

Free Access

낙동강 하구의 용존 메탄 분포와 메탄 플럭스의 계절변화

류제희 · 안순모*
부산대학교 해양학과

Seasonal Variation of Dissolved Methane Concentration and Flux in the Nakdong Estuary

JEHEE RYU AND SOONMO AN*

Department of Oceanography, Pusan National University, Pusan 46241, Korea

낙동강 하구역의 메탄 분포에 영향을 미치는 요인들을 알아보기 위하여, 2014년 1월, 9월, 11월 낙동강 하구에서 수층 메탄 농도의 시공간 분포를 살펴보고, 하구 내 메탄의 유입과 유출을 정량화하였다. 수층 메탄 농도는 21~874 nM의 범위를 보였으며, 수온과 유량의 영향으로 인해 겨울보다 여름에 더 높은 값을 보였다. 메탄은 주로 육상으로부터 강물을 통해 하구로 유입되기 때문에 상류에서 바다로 갈수록 감소하는 경향을 보였으며, 조간대나 독 인근의 유기물이 풍부한 퇴적물 등 또 다른 메탄 유입원이 국지적으로 영향을 미친 결과, 계절에 따라 공간 분포 패턴이 다르게 나타났다. 다른 연안 지역과 비교하였을 때 낙동강 하구 수층 메탄 농도는 높은 편이었다. 이는 유역에 발달한 호소 환경과 독의 정체 효과로 인해 강물 메탄 유입이 많기 때문으로 판단된다. 하굿둑 외측에서 메탄의 거동을 정량화한 결과 메탄은 주로 담수를 통해 유입되며 대기를 통해 유출되는 것으로 추정되었다. 낙동강 하구가 면적 당 높은 대기 방출을 보이는 이유는 울타리 섬이나 하굿둑 등에 의해 체류시간이 길어져 수층 메탄이 대기로 방출될 시간이 많아진 결과로 추정된다.

The spatio-temporal variations of the dissolved methane concentration were investigated and the methane budget was estimated in the Nakdong Estuary in January, September, and November of 2014. Dissolved methane showed seasonal variation (21~874 nM) with high concentration in summer due to enhanced temperature and fresh water discharge. Decreasing trends of dissolved methane from the river to the estuary were consistent in all seasons showing the main source of the estuarine methane is river discharge. However, the decreasing trends were modified seasonally due to the local sources such as organic-rich sediments in intertidal zone or near the estuarine barrage. Dissolved methane concentration in the Nakdong Estuary was high, compared to other estuaries probably due to the well developed wetland in Nakdong-river system and stagnation effect from barrages and dams. Dominant sink for the Nakdong estuarine methane was outflux into the atmosphere. Relatively long residence time (produced by barrier island and estuarine dam) in the estuary might provide the enough time for the outgassing.

Key words: Methane Distribution, Methane Flux, Nakdong Estuary, Barrage

서론

메탄(CH₄)은 대기 중 미량 기체이나 수명이 긴 온실기체(long lived greenhouse gas)로서 온실효과의 약 15~20%에 기여하는 것으로 알려져 있다(Cicerone and Oremland, 1988; IPCC, 2007). 대기 중 메탄 농도는 산업혁명 이후 약 150% 급증하였으며, 특히 2007

년 후 증가하는 경향을 보였다. 이는 현재 대기 메탄의 공급원이 흡수원보다 크며, 공급원과 흡수원이 다이내믹하게 변하고 있음을 시사한다(Forster *et al.*, 2007; Rigby *et al.*, 2008). 따라서 메탄의 분포와 거동을 다양한 환경에서 연구할 필요가 있다.

대기 메탄의 잠재적 공급원인 연안은 전체 해양 면적의 약 15.6% 밖에 차지하지 않지만 해양에서 대기로 방출되는 메탄의 약 75.4%를 방출한다고 추정되어 중요한 메탄 공급원으로 볼 수 있다(Bange *et al.*, 1994). 특히 하구는 담수 유입과 조석 등에 의해 시공간적 변

Received July 9, 2016; Revised August 12, 2016; Accepted August 25, 2016
*Corresponding author: sman@pusan.ac.kr

동성이 큰 지역이며, 하구 내 메탄에 관한 자료는 부족하며 하구에서 대기로 유출되는 값은 실제로 지금까지 추정된 값들보다 더 클 가능성이 제시되어 왔다(Middelburg *et al.*, 2002; Bange, 2006; Zhang *et al.*, 2008).

하구 수층 메탄은 육상으로부터 강물을 통해 공급되거나 하구 자체에서의 메탄생성반응을 통해 생산된다. 강물은 유역(drainage basin)에 존재하는 메탄을 하구로 운반하며, 특히 유역에는 많은 습지가 존재하기 때문에 이들 지역으로부터 상당량의 메탄이 하구로 공급될 수 있다(de Angelis and Lilley, 1987; Richey *et al.*, 1988; Reeburgh, 2007). 메탄생성반응은 메탄생성균(methanogen)의 혐기성 호흡과정으로 유기물 분해의 마지막 단계에 해당하기 때문에 무산소(anoxic) 환경에서만 일어나며 유기물이 많을수록 활발해진다. 따라서 하구 내 메탄 생산은 호기성(oxic) 및 준호기성(suboxic) 호흡이 우세한 수층보다는 유기물이 풍부한 갯벌 퇴적물에서 주로 일어나며, 퇴적물에서 생산된 메탄은 확산(diffusion), 이류(advection) 등을 통해 저층수로 공급될 수 있다(Reeburgh, 2007; Deborde *et al.*, 2010; Koné *et al.*, 2010; Ford *et al.*, 2012). 강물 또는 퇴적물을 통해 공급된 하구 수층 메탄은 연안 또는 대기로 방출되거나 수층 내 메탄영양균(methanotroph)에 의해 산화된다(Scranton and McShane, 1991; Middelburg *et al.*, 2002).

일반적으로 하구 수층 메탄의 공간 분포는 육상에서 바다로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 육상에서 강물을 통해 공급되는 메탄이 해수에 의해 희석되기 때문이다. 하구 내에서는 산화 및 대기 방출로 수층 메탄이 제거됨으로써 빠른 농도 감소를 보이는 경우가 있는 반면, 조간대 퇴적물이나 주변 염습지 등으로부터 메탄이 공급됨으로써 급격한 메탄 농도 증가 또는 느린 감소 패턴을 보이기도 한다. 예를 들면 Elbe Estuary와 Thames Estuary의 경우 산화와 대기 방출로 인해 메탄 농도가 빠르게 감소하였지만, Changjiang Estuary와 Great Bay의 경우 전반적으로 농도가 감소하는 중간에 주변 염습지나 퇴적물로부터 메탄이 공급되어 농도가 급증하는 패턴이 보여 지기도 했다(Sansone *et al.*, 1999; Middelburg *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2008).

연안 내 메탄 거동과 관련하여 국내에서 수행된 연구로는 수층 및 퇴적물 내 메탄 농도를 측정한 연구(An *et al.*, 2007), 모델링을 통해 퇴적물-수층-대기 간 메탄 거동을 추정한 연구(Park, 2012), 챔버를 이용하여 퇴적물로부터 대기로 방출되는 메탄 플럭스를 측정한 연구(Kim, 2007; Kim and Na, 2013; Lee *et al.*, 2014) 등이 있다. 그러나 연안 내 퇴적물-수층-대기 간 메탄 거동을 직접 측정하고 정량화한 연구는 전무하다.

낙동강은 대한민국에서 두 번째로 큰 하계로, 유역에는 우포늪과 같은 배후 습지성 호소가 매우 발달해 있으며, 유역의 하단부인 낙동강 하구는 다수의 댐과 보 건설로 수층의 체류시간이 증가하였고 부영양화 현상이 가속화되는 등 메탄 형성 조건이 최근에 많이 바뀌었다(Ju and Kim, 2009; Kim *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2016). 또한 낙동강 하구둑 외측으로는 삼각주와 그 주변의 조간대가 넓게 형성되어 있는데, 조간대는 메탄의 주요 생산지로 알려져 있어 낙동강 하구에서는 높은 농도의 메탄이 나타날 것으로 기대된다(Kim and Ha, 2001; Middelburg *et al.*, 2002). 낙동강 하구는 일반적인 하구와 달리 하구둑의 존재로 인해 담수 유입과 조석의 영향이 왜곡되어 독특한 공간 분포를 보일 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 낙동강 하구에서 수층 내 메탄 농도의 시공간적 농도 변화를 살펴보고 메탄 분포에 가장 큰 영향을 미치는 요인이 무엇인지 알아보고자 하였다. 이와 더불어 퇴적물-수층-대기 간 메탄의 플럭스를 직접 측정하여 낙동강 하구 메탄 거동을 정량화 하였다.

재료 및 방법

연구 지역

낙동강은 강원도 태백 함백산에서 발원하여 부산광역시에서 남해로 유입한다. 총 유로연장은 521.5 km이며 유역면적은 23,817 km²으로 국토의 24.1%를 차지하고 있다(Cho, 2011; Kim *et al.*, 2012). 낙동강 유역의 하단부에 위치한 낙동강 하구에는 수문에 의해 담수와 해수의 혼합이 통제되어 있다. 녹산 수문은 농업용수 관리에 따라 일시적으로 방류하기 때문에 서낙동강은 1년 중 대부분 시기 동안 정체상태에 놓여있다(Kim and Kim, 2013). 낙동강 하구둑은 평소에는 조석에 따라 수문 개폐가 조절되며, 강수량이 많은 시기(7-9월)에는 연간 방류량의 60%에 해당하는 담수가 방류된다(Jang and Kim, 2006; Park *et al.*, 2008; Yoon *et al.*, 2010).

낙동강 하구는 대한민국에서 삼각주와 사주의 발달이 양호한 곳으로, 강물의 흐름과 조석에 의해 다양한 규모의 사주가 동서 방향으로 발달되어 있다. 낙동강 하구역 중 사주 바깥 구역은 사질이 우세하며, 육지 인근의 수심이 얇은 구역은 사니질이 우세한 표층 퇴적상을 보인다. 조석주기는 반일주조이며, 조차는 0.4-1.7 m이다(Park and Chu, 1991; Kim and Ha, 2001).

시료 채집

본 연구는 2014년 1월 16일, 9월 28-29일, 11월 23-24일에 낙동강 하구의 19개 정점에서 조사를 수행하였다(Fig. 1). 대기 시료는 선상에서 3-way 밸브를 고정된 air-tight Hamilton 주사기를 사용하여 하루 4번 채집하였다. 수층 시료는 선상에서 1.5 l 니스킨 채수기로 표층수와 저층수를 채수하였으며, 1월에는 표층수만 채수하였다. 채수한 수층의 부시료는 160 ml serum vial에 교란 없이 채수한 다음 미생물 활동 억제제를 위한 ZnCl₂(50% w/w) 용액 150 µl을 첨가 후 밀봉하였다. 수온 및 염분은 Hydrolab[®](1월)과 CTD(9월, 11월)를 사용하여 측정하였다. 퇴적물 코어 시료는 조간대 정점에서 아크릴 코어러(반경 2 cm, 높이 22.9 cm)를 이용하였다. 퇴적물-수층 간 메탄 플럭스를 위한 침수코어와 퇴적물-대기 간 메탄 플럭스를 위한 대기노출코어를 채집하였다. 침수코어의 경우 11월에 만 채집하였고 배양을 위한 현장수를 함께 채수하였다. 니질 함량 분석을 위한 표층 퇴적물은 11월 조하대 정점에서 Pony grab(0.05 m²)을 이용하여 채집하였다.

퇴적물 코어 배양

채집한 퇴적물 코어는 약 14 cm로 자른 후, 빛이 차단된 배양기에서 현장온도에 맞춰 24시간 정도 전배양하였다. 전배양 시, 침수코어는 상층수의 용존 산소를 포화상태로 유지시켰으며, 대기노출코어는 외부 공기가 통하게 하였다. 전배양 후, 코어를 밀봉함으로써 배양을 시작하였고 이후 0, 1, 2, 24-48시간이 되는 시점에서 상층수(침수코어)와 상층공기(대기노출코어)를 추출하였다. 상층수는

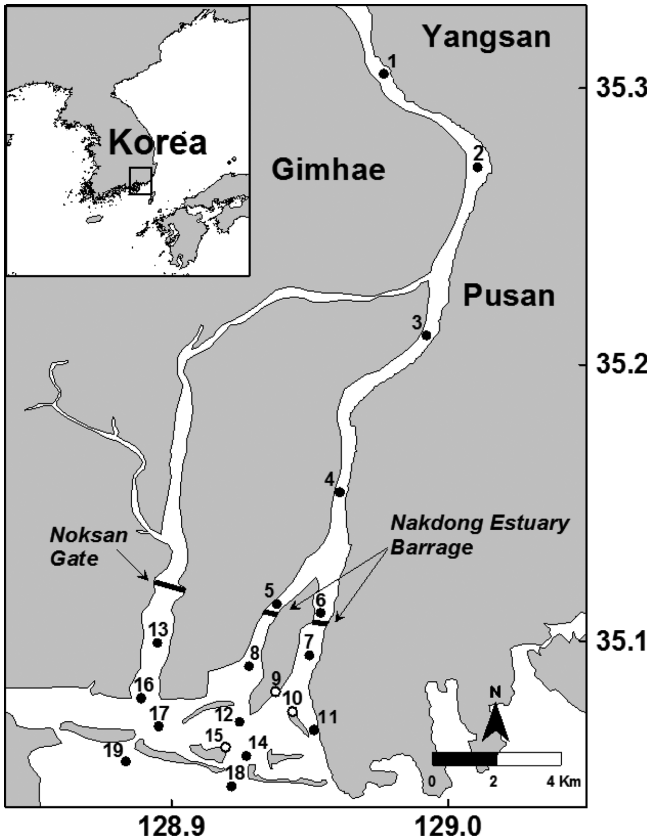


Fig. 1. Sampling stations in the Nakdong Estuary of South Korea. Black and white circles indicate subtidal and intertidal zone, respectively.

최대한 교란이 일어나지 않게 60 ml serum vial에 넣은 후 $ZnCl_2$ (50% w/w) 용액 50 μ l을 첨가한 뒤 밀봉하였으며, 상층공기는 3-way 밸브가 고정된 air-tight Hamilton 주사기로 추출하였다.

메탄 분석

수층 시료 및 상층수는 헤드스페이스 분석법으로 측정하였다 (Kampbell and Vandegrift, 1998). Air-tight 시료 병에 He gas를 이용하여 헤드스페이스를 만든 후 25 °C에서 24-48시간 동안 방치하여 헤드스페이스와 시료가 평형을 이루도록 한 뒤 헤드스페이스를 추출하여 가스크로마토그래프(HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II)를 이용하여 메탄 농도를 측정하였다. 캐리어 가스는 헬륨을 이용하였고 불꽃이온화검출기(FID, Flame Ionization Detector)에 의해 감지되었다. 메탄 농도의 정량화는 표준 기체인 5.1 ppm 메탄(RIGAS, Research Institute of Gas Analysis Science)과 비교하여 이루어졌다. 대기 시료 및 상층공기는 채집 당일 9시간 이내에 가스크로마토그래프에 주입하여 측정되었다.

퇴적물-수층-대기 간 메탄 플럭스

퇴적물-수층 간 메탄 플럭스(F_{sw} , sediment-water methane flux)와 퇴적물-대기 간 메탄 플럭스(F_{sa} , sediment-air methane flux)는 배양시간 동안 각각 상층수와 상층공기 내 메탄 농도의 변화 기울기로부터 결정되었다. 수층-대기 간 메탄 플럭스(F_{wa} , water-air methane

flux)는 다음과 같은 식을 통해 정량화하였다(Deborde et al., 2010).

$$F_{wa}(\mu mol m^{-2} d^{-1}) = k \times (C_{obs} - C_{eq})$$

C_{obs} (observed surface methane concentration)는 관측된 표층수 내 메탄 농도이며, C_{eq} (atmospheric equilibrated surface methane concentration)는 대기와 평형을 이룰 때 기대되는 표층수 내 메탄 농도로 대기 메탄 농도와 현장 수온 및 염분을 통해 계산하였다. k 는 기체이동속도로 현장 수온 및 염분 그리고 풍속에 관한 관계식을 사용하여 계산하였다(Raymond and Cole, 2001). 이 때 풍속은 인근 기상관측소에서 모니터링 한 월 평균 풍속을 사용하였다(KMA, 2014b).

퇴적물 내 니질 함량

채집한 표층 퇴적물은 이후 니질 함량 분석을 위해 유기물 제거를 목적으로 10% H_2O_2 를 첨가하였다. H_2O_2 와의 반응이 끝난 퇴적물은 0.1 N HCl을 첨가하여 퇴적물 내 탄산염을 제거하였다. 퇴적물의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 상등액만 washing하였다. 전처리한 퇴적물은 4 Φ 체로 사질(sand)과 니질(mud)을 분류하였고, 60 °C의 건조기에 건조 후 각각의 무게를 측정하였다. 측정된 사질과 니질의 무게를 이용하여 퇴적물 유형을 니질 함량(%)으로 구하였다(MOF, 1998).

결과 및 토의

계절적 분포

낙동강 하구 인근 하굿둑 내 외측에서 2014년 1월, 9월, 11월에 표층수와 저층수의 용존 메탄 농도를 Table 1에 나타내었다. 하굿둑 내측과 외측의 표층수 내 용존 메탄 농도는 각각 80~436 nM, 21~411 nM의 범위였으며, 여름인 9월에 가장 높고 겨울인 1월에 가장 낮았다. 저층수 내 용존 메탄 농도는 하굿둑 내측과 외측에서 각각 77~789 nM, 41~874 nM의 범위였으며, 독 내측의 경우 9월에 가장 높았고 독 외측의 경우 계절 간 유의한 차이가 없었다(t-test, $p > 0.05$).

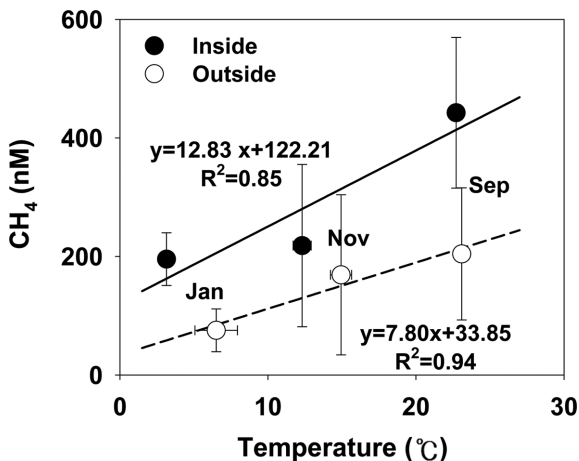
수층 메탄 농도는 다른 온대 연안에서 보고된 것과 유사하게 여름에 높고 겨울에 낮은 경향을 보였다(Table 1). 이러한 계절적 분포의 주요 요인은 온도로(Ferrón et al., 2007), 본 연구에서 측정된 낙동강 하구의 용존 메탄 농도는 독 내측과 외측 모두 수온과 높은 양의 상관관계를 나타내었다(Fig. 2). 메탄 생성은 혐기성 물질 대사의 일부로서 온도에 의한 증가 효과를 기대할 수 있다(Van Hulzen et al., 1999; An, 2005). 또한 온도가 높을수록 미생물의 대사율이 늘어나 산소 소비가 촉진됨으로써 메탄생성반응에 필수적인 혐기성 환경이 더 잘 형성될 가능성도 높아진다(Reeburgh, 2007; Choi, 2013).

일반적으로 메탄생성반응은 다른 물질대사 반응과 마찬가지로 온도에 따라 지수적으로 증가하기 때문에 수온과 수층 메탄 농도 간에는 지수 관계를 기대할 수 있다(Kim and Cho, 2001; An, 2005). 하지만 실제 하굿둑 외측에서 수층 메탄 농도는 거의 선형에 가까운 증가를 보였다(Fig. 2). 또한 하굿둑 내측의 경우 지수적인 증가를 보이는 듯하나, 9월과 11월을 바탕으로 추정된 Q_{10} 값은 2정도로

Table 1. Average methane concentration of surface and bottom water of the Nakdong Estuary inside and outside the barrage in 2014 (Values in parenthesis are ranges)

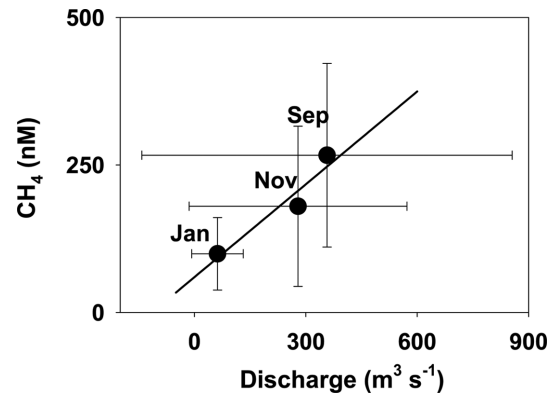
		(unit: nM)		
Region	Layer	Jan	Sep	Nov
Inside	Surface	195 (163~246)	376 (312~436)	214 (80~361)
	Bottom	nd	509 (362~789)	222 (77~454)
Outside	Surface	75 (21~118)	240 (84~411)	151 (44~314)
	Bottom	nd	169 (52~392)	187 (41~874)

nd: no data.

**Fig. 2.** Correlation between dissolved methane concentration and in situ water temperature (mean±SD) in the Nakdong Estuary inside (●; solid line) and outside (○; dotted line) the barrage in 2014.

(Fig. 2), 선행 연구에서 보고된 메탄생성반응의 Q_{10} 값 범위 1~28에 비해 낮은 편에 속하였다(Segers, 1998). 이는 여름철(9월) 높은 온도로 인해 하구에서 많은 메탄이 생산되기도 하였지만 다량의 담수로 인해 희석되었기 때문에 추정된다(Koné *et al.*, 2010). 아시아 문순 지역에 속하는 우리나라는 연 강수량의 60% 이상이 고온 다습한 여름철에 집중되어 있으며, 낙동강 하굿둑의 담수 방류 또한 강수가 많은 여름철(7-9월)에 60% 이상 집중되어 있다(Byun and Han, 1994; Park *et al.*, 2008; Yoon *et al.*, 2010). 따라서 만약 온도에 상관없이 메탄생성반응의 속도가 일정하다면, 하구에서 생산된 메탄은 담수에 의해 겨울보다 여름에 더 많이 희석되었을 것으로 기대된다. 그럼에도 불구하고 여름철이 겨울철보다 수층 메탄 농도가 더 높은 것은 담수의 희석효과를 상쇄할 만큼의 메탄 생산 증가가 여름철에 일어났음을 시사한다.

강물은 하구에서 생산된 메탄을 희석시키기도 하지만, 육상에 존재하는 메탄을 하구로 공급함으로써 하구 수층의 주요한 메탄 유입원이 된다(de Angelis and Lilley, 1987; Richey *et al.*, 1988; Koné *et al.*, 2010). 본 연구에서 측정된 낙동강 하구의 용존 메탄 농도는 낙동강 하굿둑의 방류량과 높은 양의 상관관계($R^2=0.92$)를 나타내어, 낙동강 유역의 메탄이 여름철 다량의 담수를 통해 하구로 유입됨을 시사했다(Fig. 3). 물론 여름철은 수온과 담수 방류량이 모두 높은 시기이므로 여름철 높아진 수층 메탄 농도가 수온의 효과 인지 담수에 의한 육상 메탄 공급의 효과인지 구별하는 것은 쉽지 않으나, 담수 유입이 육상에 존재하는 다양한 메탄 유입원을 물리적으로 이동시킬 가능성은 매우 높다고 할 수 있다. 육상은 하

**Fig. 3.** Correlation between dissolved methane concentration and freshwater discharge of the barrage (mean±SD) in the Nakdong Estuary in 2014 ($y=0.52x+59.91$, $R^2=0.92$). Discharge data were retrieved from K-water.

구보다 유기물이 많고 황산염이 적은 환경이므로 메탄생성반응이 더 잘 일어난다. 또한 유역에 존재하는 범람원, 산림 등은 메탄의 주요 공급원으로서, 이들 지역으로부터 높은 농도의 메탄은 강물 유량이 높을수록 지표 유출을 통해 하구로 많이 유입될 수 있다(de Angelis and Lilley, 1987; Richey *et al.*, 1988; Rehder *et al.*, 1998). 특히 여름철에는 높은 수온으로 인해 겨울철보다 더 많은 육상 메탄이 생산되어 강물과 하구로 유입된 것으로 추정된다.

공간적 분포

계절별 수층 메탄 농도의 공간 분포를 Fig. 4에 나타내었으며, 이때 독 내측은 담수와 해수의 혼합이 제한된 구역이므로 염분 대신 낙동강 하굿둑과의 거리에 따른 수층 메탄 농도를 나타내었고, 독 외측은 염분에 따라 나타내었다.

1월 독 내측과 외측의 표층수 내 메탄 농도는 각각 163~246 nM, 21~118 nM의 범위로 전반적으로 낮은 값을 보였는데, 육지에서 바다로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다(Table 1, Fig. 4a).

9월 독 내측과 외측의 표층수 내 메탄 농도는 각각 312~436 nM, 84~411 nM의 범위로 육지에서 바다로 갈 때 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 독 내측과 외측의 저층수 내 메탄 농도는 각각 362~789 nM, 52~392 nM의 범위이고, 일부 정점에서 급격한 농도 증가를 보였으나 전반적으로 가장 상류에서부터 하류로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다(Table 1, Fig. 4b).

11월 독 내측과 외측의 표층수 내 메탄 농도는 각각 80~361 nM, 44~314 nM의 범위로, 다른 두 계절과 달리 상류에서 독 인근으로 갈수록 증가하다 독 외측에서부터 바다에 가까워질수록 감소하는

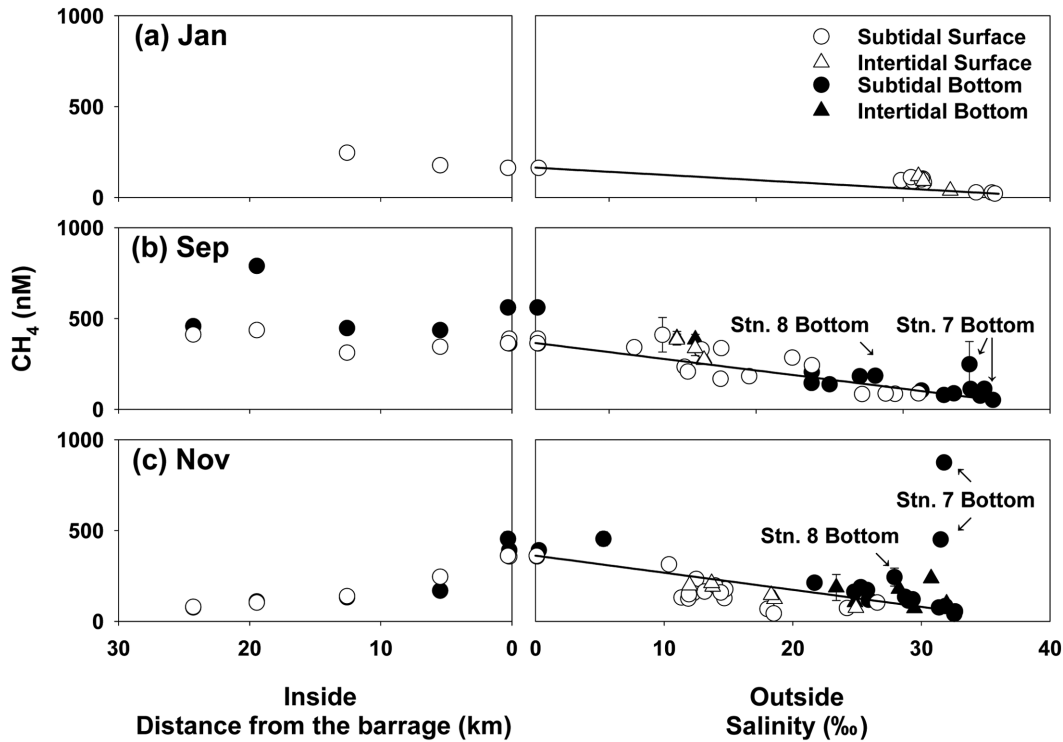


Fig. 4. Methane concentration (mean±SD) of surface (○,△) and bottom (●,▲) water of the Nakdong Estuary inside (vs. distance from the barrage) and outside (vs. salinity) the barrage in 2014. Bottom water was not sampled in January. Lines indicate the conservative mixing line, connecting freshwater end member (Station 5, 6; inside and near the barrage) and marine end member (Station 18, 19; maximum salinity).

경향을 보였다. 독 내측과 외측의 저층수 내 메탄 농도는 각각 77~454 nM, 41~874 nM의 범위로 일부 지역(정점 7)에서 급격한 농도 증가를 보인 것을 제외하면 표층수와 마찬가지로 독 내측에서 증가하다 독 외측에서 감소하는 공간 분포를 보였다(Table 1, Fig. 4c).

전체 조사 시기 동안 낙동강 하구 수층 메탄 농도는 육지에서 바다 쪽으로 갈수록 전반적으로 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4). 이는 육상이 메탄의 주요 유입원임을 나타낸다. 특히 독 내측보다 독 외측에서 더욱 뚜렷한 감소 경향을 보였으며, 그 원인은 독에서 방류되는 담수 내 높은 농도의 메탄(독 내측 77~789 nM)이 남해 연안수(2~3 nM; An *et al.*, 2007)에 의해 희석되었기 때문으로 판단된다.

이상에서 살펴본 계절별 공간 분포를 그 원인별로 다시 정리하면 다음과 같은 3가지 패턴으로 설명할 수 있다. 첫 번째 패턴은 독 내측과 외측 모두에 걸쳐 용존 메탄 농도가 감소하는 것으로, 이는 1월의 경우이며(Fig. 4a), 그 원인은 하구 수층 내 메탄이 주로 강물을 통해 유입되기 때문이다(de Angelis and Lilley, 1987; Richey *et al.*, 1988). 1월은 낮은 수온으로 인해 하구 전체에서 메탄생성반응이 잘 일어나지 않기 때문에 하구역의 메탄 분포를 결정짓는 요인은 육상으로부터 강을 통해 유입되는 메탄이며, 이에 따라 상류에서 하류로 갈수록 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

두 번째 패턴은 여름철(9월)에 독 내측에서부터 독 외측의 15% 정도까지 높은 농도를 유지하고 그 이후부터 서서히 감소하는 경향이다(Fig. 4b). 그 원인은 다량의 강물을 통해 유역 내 높은 농도의 메탄이 하구로 많이 공급됨과 동시에 높은 수온으로 인해 하구

역에서 메탄이 자체적으로 많이 생산되었기 때문이다. 특히 조간대 지역은 일반적으로 하구역의 주요 퇴적 분지로서 풍부한 유기물이 존재한다. 따라서 여름철 높은 수온과 다량의 유기물은 조간대 퇴적물로부터 수층으로의 메탄 방출에 기여했을 것이다(Middelburg *et al.*, 2002; Ford *et al.*, 2012). 이는 Fig. 4(b)의 조간대 정점에서 표층수와 저층수 모두 보존성 혼합 직선상보다 높게 나타난 용존 메탄 농도를 통해 확인할 수 있다. 또한 정점 7은 조간대보다 보존성 혼합 직선상의 농도 차이가 더 컸으며, 이는 상당한 양의 유기물이 퇴적물에 존재하여 메탄 생산이 촉진되었기 때문으로 추정된다. 정점 7, 8은 하굿둑에 인접한 정점들로서 육상기원 유기물 유입이 많을 것으로 예상되는 곳이다(Fig. 1). 선행 연구에 따르면 낙동강 하굿둑 외측에서 퇴적물 내 유기물 함량은 독에서 멀어질수록 감소하는 경향을 보였으며, 홍수기 전후로 정점 7, 8 인근에서 다른 정점들보다 매우 높은 유기물 함량이 보고되어 이 지역이 유기물이 축적되는 환경을 시사한다(Yoon *et al.*, 2011).

세 번째 패턴은 독 내측에서는 상류에서 하류로 갈수록 증가하고 독 외측에서는 독에서 멀어질수록 감소하는 경향으로, 이는 11월 조사에서 나타났다(Fig. 4c). 이처럼 독 인근에서 메탄농도 최댓값을 나타내는 이유는 갈수기(11월)에 유량이 감소하여 퇴적물로부터 방출되는 메탄 시그널이 두드러지게 나타난 결과로 판단된다. 11월은 1월과 마찬가지로 육상으로부터 하구로 공급되는 메탄이 여름철에 비해 상대적으로 작지만 1월처럼 수온이 매우 낮은 시기가 아니므로 유기물이 충분하다면 메탄생성반응이 잘 일어날 수 있다. 낙동강 하구의 독 내측은 유수 흐름 정체로 인해 많은 니질 퇴적물 및 유기물이 함께 축적된다. 일반적으로 퇴적물은 입자가 세립 할수록

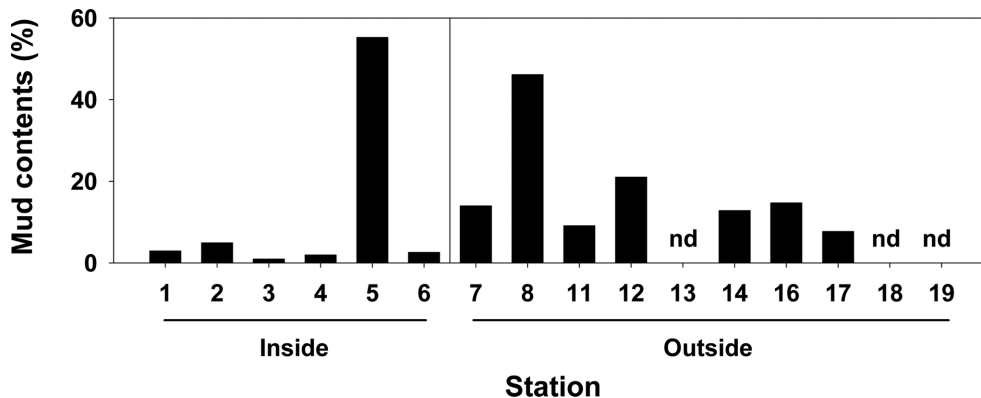


Fig. 5. Mud contents of the subtidal zones in the Nakdong Estuary in November 2014. nd means no data.

표면적이 넓어 유기물이 잘 흡착되는 경향이 있기 때문에 사질(sand) 퇴적물보다는 니질(mud) 퇴적물에 유기물이 더 많이 포함되어 있다(Boudreau *et al.*, 2001; Heo *et al.*, 2011; Choi, 2013). 2014년 11월에 측정된 조하대 니질 함량은 독 인근 정점 5에서 정점 1~4 보다 약 21배 높아 독의 영향을 잘 드러냈다(Fig. 5). 반면 또 다른 독 인근 정점 6은 정점 1~4와 유사한 니질 비율을 보였는데, 이는 독 내측의 낮은 준설로 인해 조사정점의 이질성이 증가한 결과로 추정된다(Fig. 5). 결론적으로 독 내측 인근에 축적된 풍부한 유기물은 이 지역의 메탄생성을 활발하게 만들어 수층의 용존 메탄 농도를 증가시키는 것으로 판단된다. 독 외측으로 방류된 후 수층 메탄 농도는 해수와의 희석으로 인해 감소하였지만 조간대 및 정점 7, 8 인근의 저층수에서는 급격한 농도 증가를 통해 퇴적물과 같은 국지적 메탄 유입원의 영향을 드러냈다.

다른 지역과의 비교

낙동강 하구(21~436 nM)는 다른 연안 지역에서 보고된 범위 내(2~1,437 nM)에 포함되지만 비교적 높은 편이었다(Table 4). 낙동강 하구의 수층 메탄 농도가 비교적 높은 이유는 육상에서 강물을 통해 많은 메탄이 유입되었기 때문으로 여겨진다. 육상에 존재하는 메탄이 강물을 통해 하구로 실려 들어오는 경로는 2가지로 구분할 수 있는데, 하나는 유역 내 유기물이 풍부한 산림이나 습지로부터 지표유출과 지하수를 통해 유입되는 것과 다른 하나는 강 자체, 즉 강물 또는 하상에서 생산되는 것이다(Zhang *et al.*, 2008).

이 중 유역 내 산림이나 습지로부터 지표유출 및 지하수를 통한 메탄 유입은 낙동강 내 메탄 농도를 증가시키는 데 중요한 것으로 생각된다. 대한민국 전체 면적의 24.1%를 차지 할 정도로 넓은 낙동강 유역에는 배후 습지성 호소가 잘 발달해 있다. 그 대표적인 예가 우포늪으로, 수면적이 2.3 km²에 달하는 국내 최대 늪지이며, 퇴

적물 대부분은 유기물이 풍부한 니질로 구성되어 있다(Bae *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2012). 그 외에도 수괴가 정체되어 있는 저수지(예. 주남저수지)와 유기물이 매우 풍부한 산림 및 농경지가 다수 분포하고 있어 많은 양의 메탄이 생산될 수 있으며, 지류와 낙동강으로 유입될 것으로 사료된다(Zhang *et al.*, 2008; Ju and Kim, 2009; Kang *et al.*, 2011). 이러한 이유로 메탄 유입량은 유역면적과 양의 상관관계를 보이는데(Middelburg *et al.*, 2002), 낙동강 유역의 면적은 23,817 km²으로, 다른 연안의 유역(97~1,800,000 km²)과 비교하여 넓은 편에 속한다(Table 4).

메탄 유입원 중, 강 수층에서 메탄이 생산되는 과정도 최근 들어 중요해졌을 가능성이 높다. 낙동강 유역에서는 다수의 댐과 보(예. 안동댐, 낙동강 하굿둑)의 건설이 지난 수십 년 간 지속적으로 이루어져왔다. 이로 인해 수층의 체류시간이 증가하였으며, 인근 대도시의 오폐수 유입으로 부영양화 현상이 가속화되는 등 수질이 악화되었다. 이는 유기물 축적과 산소 고갈을 유발 시킬 수 있고 메탄 생산을 촉진시킬 수 있다(Son, 2013; Park *et al.*, 2016).

앞서 논의된 바와 같이, 하구 수층 메탄은 육상으로부터 강물을 통해 유입될 뿐만 아니라 하구, 특히 유기물이 풍부한 퇴적물에서 생산되기도 한다(de Angelis and Lilley, 1987; Richey *et al.*, 1988; Koné *et al.*, 2010). 낙동강 하구는 삼각주와 사주 등 메탄이 공급될 수 있는 퇴적 지역이 잘 발달되어 있다(Kim and Ha, 2001; Middelburg *et al.*, 2002). 실제로 용존 메탄의 수평 분포를 살펴보면 여름철 조간대와 갈수기 독 인근 등에서 급격한 농도 증가가 나타나 퇴적물을 통한 메탄 공급이 중요함을 시사하였다(Fig. 4).

수층 메탄 거동의 정량화

낙동강 하굿둑 외측을 대상으로 낙동강 하구에서의 수층 메탄 거동을 정량화하였다. 메탄 유입원은 강물을 통한 유입과 퇴적물로부터

Table 2. Riverine input, sedimentary input, atmospheric output, oceanic output of dissolved methane in the Nakdong Estuary in 2014 (unit: 10³ mol month⁻¹)

Month	Input		Output	
	Riverine	Sedimentary	Atmospheric	Oceanic
Jan	32	nd	316	13
Sep	410	nd	1,401	192
Nov	158	85	635	124

nd: no data.

터의 유입 등이 있으며, 유출은 대기로의 방출과 해양으로의 방출이 있을 수 있다(Table 2).

강물을 통해 2014년 1년간 얼마나 많은 메탄이 유입되는지 추정하기 위해 독 내측 수층의 월 평균 메탄 농도(Fig. 2)와 낙동강 하굿둑의 월 평균 방류량(Fig. 3)을 곱한 결과 2014년 1월, 9월, 11월 동안 각각 $32 \times 10^3 \text{ mol}$, $410 \times 10^3 \text{ mol}$, $158 \times 10^3 \text{ mol}$ 의 메탄이 담수를 통해 하굿둑 외측으로 공급되었음을 확인할 수 있었다(Table 2).

11월에 측정된 퇴적물-수층 간 메탄 플럭스(F_{sw})는 $23 \pm 20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이었으며, 퇴적물로부터 수층으로 유입되는 메탄량을 정량화하기 위해 F_{sw} 를 퇴적물-수층 간 경계면적(123 km^2 ; KHOA; BDI, 2005)과 곱한 결과 11월동안 $85 \times 10^3 \text{ mol}$ 의 메탄이 퇴적물로부터 수층으로 유입되었음을 확인할 수 있었다(Table 2).

하구는 대기 메탄의 주요 공급원으로 알려져 있다(Bange *et al.*, 1994). 본 연구에서 측정된 대기 메탄 농도는 1월, 9월, 11월 각각 1.82 ppmv, 1.76 ppmv, 1.85 ppmv이며, 이들 메탄 농도의 대기와 표층수가 평형을 이루었을 때 기대되는 용존 메탄 농도는 2~4 nM 이므로, 낙동강 하구역 표층수 내 메탄(21~436 nM)은 대기에 대해 항상 과포화 상태로 존재하였다. 낙동강 하굿둑 외측의 수층에서 대기로의 메탄 유출량을 계산하기 위해 독 외측에서 수층-대기 간 메탄 플럭스를 추정하였고, 그 결과 1월, 9월, 11월에 각각 $83 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, $379 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, $172 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이 추정되었다(Table 3). 이를 낙동강 하굿둑 외측의 수층-대기 간 경계면적(123 km^2 ; KHOA; BDI, 2005)과 곱하였고, 그 결과 1월, 9월, 11월동안 각각 $316 \times 10^3 \text{ mol}$, $1,401 \times 10^3 \text{ mol}$, $635 \times 10^3 \text{ mol}$ 의 메탄이 표층수를 통해 대기로 방출되었음을 확인할 수 있었다(Table 2).

해양으로 방출되는 메탄량은 하굿둑 외측의 수층 메탄 농도(Fig. 2)와 독 외측에서 해수로의 담수 유출량을 곱하여 추정하였다. 이 때 담수 유출량은 본 조사에서 울타리 섬 인근의 유속을 직접 측정하지 않은 대신 낙동강 하굿둑 외측 풀(pool)의 수량이 정상상태라고 가정하여 추정하였다(BECO; K-water; Hong *et al.*, 2000; BDI, 2005; KMA, 2014a). 그 결과 담수 유출량은 1월, 9월, 11월에 각각 $63 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$, $363 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$, $282 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ 이 산출되었고, 이를 바탕으로 계산된 하구에서 해수로의 메탄 유출량은 1월, 9월, 11월 각각 $13 \times 10^3 \text{ mol}$, $192 \times 10^3 \text{ mol}$, $124 \times 10^3 \text{ mol}$ 의 메탄이 남해 연안으로 방출되었음을 확인할 수 있었다(Table 2).

11월의 경우 강물을 통한 메탄 유입이 퇴적물 유입보다 2배가량 많아 낙동강 하구 수층 메탄의 주유입원이었다(Table 2). 이는 낙동강 하구 수층 메탄이 육상에서 바다로 갈수록 전반적으로 감소한 경향과도 일치하는 결과이다(Fig. 4). 메탄의 유출에 있어서는 해양 유출보다 대기 유출이 5배 이상 커서 대기가 낙동강 하구 수층

메탄의 주유출로 판단된다(Table 2). 일반적으로 하구에서 해양 유출은 강물 유량이 많은 하구에서 우세하다(Scranton and McShane, 1991; Middelburg *et al.*, 2002). 낙동강 하구에서 해양 유출보다 대기 유출이 큰 이유는 울타리 섬의 존재로 인한 체류시간 증가 등이 주요 원인일 것이나, 낙동강 하굿둑에 의해 담수 흐름이 통제되면서 강물의 유속이 느려져 대기로 방출될 시간이 길어진 것도 한 원인이 될 수 있을 것이다.

비록 본 연구에서는 1월과 9월의 퇴적물 유입을 측정하지 않았지만, 낙동강 하굿둑 외측 풀에서는 메탄 유출량(output)이 메탄 유입량(input)보다 더 높은 값을 보였다(Table 2). 이는 본 연구에서 다루지는 않았지만, 또 다른 메탄 유입 과정들(수층 미생물의 메탄 생성반응 또는 주변 혐기성 환경)이 큰 영향을 미쳤음을 시사한다(Sansone *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2008). 일반적으로 하구 수층은 호기성 및 준호기성 호흡이 우세하여 혐기성 호흡 과정인 메탄 생성반응이 일어나기 힘든 환경이지만, 어류의 내장, 플랑크톤, 분립과 같은 수층 내 혐기성 미세 환경(anoxic microenvironment)에서는 메탄생성반응이 일어날 수 있다(Reeburgh, 2007; Koné *et al.*, 2010). 또한 낙동강 하구역 주변에 혐기성 환경에서 생산된 메탄이 낙동강 하구 수층으로 유입될 수 있는데, 대표적으로 장림 유수지를 들 수 있다. 2014년 장림 유수지의 용존 산소 농도는 1.6~14.7 mg l⁻¹의 범위로, 빈산소 환경 조건인 3 mg l⁻¹의 용존 산소가 5~10월 뿐만 아니라 2월에도 관측되었다(NIER; NFRDI, 2009). 이러한 부영양화 된 유수지는 메탄 생산이 가능한 지역이다. 그 밖에 퇴적물 내 메탄이 이류나 조수 펌핑(tidal pumping) 등을 통해 수층으로 유입될 가능성도 크다(Deborde *et al.*, 2010).

본 연구에서 대기로의 유출 플럭스가 실제보다 높게 추정되었을 가능성도 있다. 기체이동속도 k를 추정하는 관계식은 다양하며, 그 관계식에 따라 같은 조건에서도 다른 값이 산출된다. 본 연구에서 사용한 Raymond and Cole (2001)의 관계식은 비교적 높은 k 값이 계산되는 경향이 있다(Zhang *et al.*, 2008). 또한 본 연구에서 사용한 풍속은 현장에서 직접 측정된 것이 아닌 해발고도 34~73 m에 위치한 인근 기상관측소에서 모니터링 한 값으로(KMA, 2014b), 고도가 높을수록 지면과의 마찰 감소로 풍속이 증가하기 때문에(Kim *et al.*, 2001) 실제보다 다소 높은 값이라고 볼 수 있다. 이에 따라 낙동강 하구 수층 메탄의 대기 유출량은 실제보다 크게 추정되었을 가능성이 있으며 향후 좀 더 정밀한 k 값을 이용하여 대기 플럭스를 향상 시킬 필요가 있다.

대기 메탄 증가에 대한 낙동강 하구의 기여도

낙동강 하구역 전체에 걸쳐 얼마만큼의 메탄이 대기로 방출되는지

Table 3. Water-air methane fluxes (F_{wa}) from the Nakdong Estuary inside and outside the barrage in 2014, and the values for calculation. C_{obs} and C_{eq} designate observed surface methane concentration and atmospheric equilibrated surface methane concentration, respectively. Wind speed data were retrieved from KMA (2014b)

Region	Month	C_{obs} (nM)	C_{eq} (nM)	Wind speed (m sec^{-1})	k (cm hour^{-1})	F_{wa} ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)
Inside	Jan	195	4	1.8	1.9	87
	Sep	376	2	2.4	4.7	424
	Nov	214	3	1.7	2.6	133
Outside	Jan	75	3	3.8	4.8	83
	Sep	240	2	3.4	6.6	379
	Nov	151	3	3.3	4.9	172

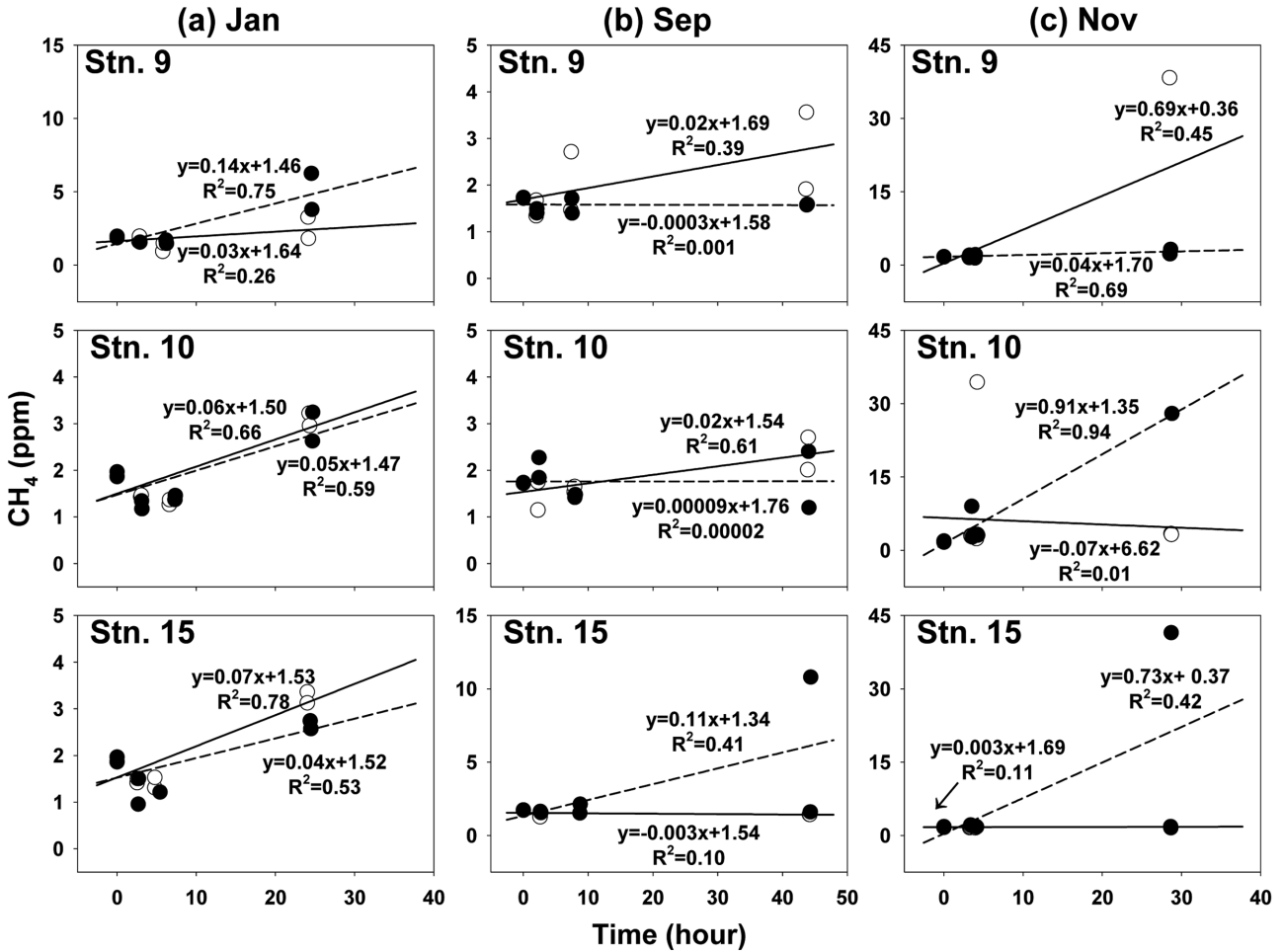


Fig. 6. Time evolution of the methane concentrations in the air overlying the sediment cores of the intertidal zones in the Nakdong Estuary during the light (○; solid line) and dark (●; dotted line) incubation conducted in 2014.

산정하기 위해 내측에서 대기로의 방출량과 독 외측 퇴적물에서 대기로의 방출량을 산정하였다. 우선 하굿둑 내측 수층에서 대기로의 유출량을 정량화하기 위해 독 내측의 F_{wa} 를 추정된 결과 1월, 9월, 11월에 각각 $87 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$, $424 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$, $133 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 이었으며(Table 3), 이를 낙동강 하굿둑 내측의 수층-대기 간 경계 면적(20 km^2 ; BDI, 2005)과 곱한 결과 1월, 9월, 11월동안 각각 $53 \times 10^3 \text{ mol}$, $249 \times 10^3 \text{ mol}$, $78 \times 10^3 \text{ mol}$ 의 메탄이 표층수를 통해 대기로 방출되었음을 확인할 수 있었다.

퇴적물에서 대기로 직접 방출되는 메탄 플럭스(F_{sa})는 시기와 장소에 따라 매우 큰 변동을 보였으나, $7\sim 36 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 의 범위를 나타냈다(Fig. 6; 1월 $7 \pm 3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$, 9월 $3 \pm 4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$, 11월 $36 \pm 16 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$). 항상 대기에 노출되어 있는 곳에 비해 조간대에서는 퇴적물이 수층에 침수되어 있으며, 침수된 토양은 상당한 양의 메탄이 생산되는 것으로 잘 알려져 있다. 게다가 조간대는 앞에서 논의된 바와 같이 유기물의 퇴적 분지로서 하구 수층 메탄의 주요 공급원 중 하나이다(Middelburg *et al.*, 2002; Ford *et al.*, 2012). 따라서 하굿둑 외측 중 퇴적물에서 대기로 방출되는 구역을 조간대로 제한하였으며, 조간대 퇴적물 내 메탄이 대기로 방출될 수 있는 경우는 퇴적물이 노출될 때이므로 이를 반영하여 정

량화하였다. F_{sa} 와 낙동강 하굿둑 외측 조간대 면적(17 km^2 ; BDI, 2005), 그리고 조간대 퇴적물이 노출되는 기간(1월 $16 \text{ day month}^{-1}$, 9월 $15 \text{ day month}^{-1}$, 11월 $15 \text{ day month}^{-1}$; KHOA)을 곱한 결과 1월, 9월, 11월동안 각각 $2 \times 10^3 \text{ mol}$, $1 \times 10^3 \text{ mol}$, $9 \times 10^3 \text{ mol}$ 의 메탄이 산출되었다.

결과적으로 낙동강 하구역 전체에서 대기로 방출되는 메탄량은 1월, 9월, 11월 각각 $371 \times 10^3 \text{ mol}$, $1,651 \times 10^3 \text{ mol}$, $722 \times 10^3 \text{ mol}$ 이며, 이를 평균하여 연 단위로 환산한 결과 2014년 동안 낙동강 하구역에서 $11 \times 10^6 \text{ mol year}^{-1}$ 의 메탄이 대기로 방출되었다고 볼 수 있다. 이는 모든 하구에서 대기로 방출되는 메탄량($66,191 \times 10^6 \text{ mol year}^{-1}$)의 약 0.02%에 해당한다(Bange *et al.*, 1994). 또한 전지구적으로 매년 $42 \times 10^{12} \text{ mol}$ 의 메탄이 대기로 방출되므로(Kirschke *et al.*, 2013), 낙동강 하구는 대기 메탄 증가의 매우 낮은 양(0.000026%)에 기여한다고 볼 수 있다. 또한 낙동강 하구의 대기 메탄 방출량을 다른 연안과 비교한 결과, Adyar Estuary와 Tomales Bay보다 많고, Changjiang Estuary보다 적은 메탄을 방출하였으며, Arcachon Lagoon과 유사한 양의 메탄을 대기로 방출하였다(Table 5). 단위 면적당 대기 메탄 방출량을 비교한 결과 낙동강 하구는 Adyar Estuary를 제외한 나머지 연안에 비해 높은 값을 보인다. 일반적인

Table 4. Surface methane concentrations and drainage basin areas in various coastal regions in the literatures

Area	Sampling period	Surface CH ₄ (nM)	Drainage basin (km ²)	Reference
Alsea Est.	1979-1982	6-695	1,225	1, 3
Changjiang Est.	Apr. 2002-Oct. 2006	3-89	1,800,000	13
Columbia Est.	Aug. 1995	2-120	567,000	5, 6
Douro Est.	Sep. 1998	15-128	115,000	9
Elbe Est.	Apr. 1997	4-111	146,000	9
Ems Est.	Jul. 1997	51-91	13,000	9
Gironde Est.	Oct. 1996-Feb. 1998	4-559	85,000	9
Humber Est.	Nov. 1995-Dec. 1996	4-666	24,000	7
Kaneohe Bay	Jul. 1996	2-33	97	2, 5
Loire Est.	Sep. 1998	10-671	121,000	9
Pulicat Lake	Dec. 2000	94-501	4,705	12, 16, 18, 19
Rhine Est.	Oct. 1996-Apr. 1998	4-1,437	224,000	9
Rhone Est.	Mar. 1997-Nov. 1997	397-1,363	97,800	8, 10
Sado Est.	Sep. 1998	37-40	8,000	9
Salmon Est.	1979-1982	123-323	195	3, 14
Scheldt Est.	Jun. 1996-Oct. 1998	20-485	22,000	9
Thames Est.	Feb. 1999	5-273	14,000	9
Tomales Bay	Nov. 1990-Nov. 1991	8-100	567	4, 11
Tyne Est.	Jan. 1996	14-654	2,000	7
Yaquina Est.	1979-1982	8-323	650	3, 15
Nakdong Est.	Jan. 2014-Nov. 2014	21-436	23,817	17, This study

Reference: (1) ODSL (1972); (2) Smith et al. (1981); (3) de Angelis and Lilley (1987); (4) Sansone et al. (1998); (5) Sansone et al. (1999); (6) Matheussen et al. (2000); (7) Upstill-Goddard et al. (2000); (8) Marty et al. (2001); (9) Middelburg et al. (2002); (10) Pont et al. (2002); (11) TBWC (2004); (12) Shalini et al. (2006); (13) Zhang et al. (2008); (14) Jones et al. (2009); (15) EPA (2010); (16) Jasmin et al. (2010); (17) Kim et al. (2012); (18) Jasmin and Mallikarjuna (2013); (19) Raju et al. (2013)

Table 5. Summary of atmospheric methane emissions and areas of the various coastal regions in the literatures. Values with * including sedimentary emissions

Area	Sampling period	CH ₄ Emission (10 ⁶ mol year ⁻¹)	Area (km ²)	Reference
Adyar Est.	Aug. 2003-Dec. 2004	2	3	Rajkumar et al. (2008)
Arcachon Lagoon	Feb. 2005-Nov. 2007	4 * ~9 *	180	Deborde et al. (2010)
Changjiang Est.	Apr. 2002-Oct. 2006	440~980	34,000	Zhang et al. (2008)
Tomales Bay	Nov. 1990-Nov. 1991	0.05	28	Sansone et al. (1998)
Nakdong Est.	Jan. 2014-Nov. 2014	11 *	151	BDI (2005); This study

로 연안에서 대기로 방출되는 메탄량의 추정 값은 수층 용존 메탄 농도에 좌우되며, 낙동강 하구의 경우 앞서 논의된 바와 같이 다른 연안에 비해 비교적 높은 용존 메탄 농도를 보였고(Table 4), 이는 집수역에 존재하는 습지를 비롯한 많은 메탄 생성원 때문으로 추정되었다. 결론적으로 낙동강 하구가 면적에 비해 많은 메탄을 대기로 방출할 수 있었던 것은 낙동강 유역의 많은 메탄이 강물을 통해 공급되었기 때문이며, 이에 더해 낙동강 하굿둑에 의한 정체효과 또한 낙동강 하구의 대기 메탄 방출을 촉진했다고 볼 수 있다.

결론

본 연구에서는 낙동강 하구에서 수층 메탄 농도의 시공간적 분포를 파악하고 하구 수층 메탄의 유입과 유출을 정량화하여, 이에 영향을 미치는 인자가 무엇인지 조사하였다.

조사 지역의 수층 메탄 농도는 표층수에서 21~436 nM, 저층수에서 41~874 nM의 범위를 보였으며, 겨울철보다 여름철에 높은

농도를 나타냈다. 이는 여름철 높은 수온과 담수 유입 증가로 하구로의 메탄 유입이 증가하였기 때문으로 판단된다. 수층 메탄 농도의 공간 분포는 상류에서 바다 쪽으로 갈수록 전반적으로 감소하여 메탄이 주로 육상으로부터 공급됨을 나타냈다. 감소하는 패턴은 계절마다 조금씩 다르게 나타났는데, 이는 담수가 일 년 내 내 하구 메탄의 주요 유입원으로서 전반적인 영향을 미치지만, 계절에 따라 여름철 조건대 퇴적물이나 갈수기 독 인근 퇴적물 등 또 다른 유입원의 영향이 국지적으로 두드러지기 때문으로 추측된다. 다른 연안과 비교하였을 때 낙동강 하구 수층 메탄 농도는 높은 편이었다. 이는 낙동강 유역에 배후 습지성 호소가 잘 발달하여 자연적인 메탄 생산이 많은 것이 일차적인 원인으로 여겨진다. 게다가 하굿둑의 건설로 담수의 체류시간이 증가하였고 이로 인한 메탄 생성 촉진이 또 하나의 원인으로 판단된다.

낙동강 하구 독 외측에서 메탄의 유입과 유출을 정량화한 결과, 낙동강 하구 메탄의 주요 유입과 유출은 각각 담수와 대기임을 확인할 수 있었다. 또한 낙동강 하구역 전체에서 대기로 방출되는 메

탄량은 $11 \times 10^6 \text{ mol year}^{-1}$ 로, 대기 메탄 증가에 대한 기여도는 면적에 비해 큰 편이었다.

사 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의해 연구된 과제입니다. 심사를 맡아 좋은 의견을 주신 심사위원분들께 깊이 감사드립니다.

참고문헌(References)

- An, S., 2005. Seasonal Variations of Sediment Oxygen Demand and Denitrification in Kanghai Tidal Flat Sediments. 「The Sea」 J. Kor. Soc. Oceanogr., **10**(1): 47–55.
- An, S., J. Kwon, J. Lim, Y. Park and D.-J. Kang, 2007. Dissolved Methane Measurements in Seawater and Sediment Porewater Using Membrane Inlet Mass Spectrometer (MIMS) System. 「The Sea」 J. Kor. Soc. Oceanogr., **12**(3): 244–250.
- Bae, Y.J., S.I. Jo, D.H. Hoang, H.G. Lee and K.B. Na, 2004. Biodiversity and Community Composition of Benthic Macroinvertebrates from Upo Wetlands in Korea. Kor. J. Env. Eco., **18**(1): 75–91.
- Bange, H.W., 2006. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. Estuar. Coast. Shelf Sci., **70**(3): 361–374.
- Bange, H.W., U.H. Bartell, S. Rapsomanikis and M.O. Andreae, 1994. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. Global Biogeochem. Cycles, **8**(4): 465–480.
- BDI (Busan Development Institute), 2005. Value Evaluation and Management Program in Nakdong Estuary.
- BECO (Busan Environmental Corporation), http://www.beco.go.kr/net_html/03_information/condition1.asp, accessed April 2016.
- Boudreau, B.P., M. Huettel, S. Forster, R.A. Jahnke, A. McLachlan, J.J. Middelburg, P. Nielsen, F. Sansone, G. Taghon, W.V. Raaphorst, I. Webster, J.M. Weslawski, P. Wiberg, and B. Sundby, 2001. Permeable Marine Sediments: Overturning an Old Paradigm. EOS, **82**(11): 133–136.
- Byun, H.-R. and Y.-H. Han, 1994. On the Existence of the Seasonal Drought in the Korean Peninsula. Asia-Pacific J. Atmos. Sci., **30**(3): 457–467.
- Cho, H.-K., 2011. A Study on the Related Characteristics of Discharge-Water Quality in Nakdong River. J. Env. Sci., **20**(3): 373–384.
- Choi, T., 2013. Study on the seasonal dynamics of labile organic matter using oxygen demand and occurrence of hypoxia in Yeongsan estuary. M.S. Thesis, Pusan National University, Pusan, 91 pp.
- Cicerone, R.J. and R.S. Oremland, 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. Global Biogeochem. Cycles, **2**(4): 299–327.
- de Angelis, M.A. and M.D. Lilley, 1987. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. Limnol. Oceanogr., **32**(3): 716–722.
- Deborde, J., P. Anschutz, F. Guérin, D. Poirier, D. Marty, G. Boucher, G. Thouzeau, M. Canton and G. Abril, 2010. Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France). Estuar. Coast. Shelf Sci., **89**(4): 256–266.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2010. Nutrients in Estuaries: A Summary Report of the National Estuarine Experts Workgroup 2005–2007.
- Ferrón, S., T. Ortega, A. Gómez-Parra and J.M. Forja, 2007. Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). J. Marine Systems, **66**(1): 244–257.
- Ford, H., A. Garbutt, L. Jones, and D.L. Jones, 2012. Methane, carbon dioxide and nitrous oxide fluxes from a temperate salt marsh: Grazing management does not alter Global Warming Potential. Estuar. Coast. Shelf Sci., **113**: 182–191.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. pp. 130–234.
- Heo, N., J. Lee, J.U. Choi, and S. An, 2011. Nitrogen Removal Via Sediment Denitrification and Its Seasonal Variations in Major Estuaries of South Coast of Korean Peninsula. 「The Sea」 J. Kor. Soc. Oceanogr., **16**(2): 81–96.
- Hong, S.-J., D.-I. Lee, D.-M. Kim, and C.-K. Park, 2000. Material Budgets in the Nakdong River Estuary with Simple Box Model. J. Kor. Soc. Marine Env. Eng., **3**(3): 50–57.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007. Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. pp. 2–18.
- Ivanov, M.V., N.V. Pimenov, I.I. Rusanov, and A.Y. Lein, 2002. Microbial Processes of the Methane Cycle at the North-western Shelf of the Black Sea. Estuar. Coast. Shelf Sci., **54**(3): 589–599.
- Jang, S.-T. and K.-C. Kim, 2006. Change of Oceanographic Environment in the Nakdong Estuary. 「The Sea」 J. Kor. Soc. Oceanogr., **11**(1): 11–20.
- Jasmin, I. and P. Mallikarjuna, 2013. Morphometric analysis of Araniar river basin using remote sensing and geographical information system in the assessment of groundwater potential. Arab. J. Geosci., **6**(10): 3683–3692.
- Jasmin, I., T. Murali and P. Mallikarjuna, 2010. Statistical Analysis of Groundwater Table Depths in Upper Swarnamukhi River Basin. J. Water Resource and Protection, **2**: 577–584.
- Jones, K.K., T.J. Cornwell, D.L. Bottom, D.K. Hering and S. Stein, 2009. Recovery of Wild Coho Salmon in Salmon River Basin, 2008. Monitoring Program Report Number OPSW-ODFW-2009-10. Oregon Department of Fish and Wildlife, Salem, OR, 15 pp.
- Ju, E.J. and J.G. Kim, 2009. The Analysis of Soil Seed Bank at Major Wetlands in Nakdong River Basin and Central Korea. J. Korean Env. Res. Tech., **12**(5): 77–91.

- Kampbell, D.H. and S.A. Vandegrift, 1998. Analysis of Dissolved Methane, Ethane, and Ethylene in Ground Water by a Standard Gas Chromatographic Technique. *J. Chromatogr. Sci.*, **36**(5): 253–256.
- Kang, H., J.H. Jang, J.H. Ahn, and I.-J. Kim, 2011. Numerical Estimations of Nakdong River Flows Through Linking of Watershed and River Flow Models. *J. Kor. Water Resources Association*, **44**(7): 577–590.
- KHOA (Korea Hydrographic and Oceanographic Administration), <http://www.khoa.go.kr/koofs/kor/tide/tideforecast.do>, accessed September 2015.
- Kim, D.-S., 2007. Greenhouse Gas (CH₄, CO₂, N₂O) Emissions from Estuarine Tidal and Wetland and Their Characteristics. *J. KOSAE*, **23**(2): 225–241.
- Kim, D.-S. and U.-S. Na, 2013. Characteristics of Greenhouse Gas Emissions from Freshwater Wetland and Tidal Flat in Korea. *J. KOSAE*, **29**(2): 171–185.
- Kim, H.S., G.J. Park, S.D. Kim, M.H. Choi, M.J. Park and J.Y. Yoon, 2012. Assessment of Flood Vulnerability Considering Climate Change and Large-Scale River Restoration Project. *J. KOSHAM*, **12**(2): 107–113.
- Kim, J.-H., Y.-H. Kim and Y.-H. Lee, 2001. [Review] Technique of Modern Wind Power Generation. *J. Fluid Machinery*, **4**(3): 62–77.
- Kim, J.M. and Y.D. Kim, 2013. A Study on Dynamic Water Quality Change for Gate Operation in Seonakdong River. *J. Kor. Soc. Civil Eng.*, **33**(4): 1401–1411.
- Kim, M.-K. and K.-H. Cho, 2001. Changes of Methanogenic Pathway with Incubation Temperatures in the Littoral Sediment of Reservoir Paldang, Korea. *Korean J. Limnol*, **34**(1): 54–61.
- Kim, S.Y. and J.S. Ha, 2001. Sedimentary Facies and Environmental Changes of the Nakdong River Estuary and Adjacent Coastal Area. *J. Korean Fish. Soc.*, **34**(3): 268–278.
- Kirschke, S., P. Bousquet, P. Ciais, M. Saunois, J.G. Canadell, E.J. Dlugokencky, P. Bergamaschi, D. Bergmann, D.R. Blake, L. Bruhwiler, P. Cameron-Smith, S. Castaldi, F. Chevallier, L. Feng, A. Fraser, M. Heimann, E. L. Hodson, S. Houweling, B. Josse, P.J. Fraser, P.B. Krummel, J.-F. Lamarque, R.L. Langenfelds, C. Le Quééré, V. Naik, S. O'Doherty, P.I. Palmer, I. Pison, D. Plummer, B. Poulter, R.G. Prinn, M. Rigby, B. Ringeval, M. Santini, M. Schmidt, D.T. Shindell, I. J. Simpson, R. Spahni, L. P. Steele, S.A. Strode, K. Sudo, S. Szopa, G.R. Van der Werf, A. Voulgarakis, M. Van Weele, R.F. Weiss, J.E. Williams and G. Zeng, 2013. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, **6**(10): 813–823.
- KMA (Korean Meteorological Administration), 2014a. Annual Climatological Report.
- KMA (Korean Meteorological Administration), 2014b. Annual Report of Automatic Weather Station Data.
- Koné, Y.J.M., G. Abril, B. Delille, and A.V. Borges, 2010. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry*, **100**: 21–37.
- K-water (Korea Water Resources Corporation), https://www.kwater.or.kr/info/sub02/sub01/sub01/dam/hydr.do?s_mid=1332, accessed February 2016.
- Lee, D.-J., C.-S. Yoon, J.-C. Lee, S.-H. Sung, D.-R. Park and S.-W. Cheong, 2009. Fundamental Investigation for Long-term Ecological Monitoring on Community of Benthic Macroinvertebrates in Wetland Woopo. *J. Env. Sci.*, **18**(12): 1399–1410.
- Lee, J.-H., K.-S. Jeong, H.J. Woo, J. Kang, D.-H. Lee, S. Jang and S.-R. Kim, 2014. Evaluation of Basin-Specific CH₄ emission flux from Intertidal Flat Sediments of Sogun-ri, Taean, Mid-west Korea. *J. Wetlands Res.*, **16**(2): 281–291.
- Marty, D., P. Bonin, V. Michotey, and M. Bianchi, 2001. Bacterial biogas production in coastal systems affected by freshwater inputs. *Cont. Shelf Res.*, **21**(18): 2105–2115.
- Matheussen, B., R.L. Kirschbaum, I.A. Goodman, G.M. O'Donnell, and D.P. Lettenmaier, 2000. Effects of land cover change on streamflow in the interior Columbia River Basin (USA and Canada). *Hydrological Processes*, **14**(5): 867–885.
- Middelburg, J.J., J. Nieuwenhuize, N. Iversen, N. Høgh, H. de Wilde, W. Helder, R. Seifert and O. Christof, 2002. Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry*, **59**: 95–119.
- MOF (Ministry of Oceans and Fisheries), 1998. Manual of sea water analysis in Korea, 316 pp.
- NFRDI (National Fisheries Research and Development Institute), 2009. Hypoxia in the Coast of Korea.
- NIER (National Institute of Environmental research), <http://water.nier.go.kr/waterMeasurement/selectWater.do>, accessed October 2015.
- ODSL (Oregon Division of State Lands), 1972. An Inventory of Filled Lands in the Alsea River.
- Park, K., 2012. Seasonal variations and cyclings of methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) in Gwangyang and Jinhae Bays. M.S. Thesis, Hankuk University of Foreign Studies, Seoul, 148 pp.
- Park, S., H.-S. Yoon, I.-C. Lee, and H.-T. Kim, 2008. Correlation between Meteorological Factors and Water Discharge from the Nakdong River Barrage, Korea (I). *J. Kor. Soc. Mar. Env. & Safety*, **14**(2): 111–117.
- Park, S., J. Lee, J.U. Choi, N. Heo and S. An, 2016. Study on the Long-term Changes in Water Quality and Benthic Ecology and Evaluation on Effect of the Barrage in Nakdong River Estuary. *J. Wetlands Res.*, **18**(1): 58–67.
- Park, S.C. and K.S. Chu, 1991. Dispersal patterns of river-derived fine-grained sediments on the inner shelf of Korea Strait. *Elsevier oceanogr. Ser.*, **54**: 231–240.
- Pont, D., J.-P. Simonnet, and A.V. Walter, 2002. Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean: Consequences of Catchment Heterogeneity and River management (Rhône River, France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **54**(1): 1–18.
- Rajkumar, A.N., J. Barnes, R. Ramesh, R. Purvaja and R.C. Upstill-Goddard, 2008. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Marine Pollut. Bull.*, **56**(12): 2043–2051.
- Raju, N.J., T.V.K. Reddy, P. Muniratnam, W. Gossel and P. Wycisk, 2013. Managed Aquifer Recharge (MAR) by the Construction of subsurface Dams in the Semi-arid Regions: A Case Study of the Kalangi River Basin, Andhra Pradesh. *J. Geol. Soc. India*, **82**(6): 657–665.
- Raymond, P.A. and J.J. Cole, 2001. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity. *Estuaries*, **24**(2): 312–317.
- Reeburgh, W.S., 2007. Oceanic Methane Biogeochemistry. *Chem. Rev.*, **107**(2): 486–513.

- Rehder, G., R.S. Keir, E. Suess and T. Pohlmann, 1998. The Multiple Sources and Patterns of Methane in North Sea Waters. *Aquatic Geochemistry*, **4**: 403–427.
- Richey, J.E., A.H. Devol, S.C. Wofsy, R. Victoria and M.N. Riberio, 1988. Biogenic Gases and the Oxidation and Reduction of Carbon in Amazon River and Floodplain Waters. *Limnology and Oceanography*, **33**(4): 551–561.
- Rigby, M., R.G. Prinn, P.J. Fraser, P.G. Simmonds, R.L. Langenfelds, J. Huang, D.M. Cunnold, L.P. Steele, P.B. Krummel, R.F. Weiss, S. O'Doherty, P.K. Salameh, H.J. Wang, C.M. Harth, J. Mühle and L.W. Porter, 2008. Renewed growth of atmospheric methane. *Geophys. Res. Lett.*, **35**: L22805.
- Sansone, F.J., M.E. Holmes and B.N. Popp, 1999. Methane stable isotopic ratios and concentrations as indicators of methane dynamics in estuaries. *Global Biogeochem. Cycles*, **13**(2): 463–474.
- Sansone, F.J., T.M. Rust and S.V. Smith, 1998. Methane distribution and cycling in Tomales Bay, California. *Estuaries*, **21**(1): 66–77.
- Scranton, M.I. and K. McShane, 1991. Methane fluxes in the southern North Sea: the role of European rivers. *Cont. Shelf Res.*, **11**(1): 37–52.
- Segers, R., 1998. Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry*, **41**(1): 23–51.
- Shalini, A., R. Ramesh, R. Purvaja and J. Barnes, 2006. Spatial and temporal distribution of methane in an extensive shallow estuary, south India. *J. Earth Syst. Sci.*, **115**(4): 451–460.
- Smith, S.V., W.J. Kimmerer, E.A. Laws, R.E. Brock and T.W. Walsh, 1981. Kaneohe Bay Sewage Diversion Experiment: Perspectives on Ecosystem Responses to Nutritional Perturbation. *Pacific Sci.*, **35**(4): 279–395.
- Son, H.-J., 2013. Long-Term Variations of Phytoplankton Biomass and Water Quality in the Downstream of Nakdong River. *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35**(4): 263–267.
- TBWC (Tomales Bay Watershed Council), 2004. Compilation of Information on Coho Salmon and Steelhead Trout Collected Between 1994-2003 in the Tomales Bay Watershed with Recommendations for Future Actions.
- Upstill-Goddard, R.C., J. Barnes, T. Frost, S. Punshon and J.P.O. Nicholas, 2000. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux. *Global Biogeochem. Cycles*, **14**(4): 1205–1217.
- Van Hulzen, J.B., R. Segers, P.M. Van Bodegom and P.A. Leffelaar, 1999. Temperature effects on soil methane production: an explanation for observed variability. *Soil Biology and Biochemistry*, **31**(14): 1919–1929.
- Yoon, H.-S., C.-H. Yoon, C.-I. Yoo and J.-H. Park, 2010. Effects of Busan-Gimhae Precipitation Conditions on the Real Barrage Discharge in the Nakdong River Basin. *J. Kor. Soc. Mar. Env. & Safety*, **16**(2): 169–174.
- Yoon, K.-T., H.-S. Park and M. Chang, 2011. Implication to Ecosystem Assessment from Distribution Pattern of Subtidal Macro-benthic Communities in Nakdong River Estuary. 「The Sea」 *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, **16**(4): 246–253.
- Zhang, G., J. Zhang, S. Liu, J. Ren, J. Xu and F. Zhang, 2008. Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry*, **91**(1): 71–84.

2016년 7월 9일 원고접수

2016년 8월 12일 수정본 접수

2016년 8월 25일 수정본 채택

담당편집위원: 최만식