

[Note]

## Membrane Inlet Mass Spectrometer (MIMS) 시스템을 이용한 해수 및 퇴적물 공극수내 용존 메탄의 측정

안순모<sup>1\*</sup> · 권지남<sup>1</sup> · 임재현<sup>1</sup> · 박윤정<sup>2</sup> · 강동진<sup>3</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 지구환경시스템학부, <sup>2</sup>부경대학교 미생물학과,  
<sup>3</sup>서울대학교 지구환경과학부/해양연구소

### Dissolved Methane Measurements in Seawater and Sediment Porewater Using Membrane Inlet Mass Spectrometer (MIMS) System

SOONMO AN<sup>1\*</sup>, JINAM KWON<sup>1</sup>, JEAHYUN LIM<sup>1</sup>, YUNJUNG PARK<sup>2</sup> AND DONG-JIN KANG<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Division of Earth Environmental System/Marine Science Major, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>2</sup>Department of microbiology, Pukyung National University, Busan Korea

<sup>3</sup>School of Earth & Environmental Sciences/Research Institute of Oceanography, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

MIMS 시스템은 액체 시료의 용존 가스 농도를 정확하게 측정하는데 이용되어 왔는데, 본 연구에서는 해수와 퇴적물 공극수에 존재하는 용존 메탄 농도를 정량화하는데 사용되었다. 측정의 정밀성을 파악하기 위하여, 여러 분압의 메탄 농도에 대해서 포화된 액체 시료를 준비하였으며 이를 MIMS 시스템으로 측정하였다. 측정된 값은 용존 기체의 포화 상수로부터 계산된 값과 잘 일치하였다. 측정의 표준 오차는 평균값의 0.13~0.9% 정도였다. 이 시스템을 이용하여 한반도 남해안 인근 해수의 용존 메탄 농도를 측정된 결과, 용존 메탄의 깊이별 분포는 물리적인 요소가 좌우하고 있음을 알 수 있었다. MIMS system을 이용하여, 각 수괴 간의 미세한 용존 메탄 농도의 차이를 구분하여 살펴볼 수 있었다. 또 다른 실험에서는 MIMS 시스템의 inlet 부분을 탐침 형태로 제작하여 퇴적물 깊이에 따른 용존 메탄을 측정할 수 있었다.

Membrane inlet mass spectrometer (MIMS) has been used to accurately quantify dissolved gases in liquid samples. In this study, the MIMS system was applied to measure dissolved methane in seawater and sediment porewater. To evaluate the accuracy of the measurement, liquid samples saturated with different methane partial pressure were prepared and the methane concentrations were quantified with the MIMS system. The measured values correspond well with the expected values calculated from solubility constants. The standard error of the measurements were 0.13~0.9% of the mean values. The distribution of dissolved methane concentration in seawater of the South Sea of Korea revealed that the physical parameters primarily control the methane concentration in sea water. The MIMS system was effective to resolve the small dissolved methane difference among water masses. The probe type inlet in MIMS system was proven to be effective to measure porewater methane concentration.

**Keywords:** Methane, MIMS, Dissolved Gas, Porewater, Methane Hydrate, Probe

## 서 론

2007년 4월, 유엔 정부간 기후변화위원회(IPCC)는 지구온난화로 인해 인간생활과 생태계가 급격하게 변할 것임을 경고하였다. 지구온난화 문제가 현실로 다가옴으로써, 온실 기체들(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFCs, O<sub>3</sub>, 수증기)의 발생원, 이동, 제거 등 이들 기체의 동태에 관한 연구에 관심이 높아지고 있다(Cicerone and Oremland, 1988; Middleburg *et al.*, 2002; Bange, 2006). 이 중에서도 메탄

가스(CH<sub>4</sub>)는 CO<sub>2</sub>에 비해 양은 적으나, 온실 효과는 동일량의 CO<sub>2</sub>에 비하여 약 20배로 추정되고 있으며, 따라서 전체 온실 효과의 15% 정도를 담당한다고 알려져 있다(Cicerone and Oremland, 1988; 홍, 1995). 대기 중 CH<sub>4</sub>의 농도의 전 지구적 평균 농도는 2003년에 1790 ppb이며, 연간 증가율은 1990년대 이후 약 5 ppb 정도이다(WMO, 2005). 전지구적으로 CH<sub>4</sub>의 발생량은 연간 535 Tg(CH<sub>4</sub>)에 달하는데 이 중 70%가 인위적인 기원으로 30%는 자연적인 원인에 의해 발생된다고 알려져 있다(최 등, 2002). 해양은 메탄의 기원(source)으로 여겨지고 있으나 그 양은 그리 크지 않다(5~50 Tg; Cicerone and Oremland, 1988; Middleburg *et al.*,

\*Corresponding author: sman@pusan.ac.kr

2002). 해양환경 중에서는 하구나 연안지역이 메탄 형성에 중요한 것으로 알려지고 있으나, 자세한 발생량, 발생지역 및 시간적 변동에 관한 연구는 매우 부족한 형편이다(Jones and Mullholland, 1998; Middleburg *et al.*, 2002). 지구 온난화 연구에서 메탄이 중요할 뿐만 아니라, 에너지 자원으로서 메탄 수화물(methane hydrate)이 주목받으면서 해양퇴적물, 해수, 혹은 해수와 대기의 교환량 등 여러 매체로부터 메탄의 농도를 정확하게 측정하는 것이 필요해졌다. 메탄 수화물은 에너지 자원으로서의 중요성 뿐 만 아니라, 지구 온난화 과정에서 양의 되먹임(positive feedback)으로 작용하여, 지구온난화를 가속화시킬 수 있는 잠재적인 위험물질로 지적되기도 하였다(Damm *et al.*, 2005). 즉 지구온난화가 진행되어 해수 온도가 높아지면, 하이드레이트 형태의 메탄이 가스 상태로 대기 중에 유출되고, 증가된 메탄에 의해 온실 효과가 커져, 지구 온난화가 가속화 된다는 것이다.

지구 온난화 문제이든 메탄 수화물 자원 탐사 분야이든 메탄 거동에 관한 연구가 늘어나고 있어, 용존 상태의 메탄을 정확하고 빠르게 측정 할 필요성이 높아지고 있다. 일반적으로 용존 메탄의 측정은 두 단계로 이루어지는데, 첫째 용존 상태의 메탄가스를 기체 상태로 추출하는 단계와 그 다음으로 추출된 가스를 정량화 하는 단계가 있다. 용존 상태의 가스를 추출하는 데에는 주로 헤드스페이스(headspace)를 이용하거나, purge-trapping을 이용한 방법, 그리고 equilibrator를 이용한 방법 등이 사용되었다(Middleburg *et al.*, 2002; Seifert *et al.*, 1999). 이렇게 추출된 메탄은 flame ionization detector(FID)를 장착한 가스크로마토그래피나 photo-acoustic infrared detector(Middleburg *et al.*, 2002)에서 정량화 된다. 대기 중의 메탄 농도는 매우 낮은 편이어서, 시료의 오염 가능성이 적고, 정량에 사용되는 검출기들(detector)이 낮은 농도를 측정하는 것이 가능하여, 일반적으로 측정 오차는 적은 편이다. 그러나 헤드스페이스나 purge-trapping의 경우 시료의 처리에 시간이 걸릴 뿐만 아니라, 용존 가스 추출 단계에서 농도의 정확성에 떨어지게 된다(An and Joye, 1997). 측정에 필요한 시료의 양도 50~600 ml 이상으로 비교적 커서 반복적인 실험을 어렵게 하는 요인이 된다(Middleburg *et al.*, 2002).

해수나 담수중의 용존 가스를 정확하고 빠르게 측정하기 위하여 질량분석기 시스템의 하나로써 Membrane inlet mass spectrometer (MIMS)가 최근에 여러 분야에서 이용되고 있다(Kana *et al.*, 1994; An *et al.*, 2001; Vrana, 2005; Sheppard *et al.*, 2005; Tortell, 2005; Demeestere *et al.*, 2007). MIMS system 에서는 실리콘 막을 사이에 두고 진공을 걸어, 액체시료에 녹아있는 용존 가스나 VOC (volatile organic carbon) 추출하며, quadrapole 질량분석기(mass spectrometer)를 이용하여 정량화 한다(Kana *et al.*, 1994; An *et al.*, 2001). 액체시료는 정량펌프를 통해 실리콘 관을 통과하는데 실리콘 관 외부에 진공상태가 유지되어 관을 통과하는 액체 시료로부터 용존 가스가 추출되게 된다. 추출된 가스는 습기가 제거된 후 바로 질량분석기에 유입되어 정량화되기 때문에 용존 가스의 추출 단계에서 발생할 수 있는 시료의 오염 가능성이 원천적으로 차단되고, 농도와 더불어 여러 가스들 사이의 비율을 이용함으로써 측정의 정밀성을 높일 수 있다(Kana *et al.*, 1994). MIMS system 은 측정에 필요한 시료의 양이 적고, 반응 시간이 빠르고 연속 측정이 가능한 점 등 용존 가스 측정에 여러 장점을 가지고 있다. 최

근에는 MIMS system을 소형화하여, 수중에서 현장 측정이 가능한 MIMS system(Underwater membrane introduction/quadrupole mass filter system; Short *et al.*, 2005)이 개발되었으며, 특히 membrane inlet system 을 소형화하여, 퇴적물 깊이별 공극수의 용존 가스를 분석하는 기술도 개발되고 있다(Sheppard *et al.*, 2005; Hartnett and Seitzinger, 2003) 본 연구에서는 MIMS system을 이용하여, 용존 메탄가스의 분석 가능성을 알아보려 하였다. 여러 온도와 메탄의 분압조건에서 포화시킨 표준 용액을 마련하였으며, 이의 측정을 통해 MIMS system을 이용한 용존 메탄 측정의 정밀성을 알아보았다. 실제 측정의 예로서 남해 연안 해수에서 깊이에 따른 용존 메탄 농도를 측정하여, 수괴의 특성에 따른 용존 메탄의 농도 변화를 살펴보고자 한다. 이와 함께 탐침(probe) 형태의 inlet system을 이용하여 낙동강 갯벌 퇴적물내 깊이별 용존 메탄 농도를 측정하였다.

## 재료 및 방법

### MIMS system

본 연구에서 사용된 MIMS system은 측정 시료의 종류에 따라 2가지 다른 용존 기체 추출 시스템(membrane inlet)이 사용되었다(Fig. 1). 액체 시료의 경우 진공 상태에 있는, 내경 0.75 mm(두께 0.15 mm) 길이 20 mm의 실리콘 튜브를 이용하여 용존가스가 추출되었다(Fig. 1A). 액체 시료는 정량 펌프를 이용하여 스테인레스관(외경: 0.75 mm, 내경 0.5 mm)으로 유입되는데, 스테인레스관은 진공이 걸려있는 T-자형 커넥터 안에서 실리콘 튜브와 이어지고 액체시료가 실리콘 튜브를 지나갈 때 실리콘 막을 통해 용존 기체가 추출된다. 용존 기체가 추출된 액체시료는 스테인레스관을 통해 빠져나가 버려진다. T-자형 커넥터 안에서 추출된 용존 기체는 수분제거를 위해 액체질소 트랩을 거치게 되며, 이후 정량화를 위해 quadrapole 질량분석기로 유입된다(Kana *et al.*, 1994; An *et al.*, 2001).

두 번째 시스템은 퇴적물 코어내 공극수의 깊이별 용존 메탄 농도를 측정하기 위해 사용되었다. 이 시스템에서는 스테인레스관 끝에 실리콘 튜브를 장착한 후 실리콘 튜브를 반으로 접어 밀봉하였으며, 결과적으로 실리콘 튜브의 안쪽은 스테인레스 튜브와 함께 진공시스템과 연결되게 하였다(Fig. 1B). 전체 지름은 2 mm 정도였으며, 이를 퇴적물에 직접 삽입하여, 공극수 내의 용존기체가 실리콘 튜브를 통하여 진공이 유지되는 MIMS system 내부로 추출되게 하여 메탄의 농도를 측정하였다.

용존 가스 농도 측정에는 Pfeiffer vacuum의 gas analyzer(Pfeiffer QMA 200)가 이용되었다. 이온화된 각 가스의 질량: 전하비(mass-to-charge ratio; m/z) 중 측정하려는 가스(메탄 m/z=15, 산소 m/z=32, 아르곤 m/z=40)들의 질량:전하비를 선택하였다. 메탄가스(CH<sub>4</sub>)의 신호(m/z=16)에는 이온화된 산소(O m/z=16)에 의한 간섭(interference)이 존재하여, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>(m/z=15)의 양을 측정하였는데, 메탄과 CH<sub>3</sub><sup>+</sup>는 좋은 상관관계를 보인다고 알려져 있다(Benstead and Lloyd, 1994; Sheppard *et al.*, 2005). 메탄 신호의 강도는 아래에서 기술한 표준 용액(20 °C, 0 ppt와 20 °C, 30 ppt)과 비교를 통해 메탄 농도로 환산되었다.

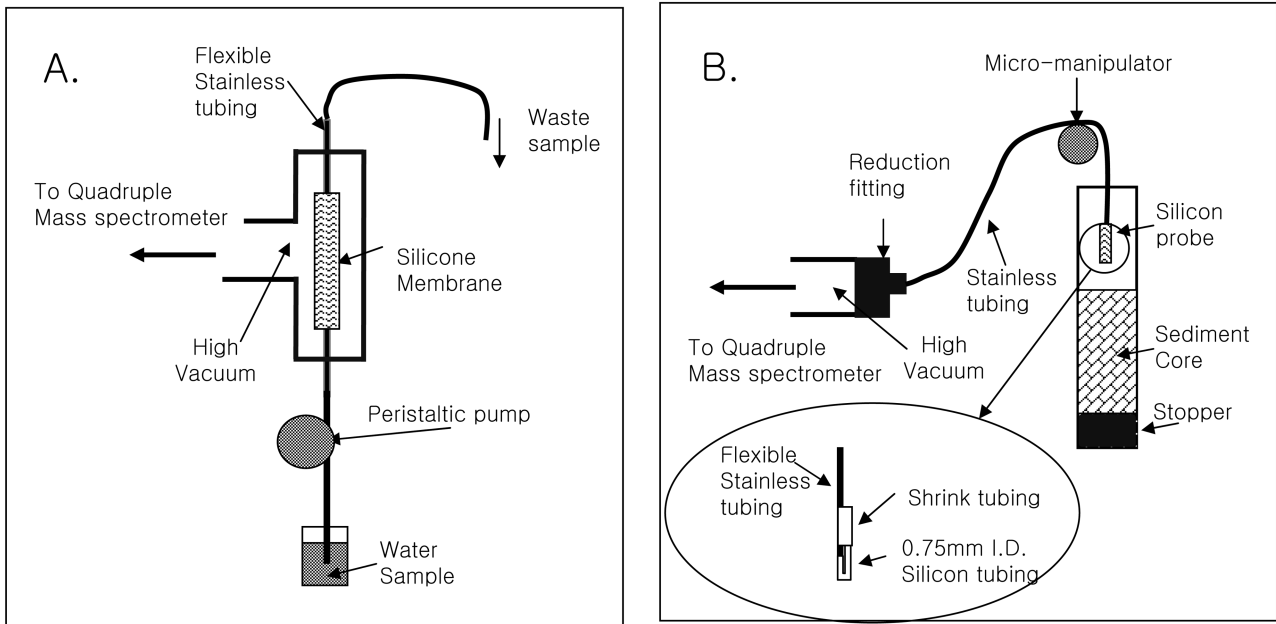


Fig. 1. Inlet diagram of MIMS system showing membrane inlet for liquid samples (A), and porewater sample (B).

**다양한 조건의 포화 용존 시료 측정**

여러 수온과 염분 조건에서 포화된 용액을 시료로 준비하였다 (Table 1). 염분 0 ppt 인 용액은 증류수를 2가지 온도(20 °C와 30 °C)로 유지되는 항온 수조에 48시간 이상 보관하여, 포화에 이르게 하였다(S<sub>0</sub>T<sub>20</sub>, S<sub>0</sub>T<sub>30</sub>). 다른 용액들은 고무마개와 알루미늄실로 밀봉된 30 ml 유리 용기에서 만들어졌다. 증류수를 염분이 0, 혹은 35 ppt 로 되도록 한 후 대기중 에서 48시간 이상 방치하여 포화 시켰으며 이를 headspace 없이 용기에 채웠다. 이후 정량 주사기를 이용하여 10 ml의 headspace를 만들어, 23 ppm 농도의 표준 메탄(23 ppm CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> balanced)를 주입하거나(S<sub>0</sub>T<sub>20</sub>C, S<sub>0</sub>T<sub>30</sub>C, S<sub>35</sub>T<sub>20</sub>C, S<sub>35</sub>T<sub>30</sub>C, S<sub>35</sub>T<sub>20</sub>CH, S<sub>35</sub>T<sub>30</sub>CH), 공기(S<sub>35</sub>T<sub>20</sub>A, S<sub>35</sub>T<sub>30</sub>A)를 채워 넣었다. 이들 액체 시료는 20 °C와 30 °C로 유지되는 항온수조에서 48시간 거치하여, 수층과 headspace 간의 평형 상태를 이루도록 하였다. 이와 더불어 액체 속에 이미 존재하고 있는 용존 가스의 양을 줄이기 위하여, 헬륨 가스로 약 20분간 폭기(bubbling)

시킨 다음에 위와 같이 처리하여, 물속에 이미 존재하던 용존 가스의 영향도 살펴보았다(S<sub>35</sub>T<sub>20</sub>CH, S<sub>35</sub>T<sub>30</sub>CH). 예비 실험 결과, 폭기로 인해 95% 이상의 용존 가스가 물속에서 제거되었음을 아른곤 가스 분압변화를 통해 알 수 있었다. 전체 10가지 종류의 표준 시료가 준비되었으며, 각 종류의 시료는 3개씩 마련되어 반복 측정되었다(Table 1).

**해수의 측정**

2005년 9월 해양조사선 탐양호조사 중 한반도 남해(34~34.30°N, 128~129°E)의 6개 조사 정점(Station 1~6)에서 수심별 용존 메탄 측정이 이루어졌다(Fig. 2). 조사 정점의 수심은 30~80 m 정도로 Niskin-rosette 채수기를 이용하여 5~10 m 간격으로 해수를 채취한 후, 고무마개와 알루미늄실로 밀봉된 30 ml 유리 용기에 넣은

**Table 1.** Saturated water samples in various salinity and temperature for dissolved methane analysis.

Sample ID	Salinity (ppt)	Temperature (°C)	Headspace (10 ml)	Degassing with Helium
S <sub>0</sub> T <sub>20</sub>	0	20	none	n
S <sub>0</sub> T <sub>30</sub>	0	30	none	n
S <sub>0</sub> T <sub>20</sub> C	0	20	23ppm CH <sub>4</sub>	n
S <sub>0</sub> T <sub>30</sub> C	0	30	23ppm CH <sub>4</sub>	n
S <sub>35</sub> T <sub>20</sub> C	35	20	23ppm CH <sub>4</sub>	n
S <sub>35</sub> T <sub>20</sub> CH	35	20	23ppm CH <sub>4</sub>	y
S <sub>35</sub> T <sub>20</sub> A	35	20	Air	n
S <sub>35</sub> T <sub>30</sub> C	35	30	23ppm CH <sub>4</sub>	n
S <sub>35</sub> T <sub>30</sub> CH	35	30	23ppm CH <sub>4</sub>	y
S <sub>35</sub> T <sub>30</sub> A	35	30	Air	n

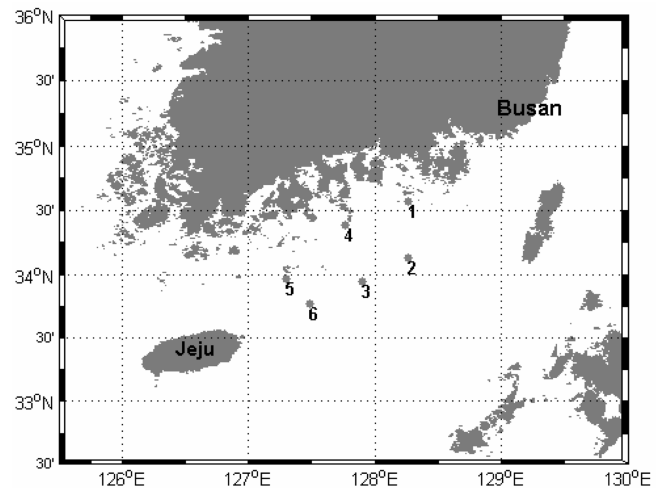


Fig. 2. Study sites for vertical profiles of dissolved methane.

후  $ZnCl_2$ (vol/vol 50%, 0.1 ml)을 넣어 미생물의 활동을 정지시켜 보관하였다. 시료는 실험실로 가져온 후 MIMS system을 이용하여 측정하였다.

### 퇴적물 공극수 내 용존 메탄 측정

2005년 9월 탐침(probe) 형태로 만들어진 membrane inlet system을 이용하여 퇴적물내 용존 메탄의 측정이 이루어졌다(Fig. 1B). 낙동강 하구 인근 갯벌에서 직경 10 cm, 높이 25 cm의 퇴적물 코어를 채취한 후 실험실로 가져와 현장 온도에서 보관하며, 측정이 이루어졌다(Fig. 1B). 각 퇴적물 깊이별 메탄 신호의 강도는 표준 용액(20 °C, 0 ppt와 20 °C, 30 ppt)과 비교를 통해 메탄 농도로 환산되었다.

## 결과 및 토론

### 포화 용존 시료 측정

10가지 서로 다른 조건의 포화 용존 시료의 메탄농도는 2~3.4 nM의 범위를 보였다(Table 2). 대기 중에서 포화시킨 4가지 포화 시료는 대기 중 메탄농도를 1.9 ppm로 가정(Bange *et al.*, 1994)하고 각 수온과 염분 대한 분젠 용해도상수(Bunsen solubility coefficient; Yamamoto *et al.*, 1976)를 써서 계산된 값과 대체로 일치하는 경향을 보였다(Fig. 3). 특히 밀봉 하지 않고 대기 중에서 포화시킨  $S_0T_{20}$ ,  $S_0T_{30}$ 는 계산으로 예측된 값과 일치하였다(Fig. 3). 밀봉된 상태에서 공기를 주입시키고, 포화 후 측정된 시료들( $S_{35}T_{20A}$ ,  $S_{35}T_{30A}$ )에서는 측정값이 계산 값에 비해 큰 경향이 나타났는데, 이는 밀봉 시 headspace의 압력이 대기압보다 높아졌기 때문으로 생각된다. 각 측정에서 표준 오차는 0.004~0.027 nM로 시료의  $CH_4$  평균 농도의 0.13~0.9%로 매우 정밀한 측정이 가능하였다(Table 2).

본 실험에서 23 ppm 표준 메탄 기체로 포화시킨 용액에서 대기에 포화시킨 용액에 대비한 용존 메탄 농도변화를 알아보기 위하여, 각 시료의 메탄 신호 강도를 아르곤 신호 강도와 함께 나타내었다(Fig. 4). 이때 수온 20 °C와 30 °C, 대기압에서 포화된 용액( $S_0T_{20}$ ,  $S_0T_{30}$ )를 기준으로 아르곤 신호에 비하여 얼마만큼의 “잉여 메탄 신호(excess methane signal)”를 가지고 있는지를 구하였다(Fig. 4). Headspace를 공기로 채운 시료( $S_{35}T_{20A}$ ,  $S_{35}T_{30A}$ )의 경

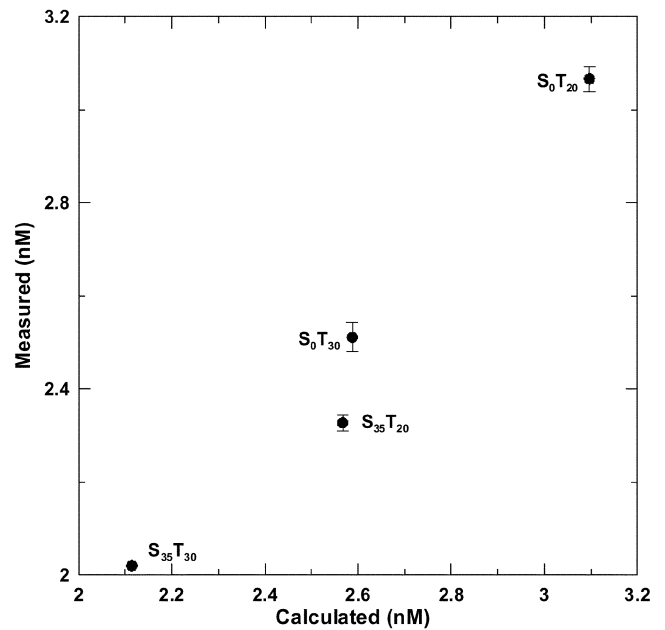


Fig. 3. Measured and calculated methane concentrations in saturated water samples of various temperature and salinity conditions. See Table 1. for the saturation conditions.

우 잉여 메탄은 없었으며,  $CH_4:Ar$ 의 비율은  $S_0T_{20}$ ,  $S_0T_{30}$ 와 같은 값을 보였다. 23 ppm 표준 메탄 기체를 headspace에 주입한 시료의 경우 매우 낮은 아르곤 농도를 보였다. 사용한 표준 기체에는 메탄과 질소 가스만 존재하므로 나머지 주요 가스들은 액체 시료로부터 headspace로 추출되었을 것이다. 표준 기체를 주입한 실험에서 아르곤과 산소 농도는 각각 평균 82%, 92%가 감소하였다. 흥미로운 점은 해수를 헬륨 가스로 폭기하여 용존 가스를 제거한 후 밀봉한 다음에, 표준 메탄가스 주입한 시료( $S_{35}T_{20}CH$ )에서 폭기하지 않고 표준 메탄가스를 주입한 시료와 거의 유사한 아르곤, 산소 농도를 보였는데, 이는 23 ppm 표준 메탄가스에 아르곤과 산소가 존재하지 않아, 폭기하는 것과 같은 효과를 보였음을 알 수 있었다. 아르곤과 산소와는 달리 메탄은 높은 농도를 보여 아르곤-메탄 관계식으로부터 구한 잉여 메탄이 2.4~3.3 nM에 이르렀다. 본 실험에서는 23 ppm 하나의 농도를 가진 표준 가스를 이

Table 2. Methane and argon signal (mbar) and concentration (nM) in saturated water samples of various salinity and temperature. See Table 1. for the saturation conditions.

Sample ID	Methane Signal (mbar)		Argon Signal (mbar)	Methane Concentration (nM)		Excess Methane Signal (mbar)
	Average	SE		mean	1 SE	
$S_0T_{20}$	$1.93 \times 10^{-11}$	$1.73 \times 10^{-13}$	$1.74 \times 10^{-10}$	3.067	0.027	-0.033
$S_0T_{30}$	$1.58 \times 10^{-11}$	$1.97 \times 10^{-13}$	$1.44 \times 10^{-10}$	2.511	0.031	-0.002
$S_0T_{20}C$	$2.11 \times 10^{-11}$	$1.29 \times 10^{-14}$	$1.58 \times 10^{-11}$	3.665	0.002	3.373
$S_0T_{30}C$	$1.84 \times 10^{-11}$	$6.28 \times 10^{-14}$	$1.39 \times 10^{-11}$	2.931	0.010	2.976
$S_{35}T_{20}C$	$1.85 \times 10^{-11}$	$6.86 \times 10^{-14}$	$1.38 \times 10^{-11}$	2.943	0.011	2.989
$S_{35}T_{20}CH$	$1.82 \times 10^{-11}$	$6.90 \times 10^{-14}$	$7.38 \times 10^{-12}$	2.898	0.011	3.071
$S_{35}T_{20}A$	$1.46 \times 10^{-11}$	$1.06 \times 10^{-13}$	$1.39 \times 10^{-10}$	2.328	0.017	-0.091
$S_{35}T_{30}C$	$1.54 \times 10^{-11}$	$3.14 \times 10^{-14}$	$1.52 \times 10^{-11}$	2.452	0.005	2.471
$S_{35}T_{30}CH$	$1.54 \times 10^{-11}$	$2.58 \times 10^{-14}$	$6.89 \times 10^{-12}$	2.445	0.004	2.627
$S_{35}T_{30}A$	$1.27 \times 10^{-11}$	$2.51 \times 10^{-14}$	$1.20 \times 10^{-10}$	2.021	0.004	-0.022

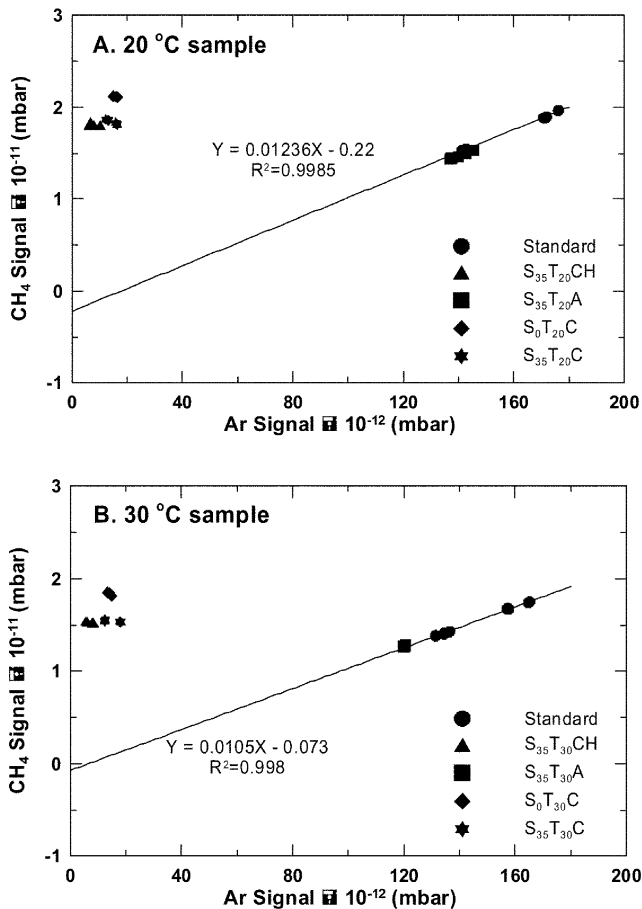


Fig. 4. Argon versus methane signal of MIMS measurement in saturated water samples. See Table 1. for the saturation conditions.

용하였으나, 향후 다른 농도를 가진 표준 메탄 가스를 이용하여 위의 실험을 실시하면, 좀 더 정확한 측정이 가능할 것이다.

**해수 시료 측정**

2005년 9월 남해 인근 해역의 용존 메탄농도는 2~3 nM의 범위를 보였다. 본 조사의 농도 범위는 연안 하구의 용존 메탄농도 범위(4~150 nM; Middleburg *et al.*, 2002)에 비해 낮은 값이다. 특히 지하수나 강에서 메탄의 농도가 높은 경향이 있는데(Jones and Mullholland, 1998), 본 조사 지역은 연안이나 담수의 영향이 직접적으로 미치는 지역은 아니므로 전반적으로 낮은 값을 보였을 것으로 생각되며, 육지에서 가까운 정점들에서 다른 정점들보다는 다소 높은 경향을 보였다.

수심별 용존 메탄의 분포를 살펴보면, 표층에서 낮은 값을 보이고 40~60 m 까지 일정한 값을 보이다가 수온약층 수심에 해당하는 60 m 이하에서 급격히 높아지는 경향을 보였다. 이러한 경향을 전형적으로 보여주는 대표적인 정점인 정점 5의 수심에 따른 용존 메탄의 농도를 수온, 염분과 함께 Fig. 5에 나타내었다. 이 정점에서 수심에 따른 수온과 염분의 수직 분포는 수심 약 50~60 m에 위치한 수온약층을 중심으로 뚜렷하게 구분된다(Fig. 5). 용존 메탄의 분포는 이러한 수층의 물리적 특성을 잘 반영하여, 표면 혼합층 내에서는 비교적 일정한 값을 보이고, 수온약층 아래에서

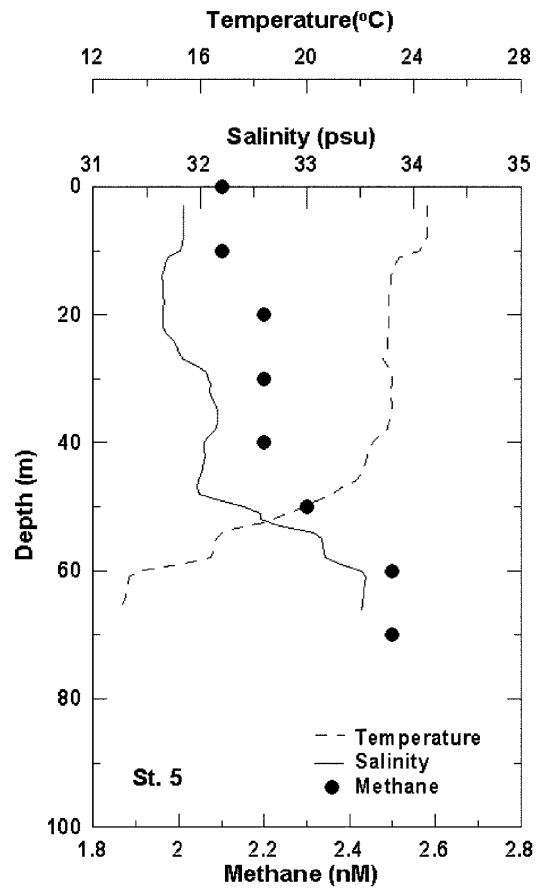


Fig. 5. Depth profile of dissolved methane concentration in station 5. Water temperature and salinity were also shown together.

는 높아지는 경향을 나타냈다. 일반적으로 해수 내의 용존 기체의 농도는 외부로부터 특별한 공급원이거나 제거원이 없는 경우 물리적인 요인과 생물화적인 요인에 의해 조절된다. 물리적인 요인은 기체의 용해도를 결정하는 수온과 염분이 우선적으로 작용하여 해수의 기체에 대한 용해도를 결정하게 된다. 해수 중 기체의 용해도는 수온과 염분이 높을수록 기체의 용해도는 감소하게 된다. 이 중 수온에 의한 영향이 염분에 의한 영향보다 크게 나타난다. 용존 메탄의 경우에는 수온이 1 감소하는 것이 염분 1 ppt 감소하는 것에 비해 약 4배 정도 용해도에 영향을 준다. 따라서 수온과 용존 메탄과의 관계를 살펴보면(Fig. 6), 전반적으로 역 상관관계를 보여주어 이 지역의 용존 메탄은 물리적인 요인에 의해 일차적으로 조절될 가능성이 있는 것으로 추정해볼 수 있으며, MIMS system을 이용한 용존 메탄농도는 측정된 농도가 매우 낮은 해수에서 작은 농도의 차이를 구분하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

**퇴적물 공극수내 용존 메탄 농도 변화**

퇴적물 공극수내 산소 농도는 급격히 감소하였는데, 약 퇴적물 깊이 약 1 cm에서 산소 분압은  $1 \times 10^{-11}$  mbar 이하로, 포화 분압의 1%에 못 미치는 값을 보여, 혐기성 환경이 되었다(Fig. 7). 퇴적물 표층 위 1 cm에서 메탄 농도는 약 5 nM이었고 퇴적층-수층 경계면에서 8 nM 정도로 증가하였고, 이후 퇴적층 깊이에 따라 계속

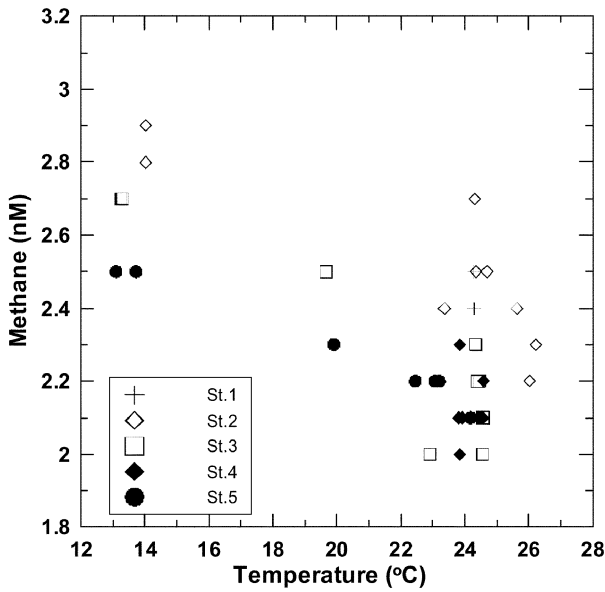


Fig. 6. Relation between water temperature and dissolved methane concentration measured by MIMS.

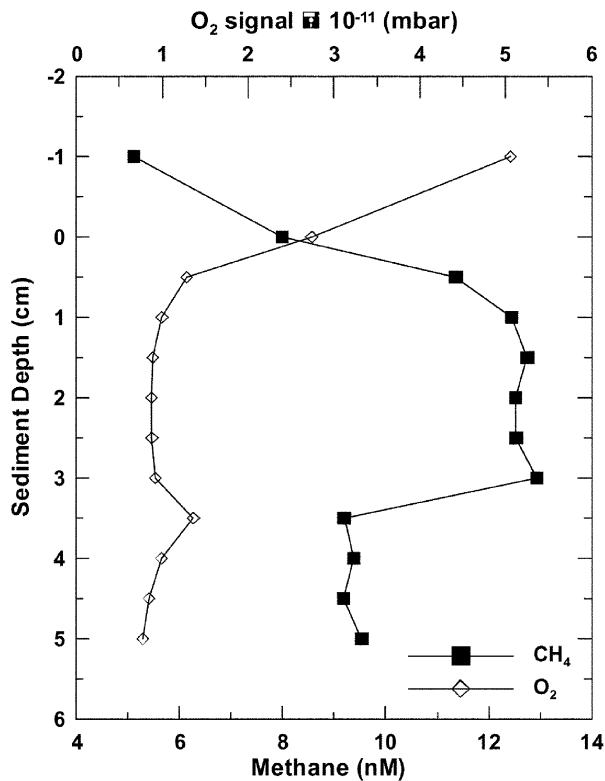


Fig. 7. Dissolved methane concentration (nM) and oxygen signal strength (mbar) during MIMS probe measurement of sediment porewater. Negative depth denotes water above the sediment surface.

증가하여 1 cm 깊이 혐기층에서는 12 nM로 매우 높게 나타났다. 퇴적층 깊이 3.5 cm에서 일시적으로 산소농도가 증가하였고 이와 더불어 용존 메탄의 농도도 9 nM 정도로 감소하였으며 5 cm까지 이 농도가 유지되었다. 3.5 cm 깊이에서 산소가 증가하

고 메탄이 감소한 원인은 현재로서 확인할 수는 없으나, 저서동물의 굴 등이 존재하여 수층의 물이 관계 되었을 가능성이 있다(Aller 1980). MIMS probe 를 이용한 메탄의 측정은 생체 폐기물(퇴비) 더미 아래 토양 코어 내에서 측정되었는데(Sheppard *et al.*, 2005), 장소에 따라 1500~2500 nM로서 매우 높은 값을 나타내었다. 본 실험처럼 갯벌 퇴적물에서 측정된 자료는 없으나, 갯벌이 메탄의 주요 발생원(source)으로 여겨지고 있어(Kelly *et al.*, 1995; Middelburg *et al.*, 2002) 퇴적물 깊이에 따라 높은 농도를 기대하였으나, 수층에 비해 2~3배가 높은 농도에 그쳤다. 일반적으로 미생물이 메탄을 형성하는 과정(methanogenesis)은 해양의 주도적인 혐기성과정인 황산염 환원과정보다 비효율적이며, 따라서 황산염 환원과정보다 훨씬 깊은 깊이에서 일어난다고 알려져 있다(Capone and Kiene, 1988). 따라서 본 조사에서 측정된 퇴적물 깊이에서는 메탄의 산화에 의해 소비되어, 그 농도가 줄어들었을 가능성이 있다.

탐침 형태의 MIMS system을 이용하여, 갯벌 퇴적물내 용존 메탄의 측정을 최초로 시도하였으며, 향후 계절 변화 파악 등을 통해 측정에 영향을 주는 제반요인을 파악할 수 있을 것이다. 깊이 별 용존 메탄농도를 저서미세조류의 일차생산이나 탈질소화 등 갯벌 퇴적물내 다른 유기물 변환과정과 비교함으로써 이들과정의 상호관계를 살펴볼 수 있을 것이다. 퇴적물내 용존메탄의 분포는 갯벌이나 기타 연안환경에서 메탄의 생성과 미생물에 의한 산화 그리고 이들 과정이 대기로 방출되는 메탄의 양(flux)에 어떻게 영향을 미치는지를 살펴보는 데, 중요한 정보를 제공할 것이다(Frans-Jaco *et al.* 1998).

### 요약 및 결론

MIMS system은 측정에 필요한 시료의 양이 적고, 반응시간이 빠르고 연속 측정이 가능한 등 용존 가스 측정에 여러 장점을 가지고 있어, 최근에 여러 분야에서 이용되고 있다. 본 연구에서는 여러 온도와 염분 조건 그리고 메탄의 분압조건에서 포화시킨 표준 용액을 마련하였으며, 이들의 측정을 통해 MIMS system을 이용한 용존 메탄 측정이 만족스럽다는 결론을 내릴 수 있었다. 이와 더불어, 남해 연안 해수, 퇴적물내 공극수의 메탄 농도도 측정하였다. 다양한 온도, 염분, 메탄 가스의 분압 조건에서 포화시킨 용존 시료 측정에서 용존 메탄 농도는 각 조건에서 용해도 계수로써 예측된 값과 잘 일치하는 경향을 보였다. 각 측정에서 표준 오차는 0.004~0.027 nM로 액체 시료의 용존 메탄 평균 농도의 0.13~0.9 %로 만족스러운 정도로 정밀한 측정이 가능하였다. 2005년 9월 남해 인근 해역의 용존 메탄농도는 2~3 nM의 범위를 보였다. 수심별 용존 메탄의 분포를 살펴보면, 표층에서 낮은 값을 보이고 40~60 m 까지 일정한 값을 보이다 60 m 이하에서 급격히 높아지는 경향을 보였다. 이 측정을 통해 농도가 매우 낮은 해수에서 작은 농도의 차이를 구분하는데 MIMS system이 효과적으로 사용될 수 있음 알 수 있었다. 낙동강 하구 갯벌 퇴적물 코어내 깊이 별 용존 메탄 가스 농도의 변화를 살펴보면, 퇴적물 표층 위 1 cm에서 메탄 농도는 약 5 nM이었고 퇴적층-수층 경계면에서 8 nM 정도로 증가하였고, 이후 퇴적층 깊이에 따라 계속 증가하여 1 cm 깊이 혐기층에서는 12 nM로 매우 높은 농도를 나타냈다. 퇴적물 깊이별 용존 메탄을 측정함으로써 갯벌 퇴적물에서 대기 중으로

방출되는 메탄 양에 영향을 끼치는 여러 요인을 살펴 볼 수 있게 되었다.

## 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구된 결과물입니다. 좀 더 나은 논문이 되도록 꼼꼼히 살펴봐 주신 두 분의 심사위원께 감사드립니다.

## 참고문헌

- 최규훈 등, 2002. 무안지역을 중심으로 한 메탄의 장기기적 농도 변화 특성 연구. 지구과학회지, **23**(3): 280-293.
- 홍성길, 1995. 대기온실기체의 증가와 기후변화의 가능성. 화학공학 기술, **13**(4): 354-360.
- Aller, R.C., 1980. Relationships of Tube-dwelling Benthos with sediment and overlying water chemistry. In Marine Benthic Dynamics, Tenore, K.R. and Coull, B.C. (eds.) Univ. S. Carolina Press. 285-310.
- An, S. and Joye, S.B., 1997. An improved gas chromatographic method for measuring nitrogen, oxygen, argon and methane in gas or liquid samples. Marine Chemistry, **59**(1-2): 63-70.
- An, S., Gardner, W.S. and Kana, T.M., 2001. Simultaneous measurement of denitrification and nitrogen fixation using isotope pairing with membrane inlet mass spectrometer (MIMS) analysis. App. Env. Micro., **67**(3): 1171-1178.
- Bange, H.W., 2006. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. Estuarine Coastal and Shelf Science, **70**(3): 361-374.
- Bange, H.W., Bartell UH, Rapsomanikis S. & Andreae MO. 1994. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. Global Biogeochem. Cycles **8**: 465-480.
- Benstead, J., Lloyd D., 1994. Direct mass spectrometric measurement of gases in peat cores. FEMS Microbiology Ecology **13**(3): 233-240.
- Capone, D.G. and Kiene, R.P., 1988. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrast in anaerobic carbon metabolism. Limnol. Oceanogr., **33**: 725-749.
- Cicerone, R.J., Oremland, R.S., 1988. Biogeochemical aspects of atmosphere methane. Global Biogeochem. Cycles, **2**: 299-327.
- Damm, A. Mackensen, Budéus, G, Faber, E. and Hanfland, C., 2005. Pathways of methane in seawater: plume spreading in an Arctic shelf environment (SW-Spitsbergen). Continental Shelf Research, **25**: 1453-1472.
- Demeestere, K., J. Dewulf, B.D. Witte and H.V. Langenhove, 2007. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. Journal of Chromatography, **1153**(1-2): 130-144.
- Frans-Jaco WA, van der Nat, J. Middelburg. 1998. Seasonal variation in methane oxidation by the rhizosphere of Phragmites australis and Scirpus lacustris Aquatic Botany, **61**(2): 95-110.
- Hartnett, H.E., Seitzinger, S.P., 2003. High-resolution nitrogen gas profiles in sediment porewaters using a new membrane probe for membrane-inlet mass spectrometry. Marine Chemistry, **83**: 23-30.
- Jones and Mullholland, 1998. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water. Biogeochemistry, **40**: 57-72.
- Kana, T.M., Darkangelo, C., Hunt M.D., Oldham, J.B., Bennett, G.E., Cornwell, J.C., 1994. Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in environmental water samples. Anal. Chem., **66**(23): 4166-4170.
- Kelley, C.A., Martens, C.S. and Ussler, III W., 1995. Methane dynamics across a tidally flooded riverbank margin. Limnology and Oceanography, **40**: 1112-1129.
- Middelburg, J., Nieuwenhuize, Iversen, N., Høgh, N., H. De Wilde, Helder, W., Seifert, R. and Christof, O., 2002. Methane distribution in European tidal estuaries. Biogeochemistry, **59**: 95-119.
- Seifert, R., Delling, N., Richnow, H.H., Kempe, S., Hefter, J., Michaelis, W., 1999. Ethylene and methane in the upper water column of the subtropical Atlantic. Biogeochemistry, **44**(1): 73-91.
- Sheppard, S.K., Gray, N., Head, I.M., Lloyd, D., 2005. The impact of sludge amendment on gas dynamics in an upland soil: monitored by membrane inlet mass spectrometry. Bioresource Technology, **96**: 1103-1115.
- Short, R.T., Fries, D.P., Kerr, M.L., Lembke, C.E., 2005. Underwater Mass Spectrometers for in situ chemical analysis of the hydrosphere. J. Am. Soc. Mass Spectrom., **12**: 676-682.
- Tortell, P.D., 2005. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry. Limnol. Oceanogr.: Methods, **3**: 24-37.
- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trends in Analytical Chemistry, **24**(10): 845-868.
- WMO(World Meteorological Organization), 2005. WMO WDCGG data summary. WDCGG No.29, WMO, 85pp.
- Yamamoto S., Alcauskas, JB, Crozier, TE., 1976. Solubility of Methane in distilled Water and Seawater. Journal of Chemical Engineering Data. **21**(1): 78-80.

2007년 7월 16일 원고접수

2007년 8월 20일 수정본 채택

담당편집위원: 김기범