Article

한국 남해 마산만에서 수질환경의 계절적 변동과 기초생산 제한인자

임동일* · 김영옥 · 강미란 · 장풍국 · 신경순 · 장 만

한국해양연구원 남해연구소
(656-830) 경상남도 거제시 장목면 장목리 391

Variability of Water Quality and Limiting Factor for Primary Production in Semi-enclosed Masan Bay, South Sea of Korea

Dhong-Il Lim*, Young-Ok Kim, Mi Ran Kang, Pung-Kuk Jang,
Kyoungsoon Shin, and Man JangSouth Sea Research Institute, KORDI
Geoje 656-830, Korea

Abstract : Seasonal variations of various physicochemical components (temperature, salinity, pH, DO, COD, DOC, nutrients-silicate, DIN, DIP) and potential limiting factor for phytoplankton primary production were studied in the surface water of semi-enclosed Masan Bay. Seasonal variations of nutrient concentrations, with lower values in summer and winter, and higher in fall, are probably controlled by freshwater loadings to the bay, benthic flux and magnitude of occurrence of phytoplankton communities. Their spatial distributional patterns are primarily dependent on physical mixing process between freshwater and coastal seawater, which result in a decreasing spatial gradient from inner to outer part of the bay. In the fall season of strong wave action, the major part of nutrient inputs (silicate, ammonium, dissolved inorganic phosphorus) comes from regeneration (benthic flux) at sediment-water interface. During the summer period, high Si:DIN and Si:DIP and low DIN:DIP relative to Redfield ratios suggest a N- and secondarily P-deficiency. During other seasons, however, silicate is the potential limiting factor for primary production, although the Si-deficiency is less pronounced in the outer region of the bay. Indeed, phytoplankton communities in Masan Bay are largely affected by the seasonal variability of limiting nutrients. On the other hand, the severe depletion of DIN (relatively higher silicate level) during summer with high freshwater discharge probably can be explained by N-uptake of temporary nanoflagellate blooms, which responds rapidly to pulsed nutrient loading events. In Masan Bay, this rapid nutrient consumption is considerably important as it can modify the phytoplankton community structures.

Key words : water quality, seasonal-spatial variability, benthic flux, potential limiting nutrients, Masan Bay

1. 서 론

여러 해양 서식지 중에서 연안 환경은 인간 활동과 인위적 개발의 가속화로 과거처럼 향후 20년 동안에도 가장 큰 변화가 예상되는 해역이다(Thompson *et al.* 2002). 육상으로부터 유입되는 다량의 오염물질(영양염, 중금속

등)의 증가가 이러한 환경 변화의 주요 요인으로 작용하게 될 것이며, 특히 공간자원으로써의 연안역 이용은 많은 양의 오염 물질이 강이나 하천에 의한 자연적 여과작용 없이 해양으로 직접 운반됨으로써 연안 오염을 더욱 가속화시킬 것으로 예상된다. 전 세계적으로 지난 수십 년 동안 인위적 기원의 영양염 공급은 계속 증가 추세에 있으며(Jickells 1998), 우리나라 서해의 경우에도 한강 주변이 개발되기 시작한 1985년 이후 지난 20년 동안 경기만 연

*Corresponding author. E-mail : oceanlim@kordi.re.kr

안역의 영양염(용존무기질소) 농도는 10배 이상, 화학적 산소요구량(COD)은 5배 이상 크게 증가하였으며(임 등 2006), 이러한 급격한 수질 오염현상 또한 연안역 개발과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다. 이러한 오염물질 유입 증가에 의한 수질환경 변화는 염하구를 포함한 연안역의 물질순환과 부유생태계 역학에 중요한 영향을 미치며, 연근해에서 자주 발생하는 적조 또한 급격한 환경변화와 직·간접적으로 관계가 있다(Wong *et al.* 1998; Yu *et al.* 2001; Fisher *et al.* 1995; Kinney and Roman 1998; Cloern 2001). 특히 육상으로부터 유입되는 영양염 농도의 증가는 심각한 부영양화를 일으키거나 일차생산량(primary productivity)의 증가와 함께 식물플랑크톤 대량 번식 그리고 그 군집 구조에 영향을 미치는 영양염류의 상대적 비의 변화를 일으킨다. 예를 들면, 연안역에서 댐 건설 등으로 인한 규산염 공급의 감소 또는 인위적 질산염 공급의 증가에 의한 영양염류의 상대 비(eg., Si/N)의 변화는 식물플랑크톤의 우점종을 구조류에서 편모류로 변화시키는 생태계 변동을 초래하기도 한다(Billen *et al.* 1991; Justic *et al.* 1995; Humborg *et al.* 1997; Cugier *et al.* 2005). 연안역에서 영양염의 농도의 상대적 비의 변화는 부유생태계 변화를 주도하는 일차적 요인으로 제시되

며, 이러한 이유로 최근에는 생태계 변화를 이해·평가·예측하는 추적자료로도 사용된다. 따라서 해양 생태계 변화에 대한 정확한 평가와 예측을 위해서는 수질환경 성분들에 대한 장·단기 변화와 그 조절 원인을 파악하고, 이들에 대한 다양한 자료의 구축이 필요하다.

연구해역인 마산만은 남해의 대표적인 반폐쇄형 만(semi-enclosed bay, Fig. 1)으로 주변에 마산과 창원등 대도시가 밀집하여 발달하고 있고, 1960년대 이후에 형성된 대단위 임해공업단지가 위치하고 있다. 이에 따라 육상으로부터 다량의 인위적 오염물질이 10여개의 하천을 통하여 마산만내로 유입되고 있으며, 창원지역에 집중되는 담수는 창원천과 남천 그리고 마산지역에 집중되는 담수는 삼호천과 회원천을 통하여 유입된다. 화학적 산소요구량과 총질소 및 인의 부하량 중 총량의 약 40%는 내만에 위치한 창원천과 남천을 통하여, 약 32%는 삼호천과 회원천을 통하여 마산만으로 유입된다(이와 권 1994). 더욱이 폐쇄형 지형특성으로 인하여 마산만은 외해수와의 교환이 약하고, 내만에서의 해수 유동속도 또한 10 cm/sec 이하로서 육상으로부터 유입된 담수의 체류시간(residence time)이 10~12시간에 달한다(이와 권 1994). 그 결과 마산만의 수질 오염은 매우 심각한 상황이며, 여름철의 부영양화에 따른 식물플랑크톤의 대 증식(적조 포함)과 저층에서의 무산소(hypoxic condition)층 형성은 다량의 인위적 오염물질 유입과 직접적인 관련이 있는 것으로 사료된다. 특히 자연적 풍화작용에 의해 공급되는 규산염과 다르게 도시 오폐수에 의한 질산염 농도의 증가는 마산만 부유생태계 변화의 주요 요인으로 작용할 수 있다. 지난 약 15년간(1992~2006년) 마산만(돌섬 북방 정점: 국립수산물과학원)에서 관측된 질산염 농도변화를 보면 1995년 이후 60 μM 이상으로 높았으나, 이후에는 전반적으로 20 μM 이하로 감소하였다(Fig. 2). 이러한 감소는 1991~1994년 사이에 시행한 퇴적물의 준설에 의한 것으로 추정된다(조 등, 1998). 그러나 준설이 시행된 1995년 이후에도 계절에 따라 또는 시기적으로 매우 높은 농도의 질산염 피크(peak)가 관찰되며, 이는 육상으로부터의 질산염의 공급은 여전히 매우 높은 것임을 의미한다(Fig. 2). 또한 1980년대 이전에는 주로 내만에서 발생하던 식물플랑크톤(특히 유해 편모조류)의 대량 번식이 1981년부터는 외만역까지 확산되고, 그 기간 또한 일주일 이내에서 3개월(7~9월) 이상 장기간 지속된 것으로 보고되고 있다(김 1989). 결론적으로 마산만 해역은 대도시가 인접하고 있고, 이로 인한 오폐수의 유입 등 담수의 영향을 직접 받는 반폐쇄성 만으로 외해수와의 교환이 약해 오염에 취약하고, 수질 오염도가 높아 식물플랑크톤이 대량 발생할 잠재력이 높은 연안역이다(조 등 1998). 또한 마산만에서 해수의 물리·화학적 성분들은 하천의 담수량, 인근 도시로부터의 인위적 부하

Fig. 1. Map showing the study area with location of sampling stations.

Fig. 2. Long-term variations of nitrate and phosphate concentrations of surface water observed in inner part (near Dot-Island) of Masan Bay from 1992 to 2006 year (F: February, M: May, A: August, N: November).

량, 그리고 퇴적층으로부터의 재공급 등에 의해 시공간적으로 매우 급격한 단기 변동이 예측되며, 이는 마산만에서 발생하는 급격한 부유생태계 변화(적조 등)의 원인으로 제시된다.

본 연구의 목적은 2006년 마산만 표층수에서 조사된 수질의 여러 물리·화학적 성분들의 시(계절)·공간적 단기 변동 특성을 이해하고, 그 조절요인을 파악하는데 있다. 본 연구는 마산만에서 발생하는 적조와 같은 부유생태계 변화의 원인을 이해하고, 더 나아가 기존의 많은 연구결과(e.g. 김 1989; Yoo 1991; 김 등 1994; 이 등 1997; 조 등 1998) 등과 함께 향후 수질을 평가·예측하는데 중요한 기초 자료를 제공할 것으로 기대된다.

2. 현장조사 및 분석방법

본 연구를 위해 진해만을 포함한 마산만 연안역(Fig. 1)에서 수온, 염분, 수소이온농도(pH) 등의 일반 환경인자들의 현장 관측과 영양염류 등의 수질환경 분석을 위한 표층 해수 시료 채취가 계절별, 봄(2006년 4월), 여름(2006년 8월), 가을(2006년 11월) 겨울(2007년 2월)의 4회에 걸쳐 각각 32정점에서 수행되었다. 시료채취와 현장관측이 이루어진 2006년 마산지역(마산, 기상청 2006)의 총 강수량은 1682 mm이며, 홍수기인 7월에 약 600 mm의 최대 강수량을 포함하여 4월에서 9월 사이에 전체 강수량의 90% 이상을 기록하고 있다(Fig. 3). 현장 조사가 이루어지기 전 10일 동안의 강수량은 봄철(4월)에 약 130 mm, 여름철(8월)에 약 37 mm, 가을철(11월)에 5 mm 미만, 겨울철 2월에는 약 10 mm 미만이다. 그러나 여름철의 경우 7월에 집중호우로 인하여 강수량이 약 600 mm 이상으로 매우 높았으며, 가을철 조사 1~2일 전에는 전 연구해역에 높은 파고(폭풍)가 발생하였다.

Fig. 3. Seasonal variations of precipitation observed in Masan City during 2006.

수온과 염분은 CTD(Model. Seabird-911), 그리고 pH와 용존산소량(DO)는 다항목 자동수질측정기(YSI-6600E)를 이용하여 측정하였으며, 해수의 화학적산소요구량(COD)은 해양환경공정시험분석법에 제시된 티오황산나트륨 역적정법을 이용하여 분석하였다. 용존유기탄소(DOC) 농도는 GF/F로 여과 한 해수 중에 용존되어 있는 유기물을 금속 촉매를 이용한 고온 연소장치에 의해 완전히 산화시킨 후 발생되는 이산화탄소의 양을 비분산형 적외선 감지기로 측정하여 정량화 하였다(Multi N/C 3000, Jena). 규산염 농도는 시료에 산성인 폴리브덴산 암모늄(ammonium molybdate)을 가한 후 염화물(stannous chloride)과 옥살산(oxalic acid)의 환원 시약을 가해 황색의 폴리브덴산착염체를 형성시켜 발색강도를 측정하였다. 인산염 농도는 시료에 폴리브덴산 암모늄(ammonium molybdate), 타르타르산 안티모닐 칼륨(antimony potassium tartrate), 황산의 혼합 시약을 가하고 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 환원시켜 발색강도를 측정하였다. 아질산염 농도는 시료에 설퍼닐아미드(sulfanilamide) 용액과 나프틸에틸렌디아민염(naphthylene diamine dihydrochloride) 용액을 가하여

아조색소를 생성시켜 발색강도를 측정하였으며, 질산염 농도는 시료를 Cd-Cu 환원 칼럼을 통하여 아질산염으로 환원시킨 후, 아질산염 분석 방법과 동일하게 분석하였다. 이들 영양염의 발색강도는 FIA(Flow Injection Analyzer, Quickchem 8000, LACHAT)를 이용하여 측정하였다. 암모니아 농도는 시료를 차아염소산 나트륨(sodium hypochloride) 용액과 반응시킨 후, 페놀(phenol)과 촉매인 니트로프루시드 나트륨(sodium nitroprusside)을 가해 청색의 인도페놀을 형성시켜 발색강도를 자외선분광분석기

(UV-Spectrophotometer, Hewlett Packard 8453)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

한국 남해 반폐쇄 해역인 마산만에서 계절별로 관측·분석된 표층 해수의 수온과 염분 등의 물리적 특성과 pH, DO, COD 그리고 영양염류(DIN, DIP, Silicate) 등의 생지화학적 특성에 대한 분석결과를 Table 1에 제시하였다. 본

Table 1. Data of physiochemical parameters of surface waters investigated in April, August, November 2006 and February 2007 in Masan Bay.

Month	Station	Temp. (°C)	Salinity (psu)	DO (mg/L)	pH	COD (mg/L)	Silicate (μM)	DIP (μM)	Nitrite (μM)	Nitrate (μM)	Ammonia (μM)
April	1	14.72	26.32	8.60	8.38	5.67	18.82	1.44	1.12	20.62	15.90
	2	14.47	26.00	8.79	8.41	5.33	33.09	2.44	1.80	29.28	34.41
	3	12.64	30.61	8.78	8.37	3.67	19.42	1.28	0.84	11.10	16.81
	4	12.56	31.07	8.28	8.35	2.67	16.70	1.04	0.60	7.04	9.80
	5	13.32	30.29	8.31	8.31	3.67	21.48	1.69	1.01	16.13	18.17
	6	12.75	30.89	8.73	8.30	4.17	17.12	1.03	0.74	7.18	14.52
	7	12.63	31.23	8.85	8.37	3.17	16.41	0.93	0.57	5.66	13.50
	8	12.62	31.38	8.36	8.31	2.67	15.32	0.96	0.56	5.21	14.34
	9	13.97	29.75	7.88	8.29	3.00	57.29	1.29	1.08	56.38	13.85
	10	13.18	31.05	8.10	8.32	4.00	17.02	1.01	0.64	7.44	16.56
	11	12.12	30.15	7.13	8.23	2.33	28.00	0.90	0.71	37.43	16.52
	12	13.33	30.99	8.15	8.34	3.00	16.82	0.94	0.56	6.86	15.38
	13	12.10	32.05	7.73	8.24	2.17	20.90	0.91	0.41	0.66	40.64
	14	12.23	32.27	8.55	8.31	3.50	13.24	0.76	0.34	2.02	15.71
	15	11.88	32.63	8.67	8.35	2.83	10.25	0.62	0.27	1.41	8.50
	16	13.39	31.68	8.58	8.36	2.33	7.00	0.78	0.22	2.25	9.56
	17	11.63	32.83	8.80	8.39	2.00	4.48	0.43	0.15	0.55	4.67
	18	11.64	33.06	8.65	8.35	2.00	7.90	0.43	0.17	0.88	4.51
	19	11.34	32.99	8.73	8.32	2.67	11.50	0.79	0.29	1.87	12.45
	20	12.36	32.82	8.56	8.26	2.50	10.71	0.69	0.26	1.50	12.62
	21	12.82	30.94	7.58	8.27	2.67	23.03	1.77	0.97	19.58	16.18
	22	12.78	31.77	8.58	8.28	1.67	17.47	5.38	0.72	13.72	15.98
	23	12.52	32.68	9.11	8.36	1.83	13.52	2.28	0.44	4.43	8.23
	24	12.02	32.61	8.48	8.31	2.67	9.23	0.62	0.29	1.37	11.01
	25	11.93	32.83	8.66	8.35	3.83	10.64	0.63	0.29	1.30	8.47
	26	11.82	33.21	8.67	8.32	1.50	7.92	0.47	0.20	0.90	5.06
	27	11.92	33.17	8.64	8.33	4.00	7.33	0.41	0.18	0.74	4.76
	28	11.89	33.26	8.90	8.35	1.33	5.87	0.33	0.23	1.03	4.22
	29	11.45	33.08	8.85	8.33	3.83	7.22	0.38	0.18	0.81	5.34
	30	11.45	32.73	9.25	8.31	8.00	7.46	0.40	0.16	2.06	4.67
	31	11.78	32.92	8.86	8.25	5.83	6.72	0.40	0.21	1.00	5.52
	32	12.70	31.40	7.33	8.19	6.17	25.45	2.11	1.25	18.75	19.69
August	1	25.45	26.76	4.57	8.42	8.33	37.19	0.56	1.39	0.15	2.83
	2	25.91	26.39	6.29	8.45	8.33	37.12	0.42	2.48	0.54	2.43
	3	26.19	26.35	7.23	8.66	10.33	35.27	0.30	0.80	0.23	2.69
	3-1	27.90	25.35	8.42	8.74	10.83	23.90	0.16	0.30	0.00	0.82
	4	25.47	26.67	5.24	8.47	7.67	36.35	0.51	2.02	0.35	0.99
	5	27.49	25.71	7.29	8.70	13.33	36.38	0.68	1.97	0.45	3.60

Table 1. Continued.

Month	Station	Temp. (°C)	Salinity (psu)	DO (mg/L)	pH	COD (mg/L)	Silicate (μ M)	DIP (μ M)	Nitrite (μ M)	Nitrate (μ M)	Ammonia (μ M)
August	6	26.32	26.36	7.89	8.67	12.50	34.67	0.41	0.30	0.00	0.00
	7	25.14	27.10	6.34	8.49	8.00	24.36	0.30	1.29	0.15	0.76
	8	26.30	26.90	7.12	8.56	9.00	20.76	0.12	0.08	0.00	0.00
	9	28.58	26.76	7.10	8.56	6.50	5.25	0.03	0.70	0.00	0.00
	10	26.55	27.05	6.87	8.52	8.17	22.84	0.10	0.06	0.00	0.00
	11	27.76	27.42	6.70	8.40	7.33	8.87	0.04	0.13	0.00	0.27
	12	26.26	27.44	6.95	8.47	7.00	17.34	0.09	0.06	0.00	0.02
	13	26.40	27.59	6.21	8.48	6.67	11.02	0.07	0.06	0.00	0.08
	14	27.28	28.31	7.22	8.50	3.67	0.90	0.03	0.09	0.00	0.00
	15	27.08	28.45	7.45	8.53	2.83	0.64	0.03	0.11	0.00	0.00
	16	27.06	28.36	6.09	8.48	2.33	0.56	0.04	0.03	0.00	0.00
	17	26.46	29.15	6.97	8.55	2.67	0.43	0.16	0.06	0.00	0.00
	18	26.88	28.70	6.44	8.54	3.00	0.54	0.01	0.09	0.00	0.72
	19	25.57	29.38	7.63	8.49	2.17	0.74	0.02	0.09	0.00	0.00
	20	26.04	29.00	8.14	8.50	2.50	0.71	0.17	0.06	0.00	0.00
	21	26.57	28.25	8.26	8.59	6.67	1.22	0.27	0.03	0.00	0.00
	22	26.70	28.38	7.90	8.50	5.00	1.06	0.36	0.23	0.00	0.09
	23	26.29	28.86	8.12	8.52	6.83	0.41	1.11	0.15	0.00	0.00
	24	27.46	28.28	8.44	8.62	9.33	0.60	0.44	0.10	0.00	0.00
	25	25.68	29.32	7.86	8.48	4.00	0.58	0.02	0.12	0.00	0.00
	26	25.33	29.34	8.13	8.40	4.50	0.57	0.02	0.06	0.00	0.00
	27	25.78	29.50	7.52	8.46	3.33	0.88	0.01	0.03	0.00	0.00
	28	25.32	29.52	7.44	8.48	4.17	1.25	0.13	0.06	0.00	0.00
	29	25.74	29.45	7.33	8.46	3.50	0.74	0.02	0.07	0.00	0.00
	30	25.45	29.62	6.63	8.44	4.17	1.07	0.02	0.22	0.00	0.00
	31	25.35	29.08	7.32	8.50	4.50	0.77	0.03	0.48	0.00	0.05
	32	26.85	28.01	5.24	8.58	13.83	11.11	0.95	0.70	0.08	0.94
November	1	15.33	31.38	5.10	8.07	4.17	23.09	1.58	0.81	5.99	21.92
	2	15.66	31.80	4.79	8.05	4.17	34.31	3.10	1.28	8.07	35.48
	3	15.31	32.03	5.20	8.12	3.50	30.95	2.21	1.16	7.15	21.36
	3-1	15.00	32.02	5.78	8.15	3.50	27.08	1.99	1.22	6.95	19.19
	4	14.97	32.06	5.43	8.12	1.67	18.37	1.35	0.74	4.08	20.21
	5	14.90	32.12	5.44	8.11	1.33	28.53	2.10	1.21	6.56	17.58
	6	14.97	32.13	5.78	8.14	1.00	21.17	1.52	0.81	6.49	12.41
	7	15.01	32.27	5.62	8.13	2.50	17.72	1.25	0.69	5.69	14.95
	8	15.02	32.32	5.76	8.13	0.67	27.34	1.81	1.10	7.23	8.17
	9	13.97	32.06	6.75	8.24	3.83	19.01	0.87	0.97	6.06	5.09
	10	14.94	32.41	5.94	8.14	1.33	23.79	1.55	1.03	8.20	10.25
	11	15.04	32.29	5.14	8.09	2.00	17.60	1.59	0.76	6.98	13.04
	12	14.92	32.43	6.00	8.13	0.83	24.30	1.60	1.08	9.58	10.10
	13	15.00	31.99	5.96	8.15	1.33	21.76	1.89	2.21	8.65	6.29
	14	14.97	32.46	6.01	8.14	0.67	23.45	1.46	1.12	9.24	9.39
	15	15.03	32.65	6.23	8.15	1.67	22.20	1.25	1.12	9.28	4.58
	16	14.75	32.36	6.27	8.17	1.67	23.27	1.51	1.04	7.39	5.82
	17	15.23	32.73	5.63	8.17	2.67	22.48	1.33	1.11	6.59	3.69
	18	15.28	32.69	5.61	8.17	2.17	15.74	0.88	0.75	6.86	2.66
	19	15.22	32.80	5.52	8.12	3.17	19.63	1.12	0.91	8.98	3.95
	20	14.94	32.57	6.16	8.15	3.17	19.40	1.10	0.94	7.30	6.12
	21	14.90	32.36	5.92	8.12	4.50	14.53	1.12	0.53	4.76	5.44
	22	14.95	32.18	6.14	8.13	3.33	23.35	1.40	0.84	9.84	6.93
	23	14.85	32.65	5.84	8.16	2.33	21.06	1.14	0.83	7.31	3.83

Table 1. Continued.

Month	Station	Temp. (°C)	Salinity (psu)	DO (mg/L)	pH	COD (mg/L)	Silicate (μ M)	DIP (μ M)	Nitrite (μ M)	Nitrate (μ M)	Ammonia (μ M)
November	24	14.87	32.63	6.00	8.17	2.33	20.63	1.07	0.78	7.69	3.68
	25	15.20	32.81	5.55	8.12	2.67	19.22	1.13	0.79	5.64	1.47
	26	15.25	32.83	5.68	8.13	2.83	20.76	1.08	0.76	6.19	1.23
	27	15.22	32.86	5.43	8.12	2.50	21.81	1.15	0.82	7.88	0.90
	28	15.18	32.84	5.81	8.13	2.83	12.07	0.74	0.45	5.29	1.12
	29	15.32	32.65	5.93	8.12	2.83	21.57	1.16	0.81	6.44	0.70
	30	15.36	32.55	5.87	8.13	2.83	21.02	1.13	0.80	5.36	0.89
	31	15.23	32.74	5.77	8.13	2.83	13.88	0.78	0.54	4.59	1.62
February	32	14.89	32.33	5.27	8.07	2.50	23.51	1.78	0.91	8.75	9.72
	1	9.17	31.61	12.50	8.38	5.50	8.84	0.57	0.60	3.74	10.20
	2	9.53	32.22	12.45	8.33	4.50	6.53	0.35	0.15	3.41	4.75
	3	9.13	31.78	12.56	8.35	3.00	7.52	0.64	0.53	3.90	10.73
	3-1	8.80	31.48	11.76	8.21	3.50	5.15	0.86	0.45	2.97	16.47
	4	8.29	32.28	12.28	8.31	5.50	5.36	0.47	0.37	2.91	5.03
	5	7.70	30.70	11.20	8.40	2.83	6.86	0.73	0.23	4.30	12.84
	6	8.03	32.46	12.10	8.44	3.17	4.69	0.31	0.28	2.56	1.30
	7	7.99	32.48	12.04	8.41	1.83	3.68	0.24	0.18	1.79	2.85
	8	7.95	32.48	11.66	8.36	3.17	2.83	0.23	0.11	1.35	1.56
	9	8.22	32.40	10.96	8.33	3.83	4.66	0.37	0.12	1.74	2.69
	10	7.86	32.49	11.67	8.41	2.67	2.31	0.28	0.07	1.07	1.63
	11	8.62	32.45	10.22	8.33	2.50	5.51	0.76	0.22	2.38	3.84
	12	7.87	32.40	11.28	8.42	3.83	5.60	0.47	0.13	3.47	3.16
	13	7.97	32.22	10.46	8.34	3.17	3.03	0.63	0.23	1.92	7.38
	14	8.00	32.34	11.48	8.39	4.00	5.96	0.58	0.30	3.26	4.97
	15	8.50	33.04	10.75	8.39	4.33	3.92	0.31	0.08	1.81	1.36
	16	8.70	32.29	10.93	8.32	1.50	5.58	0.58	0.24	3.19	4.93
	17	8.18	32.54	11.30	8.24	0.50	3.66	0.33	0.21	2.00	2.95
	18	8.25	32.67	12.25	8.32	0.67	1.81	0.20	0.02	0.77	0.92
	19	9.36	32.77	10.08	8.42	1.33	4.08	0.31	0.11	2.13	0.88
	20	9.29	32.80	11.80	8.22	1.50	4.11	0.29	0.13	1.89	0.00
	21	9.93	31.93	9.85	8.39	2.50	7.46	0.68	0.35	4.16	11.31
	22	9.65	32.15	10.47	8.41	1.83	6.16	0.56	0.34	3.76	7.68
	23	8.67	32.49	10.05	8.41	2.33	2.73	0.32	0.10	1.44	2.41
	24	8.70	32.60	10.45	8.43	1.83	4.70	0.27	0.13	2.00	0.00
	25	9.44	32.72	10.08	8.40	2.83	5.01	0.33	0.13	2.69	0.00
	26	9.11	32.74	10.44	8.39	1.83	4.06	0.29	0.13	2.22	0.00
	27	9.39	31.92	11.57	8.37	1.83	5.63	0.37	0.16	3.23	0.00
	28	10.18	32.41	10.99	8.36	2.50	6.80	0.37	0.21	3.83	0.00
	29	9.46	32.43	11.28	8.35	2.17	4.28	0.27	0.13	2.34	0.00
	30	9.83	32.35	11.13	8.38	2.50	6.14	0.39	0.22	3.79	0.00
	31	9.50	32.63	11.16	8.33	2.83	6.26	0.36	0.20	4.09	0.00
	32	9.38	31.98	9.67	8.34	5.83	9.72	1.23	0.24	6.42	14.04

연구에서는 2006년 4월, 8월, 11월 그리고 2007년 2월에 조사한 결과를 각각 봄철, 여름철, 가을철 그리고 겨울철을 대표하는 것으로 구분하여 서술하였다.

수온, 염분

연구해역의 수온은 봄철(4월) 11.3~14.7°C(평균 12.5±

0.8), 여름철(8월) 25.1~28.6°C(평균 26.4±0.9), 가을철(11월) 14.0~15.7°C(평균 15.1±0.3), 겨울철(2월) 7.7~10.2°C(평균 8.8±0.7) 범위이다. 전반적으로 봄과 여름철 수온은 내만(inner bay)에서 만의 입구인 외해(외만, outer bay) 방향으로 낮아지고, 대조적으로 가을과 겨울철에는 외해로 갈수록 다소 높아지는 공간변화를 보인다(Fig.

Fig. 4. Seasonal and spatial distribution of temperature ($^{\circ}\text{C}$) (a), salinity (psu) (b), DO (mg/L) (c), COD (mg/L) (d), Silicate (μM) (e), DIP (μM) (f), DIN (μM) (g).

Fig. 4. Continued.

4a). 이러한 대조적인 수온의 계절적 공간변화는 계절에 따른 육상과 해양의 비열 차이로 봄과 여름에는 상대적으로 높은 수온, 겨울철에는 낮은 수온의 담수가 연구해역으로 유입되기 때문으로 사료된다.

염분은 봄철 26.0~33.3 psu(평균 31.6 ± 1.8), 여름철 25.4~29.6 psu(평균 28 ± 1.2) 그리고 가을과 겨울철에는 비슷한 30.7~33.0 psu(평균 32.4 ± 0.4) 범위이다(Fig. 5). 전반적으로 모든 계절에서 염분은 담수가 유입되는 내만의 주변 정점들에서 상대적으로 낮고, 외만으로 갈수록 외해수와의 혼합작용으로 인하여 점이적으로 높아진다(Fig. 4b). 이러한 농도 경사는 담수의 유입이 많은 봄철과 여름

철에는 더욱 뚜렷하게 나타난다. 따라서 미산만 표층 해수의 수온과 염분의 공간변화 특성은 일차적으로 내만에 위치하고 있는 여러 하천으로부터 공급되는 담수와 해수와의 단순 혼합작용에 의해 조절된다. 특히 수온의 관측이 정점마다 다른 시간(태양복사 에너지 차이)에 이루어진 점을 고려할 때, 수온의 계절적 공간변화 특성은 매우 이례적인 현상으로 제시된다.

수소이온농도(pH), 용존산소(DO)

수소이온농도(pH)는 여름철에 가장 높은 8.4~8.7(평균 8.5 ± 0.1), 그리고 가을철에 가장 낮은 8.1~8.2(평균 $8.1 \pm$

Fig. 5. Seasonal average values (or concentrations) of physiochemical parameters investigated in 32 stations of Masan Bay.

0.0) 범위이며, 봄과 겨울철에는 8.2~8.4(평균 8.4 ± 0.1) 범위로 유사하다(Fig. 5). 내만에서 외해 방향의 외만으로 갈수록 pH의 값이 다소 낮아지는 여름철을 제외하면 pH의 공간변화는 뚜렷하지 않다. 일반적으로 해수와 비교하여 담수에서 pH가 더 낮고, 더욱이 여름철에 담수의 유입량이 더 많은 점을 고려할 때, 본 연구에서 여름철에 가장 높고, 가을철에 가장 낮은 pH 변화는 비이상적(abnormal) 현상이다.

용존산소(DO)량은 가을철 $4.8\sim6.8\text{ mgL}^{-1}$ (평균 5.7 ± 0.4), 여름철 $4.6\sim8.4\text{ mgL}^{-1}$ (평균 7.1 ± 0.9), 봄철 $7.1\sim9.3\text{ mgL}^{-1}$ (평균 8.5 ± 0.5), 그리고 겨울철에 가장 높은 $9.7\sim12.6\text{ mgL}^{-1}$ (평균 11.2 ± 0.8) 범위이다(Fig. 5). 모든 조사에서 용존산소의 뚜렷한 공간변화는 관찰되지 않으며(Fig. 4), 항상 5 mgL^{-1} 이상으로 저산소층(hypoxic water masses)

의 농도인 $2\sim3\text{ mgL}^{-1}$ (Diaz and Rosenberg 1995; Ritter and Montagna 1999) 보다 높다. 그러나 표층수와 다르게 저층수에서는 계절(주로 여름철)에 따라 심각한 저산소층이 형성되며(한국해양연구원 2006), 이는 수온이 높은 여름철에 퇴적층 내의 유기물이 집중분해되어 해수 중 산소소모가 크게 증가하고, 더욱이 반폐쇄된 지형 특성상 외해수와의 혼합도 잘 이루어지지 않은 결과로 해석된다. 마산만을 비롯한 남해 연안역에서 발생하는 조류 대증식(algal bloom: e.g., *Skeletonema costatum*, *Heterosigma akashiwo*, *Prorocentrum* sp.)은 이러한 저산소층의 형성·발달과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다(Lee and Kim 2007).

Fig. 6(a)와 (b)에 제시된 것처럼 전체적으로 용존산소량은 일차적으로 수온에 의해 조절되나, 여름철에 용존산소

Fig. 6. Plots of temperature vs. DO (a), DO vs. pH (b), and salinity vs. COD (c), silicate (d), DIP (e) and DIN (f) observed in surface water of Masan Bay.

Fig. 7. Plots of DO vs. pH in surface and bottom waters of Masan Bay during 2004 annual cycle. Note that high DO and pH values are observed in surface water during summer season (F: February, A: April, M: May, J: July, Au: August, O: October, N: November).

Fig. 8. Seasonal fluctuations of physiochemical parameters of surface and bottom waters investigated in 21 stations of Masan Bay during 2004 annual cycle.

와 pH가 동시에 높은 현상은 특징적이다. 일반적으로 연안역에서 여름철(또는 봄철) 수온 상승은 식물플랑크톤의 증식을 야기하고, 증식된 식물플랑크톤의 활발한 광합성으로 해수 중 용존산소가 증가한다. 이와 함께 일반적인

해수에는 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 가 각각 1, 92, 7%로 존재하지만, 식물플랑크톤 증식으로 인한 CO_2 소모시, HCO_3^- 와 H^+ 가 결합하여 H_2CO_3 로 전환하는 역반응이 커져 해수 내 H^+ 이온이 소모되어 pH가 증가한다. 따라서 연구해역

의 여름철 용존산소와 pH의 동시 증가현상은 식물플랑크톤의 대량 증식에 의한 생물학적(biological process) 원인의 결과로 해석된다. 마산만 해역에서 이러한 생물학적 요인에 의한 용존산소와 pH의 증가는 2004년 여름철 표층수에서도 뚜렷하게 관찰되며(Fig. 7), 이 시기 동안 식물플랑크톤의 대량증식을 지시하는 클로로필(chlorophyll-a) 농도 또한 $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 이상으로 다른 계절보다 4~10배 이상 높았다(한국해양연구원 2006).

한편 마산만 해역에서 가을철에 pH가 8.2 이하로 가장 낮았으며, 염분이 비슷한 겨울철과 비교하여도 약 0.2 이상 낮다(Fig. 6b). 또한 2004년 월별 관측 자료에서도 가을철(10, 11월)에 표층수의 pH가 가장 낮게 나타났다(Fig. 8). 이러한 원인은 상대적으로 낮은 pH 특성의 저층수가 가을철에 빈번히 발생하는 폭풍에 의해 표층수로 공급·혼합된 결과로 해석된다. 실제로 마산만 저층수의 pH는 모든 계절에서 7.8~8.4 범위로 표층수(범위 8.1~9.1)보다 큰 폭으로 낮고, 특히 수온이 높은 여름철 저층수에서 가장 낮게 관측되었다(Fig. 8). 가을과 겨울철에는 해수의 활발한 수직적 혼합작용에 의해 표·저층간 pH 차이가 크지 않은 것으로 보인다(Fig. 8). 저층수에서의 이러한 낮은 pH는 퇴적물 내에 함유된 유기물 분해에 따른 지화학적 초기속성작용에 의한 것으로, 오염된 마산만 해역의 퇴적물에서 활발한 유기물 분해가 일어나 많은 산소 소모와 함께 많은 양의 수소이온이 퇴적물로부터 수층으로 공급된 결과로 해석된다. 결론적으로 마산만 해역에서 간헐적으로 발생하는 태풍 또는 폭풍 발생시 낮은 용존산소와 낮은 pH를 갖는 저층수가 표층으로 공급될 것으로 예측되며, 이러한 현상은 퇴적물 오염이 심각한 마산만 해역에서 갈수기인 가을과 겨울철의 수질을 악화시키는 주요한 요인으로 제시된다.

화학적산소요구량(COD), 용존유기탄소(DOC)

화학적산소요구량(COD)은 봄철 $1.3\sim 8.0 \text{ mg L}^{-1}$ (평균 3.3 ± 1.5) 범위이나, 몇몇 정점(정점 1, 2, 30, 31, 32)을 제외하면 전반적으로 4 mg L^{-1} 미만이다. 한편 여름철에는 $2.2\sim 13.8 \text{ mg L}^{-1}$ (평균 6.5 ± 3.3) 범위로 정점별 큰 변화 폭을 보이며, 내만의 정점들에서 5 mg L^{-1} 이상으로 높고, 외만으로 갈수록 감소하여 4 mg L^{-1} 미만으로 낮다(Fig. 4d). 가을과 겨울철에도 몇몇 정점을 제외하면 대부분 $3\sim 4 \text{ mg L}^{-1}$ 미만이다. COD는 평균적으로 여름철에 가장 높고, 가을과 겨울철에 상대적으로 낮고(Fig. 5), 가을철을 제외한 다른 계절에서는 전반적으로 내만에서 외만으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보여 염분과 반비례하는 공간 분포 특성을 보인다(Fig. 4d and 6c). 따라서 COD의 공간 분포 특성은 일차적으로 육상으로부터 공급되는 담수의 확산에 의해 조절되는 것으로 추정되며, 이와 함께 여름철

에는 담수에 의한 유입 이외에도 식물플랑크톤 번식에 의한 공급 또한 여름철 COD 증가의 또 다른 요인으로 제시된다.

용존유기탄소(DOC) 함량은 여름철에 가장 높은 $4.7\sim 82.2 \text{ mg L}^{-1}$ (평균 36.2 ± 22.7) 범위로 정점간 변화 폭이 매우 크며(Fig. 5), 전반적으로 $20\sim 50 \text{ mg L}^{-1}$ 범위로 분포한다. 내만에서 $30\sim 50 \text{ mg L}^{-1}$ 범위로 높고 외만으로 갈수록 20 mg L^{-1} 미만으로 감소한다. 봄($0.2\sim 26.2 \text{ mg L}^{-1}$, 평균 5.8 ± 6.4)과 겨울철($0.6\sim 10.6 \text{ mg L}^{-1}$, 평균 2.6 ± 1.9)의 경우에도 여름철보다 함량 범위는 낮지만, 내만에서 외만으로 갈수록 감소하는 공간변화를 보인다. 가을철의 경우 DOC 함량은 가장 낮은 4 mg L^{-1} 미만(평균 1.3 ± 0.9)이며, 공간변화 또한 다른 계절과 대조적으로 외해방향으로 갈수록 증가한다. 이처럼 DOC 함량이 봄과 여름철 높고 가을과 겨울철에 낮은 이유는 COD 농도와 유사하게 육상으로부터의 많은 유입 이외에도 수온 상승에 따른 식물플랑크톤의 대량 번식에 따른 것으로 해석된다. 이는 COD의 계절별 농도변화나 공간변화와도 잘 일치하며, 여름철 식물플랑크톤의 대량 번식은 담수의 유입이 많고 수온이 높은 여름철에 영양염(특히 용존무기 질소) 농도가 매우 낮게 나타난 결과에 의해 뒷받침된다.

영양염류(규산염-Silicate, 용존무기인-DIP, 용존무기질소-DIN)

규산염(silicate) 농도는 봄철 $4.5\sim 57.3 \mu\text{M}$ (평균 15.8 ± 10.3), 여름철 $0.4\sim 37.2 \mu\text{M}$ (평균 11.4 ± 14.1), 가을과 겨울철 각각 $12.1\sim 34.3 \mu\text{M}$ (평균 21.7 ± 4.6), $1.8\sim 9.7 \mu\text{M}$ (평균 5.2 ± 1.8) 범위이다. 평균적으로 가을철에 가장 높고, 봄-여름-겨울 순으로 감소한다(Fig. 5). 봄과 여름철에는 내만에서 외만으로 갈수록 급격히 감소하는 공간적 농도경사가 관찰되는 반면, 가을철에는 상대적으로 농도경사가 약하고, 겨울철에는 전해역이 일정한 농도로 뚜렷한 공간변화는 관찰되지 않는다(Fig. 4e). 겨울철을 제외하면, 규산염 농도는 전체적으로 염분과 매우 양호한 상관관계를 보인다(Fig. 6d). 이와 같이 봄과 여름철에 나타난 뚜렷한 공간적 농도변화(염분과의 좋은 상관관계)는 규산염이 대부분 담수 기원임을 지시하며, 하천으로부터 공급되는 높은 농도의 담수와 낮은 농도의 해수와의 점이적인 혼합작용 그리고 식물플랑크톤 대량 번식에 따른 해양에서의 소비 등의 복합적 상호작용의 결과로 해석된다.

한편 담수의 유입이 많은 봄 또는 여름철과 달리 가을철에는 규산염 농도가 마산만 전 해역에서 높고, 염분과의 상관관계에서도 다른 계절보다 높은 농도 기울기를 갖는다(Fig. 6d). 이는 담수 이외의 또 다른 이차적인 규산염 공급원이 있음을 의미한다. 일반적으로 퇴적물과 해수의 경계면에서의 생물기원 규소(biogenic silica)의 용해

(dissolution)에 의한 규산염의 재생산(regeneration)은 중요한 이차적 공급 기원으로 제시되며, 특히 높은 수온과 높은 박테리아 밀도를 보이는 여름철에 가장 크게 나타난다(Bidle and Azam 1999; Bidle *et al.* 2002; Gle *et al.* 2007). 이러한 퇴적층으로부터의 규산염 재공급 현상이 2004년 마산만에서 조사된 결과에서 뚜렷하게 관찰된다(Fig. 8). 2004년 마산만 해역의 월별 규산염 농도는 2월과 4월을 제외하면 대부분의 계절에서 표층보다 저층수에서 더 높으며, 특히 수온이 높은 여름철(7~8월)에는 저층수의 규산염 농도가 표층수보다 5배 이상으로 매우 높다. 여름철 저층수에서의 높은 농도는 규산염 뿐만 아니라 용존무기인과 암모니아에서도 뚜렷하게 관찰되며, 이러한 높은 농도는 가을철(10월)까지 지속된다(Fig. 8). 그러나 용존무기질소(DIN=아질산염+질산염+암모니아)의 농도는 저층수로부터 공급되는 암모늄염 농도의 증가를 제외하면, 대부분의 계절에서 표층과 저층수에서 비슷한 농도로 분포한다. 따라서 여름철 담수에 의한 많은 공급과 저층수에서의 다소 낮은 영양염 소비율을 고려하더라도, 저층수의 규산염 농도는 표층수에서 관찰되는 담수에 의한 공급량을 초과하는 것으로 판단된다. 결과적으로 본 연구에서 관찰된 가을철 높은 규산염 농도는 생물기원 규소의 용해로부터 재생성된 저층수의 규산염이 강한 폭풍에 의해 표층수로 공급된 결과로 해석된다. 따라서 우리나라 연안역에서 자주 발생하는 가을철 폭풍에 의한 저층수(낮은 용존산소, 높은 영양염 농도)와 표층수의 혼합작용은 해수의 수질을 더욱 악화시킬 뿐만 아니라 갈수기인 가을철(또는 겨울철)에 해수내의 많은 영양염 축적의 원인이 될 수 있다. 이러한 저층수로부터의 “benthic flux”에 의한 가을철 영양염 공급과 축적의 정도는 폭풍의 강도와 지속시간에 의해 다양하게 변화할 수 있으며, 가을과 겨울철에 발생하는 플랑크톤 대량 번식을 일으키는 주요 요인으로 작용할 수 있다. 한편 여름철에는 강한 성층현상으로 저층수로부터의 영양염류 공급이 제한될 수 있으며(배와 유 1991), 그 결과 표층에서의 지속적인 식물플랑크톤의 번식이 제한될 수도 있을 것으로 추정된다.

용존무기인(DIP)의 농도는 봄철 $0.3\sim 2.4\ \mu\text{M}$ (평균 1.0 ± 0.6), 여름철 $0.0\sim 1.1\ \mu\text{M}$ (평균 0.2 ± 0.3), 가을철 $0.7\sim 3.1\ \mu\text{M}$ (평균 1.4 ± 0.5) 그리고 겨울철 $0.2\sim 1.2\ \mu\text{M}$ (평균 0.5 ± 0.2) 범위이다(Fig. 5). 모든 계절에서 담수가 유입되는 만의 내부에서 외해 방향으로 갈수록 감소하는 농도경사를 보이며(Fig. 4f), 해양에서의 소비 증가로 인하여 홍수기인 여름철에 가장 낮은 농도가 관찰된다. 대조적으로 가장 높은 농도는 가을철에 관찰되며, 염분과의 상관관계에서도 농도 기울기가 다른 계절보다 크다(Fig. 6e). 이러한 가을철 용존무기인의 첨가 현상은 규산염의 증가현상과 유사하게 저층 퇴적물이 폭풍으로 인하여 재부유되는 과정에

서 인산염이 퇴적물로부터 직접 용출·공급되거나, 부유된 퇴적물 입자들의 재 침전시 탈착으로 인한 이차적 공급에 의한 것으로 해석된다(Edmond *et al.* 1985; Chester 1990). Fig. 8에 제시된 것처럼 2004년 조사된 용존무기인의 농도가 겨울철(11~2월)을 제외한 모든 계절에서 저층수에서 높은 것을 고려할 때, 가을철 인산염의 증가는 퇴적물로부터 기원된 것임을 알 수 있으며, 이러한 가을철 폭풍에 의한 용존무기인의 퇴적물 용출 현상은 조간대가 넓게 분포하고 있는 서해 경기만 북부 해역에서도 보고된 바 있다(임 등 2006).

본 연구에서 용존무기질소(DIN)의 농도는 질산염, 아질산염 그리고 암모늄염의 농도를 총합으로 하였다. 용존무기질소의 농도는 봄철 $5.4\sim 71.3\ \mu\text{M}$ (평균 22.6 ± 17.6), 여름철 $0.0\sim 6.0\ \mu\text{M}$ (평균 1.0 ± 1.7), 가을철 $6.7\sim 44.8\ \mu\text{M}$ (평균 16.8 ± 8.3), 그리고 겨울철 $1.7\sim 20.7\ \mu\text{M}$ (평균 7.1 ± 5.5) 범위이다. 전반적으로 용존무기질소의 농도는 모든 계절에서 마산시가 위치한 내만에서 높고 만의 입구인 외해(외만) 방향으로 감소하는 공간변화를 보이며(Fig. 4g), 여름철 매우 낮은 용존무기질소의 농도는 다른 영양염류와 함께 해양에서의 소비 증가 때문으로 해석된다. 규산염 또는 용존무기인의 경우와 다르게 용존무기질소의 농도는 가을철에 염분과의 상관관계에서 기울기가 다른 계절과 비슷하며(Fig. 6f), 평균 농도에서도 뚜렷이 높지 않다(Fig. 5). 또한 2004년의 조사 결과에서도 암모니아의 증가를 고려하면 용존무기질소의 농도는 표층과 저층수에서 큰 차이를 보이지 않는다(Fig. 8). 따라서 연구해역에서 용존무기질소(특히 질산염)의 대부분은 육상의 담수로부터 공급되어지며, 규산염이나 용존무기인과 다르게 저층 퇴적물로부터의 재생산에 의한 이차적 공급은 미미한 것으로 사료된다.

결론적으로 마산만 해역에서 규산염과 인산염 공급은 육상의 담수 뿐만 아니라 저층 퇴적물로부터 용출되는 “benthic flux”에 의해 조절되는 반면, 질산염은 육상의 담수로부터 공급되는 양에만 의존하고 있는 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 조사된 마산만 해역의 영양염 농도(범위 $0.4\sim 57.3$ for silicate, $0\sim 71.3$ for DIN, $0\sim 3.1$ for DIP)는 대표적인 영양염 부화(enrichment) 해역인 San Francisco Bay(Cloern 1996), Chesapeake Bay(Ward and Twilley 1986), Pearl River estuary(Yin *et al.* 2001) 그리고 Guadiana estuary(Domingues *et al.* 2005)보다 낮고, 그리고 대도시와 대단위 공업단지가 위치한 경기만(임 등 2006)과 영일만(이 등 2003) 해역과는 비슷하다. 그러나 연구해역인 마산만이 대표적인 오염해역으로 보고되고 있는 바, 마산만의 반폐쇄성 지형특성으로 인한 외해수와의 해수교환이 약하고, 이로 인하여 담수의 체류시간이 길고, 더욱이 퇴적물로부터의 많은 물질 공급에 그 원인이

있는 것으로 판단된다.

영양염 비(Si:DIN, DIN:DIP, Si:DIP)와 제한영양염

마산만 해역에서 영양염의 농도는 해양에서의 소비가 매우 많은 여름철을 제외하면 전반적으로 내만에서 외만으로 갈수록 감소하는 뚜렷한 공간변화를 보여(Fig. 4), 염분의 변화와 잘 일치한다(Fig. 6). 위에서 언급한 바와 같이 연구해역에서 대부분의 영양염은 일차적으로 육상 기원의 담수로부터 공급되며, 규산염과 용존무기인의 경우에는 저층 퇴적물 또한 주요 공급원으로 작용한다. 따라서 마산만에서 영양염 농도는 계절적 또는 시기적으로 크게 변화할 것으로 예측되며, 생물군집 구조에도 큰 영향을 미칠 것으로 추정된다. 예를 들면, 식물플랑크톤은 영양염 유입에 매우 빠르게 반응(2일 미만; Örnólfsson *et al.* 2004)하기 때문에 폭풍 등에 의한 일시적인 규산염과 용존무기인의 저층 공급은 식물플랑크톤의 군집 구조를 구조류 우점(또는 편모구조류에서 구조류로 변화) 환경으로의 급격한 부유생태계 변화를 야기할 수 있다.

본 연구에서는 식물플랑크톤 증식의 잠재적인 제한영양염(limiting nutrient)을 파악하기 위해 Silicate-DIN-DIP 농도 사이의 상대적 비(molar ratio)와 “Redfield” 비(Si:N:P=16:16:1; Redfield 1963)를 서로 비교하였다. 연구해역의 Si:DIN 비는 여름철을 제외하면 전체적으로 “Redfield” 비(Si:DIN=1)와 비슷한 3미만이나, 내만(1.5 미만)에서 외만(1.5 이상)으로 갈수록 다소 증가한다(Table 2). 여름철의 경우 정점 18과 31를 제외하면 연구해역의 모든 정점에서 3이상으로 “Redfield” 비 보다 크게 높았으며, 특히 몇몇 정점(정점 6, 8, 10, 12, 13)에서는 50 이상으로 매우 높다. DIN:DIP 비는 봄(평균 21.5)-겨울(14.4)-가을(평균 11.5)-여름철(6.4) 순으로 낮아지며, 봄과 겨울철에는 전반적으로 내만에서 매우 높고 외만으로 갈수록 감소하여 “Redfield” 비와 비슷한 약 10~18 범위까지 감소한다(Table 2). 한편 가을과 여름철에는 대부분의 정점에서 “Redfield” 비 보다 낮으며, 내만(가을: 16이하, 겨울: 10이하)에서 외만(가을: 10이하, 겨울: 3이하)으로 갈수록 감소한다. 연구해역의 Si:DIP의 비는 여름철에는 평균 약 68로 “Redfield” 비보다 크게 높고, 봄과 가을철에는 대부분의 정점에서 12~20, 겨울철에는 8~16범위

Fig. 9. Synthetic graph of Si:DIN:DIP molar ratios in the surface water of Masan Bay. In each area delimited Redfield *et al.* (1963) ratios (Si:DIN:DIP=16:16:1), the potential limiting nutrients are reported in order of priority.

로 “Redfield” 비와 비슷하다(Table 2). 여름철에는 정점별 차이가 크며, 전반적으로 내만에서는 50~100 범위로 매우 높은 반면, 외만에서는 상대적으로 낮은 20~40범위이다.

Fig. 9는 “Redfield” 비(Si:N:P=16:16:1)에 근거한 연구해역의 계절별 잠재적 제한영양염을 종합적으로 평가도시한 것이다. 자료에 의하면, 봄, 가을, 겨울철에는 Si:N 비가 약 3이하로 내만에서는 규산염이 플랑크톤의 제한영양염으로 작용하지만, 외만으로 갈수록 질산염이 제한영양염으로 작용할 가능성이 높다. 그러나 여름철에는 몇몇 정점을 제외하면 모든 정점에서 질산염이 일차 제한영양염으로 작용한다. 따라서 연구해역에서 식물플랑크톤 군집 구조는 계절적(시기적) 또는 공간적으로 변동하는 잠재적 제한영양염에 의해 크게 변화할 것으로 판단되며, 여름철에는 질산염이 외편모조류의 성장에 잠재적 제한요인으로, 반면 가을과 겨울에는 전반적으로 규산염이 구조류 성장에 제한영양염으로 작용할 것으로 추정된다. 실제로 연구해역에서 2006년도에 조사된 식물플랑크톤 군집 특성을 살펴보면, 겨울철(1월)에 내만에서는 외편모조류(armored dinoflagellates)가 우세한(전체 약 80%) 반면, 외만으로 갈수록 구조류(centric diatoms)가 우점종으로 발견

Table 2. Average value of nutrient ratios in surface water of Masan Bay.

	Si/DIN				DIN/DIP				Si/DIP			
	Apr.	Aug.	Nov.	Feb.	Apr.	Aug.	Nov.	Feb.	Apr.	Aug.	Nov.	Feb.
Mean	0.8	40.2	1.5	1.0	21.5	6.4	11.5	14.4	16.5	67.8	15.9	12.4
SD	0.2	81.4	0.6	0.5	11.9	10.3	3.1	5.7	7.0	67.7	2.6	3.6
Min.	0.5	0.7	0.7	0.3	5.7	0.1	6.2	7.1	3.2	0.4	11.0	4.8
Max.	1.4	356.0	3.0	2.2	60.9	54.9	18.6	25.4	44.5	217.9	21.9	18.5

된다(한국해양연구원 2006). 한편 여름철(8월)의 경우 마산만 전 해역에서 규조류가 우점(약 90% 이상)하는 군집으로 나타났다(한국해양연구원 2006). 또한 1998년 조사 결과에서도 외편모조류와 비교하여 규조류의 출현량이 동계에서 하계로 갈수록 뚜렷이 증가함을 볼 수 있다(한국해양연구원, 1999). 이러한 계절별 (또는 조사 시기별) 플랑크톤 군집 조성의 차이는 위에서 제시한 해수내의 영양염 비를 잘 반영하며, 갈수기인 겨울철에는 담수 유입의 감소로 인하여 규산염의 공급은 제한되는 반면, 질산염은 겨울철에도 인근 대도시와 산업단지 등으로부터 인위적 공급이 계속되기 때문으로 해석된다.

한편 규조류가 여름철에 우세하고, 규조류는 규산염과 질산염을 같은 비율로 섭취하며, 더욱이 질산염의 재순환(recycling)은 규산염보다 빠르기(Harrison, 1993) 때문에 연구해역에서 여름철에 용존무기질소와 비교하여 상대적으로 높은 규산염 농도는 다소 비이상적(abnormal) 현상으로 나타난다(Fig. 9). 더욱이 여름철 저층수의 높은 규산염이 강한 성층화 현상으로 표층수의 공급이 크지 않은 점을 고려할 때, 본 조사에서 나타나는 여름철 높은 Si:DIN 비는 규산염의 추가 공급보다는 질산염의 고갈에 의한 것으로 판단되며, 갈수기인 겨울철보다 더 낮은 용존무기질소의 농도가 이를 뒷받침한다(Fig. 5). 이러한 여름철 비이상적인 심각한 질산염 고갈(depletion) 현상은 조사가 이루어진 시기에 급격한 질산염을 소비하는 생물학적 변화 때문으로 해석된다. 실제로 여름철 현장조사(8월 17일) 직전의 8월 4일과 11일의 플랑크톤 군집 특성을 보면 마산만의 내측 수역에서 질소계 영양염을 소비하는 미세편모조류(nanoflagellates)의 대 번식이 확인되었다(김영옥 unpublished data). 이러한 미세편모조류의 발생은 동물플랑크톤의 포식압이나 영양염 고갈에 의해 오랫동안 지속되지 못하고 수일 이내의 짧은 주기로 성장 소멸한다(Webber and Thurman 1991; Cloern 1996). 따라서 여름철 심각한 질산염 소비는 일시적인 미세편모조류의 대 발생에 의한 것으로 해석되며, 2004~2006년 여름철 식물플랑크톤 군집구조 또한 규조류가 우점종으로 발견된 점을 고려할 때 일시적인 미세편모조류의 발생과 소멸이 여름철에 자주 발생하며 이로 인하여 질산염이 고갈(즉, 외편모조류의 성장이 제한)되고, 그 결과 담수의 유입이 많은 여름철임에도 불구하고 규조류가 우세하게 분포하고 있는 것으로 해석된다.

이와 함께 여름철 Si:DIP 비 또한 평균 60이상으로 매우 높는데, 이는 용존무기질소에서도 관찰된 것처럼 갈수기인 겨울철 보다 낮은 여름철 용존무기인의 농도 때문이다(Fig. 6e). 이러한 여름철 용존무기인의 고갈의 원인으로 식물플랑크톤 성장에 따른 소비 증가와 함께 식물플랑크톤의 과잉 증식으로 인해 용존산소가 높아지고, pH가

알칼리성으로 변함에 따라 인산염 대부분이 칼슘이나 철과 같은 복합체를 형성하여 고정 침전되었을 가능성 등이 있다(Stanley *et al.* 2000). 결론적으로 본 조사에서 나타난 여름철 매우 낮은 영양염(DIN과 DIP) 농도는 규조류의 대량 번식에 의한 해양에서의 소비 증가 이외에도 여러 가지 현상 즉, 용존무기질소의 경우 종종 발생하는 미세편모조류의 대량 번식, 용존무기인의 경우 퇴적층으로의 침전 등에 의해 조절되는 것으로 해석된다.

마산만 수질의 통합 평가

현재까지 해수의 수질평가는 용존산소량, 화학적산소요구량, 영양염 농도 등의 수질성분 각각의 기준으로 이루어져 왔으며, 이는 각 항목마다 다른 평가결과를 초래한다. 본 연구에서는 이러한 여러 수질 항목을 통합하여 하나의 지표로 평가하는 방법으로 ArcGIS를 이용한 Z-score index(ZSI)를 사용하였다. ZSI는 연구해역의 수질을 연구

Fig. 10. Spatial distribution of Z-score value transformed by six water quality compositions (1/DO, COD, DOC, Silicate, DIN, DIP values) investigated seasonally during 2006 year. The Z-score indicating relative water quality condition within a study area shows that inner part of Masan Bay is in severe pollution condition (>0.2 in Z-score) all around year.

해역 평균값을 기준으로 상대적으로 평가하는 방법으로 여러 수질 항목의 다양한 공간변화를 하나로 통합하여 수질의 시·공간적 변화 특성을 쉽게 이해할 수 있다. 따라서 이들 모든 수질항목을 동시에 고려하여 ZSI를 산출하면 마산만 해역의 수질환경을 종합적으로 파악할 수 있다. 이러한 방법으로 마산만 해역의 상대적 수질을 평가하기 위해 용존산소량(농도의 역수를 취함), 화학적산소요구량, 용존유기탄소, 영양염류(Si, DIN, DIP) 등의 6개 항목을 통합하여 각 계절별 ZSI를 구한 후, 이들 각 계절별 자료를 다시 통합하여 하나의 ZSI 공간분포도를 작성하였다. 자료의 통계적 처리는 통계프로그램인 XLSTAT (pro2007)을 사용하였으며, 공간분포도는 ArcGIS 9.0을 이용하여 관측 자료를 “GIS point data”로 만든 후, “Inverse distance weighted 방법”에 의한 공간 추적을 통해 제작하였다. Fig. 10은 본 연구에서 계절별로 4회에 걸쳐 조사된 6개의 항목을 통합한 ZSI 공간분포도이다. ZSI는 최대 1에서 최소 -1의 상대적 범위를 가지며, 0은 연구해역에서의 평균을 의미하며 1의 값으로 갈수록 상대적으로 오염된 수질, -1로 갈수록 상대적으로 청정해역을 의미한다. 분석결과에 의하면, 마산만 해역은 내만에서 0.2 이상으로 높고, 만의 중앙에서는 -0.2~0.2 그리고 외해의 외만에서는 -0.2 이하로 낮다(Fig. 10). 따라서 마산만 해역의 내만은 모든 계절에서 항상 심각한 오염 현상을 나타내며, 외만으로 갈수록 외해수와의 혼합으로 오염현상은 다소 완화된 것으로 평가된다. 이러한 ZSI 평가 방법은 향후 마산만 해역의 수질을 평가하고 다른 자료와 비교하는데도 매우 유용한 방법으로 제시된다.

4. 결 론

한국 남해의 대표적인 반폐쇄성 해역인 마산만에서 2006년 계절별(2월, 4월, 8월, 11월) 수온, 염분, 용존산소, pH, DOC, 영양염류 등의 수질환경 조사가 이루어졌으며, 이들의 시공간적 변화 특성과 요인 그리고 기초생산제한인자의 계절변화에 대하여 고찰하였다. 수질환경인자(특히 영양염류)들의 계절변동은 육상으로 부터의 공급량, 담수와 해수의 물리적 혼합, 저층으로 부터의 공급(benthic flux) 그리고 생물학적 반응 등의 복잡한 상호작용에 의해 조절되는 것으로 확인되었다. 특히, 여름철 식물플랑크톤의 대량 증식에 의한 용존산소와 pH의 동시 증가현상과 급격한 영양염 소비, 그리고 간헐적으로 발생하는 태풍 또는 폭풍에 의한 저층수(낮은 용존산소량, 낮은 pH, 높은 영양염 농도)의 표층확산은 수질환경의 급격한 변동을 일으킬 뿐만 아니라 퇴적물 오염이 심각한 마산만 해역에서 오·폐수의 유입이 상대적으로 적은 가을과 겨울철 수질을 악화시키는 원인으로 작용할 수 있다.

더욱이 연구해역의 반폐쇄형 지형특성으로 인한 외해와의 해수교환이 약하고, 이로 인한 장시간의 물질 체류시간은 마산만의 수질을 더욱 악화시키는 것으로 판단된다.

마산만 해역에서 규산염과 인산염 공급은 육상의 담수뿐만 아니라 저층 퇴적물로부터 용출되는 “benthic flux”에 의해 조절되는 반면, 질산염은 육상으로부터 공급되는 양에만 의존하고 있는 것으로 판단된다. 퇴적물에서의 규산염, 인산염, 암모니아의 재생산(regeneration)은 겨울철을 제외한 대부분의 계절에서 일어나며, 여름철에는 성층현상으로 인하여 표층확산에 의한 물질공급은 매우 약할 것으로 예상된다. 종합적인 영양염류의 상대적 비 연구에 의하면, 여름철에는 질산염이 와편모조류의 성장에 잠재적 제한요인으로, 반면 가을과 겨울에는 규산염이 규조류 성장에 제한영양염으로 작용하는 것으로 추정된다. 이러한 계절별 잠재적 제한영양염 작용은 1998년, 2004~2006년에 조사된 계절별(또는 조사 시기별) 플랑크톤 군집 조성 차이를 잘 설명해 주며, 이는 갈수기인 겨울철에는 담수 유입의 감소로 인하여 규산염의 공급은 제한되는 반면, 질산염은 겨울철에도 인근 대도시와 산업단지 등으로부터 인위적 공급이 계속되기 때문으로 사료된다. 한편 본 조사에서 나타난 여름철 극심한 영양염(DIN과 DIP)의 고갈 현상은 규조류(diatoms)의 대량 번식에 의한 해양에서의 소비 증가 이외에도 여러 가지 현상 즉, 용존무기질소의 경우 불규칙적이고 단기적으로 발생하는 미세편모조류의 대량 번식 그리고 용존무기인의 경우 지화학적 작용에 의한 퇴적층으로의 침전 등이 그 원인으로 제시된다.

사 사

본 연구는 한국해양연구원 “연안해역 건강도 평가 기술 개발을 위한 예비연구(PE97904)”과 2006년도 과학기술부 재원으로 한국과학재단(R01-2006-000-10466-0)의 지원을 받아 수행되었습니다. 본 연구를 위해 야외조사와 실내분석에 많은 도움을 주신 한국해양연구원 남해연구소 환경지화학 및 부유생태계 연구실의 연구원 그리고 본 논문을 세심히 검토해 주시고, 많은 조언을 주신 두 분의 심사위원님께 감사드립니다.

참고문헌

- 김종구, 박철길, 김광수. 1994. 하계 마산만의 부영양화 제어를 위한 생태계 모델의 적용. *한국환경과학회지*, 3, 185-195.
- 김학균. 1989. 마산만의 편모조 적조의 발생과 환경특성. *국립수산진흥원 연구보고*, 43, 1-40.
- 배세진, 유신재. 1991. 마산만 식물플랑크톤의 단기적 변화양

- 상: 1. 동태. *한국해양학회지*, 26, 67-76.
- 이미경, 임동일, 엄인권, 신웅배, 정희수. 2003. 영일만 수질의 계절변화와 공간분포 특성. *대한환경공학회지*, 25, 898-908.
- 이찬원, 권영택. 1994. 마산만 준설에 따른 해양환경 종합 모니터링. 경남대학교 환경문제연구소 보고서, 264 p.
- 이찬원, 권영택, 양기섭, 장풍국, 김봉진, 한성대. 1997. 폐쇄성 해역의 오염부하 특성과 해역 환경변화. *한국해양환경공학회 추계학술대회 논문집*, 281-290.
- 임동일, 노경찬, 장풍국, 강선미, 정희수, 정래홍, 이원찬. 2007. 한국 서해 경기만 연안역에서 수질환경의 시-공간적 변화 특성과 조절 요인. *Ocean and Polar Res.*, 29, 135-153.
- 조경제, 최만영, 곽승국, 임성호, 김대운, 박종규, 김영의. 1998. 마산-진해만의 수질 부영양화 및 계절변동. *한국해양학회지* 「바다」, 3, 193-202.
- 한국해양연구원. 2006. 남해 특별관리해역의 환경위해성평가 연구 (I) 마산연안 중심연구. 592 p.
- 한국해양연구원. 1999. 진해-마산만 수질환경 관리모델 개발 (II). 395 p.
- Bidle, K.D. and F. Azam. 1999. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature*, 397, 508-512.
- Bidle, K.D., M. Manganelli, and F. Azam. 2002. Regulation of oceanic silicon and carbon preservation by temperature control on bacteria. *Science*, 298, 1980-1984.
- Billen, G., C. Lancelot, and M. Mayberk. 1991. N, P, Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. p. 19-44. In: *Ocean Margin Processes in Global Change*. ed. by R.F.C. Matoura, J.M. Martin, and R. Wollast. John Wiley & Sons, New York.
- Chester, R. 1990. Marine Geochemistry. Unwin Hyman, London, 689 p.
- Cloern, J.E. 1996. Phytoplankton bloom dynamics in coastal ecosystems: A review with some general lessons from sustained investigation of San Francisco Bay, California. *Rev. Geophys.*, 34, 127-168.
- Cloern, J.E. 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 210, 223-253.
- Diaz, R.J. and R. Rosenberg. 1995. Marine benthic hypoxia: A review of its ecological effects and behavioural responses of benthic macrofauna. *Oceanogr. Mar. Bio. An Annual Review*, 33, 245-303.
- Domingues, R.B., A. Barbosa, and H. Galvao. 2005. Nutrients, light and phytoplankton succession in a temperate estuary (the Guadiana, south-western Iberia). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 64, 249-260.
- Edmond, J.M., A. Spivack, B.C. Grant, H. Ming-Hui, C. Zexiam, C. Sung, and Z. Xiushau. 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Cont. Shelf Res.*, 4, 17-36.
- Fisher, T.R., E.R. Peele, J.W. Ammerman, and L. Harding. 1992. Nutrient limitation of phytoplankton in Chesapeake Bay. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 82, 51-63.
- Fisher, T.R., J.M. Melack, J.U. Grobbelaar, and R.W. Howarth. 1995. Nutrient limitation of phytoplankton and eutrophication of inland, estuarine, and marine waters. In: *Phosphorus in the Global Environment*. ed. by H. Tiessen. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, p. 301-322.
- Gle, C., Y.D. Amo, B. Sautour, P. Laborde, and P. Chardy. 2007. Variability of nutrients and phytoplankton primary production in a shallow macrotidal coastal ecosystem (Arcachon Bay, France). *Estuar Coast. Shelf Sci.*, in press.
- Harrison, W.G. 1993. Nutrient recycling in production experiments. *ICES Mar. Sci. Sym.*, 197, 149-158.
- Humborg, C., V. Ittekkot, A. Cociasu, and B.V. Bodungen. 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386, 385-388.
- Jickells, T.D. 1998. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science*, 281, 217-222.
- Justic, D., N.N. Rabalais, and R.R. Turner. 1995. Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. *Mar. Pollut. Bull.*, 30, 41-46.
- Kinney, E.H. and C.T. Roman. 1998. Response of primary producers to nutrient enrichment in a shallow estuary. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 163, 89-98.
- Lee, M.O. and J.K. Kim. 2007. Characteristics of algal blooms in the southern coastal waters of Korea. *Mar. Environ. Res.* (in press).
- Örnólfssdóttir, E.B., S.E. Lumsden, and J.L. Pinckney. 2004. Nutrient pulsing as a regulator of phytoplankton abundance and community composition in Galveston Bay, Texas. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 303, 197-220.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum, and F.A. Richards. 1963. The influence of organisms on composition of seawater. *The Sea*, 2, 26-77.
- Ritter, C. and P.A. Montagna. 1999. Seasonal hypoxia and models of benthic response in a Texas bay. *Estuaries*, 22, 7-20.
- Stanley, I.D., F.H.A. Timothy, R.C. Stephen, R.I. Anthony, L.J. Robert, F.K. James, E.L. Nancy, and G.T. Monica. 2000. Ecology. Oxford University Press Inc..
- Thompson, R.C., T.P. Crowe, and S.J. Hawkins. 2002. Rocky intertidal communities: Past environmental changes,

- present status and predictions for the next 25 years. *Environ. Conserv.*, 29, 168-191.
- Ward, L. and R. Twilley. 1986. Seasonal distributions of suspended particulate material and dissolved nutrients in a coastal plain estuary. *Estuaries*, 9, 156-168.
- Weber, H.H. and H.V. Thurman. 1991. *Marine Biology*. HaperCollins Pub., New York. 424 p.
- Wong, G.T.E., G.C. Gong, K.K. Liu, and S.C. Pai. 1998. Excess nitrate in the East China Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 46, 411-418.
- Yoo, K.I. 1991. Population dynamics of dinoflagellate community in Masan Bay with a note on the impact of environmental parameters. *Mar. Pollut. Bull.*, 23, 185-188.
- Yin, K., P.-Y. Qian, M.C.S. Wu, J.C. Chen, L. Huang, X. Song, and W. Jian. 2001. Shift from P to N limitation of phytoplankton biomass across the Pearl River estuarine plume during summer. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 221, 17-28.
- Yu, Z., X. Song, W. Huo, and B. Zhang. 2001. Blooming of *Skeletonema costatum* in relationship to environmental factors in Jiaozhou Bay, China. *The Yellow Sea*, 7, 84-89.

Received Nov. 1, 2007

Accepted Dec. 11, 2007