

Original article

영주댐 유사조절지 상류의 용존유기물 (Dissolved Organic Matter) 특성과 물리·화학 및 생물학적 환경 요인과의 연관성 연구

오혜지* · 김도균¹ · 최지수¹ · 채연지 · 오종민 · 신경훈¹ · 최광순² · 김동균² · 장광현*

경희대학교 환경학및환경공학과, ¹한양대학교 해양융합학과, ²K-water연구원

A Study on the Dynamics of Dissolved Organic Matter Associated with Ambient Biophysicochemical Factors in the Sediment Control Dam (Lake Youngju). Hye-Ji Oh* (0000-0003-2098-8485), Dokyun Kim¹ (0000-0002-5369-569X), Jisoo Choi¹ (0000-0001-8316-7276), Yeon-Ji Chae (0000-0002-1185-7945), Jong Min Oh (0000-0002-1104-5867), Kyung-Hoon Shin¹ (0000-0002-3169-4274), Kwangsoon Cho² (0000-0002-9358-0627), Dong-Kyun Kim² (0000-0003-3801-8671) and Kwang-Hyeon Chang* (0000-0002-7952-4047) (Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin 17104, Republic of Korea; ¹Department of Marine Sciences and Convergent Technology, Hanyang University, Ansan 15588, Republic of Korea; ²K-water Institute, Daejeon 34045, Republic of Korea)

Abstract A sediment control dam is an artificial structure built to prolong sedimentation in the main dam by reducing the inflow of suspended solids. These dams can affect changes in dissolved organic matter (DOM) in the water body by changing the river flow regime. The main DOM component for Yeongju Dam sediment control of the Naeseongcheon River was analyzed through 3D excitation-emission matrix (EEM) and parallel factor (PARAFAC) analyses. As a result, four humic-like components (C1~C3, C5), and three proteins, tryptophan-like components (C2, C6~C7) were detected. Among DOM components, humic-like components (autochthonous: C1, allochthonous: C2~C3) were found to be dominant during the sampling period. The total amount of DOM components and the composition ratio of each component did not show a difference for each depth according to the amount of available light (100%, 12%, and 1%). Throughout the study period, the allochthonous organic matter was continuously decomposing and converting into autochthonous organic matter; the DOM indices (fluorescence index, humification index, and freshness index) indicated the dominance of autochthonous organic matter in the river. Considering the relative abundance of cyanobacteria and that the number of bacteria cells and rotifers increased as autochthonous organic matter increased, it was suggested that the algal bloom and consequent activation of the microbial food web was affected by the composition of DOM in the water body. Research on DOM characteristics is important not only for water quality management but also for understanding the cycling of matter through microbial food web activity.

Key words: excitation-emission matrix, parallel factor analysis, dissolved organic matter component, bacteria, phytoplankton, zooplankton

Manuscript received 7 December 2021, revised 15 December 2021,
revision accepted 17 December 2021

* Corresponding author: Tel: +82-31-201-3392, Fax: +82-31-204-8114
E-mail: ohg2090@naver.com
Tel: +82-31-201-2977, Fax: +82-31-204-8114
E-mail: chang38@khu.ac.kr

© The Korean Society of Limnology. All rights reserved.

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

서론

수체 내 유기물질(organic matter)은 자연고분자, 토양 유기물, 식물플랑크톤을 포함하는 식물성 물질, 하·폐수 입자 등의 혼합물 형태로 존재하며 그 양과 성상에 따라 분해되는 과정 중에 미생물 증식, 용존산소 농도와 같은 수생태계 변화 및 수질 문제를 야기할 수 있어 수질 관리를 위한 주요 지표로 모니터링 되고 있다(Han and Choi, 2011; Lee *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2019; Chen and Yu, 2021). 수중 유기물질을 모니터링하는데 있어 생물학적산소요구량(Biological Oxygen Demand; BOD)과 화학적산소요구량(Chemical Oxygen Demand; COD)의 경우, 유기물의 분해율이 낮고 시·공간적인 변동이 크기 때문에 유기물 총량을 평가하는 지표로서의 사용에 주의가 필요하다(Choi *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2007). 또한 최근 계속적으로 인위적인 요인에 의해 수생태계로 유입되는 유기물, 특히 미생물에 의한 분해가 어려워 수체 내부에서 지속적인 오염원으로 작용할 수 있는 난분해성(refractory) 유기물의 양이 증가함에 따라 2019년 10월 “물환경보전법 시행규칙” 개정을 통해 총 유기탄소(Total Organic Carbon; TOC)를 유기물질 관리지표로 지정하였다. TOC는 유기물 성상에 영향을 받지 않고 측정 가능하기 때문에 수중 유기물질의 총량을 대변할 수 있다(Choi and Han, 2011). 뿐만 아니라 박테리아를 비롯한 미생물에 의해 유기물질이 분해되는 과정에서 유리되는 용존성 유기탄소(Dissolved Organic Carbon; DOC)가 수생태계 먹이망의 기저 에너지원으로써 수생태계 내 저차 생물군집과 밀접한 연관성을 가지기 때문에 물리·화학적 및 생태학적 측면까지 고려 가능하다(Kim *et al.*, 2007; Choi and Han, 2011; Morling *et al.*, 2017).

수중 유기물질의 과학적인 관리를 위해서는 단순 유기탄소의 농도뿐만 아니라 유기물의 성상에 대한 이해가 요구된다. UV 254 nm, 크기별 배제 크로마토그램(size exclusion chromatography)을 이용한 분자량 측정, 원소 분석 등 다양한 분석법을 통해 수체 내 유기물의 정성 및 정량화가 이루어져 왔으나, 이러한 방법은 유기물 전체를 대표하는 하나의 값만을 제시하기 때문에 복합적인 성분으로 구성된 유기물질의 내부적인 특성 변화를 추적하기에는 한계가 있다(Hur *et al.*, 2006; Park and Hur, 2008). 3차원 형광 여기 방출 매트릭스(Excitation-Emission Matrix, EEM) 분석 기법은 비교적 최근 유기물질 분석을 위해 도입된 형광측정법 중 하나로, 여기 파장(excitation, ex)과 방출 파장(emission, em)에 전체를 동시에 스캐닝(scanning)하여 유기물의 형광 특성에 대한 3차원 정보를 얻어낼 수

있다는 것이 특징이다(Hur *et al.*, 2006). 형광측정법은 여기 및 방출 파장에 대해 적절한 선택이 가능하기 때문에 물질 선택도(selectivity)를 높일 수 있어 유기물의 정량 및 정성 분석이 가능하며, 타 분광광도계 대비 분석 감도(sensitivity) 또한 매우 높기 때문에 저농도로 존재하는 자연 유기물질의 분석에 유리하다(Leenheer and Croué, 2003). 이에 따라 형광 EEM 분석은 이수적(water use) 측면에서의 수질관리에는 물론 하천, 호소부터 해양까지 폭넓은 종류의 수체를 대상으로 유기탄소의 특성을 연구하는데 활발하게 활용되고 있다(Baker, 2001; Jaffe *et al.*, 2004; Hur *et al.*, 2006; Yamashita *et al.*, 2008; Murphy *et al.*, 2011; Shutova *et al.*, 2014; Hambly *et al.*, 2015; Lescord *et al.*, 2018). 특히 유기물의 성상 분석이 가능해짐에 따라 수체 내 유기 탄소가 생물 활동으로부터 기원하였는지(내부생성-autochthonous), 육상식물의 잔해 혹은 토양과 같이 외부적인 요인에 의해 기원하였는지(외부유입-allochthonous)를 판단할 수 있게 되어, 수생태계 DOM의 기원을 분석하여 수체 내·외부적인 변화에 의한 DOM 동태 변화(dynamics)를 모니터링하고 외부유입의 영향이 큰 경우 그 오염원을 추적하는 등의 연구 결과가 다수 보고되고 있다(Gonçalves-Araujo *et al.*, 2015; Williams *et al.*, 2016; Marce *et al.*, 2021).

따라서, 본 연구에서는 내성천 상류에 위치한 영주댐 유사조절지(sediment control)를 대상으로 주요 DOM 조성 성분을 분석, 이들의 시간 및 수직 공간적 분포를 바탕으로 수체 내 유기물질에 내·외부적인 요인의 영향 정도를 파악하고자 하였다. 하류로 이동하는 모래 등을 조절하기 위해 설치된 유사조절지의 경우 하천의 유황(regime)을 변화시킬 수 있는 횡단구조물로, 유량 및 유속 변화에 의해 유수 및 정수 생태계의 특징을 모두 가질 수 있다(Kim, 2017). 이와 같은 유황 특성 변화는 하천 내 일차생산자의 조성 및 증식에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 내·외부 기원의 DOM 변화에 또한 영향을 줄 수 있다(Lee *et al.*, 2013; An *et al.*, 2019). 이에 따라 영주댐 유사조절지의 DOM 동태 변화에 따라 수중 유기물과 직·간접적인 관계를 가지는 물리·화학적 및 생물학적 환경 요인들의 변화를 함께 비교하여 DOM-강우량 및 수질-저차 생물군집(박테리아 및 동·식물플랑크톤)의 관계를 평가하였다.

재료 및 방법

1. 조사대상지 및 조사시기

영주댐 유사조절지는 경북 영주시 소재의 내성천 상류

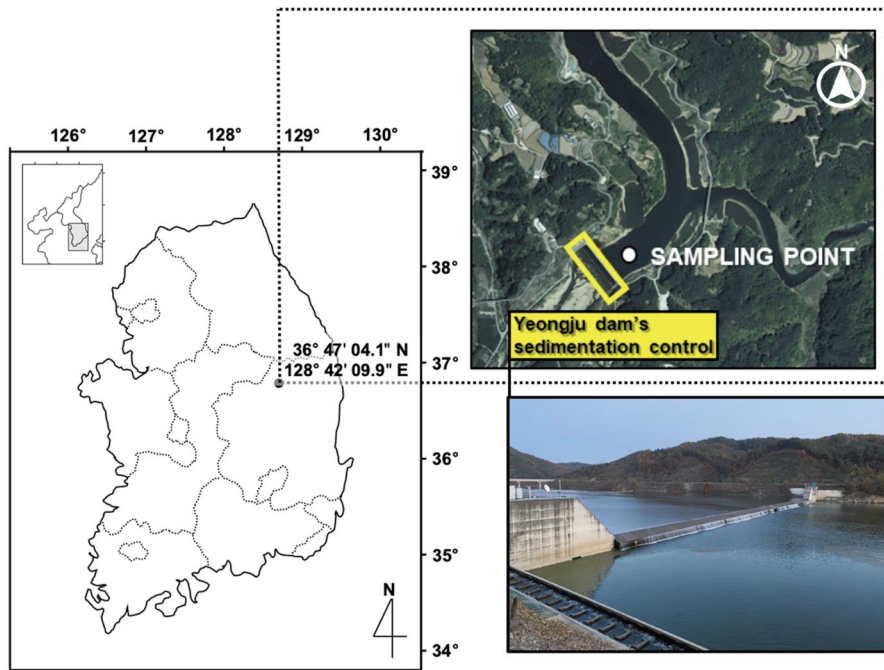


Fig. 1. Study site.

에 건설된 인공구조물로, 월류부 기준, 연장 173 m, 높이 10.0 m (비월류부 기준, 연장 288.2 m; 높이 18.3 m)의 규모를 가진다. 국내 대표적 모래하천으로 꼽히는 내성천 특성상 모래 침식의 우려가 있기 때문에 모래차단댐의 역할을 수행하여 하상변화 등을 최소화, 최종적으로 하천 친환경성을 유지하는 것을 목적으로 건설되었다 (Gang *et al.*, 2015; An *et al.*, 2019). 본 연구는 영주댐 유사조절지 상류 지점을 대상으로 2019년 6월 말부터 10월까지 약 월 2회 간격으로 수행되었다 (Fig. 1).

2. 3차원 형광 EEM 분석

조사기간 중 영주댐 유사조절지 수체 내 DOM의 형광 성분을 파악하기 위해 Van dorn 채수기를 이용, 정점에서부터 원수시료를 채수하여 3차원 형광 EEM 분석을 실시하였다. 수시료는 정점 수표면의 광도(light intensity)를 기준으로 상대 광도(relative light intensity)가 12% 및 1%가 되는 수심을 측정하여, 표층부(0~0.5 m, 상대 광도 100%) 포함 총 3개 수심에서 채수되었다. 시료 내 입자성 유기물(particulate organic matter)을 제거하기 위해 현장에서 바로 0.45 μm GF/F필터지(Whatman, Inc., NJ, USA)를 이용하여 여과하였으며, 여과수는 냉동 상태로 실험실로 운반, 분석 직전까지 냉동 보관(-20°C)하였다.

3차원 형광 EEM 스펙트럼(spectrum)은 F-7000형광광

도계(fluorescence spectrophotometer) (HITACHI, Tokyo, Japan)로 측정하였으며, 측정하기에 앞서 해동된 여과수의 흡광도를 254 nm에서 측정하여 그 값이 0.05 이하가 나오도록 3차 증류수로 희석한 후, 1N NaOH와 1N HCl 용액을 이용하여 pH가 3.0이 되도록 처리하였다. 전처리된 시료는 200~450 nm의 여기파장(ex)과 280~550 nm의 방출파장(em)을 5 nm 간격으로 측정하였다. 이때, 290 nm Cut-off filter를 이용하여 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하여 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼(Raman spectrum)과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차원 랄리산란(Raleigh scattering)의 효과를 제거하였으며, 동시에 용매로 사용한 3차 증류수를 바탕시료(blank)로 하여 시료와 동일한 방법으로 측정하여 얻어진 값을 시료의 측정값에서 차감하여 용매의 영향을 배제하였다. 또한, 시료의 EEM 분석 시 형광 세기에 영향을 줄 수 있는 외부 조건(e.g. 습도, 온도, 램프(lamp)의 상태)의 영향을 배제하기 위해 1, 4, 10, 20, 100 ppb 농도의 퀴닌황산염2수화물(Quinine Sulfate Dihydrate)을 EEM 분석, 농도별 ex 350 nm/em 450 nm 값으로부터 산출한 선형 회귀식의 기울기 값을 이용하여 시료의 측정값을 보정하였다.

3. DOM 성분 분석 및 지표(index) 산출

영주댐 유사조절지 정점의 27개(3개 수심×9회 조사) 3

Table 1. Summary of DOM indices used in this study, em = emission intensity; ex = excitation intensity.

Index	Calculation method	Description	Reference
Fluorescence index (FI)	Ratio of em 470 nm/ 520 nm at ex 370 nm	Value	DOM source
		Low ~1.2	Derived from terrestrial sources (e.g. plant and soil organic matter)
Humification index (HIX)	Peak area under em 435~480 nm/ 300~345 nm at ex 254 nm	High 1.8~	Derived from microbial sources (e.g. extracellular release and leachate from bacteria and algae)
		Value	DOM characteristic
		> 16	Strong humic character important terrigenous contribution
		6~10	Important humic character weak recent autochthonous component
Freshness index ($\beta:\alpha$)	Ratio of em 380 nm/ em _{max} (420~435 nm) at ex 310 nm	4~6	Weak humic character important recent autochthonous component
		< 4	Biological or aquatic bacterial origin
		α region: em _{max} (420~435 nm) at ex 310 nm - represents more decomposed DOM β region: em 380 nm at ex 310 nm - represents more recently produced DOM → The higher the $\beta:\alpha$ value, the higher the contribution rate of the recently produced DOM	Parlanti <i>et al.</i> , 2000; Wilson and Xenopoulos, 2009

차원 형광 EEM 데이터를 이용, PARAFAC 분석(Parallel Factor Analysis)을 통해 DOM 성분을 검출하였다(R package “StaRdom”, R studio). PARAFAC은 3차원 형광 EEM 매트릭스를 개별적인 형광 영역(i.e. PARAFAC 성분)으로 분리하여 각 영역에 대한 정성 및 정량 정보를 제공해주는 모델로, 유기물질의 농도 및 특성 변화에 따라 매트릭스로부터 분리되는 성분의 수 및 강도, 여기/방출 파장 값이 달라진다(Shutova *et al.*, 2014). 매트릭스로부터 분리되어 검출된 PARAFAC 성분들은 OpenFluor 데이터베이스(database)를 통해 타 연구논문 내 가장 유사한 성분과 매칭하여 각 성분의 특성을 파악하였으며, 이때 일치 여부는 다변량 통계에서 요인 분석 시 도출되는 요인 간 유사성을 판단하는 데 사용되는 지수인 Tucker의 합동 계수(Tucker’s Congruence Coefficient, TCC)를 기준으로 판단하였다.

또한 형광 EEM 스펙트럼 자료를 바탕으로 수체 내 DOM의 기원, 휴믹화 정도 및 신선도를 평가할 수 있는 DOM 지표-형광지표(Fluorescence index, FI); 휴믹지표(Humification index, HIX); 신선지표(Freshness index)를 산출하였으며, 산출 방법과 값에 따른 해석은(Table 1)에 정리하였다.

4. 물리·화학 및 생물학적 환경 요인 분석

영주담 유사조절지 정점의 표층부를 대상으로 DOM 동태 변화에 따른 물리·화학 및 생물학적 환경 요인의 변화를 파악하기 위해 강우 자료를 수집하고 수질 분석 및 박테리아, 동·식물플랑크톤 군집 조사를 실시했다.

조사기간 동안 영주담 유사조절지 지역의 강우 자료는 기상청 지상관측자료(http://web.kma.go.kr/weather/climet/past_cal.jsp) 영주 무인관서 데이터를 활용하였다. 2019년 장마 기간은 6월 26일부터 7월 29일로, 본 연구의 2~3차 조사 시기(7월 15일; 24일)가 장마 기간에 해당된다. 본 연구에서는 조사시기에 따른 강우량의 영향을 보다 뚜렷하게 나타낼 뿐만 아니라 하천의 횡단구조물인 유사조절지 특성상 강우 이후 집수역으로부터 유입된 유기물 등의 정체가 이루어질 것으로 판단하여 강우량(mm)을 조사일 직전 일주일 평균값으로 사용하였다(Table 2).

본 연구에서는 수온(Temperature), 용존산소(Dissolved oxygen, DO), pH, 전기전도도(Electrical conductivity, EC), 엽록소-a(Chlorophyll-a, Chl.a), 영양염(아질산성 질소, NO₂; 질산성 질소, NO₃; 암모니아성 질소, NH₄; 인산염 인, PO₄), 입자성 유기 탄소(Particulate organic carbon, POC)

Table 2. Rainfall information during sampling period (June~October, 2019; 9 times) in Yeongju area.

Sampling date	19/06/24	19/07/15	19/07/24	19/08/12	19/08/29	19/09/10	19/09/24	19/10/07	19/10/22
On the day	0	5	0	0	0	1.5	0	3.6	0
Rainfall (mm)	0.0	4.3	18.2	7.0	4.3	9.1	12.3	20.5	0.1
Average \pm s.d. in the previous week	± 0.1	± 6.9	± 28.0	± 9.6	± 6.7	± 11.1	± 21.4	± 34.2	± 0.1

s.d. = standard deviation

및 용존성 유기 탄소(DOC) 농도를 수질 환경 요인으로 분석하였다. 수온, DO, pH 및 EC의 경우, 현장에서 다항목 수질 측정기(U-51; HORIBA, Kyoto, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 그 외 Chl.a 농도와 영양염 및 유기 탄소(POC; DOC) 농도는 표층수를 채수하여 실내 분석하였다.

박테리아 및 동·식물플랑크톤 군집 분석을 위해 정점 표층부로부터 Van dorn 채수기를 이용하여 분석 대상별로 적정량의 원수를 채수하였다. 박테리아의 경우, 원수 250 mL를 채수하여 글루타르알데히드(glutaraldehyde)를 이용, 최종 농도가 2% (v/v)가 되도록 고정한 시료를 실험실로 운반하여 현존량을 파악하였다. 고정 시료는 실내에서 Whatman 0.2 μ m Nuclepore Track-Etch Membrane 필터지에 여과시킨 후, 필터지를 DAPI (4'-diamidino-2-phenylindole) 염색법에 따라 염색하였다(Porter and Feig, 1980). 박테리아 세포 수는 형광현미경(BX51; U-RFL-T; Olympus, Tokyo, Japan)을 통해 UV필터(420 nm) 하에서 염색된 세포를 계수, mL당 세포 수(cells mL⁻¹)로 환산하였다.

식물플랑크톤 분석 시료는 원수 500 mL에 루골용액 3.5 mL를 넣어 고정하였으며, 2주간 암소에 정치하여 침전시킨 후 상등액을 제거, 1 mL의 부차시료(subsample)을 취해 현미경(E-600; Nikon, Tokyo, Japan) 하에서 동정 및 Sedgwick Rafter cell counting chamber를 이용하여 계수하였다. 식물플랑크톤 현존량은 최종적으로 부피당 세포 수(cells mL⁻¹)로 환산하였다.

동물플랑크톤 군집 조사를 위해서 표층부로부터 원수 5 L를 정량 채수하여 동물플랑크톤 네트(망구 30 cm, 망목 60 μ m)을 통해 여과 후 중성포르말린으로 최종 농도가 4~5%가 되도록 고정한 시료를 실험실로 운반하였다. 고정 시료는 실내에서 적절한 생물량이 되도록 시료를 농축하여 1~5 mL의 부차시료를 취해 해부현미경(S8AP0; Leica, Wetzlar, Germany) 및 광학현미경(CKX41; Olympus, Tokyo, Japan) 하에서 윤충류, 지각류 및 요각류의 종 또는 속 수준으로 동정, 식물플랑크톤과 마찬가지로 Sedgwick Rafter cell counting chamber를 이용하여 계수하였다. 동물플랑크톤의 경우, 계수된 개체수를 부피당 개체수(inds. L⁻¹)로 최종 환산하였다.

5. 통계 분석

본 연구의 통계분석은 R 및 R studio (ver. 4.1.2)의 관련 패키지를 이용하였다(R Core Team, 2021). 상대 광도에 따른 수십별 PARAFAC 성분의 양 및 상대풍부도의 차이를 검정하기 위해 일원배치 분산분석(one-way Analysis of variance, ANOVA)을 실시하였으며(R package “dplyr”), DOM 특성과 물리·화학 및 생물학적 환경 요인 각각의 주요 요인을 도출하기 위해 prcomp 함수를 이용하여 주성분 분석(Principle Component Analysis, PCA)을 실시하였다. 이때, 물리·화학적 요인(강우량 및 수질)과 생물학적 환경 요인(박테리아 및 동·식물플랑크톤 군집)은 분산 인플레이션 인자(Variance inflation factor, VIF) 분석을 통해 변수 간 공선성을 식별하여 타 변수와 강한 상관관계를 보이는 변수(VIF 값 10 이상)를 제외하였다(R package “VIF”). 또한, relweights 함수를 사용하여 상대적 중요도(Relative importance, RI) 분석을 실시, DOM 특성과 환경 요인 간 회귀 분석 시 각 회귀 인자(환경 요인)의 기여도의 정량화를 통해 PARAFAC 성분과 DOM 지표와의 RI 값이 상위 30% 내외로 높은 환경 요인들을 선별하였다. 이후 DOM 특성 및 환경 요인들의 제 1, 2 주성분(PC1; PC2) 축 간 산점도를 그려 DOM 특성이 변화함에 따른 수질(강우 포함) 및 저차 생물군집의 반응을 분석하였다. DOM 특성 요인 중 PARAFAC 성분과 생물학적 환경 요인 중 동·식물플랑크톤 분류군별 데이터는 상대풍부도(%) 값을 사용하였으며, 강우량, 수질 데이터 및 생물군집 현존량의 경우 로그(log10) 변환하여 통계 분석에 사용하였다.

결과 및 고찰

1. DOM 특성 시공간 변화

1) PARAFAC 모델을 이용한 DOM 성분 분석

PARAFAC 모델에 의해 조사기간 중 영주댐 유사조절지로부터 채수한 원수의 DOM은 총 7가지 성분(PARAFAC 성분 C1-C7)으로 구분되었다(Fig. 2).

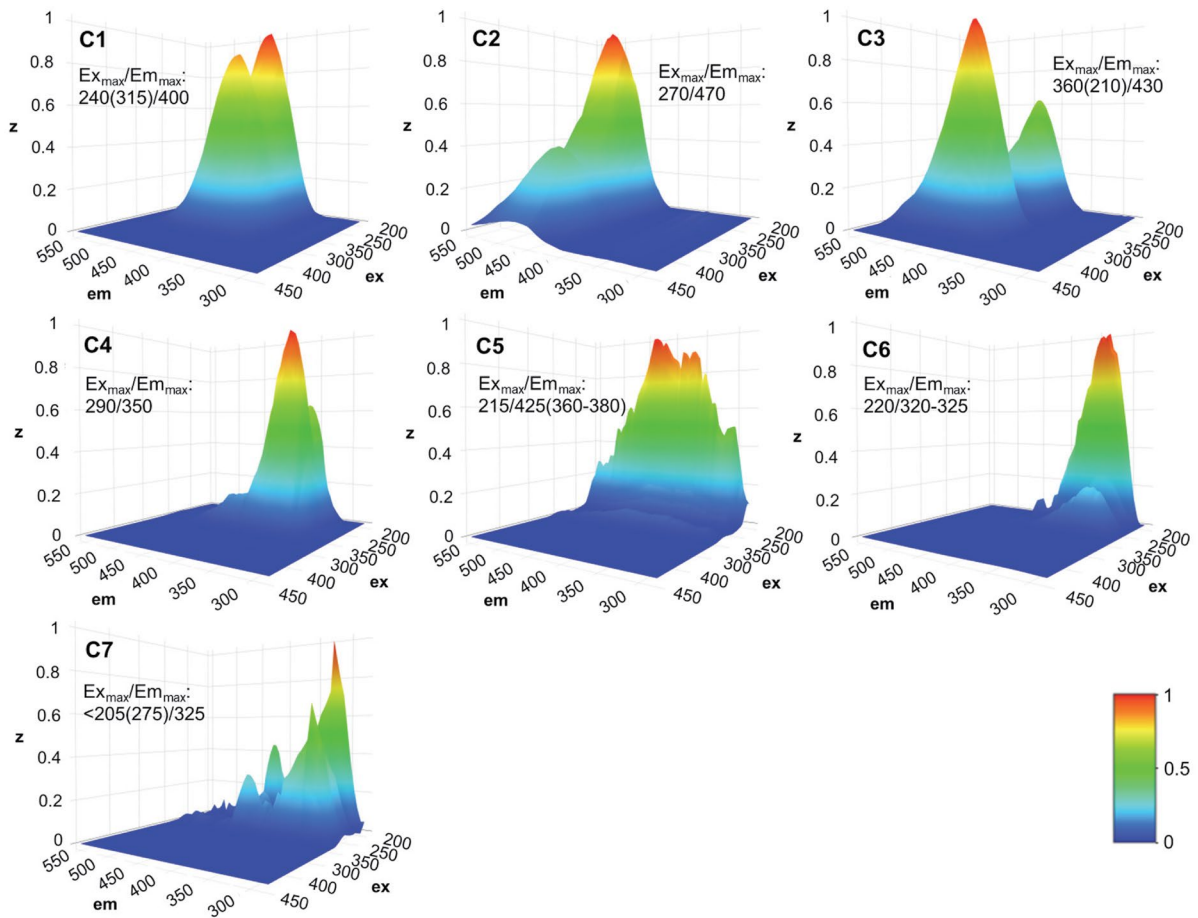


Fig. 2. 3D plots of determined components from the 7-component PARAFAC model; these generated from 27 samples collected from sediment control dam in Yeongju.

OpenFluor 데이터베이스를 통해 타 연구논문 내 성분들과 비교하여 본 연구에서 검출된 PARAFAC 성분 특성을 Table 3과 같이 정리하였으며, 대부분의 성분들은 TCC 값이 0.95 이상으로 타 연구논문 내 성분들과 매우 유사했으나 C5의 경우 0.86의 낮은 TCC 값을 보여 기존에 연구된 바 있는 PARAFAC 성분과 다소 차이를 가지는 것으로 나타났다. PARAFAC 성분 특성을 바탕으로 했을 때(Murphy *et al.*, 2011; Shutova *et al.*, 2014; Gonçalves-Araujo *et al.*, 2015; Hambly *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2015; Dainard *et al.*, 2019), 영주댐 유사조절지 내 DOM은 4개의 휴믹계열(C1-3; C5)과 3개의 단백질계열(C4; C6-7)의 성분으로 구성되며, 단백질계 DOM의 경우 모두 트립토판(tryptophan) 유사 계열 성분으로 분석되었다. 휴믹계 유기물질 중 C3는 생태계 전역에서 검출되지만 특히 습지나 숲에서 그 빈도가 높은 것으로 알려져 있으며, C5의 경우 주로 폐수, 습지 및 농지로부터 검출되는 성분이다(Fellman *et al.*, 2010).

단백질-트립토판 유사계인 C4 성분은 폐수의 유입에 따라 증가하는 경향이 있는 것으로 연구된 바 있다(Zhao *et al.*, 2017). 반면, 수체 내부로부터 생성된 단백질-트립토판 유사계 유기물질인 C6과 C7은 미생물 물질대사에 의해 방출되는 성분으로, 아미노산 농도와 강한 상관관계를 갖는다는 특징으로 인해 DOM의 생체이용률(bioavailability)에 대한 유용한 지표로 여겨진다(Fukuzaki *et al.*, 2014; Yamashita *et al.*, 2015). 특히, C6 성분은 녹조를 유발하는 대표 남조류 종인 *Microcystis aeruginosa*로부터 검출된 바 있다(Murphy *et al.*, 2011). 본 연구에서는 이러한 특성을 바탕으로 각 성분들의 기원에 초점을 맞추어 크게 내부 생성 유기물(Autochthonous OM, C1; C6-C7)과 외부 기원 유기물(Allochthonous OM, C2-C5)로 분류하였다.

각 PARAFAC 성분의 형광 최대값의 합(the sum of the fluorescence maximum score, total F_{max} in Raman Unit)은 DOM 총량을 의미한다. 조사기간 중 최저 0.01649 RU~최

Table 3. Classification of Excitation-Emission Matrix (EEM) fluorescence properties with PARAFAC components and each description based on the OpenFluor database. Seven components are classified into two groups (Auto-OM = Autochthonous organic matter, Allo-OM = Allochthonous organic matter) in consideration of the characteristics of each component.

Comp.	Excitation maximum (nm)	Emission maximum (nm)	Description	TCC*	Group
C1	240 (315)	400	Humic-like; Terrestrial delivered Reprocessed components	0.99 ^{a)}	Auto-OM
C2	270	470	Humic-like; Terrestrial delivered components	0.98 ^{a)}	Allo-OM
C3	360 (210)	430	Humic-like components, similar to Ultraviolet C humic-like	0.96 ^{b)}	Allo-OM
C4	290	350	Protein, tryptophan-like components	0.98 ^{c)}	Allo-OM
C5	215	425 (360~380)	Humic-like components, similar to Ultraviolet A humic-like	0.86 ^{d)**}	Allo-OM
C6	220	320~325	Autochthonous protein, tryptophan-like components	0.96 ^{e)}	Auto-OM
C7	< 205 (275)	325	Autochthonous protein-like components, also referred as tryptophan-like	0.95 ^{f)}	Auto-OM

*Tucker's Congruence Coefficient: 1 would be perfect similarity (Parr *et al.*, 2014)

**No direct match within the OpenFluor database (= under 0.95 of TCC)

^{a)}Shutova *et al.*, 2014; ^{b)}Hambly *et al.*, 2015; ^{c)}Murphy *et al.*, 2011; ^{d)}Dainard *et al.*, 2019; ^{e)}Yu *et al.*, 2015; ^{f)}Gonçalves-Araujo *et al.*, 2015

고 0.03796 RU 범위로 DOM 총량이 분석되었으며, 상대 광도에 따른 수심에 상관없이 7월 초 가장 많은 양이 검출되었다(100% 수심-0.03796, 12% 수심-0.03671, 1% 수심-0.03773). 반면 최저치를 보이는 시기는 수심에 따라 다르게 나타났다(상대 광도 100% 수심-0.016486; 10월 말, 12% 수심-0.016942; 10월 초, 1% 수심-0.016525; 8월 말)(Table 4). 하지만 조사기간 중 DOM 총량, 성분별 검출량 및 상대풍부도를 수심별로 비교했을 때 통계적으로 유의한 차이는 나타나지 않아(one-way ANOVA, $p > 0.05$), 하천 내 유기물의 내·외부 기원 특성과 분해를 통한 생체이용 정도 등은 수심에 따른 광량의 차이와 이로 인한 식물 플랑크톤의 활성 정도와 뚜렷한 관계를 가지지 않는 것으로 분석되었다.

뚜렷한 계절변화의 차이는 보이지 않아 수심에 따른 DOM 총량 분포의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 계절별로는 6월과 7월 모든 수심에서 가장 많은 양의 DOM이 검출되었으며, 특히 7월 초 최대값을 나타낸 이후 감소하는 동일한 경향을 보였다. 이후 8월 초~말 DOM 검출량이 다소 증가하는 양상을 보였으나, 수심별 일부 특정 시기를 제외하고 뚜렷한 증감 현상은 나타나지 않았다(Fig. 3).

PARAFAC 성분(C1-C6)의 특성을 고려하여 내부생성 및 외부유입 유기물로 분류, 조사시기에 따른 영주담 유사 조절지 수중 DOM의 주요 기원을 파악한 결과, 내·외부 유기물의 비율은 조사기간 중 각각 50% 안팎에서 일정하게 유지되며 변화의 폭이 매우 적은 것으로 나타나, 수심 및 계절과 상관없이 내부 기원 유기물과 외부 기원 유기물

의 비율이 동일한 것으로 분석되었다(Table 4). 이처럼 조사기간 중 내부 및 외부 기원 유기물의 비율이 안정적으로 유지되는 경향은 외부로부터 유입된 유기물이 수체 내에서 지속적으로 분해되어 내부 유기물로 전환된 결과로 판단된다.

내부생성 유기물은 대부분의 조사시기에서 육상으로부터 유입되어 수체 내 분해 등의 재처리 과정을 거쳐 생성되는 C1 성분이 전체 50% 이상을 차지하는 것으로 분석되었다. 한편 미생물 물질대사와 직접적인 관련이 있는 C6-C7 성분은 여름철 증가하여 7월의 경우 내부생성 유기물 내에서 50% 이상의 높은 비중을 차지하기도 하였으나, 그 외 시기에는 수심에 따라 비율이 다소 상이한 것으로 나타났다(Fig. 4(A), (C), (E)). 외부유입 유기물의 경우 모든 수심에서 동일하게 육상 기원의 C2-C3 성분이 주를 이루고 있는 것으로 확인되었으며, 해당 성분들은 조사기간 중 큰 변동없이 외부유입 유기물에서 가장 높은 비중을 차지하는 것으로 분석되었다. 폐수의 유입과 관련 있는 것으로 분류되는 C4-C5 성분 중, 농지로부터 유입된 폐수에서 주로 검출되는 C5의 경우 여름철 전반적으로 증가하다 10월 이후 급격히 감소하는 경향이 수심에 상관없이 유사하게 나타났으나, C4의 경우 10월 이후 증가하는 반대의 경향을 보였다(Fig. 4(B), (D), (F)).

2) DOM 지표를 이용한 DOM 특성 평가

형광 3차원 EEM 스펙트럼 자료로부터 산출되는 용존유기물 지표(DOM index)를 기준으로 영주담 유사조절지 수체 내 DOM의 기원, 휴믹화 정도 등의 변화 경향을 평가하

Table 4. The amount and relative abundance of PARAFAC components (F_{max}) by water depth according to relative light intensity (RLI) during the sampling period (June~October, 2019; 9 times).

RLI	Sampling date	Water depth (m)	Auto-OM			Allo-OM				Total
			C1 %	C6 %	C7 %	C2 %	C3 %	C4 %	C5 %	
100%	19/06/24	0.0 ~ 0.5	0.00954 30.84	0.00406 13.12	0.00349 11.27	0.00407 13.15	0.00366 11.84	0.00464 14.99	0.00148 4.78	0.03093 100
	19/07/15		0.00923 24.31	0.00636 16.75	0.00583 15.36	0.00440 11.58	0.00390 10.27	0.00440 11.60	0.00385 10.13	0.03796 100
	19/07/24		0.00690 29.80	0.00457 19.74	0.00221 9.56	0.00314 13.55	0.00268 11.57	0.00219 9.47	0.00146 6.32	0.02314 100
	19/08/12		0.00660 30.75	0.00185 8.64	0.00243 11.33	0.00313 14.61	0.00270 12.57	0.00210 9.78	0.00265 12.33	0.02146 100
	19/08/29		0.00832 29.20	0.00337 11.84	0.00350 12.29	0.00350 12.27	0.00346 12.14	0.00349 12.24	0.00286 10.03	0.02850 100
	19/09/10		0.00584 31.99	0.00120 6.58	0.00134 7.37	0.00282 15.42	0.00270 14.81	0.00178 9.74	0.00257 14.09	0.01826 100
	19/09/24		0.00672 35.09	0.00093 4.85	0.00116 6.03	0.00343 17.88	0.00336 17.56	0.00201 10.47	0.00156 8.12	0.01916 100
	19/10/07		0.00608 36.25	0.00135 8.05	0.00131 7.81	0.00321 19.12	0.00317 18.89	0.00132 7.89	0.00033 1.99	0.01679 100
	19/10/22		0.00584 35.40	0.00194 11.75	0.00158 9.58	0.00256 15.50	0.00249 15.11	0.00189 11.44	0.00020 1.22	0.01649 100
12%	19/06/24	1.5	0.00999 30.66	0.00448 13.73	0.00321 9.85	0.00435 13.34	0.00388 11.90	0.00563 17.28	0.00106 3.24	0.03259 100
	19/07/15	0.8	0.00941 25.62	0.00569 15.50	0.00557 15.18	0.00444 12.11	0.00381 10.37	0.00452 12.31	0.00327 8.90	0.03671 100
	19/07/24	0.5	0.00668 34.69	0.00147 7.64	0.00216 11.21	0.00299 15.53	0.00251 13.05	0.00225 11.65	0.00120 6.23	0.01927 100
	19/08/12	0.8	0.00640 30.72	0.00187 8.96	0.00230 11.04	0.00306 14.69	0.00266 12.79	0.00199 9.53	0.00256 12.27	0.02083 100
	19/08/29	0.8	0.00465 25.28	0.00217 11.81	0.00243 13.19	0.00200 10.86	0.00194 10.56	0.00253 13.77	0.00267 14.53	0.01841 100
	19/09/10	0.4	0.00611 31.89	0.00141 7.36	0.00154 8.03	0.00299 15.61	0.00282 14.74	0.00171 8.94	0.00257 13.42	0.01915 100
	19/09/24	0.95	0.00662 33.06	0.00144 7.21	0.00098 4.88	0.00336 16.79	0.00340 17.00	0.00247 12.34	0.00174 8.72	0.02001 100
	19/10/07	1.5	0.00601 35.47	0.00115 6.77	0.00161 9.51	0.00318 18.76	0.00311 18.38	0.00148 8.72	0.00040 2.39	0.01694 100
	19/10/22	2.7	0.00596 31.21	0.00278 14.56	0.00182 9.50	0.00259 13.54	0.00269 14.09	0.00327 17.09	0.00000 0.00	0.01911 100
1%	19/06/24	3.0	0.01067 34.39	0.00338 10.91	0.00277 8.92	0.00482 15.52	0.00430 13.87	0.00426 13.73	0.00082 2.66	0.03103 100
	19/07/15	1.5	0.01057 28.02	0.00899 23.82	0.00281 7.45	0.00503 13.33	0.00457 12.10	0.00382 10.13	0.00194 5.15	0.03773 100
	19/07/24	2.5	0.00585 33.23	0.00100 5.71	0.00182 10.33	0.00290 16.48	0.00258 14.65	0.00194 11.00	0.00152 8.61	0.01761 100
	19/08/12	1.5	0.00670 29.33	0.00256 11.20	0.00325 14.24	0.00319 13.98	0.00276 12.08	0.00197 8.62	0.00241 10.54	0.02285 100
	19/08/29	2.7	0.00472 28.56	0.00135 8.15	0.00174 10.53	0.00208 12.58	0.00208 12.62	0.00218 13.16	0.00238 14.39	0.01653 100
	19/09/10	2.5	0.00600 34.72	0.00134 7.73	0.00126 7.31	0.00299 17.30	0.00293 16.96	0.00146 8.46	0.00130 7.53	0.01728 100
	19/09/24	1.1	0.00654 31.65	0.00175 8.45	0.00112 5.43	0.00333 16.13	0.00338 16.33	0.00297 14.37	0.00158 7.63	0.02067 100
	19/10/07	3.1	0.00588 30.65	0.00254 13.23	0.00217 11.31	0.00310 16.13	0.00314 16.38	0.00202 10.54	0.00034 1.76	0.01919 100
	19/10/22	4.5	0.00641 33.46	0.00249 12.98	0.00196 10.23	0.00279 14.57	0.00283 14.76	0.00268 14.01	0.00000 0.00	0.01916 100

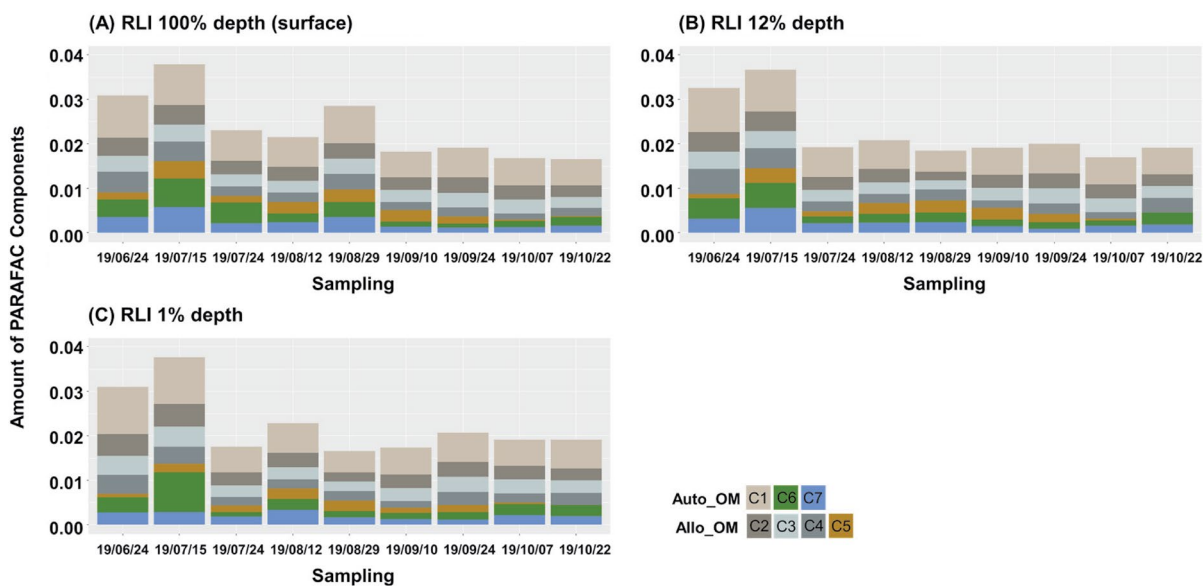


Fig. 3. The tendency of temporal and spatial changes in the total amount of PARAFAC components (F_{max}) by water depth according to relative light intensity (RLI).

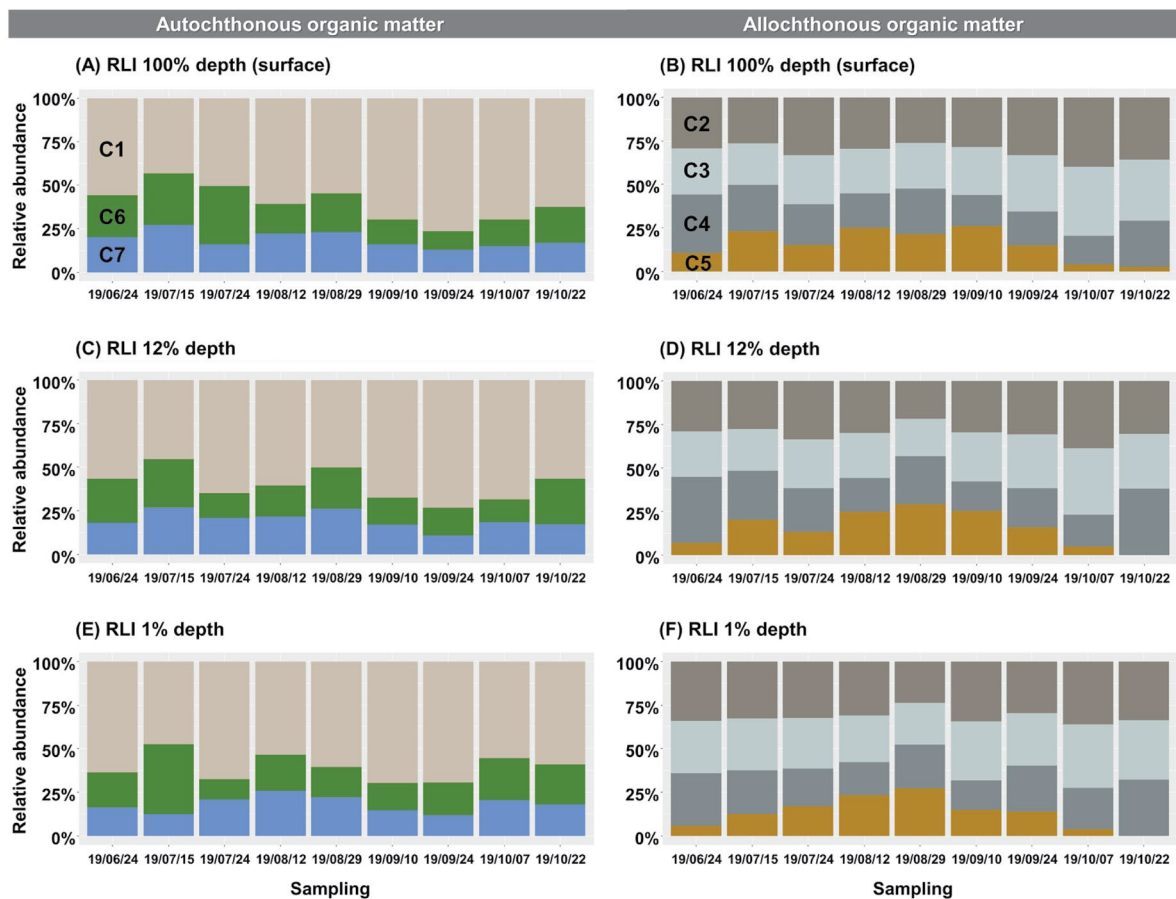


Fig. 4. The tendency of temporal and spatial changes in the relative abundance of PARAFAC components ($\% F_{max}$) by organic origin; autochthonous organic matter (A, C, E), allochthonous organic matter (B, D, F) by water depth according to relative light intensity (RLI).

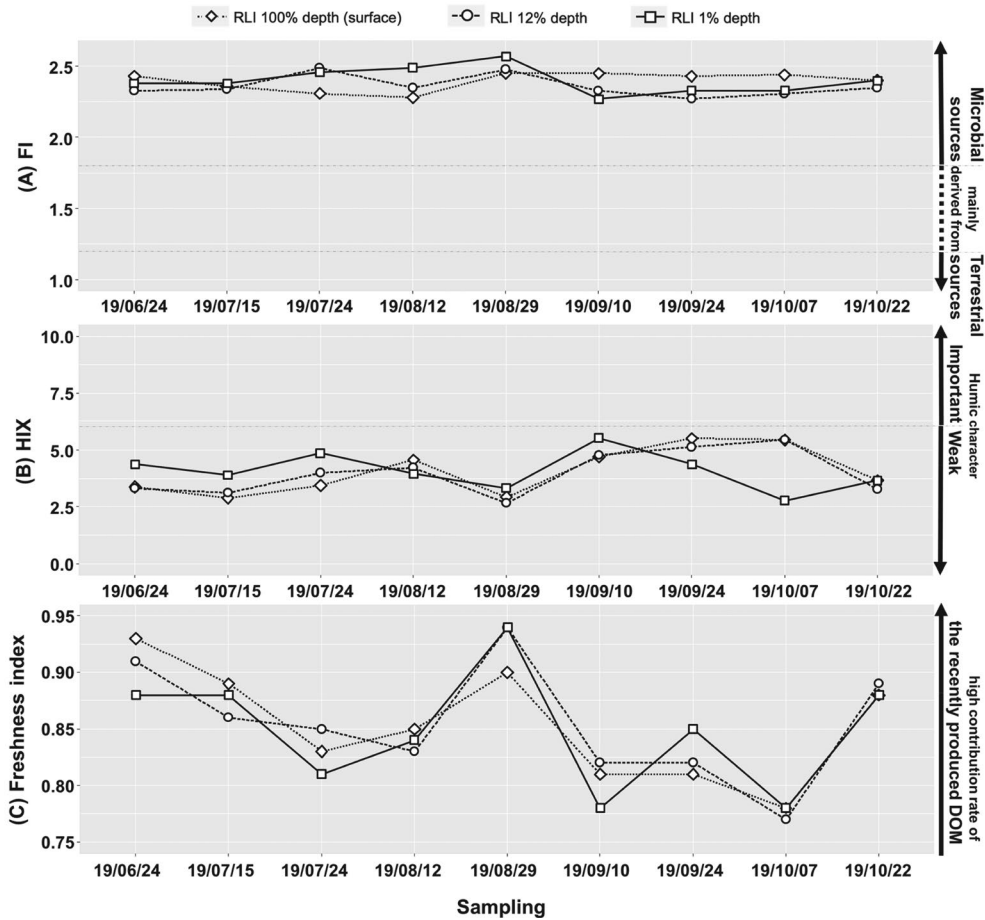


Fig. 5. The tendency of temporal and spatial changes in the DOM index- (A) FI, fluorescence index; (B) HIX, humification index; (C) Freshness index by water depth according to relative light intensity (RLI), diamond-relative light 100% depth; circle-relative light 12% depth; rectangular-relative light 1% depth.

여 Fig. 5에 나타내었다. 내·외부 유기물 기원을 추정할 수 있는 FI는 조사기간 중 상대 광도별 수심에 상관없이 지속적으로 1.8 이상의 값을 보여 본 조사가 실시된 여름~가을철 영주댐 유사조절지 수체 내 DOM 성분은 박테리아 및 식물플랑크톤의 세포 외부로부터 유리되거나 세포로부터 침출된 내부 기원 성분들이 주를 이루는 것으로 나타났으나, 수심에 따라 FI 값의 변화 경향은 상대적으로 상이한 것으로 보아 미생물 기원의 기여 정도에는 차이가 발생하는 것으로 보여진다(Fig. 5(A)). 또한 FI 지수의 경우 지속적으로 내부 기원 유기물의 우점을 나타내어 PARAFAC성분의 7가지 성분으로 구분한 내·외부 기원의 기여 정도와는 다소 차이를 나타내었다. 특정 두 파장값의 비율로 산출되는 기존의 FI 지수에 비해 PARAFAC의 경우 보다 세분화된 파장 특성을 고려하여 세분화된 성분을 비교할 수 있으므로, 내·외부 유기물의 우점 정도와 성분을 보다 구체적으로 특정하는 데 사용될 수 있을 것으로 판단된다

(Murphy *et al.*, 2011). 휴믹화 정도를 나타내는 HIX의 경우 조사기간 중 지속적으로 16 이하의 값을 나타내 수체 내 유기물의 휴믹화(humification) 정도는 낮은 것으로 분석되었다. 따라서, 수체에 존재하는 유기물은 미생물이 먹이원으로 소비하기에 용이한 상태로 존재했을 것으로 분석되었다. 계절에 따른 HIX 값의 변화 폭은 모든 수심에서 기준이 되는 16보다 매우 낮은 3에서 6 사이의 범위를 보여 계절에 따른 유기물의 휴믹화 경향의 변화는 나타나지 않았다(Fig. 5(B)). 한편, 수중 존재하는 유기물의 신선 정도를 나타내는 Freshness index는 수심별 차이는 매우 적은 것으로 나타났으나 계절에 따른 변화폭은 큰 것으로 나타나, 수체 내 유기물의 생성과 분해가 계속적으로 반복하여 발생하는 것으로 보여진다(Fig. 5(C)). 수체 내 유기물의 기원과 특성 분석에 주로 사용되는 3개의 DOM 지표를 종합적으로 봤을 때, 영주댐 유사조절지 수체 내 생물학적 기원의 유기물 생성은 한여름인 8월 말에 가장 활발하게

생성되는 것으로 판단된다.

3) DOM 특성 주성분 분석

PARAFAC 성분비 (C1-C7; Auto_OM=C1+C6+C7, 내부생성 유기물 그룹; Allo_OM=C2+C3+C4+C5, 외

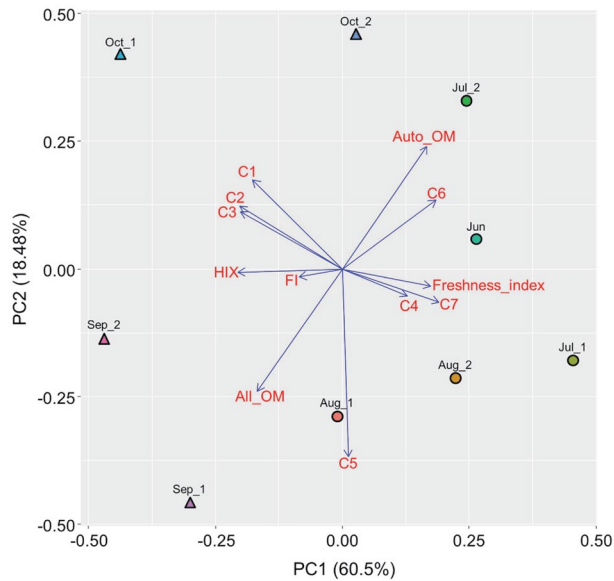


Fig. 6. Principle components analysis ordination of component 1 and 2 (PC1; PC2) with vector loadings for DOM characteristic variables, circle-summer; triangle-fall.

부유입 유기물 그룹)와 DOM 지표 (HIX; FI; Freshness index)를 이용하여 조사기간 중 영주댐 유사조절지 수체의 DOM 특성의 PCA 분석을 수행한 결과, C5 성분을 제외한 나머지 PARAFAC 성분과 DOM 지표들은 PC1 축에 의해, C1 및 C5 성분과 내부생성 및 외부유입 유기물 그룹은 제 PC2 축에 의해 설명되었다.

PC1 축은 조사 시기에 따른 DOM 관련 성분 변이의 60.5%를 설명하였으며, 계절에 따라 DOM 특성이 구분되고, 여름철 비점 유기물의 유입과 관련이 있는 트립토판 유사계열의 유기물 (C4)과 내부생성 트립토판 유사계열의 유기물 (C6; C7)이, 가을철 육상 기원의 휴믹계 유기물 (C1-C3)의 영향이 크게 작용하는 것으로 분석되었다. 또한, 여름철 수체 내부에서 새롭게 생성되는 미생물 기원의 유기물이 많은 반면, 가을에는 내부생성 대비 외부로부터 유입된 유기물의 분해가 활발하게 이루어지는 것으로 보여진다. 반면 PC2 축의 경우 PC1 축에 비해 변이를 설명하는 비중은 낮았으나 DOM 조성 내 농가 폐수 기원의 휴믹계 유기물 (C5) 비중이 높을 때 외부유입 유기물 비중이, 육상으로부터 유입되어 수체 내부에서 재처리된 휴믹계 유기물 (C1)의 비중이 높을 때 내부생성 유기물 비중이 증가하는 경향이 확인되었다 (Fig. 6).

2. 수질 및 생물학적 환경 요인 주성분 분석

영주댐 유사조절지 수체의 DOM 특성과 물리·화학 및

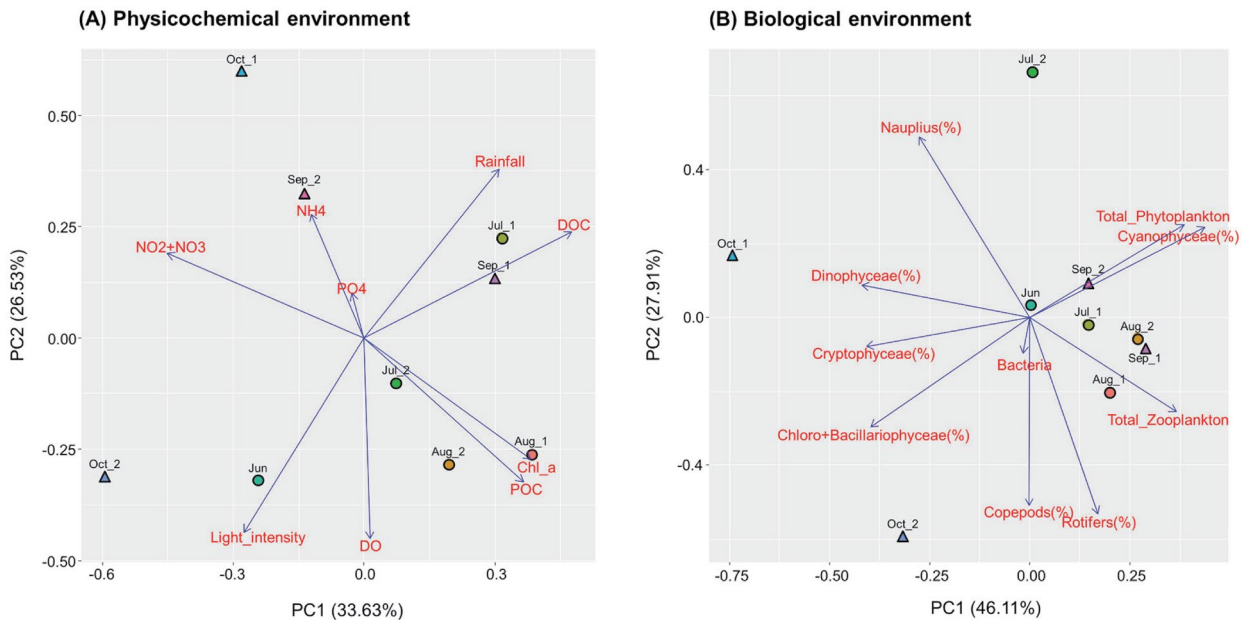


Fig. 7. Principle components analysis ordination of component 1 and 2 (PC1; PC2) with vector loadings for (A) physicochemical and (B) biological environmental variables; circle-summer, triangle-fall.

Table 5. Variance inflation factor (VIF) values and relative importance (RI) values for DOM characteristics of physicochemical and biological factor; bold-under VIF 10; shade-RI value in the top 33.3%. In the case of environmental factors having a VIF value of 10 or more, RI analysis was not performed.

Environmental factor	VIF	RI(%) for DOM characteristic factors											Freshness index
		C1 (%)	C6 (%)	C7 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)	Auto_& Allo_OM (%)	HIX	FI		
Rainfall (mm)	6.96	6.2	4	28	13.3	8.2	72.2	14	10.8	23.7	21.4	67.1	
Light intensity ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	2.32	40.1	6.4	35.3	6.5	5.3	17.3	7.4	3.1	5.7	4.8	10.7	
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	18.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
DO (mg L^{-1})	9.24	28.2	62	20.7	49.7	55.8	5	4.5	52.3	56.5	58.2	14.1	
pH	14.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	7.98	9.4	11.5	3.1	10.1	14.2	4.2	1.8	8.3	9	11.1	2	
Chl.a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.43	16.1	16.1	12.9	20.4	16.5	1.2	72.3	25.5	5	4.5	6	
NO ₂ + NO ₃ (mg L^{-1})	4.68	43.5	9.6	45.6	40	34.8	39.6	26.7	9.4	27.5	8.5	35.9	
NH ₄ (mg L^{-1})	1.45	3.7	0.8	2.9	2.7	2.4	3.1	1.6	0.6	3.3	40.3	2.1	
PO ₄ (mg L^{-1})	1.18	9.3	42.1	4	2.7	6.3	0.6	11	29	4	17.1	0.5	
POC (mg L^{-1})	2.89	35.4	35.5	33.2	44.3	50.1	10.8	13.1	22.1	36.3	27	16.8	
DOC (mg L^{-1})	2.01	8.1	11.9	14.2	10.2	6.3	46	47.5	39	29	7.1	44.7	
Bacteria ($\times 10^6$ cells mL^{-1})	1.04	31.3	69.1	51.5	33.8	38.1	5.7	1.8	57	64.4	21.5	20.3	
Total Phytoplankton (cells mL^{-1})	1.17	40.6	14.7	13.3	47.7	53.8	47.6	31.8	2.3	29.6	18.8	43.3	
Total Zooplankton (inds. L^{-1})	1.17	28.1	16.2	35.2	18.4	8.1	46.6	66.3	40.6	6	59.8	36.4	
Cyanophyceae (%)	3.66	53	14	61.6	24.6	35	12.2	32.4	20.1	19.6	33.9	15.3	
Chloro + Bacillariophyceae (%)	4.26	20	50.1	15.7	49.5	46.4	39.6	13.6	15.7	64	12.4	52	
Cryptophyceae (%)	2.32	19.3	11.5	7.3	21.7	16.6	30.6	39.4	18	16.1	7.6	28.6	
Dinophyceae (%)	1.28	7.8	24.4	15.4	4.2	2	17.5	14.7	46.3	0.3	46.1	4.2	
Rotifers (%)	7.87	41.2	35.3	2.8	3.4	12.9	32.5	8.8	18	4.1	26.9	12.9	
Cladocerans (%)	4.38	26.4	18.8	9.7	0.8	13	14.1	4.5	8.7	2.2	20.3	4.4	
Copepods (%)	1.18	9.4	33.7	85.1	84.4	50.3	34.6	52.8	64.6	89.7	7.4	77.7	
Nauplius (%)	3.37	23	12.2	2.4	11.3	23.8	18.8	33.8	8.6	3.9	45.4	5	

Table 6. Principal component (PC) 1 and 2 loadings for DOM characteristics, physicochemical and biological variables, Auto-OM = Autochthonous organic matter (C1 + C6 + C7); Allo-OM = Allochthonous organic matter (C2 + C3 + C4 + C5). These loadings correspond to Fig. 8 and Fig. 9(A), (B), respectively.

DOM characteristics	PC1	PC2	Physicochemical variables	PC1	PC2	Biological variables	PC1	PC2
C1 (%)	-0.30	0.30	Rainfall	0.33	0.40	Bacteria	-0.02	-0.09
C6 (%)	0.32	0.23	Light intensity	-0.29	-0.46	Total Phytoplankton	0.37	0.24
C7 (%)	0.33	-0.11	DO	0.01	-0.48	Total Zooplankton	0.35	-0.24
C2 (%)	-0.35	0.21	Chl.a	0.40	-0.29	Cyanobacteria (%)	0.42	0.24
C3 (%)	-0.35	0.19	NO ₃ + NO ₂	-0.48	0.20	Chlro + Bacillariophyceae (%)	-0.38	-0.28
C4 (%)	0.22	-0.09	NH ₄	-0.13	0.29	Cryptophyceae (%)	-0.39	-0.08
C5 (%)	0.02	-0.64	PO ₄	-0.03	0.11	Dinophyceae (%)	-0.40	0.08
Auto_OM (%)	0.29	0.41	POC	0.39	-0.34	Rotifers (%)	0.16	-0.51
Allo_OM (%)	-0.29	-0.41	DOC	0.50	0.25	Copepods (%)	0.00	-0.49
FI	-0.36	-0.01				Nauplius (%)	-0.27	0.47
HIX	-0.15	-0.03						
Freshness index	0.30	-0.06						

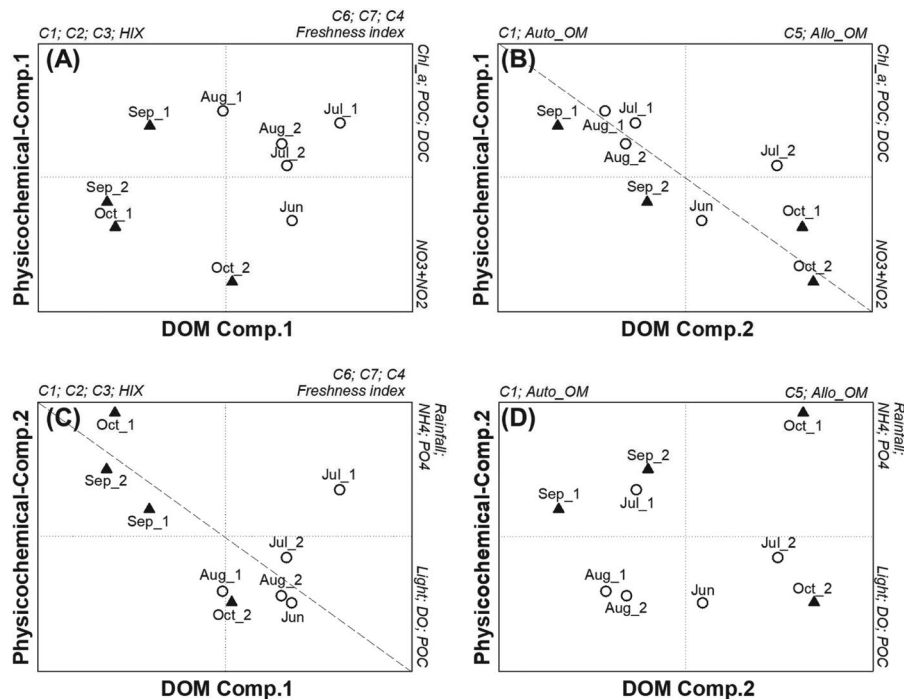


Fig. 8. The scatter plot using the principal component 1 and 2 loadings of DOM characteristics (X-axis) and physicochemical environmental variables (Y-axis) for each sampling period.

생물학적 환경 요인의 관계를 분석하기에 앞서 동일 기간의 강우량, 수질 및 생물군집 데이터를 이용하여 PCA를 실시, 조사시기 간 유사도를 분석하고 주로 영향을 미치는 환경 요인을 파악하였다(Fig. 8). 이때, 강우 데이터는 수질 환경 요인으로 포함하여 분석하였다. 모든 환경 요인을 대

상으로 분산 인플레이션 인자(VIF) 및 RI 분석을 실시한 결과값을 Table 5에 정리, DOM 특성과의 관계 분석에 있어 다중공선성 문제가 없고 상대적 중요도(RI)가 높은 요인을 선별하여 분석을 수행하였다.

물리·화학적 환경 요인 중 Chl.a 농도, NO₂ + NO₃ 및 입

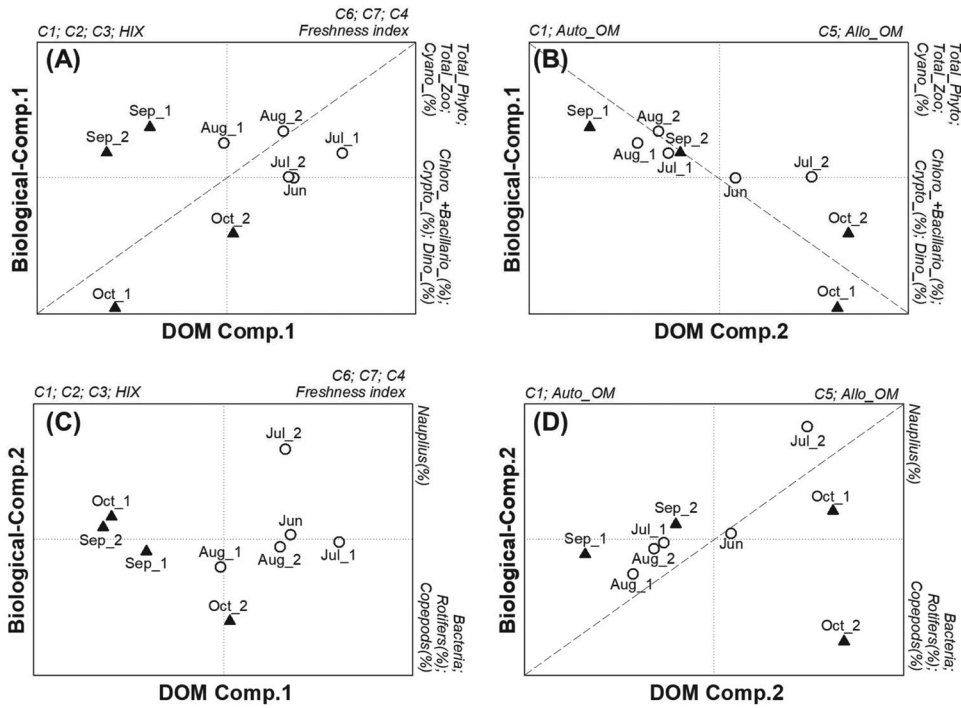


Fig. 9. The scatter plot using the principal component 1 and 2 loadings of DOM characteristics (X-axis) and biological environmental variables (Y-axis) for each sampling period.

자성·용존성 유기탄소(POC; DOC) 농도는 PC1 축에 의해, 그 외 강우(rainfall), 광도(light intensity), 용존산소(DO), NH₄, PO₄ 및 POC 농도는 PC2 축에 의해 설명되었다. 조사 기간 중 물리화학적 특성은 Chl.a 농도와 유기탄소 농도가 높은 동시에, 영양염류 중 NO₂+NO₃ 농도가 낮았던 시기(7월~9월초)와 강우량이 증가하며 NH₄ 및 PO₄ 농도의 증가, 광도 및 DO가 감소하는 시기(7월초, 9~10월)로 뚜렷이 구분되는 경향이 확인되었다(Fig. 7(A)).

생물학적 환경 요인의 경우, 동·식물플랑크톤의 현존량(total zooplankton, total phytoplankton) 및 식물플랑크톤 분류군별 상대풍부도(%)는 PC1 축, 박테리아 현존량(bacteria)과 동물플랑크톤 분류군별 상대풍부도(%)는 PC2 축에 의해 설명되었다. 10월 조사시기를 제외한 대부분의 시기는 동물 및 식물플랑크톤의 현존량이 높고, 특히 식물플랑크톤 군집 내 녹조류+규조류(Chloro+Bacillariophyceae), 은편모조류(Cryptophyceae), 와편모조류(Dinophyceae) 대비 남조류(Cyanophyceae)의 비중이 큰 특성을 보이는 것으로 구분되었다. 한편, 6~7월 말 시기에는 여름~초가을의 타 조사시기 대비 비교적 같은 경향이 약하게 나타났다. 박테리아 현존량과 동물플랑크톤 분류군별 상대풍부도(%, Rotifers; Copepods; Nauplius)는 조사시기에 따른 경향이 뚜렷하게 나타나

지 않았으나, 박테리아 현존량, 윤충류(rotifers) 및 요각류(copepods) 상대풍부도와 요각류 유생(nauplius) 상대풍부도는 상반된 경향을 보였다(Fig. 7(B)).

3. DOM 특성과 물리·화학 및 생물학적 환경 요인 간 관계 분석

DOM 특성 및 환경 요인들의 PCA 결과로부터 주성분 1, 2(PC 1; PC2)를 추출, 이들의 상 관계를 분석하여 DOM 특성의 변화에 따른 물리·화학 및 생물학적 환경 요인의 변화를 파악하였다. DOM 특성과 물리·화학 및 생물학적 환경 요인의 각 주성분 데이터는 Table 6에 정리하였다. 각 PC1, 2의 부하값(loadings)을 기준으로 축별 주요 인자를 선별하였고(Table 6-bold), 이들 인자를 Fig. 8과 Fig. 9에 명시하여 연관되는 항목들의 관계를 설명하였다.

PARAFAC 성분들로 구분되는 DOM 성분의 PC1 축과 탄소량과 영양염류 중 질소성분으로 구분되는 물리·화학적 요인의 PC1 축 사이에는 뚜렷한 상관관계가 나타나지 않는데 비해, 외부유입 유기물(Allo_OM) 대비 내부생성 유기물(Auto_OM) 비중으로 구분되는 DOM 성분의 PC2 축은 동일한 물리·화학적 요인의 PC1 축과 뚜렷한 상관관계를 나타내, 수체의 Chl.a 및 유기탄소(POC; DOC) 농도

의 증가는 내부생성 유기물에 기인하는 것으로 나타났다. 반면 이와 같은 내부 기원 유기물의 증가로 인한 수체 내 Chl. *a* 농도 및 탄소량의 증가는 NO₃+NO₂ 농도를 감소시키는 것으로 분석되었다(Fig. 8(B)). 동시에 DOM 성분의 PC1 축은 강우량, NH₄ 및 PO₄의 증가와 광량, DO, POC의 증가로 대비되는 물리·화학적 요인의 PC2 축과 상관성을 보여, 강우로 인한 영양염류의 유입이 휴믹성분과 관계되는 C1, C2, C3 성분을 증가시키고 휴믹화를 나타내는 HIX 값에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

DOM 성분의 PC1, 2축과 생물학적 요인인 동·식물 플랑크톤 및 박테리아의 현존량의 PC1, 2 축과의 관계에서, Freshness index와 트립토판 유사계열 유기물을 포함하는 C6, C7, C8값의 증가는 동·식물플랑크톤의 현존량, 특히 남조류의 상대풍부도와 양의 상관관계를 나타내었다. 내·외부 유기물의 구분을 나타내는 DOM 성분의 PC2 축은 생물학적 요인의 PC1, 2 축과 모두 뚜렷한 상관관계를 나타내, 내부 기원 유기물의 증가는 전체 동·식물플랑크톤의 현존량과 남조류의 상대풍부도의 증가를 유도하는 동시에(Fig. 9(B)), 박테리아와 윤충류 현존량의 증가와 관련이 있는 것으로 분석되었다(Fig. 9(D)). 이러한 경향은 수체 내 내부 기원 유기물이 부영양화로 인한 녹조 발생 및 미생물 먹이망(microbial food web)의 활성화와 관련될 수 있음을 시사한다.

적 요

유사조절지는 하천 하류로 이동하는 모래 등을 조절하기 위해 설치된 인공 횡단구조물로, 하천의 유황을 변화시켜 수체 내 용존유기물질 변화에 영향을 줄 수 있다. 내성천 상류의 영주댐 유사조절지를 대상으로 3차원 형광 EEM (Excitation-Emission Matrix) 및 PARAFAC 분석(Parallel Factor Analysis) 기법을 통해 수중 용존유기물의 주요 성분을 분석한 결과, 4개의 휴믹 유사계열 성분(C1-C3, C5)과 3개의 단백질-트립토판 유사계열 성분(C2, C6-C7)이 검출되었으며 이 중 내·외부로부터 기원된 휴믹계 물질(C1-C3)이 주를 이루는 것으로 나타났다. 유기물 성분의 총량과 성분별 조성비는 유광층 내 광량에 따른 수심별 차이를 보이지 않았다. 영주댐 유사조절지에서는 유입된 외부 유기물이 지속적으로 분해되어 내부 유기물로 전환되며 이로 인해 유기물 지수는 조사기간 중 내부 기원 유기물의 우점을 나타냈다. 수체 내 내부 기원 유기물의 증가는 식물플랑크톤 현존량, 특히 남조류의 상대풍부도 및 박테리아와 윤충류 현존량의 증가와 연동되는 경향을

보여 수체 내 부영양화로 인한 녹조 발생은 미생물 먹이망 활성화와 밀접한 관계를 가지는 것으로 나타났다. 수중 유기물 특성에 대한 연구는 물리·화학적 측면에서의 수질 관리뿐만 아니라 생물학적 환경 요인과의 관계 분석을 통해 동·식물플랑크톤을 포함한 미생물 먹이망을 통한 물질 순환 이해에도 중요한 것으로 사료된다.

저자정보 오혜지(경희대학교 박사수료), 김도균(한양대학교 박사수료), 최지수(한양대학교 석사), 채연지(경희대학교 석사수료), 오종민(경희대학교 교수), 신경훈(한양대학교 교수), 최광순(K-water연구원 수석연구원), 김동균(K-water연구원 선임연구원), 장광현(경희대학교 교수)

저자기여도 개념설정: H.J. Oh & K.H. Chang, 방법론: H.J. Oh, J.M. Oh & K.H. Chang, 자료수집: H.J. Oh, D. Kim, J. Choi & Y.J. Chae, 분석: H.J. Oh, D. Kim, J. Choi & Y.J. Chae, 자료 관리: H.J. Oh, D. Kim & J. Choi. 원고 초안작성: H.J. Oh & K.H. Chang, 원고 교정: J.M. Oh, K.H. Shin, K. Choi, D.K. Kim & K.H. Chang, 원고 편집: H.J. Oh, 과제관리: K.H. Shin, 연구비 수주: K.H. Shin

이해관계 이 논문에는 이해관계 충돌의 여지가 없습니다.

연구비 본 결과물은 수자원공사 용역과제 [댐저수지에서 조류의 1차생산력 및 영양염류 이용을 분석 연구(2019)]의 지원을 받아 연구되었습니다.

REFERENCES

- Baker, A. 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology* **35**(5): 948-953.
- Brandao, L.P., P.A. Staehr and J.F. Bezerra-Neto. 2016. Seasonal changes in optical properties of two contrasting tropical freshwater systems. *Journal of Limnology* **75**(3): 508-519.
- Chen, W. and H.Q. Yu. 2021. Advances in the characterization and monitoring of natural organic matter using spectroscopic approaches. *Water Research* **190**: 116759.
- Choi, J.Y. and D.H. Han. 2011. Development of water quality standard for TOC as organic matter index. *Seoul Studies* **12**(3): 173-184.
- Choi, K., B. Kim, J.H. Park, Y.H. Kim and M. Jun. 2004. Temporal and vertical variability in the relationship among organic matter indices in a deep reservoir ecosystem. *Lake and Reservoir Management* **20**(2): 130-1403.
- Cory, R.M. and D.M. Mcknight. 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in DOM. *Environmental Science & Technology* **39**: 8142-8149.

- Dainard, P.G., C. Guéguen, M. Yamamoto-Kawai, W.J. Williams and J.K. Hutchings. 2019. Interannual variability in the absorption and fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the Canada Basin polar mixed waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **124**(7): 5258-5269.
- Fellman, J.B., E. Hood and R.G. Spencer. 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* **55**(6): 2452-2462.
- Fukuzaki, K., I. Imai, K. Fukushima, K.I. Ishii, S. Sawayama and T. Yoshioka. 2014. Fluorescent characteristics of dissolved organic matter produced by bloom-forming coastal phytoplankton. *Journal of Plankton Research* **36**: 685-694.
- Gang, G.H., U. Lee, J.S. Kim and J.S. Park. 2015. Introduction for eco-friendly project of Yeongju multi-purpose Dam. *Water for Future* **48**(9): 72-77.
- Gonçalves-Araujo, R., C.A. Stedmon, B. Heim, I. Dubinenkov, A. Kraberg, D. Moiseev and A. Bracher. 2015. From fresh to marine waters: Characterization and fate of dissolved organic matter in the Lena River Delta Region, Siberia. *Frontiers in Marine Science* **2**: 108.
- Hambly, A.C., E. Arvin, L.F. Pedersen, P.B. Pedersen, B. Seređyńska-Sobecka and C.A. Stedmon. 2015. Characterising organic matter in recirculating aquaculture systems with fluorescence EEM spectroscopy. *Water Research* **83**: 112-120.
- Han, D.H. and J.Y. Choi. 2011. Selection of the optimum organic matter index for surface water quality management. *Journal of Environmental Policy* **10**(4): 61-80.
- Hosen, J.D., G.H. Allen, G. Amatuli, S. Breitmeyer, M.J. Cohen, B.C. Crump, Y.H. Lu, J.P. Payet, B.A. Poulin, A. Stubbins, B. Yoon and P.A. Raymond. 2021. River network travel time is correlated with dissolved organic matter composition in rivers of the contiguous United States. *Hydrological Processes* **35**(5): e14124.
- Huguet, A., L. Vacher, S. Relexans, S. Saubusse, J.M. Froidefond and E. Parlanti. 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry* **40**(6): 706-719.
- Hur, J., J.K. Shin and S.W. Park. 2006. Characterizing fluorescence properties of dissolved organic matter for water quality management of rivers and lakes. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* **28**(9): 940-948.
- Jaffé, R., J.N. Boyer, X. Lu, N. Maie, C. Yang, N.M. Scully and S. Mock. 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry* **84**(3-4): 195-210.
- Kim, J.K., M. Shin, C. Jang, S. Jung and B. Kim. 2007. Comparison of TOC and DOC distribution and the oxidation efficiency of BOD and COD in several reservoirs and rivers in the Han River system. *Journal of Korean Society on Water Quality* **23**(1): 72-80.
- Kim, W. 2017. Ecological monitoring for the management of sand-bed stream. *Ecology and Resilient Infrastructure* **4**(1): 001-002.
- Larson, J.H., P.C. Frost, M.A. Xenopoulos, C.J. Williams, A.M. Morales-Williams, J.M. Vallazza, J.C. Nelson and W.B. Richardson. 2014. Relationships between land cover and dissolved organic matter change along the river to lake transition. *Ecosystems* **17**(8): 1413-1425.
- Lee, C.J., S.J. Chung and S.Y. Hwang. 2013. Study on the monitoring of the changes in landform and riparian vegetation of sand-bed stream before the dam construction: In the case of Naesung Stream before the dam construction. *Water for Future* **46**(5): 120-127.
- Lee, M.H., C.L. Osburn, K.H. Shin and J. Hur. 2018. New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter (DOM) source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes. *Water Research* **147**: 164-176.
- Lee, Y.J., S.Y. Ha, H. Jin and K.H. Shin. 2019. Algal contribution to the occurrence of refractory organic matter in Lake Paldang, South Korea: inferred from dual stable isotope (¹³C and ¹⁵N) tracer experiment. *Korean Journal of Ecology and Environment* **52**(3): 192-201.
- Leenheer, J.A. and J.P. Croué. 2003. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* **37**(1): 18A-26A.
- Lescord, G.L., E.J. Emilson, T.A. Johnston, B.A. Branfireun and J.M. Gunn. 2018. Optical properties of dissolved organic matter and their relation to mercury concentrations in water and biota across a remote freshwater drainage basin. *Environmental Science & Technology* **52**(6): 3344-3353.
- Liu, D., Y. Du, S. Yu, J. Luo and H. Duan. 2020. Human activities determine quantity and composition of dissolved organic matter in lakes along the Yangtze River. *Water Research* **168**: 115132.
- Marce, R., L. Verdura and N. Leung. 2021. Dissolved organic matter spectroscopy reveals a hot spot of organic matter changes at the river-reservoir boundary. *Aquatic Sciences* **83**(4): 1-14.
- Morling, K., J. Raeke, N. Kamjunke, T. Reemtsma & J. Tittel. 2017. Tracing aquatic priming effect during microbial decomposition of terrestrial dissolved organic carbon in chemostat experiments. *Microbial Ecology* **74**(3): 534-549.
- Murphy, K.R., A. Hambly, S. Singh, R.K. Henderson, A. Baker, R. Stuetz and S.J. Khan. 2011. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model. *Environmental Science & Technology* **45**(7): 2909-2916.
- Ohno, T. 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* **36**(4): 742-746.

- Park, M.H. and J. Hur. 2008. Changes in spectroscopic characteristics and Pyrene binding reactivities of dissolved organic matters by biodegradation. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* **30**(9): 893-899.
- Parlanti, E., K. Worz, L. Geoffroy and M. Lamotte. 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* **31**: 1765-1781.
- Parr, T.B., T. Ohno, C.S. Cronan and K.S. Simon. 2014. PARAFAC: a library and tools for rapid and quantitative comparison of dissolved organic matter components resolved by Parallel Factor Analysis. *Limnology and Oceanography: Methods* **12**(3): 114-125.
- Porter, K.G. and Y.S. Feig. 1980. The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora 1. *Limnology and Oceanography* **25**(5): 943-948.
- R Core Team. 2014. R: A language and environment for statistical computing.
- Shutova, Y., A. Baker, J. Bridgeman and R.K. Henderson. 2014. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths. *Water Research* **54**: 159-169.
- Williams, C.J., P.C. Frost, A.M. Morales-Williams, J.H. Larson, W.B. Richardson, A.S. Chiandet and M.A. Xenopoulos. 2016. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. *Global change Biology* **22**(2): 613-626.
- Wilson, H.F. and M.A. Xenopoulos. 2009. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nature Geoscience* **2**: 37-41.
- Yamashita, Y., C.G. Fichot, Y. Shen, R. Jaffé and R. Benner. 2015. Linkages among fluorescent dissolved organic matter, dissolved amino acids and lignin-derived phenols in a river-influenced ocean margin. *Frontiers in Marine Science* **2**: 92.
- Yu, H., H. Liang, F. Qu, Z.S. Han, S. Shao, H. Chang and G. Li. 2015. Impact of dataset diversity on accuracy and sensitivity of parallel factor analysis model of dissolved organic matter fluorescence excitation-emission matrix. *Scientific Reports* **5**(1): 1-11.
- Zhao, Y., K. Song, Y. Shang, T. Shao, Z. Wen and L. Lv. 2017. Characterization of CDOM of river waters in China using fluorescence excitation-emission matrix and regional integration techniques. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **122**(8): 1940-1953.