



<Technical Report>

동해 울릉분지 해수의 현장 용존 메탄 분석에 사용된 심해용 수중 질량분석기

김유리¹ · 천중화^{1,*} · Gary M. McMurtry² · Luis A. Dasilveira³

¹한국지질자원연구원 석유해저연구본부

²School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii, USA

³Microbiology Department, University of Hawaii, USA

요 약

심해용 수중 질량분석기(Deep-Ocean Mass Spectrometer; DOMS)는 해수에 포함된 용존 가스(dissolved gases)를 현장(*in situ*) 분석할 수 있는 장비이다. 이 심해용 수중 질량분석기는 수심 4,000 m까지 사용할 수 있도록 제작되었는데, 동해 울릉분지에서 가스하이드레이트 해리(dissociation)에 따른 해수의 용존 가스 분포를 분석하기 위하여 사용되었다. 현장 분석은 수중에 심해용 수중 질량분석기를 투입하여 멤브레인 주입 장치(polydimethylsiloxane-based membrane inlet system)에 해수를 유입시킨 후에 이온화하여 고진공 상태에서 자동공진 이온트랩 질량분석기에서 질량 대 전하비(mass-to-charge)를 측정하는 방식으로 용존 가스를 분석한다. 본 연구에서는 가스하이드레이트 침니가 발달된 울릉분지 UBGH1-09 정점(수심 2,106 m)의 해수의 용존 가스를 현장 분석하였으며, 분석결과 질소, 수소, 아르곤, 산소, 이산화탄소와 메탄이 검출되었다. UBGH1-09 정점의 해수에서는 열기원 가스하이드레이트에 포함되는 에탄, 프로판, 부탄은 검출되지 않았다. 앞으로 심해용 수중 질량분석기는 한반도 전 해역에서 용존 가스의 배경 값 조사와 가스 방출 지역에서의 장기간 용존 가스 모니터링을 위한 현장 분석에 사용될 것이다.

주요어: 심해용 수중 질량분석기, 자동공진 이온트랩, 용존 가스, 현장 분석, 울릉분지

Yuri Kim, Jong-Hwa Chun, Gary M. McMurtry and Luis A. Dasilveira, 2017, Deep-Ocean Mass Spectrometer (DOMS) for *in situ* analysis of dissolved methane in seawater from the Ulleung Basin, East Sea. Journal of the Geological Society of Korea. v. 53, no. 6, p. 863-871

ABSTRACT: Deep-Ocean Mass Spectrometer (DOMS) is designed for *in situ* quantitative analysis of dissolved gases in water column directly. DOMS is capable of being deployed up to 4,000 m water depth, and it is conducted to analyze dissolved gases distribution in seawater associated with gas hydrate dissociation in the Ulleung Basin, East Sea. In ocean, seawater samples flow into membrane inlet system of DOMS and the dissolved gases separated from the seawater through the membrane are ionized based on their mass to charge ratio (m/z), which are detected by an autoresonant ion trap mass spectrometer in high vacuum state. In this study, we performed *in situ* analysis of dissolved gases in seawater above site UBGH1-09 (2,106 m water depth) related seismic chimney features in the Ulleung Basin. The DOMS analytical signals were observed for nitrogen, hydrogen, argon, oxygen, carbon dioxide, and methane in seawater. No analytical signals of ethane, propane, butane related thermogenic gas hydrate were detected in seawater above site UBGH1-09. DOMS will be used for the baseline survey of dissolved gases around the Korea Peninsula in seawater and long-term dissolved gases monitoring in the gas seepages region.

Key words: deep-ocean mass spectrometer, auto-resonant ion trap, dissolved gases, *in situ* analysis, Ulleung Basin

(Yuri Kim and Jong-Hwa Chun, Marine and Petroleum Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea; Gary M. McMurtry, School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii, Honolulu, HI 96825, USA; Luis A. Dasilveira, Microbiology Department, University of Hawaii, Honolulu, HI 96825, USA)

* Corresponding author: +82-42-868-3328, E-mail: jhchun@kigam.re.kr

1. 서 론

동해 울릉분지에서는 2007년 가스하이드레이트 실물이 처음으로 발견되었으며, 이들은 탄화수소 가스(hydrocarbon gas) 중 메탄이 대부분을 차지하는 생물기원(biogenic)인 것으로 보고되었다(Chun *et al.*, 2011; Ryu *et al.*, 2013). 탄성파 단면상 침니형(seismic chimney) 가스하이드레이트 부존 지역에서는 해저면 부근까지 가스하이드레이트가 분포하는데(Bahk *et al.*, 2009; Chun *et al.*, 2011; Kang *et al.*, 2013), 이곳에서 가스하이드레이트 해리에 따른 용존 가스 분포 특성 연구는 미미하다. 국외에서는 해수 중 용존 메탄이 해양과 대기의 교환 작용에 의해서 대기 중 메탄 농도에 영향을 미쳐 지구 온난화를 유발시킬 수 있는 주요 인자로 여겨지며, 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다(Faure *et al.*, 2010; Brunskill *et al.*, 2011; Yvon-Lewis *et al.*, 2011).

해수의 용존 메탄 농도를 분석하는 방법은 일반적으로 가스 크로마토그래피(gas chromatography; Middelburg *et al.*, 2002; Chun *et al.*, 2012)와 멤브레인 질량분석기(membrane inlet mass spectrometer; Tortell, 2005; An *et al.*, 2007; Schülter and Gentz, 2008)를 사용하는 것이다. 가스 크로마토그래피 방법은 해수 시료를 채취하여 헤드 스페이스(headspace) 방법으로 해수 시료 내 메탄을 기화시킨 후 추출된 메탄 가스를 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID) 또는 열전도도 검출기(thermal conductivity detector; TCD)로 분석하는 것이다(Middelburg *et al.*, 2002; Chun *et al.*, 2012). 멤브레인 질량분석기 방법은 해수 시료를 직접 멤브레인 주입 장치에 유입시켜 고진공상태로 용존 메탄을 가스 상태로 추출하기 때문에, 가스 크로마토그래피 분석 방법보다 분석 시간의 절감과 시료 오염의 가능성이 상대적으로 낮다(Kana *et al.*, 1994; An *et al.*, 2007). 하지만 이들 용존 메탄 분석 방법은 해수 시료 채취 과정에서 발생할 수 있는 시료 오염이 잔존한다. 메탄 센서는 용존 메탄 농도만을 관측하기 위해서 개발되었다. 메탄 센서는 대표적으로 산화-주석 반도체(tin-oxide semiconductor)가 부착된 실리콘 멤브레인(silicon membrane)을 사용하는 METS 메탄 센서(독일 Franatech 사)와 적외선 흡수 스펙트럼 분석법(infrared absorption spectroscopy)을 사용하는 HydroC 메탄 센서(독일

Contros사)가 있다(Boulart *et al.*, 2010). 이 메탄 센서들은 주로 가스하이드레이트 부존 지역과 열수 광상 지역에서 메탄 방출을 파악하기 위해서 사용되고 있다(Newman *et al.*, 2008; Krabbenhoft *et al.*, 2010; Chun, 2014). 메탄 센서는 선상에서 관측 직후에 용존 메탄 이상치의 파악이 가능한 장점이 있는데, 주로 높은 용존 메탄 농도 지역의 관측에 사용된다(Boulart *et al.*, 2010). 최근에는 질량분석기를 직접 해수에 투입하여 현장(*in situ*) 분석이 가능한 수중 질량분석기(underwater mass spectrometer)가 일부 대학과 연구기관에서 개발되고 있다(Camilli and Duryea, 2007; Schülter and Gentz, 2008; McMurtry *et al.*, 2012).

국내 해양에서의 용존 메탄 연구는 아주 미미한 상태이며(An *et al.*, 2007; Gamo *et al.*, 2012), 최근 동해 대륙붕의 천부가스부존 지역(Chun *et al.*, 2012)과 울릉분지 가스하이드레이트 부존 지역(Chun *et al.*, 2014)에서 용존 메탄 연구가 수행되었다. 심해용 수중 질량분석기는 다른 용존 메탄 분석 방법에 비하여 시료 채취와 분석 과정에서 발생할 수 있는 시료의 오염이 발생되지 않으며, 다양한 용존 가스의 현장 분석을 통하여 시간과 경비를 절감할 수 있다. 본 연구에서는 동해 울릉분지의 가스하이드레이트 침니가 발달된 UBGH1-09 정점에서 심해용 수중 질량분석기를 사용하여 용존 가스를 현장 분석하였다. 이 연구의 목적은 동해 울릉분지에서 심해용 수중 질량분석기 운영 경험과 침니 지역에서 용존 가스 분포 특성을 밝히는 것이다. 이러한 연구는 가스하이드레이트 해리에 따른 메탄 방출 여부를 밝히기 위한 현장 분석에 활용될 것이다.

2. 심해용 수중 질량분석기의 구성

심해용 수중 질량분석기(Deep-Ocean Mass Spectrometer, DOMS)는 미국 하와이대학교의 Gary McMurtry 교수팀에 의해서 개발된 장비이며, 한국지질자원연구원과 공동으로 동해 울릉분지(수심 4,000 m 급)에서도 사용될 수 있도록 제작되었다(McMurtry *et al.*, 2015). 이 장비는 1.27 cm 두께의 타이타늄 재질의 압력 하우징으로 구성되어 있다(그림 1a). 압력 하우징의 외부 직경은 약 16.8 cm이고 길이는 약 90 cm이며, 무게는 공기 중에서는 36.3 kg이지만 물에서는 약 20.9 kg이다. 압력 하우징 내에는 멤브레인

주입 장치, 진공 장치, 질량분석기가 순차적으로 배열되어 있다(그림 1b).

2.1 멤브레인 주입 장치

심해용 수중 질량분석기는 하와이대학교에서 개발한 Mark III 멤브레인 주입 장치가 장착되어 있다(그림 1b). Mark III는 고압의 유체가 멤브레인을 통해 주입되기 때문에 316 L의 스테인리스강으로 제작되었으며, 최대 20,000 psi의 내부 압력을 견딜 수 있다. Mark III에는 약 200°C의 온도에서도 견딜 수 있는 Viton™의 오링에 의해서 공기 및 유체의 누출이 방지된다. 멤브레인 주입 장치에는 네 개의 30 W

히터와 이 히터들을 제어할 수 있는 세 개의 서미스터 온도 센서(thermistor temperature sensor)가 장착되어 있어, 멤브레인을 통과한 유체의 온도가 계속된다. Mark III 주입 장치는 멤브레인의 두께, 성분, 투과성 등에 따라 용존 가스의 검출 민감도 및 분석 반응도가 크게 차이가 난다. 멤브레인의 두께가 얇은 경우는 분석 반응이 빨라지고 유체의 흐름 속도도 빨라진다(McMurtry *et al.*, 2012). 용존 가스의 검출 민감도를 높이기 위해서는 투과성이 좋고 주입되는 면적이 넓은 멤브레인을 사용한다(Beckmann *et al.*, 2009). 심해용 수중 질량분석기에 사용된 멤브레인의 두께는 약 127 μm 이며 고순도의 폴리디메틸실록산

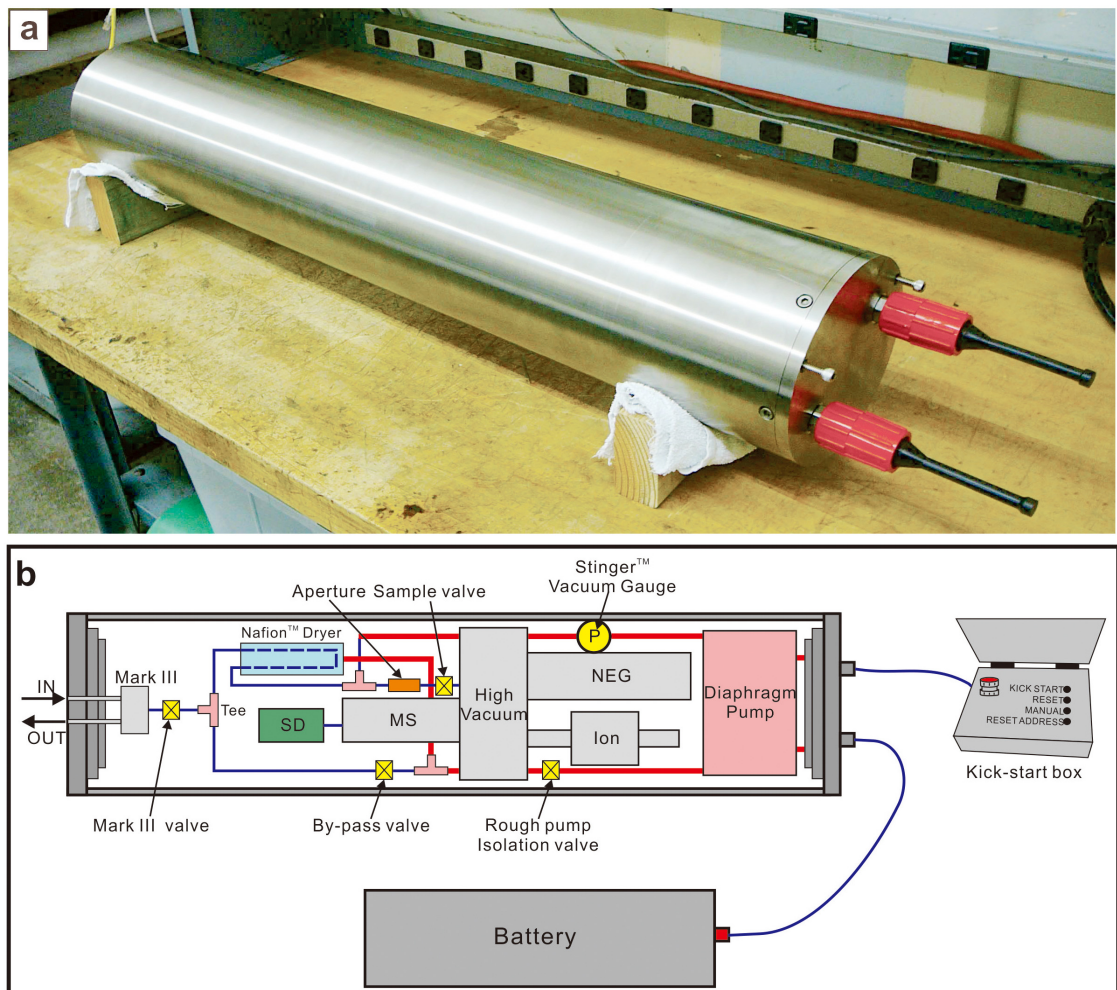


Fig. 1. Photograph and schematic design of *in situ* Deep-Ocean Mass Spectrometer (DOMS). (a) Preparation of *in situ* analysis on R/V *Tamhae-2*, (b) Layout schematic of internal system of DOMS with kick-start box and external battery pack.

(polydimethylsiloxane, PDMS) 재질이 사용되었다.

2.2 진공 장치

심해용 수중 질량분석기에 사용된 진공 장치는 흡입(foreline) 저진공, 드라이어(NafionTM Dryer), 고진공 부분으로 구성되어 있으며, Mark III 밸브, 시료(sample) 밸브, 우회(by-pass) 밸브, 차단(Rough pump isolation) 밸브에 의해서 진공 상태가 조절된다(그림 1b).

흡입 저진공 부분은 멤브레인 뒷부분에서 고진공 부분 앞 시료 밸브까지의 구간이다. 흡입 저진공 상태는 StingerTM 진공 게이지에서 확인할 수 있으며, 그 범위는 1×10^{-4} 에서 1,000 Torr (1.3×10^{-4} to 1,333 mbar)까지 이다(그림 1b). Mark III 밸브는 멤브레인 뒷부분의 가스 흐름을 막아주고, 이 밸브가 열렸을 때는 우회 밸브를 통과하여 시료 밸브로 가스가 유입된다. 우회 밸브가 닫혔을 때에만 차단 밸브가 작동되어, 수분을 제거할 수 있는 NafionTM 드라이어로 가스의 유입이 허용된다. 차단 밸브는 펌프가 꺼졌을 때 가스들이 흡입 저진공 부분으로 역확산되는 것을 막아준다. 고진공은 NEG-Ion 펌프에 의해서 작동되는데, 이 펌프는 SAES Getters CapacitorTM model B-200 non-evaporable getter (NEG) 펌프

와 Gamma Vacuum 2-L/sec noble diode ion 펌프로 구성되어 있다(그림 1b).

2.3 질량분석기

심해용 수중 질량분석기에는 835 Vacuum Quality Monitor Systems (VQM; Brooks Automation Inc.) 모델의 자동공진 이온트랩(auto-resonant ion trap; ART) 질량분석기가 사용된다. 자동공진 이온트랩 질량분석기는 1 ~ 300 amu 범위까지 120 msec의 분석 시간이 소요된다. 이 질량분석기에는 전자 증폭(electron multiplier) 방식의 검출기가 사용되며, 자동공진 이온트랩 질량분석기의 필라멘트 방식 전자 충격 이온화기(filament-based electron impact ionizer)는 사중극자(quadrupole) 또는 자기 섹터(magnetic sector) 질량분석기에 비하여 소형이다. 자동공진 이온트랩 질량분석기는 사중극자 또는 자기 섹터 질량분석기에 비하여 분석 시간이 15배 빠르고 전력 소모가 약 20% 적다. 이 질량분석기는 해수의 용존 가스(수소, 헬륨, 네온, 질소, 산소, 아르곤, 일산화질소, 이산화질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등)와 휘발성 유기 화합물(chloroform, toluene, benzene, chlorobenzene, dimethyl)들을 분석 한다. 이 질량분석기는 단일 이온을 측정할 정

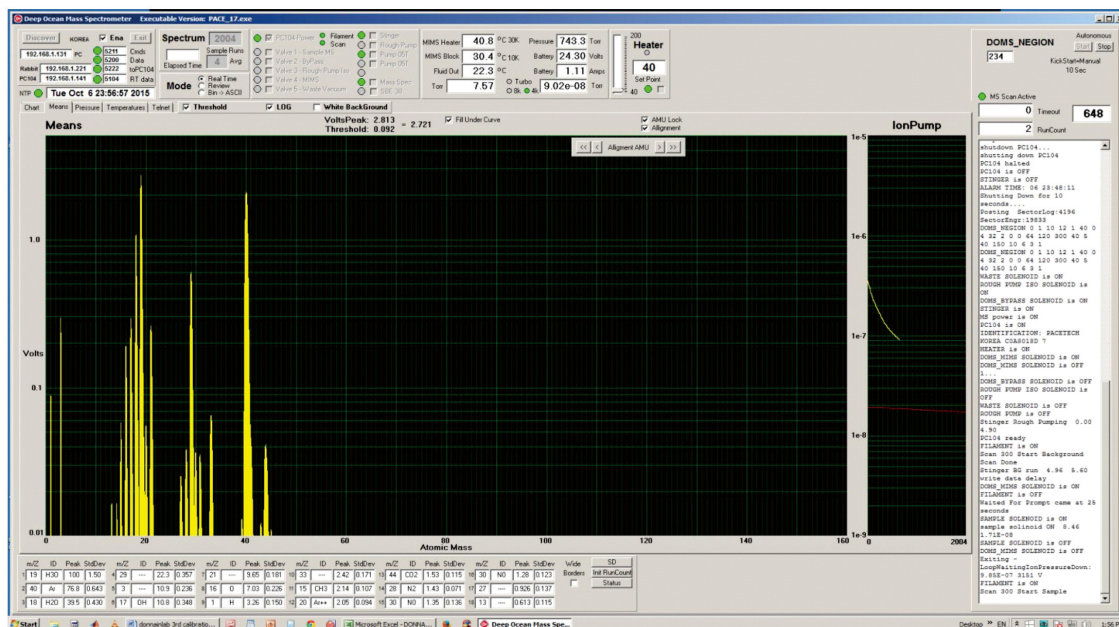


Fig. 2. Screen view of PACE controller program for Deep-Ocean Mass Spectrometer.

도로 검출 강도가 매우 높고, 다분자 검출이 가능하다. 질량분석기의 분해능은 ppb 단위의 농도에서부터 % 농도 단위까지 이다. 심해용 수중 질량분석기의 용존 메탄 측정 하한 값은 5 ppb이며, 용존 메탄 농도는 온도 보정(20℃)된 메탄의 용해도(Gevantman, 1992)로 계산될 수 있다.

2.4 PACE 소프트웨어

PACE 소프트웨어는 심해용 수중 질량분석기의 자동 및 수동 모드 운영을 위한 프로그램이다(그림 2). 심해용 수중 질량분석기는 장비 고유의 IP 주소를 갖고 있으며, 프로그램의 주소창에 장비 IP 주소를 입력하면 장비와 소프트웨어가 연결된다. PACE 소프트웨어는 기본적으로 장비의 설정, 분석 상태의 실시간 표시, 고진공상태 표시, 분석 이후 자료의 다운로드 등의 기능이 있다. 수동 모드에서는 질량분석기의 진공을 유지하는 밸브를 조절할 수 있는데, 시료 밸브는 흡입 저진공 부분이 약 10 Torr 이하일 때 수동으로 열 수 있다. 우회 밸브의 수동 조작으로 흡입 저진공 부분의 가스 유량을 조절할 수 있다. 또

한 PACE 소프트웨어는 멤브레인 주입 장치의 온도, 장비의 내부 압력, 24 V DC 전원장치의 상태를 보여준다. 질량분석기의 분석 결과는 다양한 형태의 그래프로 표현할 수 있다. PACE 소프트웨어의 수동 모드에서 실험실 보정을 수행하고, 자동 모드로 전환하여 수중에서 사용할 수 있는 상태를 유지한다.

3. 심해용 수중 질량분석기의 운영

3.1 실험실 보정

심해용 수중 질량분석기의 실험실 보정은 현장 분석이 수행되기 이전에 실시하였으며, 이번 연구에서는 메탄 가스(target gas)의 보정을 위하여 질소 가스(diluent gas)를 혼합하여 가스 농도와 유량 변화에 따른 질량분석기 메탄 분압을 측정하였다. 실험실 보정은 Boulart *et al.* (2008)이 제안한 보정 장치를 참고하여 실시하였다(그림 3). 실험실 보정에 사용된 메탄과 질소는 질량 유량 조절기(mass flow controller)에 의해서 일정한 유량(flow rate)으로 공급되며, 연동(gang) 밸브를 사용하여 메탄 가스와 질

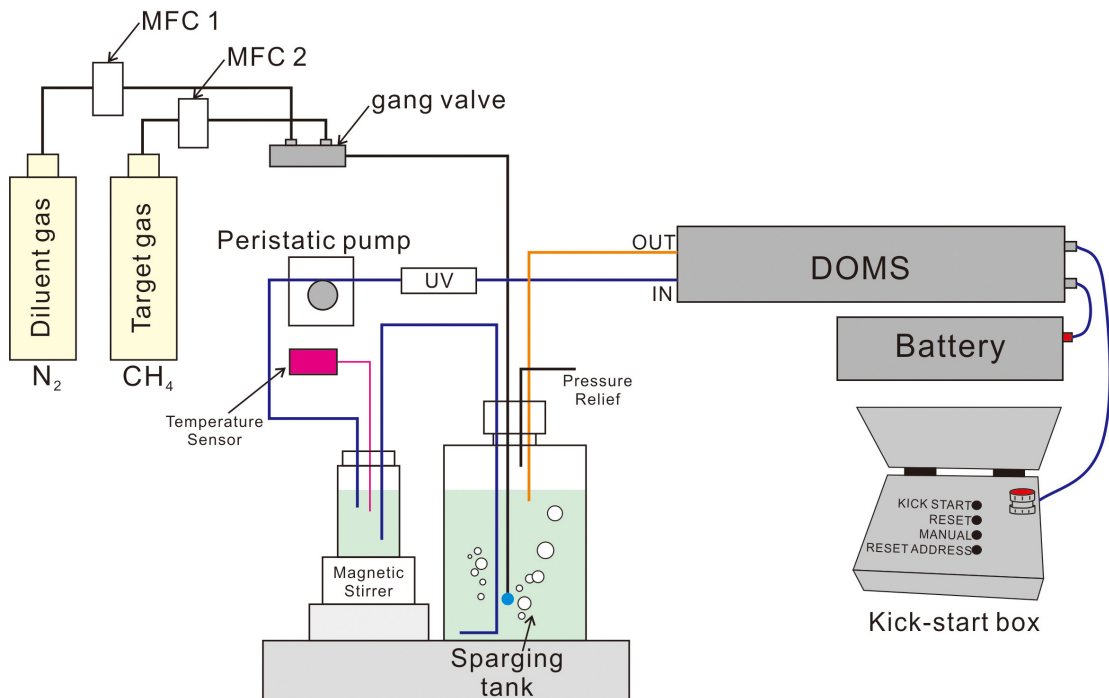


Fig. 3. Diagram of laboratory set up for dissolved gases analysis, following similar calibration system (e.g., Boulart *et al.*, 2008). MFC: Mass flow controller, DOMS: Deep-Ocean Mass Spectrometer, UV: Ultraviolet.

소 가스를 혼합하였다. 메탄과 질소가 혼합된 가스는 살포(sparging) 탱크의 증류수에 실험실 온도 20°C의 조건에서 다양한 메탄 분압(partial pressure)에 포화된 표준 시료로 제작되었다. 살포 탱크에서는 가스의 혼합 과정에서 버블(bubble)이 발생될 수 있는데, 이를 제거하기 위하여 자기 교반기(magnetic stirrer)가 설치된 실험병으로 혼합된 가스 시료를 이동시켜 충분히 교반하여 가스 버블을 제거하였다(그림 3). 심해용 수중 질량분석기에 시료가 주입되기 전 라인에 설치된 자외선(UV light) 발생 장치는 시료에 포함된 미생물들이 멤브레인에 영향을 주는 것을

방지하기 위한 것이다(그림 3). 연동 펌프(peristaltic pump)는 표준 시료의 유량을 조절하기 위하여 설치되었으며, 실험실 보정시의 유량은 35 ml/min이다. 메탄의 질량 대 전하비(mass-to-charge)는 16 (CH₄)이지만 16에서는 이온화된 산소의 간섭이 일어나서, 질량 대 전하비가 16과 높은 상관관계를 갖는 15 (CH₃)에서 검출된 값을 사용한다(Benstead and Lloyd, 1994). 메탄의 실험실 보정 결과는 메탄 유량(그림 4a), 헤드스페이스 메탄 농도(그림 4b), 용존 메탄 농도(그림 4c)에 대한 메탄 분압이 아주 높은 상관관계(correlation coefficient; R²)로 각각 0.99618, 0.99618, 0.99623 값을 보인다(그림 4).

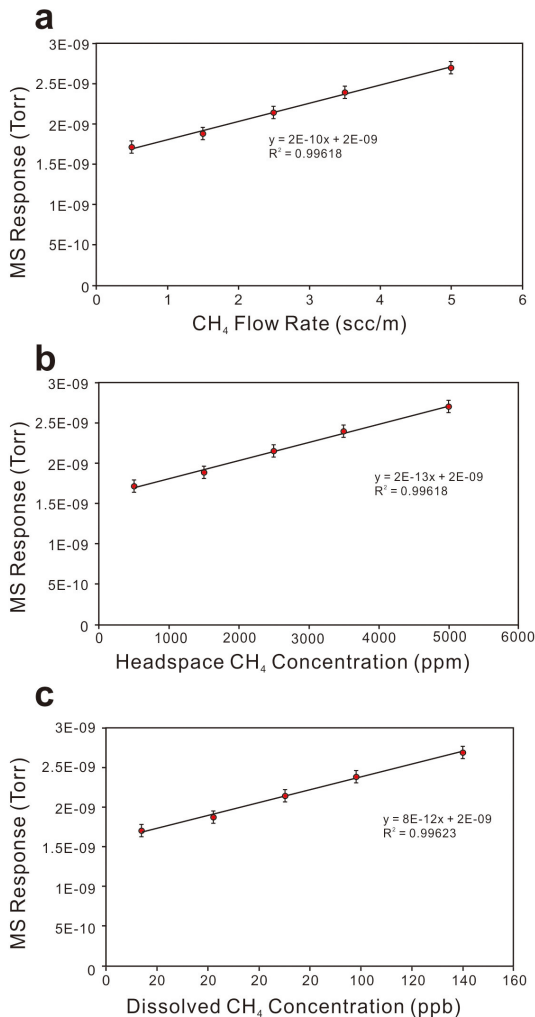


Fig. 4. Plots of pre-cruise calibration run results for methane, measured as net integrated peak response at mass/charge (m/z)=15. SCC: standard cubic cm.

3.2 현장 분석

한국지질자원연구원 탐해 2호 해저면관측장비에 심해용 수중 질량분석기를 부착하여 동해 울릉분지 UBGH1-09 (14R-K8 정점; 수심 2,106 m) 정점에서 용존 가스 현장 분석을 하였다(그림 5). 침니형 가스 하이드레이트가 발달된 UBGH1-09 정점에서 2014년 5월 16일 12시 23분부터 17시 58분까지 해수의 수직적인 용존 가스 농도를 측정하였다. 심해용 수중 질량분석기로 유입되는 해수는 펌프(Seabird impeller pump)에 의해서 초당 150 ml의 유량으로 일정하게 유지하였다(그림 5). 멤브레인 주입장치로 유입되기 전에 해수에 포함된 부유물질을 제거하기 위하여 유입되는 해수가 기공 75 mm과 10 mm 크기의 필터(cartridge particle filter)를 순차적으로 통과하도록 하였다(그림 5). 심해용 수중 질량분석기의 전원은 해저면관

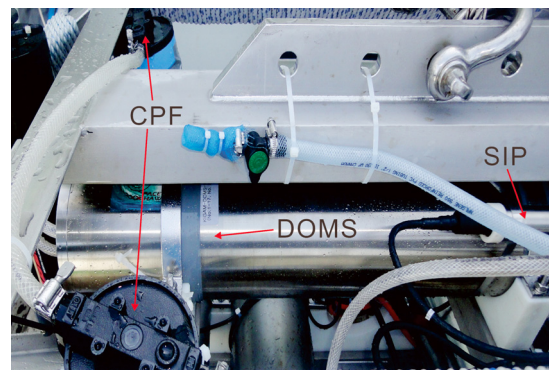


Fig. 5. Photographs of Deep-Ocean Mass Spectrometer mounted on seafloor observation system on R/V *Tamhae-2*. DOMS: Deep-Ocean Mass Spectrometer, CPF: Cartridge particle filters, SIP: Seabird impeller pump.

측장비에 부착된 다른 장비들과 공통으로 사용하는 24 V DC 리튬(Li-ion) 배터리를 사용하였다. UBGH1-09 정점의 현장 분석에서는 메탄(CH_4), 질소, 아르곤, 수소, 물 피크가 뚜렷이 분석되었고, 이산화탄소, 산소 피크는 상대적으로 약하게 나타났으며 노란색 선은 배경 값이다(그림 6a).

미국 우즈홀에서 개발된 TETHYS (TETHered Yearlong Spectrometer; Camili and Duryea, 2007)는 심해용 수중 질량분석기와 유사한 현장 분석 질량분석기이다. TETHYS를 무인잠수정에 부착하여 멕시코만의 열기원(thermogenic) 가스하이드레이트 폭마크(pockmark) 지역과 남부 캘리포니아의 생물기원(biogenic) 가스하이드레이트 머드 화산(mud volcano) 지역에서 용존 가스를 분석하였다(그림 6b; Camili and Duryea, 2007). 미국 남부 캘리포니아의 생물기원 가스하이드레이트 부존 지역에서 분석된 용존 가스 분포 결과는 동해 울릉분지 UBGH1-09 정점의 용존 가스 분포 결과와 일치된다. 미국 멕시코만 열기원 가스

하이드레이트 부존 지역의 용존 가스 분포는 에탄, 프로판, 부탄 피크가 특징적으로 나타난다(그림 6b). 이번 연구에서는 울릉분지 UBGH1-09 정점에서 해수의 용존 가스 분포를 성공적으로 현장 분석하였으며, 미국 남부 캘리포니아 해역의 생물기원 가스하이드레이트 지역에서 나타나는 용존 가스 분포를 일치되는 결과를 보인다.

3.3 개선점

이번 연구의 심해용 수중 질량분석기 실험실 보정은 실험실 온도 20°C의 조건에서 증류수를 사용하여 다양한 메탄 분압(partial pressure)에 포화된 표준 시료를 제작하여 수행하였다. 동해 울릉분지 용존 가스 농도의 현장 분석 정밀도를 향상시키기 위해서는 다양한 온도와 염분 조건으로 표준 시료를 제작해야 될 것이다. 실험실과 현장 분석에서 사용되는 펌프들의 유량 변화에 따른 민감도 파악을 위하여, 유량 변화에 따른 용존 가스 농도 보정 작업도 필요하다. 그리고 연구 목적에 의해서 이산화탄소, 산소 가스도 메탄 가스와 동일한 과정의 정밀한 실험실 보정이 필요할 것이다.

울릉분지 UBGH1-09 정점의 현장 분석에서는 해저면관측장비에 사용되는 24 V DC 리튬 배터리를 심해용 수중 질량분석기의 전원으로 같이 사용하였는데, 일부 작업 완료 이후에 질량분석기와 배터리를 연결하는 케이블에 합선(short)이 발생하였다. 해저면관측장비에는 많은 분석 장비가 부착되어 있는데, 케이블 합선은 다른 장비에 의해서 발생한 일시적인 과전류에 의한 것으로 판단된다. 심해용 수중 질량분석기의 안정적인 현장 운영을 위해서는 과전류를 방지할 수 있는 독립적인 전원 장치가 필요하다.

4. 결 론

심해용 수중 질량분석기(DOMS)는 자동공진 이온트랩(auto-resonant ion trap) 질량분석기를 사용하여 사중극자와 자기 섹터 질량분석기에 비하여 크기가 작고, 분석 시간이 빠르며, 전력 소모가 적어서 조사선에서 현장(*in situ*) 분석에 적합하다. 본 연구에서는 동해 울릉분지 침니형 가스하이드레이트가 발달된 UBGH1-09 정점에서 해수의 용존 가스 분포를 심해용 수중 질량분석기를 사용하여 현장 분석하

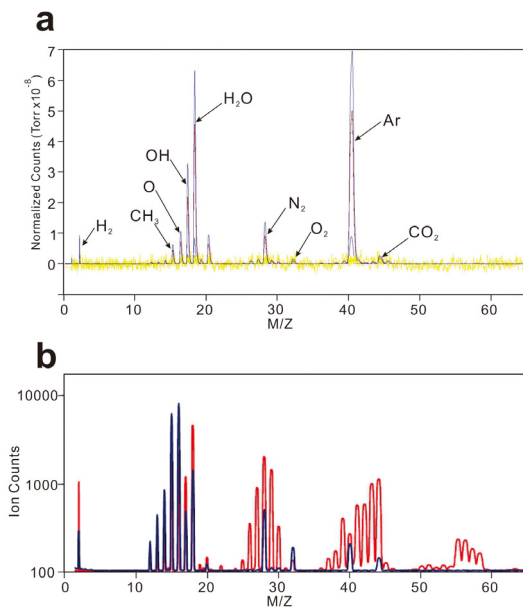


Fig. 6. Deep-Ocean Mass Spectrometer spectral data at site UBGH1-09 (Dive No. 14R-K8, 2,106 m water depth) in the Ulleung Basin. (a) DOMS spectral data from the surface seawater in the Ulleung Basin, (b) TETHYS mass spectral data from the Gulf of Mexico. Red line: Gulf of Mexico thermogenic gas hydrate, Blue line: Southern California biogenic gas hydrate (Camili and Duryea, 2007).

였는데, 질소, 수소, 메탄, 아르곤, 산소, 이산화탄소가 검출되었다. 지금까지 동해 울릉분지에서는 대부분 메탄으로 구성된 생물기원 가스하이드레이트만 보고되었는데, 해수의 용존 가스에서도 에탄, 프로판, 부탄은 검출되지 않았다. 앞으로 심해용 수중 질량분석기는 대륙붕 천부가스 분포 지역과 울릉분지의 가스하이드레이트 분포 지역에서의 자연적인 가스 방출(gas seepage) 조사, 이산화탄소 해저 저장과 가스하이드레이트 개발에 의해서 발생될 수 있는 인위적인 가스 누출(gas leakage) 조사를 위한 현장 분석에 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원에 의해 수행된 “가스하이드레이트 탐사 및 개발 연구(17-1143)” 사업의 결과이다. 가스하이드레이트 부존 지역의 용존 메탄 현장 분석에 참가한 승선과학자 및 탐해 2호 승조원에게 감사드린다. 이 논문이 완성될 수 있도록 좋은 의견을 제시하여 주신 두 분의 심사위원께 감사드린다.

REFERENCES

- An, S., Kwon, J.N., Lim, J.H., Park, Y.J. and Kang, D.J., 2007, Dissolved methane measurements in seawater and sediment porewater using membrane inlet mass spectrometer (MIMS) system. *Journal of Korean Society of Oceanography*, 12(3), 244-250 (in Korean with English abstract).
- Bahk, J.J., Kim, J.H., Kong, G.S., Park, Y., Lee, H., Park, Y. and Park, K.P., 2009, Occurrence of near-seafloor gas hydrates and associated cold vents in the Ulleung Basin, East Sea. *Geoscience Journal*, 13, 371-385.
- Beckmann, K., Messinger, J., Badger, M.R., Wydrzynski, T. and Hillier, W., 2009, On-line mass spectrometry: membrane inlet sampling. *Photosynthesis research*, 102(2-3), 511-522.
- Benstead, J. and Lloyd, D., 1994, Direct mass spectrometric measurement of gases in peat cores. *FEMS Microbiology Ecology*, 13, 233-240.
- Boulart, C., Connelly, D.P. and Mowlem, M.C., 2010, Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using technology readiness levels. *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 186-195.
- Boulart, C., Mowlem, M.C., Connelly, D.P., Dutasta, J.-P. and German, C.R., 2008, A novel, low-cost, high performance dissolved methane sensor for aqueous environments. *Optics Express*, 12609, 16, No. 17.
- Brunskill, G.J., Burns, K.A. and Zagorskis, I., 2011, Natural flux of greenhouse methane from the Timor Sea to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 116, G02024, doi:10.1029/2010JG001444.
- Camilli, R. and Duryea, A., 2007, Characterizing marine hydrocarbons with in-situ mass spectrometry. In *OCEANS*, 1-7.
- Camilli, R. and Hemond, H.F., 2004, NEREUS/Kemonaut, a mobile autonomous underwater mass spectrometer. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 307-313.
- Chun, J.-H., 2014, Environmental impact study for gas hydrate production test in the Ulleung Basin, East Sea, Korea. 2014 Ocean Sciences Meetings (Abstracts), Hawaii, February 23-28, ID:2011.
- Chun, J.-H., Ryu, B.-J., Lee, C.S., Kim, Y.J., Choi, J.-Y., Kang, N.-K., Bahk, J.-J., Kim, J.H., Kim, K.J. and Yoo, D.G., 2012, Factors determining the spatial distribution of gas-charged sediments in the continental shelf off southeastern Korea. *Marine Geology*, 332-334, 27-39.
- Chun, J.-H., Ryu, B.-J., Son, B.-K., Kim, J.-H., Lee, J.Y., Bahk, J.-J., Kim, H.-J., Woo, K.S. and Nehza, O., 2011, Sediment mounds and other sedimentary features related to hydrate occurrences in a columnar seismic blanking zone of the Ulleung Basin, East Sea, Korea. *Marine and Petroleum Geology*, 28, 1787-1800.
- Faure, K., Greinert, J., von Deimling, J.S., McGinnis, D.F., Kipfer, R. and Linke, P., 2010, Methane seepage along the Hikurangi Margin of New Zealand: Geochemical and physical data from the water column, sea surface and atmosphere. *Marine Geology*, 272, 170-188.
- Gamo, T., Tsunogai, U., Hirota, A., Nakayama, N., Kang, D.-J. and Kim, K.-R., 2012, First measurements of methane and its carbon isotope ratio in the Japan Sea (East Sea). *Marine Chemistry*, 128-129, 92-99.
- Gevantman, L.H., 1992, Solubility of selected gases in water, in 73rd CRC Handbook of Chemistry and Physics, Elsevier BV, Amsterdam, 82-83.
- Kana, T.M., Darkangelo, C., Hunt, M.D., Oldham, J.B., Bennett, G.E. and Cornwell, J.C., 1994, Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N₂, O₂, and Ar in environmental water sample, *Analytical Chemistry*, 66, 4166-4170.
- Kang, D.-H., Chun, J.-H., Yoo, D.-G., Kim, J.-S., Koo, N.-H., Kim, W.-S., Yi, B.-Y. and Lee, H.-Y., 2013, Seismic characteristics of the gas hydrate chimney in the Ulleung Basin, East Sea. *Journal of the Geological Society of Korea*, 49, 605-615 (in Korean with English

abstract).

- Krabbenhoef, A., Netzeband, G.L., Bialas, J. and Papenberg, C., 2010, Episodic methane concentrations at seep sites on the upper slope Opouawe Bank, southern Hikurangi Margin, New Zealand. *Marine Geology*, 272, 71-78.
- McMurtry, G.M., Dasilveria, L.A. and Chun, J.-H., 2015, In situ monitoring of submarine gas hydrate fields with the Deep-Ocean Mass Spectrometer. ICAMG-8, S11-R16.
- McMurtry, G.M., Lee, J.S., Kolotyrkina, I.Y. and Kim, K.H., 2012, Underwater mass spectrometers for in situ monitoring of dissolved gases and volatile organic compounds in deep ocean and coastal environments. In *OCEANS*, 1-6.
- Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., Iversen, N., Hogh, N., Wilde, H.D., Helder, W., Seifert, R. and Christof, O., 2002, Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry*, 59, 95-119.
- Newman, K.R., Cormier, M.H., Weissel, J.K., Driscoll, N.W., Kastner, M., Solomon, E.A., Robertson, G., Hill, J.C., Singh, H., Camilli, R. and Eustice, R., 2008, Active methane venting observed at giant pockmarks along the U.S. mid-Atlantic shelf break, *Earth and Planetary Science*, 267, 341-352.
- Ryu, B.-J., Collett, T.S., Riedel, M., Kim, G.Y., Chun, J.-H., Bahk, J.-J., Lee, J.Y., Kim, J.-H. and Yoo, D.G., 2013, Scientific results of the Second Gas Hydrate Drilling Expedition in the Ulleung Basin (UBGH2). *Marine and Petroleum Geology*, 47, 1-20.
- Schlüter, M. and Gentz, T., 2008, Application of membrane inlet mass spectrometry for online and in situ analysis of methane in aquatic environments. *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 19(10), 1395-1402.
- Tortell, P.D., 2005, Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 3(1), 24-37.
- Yvon-Lewis, S.A., Hu, L. and Kessler, J., 2011, Methane flux to the atmosphere from the Deepwater Horizon oil disaster. *Geophysical Research Letters*, 38, L01602, doi:10.1029/2010GL045928.

Received : August 11, 2017

Revised : October 20, 2017

Accepted : November 13, 2017