

금강 하구에서의 화학적, 생물학적 제과정에 관한 연구

I. 질소계 화합물의 순환 : 전반적 고찰

김경렬 · 기준학

서울대학교 자연과학대학 해양학과

Studies on Chemical and Biological Processes in the Keum River Estuary, Korea

I. The Cycle of Dissolved Inorganic Nitrogen : General Considerations

Kyung-Ryul Kim and Jun-Hak Ki

Department of Oceanography, Seoul National University, Seoul 151, Korea

요약 : 금강을 통하여 연간 평균 64억톤의 담수가 유입되는 금강 하구(Keum River Estuary)는 총 유출량의 60% 이상이 여름에 집중되어, 건기(low-discharge period) 및 우기(high-discharge period)가 뚜렷이 구별되는 강하구 환경(estuarine environment)을 이루고 있다.

금강 하구는 우기중 일부를 제외한 전 기간에서 높은 SPM(Suspended Particulate Matter) 농도를 유지하고 있으며, 특히 spring-tide 중에는 SPM 농도 최대값의 지역(turbidity maximum)이 형성되기도 한다(Lee and Kim, 1987).

Photosynthesis는, 금강 하구가 금강, 생활 하수등을 통한 공급으로 영양염들이 항상 충분히 존재하는 환경임에도 불구하고, SPM의 농도가 매우 낮았던 우기중에만 활발히 진행되었다. 이는 금강 하구에 있어서, SPM의 농도가 빛에너지 차단 등을 통하여 일차 생산 활동의 진행 여부를 결정 짓는 가장 중요한 요인으로 작용하고 있기 때문인 것으로 생각된다.

Nitrification은 건기중 무기 질소 화합물들과 관련되어 진행되는 가장 중요한 respiration 작용으로서, SPM이 높은 지역에서 활발히 진행되고 있었으며, turbidity maximum 형태에 따라 크게 두가지 형(ammonia-nitrite 산화 과정 및 ammonia-nitrate 산화 과정)이 관측되었다. Nitrite 생성은 turbidity maximum이 매우 좁은 지역안에 형성되었던 시기에 이 구간내에서 관측되었고, Nitrate 생성은 turbidity maximum이 강하구 전역에 걸쳐 넓게 형성되었던 시기에 강 하구 전역에서 진행되고 있었다. 이것은 수위가 높은 SPM 지역에 머무를 수 있는 시간에 따라 반응 형태가 좌우되어, 이 시간이 짧은 경우에 nitrite 까지, 충분히 긴 경우에는 nitrate 까지 ammonia가 산화되기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

Abstract

Keum River discharges 6.4 billion tons of fresh water annually into the Yellow Sea. More than 60% of the total discharge is concentrated in summer, differentiating distinct low-discharge and high-discharge periods for the estuarine environment.

The concentration of SPM (Suspended Particulate Matter) is, in general, very high, except sometime during rainy season, and turbidity maximum is often observed, especially during spring-tides (Lee and Kim, 1987).

본 연구는 1985년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의하여 수행된 것임.

Photosynthesis was active only during high-discharge period, despite the presence of enough nutrients throughout the year. SPM showed very low concentration during the period, suggesting that SPM is very important in controlling the productivity in the waters by reducing the efficiency of penetrating lights.

Nitrification was the major respiration process for dissolved inorganic nitrogen, observed during low-discharge periods, and was active in the region of high SPM. Two types of nitrification process were observed: (1) ammonia to nitrite oxidation and (2) ammonia to nitrate oxidation, depending on the shapes of turbidity maximum. Nitrite accumulated with a sharp turbidity maximum, formed in a narrow region of the estuary. Nitrate formation was observed with a broad turbidity maximum, formed over the entire estuary. These results suggest that the type of nitrification is determined by the retention time of the waters in high SPM region; nitrite accumulation in case of short retention time and nitrate for long enough retention time.

서 론

해양에서의 생명 현상을 제한할 수 있는 영양염으로서의 질소 화합물들의 순환경로는, 이들 화합물들이 산화상태에 따라 여러 종류로 존재할 수 있다는 특징과 함께, 인 등의 다른 영양염들의 순환 경로에 비하여 더욱 복잡하다(예로, Riley and Chester, 1971; Carpenter and Capone, 1983). 해수역과 담수역의 경계에 위치하여 이들 특성을 달리하는 수괴들 사이의 혼합이 실제 일어나고 있는 강하구(estuary)는, 혼합과 함께 수반되는 염분, 온도, pH 등의 여러 물리, 화학적 특성 변화에 기인하여, 화학, 생물학적인 여러 작용들이 매우 활발하게 일어나는 환경으로서(대표적인 몇 예로 Morris et al., 1978; Liss, 1976; Olausson and Cato, 1980), 이러한 강하구에서의 질소 화합물의 순환은 더욱 복잡할 것이 예상된다(Aston, 1980; Nixon and Pilson, 1983). 또한 강하구는 대개의 경우 농경 내지는 주거환경과 인접되어 있어, 생활하수, 비료등을 통하여 ammonia를 위시한 많은 질소화합물들을 추가적으로 공급받을 수 있으며, 이들에 의한 교란도 무시할 수 없는 경우가 많다(Billen, 1975; Wofsy et al., 1981).

Ammonia, nitrite 및 nitrate 를 포함하는 DIN (Dissolved Inorganic Nitrogen)은 이러한 질소 순환 경로에 있어서 중요한 질소의 reservoir의 하나이다. 강하구내에서 DIN의 양상을 변화시키는 생물과정들로서, photosynthesis로 대표되는 1차 생산활동, 이렇게 만들어진 유기 질소화합물들이 ammonia까지 분해되어가는 mineralization, nitrification과 같은 DIN pool내에서의 상호 변환 과정들을 들 수 있다(review로

서, Riley and Chester, 1971). 강하구 내에서 DIN을 변화시킬 수 있는 여타의 과정들로서, pollution이라고 부를 수 있는 사람의 활동을 통한 공급등을 예로 들 수 있다.

이러한 제 과정들은 각각의 강하구의 특성에 따라 그 진행정도가 서로 다르고, 또한 같은 강하구에 있어서도 시기에 따라 그 변화가 심하여(예로, Sharp et al., 1982; Kaul and Froelich Jr., 1984) 전체를 일반화하기는 어려우나, 이중 특히 nitrification이 SPM(Suspended Particulate Matter)의 농도가 높은 강하구에서 활발히 진행되는 많이 보고되어 있다(Helder et al., 1983; Morris et al., 1985; Owens, 1986).

본 연구에서는 금강 하구(Keum River Estuary)에서의 무기 질소 화합물들, 염분, 온도, 기타의 영양염, 용존 산소, pH, SPM, chlorophyll-a 등 수괴의 특성을 규정짓는 제 화학적 인자들을 종합적으로 조사·분석하여, 금강 하구 내에서 무기 질소 화합물들이 거치는 제 과정들을 시기적으로, 공간적으로 규제하는 요인들을 규명하고자 하였다.

조사 지역

본 연구에서 조사된 금강 하구(Keum River Estuary)를 Fig. 1에 도시하였다. 군산·장항 해역으로 담수를 유출시키는 총 유로 연장 400 km의 금강은 한강·낙동강에 이어 한국에서 세 번째로 큰 강으로서, 연간 약 64억톤의 담수를 서해로 배출하고 있다. 1980년 12월 완공된 14억 9천만톤의 저수 용량을 가진 대청댐이 유출량을 일부 조절하고는 있으나, 총 유출량의 60% 이상이 강우가 편중되어 있는 여름철 7, 8, 9

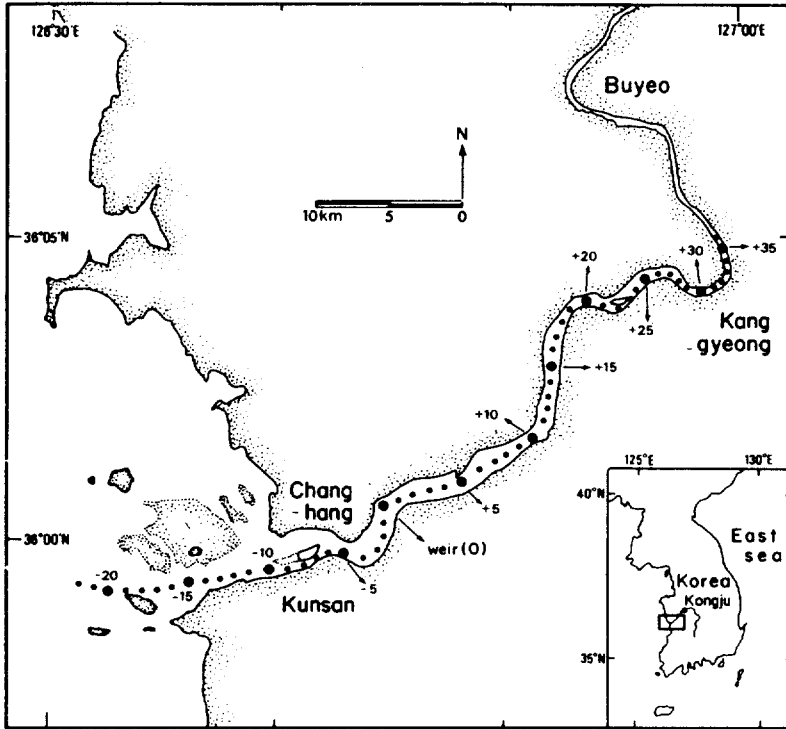


Fig. 1. The map showing the Keum River Estuary. The numbers indicate the distance from the constructing weir in kilometers (+ : upstream, - : downstream).

월에 집중적으로 유출되고 있으며, 이와 같은 현상은 Fig. 2에 도시된 금강상류 공주에서의 담수 배출량의 연중 변화에 잘 나타나 있다(건설부, 1983).

금강 하구 및 인근 연안 해역은 반일 주기형의 조석을 받아, 하구(river mouth)에 위치한 군산항의 경우, 그 평균 조차가 대조시는 5.7m, 소조시는 2.8m, 평균적으로 약 4.3m에 까지 이르는 고조차 환경을 이루고 있다. 이에 따라 금강 하구는 반일 주기형 조석에 따라 이동하는 유입 해수와 금강으로부터 유입되는 담수와의 혼합이 주기적으로 이루어지고 있는 전형적인 강하구(estuary)를 형성하고 있다. 금강의 하상 기울기는 상류에서 1/500-1/1,000, 중류부는 1/1,000-1/3,000, 하류로 가면서 1/5,000-1/8,000으로 완만해지고, 강경 상류 10여 km 부근까지 평균 해면보다 낮아, 대조기의 경우 해수의 영향이 강경 상류 수 km까지 이르는, 연장 60km 이상의 강하구 환경(estuarine envi-

ronment)을 이루고 있다(산업기지개발공사, 1979).

여름철의 홍수와 수반되어 강의 상류로부터 이동하는 많은 양의 유사들, 겨울철의 계절풍의 영향으로 인한 연안의 조간대 세립 퇴적물들의 재 부유 및 강하구로의 유입, 강하구 내에서 조석 작용과 함께 계속되는 세립 퇴적물들의 재 부유 등으로 인하여, 금강 하구는 하절 풍수기 중의 일부 기간을 제외한 거의 전 시기에 걸쳐 매우 높은 SPM(Suspended Particulate Matter) 농도를 보이며, 특히 하천 배수량이 크지 않은 시기에 있어서 대조기 환경하에 혼탁도가 최대값을 가지는 지역(turbidity maximum)들이 강하구 내에 형성되기도 한다(Lee and Kim, 1987).

조사 방법

본 연구에서는 1985년 4월 부터 1986년 7월

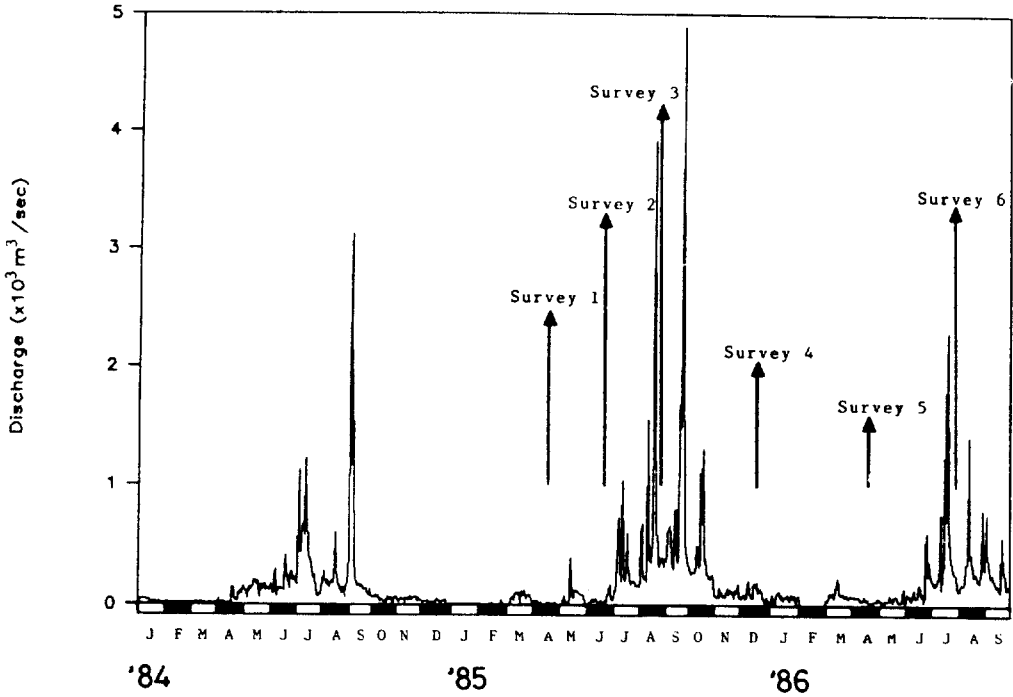


Fig. 2. Variation of fresh water discharge of the Keum River at Kongju.

까지 6차에 걸쳐 금강 하구에 대하여 현장 조사를 수행하였으며, 이들 시기가 Fig. 2에 아울러 도시되어 있다. 각 조사 중 취한 채수 정점들은 현재 건설중인 하구언을 기점으로 하여 각 정점들 까지의 거리를 km 단위로 하여 그 숫자로 표시하였으며, 강의 상류는 +, 하류는 -로 하였다(Fig. 1).

여섯번의 현장 조사 시기 및 각 조사 중의

정점, 담수 유출량, 조석 특징 등이 Table 1에 요약되어 있다. 1, 2 및 3차 현장조사 중에는 이동(traverse) 관측 및 정선(anchoring) 관측을 동시에 수행하였으나, 4차 현장조사 이후는 이동 관측만을 하며 시료를 채취하였다. 5차 관측까지는 수심 0.5m, 하상에서 1m에서 표층수와 저층수를 각각 채취하였고, 6차 관측 때는 표층수만을 채취하며 대신 정점 수를 늘이도록 하

Table 1. Survey details.

	Survey 1	Survey 2	Survey 3	Survey 4	Survey 5	Survey 6
Date	Apr./13-15/ '85	June/23-25/ '85	Aug./25-27/ '85	Dec./19/ '85	Apr./25/ '86	July/30-31/ '86
Stations occupied	+34, +28, +18*, +3, -3	+34, +28, +18*, +3, -3*, -20	+34, +28, +18*, +3, -3*, -20	-4, -9, -13, -20, -20.2	+35, +26, +17, +8, +3, -4, -9, -13, -20	3 -22 (48 stations)
Tidal conditions	N-1**, N-0, N+1	S+1**, S+2, S+3	N-0, N+1, N+2	N-2	S-0	N-1, N-0
Mean tidal range† (cm)	260	430	260	320	595	285
River discharge (m ³ /sec)	0.4	34.5	383.4	99.6	30.9	211.2
Remarks	Neap-tide Low-discharge	Spring-tide Low-discharge	Neap-tide High-discharge	Medium-tide Medium-discharge	Spring-tide Low-discharge	Neap-tide High-discharge

* : anchoring stations

** : days relative to peak spring (S) or neap (N)

† : mean values during survey periods at Kunsan inner harbor

었다. 채수는 3l Van Dorn형 채수기 또는 5l Niskin 형 채수기를 이용하였다.

시료 보존에 어려움이 있는 ammonia는 채수 후 30분 이내에 여과하지 않은 원시료를 알카리성 citrate 매체 내에서 nitroprusside 촉매 하에 phenol 및 chlorine용액(trione)과 반응시켜 푸른색의 Indophenol을 발색시킨 후 24시간 이내에 635nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다 (Ivančić and Degobbi, 1984). 기타의 영양염들은 시료 채취 후 1시간 이내에 현장에서 0.45 μm pore size의 GF/C를 이용하여 여과한 후 dry ice 온도에서 급히 얼려 실험실로 운반, 냉동고에 보관하였다가, 분석 전 녹여 정량하였다. Nitrite는 sulfanilamide 및 N(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride로 발색시켜 543nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였으며, nitrate는 Cd-Cu 환원관을 통과시켜 nitrite로 환원시킨 후 앞의 nitrite 정량 방법에 의하여 정량하였다(Strickland and Parsons, 1972).

SPM은 105°C에서 건조후 H₂SO₄ desicator에서 식혀 무게를 잰 0.45 μm 의 GF/C에 현장에서 약 500m³의 시료를 통과시키고 증류수로 세척한 후 얼려 실험실로 옮겨 보관하였다가, 105°C에서 건조시키고 H₂SO₄ desicator에서 식힌 후 다시 무게를 재어 정량하였다(박 등, 1985). 염분은 polyethylene 병에 취하여 상온에서 보관하였던 시료를 염분 측정전에 원심 분리를 이용하여 부유물질을 분리시킨 후 Autosal 8400으로 측정하였다. 온도와 pH는 시료 채취 즉시 현장에서 digital thermometer와 Corning pH meter를 이용하여 각각 측정하였다.

결 과

Fig. 3에 5차 및 6차의 현장조사 중 취한 시료들에 있어서의 온도와 염분 사이의 상관관계를 도시하였다. 담수의 유입이 비교적 컸던 6차의 경우, 특히 어느 정도의 산개를 보이기는 하나, 자료들이 전반적으로 직선상에 놓여 있어, 온도와 염분이 금강 하구에 있어서 보존성 성분들 (conservative constituents)임을 보이고 있으며, 또한 금강 하구의 수괴는 일차적으로 금강으로

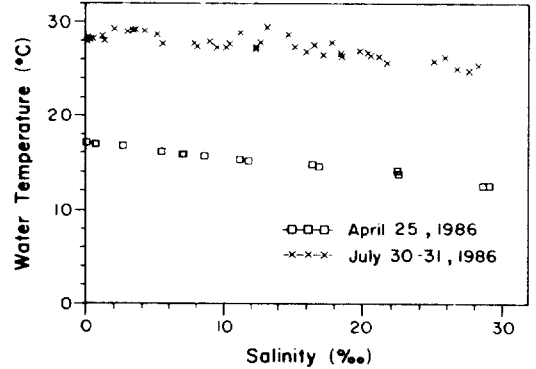


Fig. 3. Temperature-salinity relationship in the Keum River Estuary (Surveys 5 and 6).

부터 유입되는 담수와 해수(염분 약 30‰ 정도), 두 end member수괴들의 물리적 혼합에 의하여 만들어짐을 말해 주고 있다. 따라서 본 논문에서는 각 성분들을 염분에 대하여 도시하고, 담수와 해수 두 end member를 잇는 이론적 혼합 직선(theoretical mixing line)과 실제 그 분포 양상을 비교함으로써, 각각 성분들의 금강 하구 내에서의 생물·화학적 반응성을 조사하였다(예컨대, Boyle et al., 1974; Liss, 1976).

여섯번의 현장 조사 중 DIN(Dissolved Inorganic Nitrogen) 성분들인 ammonia, nitrite 및 nitrate가 동일 시료에 대하여 모두 측정된 2차, 3차, 5차 및 6차 현장조사에서의 이들 성분들의 결과를 Fig. 4에 도시하였으며, 강하구 환경(estuarine environment)에서의 화학적, 생물학적 제작용들에 큰 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있는 SPM(Morris et al., 1985; Owens, 1986)도 아울러 도시하였다. 또한 이들 자료들은 부록에 한데 모아 정리하였다. Fig. 4에서 보여 주는 중요한 결과들을 요약하면 아래와 같다.

2차 조사(June, 1985) : Low-discharge, spring-tide 기간으로서 (Table 1), 염분 1‰ 정도 이하의 초기 혼합 단계에서 SPM의 농도가 500mg/l 정도까지 이르는 turbidity maximum이 뚜렷하게 형성된 시기였다. 이렇게 SPM이 매우 높은 저염분의 초기 혼합 단계에서 ammonia는 측정 한계이하로 급격히 감소하고 동시에 nitrate가 9 μM 이상의 높은 값으로 급증하는 현상이

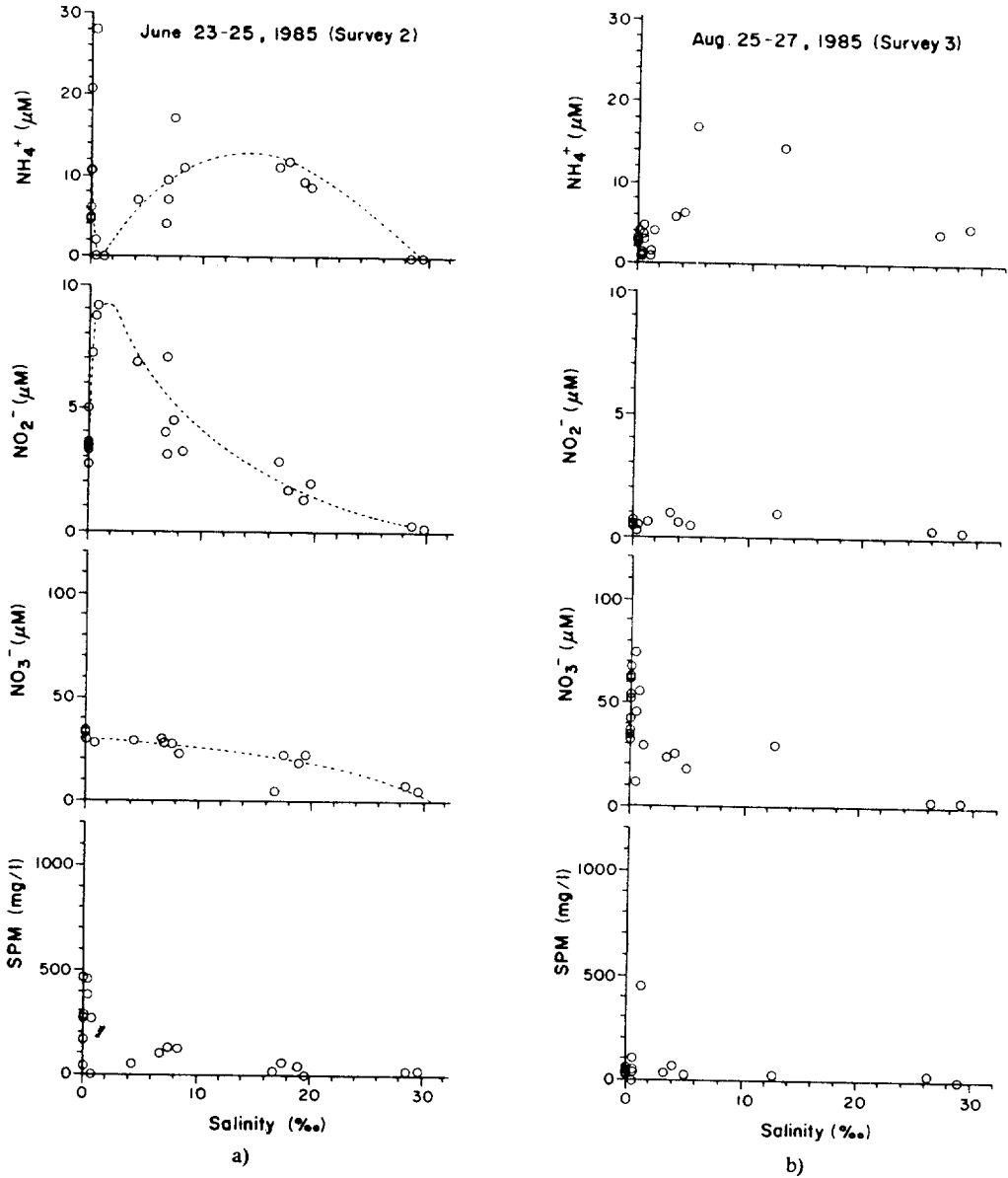


Fig. 4. Distribution of ammonia, nitrite, nitrate and SPM (suspended particulate matter) in the Keum River Estuary: a) survey 2, b) survey 3, c) survey 5 and d) survey 6.

두드러진다. 이후의 전 강하구 내에서는 ammonia의 생성(혹은 공급) 작용, nitrite의 소모 작용, nitrate의 생성작용 등이 활발히 진행되고 있음을 보여 주고 있다.

3차 조사(Aug., 1985): High-discharge, neap-tide 기간으로서(Table 1), SPM의 농도가 전반적으로 낮은 기간이었다(평균 39mg/l). 담수역을

규정하는 수괴들에서 nitrate의 농도가 $30\mu\text{M}$ 에서 $70\mu\text{M}$ 이상까지 심한 변화의 폭을 보이며, 초기 혼합이 일어나는 과정에서 소모되는 모습을 보여 6차 조사(July, 1986)와 비슷한 경향을 보이는 것으로 생각되나, 시료 분포가 주로 초기 혼합 부분에 밀집하여 있어 전체적 경향을 이해하기에는 어려움이 있다.

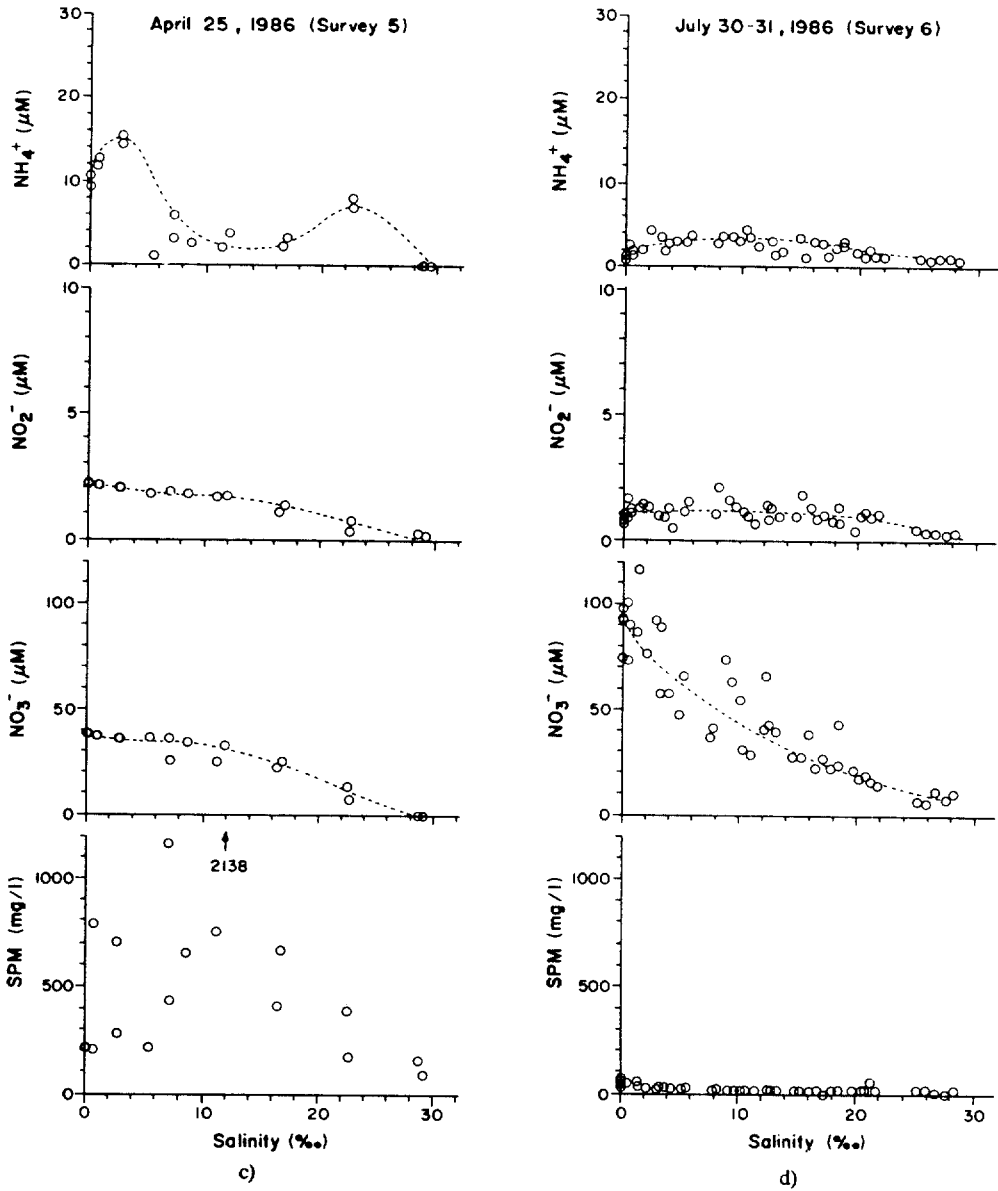


Fig. 4. Continued.

5차 조사(April,1986): Low-discharge, spring-tide 시기로서(Table 1), 2차 조사와 유사한 조건이나, SPM의 분포는 염분 1‰ 정도의 좁은 범위에서만 높은 값을 보이던 2차 조사때와는 대조적으로, 전 강하구에 걸쳐 매우 높은 값을 보이며(전체 평균 391mg/l: 1g/l을 넘는 두 자료는 제외), 염분 10‰ 정도에서 완만하게 turbidity maximum이 형성되는 것처럼 생

각된다. 담수와 염수의 단순 혼합 직선(theoretical mixing line)과 비교해 볼때, 염분 4‰ 이하의 초기 혼합 단계에서 ammonia가 5 μM 이상 더 증가하여 ammonia 생성 과정이 활발함을 암시하고 있다. 초기 혼합 이후의 강하구에서는, 염분 22‰ 정도의 시료들이 보여 주는 대로 ammonia의 공급이 일어나고 있음에도 불구하고 전역에 걸쳐 ammonia의 제거 작용이

훨씬 더 활발하게 일어나고 있으며, 이러한 ammonia의 제거 작용에 수반하여 nitrite 및 nitrate가 강하구 내에서 생성되고 있음을 보이고 있다.

6차 조사(July, 1966): High-discharge, neap-tide 시기로서 (Table 1), 전 강하구에서 SPM의 농도가 아주 낮았다(평균 농도 22.2mg/l). Ammonia, nitrite 등이 생성되는 과정 등이 진행됨을 보이고는 있으나, 다른 시기들에 비하여 낮은 농도를 유지하고 있다. Nitrate의 경우는, 생성되는 경향만을 보이던 다른 시기와는 대조적으로 이 시기는 소모되고 있는 경향을 보임이 특징적이다.

토 의

질소계 무기화합물(DIN; ammonia, nitrite 및 nitrate)의 금강 하구내에서의 순환과정을 이해하기 위하여 Fig. 5에 일반적 강하구 환경내에서의 질소순환 경로를 나타내는 개략적 도표를 보였다. 산소가 결핍된 환경에서 일어나는 denitrification 과정 등 금강 하구의 토의와 직접적 관련이 없는 몇 순환 경로들은 도표를 간략하게 하기 위하여 생략하였다. Ammonia, nitrite 및 nitrate 이외에도 DIN에 속하는 성분들로서 용존기체상의 N_2O , N_2 , NO 등을 들 수 있으나, nitrogen fixation, 혹은 산소 결핍 환경에서 일어나는 denitrification 등의 과정들이 활발히 진행되는 환경이 아닌한, 양적으로 미량이거나 생명현상에 이용될 수 있는 무기 질소화합물의 pool에 속하지 않는다. 따라서 본 논문에서는 상기 세 성분의 합을 DIN으로 일차적으로 정의하고, 이를 논하였다.

이들 여러 경로들은 에너지의 관점에서 볼 때, 광 에너지를 생명 활동에 이용할 수 있는 에너지의 pool로 유입시키는 과정인 photosynthesis와 이렇게 유입된 에너지를 이용하여 생명 활동들이 진행되는 과정들인 respiration으로 크게 양분할 수 있으며, 또한 이들 경로들을 본 연구에서 중점을 둔 DIN의 관점에서 보면, photosynthesis는 강하구 환경 내에서 DIN을 감소시키는 주 경로이며, respiration

은 DIN을 증가시키는 경로와 DIN pool내에서의 각 성분들 사이의 변환 경로들로 다시 크게 나눌 수 있다. Respiration의 일차 단계에 해당하는 mineralization과정 (PTN(Plant Tissue Nitrogen)에서 BTN(Bacterial Tissue Nitrogen)을 거쳐 ammonia에 까지 이르는)이 전자에 속하여, 이 과정 중 DIN이 생성되며, respiration의 2차 단계에 해당하는 nitrification (ammonia에서 nitrite를 거쳐 nitrate까지 이르는)이 후자에 속하여, 이 과정 중 DIN의 변화는 없다. 이들 강하구 환경 내에서의 생물·화학적 경로 이외에 pollution이라고 해석될 수 있는 sewage, fertilizer 등에 의한 DIN의 공급이 있을 수 있다. 실제 금강 하구 내에서는 앞서 언급한 모든 과정들이 시기 및 지역에 따라 각각 활발하게 진행되고 있음이 관측되었으며 아래에 이들을 요약하였다.

I. Photosynthesis

DIN이 PTN으로 전환되는 일차 생산 활동으로서, nitrate의 분포를 볼 때, 6차 조사는 다른 2차 및 5차 시기와는 대조적으로 금강 하구 내에서 소모되고 있음을 보여 photosynthesis의 진행을 암시하고 있다. 실제 이 시기의 chlorophyll-a의 분포를 보면, 평균 6.5 μ g/l로서 5차 조사중의 평균 값 1.4 μ g/l에 비해 매우 높은 값을 보이고 있다(기·김, 1987; Appendix) Fig. 6에 DIN을 염분에 대하여 도시하였는데, 실제 6차 조사 중 DIN이 강하구 내에서 소모되고 있음을 보여 photosynthesis를 통한 DIN의 소모가 있었음을 뒷받침하고 있다. 6차 조사와 조건이 유사했던 3차 조사 중에도 충분한 자료가 없어 분명한 결론을 내릴 수는 없으나 유사한 nitrate의 소모가 있었던 것으로 생각된다.

금강 하구는 금강 또는 sewage 등을 통한 공급으로 인하여, 영양염들이 항상 충분히 존재하고 있는 환경이다(기, 1987). 그럼에도 불구하고 SPM의 농도가 예외적으로 낮았던 시기에만 photosynthesis가 일어나고 있음은, 빛 에너지 차단 등을 통하여 SPM이 이곳에서의 일차 생산 활동 진행 여부에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 작용하고 있음을 나타내는 것으로 생각

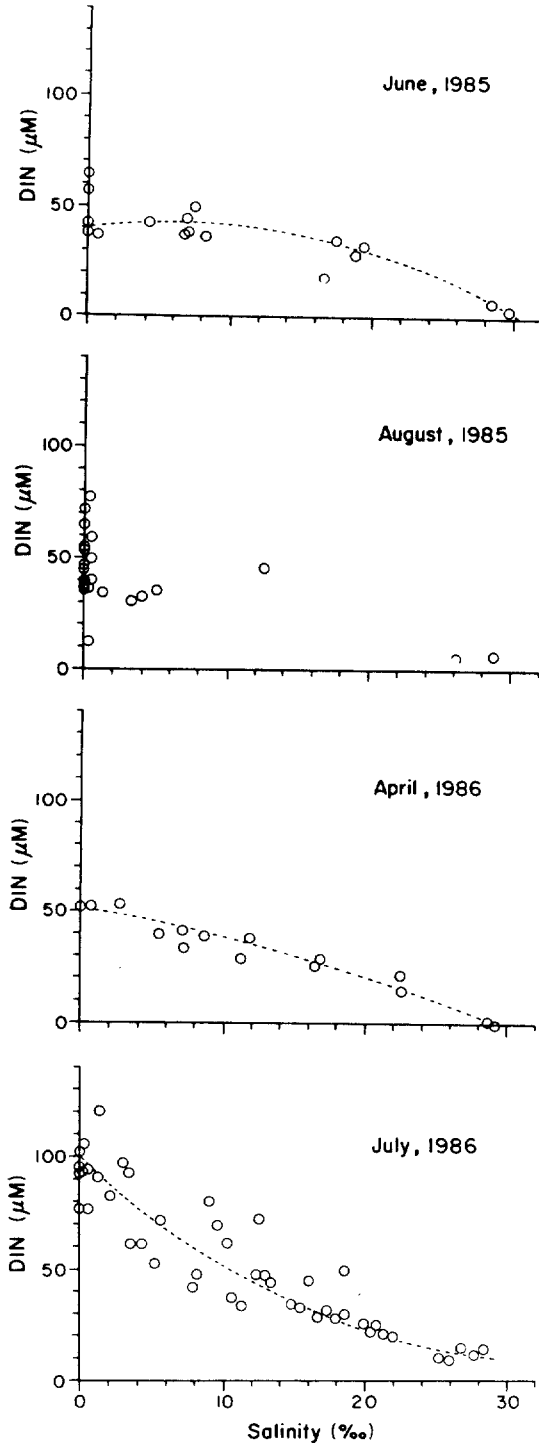


Fig. 6. Distribution of dissolved inorganic nitrogen (DIN) in the Keum River Estuary. DIN includes ammonia, nitrite and nitrate.

II. Respiration

1) Mineralization

PTN(Plant Tissue Nitrogen)에서 유래된 P-ON(Particulate Organic Nitrogen)이 bacteria들의 작용에 의하여 ammonia에 까지 이르는 respiration의 1차 단계로서, DIN를 증가시키는 주 경로에 해당한다. 5차 조사 중 관측된 초기 혼합 단계에서의 ammonia증가는 이와 같은 mineralization과정이 활발하게 진행되고 있음을 암시하고 있다. 이러한 ammonia의 증가와 더불어 chlorophyll-a의 평균 농도가 담수역의 $6.5\mu\text{g/l}$ 에서 $1.4\mu\text{g/l}$ 로 급격히 감소하고 AOU(apparent oxygen utilization)가 증가하고 있으며, 이는 PON의 공급 및 이들 PON의 산화 등의 제 과정들이 진행되었음을 보이는 것으로, mineralization이 활발히 진행되고 있음을 뒷받침해 주고 있다. 초기 혼합 단계에서의 chlorophyll-a의 감소는 6차 조사시에도 두드러지게 나타나고 있으며, 이와 관련된 여러 결과들은 별도의 논문에서 자세히 다루었다(기·김, 1987).

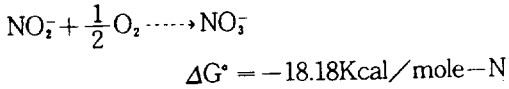
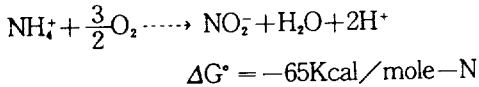
PTN에서 ammonia에 이르는 경로들 중에서 bacteria들에 의한 mineralization이외에 또 하나의 중요한 경로로서 2차 생산활동에 의해 A-TN(Animal Tissue Nitrogen)을 거친 후 excretion을 통해 이루어지는 경로가 지적되어 있다 (Fig. 5; Glibert, 1982; Bidigare, 1983; Park, 1986; Raymond, 1983). 그러나 이에 대한 금강 하구에서의 연구가 전혀 진행되어 있지 않아 이 경로에 대한 정량적 고찰은 현재로는 어려우며, chlorophyll-a의 급격한 감소 등이 관측되는 초기 혼합 단계에 있어서의 zooplankton의 역할에 대한 규명은 앞으로 첨가되어야 할 중요한 연구과제의 하나로 생각된다.

담수와 염수가 처음으로 만나는 저 염분의 초기 혼합 지역은 생물·화학적 작용들이 매우 활발하게 일어나는, 강하구 환경중에서 특히 reactive한 환경임이 알려져 있으며(Morris et al., 1978), 상기 결과들은 금강 하구도 예외가 아님을 분명히 보여주고 있다.

2) Nitrification

Ammonia가 nitrifying bacteria들의 작용에

의해 아래의 두 단계를 거쳐 nitrate까지 전환되는 respiration의 2차 단계 과정이며, 이 과정을 통하여 DIN의 변화는 일어나지 않는다.



이들 nitrifying bacteria들은 탄소동화 및 성장에 필요한 모든 에너지를 위의 두 산화 반응에서 나오는 화학 에너지에 전적으로 의존하는 chemolithotroph들로서(Kelly, 1971), Nitrosomonas를 ammonia 산화 과정에 관련된 대표적 종으로 들 수 있고, Nitrobacter를 nitrite 산화에 관련된 주 종으로 들 수 있다(Review로 예컨대, Kaplan, 1983).

두가지 형태의 nitrification이 두드러지게 관측되었다. (1) ammonia-nitrite (2차 조사시 초기 혼합단계에서) (2) ammonia-nitrate (특히 5차 조사시 전 강하구에서).

(1) ammonia→nitrite 산화작용

2차 조사는 초기 혼합단계인 염분 2‰ 이하의 아주 좁은 영역에서 SPM농도가 500mg/l 정도까지 이르는 turbidity maximum이 형성된 시기이다. 이 지역에서 ammonia가 nitrite로 가는 반응이 활발히 진행되어, 염분의 증가에 따라 ammonia는 측정 한계 이하로 줄어들고 nitrite는 9μM에 이르는 높은 농도까지 증가되었다.

앞서 논의한 대로, 초기 혼합이 일어나고 있는 곳은 일반적으로 화학적 및 생물학적으로 그 반응성이 매우 큰 지역이다(Morris et al., 1987; 기·김, 1987). 따라서 위의 ammonia 산화과정도, 초기 혼합 단계의 활발한 반응성과 연관되어 나타난 결과일 수도 있다는 가능성을 전혀 배제할 수는 없다. 그러나 강 하구에서의 nitrification이 높은 농도의 SPM 지역에 매우 활발히 진행된 여러 결과들을 미루어 볼 때(Helder et al., 1983; Owen, 1986), 이곳의 ammonia 산화작용은 초기 혼합 지역이라는 성격 보다는, 이 지역에 형성되어 있던 turbidity maximum에 기인한 높은 농도의 SPM이 더욱 중요

한 요인이 된 것으로 생각된다.

(2) ammonia→nitrate 산화 작용

5차 조사시 전 강하구에 걸쳐 ammonia가 현저하게 소모되고 있으며, 동시에 nitrate가 증가되는 결과로 보여(Fig. 4c), ammonia가 nitrate까지 산화되는 nitrification이 매우 활발하였음을 보이고 있다. Fig. 6을 보면 DIN이 염분에 대하여 비교적 직선에 가까운 분포를 보여, ammonia의 소모작용이 DIN pool내에서 이루어진 nitrification에 주로 기인된 것임을 뒷받침하여 준다. 이 5차 조사시기는 염분 14‰ 정도에서 아주 완만한 turbidity maximum을 가지는 전 강하구에 걸쳐 SPM이 매우 높았던 시기로서(Fig. 4c), nitrification이 높은 SPM영역에서 활발히 진행되고 있음을 다시 한 번 보이고 있다.

2차 조사 시기에도 초기 혼합 단계를 지난 강 하구 전역에서 SPM의 농도가 50-100mg/l 정도는 유지되고 있으며, nitrite의 소모, nitrate의 미소한 증가등을 보여(Fig. 2a), 느린 속도이기는 하나 nitrate까지 이르는 nitrification이 진행은 되고 있음을 보인다.

이상에서 살펴본 대로, nitrification은 높은 농도의 SPM을 가지는 영역에서 활발히 진행됨이 확인되었다. 또한 nitrification의 진행 과정은, 강하구에 형성되어 있는 turbidity maximum의 형태에 따라 좌우되어, 아주 좁은 영역에만 turbidity maximum이 형성되어 있던 시기에는 ammonia가 nitrite까지만 산화되었고, 강 하구 전체에 걸쳐 넓게 turbidity maximum이 형성되어 있던 시기에는 ammonia가 nitrate까지 완전히 산화되고 있음을 보였다.

이는 nitrification은 SPM의 농도에 따라 일차적으로 그 진행 속도가 좌우되며, 또한 그 진행 과정은 수괴가 높은 농도의 SPM 영역에 체류할 수 있는 시간에 따라 결정되어, 이 체류시간이 짧았던 2차 조사시는 nitrite까지만 nitrification이 진행된 데 반하여, 이 체류시간이 충분히 길었던 5차 조사시는 nitrate까지 완전히 nitrification이 진행된 것으로 생각된다.

SPM이 구체적으로 어떠한 과정을 거쳐 nitrification을 촉진시키는 지는 아직 분명하지 않

으나, 강 하구 내의 수괴에 SPM의 농도를 증가시키는 물리적, 지질학적 과정들에 영향을 받아 nitrifying bacteria들의 분포가 좌우되는 것은 분명하며(Owens, 1986), 금강 하구에서의 nitrifying bacteria의 activity와 SPM 농도와의 상관관계를 이해하기 위한 미생물학적 연구가 현재 진행중에 있다.

Turbidity maximum의 형성이 nitrification, 더욱 나아가서는 photosynthesis의 진행등에 큰 영향을 미치는 이미 살펴본 바와 같다. 금강하구에서 건기(low-discharge period) 중에, 특히 spring-tide의 경우, 이러한 turbidity maximum이 형성될 수 있다는 것은 알려져 있으나(Lee and Kim, 1987), 아직 구체적으로 어떠한 이유에서 이와 같이 상이한 형태의 turbidity maximum 등이 형성되고 있는 지는 알려져 있지 않으며, 앞으로 더욱 연구가 요청되는 흥미로운 분야이다.

III. Pollution

Ammonia, nitrate 등의 분포를 볼 때, 금강 및 군산, 장항 등으로 부터 금강하구로 DIN이 활발히 공급되고 있음을 알 수 있다. 금강에서 유입되는 담수를 보면, 건기중에는 ammonia, 우기 중에는 nitrate의 농도가 특히 높아(Fig.4) 담수로 부터의 이들의 공급이 활발하며, 또한 계절적으로 그 영향에 변화가 있음을 나타낸다. 강하구에 있어서는 ammonia의 공급이 두드러지게 나타나서, 2차 조사 및 5차 조사 중에는 활발한 ammonia의 소모 작용(nitrification)이 있음에도 불구하고 2차 조사시는 ammonia가 전체적으로 볼 때는 증가하는 분포를 보이고 있으며, 5차 조사시는 염분 23‰ 정도에서 강한 증가를 보이고 있다(Fig. 4).

금강 하구는 높은 SPM 농도를 유지시키는 조석 작용 등의 물리적 과정들과 함께, 이와 같이 금강이나 sewage 등을 통한 충분한 양의 DIN의 공급과정이 합쳐지는 가운데, nitrification이 활발하게 일어날 수 있는 것으로 생각된다.

결 론

금강 하구는 우기와 건기가 뚜렷히 구별되는

강하구 환경을 이루고 있으며, 건기 중에는 turbidity maximum이 강 하구내에 형성되는 등, 여름 풍수기 일부 기간을 제외한 전 기간에 걸쳐 매우 높은 SPM 농도를 보인다.

Photosynthesis는, 금강, 생활하수 등의 영향으로 영양염이 항상 충분히 존재하는 환경임에도 불구하고, 급증한 담수의 영향으로 SPM이 매우 낮았던 하절기에만 활발히 진행되었으며, 이는 SPM이 빛 에너지의 차단 등을 통하여 그 진행 여부를 결정짓는 중요한 요인으로 작용하고 있음을 보여준다.

Respiration 과정으로는 nitrification이 활발히 진행되고 있었다. Nitrification은 높은 SPM 농도를 가지는 영역에서 활발히 진행되었으며, 또한 수괴가 이 영역에 체류할 수 있는 시간에 따라 그 진행 과정이 결정되어, 이 체류 시간이 짧은 경우에는 nitrite까지, 이 시간이 긴 경우는 nitrate까지 진행되었다.

초기 혼합 지역은 화학적, 생물학적 반응성이 매우 높은 지역으로서 mineralization등이 활발히 진행되고 있었으나, 이 영역에서의 2차 생산활동이 미치는 영향 등은 앞으로 더욱 연구되어야 할 과제로 생각된다.

금강 하구 내에서의 화학적, 생물학적 제 과정들의 진행에 SPM이 미치는 큰 영향을 고려할 때, turbidity maximum의 형성을 결정하는 물리학적, 지질학적 제 과정들에 대한 이해 또한 매우 중요하며, 따라서 강하구 내에서 일어나는 이와 같은 제반 현상들을 이해하기 위하여서는 이들 모든 분야를 포함하는 종합적인 연구가 절실히 요청된다.

감 사

본 논문을 끝까지 읽어주시고 많은 조언을 통하여 논문을 개선시켜주신 서울대학교 김 상종교수님, 인하대학교 박 용철교수님께 깊은 감사를 드립니다. 군산대학교 이원호 교수님, 강원대학교 김 범철교수님, 신 윤근석사등과의 토론은, 불분명하였던 여러 부분들을 확실히 하는데 큰 도움이 되었습니다.

본 연구를 수행하는 동안 야외조사, 시료 분

석등 여러 부분에서 많은 도움을 준 서울대 해양학과와 정 회수석사, 강 동진, 민 동하, 안 태훈, 홍 석의학사, 그리고 화학실의 모든 분들께도 깊은 감사를 드립니다. 원고 타자를 위해 수고해 주신 조 정숙양에게도 아울러 감사의 뜻을 포함합니다. 지역명의 영어표기법에 대한 서울대학교 조 성권교수님의 조언은 많은 도움이 되었습니다.

참고문헌

건설부, 1983. 홍수량 측정 조사.
 기준학, 1987. 금강 하구에서의 영양염류 순환에 관한 연구. 서울대학교, 석사학위논문: 125 p.
 기준학, 김경렬, 1987. 금강 하구에서의 화학적, 생물학적 제 과정에 관한 연구. II. Chlorophyll-a 분포 결정요인에 관하여. 한국해양학회지, 22(3): 207-215.
 박주석, 김학군, 이필용, 1985. 해양오염 및 적조 조사 지침. 국립수산진흥원, 297 p.
 산업기지개발공사, 1979. 한국 하천 조사서.
 Aston, S.R., 1980. Chapter 7. Nutrients, Dissolved Gases, and General Biogeochemistry in Estuaries, pp. 233-262, in "Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries" (eds., E. Olausson and I. Cato), Wiley-Interscience.
 Bidigare, R., 1983. Chapter 11. Nitrogen Excretion by Marine Zooplankton, pp 385-409, in "Nitrogen in the Marine Environment" (eds., E.J. Carpenter and D.G. Capone). Academic Press.
 Billen, G., 1975. Nitrification in the Scheldt Estuary (Belgium and the Netherlands). Estuar. Coast. Mar. Sci., 3: 79-89.
 Boyle, E., R. Collier, A.T. Dengler, J.M. Edmond, A.C. Ng and R.F. Stallard, 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 1719-1728.
 Carpenter, E.J. and D.G. Capone, (editors) 1983. Nitrogen in the Marine Environment. Academic Press.
 Glibert, P.M., 1982. Regional studies of daily, seasonal and size fraction variability in ammonium remineralization. Mar. Biol., 68: 209-222.
 Helder, W., R.T.P. de Vries and M.M. Rutgers van der Loeff, 1983. Behavior of nitrogen nutrients and silica in the Ems-Dollard estuary. Can. J. Fish. Aq. Sci., 40 (Suppl. 1): 188-200.
 Ivančić, I. and D. Degobbis, 1984. An optional manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method. Water Res., 18: 1143-1147.
 Kaplan, W.A., 1983. Chapter 5. Nitrification, pp. 139-190, in "Nitrogen in the Marine Environment" (eds., E.J. Carpenter and D.G. Capone). Academic Press.
 Kaul, L.W. and P.N. Froelich Jr., 1984. Modelling estuarine nutrient geochemistry in a simple system. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 1417-1433.
 Kelly, D.P., 1971. Autotrophy: Concepts of lithotrophic bacteria and their organic metabolism. Annu. Rev. Microbiol., 25: 177-209.
 Lee, C.-B. and T.-I. Kim, 1987. Formation and Evolution of Turbidity Maximum in the Keum Estuary, West Coast of Korea. J. Oceanol. Soc. Korea, 22: 105-118.
 Liss, P.S., 1976. Chapter 4. Conservative and Non-conservative Behavior of Dissolved Constituents during Estuarine Mixing, pp. 93-130, in "Estuarine Chemistry" (eds., J.D. Burton and P.S. Liss). Academic Press.
 Morris, A.W., R.F.C. Mantoura, A.J. Bale and R.J.M. Howland, 1978. Very low salinity regions of estuaries: important sites for chemical and biological reactions. Science, 274: 678-680.
 Morris, A.W., R.J.M. Howland, E.M.S. Woodwar, A.J. Bale and R.F.C. Mantoura, 1985. Nitrite and ammonia in the Tamar Estuary. Neth. J. Sea Res., 19: 217-222.
 Nixon, S.W. and M.E.Q. Pilson, 1983. Chapter 16. Nitrogen in Estuarine and Coastal Marine Ecosystems, pp. 565-648, in "Nitrogen in the Marine Environment" (eds., E.J. Carpenter and D.G. Capone). Academic Press.
 Olausson, E. and I. Cato, (editors) 1980. Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. Wiley-Interscience.
 Owens, N.J.P., 1986. Estuarine Nitrification: A Naturally Occurring Fluidized Bed Reaction?. Estuar. Coast. Shelf Sci., 22: 31-44.
 Park, Y.C., 1986. Nitrogen Regeneration and Glutamate Dehydrogenase Activity of Macrozooplankton in the Southeastern Sea of Korea. J. Oceanol. Soc. Korea, 21: 110-117.
 Raymond, J.E.G., 1983. Plankton and productivity in the oceans. vol. 2. Zooplankton. Pergamon Press.
 Riley, J.P. and R. Chester, 1971. Introduction to Marine Chemistry, p. 465. Academic Press.
 Sharp, J.H., C.H. Culbertson and T.M. Church, 1982. The chemistry of the Delaware estuary. General considerations. Limnol. Oceanogr., 27: 1015-1028.
 Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada 167, 2nd ed., p. 310.
 Wofsy, S.C., M.B. McElroy and J.W. Elkins, 1981. Transformations of Nitrogen in a Polluted Estuary: Nonlinearities in the Demand for Oxygen at Low Flow. Science, 213: 754-757.

Appendix: Data for the Keum River Estuary

1. Survey 2 (June 23-25, 1985)

Station	D(m)	S(‰)	SPM(mg/l)	Ammonia [†]	Nitrite [†]	Nitrate [†]	Sampling Time
+34	0.5	0.02	33.4	28	3.6	33	June/24, 07:25
+28	0.5	0.05	164.3	22	3.1	31	
+18	0.5	0.25	278.8	trace	7.1	—	23, 11:30
	4.8	0.20	450.5	1.5	5.0	—	
	0.5	0.04	294.8	11	2.7	—	15:00
	3.5	0.02	457.0	4.8	3.4	—	
	0.5	0.02	277.2	5.1	3.5	33	18:00
	5.5	0.04	393.5	5.9	3.2	30	
	0.5	0.61	—	trace	8.7	28	24, 09:00
	6.3	0.70	—	trace	9.0	28	
+3	0.5	6.79	98.4	4.0	4.0	29	24, 11:20
	8.0	6.98	—	7.0	3.1	28	
-3	0.5	18.90	37.2	9.3	1.3	18	25, 08:30
	11.5	19.49	—	8.7	2.0	22	
	0.5	16.71	11.0	11	2.8	4.4	11:30
	12.5	17.51	55.4	12	1.7	22	
	0.5	4.27	47.5	7.0	6.8	29	15:00
	8.5	6.94	—	9.5	7.0	28	
	0.5	7.43	126.8	17	4.5	28	18:00
	8.5	8.29	122.4	11	3.2	22	
-20	0.5	28.54	6.1	trace	0.2	7.4	24, 15:50
	6.7	29.65	15.1	trace	0.1	4.8	

† concentration in μM .

2. Survey 3 (Aug. 25-27, 1985)

Station	D(m)	S(‰)	SPM(mg/l)	Ammonia [†]	Nitrite [†]	Nitrate [†]	Sampling Time
+34	0.5	trace	18.0	2.9	0.3	37	Aug./27, 12:30
	3.0	trace	—	3.2	0.5	61	
+28	0.5	trace	22.3	3.3	0.5	31	13:06
	3.4	trace	—	4.2	0.5	42	
+18	0.5	trace	14.0	1.1	0.3	36	26, 10:30
	9.5	trace	30.0	1.3	0.7	63	
	0.5	0.01	32.3	0.9	0.5	51	12:30
	10.5	trace	61.3	1.1	0.5	53	
	0.5	0.04	44.0	2.2	0.5	42	15:00
	10.5	trace	40.3	1.5	0.6	35	
	0.5	trace	21.7	2.6	0.5	68	18:00
	10.5	0.22	34.0	2.3	0.5	74	
+3	0.5	0.38	52.7	4.6	0.5	54	27, 15:32
	2.9	0.40	—	3.8	0.5	45	
-3	0.5	5.07	24.7	17	0.5	18	25, 10:30
	10.5	12.63	15.0	15	1.0	30	
	0.5	3.30	35.0	5.9	1.0	24	14:00
	6.5	4.02	68.3	6.4	0.6	25	
	0.5	0.35	49.3	0.7	0.3	12	16:00
	5.5	1.28	452.0	4.1	0.6	30	
	0.5	0.35	52.3	1.6	0.5	34	18:30
	6.1	0.48	103.0	3.2	0.5	36	
-20	0.5	26.18	15.5	4.2	0.3	1.9	27, 20:00
	4.5	28.85	—	4.9	0.3	2.1	

† concentration in μM .

3. Survey 5(April 25, 1986)

station	D(m)	T(°C)	S(‰)	pH	DO(AOU)†	SPM(mg/l)	Ammonia†	Nitrate†	Nitrite†	Chl.a(µg/l)	Sampling Time
+35	0.5	17.1	0.02	6.86	247(53.6)	202.4	11	2.0	39	6.04	Apr./25, 18:45
	5.8	17.1	0.02	6.91	242(58.6)	210.0	9.6	2.1	39	6.98	
+26	0.5	17.0	0.66	6.80	214(86.3)	201.6	12	2.0	38	3.14	17:35
	5.0	17.0	0.71	6.88	214(86.2)	782.8	13	2.0	38	2.37	
+17	0.5	16.7	2.73	6.80	208(90.7)	275.2	15	2.0	36	1.62	16:55
	5.0	16.7	2.71	6.82	204(94.9)	702.8	15	2.0	36	2.04	
+8	0.5	16.1	5.48	6.82	215(82.1)	211.2	0.9	1.8	37	0.72	16:06
	5.0	15.8	7.21	6.91	230(65.8)	428.8	5.9	1.9	26	1.53	
+3	0.5	15.9	7.11	6.90	214(81.5)	1157.7	3.1	1.9	37	1.21	14:50
	6.4	15.6	8.64	6.97	214(80.6)	651.3	2.5	1.8	35	1.18	
-4	0.5	15.2	11.21	7.11	214(78.5)	747.2	2.0	1.8	25	1.00	13:10
	6.6	15.1	11.87	7.12	211(80.7)	2137.6	3.8	1.7	33	2.26	
-9	0.5	14.8	16.50	7.28	217(68.6)	405.6	2.2	1.2	23	0.76	12:00
	2.5	14.6	16.83	7.37	215(70.8)	665.2	3.1	1.3	25	0.82	
-13	0.5	14.1	22.52	7.51	232(47.5)	382.4	8.0	0.4	14	1.17	10:27
	4.8	13.8	22.61	7.55	238(42.5)	162.8	7.0	0.8	7.6	1.25	
-20	0.5	12.4	28.72	7.81	279(-0.8)	148.4	trace	0.2	0.5	0.68	09:33
	3.5	12.4	29.14	7.90	280(-2.3)	79.3	trace	0.1	trace	0.65	

† concentration in µM.

4. Survey 6 (July 30,31, 1986)

Station	D(m)	T(°C)	S(‰)	pH	SPM(mg/l)	Ammonia†	Nitrite†	Nitrite †	Chl.a(µg/l)	Sampling Time
+3	0.5	27.8	trace	8.39	27.0	0.9	0.5	91	54.5	July/30, 16:50
+2	0.5	27.8	trace	7.73	37.0	1.5	0.6	93	52.9	30, 16:31
+1	0.5	28.0	trace	7.56	78.7	1.6	0.6	99	41.7	30, 16:20
0	0.5	28.1	trace	7.63	64.7	1.4	0.5	100	27.0	30, 16:02
-1	0.5	28.4	trace	7.72	62.3	1.2	0.6	75	21.2	30, 15:50
-1	0.5	29.2	2.10	7.70	23.0	4.4	1.2	77	13.3	31, 15:43
-1.3	0.5	28.9	3.04	7.69	14.5	3.6	0.9	92	—	31, 15:30
-2	0.5	28.2	trace	7.25	56.7	1.5	1.0	99	15.3	30, 15:42
-2.2	0.5	29.1	3.60	7.82	24.0	2.8	1.1	57	9.27	31, 15:24
-2.8	0.5	29.0	4.26	7.72	19.6	3.0	0.4	58	6.52	31, 15:15
-3	0.5	28.1	0.22	7.40	62.0	2.0	0.8	91	11.2	30, 15:31
-4	0.5	28.1	0.27	7.36	47.7	2.7	1.6	101	9.58	30, 15:27
-4.7	0.5	29.0	3.42	7.74	22.6	2.1	0.9	90	8.61	31, 14:52
-5	0.5	28.2	0.51	7.27	49.0	1.5	1.1	74	8.14	30, 15:22
-6	0.5	28.2	0.57	7.42	44.3	1.9	1.2	91	11.5	30, 15:07
-7	0.5	28.4	1.27	7.45	48.3	2.0	1.2	88	7.70	30, 14:38
-7	0.5	28.6	5.20	7.83	16.8	3.1	1.1	48	6.55	31, 14:30
-8	0.5	27.9	1.40	7.34	33.3	2.2	1.4	117	10.0	30, 14:25
-8	0.5	27.9	1.40	7.34	33.3	2.2	1.4	117	10.0	30, 14:10
-9	0.5	27.6	5.60	7.57	23.7	3.7	1.4	66	6.24	30, 14:10
-10	0.5	27.3	8.13	7.73	18.3	3.6	2.1	42	4.00	30, 13:57
-10	0.5	27.5	7.88	7.74	10.0	3.0	1.0	38	5.78	31, 09:50
-11	0.5	27.8	9.03	7.78	14.7	3.7	1.6	75	4.59	30, 13:50
-12	0.5	27.3	10.28	7.84	11.7	4.6	1.1	56	5.20	30, 13:35
-12.5	0.5	27.2	9.60	7.81	11.2	3.3	1.3	65	4.41	31, 10:05

† concentration in µM

5. Survey 6 (July 30,31, 1986) continued.

Station	D(m)	T(°C)	S(‰)	pH	SPM(mg/l)	Ammonia†	Nitrite†	Nitrate†	Chl.a(μg/l)	Sampling Time
-12.9	0.5	28.7	11.26	8.12	12.2	2.7	0.8	30	3.98	July/31, 13:15
-13	0.5	27.6	10.53	7.70	17.3	3.9	1.0	32	4.36	30, 13:03
-13.2	0.5	29.5	13.24	8.12	10.6	2.0	1.0	41	3.89	31, 13:05
-13.4	0.5	27.3	12.47	7.85	12.2	3.4	0.9	68	4.07	31, 10:11
-13.8	0.5	28.6	14.79	8.09	8.6	3.8	1.0	29	3.32	31, 12:53
-14	0.5	27.7	12.72	8.06	5.3	1.8	1.3	44	7.95	30, 12:53
-14.6	0.5	27.1	12.44	7.94	10.6	3.3	1.4	43	4.32	31, 10:17
-14.6	0.5	27.5	16.67	8.19	12.2	3.0	0.8	24	3.22	31, 12:43
-14.9	0.5	27.8	17.94	8.18	7.8	2.6	0.7	24	3.80	31, 12:25
-15	0.5	27.3	15.29	8.13	8.7	1.4	1.8	29	8.46	30, 12:37
-15.7	0.5	26.6	18.50	8.04	16.4	2.8	1.3	25	7.31	31, 10:25
-16	0.5	26.5	17.28	8.24	1.3	1.6	1.0	29	8.11	30, 12:04
-16.5	0.5	26.7	16.06	8.06	6.0	3.3	1.3	40	4.16	31, 10:40
-16.6	0.5	26.9	19.87	8.26	10.8	1.7	0.4	239	4.79	31, 12:05
-17	0.5	26.4	20.68	8.17	10.7	2.2	1.2	21	5.91	30, 11:50
-17	0.5	26.3	18.57	8.17	8.4	3.3	0.7	45	5.59	31, 10:49
-17.3	0.5	26.7	20.43	8.21	9.2	1.5	1.0	20	4.91	31, 11:13
-18	0.5	26.3	21.23	8.19	40.3	1.6	1.0	18	5.23	30, 11:30
-18.4	0.5	26.3	25.88	8.34	7.8	0.9	0.3	7.6	5.08	31, 11:23
-19	0.5	25.7	21.83	8.25	3.6	1.6	1.1	16	10.3	30, 10:58
-19	0.5	25.8	25.13	8.29	9.4	1.2	0.4	8.4	4.98	31, 11:34
-20	0.5	25.0	26.74	8.29	1.6	1.1	0.3	13	12.1	30, 10:49
-21	0.5	24.8	27.69	8.14	1.2	1.3	0.3	9.4	6.69	30, 10:41
-22	0.5	25.4	28.33	8.19	12.8	0.9	0.3	13	13.5	30, 10:26

† concentration in μM.