의 방법을 사용하였다. 아세톤으로 추출한 시료 20 ml에 메탄올 100 ml 에 20 g 의 KOH를 넣은 20 x KOH 용액 10 ml 를 혼합시켜 비누화시킨 (saponify) 다음 측정하였다. 이 혼합용액을 2시간동안 냉동시킨다음 separation funnel에 넣고 30 ml 의 petroleum eter (끓는점: 섭씨 30-60도)를 이용하여 분리시킨다음 hypophase를 제거시킨 후 카로테노이드들을 추출하였다.

증류수를 이용하여 petroleum ether를 씻고, 1.0 g 의 sodium sulphate를 넣어 증류수를 흡수시킨 다음 남은 용액을 448 nm 에서 흡광도 값을 총 카로테노이드들 (TC)의 대표값으로 사용하였다. 단위는 건조시료 무게 g 당 흡광도이다.

2.2.3. HPLC 분석법 (High Precision Chromatographic method)

2.2.3.1. 시약 및 표준시료

추출 (extraction) 과 색층분석 (chromatography) 에 사용된 용매는 J.T. Baker 의 HPLC grade 인 아세톤, 메탄올과 디에틸에테르를 사용하였으며 이들은 여과나 더 이상의 정제 과정없이 직접 사용하였다. Ion-pairing reagent 로는 ammonium acetate (analytical-reagent grade) 7.7 g 을 Milli-Q water 100 ml 에 녹여 사용하였다.

클로로필 a와 b는 Sigma Chmical Compony (Product codes:C-6144 lot 33H0218, C-5878 lot 52H9500) 제품을 사용하였다. 100 % acetone 에 녹인 이들 standard stock solution 은 0 ℃ 암실에서 6 개월동안 안정한 것으로 알려져 있다 (Mantoura and Llewellyn, 1983). Phaeophytin-a 와 -b 는 각 클로로필 용액을 산성화 (1 M HCl 2 - 3 방울) 시켜 diethyl ether 로 추출하고 증류수로 여러번 세척하여 산을 완전히 제거한 후 아세톤으로 back-extraction 시켰다. 이들 용액의 상등액을 일정량 분리한 후 미리 아세톤으로 세척된 glass microfibre filter (Whatman GF/F, 0.7-um pore size, 25-mm diameter) 를 이용하여 MgCO₃ 를 제거하기 위해 여과하였다. 정확한 농도를 구하기 위해 이들은 다시 0 ℃ 의 암실에서 질소가스로 말린 후 다시 일정량의 아세톤에 녹였다. 산처리된 시료는 column packing 의 silanol groups 의 파괴를 초래하므로 직접 column 에 사용할 수 없다.

2.2.3.2. 분석 기기

본 연구에 사용된 RP-HPLC 는 Shimadzu HPLC system 으로 system controller (SCL-6A), liquid chromatograph(LC-6A), UV-Vis spectrophotometric detector (SPD-6AV) 와 chromatopac recorder (C-R3A) 로 이루어져 있다. absorbance wavelength 는 440 nm 에서 측정하였으며 시료는 100 ul Rheodyne injector valve 를 통하여 주입되었다. 사용된 reverse phase column 으로는 particle size 가 5 um 인 15 cm × 0.46 mm ID 의 Zorbax-ODS column (DuPont) 과 25 cm × 0.46 mm ID 의 YMC-Pack ODS-A (YMC company) 를 사용하였으나 YMC-Pack ODS-A column 은 좋은 resolution 을 보이거나 상당히 높은 압력과 장시간의 분석시간등의 장애로 본 연구에 적절한 Zorbax-ODS column 을 사용하였다.

2.2.3.3. 분석 방법

본 연구에서 사용된 mobile phase 로는 solution A 인 methanol : IP solution : water (8:1:1=v/v/v) 를 acetic acid (Sigma) 로 최종 pH 를 7.1 로 조정하였고 solution B 는 methanol : acetone (7:3=v/v) 으로 만들어졌다. 이들 mobile phase 는 사용하기 전에 헤륨개스로 충분히 degassing 한 후 사용하였다. 색소 분석을 위해 사용된 gradient elution 은 초기 10분동안 solution A 100 % 에서 Solution B 100 % 로 완만한 곡선 gradient 를 주었으며 그 후 20분 동안은 isocratic step 으로 solution B 100 % 를 elution 하였다. flow rate 는 1.2 ml/min 이었으며 injection 전에 10 분 동안 column 의 equilibration 을 시켰다. 또한 hydrophobic ion-pair 를 형성하기 위하여 시료 및 standard 1 ml 에 IP-solution 300 ul 를 혼합하여 5 분 동안 equilibration 한 후 injection 하였다. 각 chromatogram 은 standard 의 chromatogram 의 area 와 상호 비교하여 농도로 환산하였다.

2.3. 유기탄소

퇴적물시료는 묽은 산 (1N HCl)으로 탄산염 (carbonate) 상의 탄소를 제거하고 난 후 원소분석기 (Carlo Erba CNS)로 정량 측정하였다 (정밀도: $\pm 0.3\%$ 이하). 이 측정 방법에서 오차의 가능성은 다음과 같다. 유기탄소 중 일부가 산 전처리 (acid pre-treatment)동안 가수분해 되어서 유기탄소 함량이 실제보다 낮게 (underestimate) 나타날 수 있다. 따라서 이 오차 가능성은 고농도 탄산염, 저농도 유기탄소 함량의 특성을 갖는 퇴적물에서는 크게 나타날 수 있다. 그러나 본 연구대상 시료는 니질 쇄설물 (clastic mud)가 주로서 이 오차는 그리 크지 않을 것이다.

2.4. 안정성 동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$)

퇴적물 시료를 말려 곱게 빻은 후 소량의 90% 염산용액으로 퇴적물내의 무기 탄산염을 모두 탄산가스로 날려 보낸 후 이를 다시 말려 주석 캡슐에 넣고 촉매가 들어있는 1000°C의 furnace에서 태워 퇴적물내의 유기탄소를 모두 이산화탄소 개스로 바꾼다. 이렇게 바뀐 이산화탄소 개스를 gas chromatography로 분리한 후 액체질소를 이용하여 이산화탄소 개스를 얼려 포집한 후 안정동위원소비 분석용 질량분석기에 넣고 분석한다.

안정동위원소비 질량분석기에서 이산화탄소를 분석할 경우 reference gas로는 미국 국립 Oak. Ridge 연구소의 reference gas와 비교분석된 이산화탄소 개스를 사용하였고, 각 시료의 경우 reference gas와 시료 개스를 각각 6회씩 반복 분석하였으며 internal precision이 2%가 넘는 경우에는 2% 이내에 들어올때 까지 반복 분석하였다.

본 조사의 $\delta^{13}\text{C}$ 자료의 신뢰도를 알아보기 위하여 2차 표준물질인 요소를 동시에 분석하였다. 이 표준시료의 참값은 -24.79% 이며 본 조사에서 분석된 값은 -24.53% 로 약 0.2%의 차이를 보였다.

2.5. Pb-210 이용 퇴적을 추정

퇴적물의 깊이별로 분리된 분석용 시료는 미리 세척한 비이커에 담은 후 무게 변화가 더 이상 일어나지 않을 때까지 각각 무게를 측정하고 건조로에 넣어 105 °C 에서 수 시간 건조하였고 건조 후 각 퇴적물의 건조무게를 측정하고 분쇄기로 균일하게 갈았다. 퇴적물 시료 역시 감지기의 well-type에 잘 맞는 플라스틱 용기 (well 직경은 10 mm, well 길이는 40 mm)에 담아 24-48 시간동안 Canberra International 사의 고품위 게르마늄 반도체 (Intrinsic High Purity Germanium Crystal)를 사용한 측정기로 계수하였다. 방사능 측정이 끝난 시료는 산에 용해시킨 후 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)로 그 함량을 정량하였다. ^{210}Pb 방사능은 건조된 퇴적물 무게에 따라서 Bq/g 으로 보고하였다.

겉보기 퇴적율은 일정 농도-일정퇴적율 모델 (constant activityconstant sedimentation model: Robbins, 1978)을 이용하여 과량 Pb-210 이 지수함수적으로 감소하는 구간에서 구하였다. 여기서 겉보기 퇴적율이란 Pb-210 수직분포 만으로는 퇴적율 혼합 (sediment mixing)을 추정할 수 없으므로 실제 Pb-210만 으로 얻는 퇴적율은 최대 추정치이다. 본 퇴적물 시료에서 Pu-239, 240 핵종분석이 향후에 완료되면 실제 퇴적률이 평가될 것이다.

정상상태 퇴적과정에서

$$(A_z - A_\infty) = (A_0 - A_\infty)\exp(-\lambda w/z)$$

여기서 A_z 와 A_0 은 깊이 z 와 0cm 에서의 각각의 Pb-210의 농도이다. w 는 퇴적 속도 이고 λ 는 Pb-210 붕괴상수 (0.0311 yr^{-1})이고 A_∞ 는 지지 Pb-210 농도이다. Pb-210 농도는 그 딸 핵종인 Po-210의 농도로서 측정하였다.

실험실에서 분석은 퇴적물이 채취된 후 12개월 이상 경과하여 Po-210과

Pb-210의 농도비가 1에 가깝게 될 때 행하였다. 왜냐하면 Po-210의 반감기가 138일이기 때문이다. Po-210의 회수율 추적자는 Po-209을 사용하였다. Ra-226 지지 Pb-210의 농도는 Pb-214 과 Bi-214의 감마 방출량을 측정하여 추정하였다. 이 때에는 시료를 용기에 넣고 밀봉한 후 1개월 이상 방치한 후에 측정하였다. 왜냐하면 Rn-222의 반감기가 3.825일 이고 Ra-226농도는 Rn-222의 딸 핵종인 Pb-214과 Bi-214의 농도로서 추정하기 때문이다.

제 3 절 결 과

3.1. 비색측정법과 HPLC 분석법에 대한 비교

마산만의 정점 2에서는 비색측정법 (spectrophotometric method)과 HPLC 분석방법에 따른 차이를 비교하기 위하여 이 두가지 방법을 이용하여 클로로필 a 및 b를 분석, 비교하였다. 정점 4에서는 비색측정법만을 이용하여 클로로필 a를 분석하였다. Fig. 4는 정점 2의 주상퇴적물중 표층 (0-1cm)과 10-11cm, 19-20cm 층의 HPLC를 이용하여 분석한 스펙트럼이다. 본조사정점의 퇴적물에는 상당히 많은 유기물질이 함유되어 있지만 아쉽게도 이들에 대한 표준시료 미비로 클로로필 a와 b만을 정성, 정량분석하였다. 차후 본 조사정점 퇴적물에 함유된 알려지지않은 이들 유기물질들에 대한 정성, 정량분석이 시행될 예정이다.

마산만의 정점 2의 주상퇴적물 시료를 비색측정법 (trichromatic method를 이용)과 HPLC 분석법을 병행하여 클로로필 a와 b에 대해 분석한 결과 이들 방법들간에는 클로로필 a가 $r=0.90$, 클로로필 b에 대해서는 $r=0.94$ 로 상당히 좋은 상관관계를 보였다 (Fig. 5). Trichromatic spectrophotometric method를 사용할 경우에는 클로로필 a의 분해산물에 의한 absorbance가 클로로필 a의 absorbance와 구별되지 않기 때문에 클로로필 a에 대해서는 상당히 과대추정하게 하고 클로로필 분해산물들을 포함한 전체 농도값에서는 HPLC 분석법에 의해 측정된 농도값보다 과소추정된다 (Lorenzen and Jeffrey, 1980). Jacobsen (1978)은 HPLC를 이용해서 측정한 클로로필 a 농도가 비색측정법에 의해서 추정된 농도보다 10배정도 더 크다는 것을 밝혔다. 본 연구에서도 HPLC를 이용해 측정된 phaeophytin-a 만을 포함한 클로로필 a 농도가 비색측정법에 의해 추정된 클로로필 a 농도값보다 더 크다. 그러나 HPLC와 비색측정법간의 분석결과와는 상당히 좋은 상관관계를 보이고 있어 본 연구의 경우처럼 주상퇴적물의 수직적인 분포 경향을 이해하는데에는 매우 유용하게 사용될 수 있다.

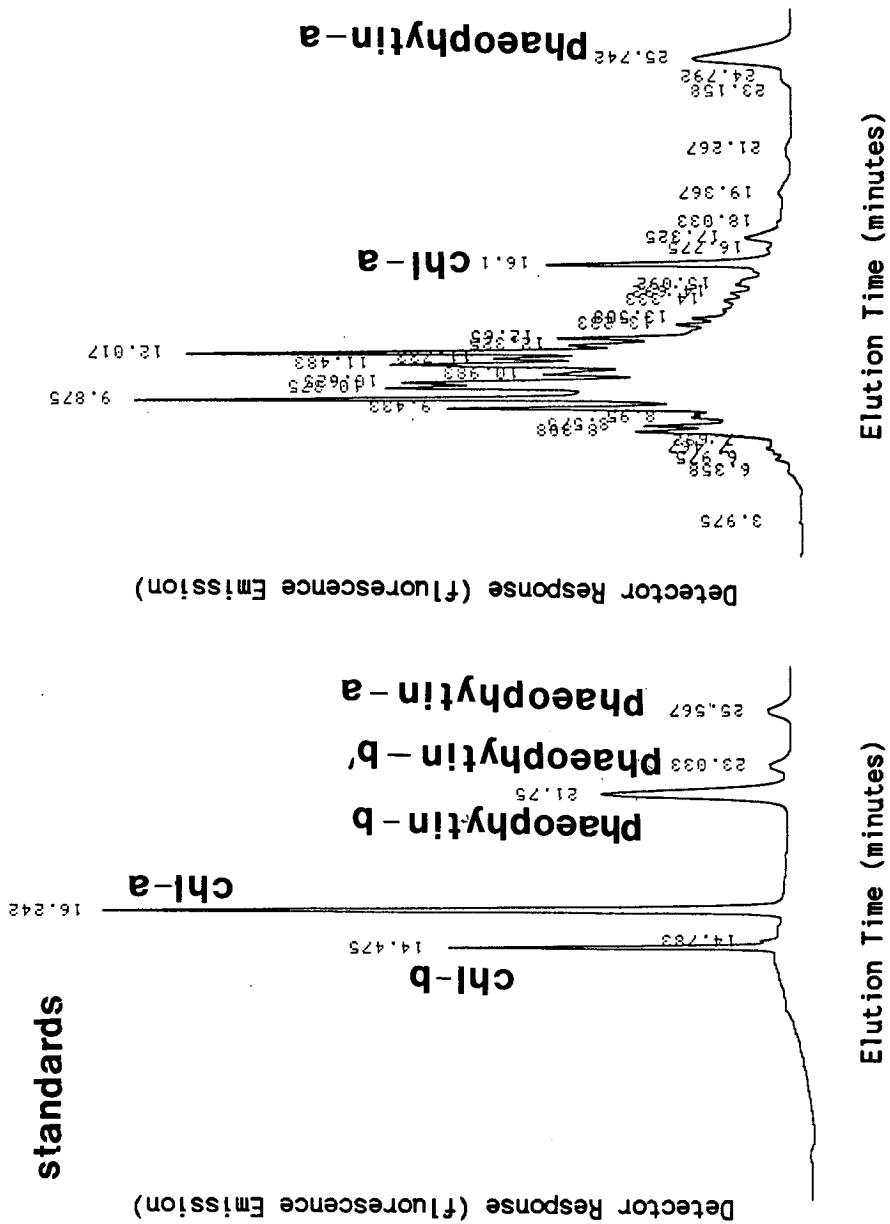


Fig. 4. Gradient elution RP-HPLC chromatograms of chloropigment standards and sediment samples in Masan Bay (0-1cm interval) .

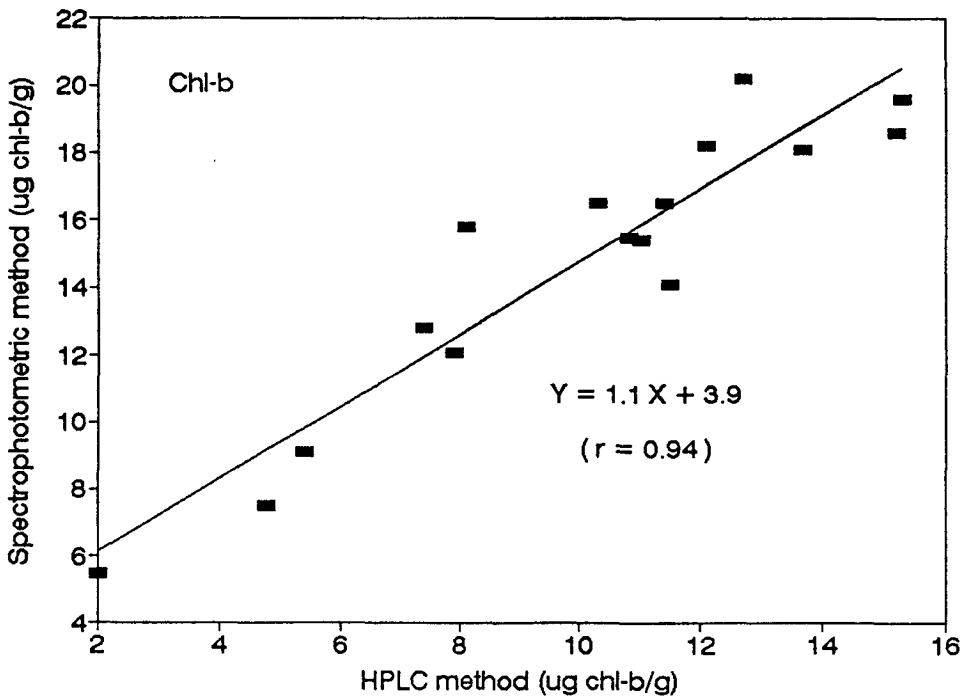
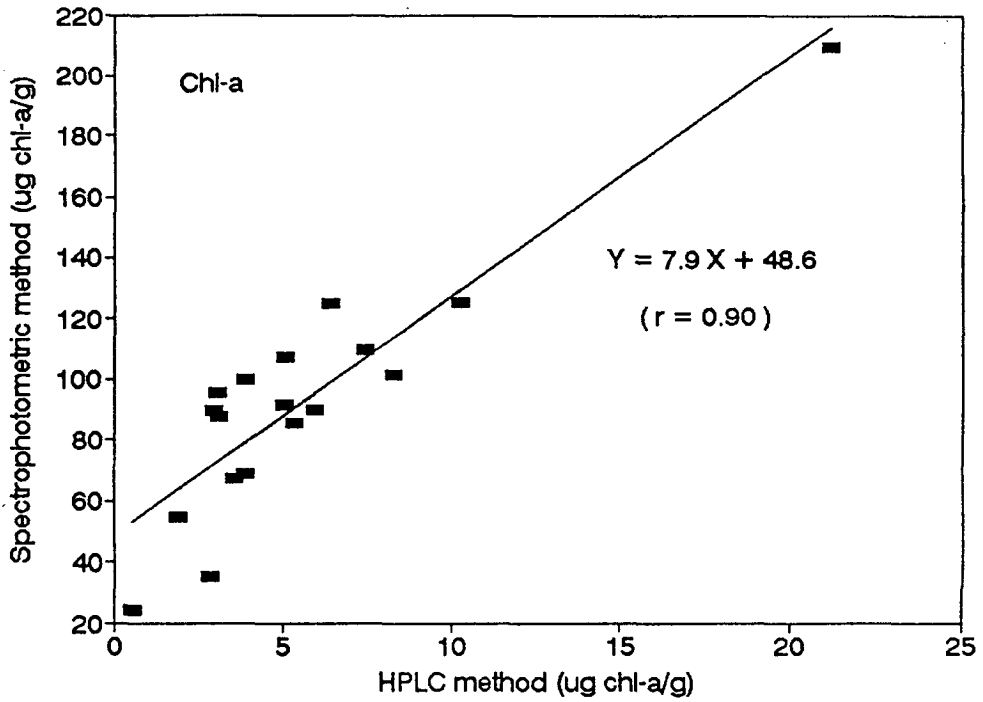


Fig. 5. Relation between HPLC and spectrophotometric measurements for chlorophyll a and b.

3.2. 클로로필 a의 깊이별 분포

1994년 1월에 채집한 정점2의 주상퇴적물을 HPLC를 이용하여 분석한 결과는 클로로필 a 농도가 표층에서 81.2 ug/g dry weight 로 가장 높았다 (Table 1, Fig. 6). 1-2cm 층에서는 21.2 ug/g dry weight, 2-3 cm 층에서는 8.3 ug/g dry weight로 표층값의 1/4 - 1/8 정도로 급격하게 감소하였고, 4 cm 이하에서는 비교적 완만하게 감소하는 경향을 보여준다. 표층 (0-2 cm)에서의 클로로필 a 농도는 주상퇴적물 (0-20 cm) 깊이적분한 클로로필 a 농도중 거의 절반 (56%)을 차지한다. Phaeophytin a의 농도 분포는 표층에서 885 ug/g dry weight로 클로로필 a 의 경우처럼 표층에서 가장 높은 농도를 보였고, 표층아래에서 급격히 감소하지만 깊이가 증가할 수록 비교적 심한 변화를 보여주고 있다. 표층 (0-2 cm)에서의 phaeophytin a 농도는 주상퇴적물 (0-20 cm) 깊이적분한 phaeophytin a 농도중 약 31% 로 클로로필 a 보다는 20% 정도 작은 비율을 보였다.

클로로필 b의 농도 역시 클로로필 a의 수직분포 양상과 유사하여 표층에서 60.2 ug/g dry weight 로 가장 높았고, 3cm 깊이까지 급격히 감소하다가 4cm 이하에서부터는 비교적 완만한 경사로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 표층 (0-2 cm)에서의 클로로필 b 농도는 주상퇴적물 (0-20 cm) 깊이적분한 클로로필 b 농도중 약 40 % 로서 클로로필 a 와 마찬가지로 상당한 비중을 차지하고 있다. Phaeophytin b의 농도는 표층아래에서 부터는 거의 검출이 안되었다.

비색측정법에 의해 구한 정점 2에서의 클로로필 a 농도는 표층에서 749.3 ug/g dry weight 로 가장 높은 농도값을 보이고 있으나 1-2cm 에서 210.0 ug/g dry weight 으로 표층의 약 1/3정도로 급격히 감소하였고 2cm 이하에서부터 15cm 까지의 깊이까지는 1-2 cm의 절반값인 80 - 100 ug/g dry weight 정도로 비교적 균일한 농도를 보이다가 16cm 이하에서 부터 다시 급격히 감소하여 19 - 20 cm에서는 24.2 g/g dry weight의 농도값을 보였다 (Table 2; Fig. 7).

정점 4의 퇴적물에서의 클로로필 a 농도는 1-2 cm 깊이에서 277 ug/g dry weight 로 가장 높은 농도값을 보였으며, 정점 2와 마찬가지로 2 cm 깊이에서부

Table 1. Depth distribution of chlorophyll a, b and phaeophytin a,b concentration by HPLC measurement at station 2 in Masan Bay

Depth (cm)	Chlorophyll a	Phaeophytin a	Chlorophyll b	Phaeophytin b
	(ug/g dry weight)			
0-1	81.2	885.0	60.2	6.0
1-2	21.2	231.3	24.8	N.D.
2-3	8.3	111.2	11.5	N.D.
3-4	10.3	306.3	12.7	N.D.
4-5	7.4	180.5	12.1	N.D.
5-6	6.4	237.1	15.3	N.D.
6-7	5.1	182.3	13.7	N.D.
7-8	5.9	94.0	11.0	N.D.
8-9	3.1	164.8	8.1	N.D.
9-10	5.3	163.0	10.8	N.D.
10-11	3.0	150.7	-	N.D.
11-12	3.1	99.5	10.3	N.D.
12-13	3.9	95.6	11.4	N.D.
14-15	3.6	145.6	7.4	N.D.
15-16	5.0	254.5		N.D.
16-17	3.9	158.3	7.9	N.D.
17-18	1.9	95.0	5.4	N.D.
18-19	2.9	71.9	4.8	N.D.
19-20	0.5	34.1	2.0	N.D.

Table 2. Depth distribution of chlorophyll a, b concentrations by spectrophotometric measurement at station 2 and 4 in Masan Bay .

(Unit : ug/g dry weight)

Depth (cm)	Station 2		Station 4	
	Chlorophyll a	Chlorophyll b	Chlorophyll a	Chlorophyll b
0-1	749.3	61.8	232.2	1.1
1-2	210.0	21.3	277.2	1.8
2-3	101.2	14.1	45.4	1.5
3-4	125.4	20.2	59.3	2.3
4-5	109.6	18.2	74.2	2.4
5-6	125.1	19.6	-	
6-7	107.7	18.1	102.3	1.6
7-8	89.9	15.4	80.1	2.0
8-9	95.8	15.8	57.6	2.3
9-10	85.7	15.5	67.3	2.2
10-11	89.8	15.6	-	
11-12	87.9	16.5	72.0	1.9
12-13	100.1	16.5	-	
14-15	67.2	12.8	26.1	2.2
15-16	91.7	18.6	-	
16-17	68.9	12.1	26.5	2.1
17-18	54.6	9.1	57.1	2.1
18-19	35.5	7.5	42.1	1.6
19-20	24.2	5.5	20.6	1.8

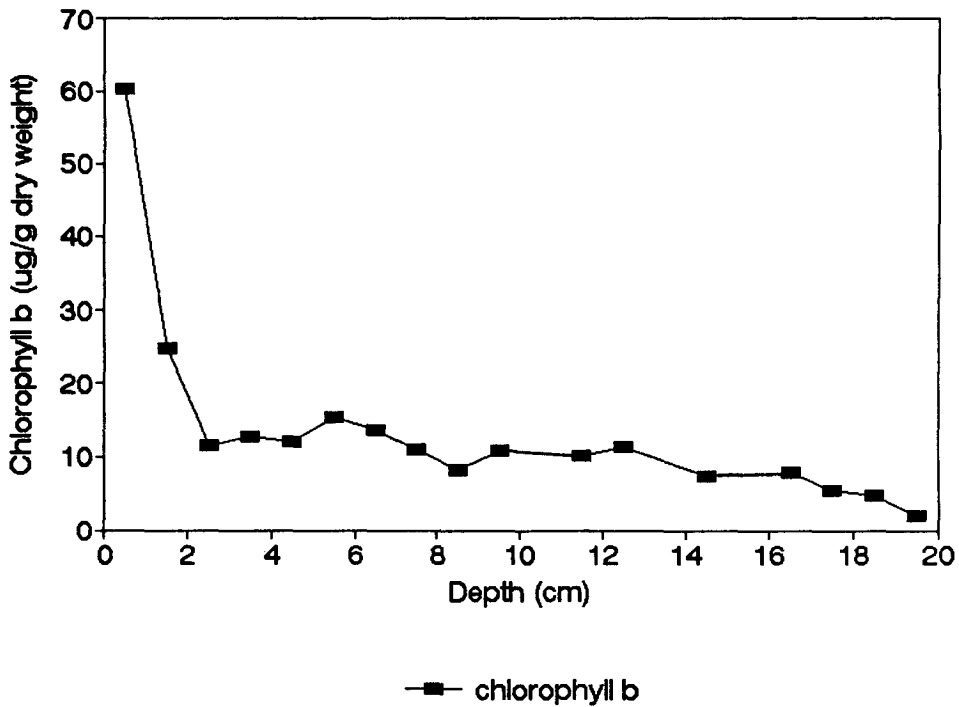
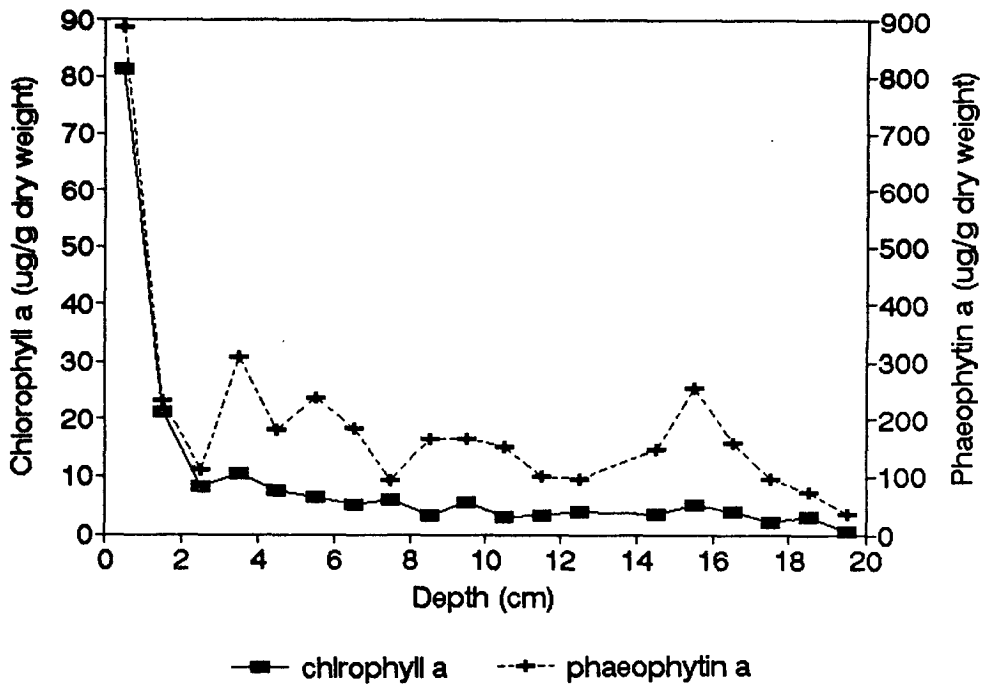


Fig. 6. Vertical profiles of chlorophyll-a and phaeophytin-a in sediments sampled at 1 cm depth intervals in core from station 2 in Masan Bay

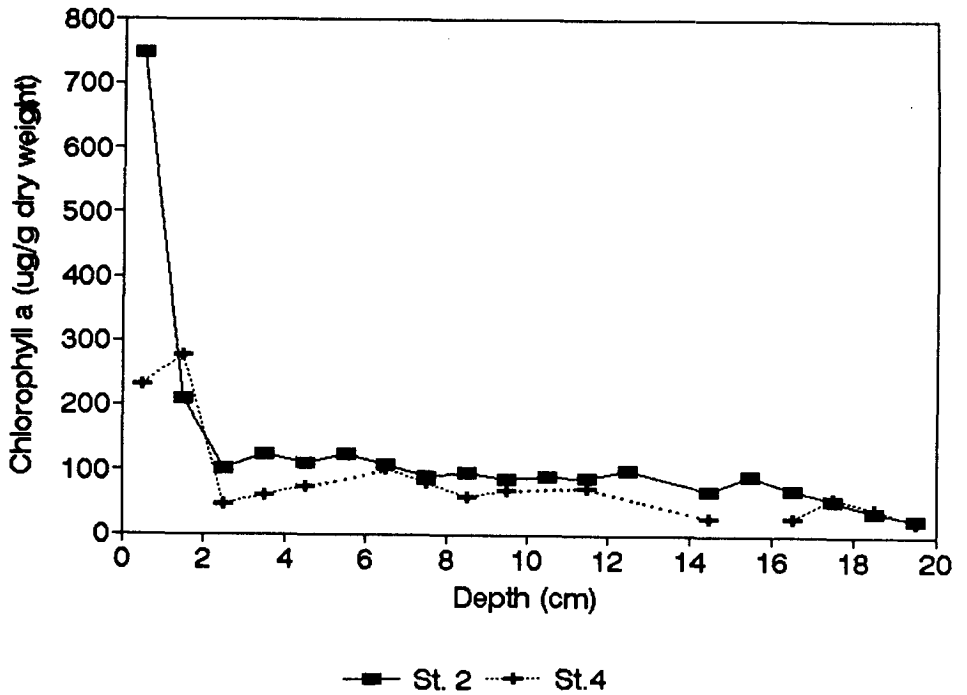


Fig. 7. Vertical profiles of chlorophyll-a concentration determined by spectrophotometric method at station 2 and 4 .

터 급격히 감소하지만 그 이하의 깊이에서부터는 비교적 완만하게 감소하는 양상을 보인다 (Fig. 7).

표층퇴적물에서의 클로로필 a 농도는 수심이 얕고 육지쪽에 가까운 정점 2가 정점 4보다 약 4 배정도의 차이를 보였으나 퇴적물 깊이 증가에 따라 차이가 점차 감소하여 20cm에서는 비교적 유사한 농도를 보인다. 표층에서부터 20cm까지의 평균값으로는 정점 2가 평균 127 ug/g dry weight로 정점 4의 평균값인 83 ug/g dry weight보다 약 1.5배정도 차이를 보인다 (Table 2).

3.3. 유기 탄소

해저 주상퇴적물의 유기탄소 함량은 Fig. 8 과 Table 3 에 나타내었다.

정점 2의 퇴적물중 유기탄소 함량은 표층에서 3.7%, 14 cm 깊이까지 2.5% 이상으로 상당히 높고 그이하의 깊이에서는 급격히 감소하여 20cm 깊이에서는 1.8%로서 표층의 절반 수준을 보이고 있다.

정점 4는 0-2cm 에서 2.7% 를 보이고 깊이의 증가에 따라 비교적 완만하게 감소하여 20cm 깊이에서는 1.3% 로 정점2의 값과 비교적 유사하다.

해저 주상퇴적물의 표층부터 20cm 깊이까지의 유기탄소 평균 농도는 2.5 % 로서 마산만에서 이전에 측정했던 수치와 유사하다 (Hong, 1993).

유기질소 함유량은 표층에서 0.37 % 로 가장 높고 퇴적 깊이 증가에 따라 감소하는 경향을 보이지만 대체적으로는 유기탄소의 깊이별 양상과 유사하다 (Fig. 8).

유기황은 유기탄소 및 유기질소의 깊이별 양상과는 달리 3 - 12 cm 사이에서 1.0 % 이상으로 높은 값을 보였다 (Fig. 8).

Table3. Depth distribution of org C, N and S in Masan Bay sediments (1994.1)

Depth (cm)	Station 2						Station 4	
	Org C (%)	Org C (umol/g)	Org N (%)	Org N (umol/g)	Org S (%)	Org S (umol/g)	Org C (%)	Org C (umol/g)
0-1	3.75	3124	0.37	267	0.65	202	1.17	974
1-2	2.99	2493	0.35	247	0.98	305	1.06	885
2-3	-	-	-	-	-	-	1.15	958
3-4	2.66	2215	0.32	230	1.13	354	1.17	973
4-5	2.74	2287	0.28	202	1.09	341	1.27	1055
5-6	-	-	-	-	-	-	1.14	946
6-7	3.02	2518	0.30	213	1.16	363	1.24	1035
7-8	2.64	2198	0.28	199	1.09	341	1.22	1016
8-9	2.91	2426	0.28	198	1.06	331	1.14	951
9-10	2.55	2124	0.25	177	1.02	317	1.17	976
10-11	1.80	1498	0.17	125	0.67	210	1.20	1001
11-12	2.84	2368	0.25	177	1.22	380	1.11	928
12-13	2.67	2225	0.27	194	0.92	286	-	-
13-14	2.65	2209	0.26	188	0.95	296	1.05	876
14-15	1.18	983	0.22	155	0.90	279	1.25	1041
16-17	2.26	1881	0.27	192	0.80	249	1.24	1037
17-18	2.10	1748	0.20	142	0.73	228	1.08	900
18-19	1.78	1483	0.15	108	0.56	176	1.08	902
19-20	1.84	1530	0.11	76	0.58	180	1.15	959

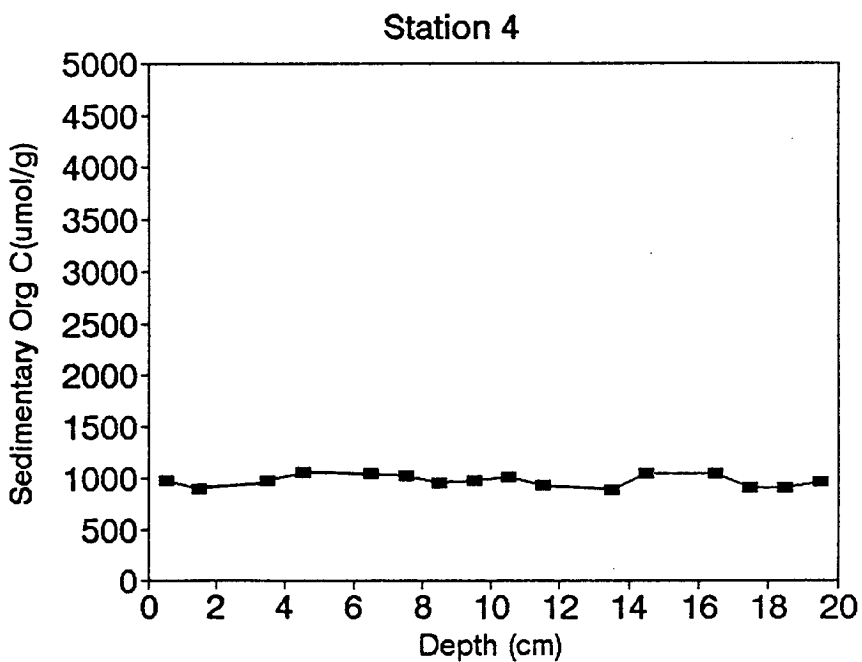
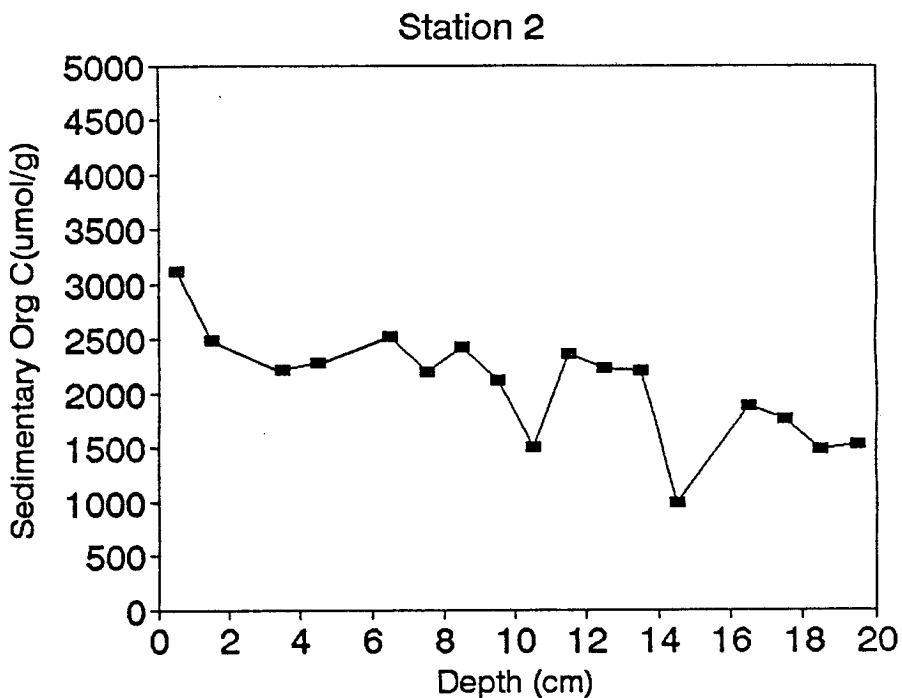
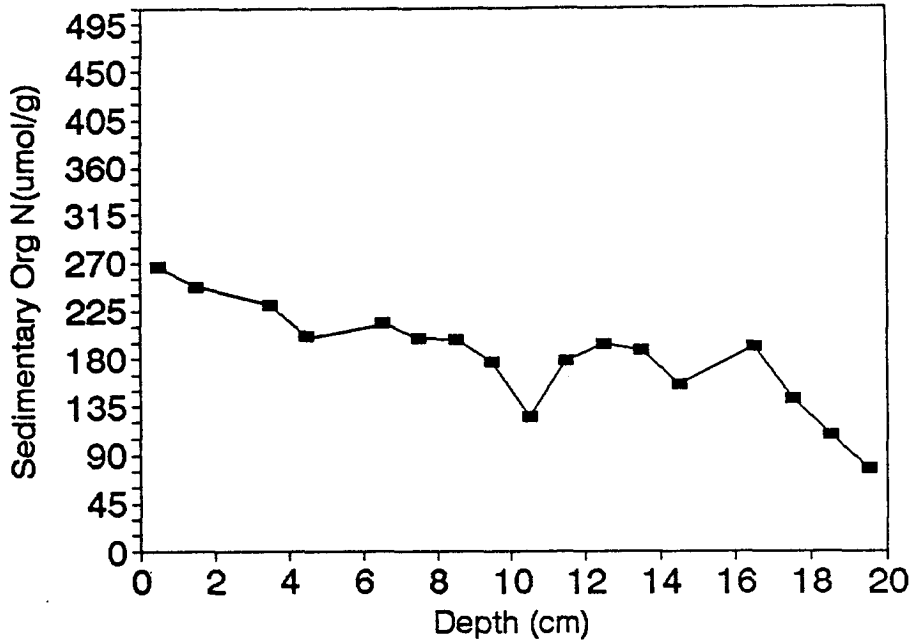
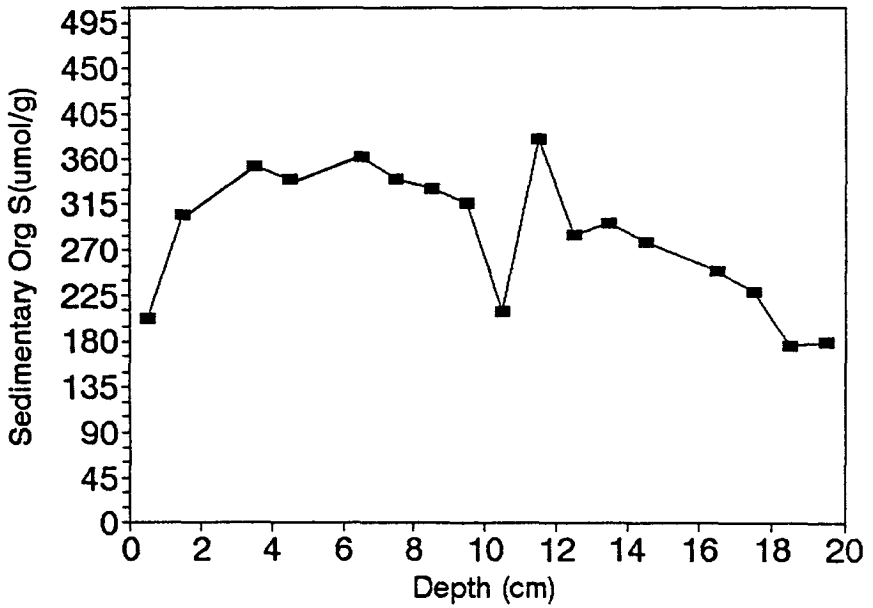


Fig. 8. Depth distribution of organic Carbon, Nitrogen, Sulfur at station 2 and 4 in Masan Bay sediments.

Station 2



Station 2



3.4. 안정성 동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$)

정점 2 의 주상퇴적물중 안정성 동위원소비 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)는 -19.6% - -21.3% 의 범위로서 표층에서 -19.6% 로 가장 높고 깊이가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보이고 있다 (Fig. 9).

3.5. 해저 퇴적물에서의 Pb-210 과 Ra-226 함량 및 퇴적율

^{222}Rn ($t^{1/2} = 3.825\text{d}$)는 ^{238}U 에서 유래한 것으로 여러개의 단수명 딸핵종 (^{218}Po , $t^{1/2a} = 3.11\text{ min}$; ^{210}Pb , $t^{1/1} = 26.8\text{ min}$; ^{214}Bi , $t^{1/2} = 19.9\text{ min}$; ^{214}Po , $t^{1/2} = 163.7\text{ usec}$)을 거쳐서 ^{210}Pb ($t^{1/2} = 22.34\text{yr}$)로 붕괴한다.

^{222}Rn 의 모핵종 ^{226}Ra ($t^{1/2} = 1.62 \times 10^3\text{ yr}$)은 거의 모든 지각물질에 존재한다. 라돈은 퇴적물이나 토양으로부터 대기로 계속 확산되어 나가고 라듐 붕괴로부터 생성된 ^{210}Pb 은 30일 이내에 지상으로 낙하하며 그 플럭스는 평균 $10\text{-}20\text{ atoms }^{210}\text{Pb}/\text{cm}^2/\text{min}$ 로 하강하며 대륙에서는 높다. 이러한 ^{210}Pb 은 퇴적물에 결합되어서 지지받지않는 과량 ^{210}Pb (unsupported excess)이 된다. 따라서 퇴적물 기둥에서나 빙하기둥에서의 ^{210}Pb 의 수직분포는 시간에 따른 ^{210}Pb 입력량의 변화를 보여줄 수 있다. 일반적으로 연안해역에서의 ^{210}Pb 의 체류시간은 수개월 이내이다.

마산만 정점 2 주상퇴적물에서의 과량 Pb-210의 수직분포는 표층 0-1 cm 구간보다 1-2 cm 구간에서 더 높다. 5-16cm 구간에서는 과량 Pb-210의 로그값이 깊이와 직선관계를 보여준다. 이 직선관계를 보이는 구간에서의 퇴적율은 $0.08\text{cm}/\text{yr}$ 이다. 이 정점에서는 표층에서의 퇴적물 혼합을 제외하고는 정상상태의 퇴적환경을 유지해온 것으로 볼 수 있다 (Fig. 10).

정점 4에서는 비교적 소규모의 퇴적물 혼합 또는 일시적인 퇴적물 공급율의 변동등이 산재한 것으로 판단되나 전체적으로는 정상상태의 퇴적작용을 보이고 있다. 퇴적율은 $0.2\text{ cm}/\text{yr}$ 로 정점 2보다는 2배정도 높다.

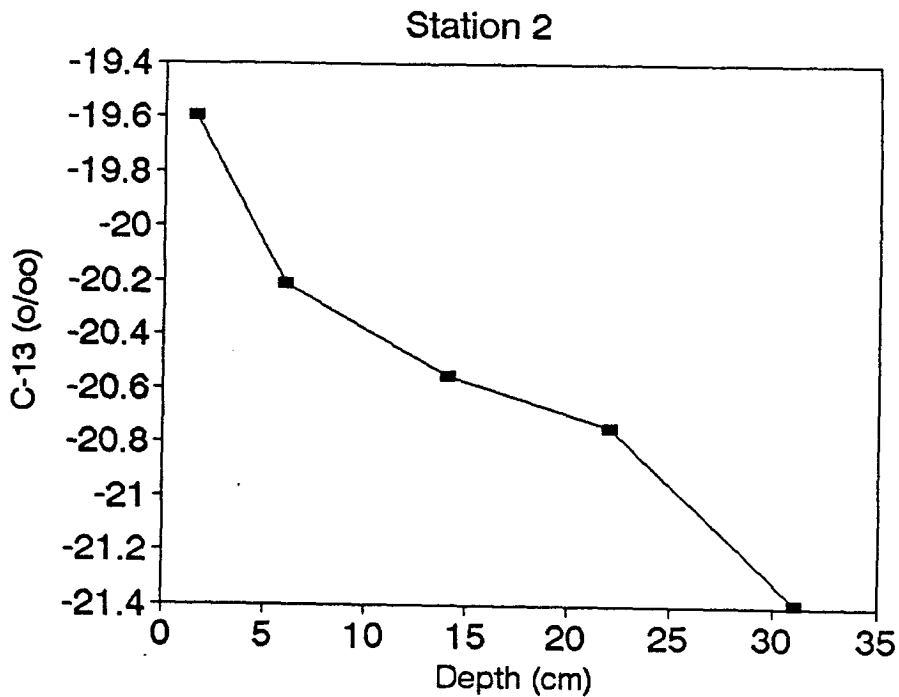


Fig. 9. Depth distribution of stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) in Masan Bay sediments.

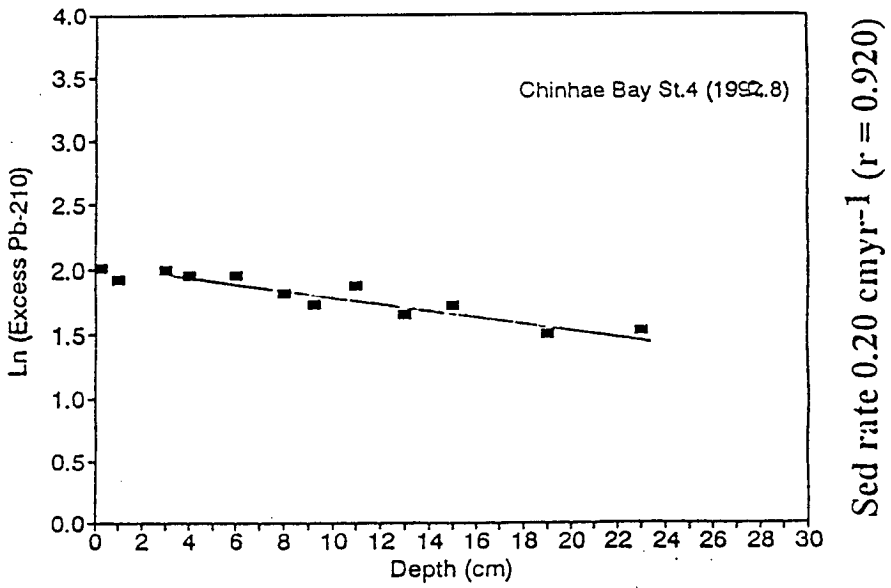
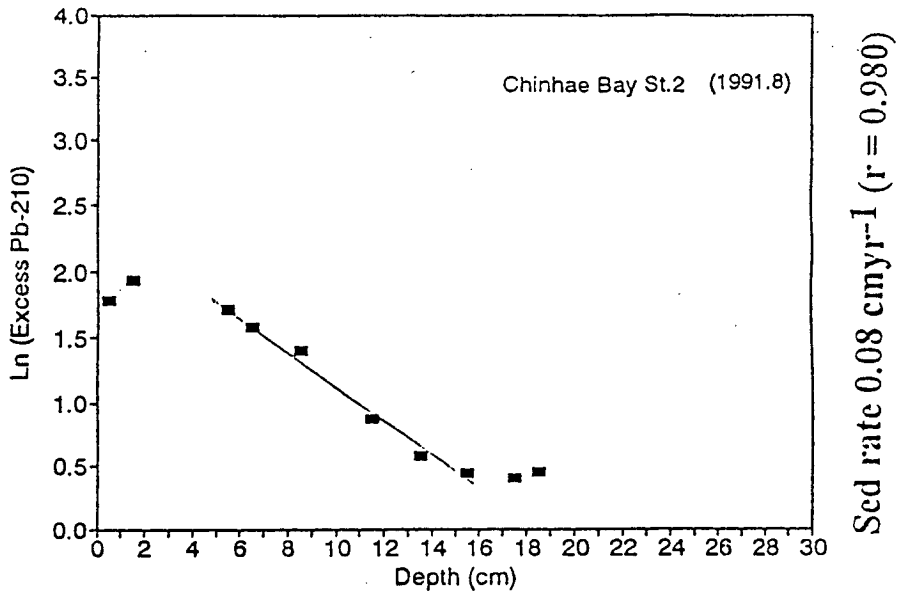


Fig. 10. Depth distribution of excess ²¹⁰Pb at station 2 and 4 in Masan sediments (1991. 8).

제 4 절 고 찰

4.1. 퇴적물 생물기원 원소간의 상호관계

마산만의 해저 퇴적물은 표층에서부터 20 cm 깊이까지 HPLC 분석법으로 측정된 평균 클로로필 a (phaeophytin a 포함) 와 유기탄소 함유량이 각각 9.6 ug/g dry weight, 2.5 x 이상으로 용승해역 해저와 마찬가지로 유기물이 상당히 풍부한 해역으로 볼 수 있다. 이 값은 미국 워싱턴주에 있는 Dabob 만의 표층에서 20 cm 까지의 유기탄소 평균값인 2.6x 와 비슷하다 (Furlong and Carpenter, 1987). 일반적으로 대양 해저퇴적물은 1 x 이하의 유기탄소를 함유한다 (Bezrukov et al., 1977).

수심이 상당히 깊은 대양에서는 클로로필 및 유기탄소중 상당량이 해저로 가라앉기전에 수주내에서 분해될 것으로 예상되어 지지만, 수심이 40 m 이내로 얕은 마산만의 경우는 이들중 대부분은 곧바로 퇴적되어질 것으로 생각된다. 그러므로 육상으로부터의 유입등 외부로부터의 유입을 배제한다면 표층수에서의 식물플랑크톤에 의한 일차생산력이 해저퇴적물의 클로로필 및 유기탄소의 함유량을 조절하는 일차적인 요인으로 생각된다.

마산만 퇴적물에서의 클로로필 a와 유기탄소, 질소에대한 상관관계는 다음과 같다. 클로로필 a와 유기탄소의 r 은 0.62, 클로로필 a와 유기질소의 r은 0.61, 유기탄소대 유기질소의 r은 0.83으로 비교적 양호한 양의 상관관계를 보였다. 특히 클로로필 a와 유기탄소간의 상관관계는 상당한 쇄설성 물질 (detrital material)들이 식물플랑크톤의 기원을 갖는다는 것을 암시한다.

퇴적물의 C/N 비는 퇴적물로 공급되는 유기물질의 종류에 따라 값이 달라져 육상기원 및 해양기원 유기물을 구분하는 수단으로 사용할 수 있다. 해양퇴적물의 질소는 단백질에서 오기때문에 단백질의 양이 적은 고등식물이나 그외의 유기물에 기인하는 육상기원 유기물보다는 해양기원 유기물의 C/N 비가 작다. 육상식물에는 분해되기 어려운 리그닌이나 셀룰로오스 같은 물질이 함유되어 있으

므로 C/N 비가 크다. 따라서 유기물의 C/N 비가 작을수록 해양기원 유기물의 양이 많다고 할수있다 (Kim et al., 1993).

본 마산만 퇴적물의 C/N 비는 6.4 - 13.7로 주로 해양기원 유기물 에 가까운 값으로서 이는 위에서 열거한 클로로필과 유기탄소의 상관관계에서 추정된 사실을 뒷받침한다.

C/S 비는 표층에서 15로서 가장 높은 값을 갖지만 1-2 cm 에서는 절반값인 8.1, 2 - 3 cm 에서는 6.3 으로서 깊이에 따라 급격하게 감소하지만 그이하의 깊이에서는 약 7 정도로 비교적 일정한 값을 유지하고 있다. 해양에서 유기황 화합물은 클로로필등과 마찬가지로 산소가 결여되고 강한 환원상태에서 잘 보존된다.

4.2. 퇴적물 안정동위원소비 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

해양 퇴적물에서의 안정동위원소 비 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)는 탄소동화의 경로에서 다른 식물들로부터 유래된 탄소의 기원을 알수 있는 유용한 지표로서 사용할 수 있다. 탄소 동위원소비 ($\delta^{13}\text{C}$)는 육상기원 유기물의 혼합정도, 식물플랑크톤의 생산량, 계절변화, 시료의 채취범위등에 따라 변한다. 육상의 고등식물은 광합성에 의하여 탄산고정을 할 때의 탄소 동위원소 분별계수 ($\text{CO}_2 \rightarrow$ 식물체의 유기물)는 C_3 형 식물의 경우 1.020 으로서 기질인 대기중의 CO_2 (-7 ‰)보다 약 20 ‰ 낮은 값 (-25 - -28 ‰)을 나타내는 유기물이 생산된다. 해수중 탄산은 대부분 HCO_3^- 의 형태로 존재하며 식물플랑크톤에 의한 CO_2 고정시에는 CO_2 의 확산속도가 육상식물에 비하여 늦기때문에 탄소동위체 분별계수가 작게된다. 따라서 생산되는 유기물의 탄소 동위원소비는 -18 - -24 ‰정도로 육상고등식물에 비하여 크게 다르다 (O'Leary, 1981). 일반적으로 연안에서 탄소 동위원소비 ($\delta^{13}\text{C}$)는 -10.6 - -28.5 ‰의 범위로서 Table 4에 나타냈다..

Kim et al. (1993)이 본 조사지역과 동일한 마산만에서의 탄소 동위원소비

($\delta^{13}\text{C}$)를 측정된 결과 마산내만으로 유입되는 창원천과 남산천에서의 POC의 탄소 동위원소비 ($\delta^{13}\text{C}$)는 -26 ‰ 이고, 마산내만의 경우에는 -24 - -25 ‰ 로서 본 연구에서의 측정값인 -19.6 - -21.4‰ 보다는 상당히 낮아 식물플랑크톤 탄소동위원소비 (-18 - -22‰)와는 유사한 값을 보여 본 조사점점의 퇴적물의 유기물은 거의 마산내에서 생성되는 유기물에 기인하는 것으로 사료된다.

또한 유기물질 분해로 인한 간극수 (interstitial water)내의 이산화탄소는 ^{13}C 이 고갈되어 있기때문에 박테리아 화학합성에 의한 이산화탄소 고정어 일어나는 환경에서는 탄소동위원소비 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)가 감소된다 (Peterson et al., 1980). 그러므로 본 마산만 주상퇴적물 깊이에 따른 안정동위원소비의 감소는 위에서 열거한 영향일 것으로 사료된다.

Table 4. $\delta^{13}\text{C}$ ratios of marine POC

Site	$\delta^{13}\text{C}$	Reference
Gulf of St. Lawrence	-25.0	Tan & Strain (1979)
Delaware Estuary	-16.6 - -25.8	Cifuentes et al. (1988)
Amazon estuary & Plane	-17.5 - -28.4	Cai et al. (1988)
Auke Bay, Alaska	-22.5	Goering et al. (1990)
Fritz Cove, Alaska	-23.1	"
St. Louis Bay, Mississippi	-25.0 - -26.7	Hackney & Haines (1980)
North Inlet, South Calolina	-21.1 - -28.5	Harden & Williams (1989)
Georgia salt marsh estuary	-18.0 - -24.7	Haines (1976)
Pecks Cove, Bay of Fundy	-20.6 - -22.8	Scheinghmer et al. (1983)
Tokyo Bay	-20.1 - -21.5	Wada et al. (1990)
Otsuchi Bay, Japan	-20.7 - -22.1	Wada et al. (1987)
Masan Bay	-13.4 - -25.0	Kim et al. (1993)
Masan Bay	-19.6 - -21.4	This work

4.3. 클로로필 대 총카로테노이드의 비율

클로로필 및 카로테노이드들같이 서로다른 속도로 분해되어지는 색소들간의 비율은 일반적으로 그지역의 해저 상층부의 산소농도 정도에 따른다 (Belcher & Fogg, 1964). 산화상태 (oxidizing condition)하에서는 클로로필보다 카로테노이드가 더 빨리 분해된다. 그러나 환원상태 (reducing condition)하에서는 클로로필과 카로테노이드들은 서로 유사한 분해율을 가지므로 클로로필 유도체 대 카로테노이드의 비 (CD/TC)는 산화상태하에서의 CD/TC 비율보다 낮다.

위와같이 CD/TC 비율이 저층의 산소농도가 영양상태와 상관관계를 가진다면 CD/TC 비율은 영양상태와 비례적인 관계를 갖는다. 빈영양화 상태에서의 비율값은 부영양화상태에서의 비율값보다 크다 (Gorham & Sanger, 1976). 이것은 빈영양 상태는 생물 생산량이 낮아 유기물 분해에 필요한 산소소모가 적고, 비교적 느린 매장율 (burial rate)을 보여 비교적 깊은 층까지 산화층 (oxidized microzone)을 갖기 때문에 활발한 분해로 인해 낮은 TC 값을 보이기 때문이다. 그러므로 이러한 CD/TC 비율은 퇴적 당시의 영양상태 (trophic state)를 암시해 줄수 있다.

이러한 TC/Cd 비율은 하천 및 강으로부터 유입되는 비교적 높은 TC/CD 비율을 가진 육상기원의 유기물들로 인하여 과거 역사를 해석하는데 혼동을 줄수 있지만 본 조사정점의 경우는 C/N 비율 및 $\delta^{13}\text{C}$ 의 자료에서 보인바와 같이 퇴적물에 함유되어 있는 유기물질은 거의가 해양기원 즉 식물플랑크톤이므로 육상수로부터의 유입의 영향은 크지 않을것으로 생각된다.

마산만 정점 2와 4의 주상퇴적물중 CD/TC 값은 정점 2는 4cm부터, 정점 4는 3cm 부터 표층으로 올라올수록 급격히 증가하는 경향을 보여주고 있다 (Fig. 11). 표층 퇴적물에서 TC/CD 비율이 하층부와 비교할때 높은 것은 일반적으로 표층에는 비교적 산화상태이므로 클로로필 (TC)의 분해속도보다 카로테노이드 (CD)의 분해율이 더욱 크기때문에 환원상태에 있는 하층부보다 높은 TC/CD 비율을 보인다. 만일 표층퇴적물 상층수에서의 용존산소 농도가 정점 2와 4간에 차이가 없

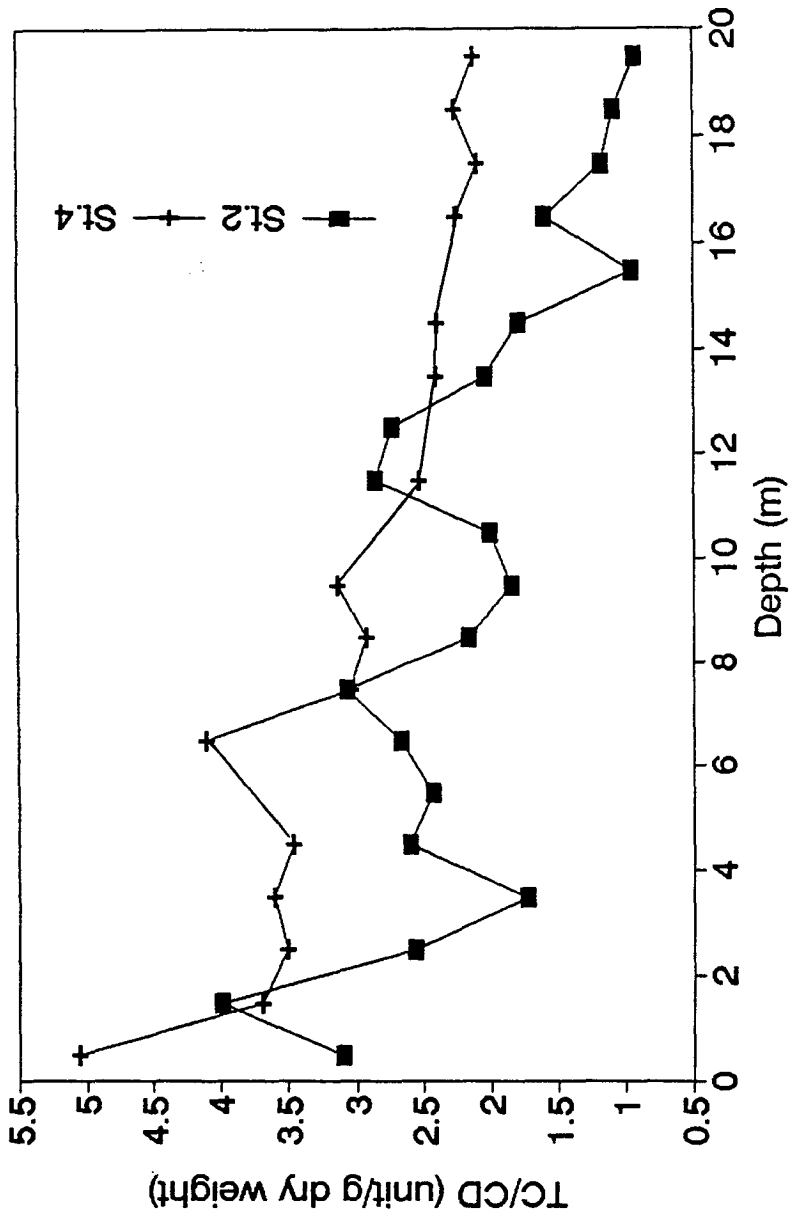


Fig. 11. Depth distribution of ratios of chlrophyll to total carotenoid at station 2 and 4 in Masan, Bay sediments.

고, 식물플랑크톤 종조성에서의 차이가 없다면 두정점간의 TC/CD 비율에서의 차이는 수층의 영양상태에서의 차이로 인한 생산력에서의 차이로 볼 수 있어 정점 2가 4보다는 영양상태가 더 양호하다는 것을 암시한다. 실제로 정점 2의 경우에는 풍부한 영양염 공급으로 인하여 식물플랑크톤의 과다한 성장이 일어난다. 이러한 부영양화현상은 표층에서 많은 식물플랑크톤 잔해가 저층수에서 재분해되어 산소를 소모하기 때문에 특히 여름철의 경우에는 저층에서 무산소환경이 나타나 0-1ml/l의 상당히 낮은 용존산소 농도를 보인다 (Hong, 1987).

TC/CD 비율의 수직적 분포에서 10 cm 이하의 퇴적층 깊이에서는 거의 환원상태일 것이다. 이러한 환원상태에서는 CD/TC의 분해율이 일정하기 때문에 10cm 이하의 퇴적층에서의 CD/TC 비율에서의 수직분포 차이는 대체로 퇴적당시의 영양상태를 암시할 수 있다. 정점 4의 경우에는 대체로 퇴적물 깊이의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고 있으나, 정점 2의 경우는 11-13 cm 에서 TC/CD 값이 높고 점차 감소하는 양상을 보이고 있다. ^{210}Pb 함량으로 추정된 퇴적율이 정점 2에서는 0.08 cm/yr 이므로 11 cm 는 약 130년전 즉 1860년대의 퇴적층이라 판단된다. 즉 1860년대에 다음과 같은 환경일 것이었다는 것을 추측할 수 있다. 첫째, 외부로부터 높은 CD/TC 의 비율을 가진 유기물이 다른 년도보다 (10년 단위) 더욱 많이 유입되었을 가능성 둘째, 퇴적당시 빈영양상태로서 생산력이 빈약하여 색소들이 더욱 빠르게 분해되었을 가능성 셋째, 클로로필 과 카로테노이드 이두개의 색소들의 생성비에서의 변화가 일어났었을 가능성등을 추정할 수 있다. 이러한 위의 가능성중 어느것이 실제로 일어났는가를 알기 위해서는 퇴적물에서의 산화, 환원상태를 간접적으로 알수있는 공극수 (pore water)에서의 영양염 및 황산염 분석, 퇴적물중 이들 색소들에대한 분해산물 및 분해율 측정, 식물플랑크톤의 종조성 변화에 대한 역사파악등 많은 정보가 필요하다.

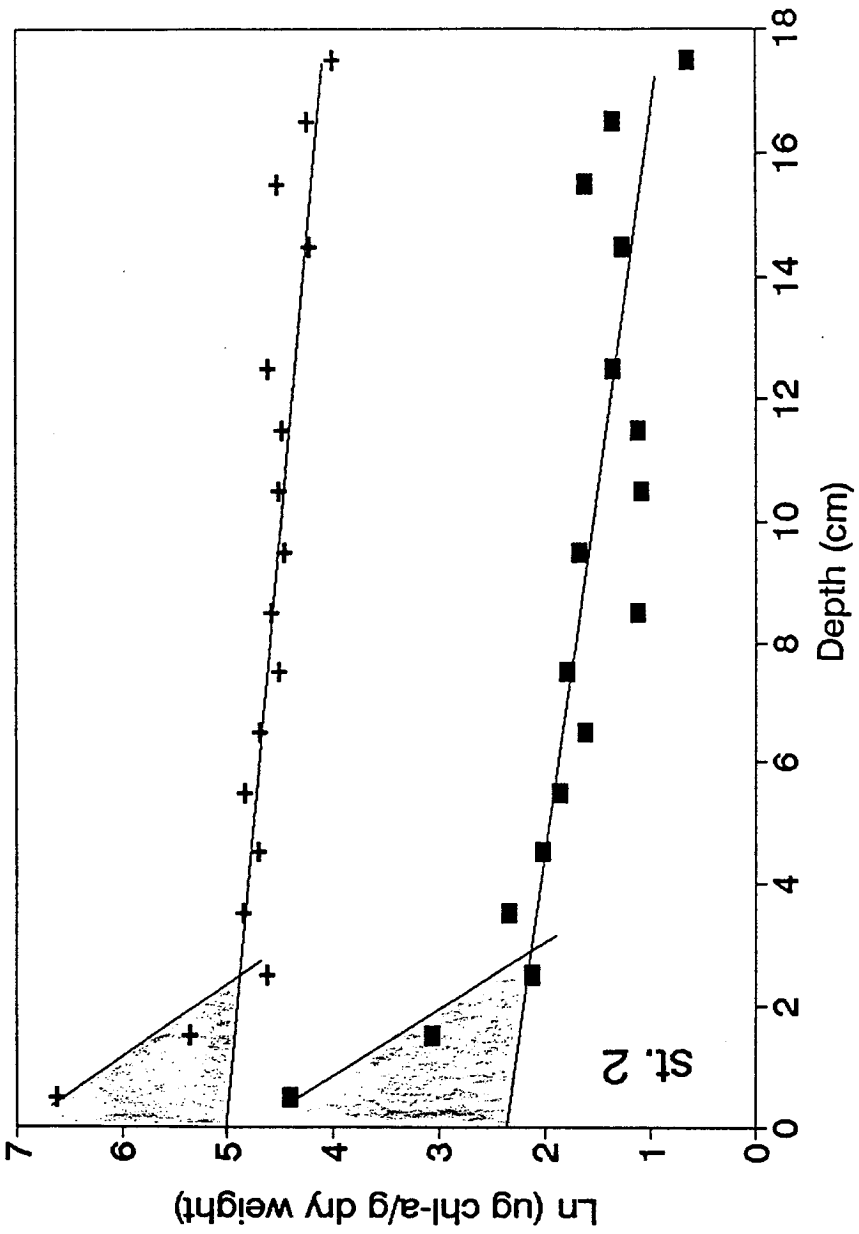


Fig. 12. Depth distribution of chlorophyll-a at station 2 in Masan sediments.

4.4. 마산만의 퇴적물중 클로로필 a에 대한 층서학적인 해석

해양 퇴적물에서 본래 갖고있는 변화성은 과거의 생산력에대한 역사를 평가하는데 필요하다. 해양퇴적물중 클로로필과 카로테노이드의 농도들은 조사지역의 퇴적당시 상층부의 식물플랑크톤의 일차생산력과 비례하는 것으로 알려져 있다 (Wetzel, 1970; Whitehead et al., 1973; Adams & Duthie, 1976; Manny, 1978). 이러한 클로로필 및 카로테노이드들은 그 기원이 식물플랑크톤으로 부터 기원되고, 또한 퇴적물내에서는 비교적 잘 보존되기 때문에 유용한 생물기원 표식자로서 사용할 수 있다.

마산만의 본 조사정점의 퇴적물시료들은 상당한 클로로필 및 카로테노이드, 유기탄소 및 질소들을 함유하고 있다.

HPLC 분석법에 의해 측정된 클로로필과 phaeophytin 을 합한 농도에 대한 클로로필 b의 농도는 총 클로로필중 (클로로필 c는 포함안됨) 약 6 x 정도이다. 이것은 본 마산만 퇴적물중 클로로필 b의 플럭스는 상당히 작다는 것을 제시하기 때문에 여기서는 클로로필 a 만을 대상으로 해석하였다.

본 조사지역인 마산만의 퇴적물중 클로로필 농도는 깊이별 농도분포는 경사도가 상층 0-3cm 에서 가장 급격하였다. 이러한 퇴적물 깊이에 따른 클로로필 농도차이들은 상층수로부터 해저로의 유입정도, 표층퇴적물 분해에서의 차이로 인한 결과일수 있다. 클로로필 a의 분포에 대한 더욱 상세한 해석을 하기위해서는 클로로필 a의 분해율 및 분해 메카니즘에 대한 지식을 필요로 한다.

만일 퇴적물중 클로로필 a 에 대한 분해율을 안다면 표층퇴적물에서의 클로로필 a의 분포와 함량을 이용하여 시간에 따른 식물플랑크톤 생체량의 변화 역사 및 해저로의 플럭스를 추정할 수 가 있다.

아쉽게도 본 연구에서는 클로로필 및 클로로필의 분해산물인 phaeophytin은 분석 정량하였지만 클로로필의 또다른 분해산물인 phaeophorbide, chlorophyllide 는 분석을 하지 못하여 정확한 분해율은 알수없다.

그러나 이는 클로로필 a 농도에 대한 수직분포로서 간접적으로 추정할 수 있

다. Fig. 9는 정점 2에서 HPLC 및 비색측정법에 의해 측정된 클로로필 a 농도에 Ln 을 취한 깊이별 Ln (chlorophyll a ug/g dry weight) 분포이다.

퇴적물 하부층 (6cm 이하)에서의 클로로필 a의 분해율은 일정상태 (steady state)를 유지한다고 가정한다면, 퇴적물 표층에 대한 계산된 클로로필 a에 대한 농도값을 추정할 수 있다. 추정된 표층의 클로로필 a 농도는 HPLC 분석에 의한 값이 약 Ln (2.3 ug/g dry weight) 이다. 그러나 실제로 측정된 클로로필 a 농도는 Ln (4.4 ug/g dry weight)로서 추정된 농도값보다 약 2배 정도의 차이를 보이고 있다. 이러한 농도값에서의 차이는 3-4 cm 깊이 이하에서는 일정한 클로로필 a의 공급이 유지되어 오다가 3-4 cm 에서부터 표층으로 올라올수록 클로로필 a의 공급이 급격히 증가하고 있음을 암시한다.

본 조사정점에서 ^{210}Pb 와 ^{226}Ra 의 함량으로 구한 퇴적율인 0.08 cm/yr 의 자료를 이용하면 마산만 정점 2의 경우에는 약 50년전부터 해저퇴적물에 클로로필 a의 공급이 급격히 증가해오고 있음을 알수있다. 이는 1993년 본조사정점에서의 유기탄소/생물기원 규소 비율을 사용하여 약 50년 전부터 부영양화가 급격히 진행했음을 밝힌 Hong (1993)의 결과와도 일치한다.

이러한 결과는 차후에 현재의 자료를 토대로 클로로필 a의 분해산물 (phaeophorbide + phaeophytin + chlorophyllide)에 대한 표준시료를 구입하여 분석될 예정이다.

4.4. 해저로의 클로로필 a 플럭스

해양에서 식물플랑크톤의 탄소 클로로필 a 비율은 현장에서 식물 및 쇄설성 입자물질에 대한 측정을 병행하여 하지않은 영양관계를 포함하는 생태연구에서 상당히 유용하게 쓰인다. 또한 퇴적물에서도 입자성 유기탄소 대 클로로필 a 비는 퇴적물중 입자성 유기탄소에 있어서 phytobenthos의 상대적인 중요성을 가리키는 지표로서 유용하게 사용된다. 식물플랑크톤의 탄소 대 클로로필 a 비율은

다. Fig. 9는 정점 2에서 HPLC 및 비색측정법에 의해 측정된 클로로필 a 농도에 Ln 을 취한 깊이별 Ln (chlorophyll a ug/g dry weight) 분포이다.

퇴적물 하부층 (6cm 이하)에서의 클로로필 a의 분해율은 일정상태 (steady state)를 유지한다고 가정한다면, 퇴적물 표층에 대한 계산된 클로로필 a에 대한 농도값을 추정할 수 있다. 추정된 표층의 클로로필 a 농도는 HPLC 분석에 의한 값이 약 Ln (2.3 ug/g dry weight) 이다. 그러나 실제로 측정된 클로로필 a 농도는 Ln (4.4 ug/g dry weight)로서 추정된 농도값보다 약 2배 정도의 차이를 보이고 있다. 이러한 농도값에서의 차이는 3-4 cm 깊이 이하에서는 일정한 클로로필 a의 공급이 유지되어 오다가 3-4 cm 에서부터 표층으로 올라올수록 클로로필 a의 공급이 급격히 증가하고 있음을 암시한다.

본 조사정점에서 ^{210}Pb 와 ^{226}Ra 의 함량으로 구한 퇴적율인 0.08 cm/yr 의 자료를 이용하면 마산만 정점 2의 경우에는 약 50년전부터 해저퇴적물에 클로로필 a의 공급이 급격히 증가해오고 있음을 알수있다. 이는 1993년 본조사정점에서의 유기탄소/생물기원 규소 비율을 사용하여 약 50년 전부터 부영양화가 급격히 진행했음을 밝힌 Hong (1993)의 결과와도 일치한다.

이러한 결과는 차후에 현재의 자료를 토대로 클로로필 a의 분해산물 (phaeophorbide + phaeophytin + chlorophyllide)에 대한 표준시료를 구입하여 분석될 예정이다.

4.4. 해저로의 클로로필 a 플럭스

해양에서 식물플랑크톤의 탄소 클로로필 a 비율은 현장에서 식물 및 쇄설성 입자물질에 대한 측정을 병행하여 하지않은 영양관계를 포함하는 생태연구에서 상당히 유용하게 쓰인다. 또한 퇴적물에서도 입자성 유기탄소 대 클로로필 a 비는 퇴적물중 입자성 유기탄소에 있어서 phytobenthos의 상대적인 중요성을 가리키는 지표로서 유용하게 사용된다. 식물플랑크톤의 탄소 대 클로로필 a 비율은 영양상태에 따라 변하여 영양염이 풍부해서 식물플랑크톤의 성장이 활발히 일어나는 해역에서는 탄소 대 클로로필 a 비율은 30 정도이다. 그러나 물이 오래되면서 영양염이 고갈되고 쇄설성물질 및 미세동물플랑크톤의 입자성 탄소가 증가하면서 탄소 대 클로로필 a 비율은 증가한다. Antia 등 (1963)은 해역의 영양상태에 따라 탄소 대 클로로필 a 비율을 다음과 같이 구분하였다. 질산이온 농도가 상당히 풍부하여 식물플랑크톤의 성장이 활발히 일어나는 해역에서의 탄소 대 클로로필 a 비율은 약 25 인 반면에 질산이온이 고갈되어 있는 빈 영양상태에서는 이 비율은 약 60 정도이다.

이러한 탄소 대 클로로필 비율을 사용하면 본 연구지역인 마산만 퇴적물에서 식물플랑크톤에 의해 기원된 유기물질의 비율과 클로로필 a 농도로 환산한 유기탄소 농도와 ^{210}Pb 함량으로서 추정된 퇴적율 (sedimentation rate)을 이용하면 해저로의 식물플랑크톤에 의한 유기탄소 플럭스를 추정할 수 있다.

해저로의 물질플럭스는 다음 식에 의하여 계산된다.

$$F = w \cdot \rho \cdot G_0 (1 - \phi)$$

여기서 F는 해저-해양 경계면을 통과하는 물질의 플럭스(flux)이고 w는 퇴적율 (cm yr^{-1}), ρ 는 건조 퇴적물의 밀도 (g/cm^3), G_0 은 물질의 해저-해양 경계면에서의 농도 (mg C/g), ϕ 는 공극율 (porosity)이다.

본 연구지역인 마산만의 경우에는 현재까지 탄소 대 클로로필 a 비율에대한 연구가 없어 정확한 비율을 알 수 없지만, 마산만의 조사정점 2의 경우에는 표층수의 연간평균 질산이온 농도가 약 $7 \mu\text{M}$ 로서 비교적 질산이온이 풍부하여

Antia 등 (1963)이 제시한 25 를 여기서 사용하였다.

본 연구지역인 마산만의 정점 2 에서 표층퇴적물에 함유된 클로로필 a 농도 (HPLC 측정 농도; 클로로필 분해산물은 제외)를 유기탄소 농도로 환산한 값인 2.1 mgC/g dry weight와 공극율 0.8, 건조퇴적물의 밀도 2.6 g/cm³, 퇴적을 0.08 cm/yr를 이용하여 정점 2에서의 해저로의 물질플럭스를 계산하여 보면 약 0.9 gC/m²/yr 이다.

마산만의 연간 일차생산력에 대한 정보는 거의 없어서 1992년 8월 본 연구지역에 위치한 정점 2에서의 일차생산력값인 1.2 gC/m²/day 와 연간 클로로필 a 농도의 연간 변화를 이용하여 추정된 연간 일차생산력은 약 288 gC/m²/yr 과 표층퇴적물에 있는 클로로필 a 전부가 수주의 식물플랑크톤이 sink 한것이라고 가정한다면 본 정점에서는 식물플랑크톤의 기초생산력으로 고정된 탄소중 약 0.3 x 정도가 동물플랑크톤의 섭식과정을 거치지않고 바로 해저에 퇴적된다는 것을 예상할 수 있다. 그러나 정확한 클로로필 a의 플럭스를 구하기 위해서는 수주내에서의 식물플랑크톤에 의한 연간 일차생산력과 저서생물들의 생산력 및 유기탄소대 클로로필 a 비율에 대한 측정이 필요하다.

클로로필 a 및 이들의 유리체들에 대한 농도를 측정하기 위하여 산처리 전과 산처리 후의 665nm에서 흡수도를 이용하여 비색측정 (Parsons, 1984)에 의해 추정된 클로로필 유리체들의 농도 (클로로필 a + phaeopigments)는 1.2 mg/g dry weight로서 유기탄소로 환산하면 약 30mgC/g dry weight 이다. (1)의 공식을 이용하여 해저로의 플럭스를 구해보면 약 13 gC/m²/yr 이다. 이것은 수주내에서의 식물플랑크톤에 의한 일차생산력중 약 4.5 x 가 해저로 가라앉는다는 것을 의미한다. 그러나 정확한 클로로필 a 플럭스를 구하기 위해서는 HPLC에 의한 클로로필 a와 이들의 분해산물들 (phaeophytin-a, phaeophorbide-a, chlorophyllide-a)에 대한 농도 측정이 있어야 한다.

제 5 절 결 론

1. 마산만 퇴적물에 함유된 클로로필 a,b 및 이들의 분해산물인 phaeophytin a,b 농도들을 HPLC 와 비색측정법에 의해 측정하였다. 이 두방법에 의한 상관관계는 클로로필 a 및 b 둘다 r 이 0.9 이상으로 좋은 상관관계를 보였다. 그러나 비색측정법에 의해 측정된 클로로필 a 농도는 HPLC 분석법에 의해 측정된 값보다 10배정도 크다. 그러므로 클로로필 a 에대한 플럭스를 구하기 위해서는 HPLC 방법을 사용하여야 한다.

2. 마산만 해저퇴적물의 클로로필 a (phaeophytin a 포함) 및 유기탄소 함량은 각각 10 ug/g dry weight 및 2.5 % 이상으로 진해만 해저는 용승해역 해저와 마찬가지로 유기물이 풍부한 해역에 속한다. 클로로필 a 농도는 퇴적물 깊이에 따라 지수함수적으로 감소한다.

3. 과량 ^{210}Pb 의 수직분포자료로 부터 추정한 퇴적율은 정점 2와 4에서 각각 0.08 cm/yr, 0.2 cm/yr 이다.

4. 마산만 안쪽의 정점 2의 퇴적물중 깊이에 따른 클로로필 a 농도변화와 퇴적율을 이용한 결과 약 40-50년전부터 퇴적물로의 클로로필 a의 공급이 가속화되고 있다.

5. 표층 퇴적물에 함유된 클로로필 a 농도를 이용한 해저로의 유기탄소 플럭스는 약 $0.9 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$ 이다. 이것은 수주에서 식물플랑크톤에 의해 고정된 탄소 (약 $288 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$)중 약 0.3 x 정도가 동물플랑크톤의 섭식과정을 거치지 않고 해저로 퇴적된다는 것을 의미한다. 또한 비색측정법으로 추정된 클로로필 유리체들에 대한 플럭스는 $13 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$ 로서 마산만의 일차생산력중 약 4.5 x 에 해당한다.

6. 본 연구를 통해서 과거의 일차생산력과 영양상태에 대한 기록으로서 퇴적물에 함유된 색소들을 이용할 수 있다는 것이 확인되었다.

참 고 문 헌

- Adams, R.W. & H.C. Duthie, 1976. relationships between sediment chemistry and postglacial production rates in a small Canadian lake. *Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie*, 61:21-36.
- Antia, N.J., C.D. McAllister, T.R. Parsons, K. Stephens and J.D.H. Strickland, 1963. Further measurements of primary production using a large-volume plastic sphere. *Limnol. Oceanogr.* 8:166-183.
- Barlow, R.G., 1984. Dynamics of the decline of a phytoplankton bloom after an upwelling event. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 16:121-126.
- Belcher, J.H., & G.E. Fogg, 1964. Chlorophyll derivatives and crotonoids in the sediments of two English lakes. *Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere, and Nuclear Geochemistry* (Editorial Committee of Sugawara Festival Volume), pp. 39-48. Maruzen, Tokyo.
- Bezrukov, P.L., E.M. Emel'yanov, A.P. Lisitsyn and E.A. Romankevich, 1977. Organic carbon in the upper sediment layer of the worlds oceans, *Okeanologiya*, 17:850-854.
- Berner, R.A., 1980. *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press. pp237
- Brown, L.M., B.T. Hargrave and M.D. Mackinnon, 1981. Analysis of chlorophyll-a in sediments by high-pressure liquid chromatography. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38(2):205-214.
- Cai, D.L., F.C. Tan, and J.M. Edmond, 1988. Sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon River and Estuary. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 26:1-14.
- Cifuentes, L.A., Sharp, J.H. and M.L. Fogel, 1988. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnol.*

- Oceanogr., 33:102-1115.
- Daley, R.J., 1973. Experimental characterization of lacustrine chlorophyll diagenesis. H Bacterial viral, and herbivore grazing effects. Archiv fur Hydrobiologie, 72, 409-439.
- Davis, J.M., 1975. Energy flow through the benthos in a Scottish sea-loch. Mar. Biol. 31:353-362.
- Gibbs, C.F., 1979. Chlorophyll b interference in the fluorometric determination of chlorophyll a and phaeo-pigments. Austr. J. Mar. Freshwater Res., 30:579-606.
- Gieskes, W.W. and G.W. Kraay, 1983. Unknown chlorophyll a derivatives in the North Sea and the tropical Atlantic Ocean revealed by HPLC analysis. Limnol. Oceanogr., 28(4): 757-766.
- Gieskes, W.W. and G.W. Kraay, 1984. Phytoplankton, its pigments, and primary production at a central North Sea station in May, July and September 1981. Neth. J. Sea Res. 18(1/2):51-70.
- Goering, J., V. Alexander, and N. Haubenstock, 1990. Seasonal variability of stable isotope ratios of organisms in a north Pacific Bay. Estuar. Coast. Shelf Sci., 30:239-260.
- Gorham, E. & J.E. Sanger, 1976. Fossilized pigments as stratigraphic indicators of cultural eutrophication in Shagawa Lake, Northeastern Minnesota Bulletin of the Geological Society of America. 87, 1638-1642.
- Hackney, C.T. and E.B. Haines, 1980. Stable carbon isotope composition of fauna and organic matter collected in a Mississippi estuary. Estuar. Coast. Mar. Sci., 10:703-708.
- Hallegraeff, G.M., 1981. Seasonal study of phytoplankton pigments and species at a coastal station off Sydney: importance of diatoms and nanoplankton. Mar. Biol. 61:107-118.

- Harden, S.L. and D.F. Williams, 1989. Stable carbon isotopic evidence for sources of particulate organic carbon found in sea foam. *Estuaries* 12:49-56.
- Hargrave, B.T. and S. Taguchi, 1978. Origin of deposited material sedimented in a marine bay. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 35:1604-1613.
- Harvey, H.W., 1934. Measurement of phytoplankton population. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 19:761-767.
- Harvey, H.W., 1953. Synthesis of organic nitrogen and chlorophyll by Nitzschia closterium. *Journ. Mar. Biol. Assoc.* 31:477-487.
- Holm-Hansen, O., C.J. Lorenzen, R.W. Holmes and J.D.H. Strickland, 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, 30:3-15.
- Hong, G.H., K.T. Kim, S.J. Pae, S.H. Kim and S.H. Lee. 1991. Annual cycles of nutrients and dissolved oxygen in a nutrient-rich temperate coastal bay, Chinhae Bay, Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea* 26: 204-222.
- Hong, G.H., 1993. Fluxes of organic carbon, nitrogen, phosphorus and biogenic silicon in the coastal bays (Chinhae Bay, Korea). KORDI, BSPE 00307-575-4.
- Jacobsen, T.R., 1978. A quantitative method for the separation of chlorophylls a and b by high pressure liquid chromatography. *Mar. Sci. Commun.*, 4:33-47.
- Jeffrey, S.W., 1974. Profiles of photosynthetic pigments in the ocean using thin-layer chromatography. *Mar. Biol.*, 26:101-110.
- Jeffrey, S.W. and G.F. Humphrey, 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanzen. (BPP)* 167:191-194.

- Kreps, E. and N. Verbinskaya, 1930. Seasonal changes in the Barents Sea. J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer 5:327-345.
- Loftus, M.E. and J.H. Carpenter, 1971. A fluorometric method for determining chlorophylls a,b and c, J. Mar. Res. 29(3):319-338.
- Lorenzen, C.J. 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. Deep-Sea Res. 13:223-227.
- Lorenzen, C.J.G., 1967. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. Limnol. Oceanogr., 12:343-346.
- Lorenzen, C.J. and S.W. Jeffrey, 1980. Determination of chlorophyll in seawater. SCOR-UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci., 35:1-20.
- Lorenzen, C.J., 1981. Chlorophyll b in the eastern North Pacific Ocean. Deep-Sea Res. 28:1049-1056.
- Malone, T.C., P.G. Falkowski, T.S. Hopkins, G.T. Rowe and T.E. Whitledge, 1983. Mesoscale response of diatom populations to a wind event in the plume of the Hudson River. Deep-Sea Res. 30(2A):149-170.
- Manny, B.A., R.G. Wetzel & R.E. Bailey, 1978. Paleolimnological sedimentation of organic carbon, nitrogen, phosphorus, fossil pigments, pollen, and diatoms in a hypertrophic, hardwater lake: a case history of eutrophication. Polskie Archiwum Hydrobiologii, 25:243-267.
- Manioura, R.F.C. and C.A. Llewellyn, 1983. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. Analytica chimica Acta. 151, 297-314.
- Moss, B. 1967. A spectrophotometric method for the estimation of percentage degradation of chlorophylls to phaeo-pigments in extracts of algae. Limnol. Oceanogr. 12:335-340.
- Ogura, N., K. Kimura, T. Sekigawa, K. Yamada and M. Minagawa, 1986. Stable

- isotope ratios of particulate organic carbon in surface water at inner part of Tokyo Bay. *Chikyu-Kagaku (Geochemistry)* 20:13-19.
- O'Leary, M. 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochem.*, 20:553-567
- Park, B.K., S.J. Han, O.K. Youn and H.H. Lee, 1976. Recent sediments of Jinhae Bay, Korea, *지질학회지*, 12(3):113-123.
- Park, I.W., 1984. Stryer's biogeochemistry. pp112.
- Parsons, T.R., K. Stephens & J.D.H. Strickland, 1961. On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankton. *J. Fisheries Res. Board Canada*, 18:1001-1016.
- Parsons, T.R. and J.D.H. Strickland, 1963. Discussion of spectrophotometric determination of marine-plant pigments, with revised equations for ascertaining chlorophylls and carotenoids. *J. Mar. Res.* 21(3):155-163.
- Parsons, T.R., Y. Maita, C.M. Lalli, 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press, Oxford, pp173.
- Post, E., L. Goeyens and A. Vandenhoudt, 1982. Determination of marine phytoplanktonic biomass. *ICES C.M.* 1982/L:28.
- Pustel'snikov, O.S. 1976. Organic matter in suspension and its supply to the bottom of the Baltic Sea. *Oceanol. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 15(6):673-676.
- Relexans, J.C., H. Etcheber, J.C.V. Escaravage and I. Auby, 1992. Benthic respiratory potential with relation to sedimentary carbon quality in seagrass beds and oyster parks in the tidal flats of Arcachon Bay, France. *Est. Coastal and Shelf Sci.* 34:157-170.
- Richards, F.A. and T.G. Thompson, 1952. The estimation and characterization of plankton populations by pigment analyses. II. A

- spectrophotometric method for the estimation of plankton pigments. *J. Mar. Res.* 11(2):156-172.
- Rott, E., 1980. Spectrophotometric and chromatographic chlorophyll analysis: comparison of results and discussion of the trichromatic method. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 14:37-45.
- Sanger, J.E., & E. Gorham, 1972. Straigraphy of fossil pigments as a guide to the postglacial history of Kirchner Marsh, Minnesota. *Limnology and Oceanography*, 17: 840-854.
- Sartory, D.P., 1985. The determination of algal chlorophyllous pigments by high performance liquid chromatography and spectrophotometry. *Water Res.*, 19(5):605-610.
- Scheingamer, P., F.C. Tan, and D.C.Jr. Gordon, 1983. Stable carbon isotope studies on the Pecks Cove mudflat ecosystem in the Cumberland Basin, Bay of Fundy. *Can. J. fish. Aquat. Sci.* 40 (Suppl. 1):262-272.
- Shuman, F.R. and C.J. Lorenzen, 1975. Quantitative degradation of chlorophyll by a marine herbivore. *Limnol. Oceanogr.* 20:580-586.
- Shoaf, W.T. 1978. Rapid method for the separation of chlorophylls a and b by high-pressure liquid chromatography. *J. Chromatog.* 152:247-249.
- Tan, F.C. and P.M. Strain, 1979. Carbon isotope ratios of particulate organic matter in the Gulf of St. Lawrence. 36:678-682.
- Unesco, 1966. Determination of photosynthetic pigments in sea-water. In: *Monographs on oceanographic Methodology*, 1, Paris.
- Wada, E., M. Minagawa, H. Mizutani, R. Imaizumi and K. Karasawa, 1987. Biogeochemical studies on the transport of organic matter along the Otsuchi River watershed, Japan. 25:321-336.
- Wada, E., Y. Kabaya, K. Tsuru and R. Ishiwatari, 1990. ^{13}C and ^{15}N abundance of sedimentary organic matter in estuarine areas of Tokyo Bay,

- Japan. Mass Spectroscopy 38:307-318.
- Welschmeyer, N>A., C.J. Lorenzen, 1985. Chlorophyll budgets: zooplankton grazing and phytoplankton growth in a temperate fjord and the Central Pacific Gyres. Limnol. Oceanogr. 30:1-21.
- Wetzel, R.G. 1970. Recent and postglacial production rates of a marl lake. Limnology and Oceanography, 15:453-503.
- 김 종화등, 1986. 마산만의 해수유동에 관하여, 한국수산학회지, 19:274-280.
- 하 영철등, 1985. 1976년-1982년 진해만 해양 기초조사 최종보고서, 서울대학교 자연과학대학 미생물학과.
- 이 종화등, 1974. 진해만의 해수유동에 관하여. 한국해양학회지, 9:19-30.