

해수중 화학원소의 거동과 생물활동

현 상 민 · 최 영 찬

제주대학교해양연구소

*제주대학교 해양과학대학 해양학과

Behavior of Chemical Elements and Biological Activity in Seawater

Sang-Min Hyun and Young-Chan Choi*

Marine Research Institute, Cheju National University, Cheju-Do 695-810, Korea

** Dept. of Oceanography, Cheju National University, Cheju-Do 690-756, Korea*

The concordant variation between chemical elements and biological activity in seawater is reviewed in this paper. The flux of the biogenic components in seawater is highly linked up with the flux of the lithogenic materials or *vice versa*, indicating that suspended clays, fine fractions and chemical elements are efficiently scavenged through the water column by sinking organic aggregates.

Most of chemical elements in seawater are formed as complexation, suggesting that the biological activity in seawater plays an important role in becoming a complex form of chemical elements. Therefore, it is necessary to study the form of chemical elements and their behavior with respect to biological activity. Understanding the linkage between the biological activity and the behavior of chemical elements in seawater is the first step to explore oceanic environmental change including material cycles in sea water.

Key words : chemical elements, complex, biological activity, flux

서 론

최근 지구환경변화에 대한 관심이 고조되면서 해양의 생물활동에 대한 연구 및 생물생산에 의한 이산화탄소의 변동에 관한 연구가 지구과학의 중요한 연구영역이 되고 있다. 특히, 해양순환을 필두로 하는 해양환경의 변동과 이산화탄소의 변동을 포함하는 전반적인 지구표층환경의 변동간의 관계를 규명하는 것은 중요한 문제로 인식되고 있다(Sarnthein et al., 1987; 1988; Berger et al., 1989; Hyun and Youn, 1997). 해양의 생물활

동은 당연히게도 해수중의 영양염 또는 화학원소(특히 미량원소)의 거동과 밀접히 관계되고 있다고 믿어지고 있다. 이러한 관점에서, 최근에 들어서는 기후변화를 포함하는 지구환경을 이해하기 위하여 해양의 기초생물생산량의 변동뿐만 아니라 해양의 환경변화를 정확히 이해하기 위한 여러 가지 대리원소(proxy elements)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Elderfield, 1990). 해저퇴적물층의 유공충각에 대한 Cd/Ca (Boyle, 1988), Ba/Ca (Lea and Boyle, 1989), 그리고 산소 및 탄소동위원소(Shackleton and Opdyke, 1973), 퇴적물층의 유기물과 그 속에 포함되어 있는 일명

biomarker로 불리는 alkenon(Prahl and Muehlhausen, 1989; Ikehara, 1997; Ohkouchi et al., 1997), 그리고 퇴적물층의 Ba (Schmmitz, 1987; Dymond et al., 1992; Francois et al., 1995; Hyun, 1997) 등은 해양환경변화 및 생물활동을 간접적으로 모니터링 할 수 있는 좋은 예라 할 수 있다.

그러나, 유기탄소, 탄산염 등과 같은 생물기원 물질을 이용한 표층해양의 생물활동을 파악하는 것과, 대리원소를 이용한 해양의 환경변화를 파악하는 방법 등은 어디까지나 간접적으로 얻어지는 결과로서 정량적인 연구는 여전히 연구되어야 할 부분으로 남겨지고 있다. 왜냐하면, 표층에서 생산된 유기물과 같은 생물생산의 부산물은 퇴적물로 보존되기까지 대부분이 해수 중에서 용해되거나 무기화의 과정을 거쳐 재순환되어 버리기 때문이다. 즉, 표층에서 심층으로 전달되는 중간단계를 생략한 결과이기 때문이다. 따라서, 표층에서의 생물활동에 의한 생산에서부터 퇴적물에 보존되기까지의 수계 내에서의 전달과정은 지구환경변화와 해양환경변화를 이해하는데 가장 중요한 일면이 될 수도 있기 때문이다.

해양내부로부터의 생물생산 및 해수특성의 변화에 의한 이산화탄소의 방출과 흡수의 효율은 입자상유기물(particulated organic matter-POM)과 용존유기물(dissolved organic matter-DOM), 그리고 비생물기원물질의 침강에 의존되고 있으며(Berger et al., 1989), 유기물을 비롯한 생물기원물질이 심해로 전달되는 과정은 대륙기원으로 간주되는 비생물기원물질의 공급정도에 따라 가속화된다(Ittekkot, 1993). 이러한 생물기원물질과 비생물기원 물질들간의 강한 상호의존관계를 고려한다면, 생물활동 및 그 결과 나타나는 부산물을 심해로 전달시키는 해양내부의 제문제가 주목되게 된다. 그 중에서도 해수중에 용존되어 있는 미량원소 또는 중금속류들은 지구화학적으로 유기 또는 무기물과 함께 compound되어 존재하고 있기 때문에(Salomons and Forstner, 1984; The Open Univ., 1989) 해양내부의 문제를 이해하는데 가장 중요한 문제를 담당하고 있다고 생각된다. 따라서 해양의 생물활동과 연관되어 환경변화를 논할 때는 이와 같은 용존유기물을 포함하는

유기착체 또는 유기화합물, 그리고 이들과 유사한 거동을 보이는 해수중의 미량원소 등에 관한 연구는 환경변동을 모니터링하는데 있어서 근본적인 요소라 할 수 있다.

해수중 미량원소의 연구에 있어서는 유기화학적, 생물화학적인 수법을 도입해야하는 것은 당연하다. 특히, 미량원소 중에서도 생물제한 영양염인 미량필수원소는 해양에 서식하는 생물의 영향을 받아 그 분포와 존재에 있어서 표층(surface water)에서 유평층(photic zone)까지 현저한 변화를 보이고 있기 때문에 중요한 연구영역이다. 예를 들어, 연안지역에 있어서 철이온의 계절변동과 식물플랑크톤의 대번식은 명확한 상관관계가 있음을 보여주고 있다(Glover, 1978). 연안지역과 폐쇄된 만 내에서는 주변육상에서 유입되는 풍부한 영양염 등에 의해 발생하는 플랑크톤의 대번식 현상인 적조는 이러한 영양염이나 중금속 등이 얼마나 생물활동과 밀접히 관계되어 있는가를 단적으로 보여주는 사례라 할 수 있다. 해수중 미량원소에 대한 지금까지의 연구결과에 있어서도 몇 개의 미량원소종은 명확하게 유기형을 포함하고 있다는 사실이 밝혀졌다(Sugimura et al., 1978a; 1978b). 이러한 이유로 인하여 지구환경변화를 해명하는 과정에 있어서 상술한 것과 같은 생물지화학적 수법을 이용한 미량원소에 대한 연구는 필연성을 가지고 있다고 생각된다.

본 연구는 이상과 같은 생물활동과 미량원소와의 관계를 고려하여, 해수중에 있어서 화학원소의 분류, 농도, 분포와 그의 화학형, 유기착체, 미량원소의 생물에의 영향, 쇄설물의 flux와 미량원소 및 유기물과의 관계 등을 지금까지 연구된 결과 등을 종합하여 고찰해 보기로 한다. 또한 몇 개의 미량원소에 대한 예를 들어 고찰함과 동시에 해수중 미량원소와 생물활동간의 관계에 대하여 살펴보고자 한다.

화학원소의 분류와 농도, 분포

분류와 농도

해수중의 화학원소에 관한 연구는 분석화학의

해수중 화학원소의 거동과 생물활동

발전과 함께 발전되어 왔다고 할 수 있다. 또한 이러한 분석기술이 발전은 해수 중에 있어서 새로운 화학원소의 발견과 기존에 알려진 제원소의 농도에 관해서도 재평가를 할 수 있는 계기가 되어왔다. 현재까지 알려진 해수 중에 자연적으로 존재하는 92종에 달하는 용존원소를 Table 1에 표시했다. Table 1에 표시된 원소의 배열순서는 농도변화에 따른 것이나, 가장 두드러진 특징은 수천 ppm에서 1ppb 이하까지의 넓은 범위에 이르는 농도변화를 보여주는 것이라 할 수 있다.

이처럼 광범위에 걸친 농도변화를 보여주는 해수중의 화학적 용존성분은 대략 그 농도에 따라 세 가지로 분류하여 생각해 볼 수 있다. 즉, 주요 원소(major element), 미량원소(minor element) 그리고 초미량원소(tracer element)가 그것이다. 일반적으로 주요성분은 해수 중에 1ppm이상의 농도, 미량원소는 1ppm이하의 농도를 보이는 원소로 정의된다. 미량원소와 초미량원소간의 정의는 확실히 되어있지 않지만 편의상 1ppb이하의 농도를 가진 원소를 초미량원소로 정의한다(The Open University, 1989). Table 1에서 본다면 티타늄(Ti)이하의 원소는 초미량원소에 해당한다. 또 다른 한가지 주의 점은 질소, 산소등과같은 원소는 양적으로는 많지만 가스상태로 존재하기 때문에 주요원소에 포함되지 않는다. 또한 주요원소의 상대농도는 그 양이 너무 많기 때문에 생물활동에 의해 대량으로 사용된다 할지라도 해수중에 있어서 농도변화는 수심에 관계없이 거의 일정하다 할 수 있다. 예를 들어 Na등이 이에 속하는데, 이러한 점도 주요성분의 특성으로 여겨진다. 이에 덧붙여서, 최근에는 희토류원소(rare earth element)를 따로 분류하기도 한다.

Table 1. Average concentrations of chemical elements in seawater(The Open Univ., 1989)

Elements	Concentration(ppm)	Some possible dissolved species
chlorine(Cl)	1.95x10 ⁴	Cl ⁻
sodium(Na)	1.077x10 ⁴	Na ⁺
magnesium(Mg)	1.290x10 ³	Mg ²⁺
sulphur(S)	9.05x10 ²	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻
calcium(Ca)	4.12x10 ²	Ca ²⁺
potassium(K)	3.80x10 ²	K ⁺
bromine(Br)	67	Br ⁻
carbon(C)	28	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂
nitrogen(N)	11.5	N ₂ gas, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺
strontium(Sr)	8	Sr ²⁺

oxygen(O)	6	O ₂ gas
boron(B)	4.4	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻ , H ₂ BO ₃ ⁻
silicon(Si)	2	Si(OH) ₄
fluorine(F)	1.3	F ⁻ , MgF ⁺
argon(Ar)	0.43	Ar gas
lithium(Li)	0.18	Li ⁺
rubidium(Rb)	0.12	Rb ⁺
phosphorus(P)	6x10 ⁻²	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
iodine(I)	6x10 ⁻²	IO ₃ ⁻ , I ⁻
barium(Ba)	2x10 ⁻²	Ba ²⁺
molybdenum(Mo)	1x10 ⁻²	MoO ₄ ²⁻
arsenic(As)	3.7x10 ⁻³	HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻
uranium(U)	3.2x10 ⁻³	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻
vanadium(V)	3.2x10 ⁻³	H ₂ VO ₄ ⁻ , HVO ₄ ²⁻
titanium(Ti)	1x10 ⁻³	Ti(OH) ₄
zinc(Zn)	5x10 ⁻⁴	ZnOH ⁺ , Zn ²⁺ , ZnCO ₃
nickel(Ni)	4.8x10 ⁻⁴	Ni ²⁺ , NiCO ₃ , NiCl ⁺
aluminium(Al)	4x10 ⁻⁴	Al(OH) ₃
caesium(Cs)	4x10 ⁻⁴	Cs ⁺
chromium(Cr)	3x10 ⁻⁴	Cr(OH) ₃ , CrO ₄ ²⁻
antimony(Sb)	2.4x10 ⁻⁴	Sb(OH) ₃
krypton(Kr)	2x10 ⁻⁴	Kr gas
selenium(Se)	2x10 ⁻⁴	SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻
neon(Ne)	1.2x10 ⁻⁴	Ne gas
manganese(Mn)	1x10 ⁻⁴	Mn ²⁺ , MnCl ⁺
cadmium(Cd)	1x10 ⁻⁴	CdCl ₂
copper(Cu)	1x10 ⁻⁴	CuCO ₃ , CuOH ⁺ , Cu ²⁺
tungsten(W)	1x10 ⁻⁴	WO ₄ ²⁻
iron(Fe)	5.5x10 ⁻⁵	Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃
xenon(Xe)	5x10 ⁻⁵	Xe gas
zirconium(Zr)	3x10 ⁻⁵	Zr(OH) ₄
bismuth(Bi)	2x10 ⁻⁵	BiO ⁺ , Bi(OH) ₂ ⁺
niobium(Nb)	1x10 ⁻⁵	Nb(OH) ₅
Thallium(Tl)	1x10 ⁻⁵	Tl ⁺
thorium(Th)	1x10 ⁻⁵	Th(OH) ₄
hafnium(Hf)	7x10 ⁻⁶	Hf(OH) ₅
helium(He)	6.8x10 ⁻⁶	He gas
beryllium(Be)	5.6x10 ⁻⁶	BeOH ⁺
germanium(Ge)	5x10 ⁻⁶	Ge(OH) ₄ , H ₂ GeO ₄ ⁻
gold(Au)	4x10 ⁻⁶	AuCl ₂ ⁻
rhenium(Re)	4x10 ⁻⁶	ReO ₄ ⁻
cobalt(Co)	3x10 ⁻⁶	Co ²⁺
lanthanum(La)	3x10 ⁻⁶	La(OH) ₃
neodymium(Nd)	3x10 ⁻⁶	Nd(OH) ₃
lead(Pb)	2x10 ⁻⁶	PbCO ₃ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻
silver(Ag)	2x10 ⁻⁶	AgCl ₂
tantalum(Ta)	2x10 ⁻⁶	Ta(OH) ₅
gallium(Ga)	2x10 ⁻⁶	Ga(OH) ₃
yttrium(Y)	1.3x10 ⁻⁶	Y(OH) ₃
mercury(Hg)	1x10 ⁻⁶	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ₂
cerium(Ce)	1x10 ⁻⁶	Ce(OH) ₃
dysprosium(Dy)	9x10 ⁻⁷	Dy(OH) ₃
erbium(Er)	8x10 ⁻⁷	Er(OH) ₃
ytterbium(Yb)	8x10 ⁻⁷	Yb(OH) ₃
gadolinium(Gd)	7x10 ⁻⁷	Gd(OH) ₃
praseodymium(Pr)	6x10 ⁻⁷	Pr(OH) ₃
scandium(Sc)	6x10 ⁻⁷	Sc(OH) ₃
tin(Sn)	6x10 ⁻⁷	SnO(OH) ₃
holmium(Ho)	2x10 ⁻⁷	Ho(OH) ₃
lutetium(Lu)	2x10 ⁻⁷	Lu(OH) ₃
thulium(Tm)	2x10 ⁻⁷	Tm(OH) ₃
indium(In)	1x10 ⁻⁷	In(OH) ₂ ⁺
terbium(Tb)	1x10 ⁻⁷	Tb(OH) ₃
palladium(Pd)	5x10 ⁻⁸	Pd ²⁺ , PdCl ⁺
samarium(Sm)	5x10 ⁻⁸	Sm(OH) ₃
tellurium(Te)	1x10 ⁻⁸	Te(OH) ₆
europium(Eu)	1x10 ⁻⁸	Eu(OH) ₃
radium(Ra)	7x10 ⁻¹¹	Ra ²⁺
protactinium(Pa)	5x10 ⁻¹¹	not known
radon(Rn)	6x10 ⁻¹⁶	Rn gas

한편, 이들의 해수중 화학원소는 "생물활동과의 관계"라는 입장에서 분류 가능하다. 즉, 영양염으로 원소를 생각할 때에는 그 원소가 어느 정도

생물활동과 관계(생물과의 친화력)되느냐 하는 문제다. 이 분류방법은 상술한 농도를 기준으로 한 분류와는 다른데, conservative(보존적), non-conservative(비보존적), 그리고 scavenging element(흡착원소)로 분류 가능하다(Table 2). 해수 중에 있어서 생물활동이나 화학반응에 의해서 농도의 변화를 보이는 원소가 non-conservative element(비보존적 원소)로 정의된다. 이에 반하여, conservative element(보존적 원소)는 농도의 변화가 생물 또는 화학반응에 따르지 않고 수괴의 혼합에 의해 변하는 원소를 말한다(The Open University, 1989). Table 2에 있어서는 b), c)에 속하는 원소들이 심도에 대해 농도가 다름을 나타낸다. 또한 생물활동과 긴밀한 관계를 가지는 non-conservative element는 그 정도에 따라 biolimiting element(생물제한원소)와 bio-intermediate element(중간적 생물제한 원소)로 세분 가능하다. 이와 더불어 (d)와 (e)는 conservative element와 recycled element의 중간 원소그룹(d), 그리고 recycled element와 scavenged element의 중간적 원소그룹(e)으로 세분할 수 있다(The Open University, 1989). Table 2에 보여진 것과 같이 PO_4^{3-} , NO_3^- 등은 생물제한 원소, Cd^{2+} , Ba^{2+} 등은 중간적 생물 제한원소로 분류되며, 해수 중에 있어서 연직농도 프로파일은 양 요소간에 있어서 크게 다름을 알 수 있다. 이들의 생물제한원소, 중간적 생물제한원소간의 큰 차이는 해수표층에 있어서 생물활동에 의한 농도 차에 있다고 할 수 있다.

Table 2. Summary classification of element in seawater(The Open Univ., 1989)

conservative elements(a)		(d) recycled elements(b)				(e) scavenged elements(c)			
B	Mg	Ag	Cu	I	Pr	Tb	Al	Mn	
Br	Mo	As	Oy	La	Pt	Tm	Bi	Pb	
Cl	Na	Ba	Er	Lu	Ra	V	Ce	Sn	
Cs	Rb	C	Eu	N	Sc	Yb	Co	Te	
F	S	Bc	Fe	Nd	Se	Zn	Hg	Th	
K	Ti	Ca	Gd	Ni	Si				
Li	U	Cd	Ge	P	Sm				
		Cv	Hg	Pg	Sr				

분 포

해수 중에 있어서 화학원소의 분포는 “분류와 농도”에서 설명한 것과 같이 주요원소, 미량원소, 초미량원소, 그리고 희토류원소등으로 나누어 생각해 볼 수 있다. 이들 원소에 대한 농도 및 분포를 연

구하는 것은 해양환경의 변동을 포함한 전반적인 지구환경의 역사를 파악하는데 중요시된다. 결국, 지구화학적인 면에 있어서 지구환경변화의 추적자로서 사용될 수 있기 때문에 중요시된다. 예를 들어, Al, Ti 등과 같은 주요원소는 전형적인 대륙기원의 원소로 간주되는데(Goldberg and Arrhenius, 1958; Moorby, 1983). 이들 원소는 지역에 따라 다소 정도의 차이는 있지만, 다른 원소와 비교해볼 때 각각 환경변동이나 대륙으로부터 원소의 기여도를 파악하는 척도가 된다. 또한 일명 aeolian dust(풍성진) 불리는 대륙기원의 물질의 대기 중을 통하여 육지 및 해양으로 운반되고 있는데, 이러한 것도 해수중의 화학원소를 분석함에 의하여 이동경로 및 해저퇴적물 중으로의 기여도를 평가 할 수 있다(Jule et al., 1997).

해수 중에 있어서 미량원소의 공간적 또는 연직 분포에 대해서는 아직 알려지지 않은 부분이 많다. 그러나, 해수중 미량원소는 물리, 화학, 생물 그리고 지학의 분야에서 중요한 관계를 가지고 있다 할 수 있다. 즉, 해수중의 모든 조건에 대응해서 농도의 변동이 생기기 때문에, 그러한 변동에 따라 물리적, 화학적, 생물적 환경과의 관계를 알아낼 수 있는 수단이 되기 때문이다. 더욱이, 주요 원소로 해석할 수 없는 해수의 역사나, 수괴와 수괴와의 혼합, 심층순환 등과 같은 연구에서는 미량원소의 기여도가 크다고 할 수 있다.

해수 중에 있어서 미량원소의 거동은 우선 현탁물의 거동으로 유추 가능하다. 즉, 해수 중에 존재하는 미량원소와 긴밀한 관계를 가지고 있는 것이 현탁물인데, 현탁물은 미량원소에 쉽게 흡착(scavenging)되는 성질이 있기 때문에 현탁물은 미량원소의 운반역이 된다 할 수 있다. 또한 해양생물은 각종 미량원소를 농축하여 생물의 유해로부터 재용출하여 다시 무기화의 과정을 거치는 순환과정을 따르기 때문에 생물생산물의 분해, 농축의 과정에 있어서 미량원소의 화학형이 변할 가능성이 있다.

한편, 몇 개의 영양염류(규산, 인, 질소 화합물)등은 연직분포의 상태에서도 볼 수 있듯이, 명확하게 그 분포가 표층과 심층에서 다름을 알 수 있다. 이러한 화합물은 비교적 농도가 적음에도 불구하고 표층을 포함한 유광층부근에 있어서

생물에 흡수되기도 하고, 생물유해에서부터 침강하는 과정에서 재용출, 무기화의 과정을 거쳐 순환하기 때문에 주요성분과는 다르게 그 농도는 장소와 수심에 따라 크게 다르다고 할 수 있다 (Fig. 1).

종합하면, 이들 영양염류는 표층에서 최소의 값을 나타내는데, 이러한 현상은 생물활동과의 깊은 관계로 설명된다(생물활동에 의한 적극적인 소비). 또한 연안역에서는 담수와 해수와의 혼합, 대륙으로부터의 공급등, 이러한 요소에 따른 유기, 무기의 혼탁물 입자, 영양염 등에 의한 생물생산의 변동 등이 미량원소의 변동요인이 된다고 사료된다. 이에 반하여, 외양역에서는 연안과 같은 변동요인이 없으며, 주로 이류(convection), 확산(diffusion) 등의 물리적, 그리고 유기물의 분해에 의한 화학변화 등이 그 주요한 요인이 된다. 최근의 보고에 따르면, Cu, Zn, Cd의 연직분포는 인산염, 질산염과의 분포와 대응해서 분포하고 있음이 알려져 생물활동과 강한 관계에 있음을 시사하고 있다(Forstner and Wittmann, 1981).

해수중 미량원소의 화학형과 분류

해수중 미량원소는 일반적으로 유기형과 무기형으로 존재하고 있다고 알려져 있다. 이들 무기형과 유기형은 그 원소자체가 구별되어 존재되어 있는 것도 있고, 용존철과같이 유기형과 무기형이 공존하여 존재하는 것도 있다. 미량금속원소, 그 중에서도 천이금속원소(Cu, Fe, Ni, Zn 등)는 용

액 중에서 많은 무기배위자나 유기배위자가 안정한 착체를 형성한다는 사실이 착체화학, 용액화학에 의해 밝혀졌다(Sugimura et al., 1987a).

Table 3. Classification of dissolved elements by Florence

Physico-chemical form	Possible examples	Approximate diameter(nm)
Particulate	Retained by 0.45- μ m filter	>450
Simple hydrated metal ions	Cd(H ₂ O) ₆ ²⁺	0.8
Simple inorganic complexes	Pb(H ₂ O) ₄ Cl ₂	1
Simple organic complexes	Cu-glycinate	1-2
Stable inorganic complexes	PbS, ZnCO ₃	1-2
Stable organic complexes	Cu-fulvate	2-4
Adsorbed on inorganic colloids	Cu ²⁺ -Fe ₂ O ₃ , Pb ²⁺ -MnO ₂	10-500
Adsorbed on organic colloids	Cu ²⁺ -humic acid	10-500
Adsorbed on mixed organic/inorganic colloids	Cu ²⁺ -humic acid/Fe ₂ O ₃	10-500

착체화 되어있는 미량원소를 분류하는 것은 대단히 어려운 문제중의 하나이나, 현재까지의 연구결과에 따르면, Florence(1986)에 의한 분류를 대표적으로 들 수 있겠다(Table 3, Kenji and Eiichiro, 1989). 그러나, 이러한 분류는 어디까지나 그 농도에 있어서의 조작적으로 정의된 화학형의 농도로서 엄밀한 의미에서의 화학형을 확립하는데까지는 이르지 못한다. 예를 들어, 유기형

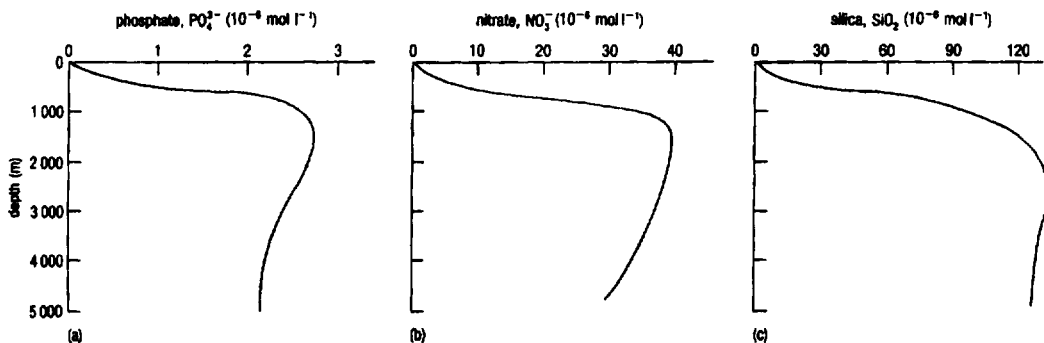


Fig. 1. Typical concentration-depth profiles for a)phosphate, b)nitrate, c)silica. All concentration are in molar terms (after The Open University, 1989).

미량원소에 대해서는 채수방법, 보존방법 등에 대한 타당성이나 테이타의 해석에 이르기까지 다양한 문제점이 남겨져 있기 때문이다. 그러나, 최소한 몇 개의 원소에 대해서는 유기형의 존재가 확실하게 되어있다.

종합적으로, 해수중 미량원소의 화학형을 확실하게 하는 것, 즉 chemical speciation (physicochemical forms of the metals)을 결정하는 것은 해수에 있어서의 미량원소의 거동과 지구화학적인 과정을 포함하는 해수 중에서 일어나고 있는 생물 지구 화학적인 제 현상을 이해하는데, 그리고 해수순환이나 미량원소의 flux를 평가하는데 있어서 대단히 중요시되어야 한다 (Salomons and Forstner, 1984).

측정방법

화학형에 대한 무기형과 유기형의 측정, 분석방법으로서는 유기물이나 유기형 미량원소의 연구의 수법으로서 오래 전부터 행해져온 막에 의한 투절법, 한외여과법, 화학발광법 등을 들 수 있다. 또한 무기형에 관해서도 미량원소의 이온과 무기 음이온의 기지의 착체성정수를 이용해서 평형계산을 함에 의해 측정하는 방법이 있다. 그러나, 유기물이나 유기형 미량원소의 경우 최근 빈번히 사용되는 방법은 고상추출법과 전기화학적 수법이었다. 본 장에서는 구체적인 측정방법에 대해서는 언급하지 않기로 한다.

미량원소와 생물활동의 관계

해수중 미량금속원소가 생물(특히 식물 플랑크톤)의 성장에 미치는 영향은 광범위의 범위에 걸쳐 조사되어 왔다. 이러한 연구의 결과 잠재적으로 독성이 있는 금속원소와 생물체간의 일반적인 관계는 다음의 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 생물활동에 필수적인 원소나 필수적이 아닌 원소에 있어서도 생물생장에 영향을 미침을 알 수 있으며 이러한 영향은 수온, 염분, pH 등과 같은 물리화학적 요인파도 깊게 관계되고 있음이 밝혀졌다(Fig. 2). 또한, 금속독성이나 금속결핍과 관계되어 있는 것은 금속원소의 전 농도가 아닌 그

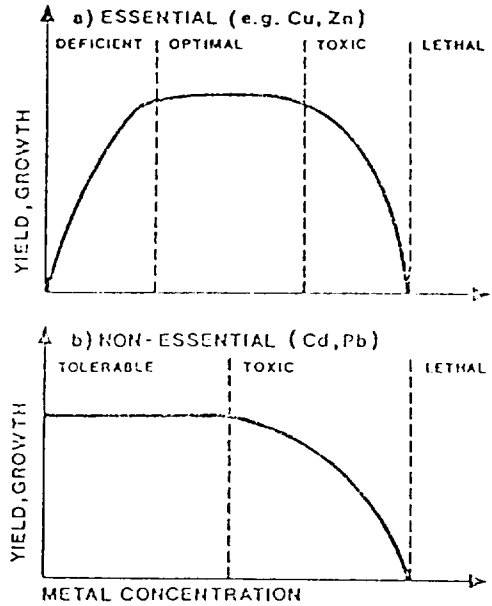


Fig. 2. Deficiency and oversupply of essential(a) and nonessential(b) trace elements(after Forster and Wittmann, 1981).

Table 4. The chemical composition of plankton (in micrograms of element per gram of dry weight of plankton)*

Element	Phytoplankton	Zooplankton
Silicon	58,000	
Sodium	110000	68000
Potassium	12000	11000
Magnesium	14000	8500
Calcium	6100	15000
Strontium	320	15000
Barium	110	25
Aluminium	200	23
Iron	650	96
Manganese	9	4
Titanium	<30	
Chromium	<4	
Copper	8.5	14
Nickel	4	6
Zinc	54	120
Silver	0.4	0.1
Cadmium	2	2
Lead	8	2
Mercury	0.2	0.1

*This table contains average values (The open Univ., 1989)

활성(activity-열역학적 농도)임이 알려졌다. 금속 독성에 관해서 비교적 많은 연구가 되어 있는 것은 동이온(II)이다. 동(II)이온의 경우 식물플랑

크톤의 생장에 대한 임계치 $pCu=9.0$ 과 $pCu=11.5$ 의 사이에 있고 pCu 가 8.5 이하에서는 생장이 정지된다(Hirose, 1988, 1989). 실제해양의 경우 동부 북태평양의 표면해수에서 나타난 것처럼, 유리동이온(II)의 농도가 낮아진 경우가 있다 ($pCu=13.9$)(Coale and Bruland, 1988). 또한 Schenck(1983)의 연구에 의하면, dinoflagellate의 경우 pCu 가 12와 12.3 사이에 있을 때 생장의 최적조건이며, 북동북태평양표면수의 경우 명확하게 금속원소의 결핍이 되어있어 식물플랑크톤생장의 제어요인으로 생각될 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 결국 이러한 사실은 유기착체의 형성이 유기금속 이온농도를 해양생물의 존재에 대해 적절한 수준까지 끌어내리는 역할을 하고 있음을 시사한다 할 수 있다. 일반적으로 금속이온의 농축정도에 따른 생물생장에 미치는 금속이온의 독성과 그에 따른 생물생장과 관계를 Fig. 2에 표시하였다 (Forstner and Wittmann, 1981). 또한 Table 4에 보여진 것과 같이 플랑크톤의 화학조성은 원소들 간에 큰차이를 보이고 있으며, 체내에는 상당량의 화학원소가 농축되어 있음이 지적되고 있다(Goda and Yamazaki, 1989) 하지만, 현재까지 생물생장에 있어서 어느 정도의 미량원소가 이용되는지에 대한 정확한 보고는 없으며, 농축계수가 능동적인 결과인지 수동적인 결과인지에 대한 정확한 연구 보고도 없다. 그러나, 동물, 식물플랑크톤의 체내에 많은 양의 미량원소가 농축되어 있으며, 이러한 사실은 미량원소와 생물활동간의 불가분의 관계를 뒷받침하는 사실이라 할 수 있다.

해수는 비교적 농도가 높은 무기염 중에 미량 원소를 포함하고 있다. 동시에 무기염 중에는 유기물이나 그 유해 및 용해의 결과 잔류유기물이 존재하고 있다. 이상과 같은 조건을 고려해본다면, 해수중 미량원소의 유기배합자를 포함하는 복잡한 모델을 도입할 필요가 있다. 이러한 미량원소와 해양생물의 활동과의 관계에 대해서는 해수중의 유기금속착체(철착체)에서 조금 더 자세히 살펴보기로 한다.

해수중의 유기금속착체(철착체)

해수중 용존유기물은 금속이온과 착체

(complex)를 형성하여 존재하고 있다는 사실은 오래 전부터 검토되어 왔다. 이러한 사실은 해수중의 철농도가 용해도 이상인 점과, 조류 등을 배양할 때의 그 성장촉진을 위해 유용한 불용성원소(화합물)를 용존화 시키는 킬레이트제의 첨가가 필요하다는 점에서 유추된다. 그러나, 실제 해수에 있어서 미량원소의 유기착체에 큰 관심이 있어 왔음에도 불구하고, 유기금속화합물의 검출은 대단히 어렵고, 현재까지 동정된 유기금속화합물의 경우는 Fe, Cu, Co, Mg정도에 그친다. 그 중에서도 유기금속화합물의 연구에 의하면 미량원소인 Cd, Co, Mo, V등에 관한 착체 확인은 큰 성과중의 하나라 할 수 있다(Sugimura et al., 1978a). 또한, Sugimura et al.(1978b)에 의하면, XAD-2수지를 이용한 해수중의 미량원소의 화학형에 대한 연구결과 Fe을 포함하여 V, Cd, Cu, Mo은 수심에 관계없이 전량의 대부분이 유기물의 형태로 존재한다는 사실이 알려졌다(Fig. 3).

철착체인 경우 전 용존량의 80%이상 수심에 관계없이 유기태의 형태로 존재하고 있으며, Co와 Pb는 표층부근에서는 대부분 유기태이지만 심층에서는 50-60%가 무기태로 변하며, Al, Ni, Zn, Ag, Mo, U등은 전 용존량중에 약 30% 이하가 유기태의 형태로 존재하고 있다(Sugimura et al., 1978b). 이러한 해수 중에 있어서의 철착체는 대륙과 가까운 연안 등에 있어서의 하천에서부터의 유기물-철착체의 형태가 평소에 공급되고 있다고 생각된다. 결국, 연안 등지에서 자주 발생하는 플랑크톤의 이상증식(적조)은 그 과정에 있어서 플랑크톤이 철을 섭취하지 않으면 안된다. 더군다나, 플랑크톤은 입상철이 아닌 용존태의 철을 이용하지만 해수중 용존철은 계산상 0.5ug/l정도 밖에 존재하지 않는다. 또한 고상철에서 용존철에의 반응은 극히 느린 것으로 알려져 있다. 따라서, 플랑크톤의 이상증식에는 항상 철의 공급이 있다고 사료된다. 예를 들어, 일본의 오오사카만에 있어서 자주 일어나는 플랑크톤의 이상증식은 오오사카 주변의 하천에서부터 유기물-철착체가 항상 공급되고 있어 플랑크톤의 이상증식은 이러한 하천에서부터의 공급에 의해 충분히 보충할 수 있기 때문이다. 또한 그 이외의 연안과 하천수에 있어서도 전동중의 약 50%는 불요보산-동착체의

형태로 존재하고 있는 반면, 아연이나 카드미늄의 경우는 유기물과 착체를 형성하고 있지 않다고 보고되고 있다(Matsunaga and Igarashi, 1982).

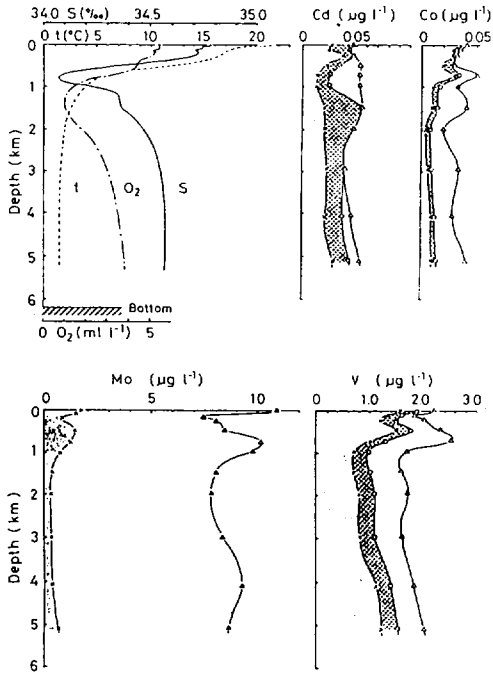


Fig. 3. Vertical distribution of Cd, Co, Mo, and V, salinity, water temperature and the content of dissolved oxygen in the western North Pacific water. Open triangles indicate total dissolved, weak black areas indicate neutral and basic organo-metallic compound and cross marks area indicates acid organo-metallic compound (after Sugimura et al., 1987a).

전체적으로 용존유기물에 대한 연구는 팔목할 만한 진보가 있다고 보기는 어렵다. 그것은 용존 유기물 중에 현재까지 동정된 화합물은 용존유기태탄소(DOC)에 대해서는 10-20%, 용존유기태질소(DON)에 대해서는 15-50%정도밖에 미치지 않고 있기 때문이다. 이러한 제 현실을 감안한다면, 최근수년간, 분석방법의 개발 및 기술의 진보가 있다고는 하나 유기물의 실체 또는 그 존재상태

를 확실히 할 필요가 있다. 또한 유기물-금속착체를 포함하는 용존형의 연구는 이제 막 시작단계라 할 수 있다. 따라서, 용존형에 대한 연구와 병행하여 해수 중에 있어서의 신뢰 가능한 전 농도치를 확보하는 것이 이에 대한 연구를 발전시킬 수 있는 제일단계가 된다 할 수 있을 것 같다.

생물활동의 변화와 화학원소의 flux

퇴적물 중에 포함된 석회질 유공충, 규조류등을 포함하는 생물기원의 물질 또는 생물생산에 의한 유기탄소 등을 이용한 과거의 생물생산량을 추정함에 있어서는 공통적인 문제점이 있다. 즉, 침강할 때의 용해와 퇴적후의 박테리아의 활동 등에 의한 분해과정과 속성과정(diagenesis)에 의한 변질 등의 그것이다(Froelich et al., 1979). 따라서, 이들에 의한 수법은 종래 이용해왔다고는 하지만, 실제적으로 표층의 생물생산량을 얼마만큼 정확히 반영하고 있는지에 대해서는 의문이다. 해수중 화학원소를 포함하는 퇴적물의 침강, 그리고 퇴적물체로의 축적율은 sediment trap의 실험결과 정확하게 파악할 수 있게 되었을 뿐만 아니라 여러 수심에서 동시에 알 수 있게 되었다. 이들의 퇴적물체로의 침적율은 탄소동위원소 ^{14}C , uranium, thorium과 같은 천연방사성핵종의 반감기에 의해서 결정된다. 또한 비슷한 방법으로 퇴적물의 침강율은 scavenging cycle을 이용해서 추측할 수도 있다. 이러한 sediment trap을 이용한 실험에서는 화학원소 뿐만 아니라 생물과편과 같은 표층에서의 생물생산을 대변하는 입자 등에 대해서도 동시에 파악할 수 있는 장점을 가지고 있다.

최근에는 과거의 생물생산량을 파악하기 위해서 상술한 바와 같은 생물기원물질과 함께 비생물기원물질(육원성 물질), 그리고 몇 개의 지표원소가 사용되게 되었다(Deuser et al., 1983; Schmitz, 1987; Dymond et al., 1992). 퇴적물층의 전 유기탄소의 보존성 및 그 양은 침강하는 대륙기원의 쇄설물과 관련시켜 생각할 수 있다. 바꾸어 말하면, 퇴적물층의 전 유기탄소의 양은 퇴적환경 뿐만 아니라 쇄설물 flux(퇴적속도)의 함수로서 생각할 수 있다(Muller and Suess, 1979; Stein, 1980; Ittekkot, 1993). Sediment trap실험

에서는 대륙기원의 가장 대표적인 쇄설물원소 (Al)은 유기물의 flux와 강한 상관을 보이고 있으며 (Fig. 4), 더욱이 계절적인 변화를 보이고 있어 비생물기원물질이 생물기원 물질과의 강한 상관을 단적으로 보여주고 있다 (Deuser et al., 1982; Honjo, 1982; Wefer et al., 1982). 종합하면 이러한 비생물기원물질의 입자상 지표원소는 해수 중

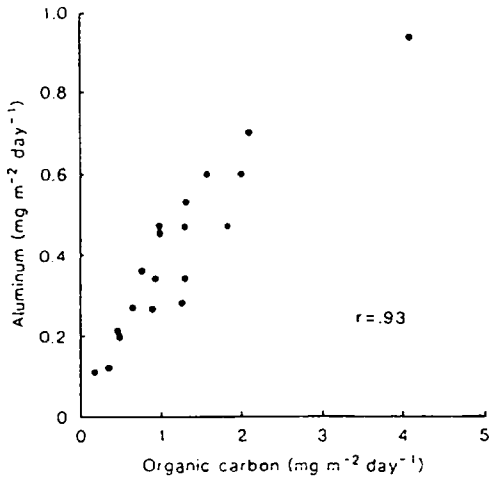


Fig. 4. Correlation between the fluxes of organic carbon and mostly abiogenic aluminum into a sediment trap at a depth of 3200 m in the Sargasso Sea. Carbon and aluminum analyses were made on the (37-um fraction (after sieving) of material collected in the trap (after Deuser et al., 1983).

에 있어서 유기물과의 빠른 consolidation(착화작용)과 표층에 있어서의 기초생물생산의 계절적 변동을 반영하고 있다 (Jickells et al., 1984; Deuser et al., 1983; Honjo et al., 1982).

Fig. 4에서 보는 것처럼 유기탄소의 flux는 전형적인 대륙기원으로 생각되는 원소인 Al과 강한 상관관계를 보인다. Deuser et al.(1983)은 이러한 현상을 수괴중의 미량원소의 제거가 결국 생물화학적으로 조절된다고 해석했다. 결국, 퇴적물층의 대륙기원 쇄설물의 flux는 유기탄소의 flux와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 또한 해수중의 많

은 미량원소는 그 체류시간이 상당히 길기 때문에 단순히 침강하는 과정에 있어서 재 부상하거나 재순환 된다. 따라서, 생물활동을 고려하지 않으면 세립입자가 퇴적물 층으로 축적, 농축되는 것은 생각할 수 없는 문제라 해도 과언은 아니다 (Deuser et al., 1983). 과거의 지구환경변동을 이해하는데 있어서, 그리고 퇴적물층의 유기탄소량의 변화를 평가하기 위해서는, 전 유기탄소를 필두로 하는 생물기원원소를 측정하는 노력이 필요할 뿐만 아니라 대륙기원 쇄설물에 대한 flux에 관해서도 심도 있는 연구가 필요하다 할 수 있다.

결론 및 금후의 연구과제

이상과 같은 영구영역은 지금까지의 해양에 있어서의 식물연쇄의 관점과는 다른 지구환경변동의 해명이라는 입장에서의 연구를 말한다. 이상과 같은 사항을 고려하여 전반적 지구환경변동을 고려할 때에는 기존에 알려진 영양염은 물론 해수 중의 미량원소의 거동 그리고 생물에의 이용도에 관한 연구는 가장 중요한 영구영역이라 할 수 있으며, 이에 대한 연구는 지구환경변동을 이해하는데 꼭 필요한 부분이라 할 수 있다.

해수중 미량원소는 유기형과 무기형이라는 두 가지의 화학형이 공존되고 있음이 명확히 알려지고 있다. 하지만, 유기형이 어떠한 형태로 또 다른 유기형이나 무기형과 공존하고 있는지, 그리고 무기형인 경우는 그 무기형이 이온으로 존재하는지 화합물로 존재하는지 확실하지 않다. 그러나, 현재까지의 연구결과, 명확하게 몇 개의 금속원소는 유기형의 형태로 존재하고 있어 생물생산과 분해활동의 결과로 사료되고 있다. 결론적으로 이러한 사실은 해수중에 있어서 미량원소의 용존형, 착체등에 대한 연구에 의해 미량원소와 생물활동과의 관계를 규명하는데 큰 계기가 되고 있음은 말할 필요도 없다.

최근, 분석기술의 발전과 함께 해수중의 미량원소에 대해서도 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 여전히 해수 중에는 알려지지 않은 초미량 원소가 존재한다고 생각할 수 있으며, 이와 같은 상황을 감안한다면, 금후의 연구방침으로 다음과

같은 사항 등을 들 수 있다. 우선, 해수중 미량원소의 거동, 또는 생물과의 관계에 관한 연구가 최우선으로 선행되어야 할 것 같다. 다음으로, 미량원소가 생물에 사용된다고 한다면 그 메커니즘을 확실히 할 필요가 있다. 즉, 생체중의 미량원소가 해수중의 미량원소의 분포, 거동, 그리고 존재상태에 어떻게 관련되어 있는지에 대한 연구가 필요할 것이다. 이러한 작업이 진행될 때 화학원소의 거동 그리고 생물과의 관계에 대한 연구가 넓혀질 것이다. 마지막으로 상술한 두 가지의 연구 결과를 바탕으로 해양의 제 환경문제와 관련시켜 화학원소와 생물활동의 관계, 그리고 지구환경변화의 원인을 고찰해야 할 것이다.

사 사

본 논문에 대해 심도 있는 지적을 주신 제주대학교 해양학과 방익찬 교수님과 이준백 교수님께 감사드린다. 한국해양연구소의 김석현 박사과 제주대학교 해양연구소의 강태연 선생님의 심도 있는 조언에도 깊은 감사를 드린다.

참고문헌

- Berger, W.H., V.S Smetacek and G. Wefer, 1989. Ocean productivity and paleoproductivity—an overview. Productivity of the ocean: Present and Past., eds., Berger, W.H et al., pp. 1-34.
- Boyle, E.A., 1988. Cadmium: chemical tracer of deep-water paleoceanography. *Paleoceanography*, 3, 471-489.
- Coale, K. H and K. W., Bruland, 1988. Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanography*, 33, 1084-1101.
- Deuser, W.G., P.G. Brewer, T.D Jickell and R.F. Commeau, 1983. Biological control of the removal of abiogenic particles from the surface ocean. *Science*, 219, 388-391.
- Dymond, J., E. Suess and M. Lyle, 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7, 163-181.
- Elderfield, H., 1990. Tracers of ocean paleoproductivity and paleochemistry: an introduction. *Paleoceanography*, 7, 163-181.
- Glover, H.E., 1977. Iron in marine coastal waters: seasonal variation and its apparent correlation with a dinoflagellate bloom. *Limnol. Oceanogr.*, 23(3), 534-537.
- Goda, S and H. Yamazaki, 1989. Molybdenum speciation in sea water: implication for biological activity. *Kaiyo Monthly*, 21, 136-143 (in Japanese)
- Goldberg, E.D and G.O.S Arrhenius, 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 13, 153-212.
- Francois, R., S. Honjo, S.J. Manganini and G.E. Razizza, 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: Implication for paleoproductivity reconstruction. *Global biogeochemical cycle*, 9(2), 289-303.
- Froelich, P. N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 43, 1075-1090.
- Forstner, U and G.T.W. Wittmann, 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag., 486.
- Hirose, K., 1988. Metal-organic ligand interaction in seawater: multimetal complexation model for metal titration. *Mar., Chem.*, 25, 39-48.
- Hirose, K., 1989. Chemical form of trace metal elements and impact on marine animal in seawater. *Kaiyou Monthly*, 21(3), 144-151.(in Japanese)
- Honjo, S., 1982. Seasonality and interaction of biogenic and lithogenic particulate flux at

- the Panama Basin. *Science*, 218, 883-884.
- Hyun, S and J.S. Youn, 1997. Marine environmental changes and paleoproduction during the last glacial and interglacial period. *J. Korean Earth Science Society*, 18, 238-248(in Korean with English abstract).
- Hyun, S., 1997. Geochemical study for paleoproductivity reconstruction in Northwest Pacific and North Atlantic Ocean. Doctoral thesis. Univ. of Tokyo.
- Ikehara, M., 1997. Late pleistocene Southern ocean paleoceanography based on organic and isotope geochemistry. Doctoral thesis. Univ. of Tokyo.
- Ittekkot, V., 1993. The abiotically driven biological pump in the ocean and short-term fluctuations in atmospheric CO₂ contents. *Global and Planetary Change*, 8, 17-25.
- Jickells, T.D., W.G. Deuser and A.H. Knap, 1984. The sedimentation rates of trace elements in the Sargasso sea measured by sediment trap. *Deep-Sea Research*, 31(10), 1178-1984.
- Jule, X., I. Yoshio., K. Hisao., Y. Shusaku., K. Yoichi., L. Tungsheng and A. Zhiheng., 1997. Eolian quartz flux to lake Biwa of central Japan over the past 145,000 years. *International Symposium on Quaternary Environmental Change in the Asia and Western Pacific Region*, Univ. of Tokyo, Japan, p. 33.
- Kenji, I and N. Eiichiro, 1989. Determination of chemical form of trace elements in sea water. *Kaiyou Monthly*, 225, 165-172 (in Japanese).
- Lea, D and E. Boyle, 1989. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom water composition. *Nature*, 338, 751-753.
- Matsunaga, K and K. Igarashi., 1982. Heavy metals and organic complex. *Marine Science Monthly*, 9, 268-291 (in Japanese).
- Muller, P.J andn E. Suess, 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the ocean. 1. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research*, 26, 1347-1362.
- Moorby, S.A. 1983. The geochemistry of transitional sediments recovered from the Galspagos hydrothermal mounds field during DSDP Leg 70- implications for mound formation. *Earth and Planetary Science Letter*, 62, 367-376.
- Ohkouchi, N., K. Kawarura and A. Taira, 1997. Fluctuation of terrestrial and marine biomarkers in the western tropical during the last 23,000 years. *Paleoceanography*, 12(4), 623-630.
- Prahl, F.G and L.A. Muehlhausen, 1989. Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic study. *Productivity of the ocean: Present and Past.*, eds. Berger, W.H et al., 271-289.
- Salomons, W and U. Forstner, 1984. *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag, pp. 349.
- Sarnthein, M., K. Winn, J.P. Duplessy and M.R. Fontugune, 1988. Global variations of surface ocean productivity in low- and mid-latitudes: influences on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Paleoceanography*, 3, 361-399.
- Sarnthein, M., K.W. Zahn, 1987. Paleoproductivity of ocean upwelling and the effect on atmospheric CO₂ and climatic during deglaciaation time. *Abrupt climatic change: evidence and implications*. NATO ASI series C.V, 216, 311-337.
- Schenck, R. C., 1983. Copper deficiency and toxicity in *Gonyaulax tamarensis* (Lebour). *Mar. Biol. Letter*, 5, 13-19.
- Schmitz, B., 1987. Barium, equatorial high productivity, and the Northward wandering of the Indean continents. *Paleoceanography*, 2, 63-77.
- Shackleton, N.J and N.D. Opdyke, 1973. Oxygen

- isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific Core V28-238: oxygen isotope temperatures and ice volume on a 10^5 year and 10^6 year scale. *Quat. Res.*, 3, 39-55.
- Stein, R.. 1990. Organic carbon content/ sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Marine Letter*, 10, 37-44.
- Sugimura, Y., Y. Suzuki and Y. Miyake, 1978a. Chemical forms of minor metallic elements in the ocean. *J. of Oceanogr. Soc. Japan*, 34, 93-96.
- Sugimura, Y., Y. Suzuki and Y. Miyake, 1978b. The dissolved organic iron in seawater. *Deep-Sea Research*, 25, 306-314.
- Ocean chemistry and Deep-Sea Sediments. The open University, eds Bearman, G. 1989, p. 134.
- Wefer, G., E. Suess, W. Balzer, G. Libezir, P.J. Muller, C.A. Ungerer andn W. Zenk, 1982. Fluxes of biogenic components from sediment trap development in circumpolar water of the Drake Passage. *Nature*, 299, 145-147.