

Distribution of heavy metals and mercury in sediment from the lake An-dong

Jin-Ju Park, Ki-Joon Kim, Suk-Min Yoo, Eun-Hee Kim, Kwang-Seol Seok,
In-Ah Huh¹ and Young-Hee Kim[★]

*Chemical Research Division, National Institute of Environmental Research of
Environmental Research, Incheon 404-170, Korea*

¹*Water Environment & Engineering Research Division, National Institute of Environmental Research of
Environmental Research, Incheon 404-170, Korea*

(Received September 26, 2012; Revised November 14, 2012; Accepted November 22, 2012)

안동호 퇴적물 중 수은 및 중금속의 분포특성 연구

박진주 · 김기준 · 유석민 · 김은희 · 석광설 · 허인애¹ · 김영희[★]

국립환경과학원 화학물질연구과, ¹물환경공학연구과
(2012. 9. 26. 접수, 2012. 11. 14. 수정, 2012. 11. 22. 승인)

Abstract: In this study, mercury, methylmercury and heavy metals in sediment from the lake Andong were analyzed, along with the estimation of mercury flux between sediments and water in the lake Andong. Average mercury concentrations in sediments sampled in 2009~2011 were 155.0±71.9 ng/g, 211±62 ng/g and 198±6.88 ng/g, respectively. The average methylmercury concentration were 1.85±1.09 ng/g (2009) and 3.49±1.79 ng/g (2011), and %methylmercury, the fraction of methylmercury in total mercury were 1.17±0.39% and 1.77±0.94%, respectively. Heavy metal (Zn, Cd, Pb, Cu) concentrations of the sediments exceeded ERL (Effect Range Low) level of US NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)'s sediment quality criteria. Estimated mercury sedimentation flux was found to be 83.7 ng/cm²-yr and mercury diffusion flux was estimated as 1.24 ng/cm²-yr.

요 약: 본 연구에서는 안동호 퇴적물 중의 총 수은, 메틸수은, 중금속 농도를 조사하고 퇴적물과 수체 간의 수은 이동량을 산정하였다. 안동호 퇴적물 중 수은 농도는 2009~2011 년에 각각 155.0±71.9 ng/g, 211±62 ng/g 및 198±6.88 ng/g이었으며, 메틸수은은 2009 년 및 2011 년에 각각 1.85±1.09 ng/g, 3.49±1.79 ng/g이었고, 총수은에 대한 메틸수은의 분율인 %메틸수은은 1.17±0.39% 및 1.77±0.94%로 나타났다. 퇴적물 중 아연, 카드뮴, 납, 구리의 농도는 644 mg/kg, 7.3 mg/kg, 67 mg/kg, 42 mg/kg 으로 모두 미국 국립해양대기청(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제시한 퇴적물 기준(SQGs, Sediment Quality Guidelines)중의 최소 무영향 농도(ERL, Effect Range Low) 수준을 초과하는 수준이었다. 안동호에서 퇴적물로의 수은 이동량은 83.7 ng/cm²·년, 퇴적물에서부터 수체로의 수은 확산속도는 1.24 ng/cm²·년으로 추정되었다.

Key words: mercury, methylmercury, heavy metal, sediment, sedimentation rate, diffusion flux

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7204 Fax : +82-(0)32-568-2039

E-mail : heek89@korea.kr

1. 서 론

1900년대 이후, 산업 활동으로 인한 화석연료 사용 및 금속 제련 활동의 증가로, 수은의 인위적 배출량은 급속하게 증가되었으며, 2008년 기준으로 전체 배출량은 7438 톤으로, 이 중 인위적 배출량은 2320 톤으로 추정된다.¹ 특히 화산활동, 산림·토양·해양으로부터의 증발 등 자연적 배출량이 5118 톤으로, 과거의 수은오염으로부터의 재배출의 기여도가 점차 증가하고 있다. 이에 국제사회는 2000년부터 수은의 위해성 및 전 지구적 오염 상황을 인지하기 시작하였으며, 2009년 2월 제25차 UNEP 집행위원회에서는 2010년부터 5 차례에 걸친 국제수은협약 제정 협상회의를 시작하여 2013년까지 제정하기로 결정하였다.² 2008년 UNEP의 보고서에 따르면 우리나라는 세계 9위의 수은 배출국으로서 국내 오염특성과악에 대한 연구가 필요한 실정이다.

환경 중으로 배출되는 수은의 대부분은 무기수은 또는 원소상 수은의 형태로, 비에 녹거나, 다른 물질과 함께 지표면으로 떨어져 수계에 유입된 후, 퇴적물 중의 박테리아에 의해 메틸수은으로 전환되고, 물 및 퇴적물 중의 극미량의 메틸수은이 먹이 사슬을 통해 어류에 축적된다. 특히 호소 퇴적물은 수계 오염물질의 저장고(sink) 역할을 하므로, 수은이 수계를 통하여 유입된 후 물리화학적 특성에 따라 부유물질 등에 흡착·침적되므로, 퇴적물 내의 수은 농도와 다른 인자들간의 상관성을 조사하는 것이 중요하다. 또한 퇴적물의 깊이별 수은 농도는 대기로부터의 수은 침적량과 연관되어있고, 퇴적물 속도 및 유역내의 수은 이동 및 보유능력과도 연관되어 있기 때문에 수은 축적에 대한 역사적 변화 및 시간적 변화를 연구하는데 중요한 단서를 제공한다.³

퇴적물 중 메틸수은 분석은 크게 분해(digestion), 정제(purification)/분리(separation) 및 검출(detection)의 단계로 구분이 된다. 분해는 황산 등을 이용한 산 분해법이 널리 사용되며, 정제 방법으로는 추출법 또는 증류법이 적용 가능하나, 용매 사용이 적고 조작이 간편한 증류법이 일반적으로 사용되고 있다.⁴ 산 분해 후, 증류법으로 정제된 메틸수은을 에틸화반응을 통해 휘발시켜, 흡착트랩에 흡착시킨 후, 기체크로마토그래프로 분리 후 형광광도계로 검출, 정량하여 분석한다. 현재 미국 환경청의 1630 시험방법을 적용시킨 상용화된 분석 장비가 개발되어 사용되고 있다.⁵

본 연구의 조사 지점인 안동호는 낙동강 상류에 위

치하고 있는 인공호수로서, 호수 상류 지역에 아연 제련시설 및 국내 최대 납, 아연 금속광산인 연화광산이 위치하고 있던 지역으로서, 연화광산은 2009년 환경부 폐금속 광산 토양오염 실태조사 결과에 따르면, 폐광미가 2백만 m³, 폐석량이 4백 m³가 산재되어 있으며, 토양 중의 납, 아연이 토양오염 우려기준을 초과한 것으로 나타나, 오염개연성이 높아 시급히 복원이 필요한 I 등급 광산으로 분류되었다.⁶ 또한 안동호에서 채집된 블루길 및 배스 중의 수은 농도가 국내 타 지역의 호수 및 하천에서 채집된 동일 어종에 비해 매우 높게 조사된바 있다.⁷ 따라서 본 연구에서는 안동호 유역의 수은 오염특성을 파악하기 위하여 안동호 퇴적물 중의 총수은, 메틸수은 및 중금속 등의 농도분포 및 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

안동호 퇴적물 시료는 호소축적망 지점인 안동호 1, 2, 3 지점에서 2009년부터 2010년까지 각 6월 및 9월에 코어 시료를, 2011년에는 표층시료를 채취하였다. 시료 채취는 50 cm 길이의 코어샘플러를 이용하였으며, 채취된 시료는 마개를 막은 뒤, 폴리에틸렌 백으로 이중 포장 및 냉동 보관하여 실험실로 운반하였으며, 2 cm 간격으로 자른 후, 분석 시까지 냉동 보관하였다.

2.2. 시약 및 표준물질

모든 시약은 ACS 등급으로 사용하였으며, 증류수

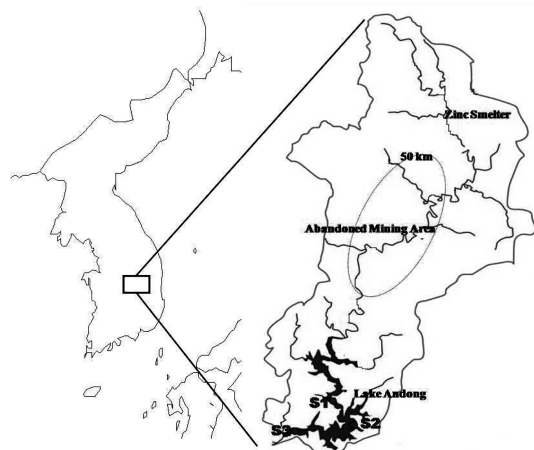


Fig. 1. Map of the Lake An-dong basin and sampling sites for sediments.

는 Barnsted UC/A56220-8 (Iowa, USA)로 정제한 3차 증류수를 사용하였다. 메틸수는 표준원액($1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)은 12.5 mg 의 CH_3HgCl (Aldrich, MO, USA)을 0.5%V/V 아세트산 및 0.2%V/V 염산 혼합액에 녹여 100 mL가 되도록 제조하였다. Sodium acetate buffer (2 M)는 54.4 g 의 CH_3COONa (Aldrich, MO, USA)을 23.6 mL의 아세트산에 녹인 후 증류수로 200 mL가 되도록 제조하였다. 2% sodium tetraethylborate는 0.2 g의 sodium tetraethylborate [$\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$]를 10 mL의 1%W/V KOH 용액으로 용해시킨 후, 사용 시까지 갈색병에 넣어 냉동보관하였다.

2.3. 총수은 분석방법

총수은 분석은 미국 환경청 7473 시험방법을 적용하여 아말감 가열기화 방식인 수은 자동분석기 (DMA-80, Milestone Srl, Italy)를 이용하여 분석하였다.⁸ 퇴적물 시료를 200 °C에서 1 분간 가열, 산소와 함께 650 °C에서 3 분간 가열하여 시료를 분해하였다. 아말감 생성기 (Amalgamator)에 선택적으로 결합된 Hg(0) 형태의 수은을 750 °C에서 12 초간 가열하여 탈착시킨 후 253.7 nm 파장에서 원자흡광광도값을 측정하였다. 검정곡선은 인증표준물질 MESS-3 (NRC, Ottawa, Canada)의 인증값으로부터 총수은 농도가 2, 5, 10, 20 ng이 되도록 인증표준물질을 0.025, 0.054, 0.105, 0.207 g 취한 후, 이에 대한 원자흡광광도값을 구하여 작성하였다. 정도관리를 위하여 인증표준물질을 20 개의 시료마다 분석하였으며, 평균 분석결과가 $93.8 \pm 1.7 \text{ ng/g}$ 으로서 인증값의 확장불확도 범위 내로 나타났다.

2.4. 메틸수은 분석방법

퇴적물 중의 메틸수은 분석은 미국 환경청 1630 시험방법을 적용하여 냉증기원자형광광도계 (Cold vapor atomic fluorescence spectrometer)인 메틸수은 분석기 (BROOKS RAND, USA)를 이용하여 분석하였다.⁵ 미리 무게를 단 60 mL 증류용 반응용기에 퇴적물 시료 약 1.0 g을 정확히 재고 증류수 5 mL를 넣은 후 시료가 증류수와 잘 섞이도록 하였다. 8 M 황산 용액 1.5 mL와 20% KCl 0.8 mL를 차례로 넣은 후 증류수를 넣어 최종 용량이 25 mL가 되도록 만든 후 연결관이 장착된 마개로 막았다. 그리고 테플론 반응용기에 증류수 5 mL를 넣은 후 증류용 반응용기와 연결된 마개를 막은 후 138~145 °C 전후로 유지되는 가열장치에는 증류용 반응용기를 설치하고, 4 °C 이하로 유지

되는 냉각장치에 테플론 재질의 증류액 포집 반응용기를 장착하였다. 시간당 7 mL 정도의 유출액이 얻어질 수 있도록 아르곤 가스의 유량을 분당 50 mL의 속도로 증류용 반응용기에 주입하면서 증류하였다. 증류액이 약 25 mL가 되면 증류를 중단하고 증류액의 무게를 정확히 잰 후 시험용액으로 하며, 분석 전까지 냉동보관하였다. 시료중의 메틸수은을 에틸화시키기 위하여 바이알(VOC vial)에 증류수를 반 이상 채우고 증류된 시료를 1 mL 넣고 시료 무게를 기록하였다, 여기에 2 M acetate buffer 0.3 mL를 넣어 pH 4.9가 유지되도록 한 다음 2% sodium tetraethylborate를 0.05 mL 이상 첨가하고 증류수를 바이알 끝까지 넣어 공기가 들어가지 않도록 마개를 막았다. 이렇게 준비된 시료를 메틸수은 분석기(BROOKS RAND, USA)를 이용하여 분석하였다. 메틸수은 분석기의 기기분석 조

Table 1. Instrumental operating conditions for methylmercury analysis

Parameter	Operating Condition
Off set range	55,000~65,000
Gas flow	
Purge	45 mL/min
Dry	35 mL/min
GC	40 mL/min
Analyze step	Run duration : 5 min Purge duration : 5 min Drying duration : 3 min Heating time : 8.8 ~ 9.9 min

Table 2. Instrumental operating conditions of ICP-OES

Plasma Condition	
Plasma gas flow	15 L/min
Auxiliary gas flow	0.2 L/min
Nebulizer gas flow	0.80 L/min
Purging gas flow	Normal (1 L/min, N ₂)
Coolant gas flow	Air
R/F generator power	1400 W
Sample	
Sample flow rate	1.50 mL/min
Sample flush time	20 sec
Equilibration delay	15 sec
Read delay time	40 sec
Analyzing condition	
Resolution	High
Int. Time (sec)	1-4 (auto)
Replicates	3 times
Plasma view	Axial type

건을 Table 1에 제시하였다. 정도관리를 위하여 인증표준물질 IAEA-405 (CRM of Hg and MeHg determination in sediment samples)를 시료와 동일한 과정으로 분석하고 인증 값과 비교한 결과, 평균값이 5.3 ± 0.54 ng/g로서 분석결과가 인증값의 확장불확도 범위 내에서 잘 일치하였다.

2.5. 중금속 및 ²¹⁰Po 분석

중금속은 EPA method 3051 방법에 따라 마이크로웨이브(ETHOS1, Milestone Srl, Italy)로 전처리하고 ICP-OES (Optimer 5000DV, Perkin elmer)로 정량하였으며, 기기분석 조건을 Table 2에 제시하였다. 퇴적물 연대 추정을 위해 한국기초과학지원연구원에서 ²¹⁰Pb의 grand-daughter인 ²¹⁰Po를 알파선측정기(CANBERRA 7401 with PIPS PD450-17-100AM detector)를 이용하여 측정하였다.⁹

3. 결과 및 고찰

3.1. 안동호 퇴적물 중 총수은 및 메틸수은 분포 특성

안동호 퇴적물 중 평균 수은 농도는 2009~2011년에 각각 155.0 ± 71.9 ng/g, 211 ± 62 ng/g 및 198 ± 6.88 ng/g으로 나타났다. 이는 우리나라 주요 하천의 퇴적물 중 평균 수은 농도인 27 ng/g에 비해 매우 높은 값으로,¹⁰ 미국 국립해양대기청 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제시한 퇴적물 기준 (SQGs, Sediment Quality Guidelines)중의 최소 무영향 농도(ERL, Effect Range Low) 값인 150 ng/g 보다 높게 나타났다(Fig. 2).¹¹

메틸수은 농도는 2009년 및 2011년에 각각 1.85 ± 1.09 ng/g, 3.49 ± 1.79 ng/g으로 조사되었으며, 총 수은과 메틸수은의 농도비인 %메틸수은은 $1.17 \pm 0.39\%$ 및 $1.77 \pm 0.94\%$ 로 나타났다. 특히 메틸수은의 농도는 2009년에 비해 2 배 가까이 증가하였으며, %메틸수은 또한 약 1.5 배 증가되었다. 안동호의 %메틸수은은 다른 호소 지역이나 연안 퇴적물의 경우와 비교하면 다소 높은 것으로 나타났다. 2009년의 분석결과에서 보여지는 바와 같이 수은의 농도 분포는 상류로부터의 퇴적물 유입이 크게 일어날 것으로 예측되는 안동호 1 지점이 안동호 3 지점에 비해 퇴적물 중의 수은 농도가 높게 나타났다. 수은 농도는 표층퇴적물에서 가장 높았으며, 특히 메틸수은은 메틸수은의 생성 지점인 산화·환원 경계층이 있는 0~2 cm의 표층퇴적

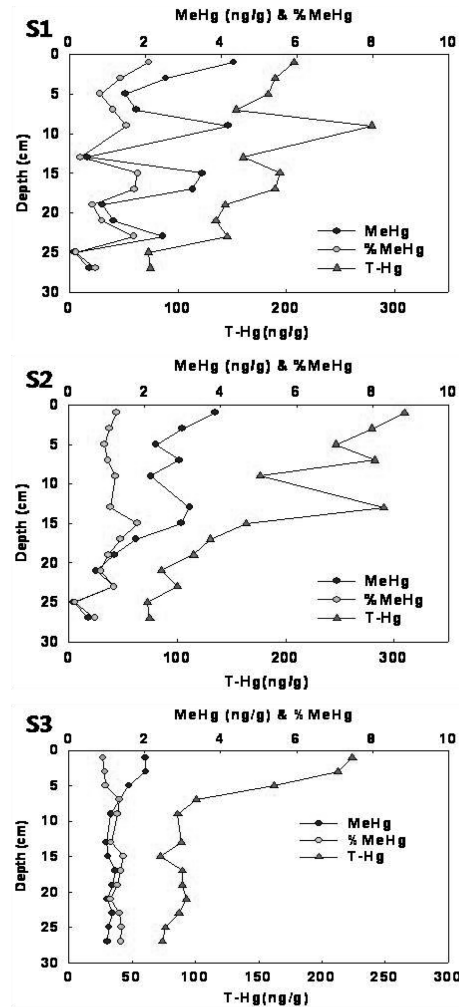


Fig. 2. Concentrations of total mercury and methylmercury, and %MeHg in sediments from the Lake An-dong in 2009.

물에서 가장 높게 나타났다.

수은과 메틸수은의 상관계수, R은 0.82 ($p < 0.05$)로 큰 상관성을 보였다(Fig. 3). 일반적으로 퇴적물 중의 총 수은 농도와 메틸수은 농도와의 상관성은 R=0.4 정도로 수은 유입량 이외에도 다른 인자들에 의해 메틸수은의 생성이 좌우된다고 알려져 있다. 그러나 본 연구결과는 안동호 내의 시료로서 퇴적물의 특성이 유사하므로, 이러한 높은 상관성을 보인 것으로 판단된다. 퇴적물 중 수은 및 메틸수은의 농도와 상관성이 있는 것으로 알려진 유기물 함량과 수은 농도와의 상관관계는 R=0.51 ($p < 0.05$), 메틸수은은 R=0.57 ($p < 0.05$)로 유의한 상관성이 있는 것으로 나타났다. 이는 기존

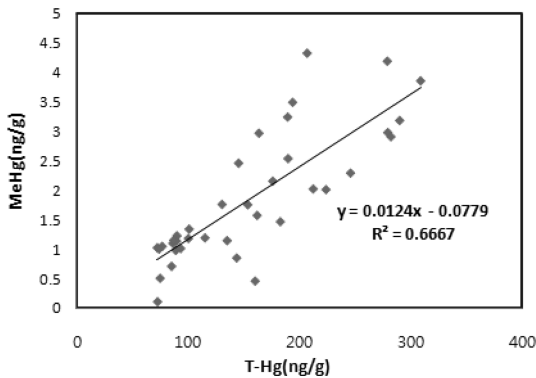


Fig. 3. Correlation between total mercury and methylmercury in sediments from the Lake An-dong.

의 Mason *et al.* 등의 연구결과($R_{Hg-\%C}=0.49$)와 유사한 결과이다.¹² %S 및 %N의 경우, 수은 및 메틸수은과 유의한 상관관계를 나타내지 않았다.

3.2. 안동호 퇴적물 중의 중금속 농도 분포

안동호 퇴적물 중 중금속 농도는 아연 644 mg/kg, 카드뮴 7.3 mg/kg, 납 67 mg/kg, 구리 42 mg/kg으로 조사되었으며, 이는 미국의 국립해양대기관리청의 SQGs의 ERL (Effect Range Low, 최소 무영향 농도) 기준(아연 150 mg/kg, 카드뮴 1.2 mg/kg, 납 46.7 mg/kg, 구리 34 mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났다. 퇴적물 중 총수은과 메틸수은, 중금속 및 유기물 함량은 Table 3에서와 같이 유의한 상관성을 나타내었으며, 특히 토양으로부터의 기원 특성을 지닌 망간, 철 등과도 유의한 상관성을 보였다.

3.3. 안동호 퇴적물 중 연간 수은 축적량

안동호 수체에서 퇴적물로의 수은 이동량을 계산하기 위해서 ²¹⁰Po 동위원소를 분석을 통해 퇴적물의 퇴적속도를 추정하였다. 일반적으로 200년 이내 형성되었고, 심한 교란을 받지 않은 퇴적물의 연령을 추정하

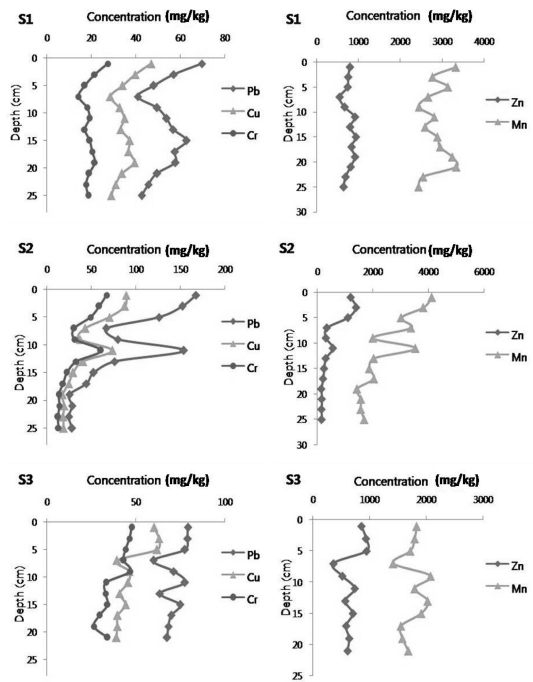


Fig. 4. The concentrations of heavy metals in sediment from Lake An-dong.

는 방법으로 퇴적물 내 ²¹⁰Po을 분석하는 방법이 주로 사용된다.¹³ 안동호 1, 2, 3 지점에서 분석한 결과 비교적 퇴적층의 교란이 적을 것으로 예상되는 하류지점인 안동호 3지점에서 깊이별 ²¹⁰Po 농도가 유의한 상관성을 보였고, 이로부터 추정된 퇴적속도는 1.5~1.8 cm/yr, 연간 퇴적율은 0.54 g/cm² · 년으로 수은의 퇴적물로의 이동량은 83.7 ng/cm² · 년으로 추정되었다.

일반적으로 퇴적물에서 수체로의 주요 수은 이동 메커니즘은 확산(diffusion) 및 재부상(resuspension)으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 공극수(porewater) 중의 수은 농도 분석을 통해 수은의 확산 속도를 추정하였다. 이를 위해 지름 15 cm 크기의 코어시료를

Table 3. Correlation table for the sediment dataset

Parameter	T-Hg	MeHg	LOI	Pb	Zn	Mn
T-Hg	1.000	0.840	0.408*	0.830	0.372*	0.411
MeHg	0.840	1.000	0.583	0.661	NC	NC
LOI	0.408*	0.583	1.000	NC	NC	0.665
Pb	0.830	0.661	NC	1.000	0.564	0.335*
Zn	0.372*	NC	NC	0.564	1.000	0.596
Mn	0.411	NC	0.665	0.335*	0.596	1.000

*p<0.05, others p<0.01

채취하였으며, 2 cm 간격으로 절단한 후, 퇴적물 및 공극수 중의 수은 농도를 측정하였다. 공극수 중의 수은 농도는 평균 30 ng/L, 메틸수은은 2.12 ng/L, %메틸수은은 7.31% 이었다. 퇴적물로부터 수체로의 수은 확산량을 Choe, K 등(2004)¹¹에 의한 방법으로 계산하였으며, 이로부터 추정된 안동호 퇴적물의 수은 확산 속도는 1.24 ng/cm² · 년으로 미국 Lavaca 만에서 측정된 값 0.083 ng/cm² · 년보다 10 배 이상 빠른 것으로 나타났다.¹⁴ 그러나 이 결과는 상류 쪽의 코어 분석 결과에서 나온 것으로 안동호 전역에 걸친 평균 확산 속도로 추정하기에는 어려움이 있으며, 퇴적물로부터 수체로의 수은 확산은 수체 내 수은의 이동특성에 대한 중요한 경로로서 추가적인 실측 및 상세 원인 조사가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 안동호 퇴적물 중의 총 수은, 메틸수은, 중금속 농도를 조사하고 퇴적물과 수체간의 수은 이동량을 산정하였다. 안동호 퇴적물의 총 수은 농도는 우리나라 주요 하천 중 퇴적물의 평균 농도보다 높았으며, 미국 NOAA의 기준보다 다소 높게 나타났다. 메틸수은 및 %메틸수은 역시 기존 연구 결과와 비교하여 다소 높은 것으로 조사되었다. 납, 아연, 카드뮴 등 주요 중금속의 농도 또한 NOAA의 기준보다 높게 나타났다. 퇴적물 중 총 수은과 메틸수은, 중금속 및 유기물 함량은 유의한 상관성을 나타내었으며, 특히 토양으로부터의 기원 특성을 지닌 망간, 철 등과도 유의한 상관성을 보였다. 기존 연구결과에서 확인된 안동호에서 채집된 담수어류 중의 높은 수은 농도는 퇴적물 중의 높은 수은 농도에 기인하는 것으로 보이며, 안동호 퇴적물 중의 총 수은 및 중금속의 오염 기원 추적에 대한 추가 조사가 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

한국기초과학지원연구원의 ²¹⁰Po 분석 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H.

- R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets and K. Telmer, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 5951-5964 (2010).
2. UNEP. Global Mercury Assessment. UNEP-Chemicals, Geneva, 2002.
3. F. Sprovieri, N. Pirrone, M. S. Landis and R. K. Stevens, *Atmos. Environ.*, **39**, 7646-7656 (2005).
4. M. Horvat, L. Liang and N. S. Bloom, *Anal. Chim. Acta*, **282**, 153-168 (1993).
5. US EPA method 1630, 'Methylmercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS', 2001.
6. Kyungpook Regional Environmental Technology Center, "The environmental assessment and proper management of downriver district caused by closed and temporarily-closed mines in upriver district of Nakdong River-The research of environmental assessment of mineral-mixed deposits in the riverbed of upriver district", 2005.
7. M. Byeon, J. Lee, J. Park, S. Shin, J. Han and Y. Kim. *Anal. Sci. Technol.*, **23**(5), 492-497 (2010).
8. USEPA, SW-846 Method 7473: "Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition Amalgamation and Atomic Absorption Spectrophotometry", 2005.
9. D. N. Edgington, J. A. Robbines, "Determination of the activity of lead-210 in sediments and soils". In : Lake Michigan Mass Balance Study, Vol 3, 1975. Available online at www.gov/greatlakes/lmmb/methods
10. Ministry of Environment, "National Survey on mercury bioaccumulation in freshwater fish", Ministry of Environment, Republic of Korea, 2009.
11. US NOAA, Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program, 1999.
12. P. R. Mason and A. L. Lawrence, *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**(11), 2438-2447 (1999).
13. P. K. Lee, S. J. Youm, Y. S. Shin, S. J. Chi, J. W. Kim, C. W. Oh and S. O. Kim *J. Soil & Groundwater Env.*, **10**(1), 43-57 (2005).
14. K. Y. Choe, G. A. Gill, R. D. Lehman, S. Han, W. A. Heim and K. H. Coale, *Limnol. Oceanogr.*, **49**, 1512-1527 (2004).