

## 패류 양식장 퇴적물의 광합성색소 분포 특성

김숙양, 최민규, 황동운, 이인석

국립수산과학원 어장환경과

### The characteristic of photosynthetic pigments distribution of the sediment in the shellfish farm

Sook-Yang Kim, Minkyu Choi, Dong-Woon Hwang and In-seok Lee

National Fisheries Research & Development, KiJang-up 152-1 Busan, 619-705 Korea

#### ABSTRACT

This study researched and compared the sedimentation environment and photosynthetic pigments at Gomso (GS) -bay, Yoja (YJ) -bay and KangJin (KJ) -bay in May, 2012. It was shown that KJ-bay consist of C (clay) and M (mud), and GS-bay consists of Zs (silty sand) and Sz (sandy silt). Averagely, IL of YJ-bay was 4.98%, KJ-bay 6.10%, and GS-bay 1.45%. As for COD concentration, there were no places that exceeded Japanese sediment contamination standard 20 mg/g-dry. As for AVS concentration, in case of KJ-bay, two places exceeded Japanese sediment contamination standard 0.2 mg/g-dry. If we look into the average C/N ratio of bays, YJ-bay showed 8.50, KJ-bay 6.60, and GS-bay 5.52, thus all of them showed the characteristic of oceanic origin. As for the plankton make-up classified by photosynthetic pigments, diatom was dominant, and both ratios of pigment and C/chlorophyll. a showed the relatively lower distribution at GS-bay than at KJ-bay and YJ-bay. It is judged that this is related to the characteristic of flow-in, and it implies that predation process and decomposition by organic matters actively occurs at YJ-bay and KJ-bay.

**Key Word** : HPLC, Photosynthetic pigments, biomaker, CHEMTAX, Pigment ratio, fucoxanthin, sediment

#### 서론

우리나라 패류 양식은 1980년대부터 연안의 굴, 피조개, 바지락, 꼬막류 등의 양식을 중심으로 발전하였다. 생산량은 1980년도 282천톤을 시작으로 1987년 446천톤으로 기록한 후 매년 감소하여 1999년 221천톤으로 최하를 보였으나 그 이후 생산량이 회복되기 시작하여 2011년 389천톤을 생산하였다(농림수산식품부, 2012). 패류양식 중 수심이 얇은 연안의 저질에 종묘를 뿌려 양식하는 살포식 양식품종은 서해안에서 바지락, 남해안에서 피조개 및 꼬막류 등이 대표적이었다. 그

러나 이런 패류양식장은 1980년 이후 동일한 장소에서 장기간 양식함으로써 어장 노화가 이미 상당부분 진행되어 빈산소 및 적조 발생 등이 폐사의 원인이 되기도 한다(김숙양 등, 2011, 2012). 양식장 저질의 변화는 해수에 존재하고 있던 대부분의 크로로필은 Photo-oxidation, grazing과 같은 분해와 침강 등을 통해서 해저 퇴적물에서는 여러 형태로 존재하며 퇴적물에서의 소비자의 조성, 섭식과정 및 현존량을 알 수 있게 하여 준다. 클로로필과 카로티노이드는 플랑크톤 분포에 대한 화학적인 분류의 biomaker이며 (Foss *et al.*, 1984; Wright and Jeffery, 1987; Hooks *et al.*, 1988) 플랑크톤 개체군의 변형과 분해의 과정의 추적자이다 (Jeffery, 1974; Bidigare *et al.*, 1986; Hendry G.A.F *et al.*, 1987; Nelson, 1989)

해저퇴적물에서의 광합성색소 분석에 대한 초기 연구는 1969년 R.V. Atlantis에 의한 흑해 탐사 일환으로 행하여졌으며, 모든 깊이에서의 phorbins과 porphyrins의 발견을 보고하였다(Lorenzen 1974). 이어서 Peake 등 (1974) 은 분광으로 흑해 침전물에서 phorbins농도를 측정하였으며, Calvert 등 (1987) 은 흑해 침전물에서 시간적 변화를 제시하였다.

더우기, 1980년대부터 HPLC (High Performance

Received: November 7, 2013; Revised: November 16, 2013  
Accepted: November 22, 2013

Corresponding author : Sook-yang Kim

Tel: +82 (51) 720-2530 e-mail: ksy7207@korea.kr  
1225-3480/24499

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License with permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproducibility in any medium, provided the original work is properly cited.

Liquid Chromatography) 가 광합성색소의 분리정량에 이용됨에 따라 (Montoura and Llewellyn, 1983, Gieskes and Karry, 1983; Wright and Sherearer, 1984; Zapata *et al.*, 1987; Gieskes *et al.*, 1988) 이들 광합성색소의 고차 분해산물까지 분리·정량할 수 있게 되었으며 흡광광도 측정이나, 형광측정보다 더 많은 정보를 부가적으로 보여준다 (Holm-Hansen *et al.*, 1965). 따라서 HPLC에 의해 광합성 활성을 갖는 크로로필을 정확히 정량할 수 있게 되어 식물플랑크톤의 증식, 사멸에 따르는 크로로필의 소장과 함께 그의 분해과정을 이해할 수 있으며, 역으로 색소의 분포에 의해 그 수괴의 특징을 파악할 수 있게 되었다. 그러므로, 해양의 생지화학적인 cycle에 포함된 입자들의 기원과 그 운명을 특정 지우는데 이들 Photosynthetic pigment를 사용할 수 있다 (Y.Z. Yacobi, 1991). 즉, 이러한 연구과정을 해역 및 호소 등에 적용하므로서 크로로필의 양적 변동과 함께 분해과정을 파악할 수 있어, 식물플랑크톤의 증식과 식물 플랑크톤의 생리 생태, 분해과정 및 저차 생산구조에 관한 많은 정보를 알 수 있을 것으로 생각된다.

chlorophyll a는 거의 모든 종의 phytoplankton의 풍부한 구성요소이기 때문에 해양 및 호수 내의 phytoplankton biomass를 측정하는데 광범위하게 이용된다. 특히 Benthic microalgae는 얕은 수중생태계에서의 주요 생산자로 알려져 있으며 (Underwood & Kromkamp 1999, Cahoon & Safi, 2002; Cahoon 1999) 갯벌에서의 미세조류에 대한 정보는 연안 생태계에서의 탄소순환에 중요한 역할을 하며 (MacIntyre *et al.*, 1996) 같은 지점에서의 해수에서보다 높은 농도로 존재하기 때문에 갯벌에서의 기초생산자로서 중요한 역할을 하고 있다(이용우 외, 2009). 본 연구에서는 패류양식이 왕성한 서해안의 전라북도 곰소만, 남해안에 위치하고 있는 전라남도 여사만, 경상남도 강진만을 대상으로 하였으며 이들 조사지역의 지화학적 정보와 광합성 색소를 이용하여 퇴적물에서 크로로필의 양적 변동과 함께 분해과정을 파악하여 저차 생산구조에 관한 정보를 알아보고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 조사개요

본 연구는 2012년 5월에 곰소만 (GS), 여사만 (YJ), 강진만 (KJ) 의 패류 살포식 양식장에서 퇴적 환경을 조사하였다. 조사 내용은 일반퇴적환경 (입자 및 유기물 함량), 광합성 색소를 각각 3개 정점씩 조사하여 비교하였으며, 조사정점은 Fig. 1과 같다. 퇴적물 채집은 입도조사용은 Grab sampler를 이용하였으며, 유기물 및 광합성 색소 조사용은 코어 샘플러를 이용하였다. 채집된 시료는 폴리에틸렌 통에 담아 바로 드라이아이스와 함께 아이스박스에 보관하여 실험실로 옮긴 다음 분석 시

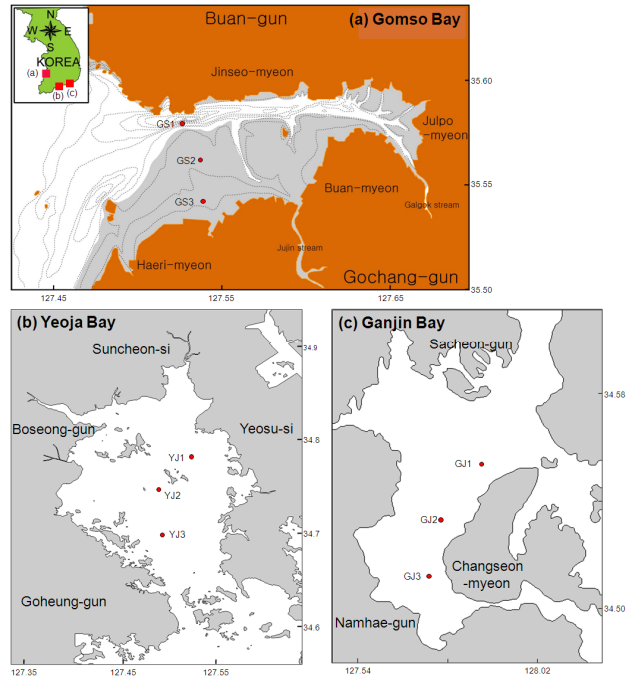


Fig. 1. Sampling sites of the Gomso-bay(a), Yeoja-bay(b) and Gangjin-bay(c).

까지 입도 및 유기물 분석용 시료는 냉동 보관, 색소분석용 시료는 저온냉동고 (-72℃) 에 보관하였다. 분석은 아래에 명기한 각각의 분석 방법에 따랐다.

### 2. 입도 분석

입도 분석은 퇴적물의 유기물과 탄산염을 제거하기 위하여 산 처리한 후 습식체질로 4 φ 이상과 이하로 분리하였다. 4 φ 보다 작은 조립질은 다시 0.5 φ 간격으로 체질을 하여 그 무게 백분율을 구하였으며, 4 φ 보다 큰 세립질은 자동입도분석기 (Sedigraph 5100 D) 로 입도를 측정하였다. 측정된 결과를 Folk and Word (1957) 방법에 따라 퇴적물을 분류하여 평균입도 (Mz), 분급도 (sorting) 를 계산 하였다.

### 3. 유기물 분석

함수율 (water content) 은 퇴적물 습시료 일정량을 취하여 60 °C에서 2일 이상 건조시킨 다음 항량이 될 때까지 건조하여 중량법으로 측정하였다. 퇴적물의 강열감량 (Loss on Ignition, IL), 화학적산소요구량 (chemical oxygen demand, COD), 산휘발성황화물 (acid volatile sulfide, AVS ) 은 해양환경공정시험방법 (해양수산부, 2005) 에 준하였다. 강열감량은 함수율 측정시 사용했던 시료 약 10 g을 muffle furnace에서 550 °C에서 2시간 동안 회화시켜 회화 전후의 무게 차이로부터 계산하였으며, 화학적산소요구량은 퇴

적물 습시료 약 1 g을 정확히 취한 후 알칼리성 과망간산칼륨 법으로 정량하였고, 산취발성황화물은 퇴적물 습시료 약 1 g을 정확히 취한 다음 검지관법으로 정량하였다. 총유기탄소 (total organic carbon, TOC) 및 총유기질소 (total organic nitrogen, TON) 는 퇴적물을 동결건조하여 곱게 분쇄된 분말 퇴적물 시료 약 10 g을 취한 패각 등의 무기탄소를 제거하기 위하여 진한 염산으로 약 30초 동안 혼증하고 50 °C에서 24시간 건조시킨 후 CHN analyzer (Thermo Finnigan, Flash EA 1112 elemental analyzer) 로 분석하였다.

**4. 광합성 색소 분석**

**1) 색소 농축**

Pigment 분석을 위한 퇴적물 시료는 표층을 대상으로 하여 동결건조 후 패각 등을 제거한 후 1 g을 취하여 100% 아세톤 10 mL로 암냉소에서 추출하였다. sonication을 거친 후 10분간 2500 rpm에서 저온 원심분리한 후 syringe filter를 거쳐 상등액 1 mL를 HPLC로 분석하였다.

색소추출은 UNESCO 규정에 준하여 100% 아세톤으로 추출하였고, 사용한 용매 구성은 A: Methanol (80%), Ammonium acetate (20%), 0.01% BHT, B: Acetonitrile (87.5%), H<sub>2</sub>O (12.5%), 0.01% BHT, C: Ethyl acetate (100%), D: Methanol (100%) 이었다. 추출액의 100 μL를 고속액체크로마토그래피에 주입하여 색소를 분리 후 Waters 사의 Dual Detector를 사용하여 동정·정량하였고 standards 는 Carbon14 Centralen (DHI) 사제를 구입하여 사용하였다. 아울러 현미경에 의한 식물플랑크톤의 동정과 정량분석은 현장에서 해수를 1L 채수하여 채하여 산성 Lugol 용액으로 고정한 후 실험실로 옮겨 농축하여 조사하였다.

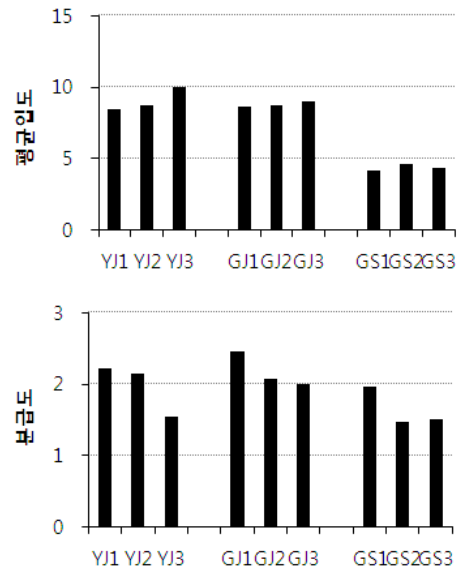
**2) 색소 Identification**

광합성 색소는 Carbon14 Centralen (DHI) 사제 standard의 Retention time 과 Spectrum을 기초로 하여 이미 알려진 Pigment 구성과 비교 동정하였으며 용매는 S.W. Wright *et al.* (1991) 법에 의하였고 표준색소 농도 계산은 기준에 알려진 Reference (Jeffery *et al.*, 1997)의 흡광계수를 이용하여 보정하였다.

**결 과 및 고찰**

**1. 입도 조성**

3개 해역에서 채취한 표층퇴적물의 분석결과 여자만에서는 전 정점에서 Gravel은 나타나지 않았으며, Sand는 0.16-1.03%의 범위로 평균 0.50%로 나타났고, Silt는 11.65-47.91%의 범위로 평균 33.82%로 나타났으며, Clay는 51.79-87.32%의 범위로 평균 65.68%로써 조사해역에서는 실



**Fig. 2.** Distributions of Mz(L) and Sorting(R).

트와 점토가 주 구성 물질로 보여 진다. 평균입도는 8.45-10.03 φ의 범주로 세립질 실트 (fine silt) -점토 (clay) 의 범주로 나타나며, 평균 9.07 φ로써 점토로 나타났으며, 분급도는 1.54-2.22 φ의 범주로 불량한 분급 (poorly sorted) -매우 불량한 분급 (very poorly sorted) 의 범주로 평균 1.97 φ로써 불량한 분급 (poorly sorted) 으로 나타났다.

강진만에서는 한 정점에서만 Gravel이 0.41%로 낮게 존재 하였으며, Sand는 0.16-5.66%의 범위로 평균 0.55%로 나타났고, Silt는 32.69-37.97%의 범위로 평균 34.83%로 나타났으며, Clay는 61.24-66.02%의 범위로 평균 62.91%로써 조사해역에서는 실트와 점토가 주 구성 물질로 보여 진다. 평균입도는 8.67-8.99 φ의 범주로 세립질 실트 (fine silt) -점토 (clay) 의 범주로 나타나며, 평균 8.81 φ로써 점토로 나타났으며, 분급도는 2.00-2.46 φ의 범주로 매우 불량한 분급 (very poorly sorted) 의 범주로 평균 2.18 φ로써 매우 불량한 분급으로 나타났다. 또한 곰소만에서는 Gravel이 존재하지 않았으며, Sand는 44.83-62.21%의 범위로 평균 55.24%로 나타났고, Silt는 29.34-54.31%의 범위로 평균 41.49%로 나타났으며, Clay는 0.48-8.45%의 범위로 평균 3.26%로써 조사해역에서는 실트와 모래가 주 구성 물질로 보여 진다. 평균입도는 4.20-4.65 φ의 범주로 세립질 실트 (fine silt) -점토 (clay) 의 범주로 나타나며, 평균 4.39 φ로써 점토로 나타났으며, 분급도는 1.48-1.97 φ의 범주로 약간 불량한 분급 (poorly sorted) 의 범주로 평균 1.65 φ로써 불량한 분급으로 나타났다. 본 연구해역 퇴적물의 평균입도와 분급도는 Fig. 2와 같으며 퇴적유형을 구분하기 위하여 Folk (1968) 의 방법에 준하여 삼각다이어그램에 도식한 결과는 Fig. 3과 같이 여

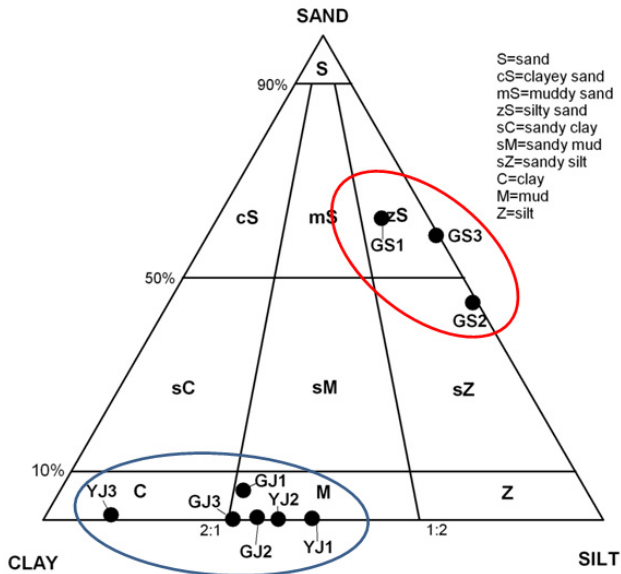


Fig. 3. Composition by Ternary diagram of each sampling sites.

자만과 강진만은 C (clay) 와 M (mud) 로 구성되어 있고 곰소만은 Zs (silty sand) 및 Sz (Sandy silt) 로 구성되었다.

**2. 퇴적물의 유기물 조성**

3개 조사 지역 표층 퇴적물의 유기물 조성을 파악하고자 IL, COD, AVS, TOC, TN을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 표층퇴적물 내 IL은 여자만에서 4.21-5.93% (평균 4.98%), 강진만에서 5.80-6.35% (평균 6.10%), 곰소만의 경우는 1.36-1.52% (평균 1.45%) 이었다. 곰소만에서 여자만과 강진만보다 훨씬 낮게 나타났다. COD 농도는 여자만에서 6.60-10.03 mg/g-dry (평균 8.85 mg/g-dry), 강진만의 경우 16.82-19.92 mg/g-dry (평균 18.29 mg/g-dry), 곰소만에서는 0.50-3.18 mg/g-dry (평균 1.84 mg/g-dry) 의 농도를 보였다. 조사지역 9개소 모두 일본의 퇴적물 오염기준 20

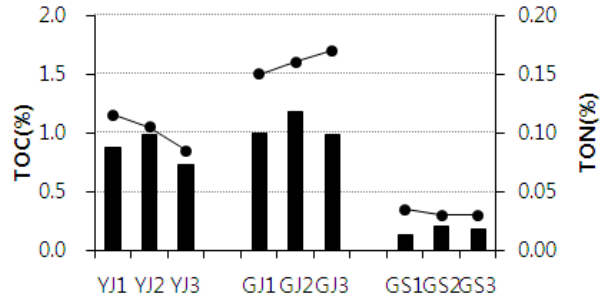


Fig. 5. Distributions of TOC in each sampling sites.

mg/g-dry (Lee and Yu, 2000) 를 초과하는 지역은 없었으나 강진만에서 상대적으로 높은 분포를 보였다. AVS농도는 여자만에서 tr-0.10 mg/g-dry (평균 0.05 mg/g-dry), 강진만의 경우 0.08-0.40 mg/g-dry (평균 0.28 mg/g-dry), 곰소만에서는 0.01-0.06 mg/g-dry (평균 0.03 mg/g-dry) 의 농도를 보였다. 강진만의 경우 2개소에서 일본의 퇴적물 오염기준 0.2 mg/g-dry (Lee and Yu, 2000) 를 초과하였다. TOC 농도는 Fig. 5에서와 같이 여자만에서 7.25-9.8 mg/g dry (평균 8.6 mg/g dry), 강진만에서 9.8-11.85 mg/g dry (평균 10.5 mg/g dry), 곰소만에서는 1.3-2.05 mg/g dry (평균 1.7 mg/g dry) 이었다. Hyland *et al.* (2005) 가 제안한 대형저서동물 군집에 영향을 줄 수 있는 TOC 35 mg/g dry와 Yokoyama *et al.* (2004) 가 제안한 어류양식장에서의 주의구역(warning zone) 농도 20 mg/g dry를 초과하는 정점은 본 연구에서 조사되지 않았다. 반면, 강진만 1개소 (GJ1) 에서는 캐나다 온타리오주의 표층퇴적물중 TOC의 악영향 최소농도 10 mg/g dry (Lee and Yu, 2000) 을 약간 상회하였다. 곰소만에서는 IL의 경우와 같이 상대적으로 낮은 분포를 보였다. TN은 여자만에서 0.85-1.15 mg/g dry (평균 1.0 mg/g dry), 강진만에서 1.5-1.7 mg/g dry (평균 1.6 mg/g dry), 곰소만에서는 0.3-0.35 mg/g dry (평균 0.32 mg/g dry) 이었다. 총유기탄소와 총유기질소의 비 (C/N ratio) 는 해양 퇴적물 내로 유입되는 유기물질의 기원을 밝히는 추적자로 널리 이용되고 있는

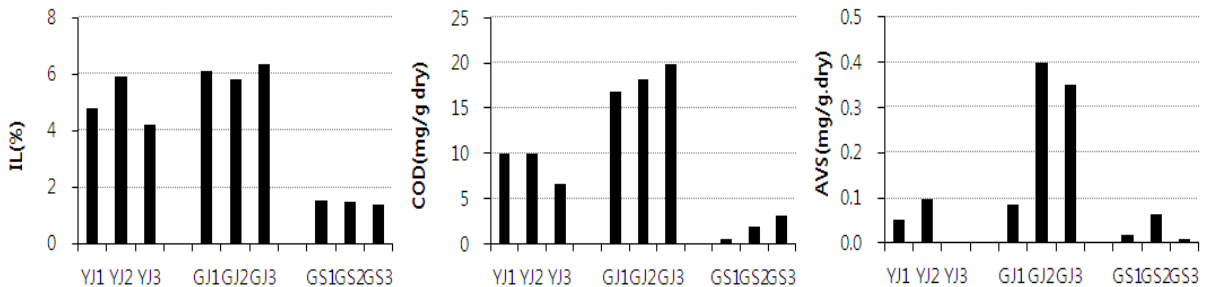


Fig. 4. Distributions of IL, COD, AVS in each sampling sites.

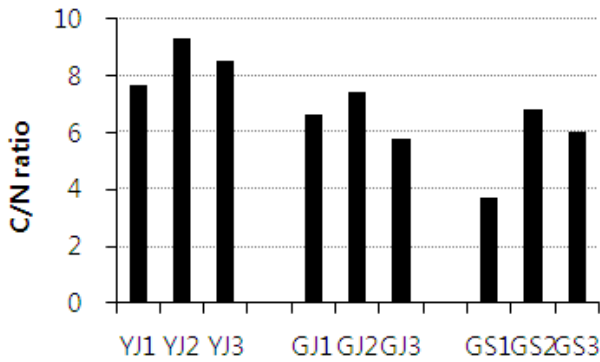


Fig. 6. Distributions of C/N ratio in each sampling sites.

데, 일반적으로 C/N비가 10이사이일 경우는 육상기원물질의 영향을 크게 받고 있음을 의미하며 (Muller 1977), 그 비가 8 이하일 경우는 수역 자체에서 생성된 생물기원 유기물질의 퇴적이 큰 것으로 이해할 수 있다 (Pocklington and Leonard, 1979). 본 조사지점의 경우 C/N ratio는 Fig. 6과 같이 평균 여자만에서는 8.50, 강진만에서는 6.60, 또한 곰소만에서 5.52으로 나타나 전반적으로 3개 조사해역 모두 해양 기원의 분포를 보였다. 또한 이들 COD, TOC, TON 농도분포와 IL농도

와 비교한 결과 Fig. 7과 같이 IL 농도와 COD, TOC, TON 농도가 강진만에서 상대적으로 높았고, 여자만은 그보다 낮게, 곰소만에서 가장 낮은 농도의 분포를 보여 각 지역별로 그룹화 되어 나타났다.

3. 광합성색소 조성

조사해역 퇴적물에서 검출된 광합성색소는 chlorophylls 3종과 Carotenoids 9종, chlorophylls는 chlorophyll a, chlorophyll c2, chlorophyllide a, Mg DVP, pheophorbide a, pheophytin a가 검출되었으며, Carotenoids는 fucoxanthin, peridinin, diadinoxanthin, diatoxanthin, alloxanthin, zeaxanthin, lutein, a/b carotene이 검출되었다. chlorophyll a 외에 이들 보조색소의 조성을 보면 구조류 (diatom) 의 marker 색소인 fucoxanthin이 가장 많이 검출되었으며, 와편모조류 (dinoflagellates) 를 지시하는 색소인 peridinin, 은편모조류 (cryptophytes) 의 지시색소인 alloxanthin 외에 여러 algal group에서 검출되는 a/b carotene, diadinoxanthin, diatoxanthin 으로 조성되었다. 이들 색소는 Table 1과 같이 식물프랑크톤 종마다 특이한 조성을 보이므로 biomaker로서

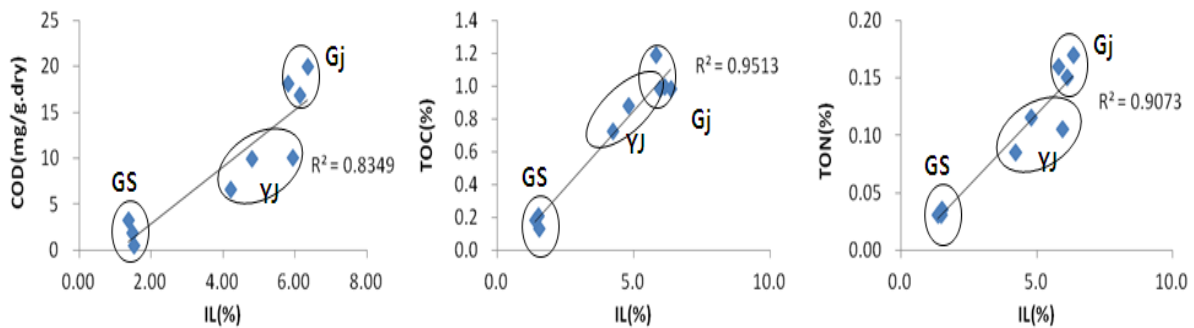


Fig. 7. Distribution according to IL of the COD, TOC and TON.

Table 1. Summary of photosynthetic pigment distributions among the marine phytoplankton (Anderson et al., 1999)

Algal group	Major Accessory Pigment
Chlorophytes	monovinyl chlorophyll a, chlorophyll b, Lutein, neoxanthin, Zeaxanthin, $\beta$ -carotene
Chrysophytes	monovinyl chlorophyll a, chlorophyll c1 and c2, violaxanthin, $\beta$ -carotene
Diatom	fucoxanthin, monovinyl chlorophyll a, diadinoxanthin, diatoxanthin, $\beta$ -carotene
Dinoflagellates	peridinin, monovinyl chlorophyll a, chlorophyll c2, dinoxanthin, diadinoxanthin, diatoxanthin, $\beta$ -carotene
Cryptomonads	chlorophyll c2, phycobilins, alloxanthin
Cyanophytes	phycocyanin, phycoerythrin, chlorophyll c2, crocoxanthin, $\alpha$ -carotene

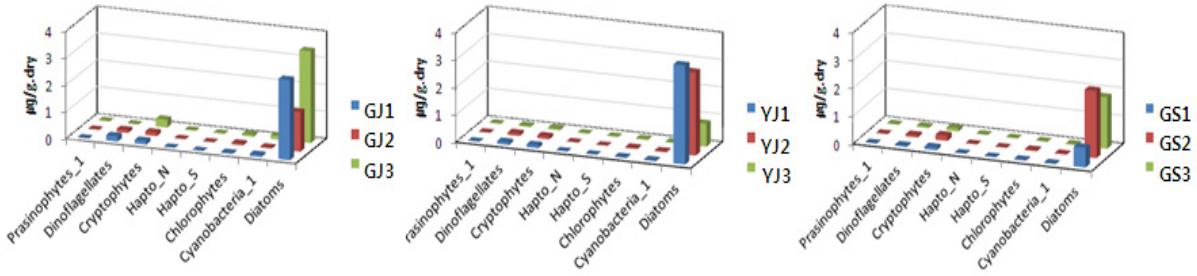


Fig. 8. The community composition using the CHEMTAX program.

의 평가가 가능하여 현미경에 의한 검경을 하지 않고도 HPLC에 의한 색소 분석을 통하여 플랑크톤의 종조성을 평가할 수 있다. 또한 각각의 조사해역에서 검출된 색소 종류와 함량을 Mackey *et al.* (1996)에 의해 개발된 CHEMTAX (Chemical Taxonomy) program에 준한 프랑크톤 분류군은 Fig. 8과 같이 조사해역 퇴적물에서 여자만, 강진만, 곰소만 모두 규조류 (diatom)가 우점조류라는 것을 반영하고 있다.

각각의 조사해역에서 색소의 총 농도는 여자만 4.77-15.40 µg/g (평균 11.57 µg/g), 강진만 9.92-21.71 µg/g (평균 16.55

µg/g), 곰소만에서는 3.45-7.91 µg/g (평균 5.20 µg/g)으로 나타나 곰소만에서 상대적으로 낮은 분포를 보였다. 이중 주요 색소별 분포특성은 Fig. 9, 10과 같다. chlorophyll a 농도는 여자만, 강진만, 곰소만에서 각각 0.99-3.88 µg/g (평균 2.73 µg/g), 1.83-3.93 µg/g (평균 3.07 µg/g), 0.90-2.74 µg/g (평균 1.89 µg/g)의 농도를 보였다. 또한 여러 보조색소 중에서 규조류의 주요 마커색소인 fucoxanthin은 여자만, 강진만, 곰소만에서 각각 0.28-1.06 µg/g (평균 0.72 µg/g), 0.53-1.05 µg/g (평균 0.82 µg/g), 0.21-0.84 µg/g (평균 0.48 µg/g) 분포였으며 규조류(diatoms)의 marker 색소인 fucoxanthin과 chlorophyll a가 유사한 양상을 보이고 있어 여자만의 규조류를 구성하고 있는 여러 색소중에 fucoxanthin의 농도에 따라 변화됨을 알 수 있다. 와편모조류 (dinoflagellates)의 marker 색소인 peridinin의 분포를 보면 각각 0.04-0.10 µg/g (평균 0.08 µg/g), 0-0.19 µg/g (평균 0.10 µg/g), 0.03-0.06 µg/g (평균 0.04 µg/g)의 농도로 분포하여 이는 강진만 내측지점인 GJ3를 제외하고 각각의 해역에서 와편모조류의 출현을 시사한다. 특히 강진만 외측지점인 GJ2에서 상대적으로 높게 분포하였다. 또한 은편모조류 (cryptophytes)의 주요 마커색소인 alloxanthin은 Fig. 11과 같이 여자만, 강진만, 곰소만

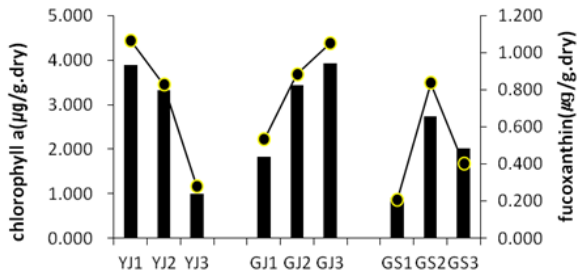


Fig. 9. Distributions of Chlorophyll a and fucoxanthin in each sampling sites.

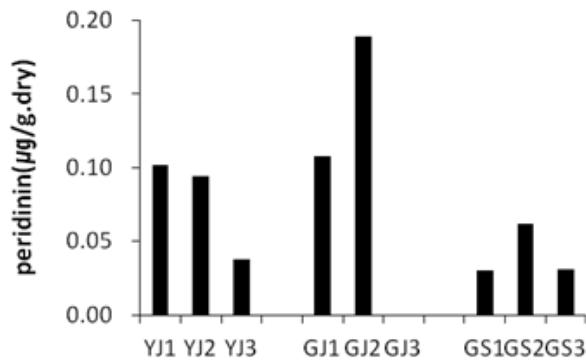


Fig. 10. Distributions of peridinin in each sampling sites.

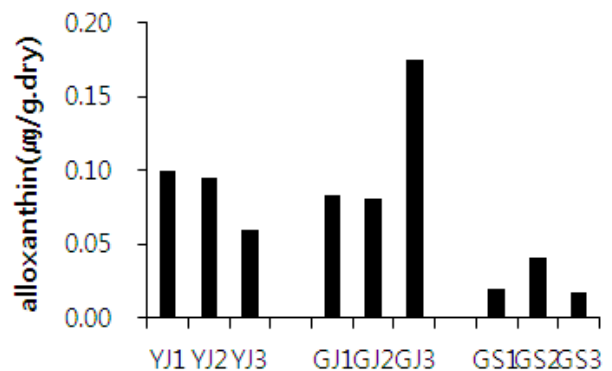


Fig. 11. Distributions of alloxanthin in each sampling sites.

에서 각각 0.06-0.10  $\mu\text{g/g}$  (평균 0.09  $\mu\text{g/g}$ ), 0.08-0.18n  $\mu\text{g/g}$  (평균 0.11  $\mu\text{g/g}$ ), 0.02-0.04  $\mu\text{g/g}$  (평균 0.03  $\mu\text{g/g}$ ) 분포로 alloxanthin 역시 곰소만에서 낮은 분포를 보였다. chlorophyll a의 노화에 의한 자연적 분해산물인 chlorophyllide a 비는 각각 0.03-14.8% (평균 4.95%), 0.02-13.6% (평균 4.57%), 0.04-11.17% (평균 3.75%) 의 분포를 보였다. Bidigare *et al.*, (1986) 에 의하면 해수에서 chlorophyll a에 대한 chlorophyllide a 비가 5-22% 범위를 보이는 경우 건강한 식물플랑크톤이라 보고한 바 있다. 이를 기준으로 할 경우 각각의 조사지점 모두 식물플랑크톤은 건강한 상태를 보이고 있는 것으로 보인다. 본 연구에서의 pheophytin a의 조성은 각각 1.067-2.948  $\mu\text{g/g}$  (평균 2.729  $\mu\text{g/g}$ ), 1.549-4.112  $\mu\text{g/g}$  (평균 1.549 $\mu\text{g/g}$ ), 0.470-0.824  $\mu\text{g/g}$  (평균 0.574  $\mu\text{g/g}$ ) 이었으며, 규조류를 구성하는 보조색소 중 diatoxanthin과 diadinoxanthin은 광보호 색소로 알려져 있으며 (Young & Frank, 1996) 또한 이들은 조류가 광에 노출되었을 때 광저해 또는 광산화물을 막기 위하여 diadinoxanthin이 diatoxanthin으로 전환되고 광이 약해지면 효율적으로 광을 이용하기 위해서 다시 diatoxanthin이 diadinoxanthin으로 전환되는 특성을 갖고 있다 (Demers *et al.*, 1991, Welschmeyer and Hoepffner, 1986, 이용우 외, 2009). 이들 상대비를 이용하여 turbulence 현상을 보고하기도 하였다 (Therriault *et al.*, 1990, 이용우 외, 2009). 각각의 조사해역에서 광보호 색소의 전환 양상을 보면 평균적으로 여자만 72.6%, 강진만 81.6%, 그리고 곰소만에서는 68.5%로서 3개 해역 모두 광저해에 대한 전환율이 비교적 높은 것으로 보이며 이외에도 광보호 색소 역할을 하는 zeaxanthin과 lutein의 조성은 zeaxanthin이 각각 평균적으로 0.08, 0.095, 0.02  $\mu\text{g/g}$ , lutein 은 각각 평균 0.02, 0.03, 0.01  $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 분포하였다. 조사지점 만으로만 평가하는 경우 프랑크톤색소 총량은 지역별로는 곰소만이 가장 낮아 두해역보다 먹이원이 적은 것으로 나타났으며, 여자만내에서는 YJ3과 강진만에서는 GJ1이 상대적으로 낮은 농도를 보였다.

**고 찰**

본 연구는 패류 살포식 양식장의 크로로필과 그 분해산물의 동태에 초점을 맞추었다. 그 이유는 우선 chlorophyll과 Pheophytin은 phytoplankton의 직접적인 생산과 zooplankton의 섭식에 의한 것으로 알려져 있으며, 또한 chlorophyll과 pheophytin은 herbivorus의 섭식과 관련이 있어 (Shuman and Lorenzen 1975) 조사지점 해저퇴적물에서의 chlorophyll 및 그의 분해산물의 분해 특성에 대해 알아 보고자하였다.

광합성의 주역이 되는 chlorophyll a는 조류 등의 일차생산

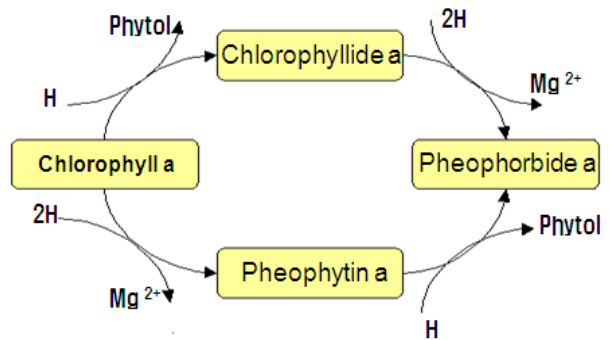


Fig. 12. The degradation pathway of chlorophyll (by Yentsch, 1965).

에 좋은 지표가 된다. chlorophyll a는 식물플랑크톤 중에서는 지질이 쌓여 존재하지만, 식물플랑크톤이 섭식을 받아 사멸하게 되며 가수분해를 받아 pheophytin a로 변화한다. 이것은 다시 phytol이 떨어져 나가면 pheophorbide a로 변한다. 보통 이 과정은 화학적인 작용만으로는 진행되지 않고 효소의 작용으로 일어나게 된다. chlorophyll의 주요한 분해 경로는 Fig. 12와 같이 Yentsch (1965) 가 처음 제안하였으며 이들은 효소 및 화학적 변형과정에 의해 만들어 진다. 잘 알려진 분해자로는 산, 빛, 효소, 및 열이며 (Moreth and Yentch 1970; Daley and Brown 1973), pheopigments는 많은 동물플랑크톤 종들의 분립이나 찌꺼기 속에서 검출되고 있다 (Daley 1973; Shuman and Lorenzen 1975). Pheopigment는 생리화학적 상태의 특징적인 지표로, 천연의 phytoplankton 군집의 쇠설성 성분과 grazing 과정의 특징적인 지표로 이용될 수 있다 (Mantoura and Llewellyn, 1983). 따라서 chlorophyll a 및 그 분해산물인 Pheopigment 등은 퇴적물에서 소비자의 현존량이나 그 조성 등 섭식과정을 알 수 있게 하여 준다. 따라서 microbenthos와 phytodetritus 사이와 마찬가지로 자생기원 (autochthonous) 의 물질과 외래기원 (allochthonous) 의 물질 사이의 유기물의 동태를 통찰하기 위한 pigment 분석이 증가하고 있으며 (Cariou-Le & Blanchard 1995), chromatography의 사용에 의한 pigment의 분석으로 현재의 phytoplankton 군집 (Gieskes & Kraay, 1983) 과 sediment에 있는 과거의 군집 조성을 인식할 수 있게 하여 준다 (Zulling, 1981). 해양 및 호소에서 생산된 조류는 photo-oxidation grazing, sinking 등을 통해서 퇴적물 중에는 수계에서와는 다른 chlorophyll 및 그의 분해산물의 분포양상을 보일 것으로 생각된다. mudflat은 자생 생물에서 나오는 물질의 축적 장소로서 수계보다 퇴적물 내에서 pigment의 함량이 높고 다양성을 나타내며, Mudflat의 microbenthos는 일차생산의 주 구성성분이다 (Pinckney & Zingmark 1991, Blanchard & Cariou-Le

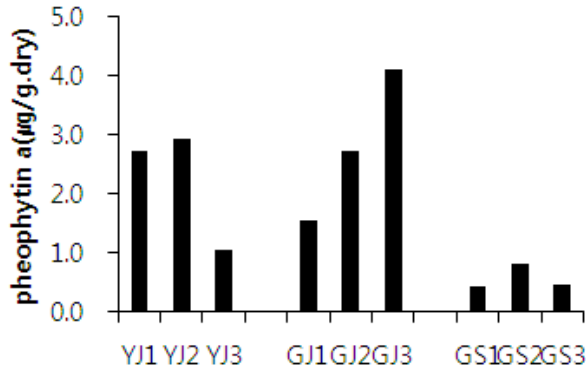


Fig. 13. Distributions of pheophytin a in each sampling sites.

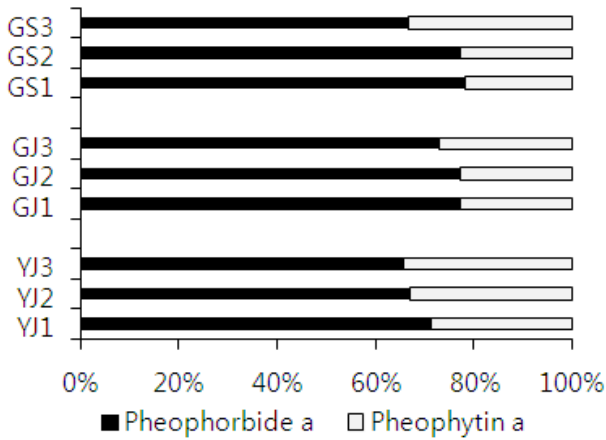


Fig. 14. Composition of pheophorbide and pheophytin in each sampling sites.

gall 1994). 이들 여자만, 강진만, 곰소만의 3군데 조사지역의 pheopigments 분포를 보면 Fig 13과 같이 pheophorbide가 pheophytin 보다 많이 존재하였다. pheophorbide는 생물의 효소에 의해 분해가 일어나는 한편 pheophytin은 생물에 의한 분해 외에 화학과정에 의해서도 분해가 일어나는 것을 고려할 때 pheophorbide가 많았던 것은 생물에 의한 분해가 활발히 일어나고 있음을 알 수 있으며, 조사 지점에 대한 페오포르바이드의 분포를 보면 전반적으로 크로로필의 양에 비해서 페오포르바이드의 양이 적었지만 여자만의 조사지점 2와 강진만의 조사지점 2에서 페오포르바이드의 양이 다른 지점에 비하여 상대적으로 높았다. 이것은 페오포르바이드가 deposit-feeding 과정의 표시로서 저서성 미소phytoplankton의 autotrophic 활동 때문일 것이다. pheophytin 만 고려하는 경우에도 Fig. 14와 같이 곰소만 조사지점에서 상대적으로 낮은 분포를 보였다. 또한 Marie-Reine, Plante-cuny (1993) 의 조사 결과에서 패류

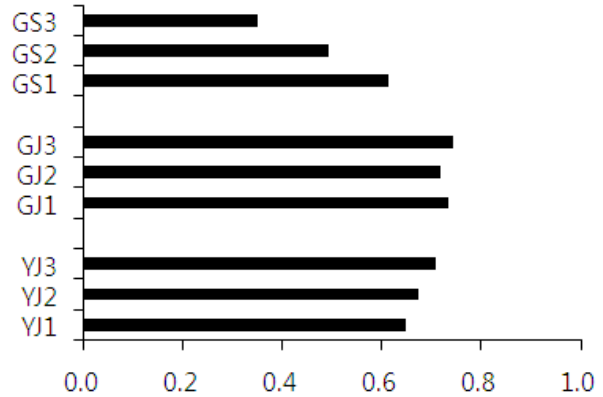


Fig. 15. Distributions of pigment ratio in each sampling sites.

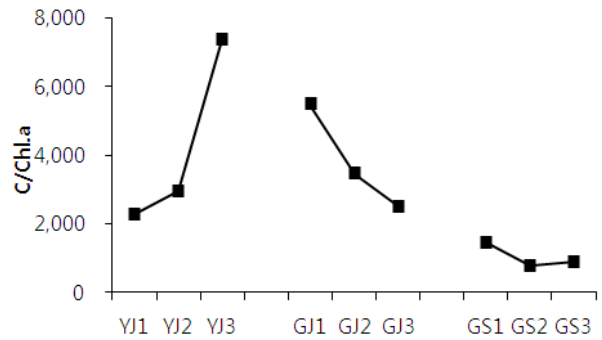


Fig. 16. Distributions of carbon/chl.a ratio in each sampling sites.

양식장이 있는 곳에 Pheopigments의 농도가 높았으며, 그 원인으로서는 패류에 의해 소화되는 사이에 chlorophyll a의 대부분이 dephylation하는 것에 기인한다고 하였다.

또한 동물플랑크톤 등 생물에 의한 grazing 정도를 알 수 있는 pigment ratio [(pheopigment) / (chlorophyll a + pheopigment) mole/mole] 는 평균적으로 Fig. 15와 같이 여자만 0.68, 강진만 0.73, 곰소만 0.49로서 곰소만에서 낮은 분포를 보였다. 이는 여자만과 강진만은 니질성인 반면에 곰소만에서는 사질성상으로서 조사지점 만으로만 볼 때 퇴적물 입도 조성에 의한 곰소만에서의 미소생물 활동이 적은 것과 무관하지 않은 것으로 판단된다. 프랑스의 Marennes-Oleron 갯벌에서는 평균 0.45 (Cariou-Le Gall and Blanchard, 1995), 그리스의 North Euboikos Gulf 갯벌에서는 약 0.5 정도로 보고되었다(Metaxatos and Ignatiades, 2002). 중량비로 본 carbon과 chlorophyll a의 비는 Fig. 16과 같이 평균 여자만에서 4199, 강진만 3808, 그리고 곰소만에서는 1034로서 상대적으로 낮은 분포로 이는 저서생물에 의한 이용율이 적기 때문일 것으로 판단된다. Baker와 Louda (1982) 는 캘리포니아 Gulf만의 oxic 조건 아래서 축적된 Sediment의 Carbon :



Chlorophyll a 비율은 표층에서 370, 12cm 에서 2500으로 Sediment 깊이에 따라 급격히 증가하였다. 이러한 자료는 oxic depositional condition하의 phorbini이 TOC 보다 더욱 빠르게 remineralized 한다는 것을 뒷받침 한다. (Sun, 1992) 고 하였다. chlorophyllide a의 분포는 대부분 낮은 농도로 검출되어 상대적 비교가 어려우나 Riaux-Gobin (1987) 은 Brittany해에서 clay 와 sand지대에서 chlorllide.a를 조사한 결과 sand sample에서는 0.7-2.6%의 높은 농도로 존재하고 있던 것에 비하여 clay sample 에서는 거의 볼 수가 없었다고 보고한 바 있다. 조사지역의 pigment ratio는 여자만과 강진만에서 상대적으로 약간 높아, 이는 sand질 보다 mud질이 생물에 대한 이용이 많기 때문일 것이며, 포식과정이 활발하게 일어나고 있음을 시사한다. 결론적으로 조사지점 개수가 너무 작은 단점이 있으나 조사지점 결과로만 볼 때 상대적으로 사질 성상인 곰소만 보다 니질이 많은 여자만과 강진만의 조사지점에서 생물에 의한 포식이 활발하게 일어나고 있으며, 유기물 분해도 왕성하게 일어나고 있다고 판단된다.

### 감사의 글

이 연구는 국립수산물과학원 “2013 패류양식장 환경기준 설정 연구 (13-OE-27)” 과제의 일환으로 추진되었습니다.

### REFERENCES

- Andersen, R. A., Bidigare, R. R., Keller, M. D. & Latasa, M. (1996) A comparison of HPLC pigment signatures and electron microscopic observations for oligotrophic waters of the North Atlantic and Pacific Oceans. *Deep-Sea Research II*, **43**(2-3): 517-537.
- Baker, E.W. and Louda, J.W. (1982) Geochemistry of tetrapyrrole, tetraterpenoid and perylene pigments in sediments from the Gulf of CA; DSDP Leg64, *Initial reports of the deep sea drilling project*, **64**: 789-814.
- Bidigare, R.R., Frank, J.T., Zastrow, C. and Brooks, J.M. (1986) The distribution of algal chlorophylls and their degradation products in the southern ocean. *Deep-sea Research*, **33**: 923-937.
- Blanchard GF, Cariou-Le Gall V (1994) Photosynthetic characteristics of microphytobenthos in Marennes-Oleron bay, France: preliminary results. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, **182**: 1-14
- Cahoon, L.B. and Safi, K.A. (2002) Distribution and biomass of benthic microalgae in Manukau Harbour, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, **36**: 257-266.
- Calvert, S.E., Vogel, J.S. and Southon, R. (1987) Carbon accumulation rates and the origin of the Holocene sapropel in the Black sea. *Geology*, **15**: 918-921.
- Cariou-Le, G.V. and Blanchard, G.F. (1995) Monthly HPLC measurements of pigment concentration from an intertidal muddy sediment of Marennes-Oleron bay, France. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **121**(1-3): 171-179.
- Daley, R.J. (1973) Experimental characterization of lacustrine chlorophyll diagenesis: II Bacterial, Viral and Herbivore grazing effects. *Archiv. fuer. Hydrobiologie*, **72**(4): 409-439.
- Daley, R.J., Gray, C.B.J. and Brown, S.R. (1973) A quantitative semi-routine method for determining algal and sedimentary chlorophyll derivatives. *J. Fish. Res. Board Can.*, **30**(3): 345-356.
- Demers, S., Roy S., Gagnon, R. and Vignault, C. (1991) Rapid light induced changes in cell fluorescence and in xanthophyll-cycle pigments of *Alexandrium excavatum* (Dinophyceae) and *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae): a photo-protection mechanism. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **76**: 185-193.
- Foss, P., Storebakken, T., Schiedt, K., Liaaen-Jensen, S., Austreng, E. and Streiff, K. (1984) Carotenoids in diets for salmonids. 1. Pigmentation of rainbow trout with the individual optical isomers of astaxanthin in comparison with canthaxanthin. *Aquaculture*, **41**(3): 213-226.
- Folk, R.L. and Ward, W.C. (1957) Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. *Jour. Sed. Petrol.*, **27**: 3-26.
- Gieskes, W.W.C. and Kraay, G.W. (1983) Dominance of Cryptophyceae during the phytoplankton spring bloom in the central North Sea detected by HPLC analysis of pigments. *Mar. Biol.*, **75**: 179-185.
- Giekes, W.W.C. and Kraay, G.W. (1988) Monsoonal alternation of a mixed and a layered structure in the phytoplankton of the euphotic zone of the Banda Sea (Indonesia): A mathematical analysis of algal pigment fingerprints. *NETH. J. Sea RES.*, **22**: 123-137.
- Hendry, G.A.F., Houghton, J.D. and Brown, S.B. (1987) The degradation of chlorophyll a biological engima. *New Phytologist*, **107**: 255-302.
- Holm Hansen, O., Lorenzen, C.J., Holms, R.W. and Strickland, J.D.H. (1965) Fluorometric Determination of Chlorophyll. *J. Cons.perm.int Explor. Mer.*, **30**: 3-15.
- Hooks, CE, Bidigare, RR., Keller, MD. and Guillard, RRL. (1988) Coccolid eukaryotic marine ultraplankters with four different HPLC pigment signatures. *J. PHYCOL.*, **24**(4): 571-580.
- Hyland, J., Balthis, L., Karakassis, I., Magni, P., Petrov, A., Shine, J., Vestergaard, O. and Warwick, R. (2005) Organic carbon content of sediments as an indicator of stress in the marine benthos. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **295**: 91-103.
- Jeffery, S.W. (1974) Profile of photosynthetic pigments in the ocean using thin layer chromatography. *Mar. Biol.*, **26**: 101-110.
- Jeffery, S.W. (1997) Chlorophyll and carotenoid extinction coefficients. In: Jeffrey SW, Mantoura RFC, Wright SW (eds) *Phytoplankton pigments in oceanography*. UNESCO Publishing, Paris, pp

- 595-596
- Lee, C.H. and Yu, H.J. (2000) Establishment of environmental quality guidelines for surface sediments. Korea Environment Institute, pp150.
- Lorenzen, C.J. (1974) Chlorophyll-degradation products sediments of Black sea -geology, chemistry, and biology. E. Degens and D. A. Ross, editors, *Memoris of the American Association of Petroleum Geologists*, **20**: 426-428.
- Marie-Reine Plante-Cuny, Christiane Barranguet, Daniel Bonin, Christian Grenz. (1993) Does chlorophyllide a reduce reliability of Chlorophyll *a* measurements in marine coastal sediments? *Micro Science*, **55**(1): 19-30.
- Mackey, M.D., Mackey, D.J., Higgins, H.W. and Wright, S.W. (1996) CHEMTAX program for estimating class abundances from chemical markers: application to HPLC measurements of phytoplankton. *Marine Ecology-Progress Series*, **144**: 265-283
- Mantoura, R.F.C. and Llewellyn, C.A. (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.
- Metaxatos, A. and Ignatiades, I. (2002) Seasonality of algal pigments in the sea water and interstitial water/sediment system of an eastern Mediterranean coastal area. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **55**: 415-426
- Moreth, C.M. and Yentsch, C.S. (1970) The role of chlorophyllase and light in the decomposition of chlorophyll from marine phytoplankton. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **4**: 238-249.
- Muller, P.J. (1977) C/N ratio in Pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **41**: 765-776.
- Nelson JR. (1989) Phytoplankton pigments in macrozooplankton feces: Variability in carotenoid alterations. *MAR. ECOL. PROG. SER.*, **52**(2): 129-144.
- Peake, E., Casagrande, J. and Hodgson, G.W. (1974) Fatty acid, chlorins, hydrocarbons, sterols and carotinoids from Black Sea Core. *IN: The Black Sea-geology*, **20**: 505-523.
- Pinckney, J. and Zingmark, R.G. (1991) Effects of tidal stage and sun angles on intertidal benthic microalgal productivity. *Marine ecology progress series*, **76**(1): 81-89.
- Pocklington R. and Leonard J. D. (1979) Terrigenous organic matter in sediments of the St. Lawrence estuary and the Saguenay fjord. *J. Fish. Res. Board Can.*, **36**: 1250-1255.
- Riaux-Gobin, C. (1987) Phytoplankton tripton and microphytobenthos: exchanges during the tidal cycle in a North-Finistere (Brittany) estuary. *Cah. Biol. Mar.*, **28**(2): 159-184
- Shuman, F.R. and Lorenzen, C.J. (1975) Quantitative degradation of chlorophyll by a marine herbivore. *Limnol. Oceanogr.*, **20**: 580-586.
- Sun Daoyuan, Xu Fengshan, Cui Yuheng, Sun Bin and Wang Honfa. (1992) Seasonal variation of distribution of macrobenthos in the Changjiang River estuar. *STUD. MAR. SIN./HAIYANG KEXUE JIKAN*, 235.
- Therriault, J.C., Booth, D., Legendre, L. and Demers, S. (1990) Phytoplankton photoadaptation to vertical excursion as estimated by an in vivo fluorescence ratio. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **60**: 97-111.
- Underwood, G.J.C. and Kromkamp, J. (1999) Primary production by phytoplankton and microphytobenthos in estuaries. *Advances in Ecological Research*, **29**: 93-153.
- Welschmeyer, N.A. and Hoepffner, N. (1986) Rapid xanthophyll cycling: an in situ tracer for mixing in the upper ocean. *EOS (Trans. Am. Geophys. Un.)*, **67**: 969.
- Wright, S.W. and Shearer, J.D. (1984) Rapid extraction and high performance liquid chromatography of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton. *J. Chromatogr.*, **294**: 281-295.
- Wright, S.W. and Jeffery, S.W. (1987) Fucoxanthin pigment markers of marine phytoplankton analysed by HPLC and HPTLC. *MAR. ECOL. (PROG.SER)*, **38**(3): 259-266.
- Wright, S.W., Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C., Llewellyn, C.A., Bjørnland, T., Repeta, D. and Welschmeyer, N. (1991) Improved HPLC method for the analysis of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton. *Marine Ecology-Progress Series*, **77**: 183-196
- Yacobi, Y.Z., Mantoura, R.F.C. and Llewellyn, C.A. (1991) The distribution of chlorophylls, carotenoids and their breakdown products in Lake Kinneret (Israel) sediments. *Freshwater biology*, **26**(1): 1-10.
- Yentsch, C.S. (1965) Distribution of Chlorophyll and Pheophytin in the open ocean. *Deep-Sea Research*, **12**: 653-666.
- Young, A.J. and Frank, H.A. (1996) Energy transfer reactions involving carotenoids: quenching of chlorophyll fluorescence. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **36**: 3-15.
- Yokoyama H, Inoue M, and Abo K. (2004) Estimation of the assimilative capacity of fish-farm environments based on the current velocity measured by plaster balls. *Aquaculture*, **240**: 233-247.
- Lee, Y.W., Choi, E.J., Kim, Y.S. and Kang, C.K. (2009) Seasonal Variation of Microbenthos in Sediments of the Estuarine Muddy Sandflat of Gwangyang bay: HPLC Pigment Analysis. *Journal of the Korean Society of Oceanography (The Sea)*, **14**(1): 48-55.
- Zapata, M., Ayaia, A.M., Franco, J.M. and Garrido, J.L. (1987) Separation of chlorophylls and their degradation products in marine phytoplankton by reverse high-performance liquid chromatography. *Chromatographia*, **23**(1): 26-30.

Zullig H. (1981) On the use of carotenoid stratigraphy in lake sediments for detecting past developments of phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, **26**: 970-976.

김숙양, 전상호, 이영식, 이용화, 김병만. (2011) 가막만 진산소 발생시 해수-퇴적물 경계면에서 인산염 플럭스 특성. *한국환경과학회지*, **20**(9): 1069-1078.

김숙양, 이용화, 김영숙, 심정희, 예미주, 전지원, 황재란, 전상호. (2012) 2010년 진해만 빈산소수괴 발생시 환경변화 특성. *한국자연보호학회지*, **6**(2): 115-129.

농림수산식품부 (2012) 농림수산통계연보.

해양수산부 (2005) 해양환경공정시험방법.