

메스플럭스 모델링을 통한 북극해 유기수은의 기원
연구

Identifying sources of methylmercury in Arctic Sea using a mass
flux model



광주과학기술원

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “ 국내 학 · 연 극지연구진흥프로그램(PAP사업)” 에 관한 연구 “메스플렉스 모델링을 통한 북극해 유기수은의 기원 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



연구기관명 : 광주과학기술원

연구책임자 : 한승희

참여연구원 : 김지희

“ : 정은지

“ : 엄상우

“ : Nguyen Huu viet

“ : Hasan Fareed

“ : Qasim Ghulam Hussain

“ : Md Moklesur Rahman

요 약 문

I. 제 목

메스플렉스 모델링을 통한 북극해 유기수은의 기원 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구를 통하여 북극권의 동시베리아해에서 수층과 퇴적층의 총수은, 메틸수은 농도 분포와 2가 무기수은의 메틸화 속도상수 및 메틸수은의 디메틸화 속도상수를 조사하여 메틸수은의 메스플렉스 모델을 정립하고자 한다. 메스플렉스 모델 결과로부터 동시베리아해 수층 메틸수은의 주요 유입원과 주요 유출원을 규명하고 동시에 주요 유입원이 메탄 하이드레이트의 해리와 연관되는지 파악한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1차년도에는 동시베리아해 관련 문헌조사를 통해 대기 메틸수은 침적량, 강수 및 용수 메틸수은 유입량, 입자메틸수은 침강량 등의 기초자료를 조사하고 이를 이용하여 메틸수은의 예비적 메스플렉스 모델을 구축한다. 2, 3차년도에는 동시베리아해에서 현장시료 채취를 진행하고 수층의 수심별 총수은 및 메틸수은 농도 분포를 물리 화학적 인자(산소 농도, 용존 유기물 농도, 염분, AOU, 형광도) 등과 비교 분석하여 수은종 분포의 특성을 파악한다. 현장에서 수은 안정동위원소 배양을 진행하고 표층, 중층, 저층 해수의 메틸화 속도상수와 디메틸화 속도상수를 측정하여 이를 용존유기물 조성 및 각 해역의 생물화학적 특성과 비교분석한다. 이 후 측정된 메틸수은 농도값을 이용하여 대기유입, 강수 및 용수 유입, 원위치 합성, 대양 및 대기 방출, 입자침강 등의 각 유입원과 유출원의 플렉스를 산정하고 수층에 대한 메스플렉스 모델을 완성한다. 퇴적물의 경우 생지화학적 특징과 메틸수은 농도의 연관성을 파악하고 동시에 공극수 메틸수은 농도를 측정하여 수층으로의 유입 플렉스를 산정한다. 또한 퇴적물 깊이별로 메틸수은을 측정하여 주 메틸화층을 확인하고 메틸화층 시료에 미생물 대사억제제를 주입한 후 메틸화, 디메틸화 속도상수를 측정하여 메틸화, 디메틸화에 관여하는 미생물 대사기작을 파악한다.

IV. 연구개발결과

1. 1차년도

2, 3차년도 현장 시료 채취에 앞서 동시베리아해에서의 예비적 메틸수은 질량수지를 산정하였다. 질량수지 산정 결과, 유입원의 경우는 퇴적층 확산에 의한 유입이 가장 크게 나타났으며 확인되지 않은 유입원, 해류 순으로 나타났다. 또한, 대기로부터의 유입이 용융수, 빙하, 그리고 강수 유입에 의한 값보다는 크게 산정되었다. 방출원의 경우는 대기로의 방출, 입자침강이 가장 큰

비중을 차지하며 디메틸화로 인한 분해가 메틸화로 인한 생성보다 크게 계산되었다. 1차년도 예비적 질량수지 산정을 통해 동시베리아해 특성 및 주변 환경에 대한 파악이 이루어졌으며 정확한 메틸수은 농도 측정 및 다양한 유입원·유출원에 대한 현장 조사가 필요함을 확인하였다.

2. 2차년도

2018년 8월 31일부터 9월 16일까지 동시베리아해와 척치해에서 해수와 퇴적물 시료채취가 진행되었다. 표층 염분의 경우 해빙 용융수 유입으로 인해 대양에 비해 낮은 값을 보였으며 동쪽 해역에서 형광도가 높게 나타났다. 총수은 농도의 수직적 분포는 아표층에서 최소이며 깊어질수록 증가되는 경향을 보였다. 메틸수은의 경우 동시베리아해 해역에서는 깊이에 따라 증가되는 경향을 보였고 이보다 수심이 깊은 척치해의 경우 형광도가 높은 아표층에서 가장 높게 측정되었다. 수층의 메틸화속도상수는 형광도 측정값과 양의 상관성을 보여 용존 유기물 내 자생유기물 비율이 높을수록 메틸화 속도가 높아지는 가능성을 제시하였다. 표층 퇴적물의 경우 다섯 정점에 대해 분석을 진행하였다. 수심 100 m 이하의 대륙붕 정점에서 퇴적물 총수은 농도는 100-500 m 대륙사면 정점에 비해 낮게 나타났으며 메틸수은의 경우는 반대 경향을 보였다. 반면 공극수 내 메틸수은 농도는 대륙사면 정점에서 크게 나타났는데 이는 메틸수은의 공극수 용해성 차이로 생각된다. 데이터 해석을 위해 퇴적물의 원소분석, XRF 및 XRD 분석을 진행하였으나 대륙붕과 대륙사면 간에는 유기물 및 광물적 조성변화가 거의 없었고 퇴적물 색으로 비교하였을 때 대륙붕에서 환원상태가 예상되어 산취발성황의 형성이 메틸수은의 공극수 용해도를 낮춘 것으로 해석된다. 측정결과를 기반으로 메틸수은 질량수지를 산정하였을 때 대부분의 메틸수은은 퇴적층 확산($4.9 \pm 3.4 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)과 재부유($3.9 \pm 2.8 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)에 의해 유입되는 것으로 계산되었다. 특히, 대륙사면 정점(100-500 m)에서 메틸수은의 퇴적층 확산 플럭스가 높은 것으로 산정되었다. 방출원의 경우 암디메틸화($8.4 \pm 1.6 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), 대기방출($1.8 \pm 2.1 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), 광분해($1.1 \pm 0.075 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) 순으로 나타났다.

동시베리아해와 척치해에서 퇴적물 메틸수은의 수직적 분포에 대한 연구도 이루어졌다. 척치해 정점의 경우는 6-8 cm 부근에서 가장 높은 메틸수은 농도를 보였으며, 동시베리아해 정점에서는 0-2 cm 부근에서 메틸수은 농도가 가장 높아서 일반적 온대연안의 분포 양상을 보였다. 특히 정점 28에서 다른 정점에 비해 높은 메틸수은 농도와 %메틸수은을 가진 것으로 나타났다. 이를 바탕으로 메틸화속도상수와 미생물 분석을 진행한 결과 동시베리아 연안 표층 퇴적물(정점 28)에서는 메틸화가 우세하였으며 척치해 표층 퇴적물(정점 4)에서는 메틸수은의 디메틸화가 우세한 것으로 확인되었다. 또한 미생물 분석 결과 정점 4, 28 모두 표층에서 dsrA 유전자 농도가 높게 존재하였으며 %메틸수은과 dsrA 유전자 농도가 동일한 분포를 보인 것을 통해 황산염환원 박테리아가 메틸화에 기여한 것으로 해석되었다. 반면 디메틸화 속도가 높은 정점 4에서 mcr 유전자 농도가 높게 존재하므로 혐기성메탄산화고세균이 디메틸화에 기여하는 것으로 생각된다. 척치해 정점의 경우 메탄하이드레이트 마운드 지역으로 100-120 m 부근에서 황산염-메탄 전이층(SMTZ)이 발견되었다. 이는 혐기성메탄산화와 황산염환원이 콘소시엄을 이룰 가능성이 있는 정점으로 실제 이 깊이에서 메틸수은 농도와 메틸화 속도상수가 비교적 높은 것으로 확인되었으므로 황산염환원 박테리아가 ANME-1 으로부터 전자를 받아 황산염을 환원하는 과정에서 메틸화가 촉진되는 것으로 예상된다. 같은 시료에서 메탄산화고세균 및 황산염환원박테리아 억제제를 주입하였을 때 메틸화

속도가 감소되는 것을 추가로 확인하였다.

3. 3차년도

2019년 9월 10일에서 16일까지 동시베리아해 및 척치해에서 해수와 퇴적물 시료 채취가 진행되었다. 해수의 표층 온도는 전년도에 비해 높았으며 빙하 분포는 전년도에 비해 낮게 관측되었다. 형광도는 2018년과 같이 동시베리아해 동쪽 해역에서 높게 나타났다. 해수 내 총수은 및 메틸수은 분포는 심층으로 갈수록 농도가 증가되어 전년도 추세와 같았으며 퇴적층 유입의 영향이 큰 것으로 생각된다. 3차년도에는 12개 지점에서 표층 퇴적물 분석을 진행하였다. 표층 퇴적물의 총수은 농도는 전년도와 마찬가지로 수심이 깊은 대륙사면 정점에서 높게, 육지와 가까운 정점에서 낮게 나타났으며 수심이 가장 깊은 세정점(정점 13, 14, 15)을 제외한 모든 정점은 유기탄소와 총수은 농도 간의 양의 상관성을 보여서 총수은은 유기탄소의 이동을 통해 퇴적층으로 유입되는 것으로 해석된다. 퇴적물 메틸수은의 경우는 총수은과 반대로 육지와 가까운 정점들에서 상대적으로 높은 농도를 나타내고 수심이 깊은 정점에서는 검출한계 정도의 농도가 검출되었다. 특히 ST20, 31에서 메틸수은의 농도가 높게 나타났는데 이는 2018년도에도 높게 나타난 정점(ST28)과 일치하여 미생물군집 분석을 통해 원인을 규명할 필요가 있다. 퇴적물과 공극수의 메틸수은 측정 결과를 바탕으로 메틸수은의 질량수지를 재산정한 결과 퇴적층 확산($7.4 \pm 3.6 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)과 재부유($5.9 \pm 2.9 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)가 주요 유입원으로 계산되었다. 방출원의 경우 암디메틸화($8.4 \pm 1.6 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), 확인되지 않은 방출원($1.7 \pm 5.5 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), 대기방출($1.8 \pm 2.1 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)의 세 항목이 가장 크게 나타났다. 측정이 아닌 확산계수에 의한 플럭스 계산, 시료 채취 지점수의 한계 등의 제한점이 존재하나 극지 대륙붕에서 측정값을 기반으로 메틸수은의 유입 및 유출에 대한 평가가 최초로 이루어진 점에 의의가 있다.

극지연구소

V. 연구개발결과의 활용계획

정상상태를 가정한 박스모델을 이용하여 동시베리아해 수층에 존재하는 메틸수은의 주요 유입원을 산정한 부분과 퇴적층 내 메틸수은 합성기작에 대한 부분을 두 편의 SCI논문으로 게재하고자 한다. 기존 연구에서 북극해 메틸수은의 주요 유입원은 주로 수층 원위치 합성으로 알려져 있었으나 본 연구를 통하여 대륙붕과 대륙사면에서는 퇴적층 이동이 원위치합성 보다 더욱 중요함을 최초로 입증하였다. 본 연구의 결과를 북극해 전체로 확장하기 위해 극지연구소에 보관 중인 다양한 대륙붕 퇴적물 시료를 추가로 분석하여 북극해 퇴적물 내 메틸수은의 분포를 확인하고 수층 유입량을 산정할 필요가 있다. 본 연구의 데이터는 기후변화 기원 북극해의 환경 변화가 (예: 육상유기물 유입의 증가, 해수온도 상승, 성층화 강화, 해빙의 감소 등) 메틸수은의 합성 및 매체 간 이동에 미치는 영향을 규명하기 위한 후속 연구에 활용 가능하며 메틸수은의 북극해 생태계 축적 특성을 규명하기 위한 기초자료로도 활용 가능하다.

Summary

Biological concentrations of methylmercury (MeHg) are elevated throughout the Arctic Ocean; however, to date, the major sources and the spatial variability of MeHg are not well quantified. To identify the major inputs and outputs of MeHg to the Arctic shelf water column, we measured MeHg concentrations in the seawater and sediment samples of the East Siberian Sea (ESS) and Chukchi Sea (CS) collected from August 31 to September 16, 2018, and September 10 to 16, 2019. Then we generated a mass budget of MeHg using the field observed concentrations and methylation/demethylation rate constants measured using isotope dilution methods. In the first year, we collected literature data of atmospheric deposition, river water and meltwater flux, and particle sinking flux. In the second and third years, we conducted field sampling in the ESS and CS, and investigated the depth distributions of MeHg in seawater and sediment. Then MeHg distributions were compared to those of methane, dissolved oxygen, and dissolved organic carbon in seawater. The data of methylation and demethylation rate constants were related to the organic matter composition revealed by EEM fluorescence spectra. We found out that MeHg concentrations in seawater and pore water were higher on the slope than the shelf, while MeHg concentrations in sediment were higher on the shelf than the slope. We also report that the benthic diffusion and resuspension largely exceed other sources, such as atmospheric deposition and river water input. The major sinks of MeHg in the water column are dark demethylation and evasion. When we extrapolate our findings on benthic diffusion to the entire Arctic shelf system, the annual MeHg diffusion from the shelf sediments is estimated to be $23,065 \pm 939 \text{ mol yr}^{-1}$, about two times higher than previously proposed river discharges. Our study suggests that MeHg input from shelf sediments in the Arctic Ocean is significant and has been previously underestimated. In the vertical distribution study of Hg species in sediment, MeHg was highest at 0–2 cm depth in the ESS, while the peak MeHg was found at 6–8 cm depth in the CS. The role of methane oxidation bacteria and methane producing archaea in the Hg(II) speciation was studied by amendment of metabolic inhibitors into the incubation samples. Based on the experimental results, we conclude that Hg(II) methylation by sulfate-reducing bacteria is dominant in the surface of ESS, while MeHg demethylation is dominant at the surface of methane hydrate mounds of the CS. Our results can be expanded to the overall Arctic Ocean with further investigation of MeHg distributions in the Arctic shelf sediments stored in the KOPRI. Our data can also be used to identify the effects of climate warming (e.g., increased terrestrial organic matter input, increase of seawater temperature, reinforcement of stratification, and sea ice melt) on the Arctic Hg cycle, and to identify bioaccumulation characteristics of MeHg.

Contents

Chapter 1. Introduction	8
1. Objectives and ranges of research	8
2. Importance of research	8
Chapter 2. State of research fields	10
1. Research trends of abroad and domestics	10
2. Research originality	10
Chapter 3. Contents and results of research	11
1. Annual objectives and performance methods of research	11
2. Annual research results	12
1) First year	12
2) Second year	15
3) Third year	34
Chapter 4. Level of achievement and contribution	45
1. Achievement of objectives	45
2. Contribution of the study fields	48
Chapter 5. Application plan of research results	49
1. Suggestion of results	49
2. Expectation of suggestion	49
3. Necessities of additional research and plan of outcome	49
Chapter 6. References	50

목 차

제 1 장 서론	8
1절 연구개발의 목적 및 범위	8
2절 연구개발의 중요성	8
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	10
1절 국내·외 기술 개발 동향	10
2절 관련 연구동향 및 독창성	10
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	11
1절 연차별 연구목표 및 연구수행 방법	11
2절 연차별 연구결과	12
1. 1차년도	12
2. 2차년도	15
3. 3차년도	34
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	45
1절 연구개발목표의 달성도	45
2절 관련분야에의 기여도	48
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	49
1절 연구결과의 활용방안	49
2절 기대성과	49
3절 추가연구의 필요성 및 성과창출 계획	49
제 6 장 참고문헌	50

제 1 장 서론

1절 연구개발의 목적 및 범위

- 북극해(동시베리아해)의 수층과 퇴적물의 메틸수은농도와 수은의 메틸화 및 디메틸화 속도상수를 조사한 후, 메틸수은의 메스플렉스 모델을 정립함으로써 메틸수은의 주생성원을 파악함. 이와 더불어 메탄이 생성되는 해역에서 깊이에 따라 해수 및 퇴적물의 메틸수은 농도를 측정하여 두 측정인자간의 관계성을 알아보고자 함
- 연구수행을 위하여 1차년도에서 3차년도에 이르기까지 다음과 같은 연구를 수행할 계획임. 1차년도는 사전조사 단계로서 2, 3차년도에 시료를 채취할 동시베리아해에 대해 파악하고 문헌조사를 통하여 대기 메틸수은 침적량, 강수 및 용수 메틸수은 유입량, 입자 메틸수은 침강량 등의 기초자료를 조사함. 조사된 문헌 값을 이용하여 각 해역에 대한 메틸수은의 예비적 질량수지 모델을 구축함. 2, 3차년도에 다루고자 하는 목표는 1) 동시베리아해의 수층에서 메틸수은 농도와 메틸화 속도상수를 조사한 후, 메스플렉스 모델을 정립함으로써 메틸수은의 주생성원을 정량하고, 2) 같은 해역의 퇴적층에서 수은의 메틸화 정도를 파악함
 - 수층의 수심별 수은 농도 분포를 메탄 농도, 산소 농도, 용존 유기물 농도 등과 비교 분석함
 - 수은 안정동위원소 배양을 통해 표층, 중층, 저층 해수에서 유기화 속도상수와 무기화 속도상수를 측정함
 - 측정된 결과와 더불어 대기유입, 강수 및 용수 유입, 입자침강 유출, 대양 및 대기 방출 등의 계산에 필요한 인자들을 파악하여 각 해역의 메틸수은 메스플렉스 모델을 완성함
 - 퇴적물의 경우 깊이별로 메틸수은 농도와 유기화 속도상수를 측정하여 유기화층을 확인하고, 메탄분포와의 연관성을 조사함
 - 중합효소 연쇄반응을 통하여 퇴적물 내에서 메틸수은 생성과 관련된 유전자(HgcA, B)를 확인하고 극지연구소에서 수행 중인 16S rRNA 유전자 분석을 통한 미생물 군집구조 분석 결과와도 비교함
 - 퇴적물의 유기화 속도상수 실험에 미생물 대사 억제제를 주입하여 황환원 박테리아와 메탄 생성 박테리아가 수은의 유기화에 미치는 영향을 분석함
- 최종적으로 북극권의 동시베리아해에서 수층과 퇴적층 메틸수은 농도 분포와 2가 무기수은의 메틸화속도상수 및 메틸수은의 무기화 속도상수를 조사하여 메틸수은의 메스플렉스 모델을 정립하고 모델 결과로부터 북극해 메틸수은의 주요 유입원 및 유출원을 규명함. 동시에 규명된 주요 유입원이 하이레이트의 해리에 의한 메탄의 방출 또는 수층 퇴적층의 미생물활동과 연관되는지 파악함

2절 연구개발의 중요성

- 현재 기후변화로 인한 북극해 환경과 생태계 내의 메틸수은 축적이 증가하고 있으나 캐나다 연안을 중심으로 한 소수의 연구 결과만이 존재하므로 북극해의 전반적 상황을 파악하기에 데이터가 부족함. 생태독성이 강한 메틸수은은 다음의 이유로 기후변화와 연관하여 북극해 유입의 증가가 예상됨 (그림 1)

- 1) 육상유기물 유입 증가에 따른 메틸화 속도 상승
 - 2) 해수온도 상승과 일차 생산량 증가에 따른 성층화 강화와 연관된 메틸화 속도 상승
 - 3) 하이드레이트의 해리에 의한 퇴적층 메탄산화 대사와 연관된 메틸화 속도 상승
- 북극 내 메틸수은 농도 증가가 예상되고 있으나 실제적인 수은 농도의 측정이 부족하며 여러 환경인자들과의 관련성도 연구가 필요한 상황에서 농도 측정 및 배양실험을 통해 관련 자료 생성 및 인력 양성을 실현함
 - 해저 메탄방출 해역을 중심으로 수층과 퇴적층의 메틸수은 분포와 2가 무기수은의 메틸화 속도상수를 조사하여 메틸수은의 메스플렉스 모델을 정립하고 퇴적물 내 메탄산화가 수은 메틸화에 미치는 영향을 규명하는 것을 목적으로 함

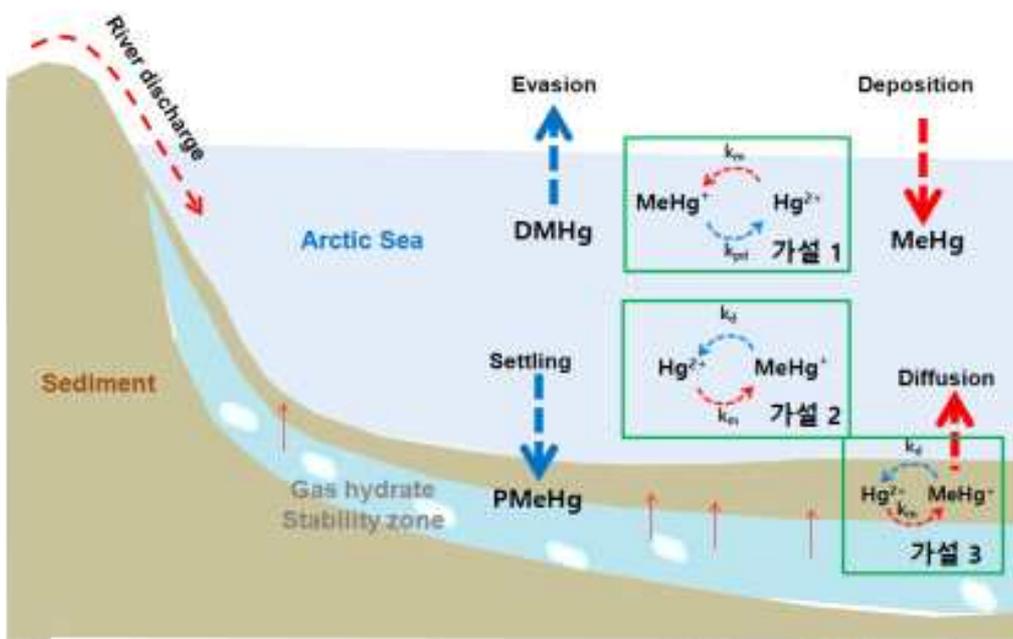


그림 1. 하이드레이트 해리에 의한 메탄 방출이 메틸수은의 해수 유입에 미치는 영향 (MMHg : monomethylmercury, DMHg: dimethylmercury, MeHg: MMHg + DMHg)

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

1절 국내·외 기술 개발 동향

1. 북극해 메틸수은 관련 연구 동향

- 캐나다 연안피오르드에 관한 최근의 연구에 의하면 북극해의 동물플랑크톤은 저위도 해역에 비하여 메틸수은 농도가 상당히 높으며, 메틸화 속도상수 측정을 통하여 강을 통한 육상유기물 유입이 높은 지역에서 메틸화가 활발함을 입증하였음 (Schartup et al., 2015)
- 북극과 아북극의 소규모 호소의 경우 다른 수환경에 비해 용존메탄과 메틸수은 간의 강한 관계성을 보이고 있으므로 수층 또는 퇴적층의 메탄생성 미생물 활동이 메틸수은의 생성에 기여함을 시사함 (Lehnerr et al., 2012, MacMillan et al., 2015)
- 문헌조사 결과 북극해의 여러 매체에서 전반적으로 농도를 측정 후 메스플릭스 모델을 적용하여 정량적으로 메틸수은의 주유입원을 규명한 논문과 퇴적층 메탄산화 관련 수은 메틸화 논문은 보고된 바 없음

2. 가스하이드레이트 관련 연구 동향

- 기후변화는 북극해 대륙붕과 대륙사면의 동토층에 고립된 메탄 하이드레이트의 안정성을 저해하여 상당량의 메탄가스가 퇴적 표층과 수층으로 방출되고 있는 것으로 보고되었음 (James et al., 2016). 또한 메탄 하이드레이트의 해리와 연관된 메탄방출은 인근 퇴적층 내 메탄산화 미생물의 활동성을 증가시키는 것으로 알려져 있으나 이와 관련한 중금속 생지화학 연구는 부족한 실정임
- 하이드레이트의 해리를 통한 메탄의 해양방출 현상이 대기로 이어질 경우 온실가스의 농도를 높여 기후변화를 촉진하고 이는 다시 메탄 방출에 기여하는 시너지 효과가 예상되므로 이에 대한 물리화학적 연구가 부각되고 있으나 수은의 농도 변화와 관련된 연구는 전무함

2절 관련 연구동향 및 독창성

- 전체 북극해에 대한 총수은 및 메틸수은 질량수지가 Soerensen et al. (2016)에 의해 발표되었음. 여러 문헌 값을 이용해 북극해 전반적인 수은의 질량수지를 계산하였다는 것에 의미가 있는 연구이나, 수은 농도가 조사된 지역은 대부분 캐나다 북극제도 주변이고 소량의 데이터만이 Central Arctic Basin에서 측정되었으므로 북극해 전체를 대표하기에는 제한적임
- 퇴적층 내 호기성 또는 혐기성 미생물에 의한 메탄산화는 표층 퇴적물로 확산되는 메탄의 가장 주요한 sink로 알려져 있으나 북극해에서 이에 관련한 수은 중변화 연구가 전무함

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1절 연차별 연구목표 및 연구수행 방법

표 1. 연차별 연구목표 및 연구수행 방법

구분	연구개발 목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
2017년도	메스플렉스 모델을 위한 예비 조사 및 모델 계산	메스플렉스 모델 예비 조사	해역의 지리적 위치를 파악하고 메스플렉스를 구현하는데 있어 필요한 인자 및 식을 파악하고 이에 맞는 값을 문헌을 이용해 조사
	예비적 메스플렉스 모델 구축	메스플렉스 계산 및 결과 값 분석	인자 및 식을 이용하여 메스플렉스를 계산하고 이를 그림으로 구체화하여 메틸수은 거동 파악 및 이해
2018년도	동시베리아해 해수 내 농도 분석 및 메틸수은의 메스플렉스 모델 구축	수은종 농도 및 환경인자 분석 메스플렉스 모델 구축 및 확인	해수 내 메틸수은 농도를 측정하고 환경 인자와의 연관성 파악 측정 및 문헌조사 값을 이용해 메스플렉스를 계산하고 수은종 분포와 비교분석을 통해 메스플렉스 신뢰성 확인
	동시베리아해 퇴적물의 수은 메틸화에 대한 메탄산화고세균 기여도 조사	퇴적물 수은종 농도 및 속도상수, qPCR 분석	정점 및 깊이별 퇴적물 수은종 분포 파악 및 메틸화 디메틸화 속도상수 산출 qPCR을 이용한 메탄산화, 황환원 관련 유전자 정량분석을 통해 황환원 박테리아와 메탄산화 고세균의 메틸화 기여도 분석
2019년도	동시베리아해 해수와 퇴적물의 수은 농도조사 및 인자 간 상관성 비교	수은 농도 분석 및 상관성 분석	수층과 퇴적층에서 깊이별 수은 농도의 분포 조사 및 환경 인자 간의 연관성 파악
	동시베리아해 퇴적물의 메틸수은 생산/분해 속도상수 측정	속도상수 결과 분석	수은 안정동위원소 배양실험을 통하여 해수와 퇴적물의 표층 및 깊이별 암조건 메틸화/디메틸화 속도상수 산출
	동시베리아해 퇴적물의 수은 메틸화에 대한 박테리아 기여도 조사	유전자 분석 및 미생물 메틸화 기여도 분석	메틸수은 생성 및 분해와 관련된 유전자 정량을 통해 메틸수은 분포에 미치는 미생물 영향 파악
	동시베리아해의 메틸수은 메스플렉스 조사 및 모델 완성	메스 플렉스 모델 구축	농도 및 속도상수 분석 결과를 이용하여 동시베리아해역의 메틸수은 메스플렉스 모델 완성 및 주요 유입원을 규명하여 기후변화 영향 파악

2절 연차별 연구결과

1. 1차년도

가. 동시베리아해 메틸수은의 예비적 질량수지 산정

(1) 메틸수은 질량수지 산정에 필요한 물리화학적 인자의 문헌 조사

표 2. 동시베리아해의 메틸수은 질량수지 계산식 및 문헌 값 예비조사

대기방출 : $K_w * [C_{Me2Hg} - (C_{Me2Hg_air}/H)]$		
K_w (cm hr ⁻¹)	$A * (Windspeed^2) * (Sc_{Me2Hg}/Sc_{CO2})^{(-0.5)}$	
H (K _{temp})	$Exp [(-2512.43/K_{temp})+7.27]$	
C_{Me2Hg} (ng L ⁻¹)	0.0051	Baya et al., 2015
C_{Me2Hg_air} (ng m ⁻³)	0.005	Baya et al., 2015
Wind speed (U ₁₀ , m s ⁻¹)	5.57 (2007-2009)	Pipko et al., 2017
Temperature (°C)	-0.33	위성관측자료 (NOAA, ERSST V5, ERA-interim, 2016-2017)
입자침강 : $C_{MeHg} * Fraction_{PMeHg} * V_{settling}$		
C_{MeHg} (ng L ⁻¹)	0.0050	Heimbürger et al., 2015
$Fraction_{PMeHg}$	$1-[1/(1+K_D * C_{SPM})]$	
Settling velocity (m yr ⁻¹)	7053	
C_{SPM} (mg L ⁻¹)	3.3	Semiletov et al., 2005
MeHg partition coefficient (K _D , L kg ⁻¹)	10000	Soerensen et al., 2016
대기유입 (습식) : $C_{MeHg_precipitation} * precipitation$		
$C_{MeHg_precipitation}$ (ng L ⁻¹)	0.10	Soerensen et al., 2016
Precipitation (mm yr ⁻¹)	343	위성관측자료 (CMAP, GPCP, JRA55, 2016-2017)
대기유입 (건식) : 습식침적 * 1.62		
Dry deposition (ng m ⁻² yr ⁻¹)	0.28	Jaegle, 2010
광분해 : $C_{MeHg} * PAR_{euphotic} * K_{photodem}$		
C_{MeHg} (ng L ⁻¹)	0.005	Heimbürger et al., 2015
$PAR_{euphotic}$ (E m ⁻² d ⁻¹)	73.6	위성관측자료 (GMIS, 2016-2017)
$K_{photodemethylation}$ (m ² E ⁻¹)	0.001	Soerensen et al., 2016
강수 유입 : $Discharge\ rate * C_{MeHg_River} / Basin\ area$		
C_{MeHg_river} (ng L ⁻¹)	0.028	Amos et al., 2014, Emmerton et al., 2013
Basin area (m ²)	$9.87 * 10^{11}$	Outridge et al., 2008
River discharge rate (m ³ yr ⁻¹)	$2.3 * 10^{11}$	Outridge et al., 2008
순유기화 : MMR-MDR		
$k_{methylation}$ (day ⁻¹)	0.007	Soerensen et al., 2016
$k_{demethylation}$ (day ⁻¹)	0.360	Soerensen et al., 2016

IHg (ng L ⁻¹)	0.10129795	Heimbürger et al., 2015
MeHg (pg L ⁻¹)	5.01475	Heimbürger et al., 2015
퇴적층 유입 : porosity * D _c * (dC _{MeHg(porewater-seawater)} / dz)		
sediment MeHg (ng g ⁻¹)	0.20	Soerensen et al., 2016
porewater MeHg (pg L ⁻¹)	(C _{sed} * 10 ⁶) / k _{d_MeHg}	Soerensen et al., 2016
seawater MeHg (pg L ⁻¹)	5.01	Heimbürger et al., 2015
MeHg partition coefficient (k _{d_MeHg})	10 ^{2.07}	Hollweg et al., 2010
porosity	0.7	Chen et al., 2016
D _c (diffusion coefficient)	D _{C25} / (1+0.048 * (25-T _{sed}))	Soerensen et al., 2016
D _c (25°C) (m ² s ⁻¹)	1.25 * 10 ⁻⁹	Hollweg et al., 2010
Temp _{sed} (°C)	1	Soerensen et al., 2016
빙하수 유입 : Flux * C _{MeHg_ice} / Basin area		
loss in ice volume (km ³ yr ⁻¹)	7.7 * 10 ¹⁰	Bi et al.,2016
C _{MeHg_ice} (ng L ⁻¹)	0.15	Soerensen et al., 2016
Basin area (m ²)	9.87 * 10 ¹¹	Outridge et al., 2008
해류 흐름 : Flux * C _{MeHg} / Basin area		
In flux (km ³ yr ⁻¹)-Atlantic (via Barents Sea and W.Spizbergen)	1.1 * 10 ¹⁴	Outridge et al., 2008
C _{MeHg_Atlantic} (ng L ⁻¹)	0.0080	Chen et al., 2008
Basin area (m ²)	9.87 * 10 ¹¹	Outridge et al., 2008
Out flux (km ³ yr ⁻¹)	1.1 * 10 ¹⁴	계산
C _{MeHg} (ng L ⁻¹)	0.0050	Heimbürger et al., 2015
Basin area (m ²)	9.87 * 10 ¹¹	Outridge et al., 2008
해빙수 (surface snow + snowpack + runoff) 유입 : C _{MeHg_meltwater} ×Prec×(1-F _{open-ocean})		
C _{MeHg_meltwater} (ng L ⁻¹)	0.060	Soerensen et al., 2016
Precipitation (mm yr ⁻¹)	343	위성관측자료 (CMAP, GPCP, JRA55, 2016-2017)
F _{open-ocean}	0.35	Soerensen et al., 2016

나. 메틸수는 질량수지 산정 결과

- 표층 암조건에서 실험된 유기화, 무기화 속도상수를 기반으로 (Lehnerr et al., 2011) 순유기화를 계산한 결과 음의 값으로 유기화에 비해 무기화가 우세하게 일어나고 있는 것을 예상할 수 있음. 이는 무기화 속도상수가 유기화 속도상수에 비해 상당히 큰 것을 통해 예측 가능함
- 현재 질량수지 결과에 따르면 대기유입에 의한 유입원이 해빙수 (meltwater), 빙하 그리고 강수에 의한 유입보다 큰 것으로 산정됨. 유입원 중에서는 퇴적층에서의 확산에 의한 메틸수은의 유입 (8.1)이 제일 높으며 그 뒤로 알 수 없는 유입원 (6)과 해류 (4.5)가 뒤따름 (표 2; 그림 2). 현재 고려되어진 유입원 외에 추가적인 유입원이 존재할 수 있음을 시사하므로 2차년도 탐사 이후 더욱 세밀한 문헌자료 조사가 필요함. 동시베리아에서 질량수지 산정결과, 퇴적물 유입 (8.1)과 비슷한 수준으로 입자 침강 (5.6)이 높게 산정되었음. 이는 추후 측정값을 통해 질량수지 계산을 보강할 수 있을 것으로 생각됨
- 해류의 경우 동시베리아해로 들어오는 해류의 플럭스에 대한 문헌이 부족하여 Barents sea를 통해 들어오는 북대서양의 해류가 동시베리아해 까지 유입된다고 가정하였음. 방출되는 해류

플럭스는 동시베리아해 해수의 양이 일정하다는 가정으로 계산하였으며 강의 유입량이 해수 유입에 비해 적어 해수의 방출플럭스와 유입플럭스가 같은 값을 보임. 해수를 통해 유입되는 메틸수은 플럭스가 방출되는 메틸수은 플럭스 보다 큰 것으로 계산됨. 해류구조를 보면

Transpolar Drift로 인해 대서양으로 나가는 해수량이 상당하므로 향후 이에 대한 고려가 필요함
 - 방출원을 보면 다른 경우에 비해 대기로의 방출 (7.8)과 입자침강 (5.6)이 큰 비중으로 차지하고 있음. 앞에서 설명한 바와 같이 부유입자물질 농도의 증가로 인한 영향일 것으로 판단됨. 광분해 (0.67)의 경우 큰 비중을 차지하지 않는데 이는 동시베리아해 자체적으로 낮은 메틸수은농도에 기인함

- 1차년도 예비적 문헌조사를 통한 질량수지 계산을 통해 실제적인 메틸수은 농도 측정, 수층의 깊이 파악 및 다양한 유입원 유출원에 대한 현장 조사의 필요성을 파악할 수 있었음
- 북극해의 해류 흐름에 의하면 대부분의 북극해수는 북대서양으로 방출됨. 여러 유입원을 가진 메틸수은도 해류의 흐름에 따라 북대서양 및 인근 해역으로 이동할 것으로 예측되므로 메틸수은 질량수지 결과를 바탕으로 북극해 환경변화에 따른 메틸수은 농도 변화가 북대서양 수질 및 생태계 오염에 미치는 영향을 정량적으로 파악할 수 있음

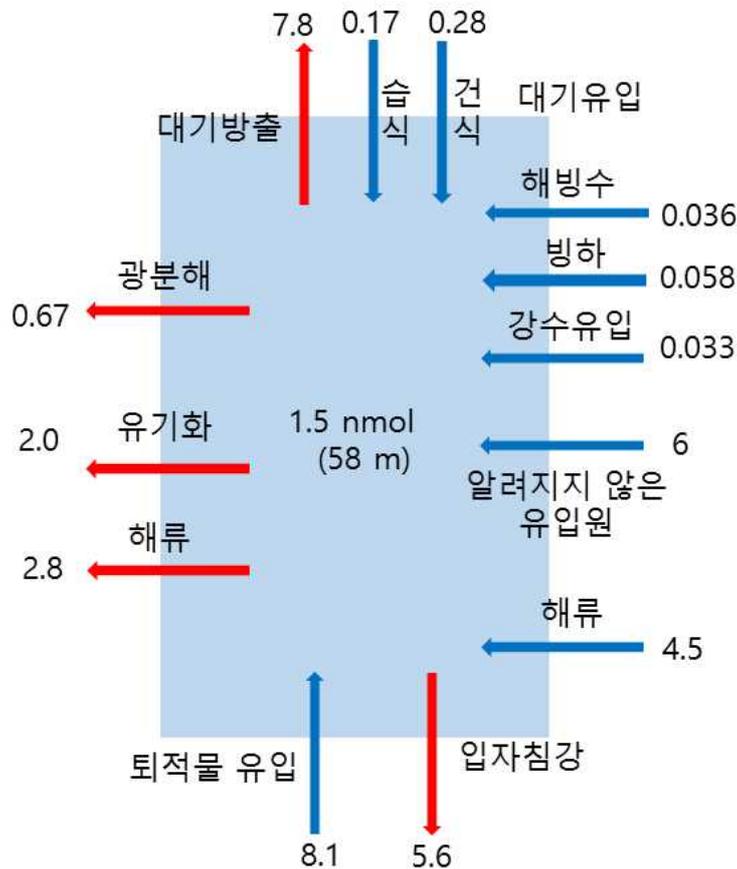


그림 2. 문헌조사를 기반으로 계산된 동시베리아해 메틸수은 질량수지 (단위: nmol m⁻² yr⁻¹)

2. 2차년도 (2018년 ARA09C 탐사)

가. 동시베리아해 및 척치해 수층 수은종 분포

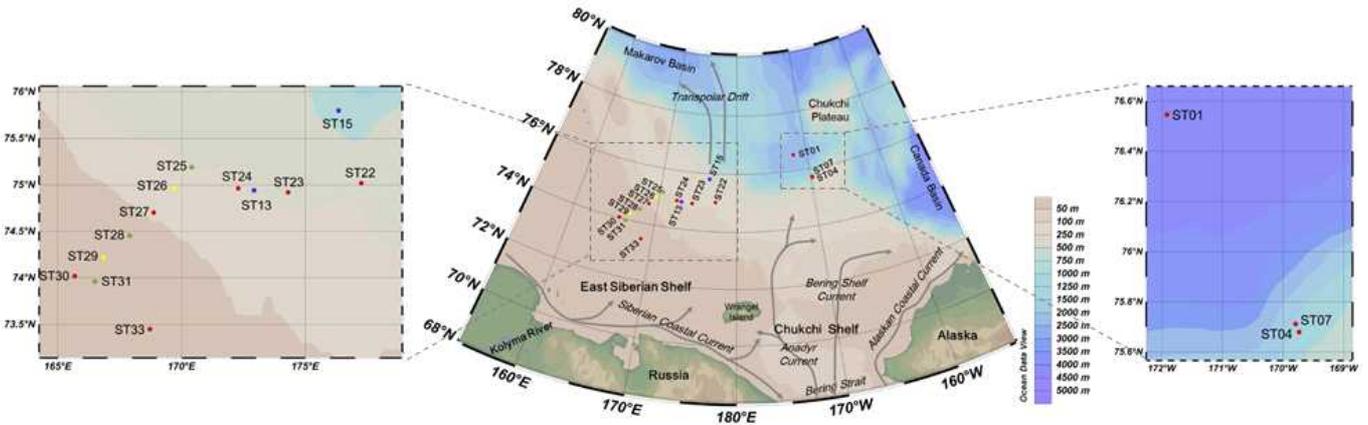


그림 3. ARA09C 시료 채취 지점 (ST13, 15의 경우는 ARA10C 지점)

(1) 동시베리아해의 생물화학적 인자 분포

- 2018년 8월 31일부터 9월 16일까지 시료채취가 이루어졌으며 동시베리아해 (11개 지점) 및 척치해 (3개 지점)에서 각각 55개, 21개의 해수 시료 채취를 진행하였음 (그림 3)
- ST25, 28, 31에서는 표층퇴적물의 시료 채취가 이루어졌으며 비교를 위해 ST13, 15 (ARA10C)를 포함함

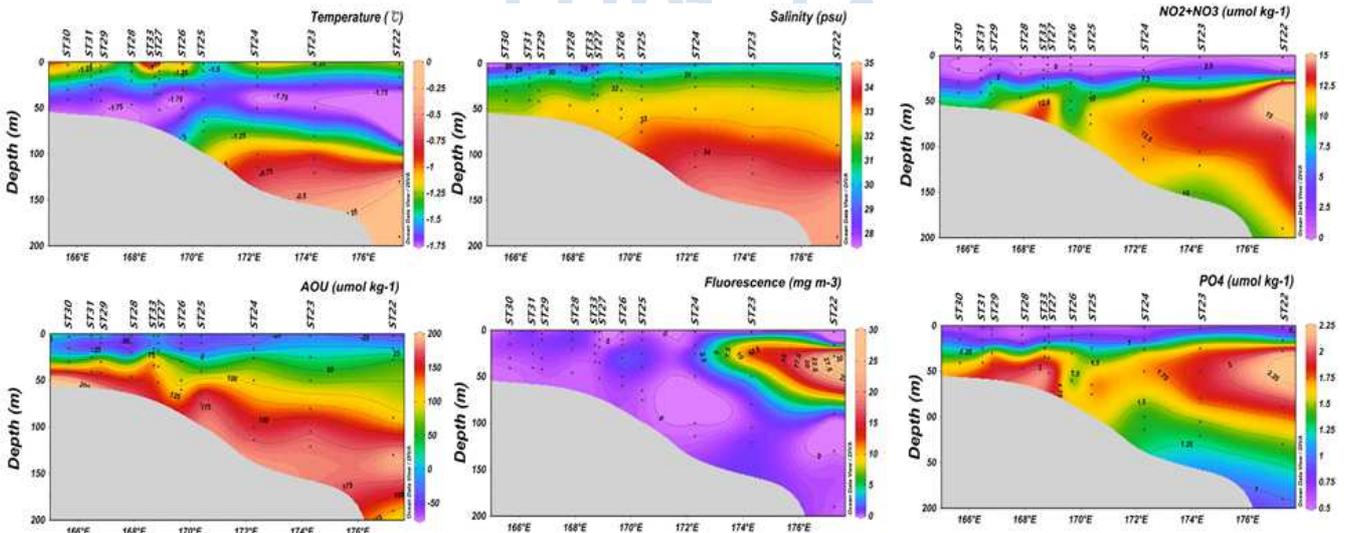


그림 4. 동시베리아해 해수의 생물화학적 인자 분포

- 동시베리아해와 척치해의 표층의 (2-20 m) 염분은 해빙 용융수의 유입으로 인해 낮은 값(27-31)을 보였음. 특히 해빙 용융수의 유입이 높은 척치해에서 표층 염도가 더 낮음. 형광도는 동시베리아해 동쪽 해역의 수심 30 m 부근에서 강하게 나타났음. 동쪽에서 Bering Strait를 거쳐 들어오는 영양염이

풍부한 태평양 해수와 대륙사면 upwelling의 영향으로 생물생산량이 높은 것으로 파악됨 (그림 4).

(2) 동시베리아해 수은종 분포

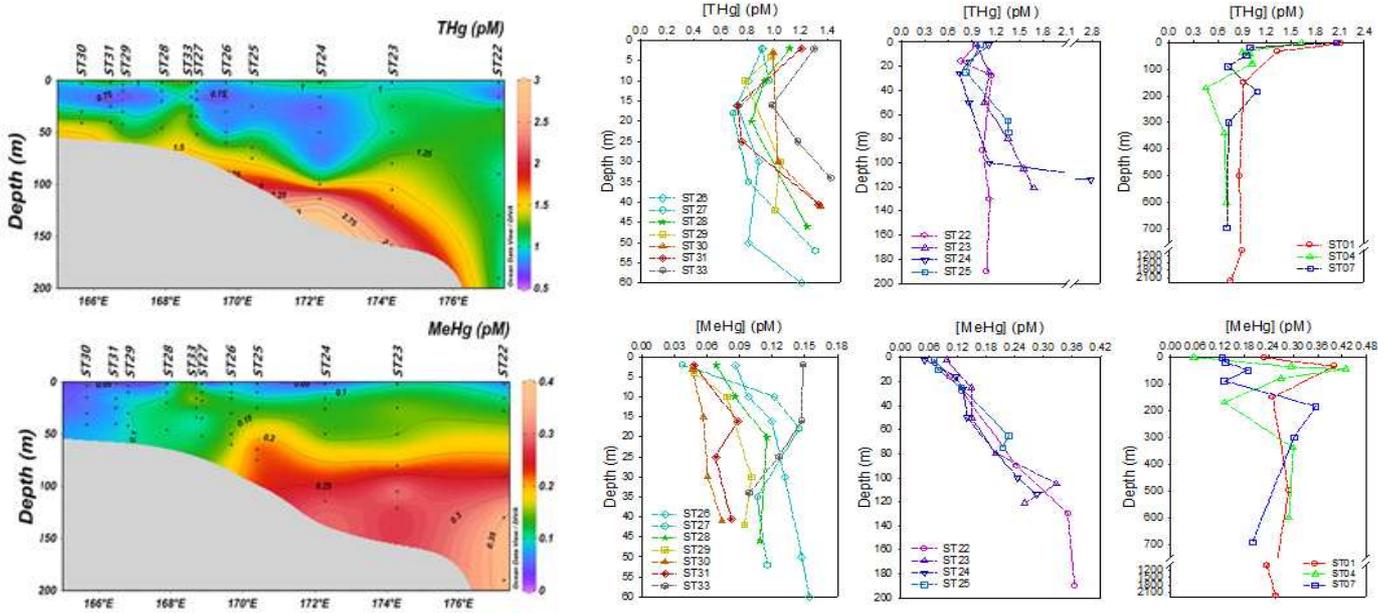


그림 5. 동시베리아해 및 척치해의 수은종 분포

- 동시베리아해 표층 총수은의 농도는 1.0 ± 0.30 pM로 다른 북극해 농도와 비슷한 값을 가짐 (그림 5; 표 3). 수직적인 분포의 경우는 15-20 m 부근에서 최소를 보이다가 심층으로 갈수록 증가되는데 이는 퇴적물로부터의 확산이나 재부유로 인한 유입으로 생각됨. 표층의 증가는 대기 및 해빙 용융수 유입에 의한 증가로 생각됨. 이는 시료 채취시기 동안 위성 자료의 해빙 범위가 감소되는 경향과 일치함
- 척치해 표층 총수은의 농도는 1.7 ± 0.51 pM로 동시베리아해에 비해 높은 편이며 북극해 연해 (1.7-2.5pM) 농도와 비슷한 수준임. 척치해에서의 높은 총수은 농도는 Bering Sea를 통해 들어오는 태평양 해수의 영향 및 대기 유입, 또는 해빙 용융수 유입으로 생각되나 선행연구 (SHIPPO 2014)에서 측정된 베링해 수은농도 (1.0 pM)가 낮았으므로 대거나 해빙용융수로부터의 유입으로 판단됨. 특히, 표층에서의 염분감소가 동시베리아해에 비해 척치해에서 급격히 일어난 점은 해빙 용융수의 영향이 더 큼을 의미함 (그림 5). 총수은의 수직적 분포는 scavenged type 분포를 보이고 있음
- 동시베리아해 표층 메틸수은의 농도는 0.089 ± 0.033 pM로 다른 북극해역 (0.12-0.13 pM)에 비해 조금 낮은 값을 보임 (그림 5, 표 3). 메틸수은의 경우 염분 및 밀도와 양의 연관성을 보이는데 이는 퇴적층으로부터의 유입을 나타냄.
- 척치해의 표층 메틸수은의 농도는 0.14 ± 0.071 pM로 동시베리아해에 비해 높게 나타남. 척치해에서 메틸수은은 34-45 m 부근에서 높게 나타나는데 이는 아표층에서 형광세기가 최대가 되는 현상과 연관됨. 이러한 현상은 일차생산자 내 축적에 의한 메틸수은의 증가 또는 메틸화 반응의 증가로 예상되는데. 기존 문헌 결과와 비교하면 후자의 가능성이 높음

표 3. 선행연구와의 수은 농도 비교

	THg (pM)	MeHg (pM)	참고문헌
Baffin Bay, 20-60 m	2.4-2.6 ^a	0.055 ^b , 0.020-0.035 ^c	Lehnherr et al., 2011
Baffin Bay, 211-216 m	1.1-1.5 ^a	0.090-0.13 ^b , 0.14-0.19 ^c	
Beaufort Sea, 33 m	1.7 ^a	0.13 ^b , 0.23 ^c	
Beaufort Sea, 125 m	1.0 ^a	0.24 ^b , 0.36 ^c	
Groswater Bay, 0-1 m	1.0 ± 0.6 - 1.5 ± 1.0	0.12 ± 0.058	Schartup et al., 2015
Laptev Sea, 0-3000 m	0.53 ± 0.06	0.025 ± 0.030	Heimbürger et al., 2015
Laptev Sea, 10 m	7.0	-	
Amusen Basin, 0-6000 m	1.3 ± 0.23	0.16 ± 0.103	
Amusen Basin, surface	2.5	0.029	
Amusen Basin, pycnocline (150 m)	-	0.37	
Markarov Basin, 0-3500 m	1.0 ± 0.25	0.21 ± 0.080	
Markarov Basin, surface	1.7	0.034	
Markarov Basin, pycnocline (200 m)	-	0.34	
Canadian Arctic Archipelago, 2-5 m	1.9 ± 2.0	0.12 ± 0.046 ^b	Krik et al., 2008
Hudson Bay, 2-5 m	2.1 ± 2.6	0.12 ± 0.055 ^b	
Chukchi Shelf, <200 m	1.1 ± 0.60 ^b	0.028 ± 0.007 ^{b,d}	Agather et al., 2019
Western Arctic Ocean (Bering Sea, Bering Strait, Makarov Basin, Eurasian Basin, Canada Basin), 0-50 m	0.41-2.9 ^d	0.064 ± 0.065 ^{b,d}	
Canada Basin, Beaufort Sea, and Western CAA, 0-500 m	1.9 ± 1.3	0.30 ± 0.14	Wang et al., 2018
Eastern CAA and Baffin Bay, 0-500 m	2.6 ± 2.1	0.19 ± 0.08	
Labrador Sea, 0-500 m	0.62 ± 0.19	0.090 ± 0.040	
East Siberian Sea, ASW, 0-20 m	1.0 ± 0.30	0.089 ± 0.033	본 연구
East Siberian Sea, UHW, 20-45 m	1.0 ± 0.23	0.11 ± 0.028	
East Siberian Sea, CHW, 45-60 m	1.1 ± 0.21	0.14 ± 0.019	
East Siberian Sea, LHW, >60 m	1.4 ± 0.52	0.27 ± 0.058	
Chukchi Sea, ASW, 0-20 m	1.7 ± 0.51	0.14 ± 0.071	
Chukchi Sea, UHW, 20-50 m	1.04 ± 0.20	0.33 ± 0.11	
Chukchi Sea, CHW, 50-150 m	0.87 ± 0.21	0.20 ± 0.10	
Chukchi Sea, LHW, 150-300 m	0.82 ± 0.32	0.25 ± 0.11	
Chukchi Sea, ADW, 300-700 m	0.74 ± 0.073	0.28 ± 0.043	
Chukchi Sea, ABW, >700 m	0.82 ± 0.10	0.24 ± 0.021	

^a무기수은; ^bmonomethylmercury(MMHg); ^cdimethylmercury (DMeHg); ^d여과시료

나. 동시베리아해 해수의 메틸화/디메틸화 속도상수 분포

- 해수 내 메틸화 및 디메틸화 속도상수 산출을 위한 배양실험은 ST26, ST29 지점에서 이루어졌음. 메틸화속도상수 (k_m)의 범위는 $1.0 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-5} \text{ day}^{-1}$ 로 선행 북극해 연구에 비해 낮은 값을 가지나 깊은 수심에서 증가되는 경향이 있었음. 디메틸화 속도상수 (k_d)의 경우는 $5.6 \times 10^{-3} - 1.1 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ 로 계산되었음 (표 4; 그림 6). 이는 추후 메틸수은 플럭스 계산에 이용될 예정임
- 수층의 k_m 값은 EEM fluorescence로 측정된 FI 와 양의 상관성을 보여서 수층 용존 유기물 내 자생유기물 비율이 높을수록 수층의 메틸화 속도가 촉진됨을 입증함 (그림 7)

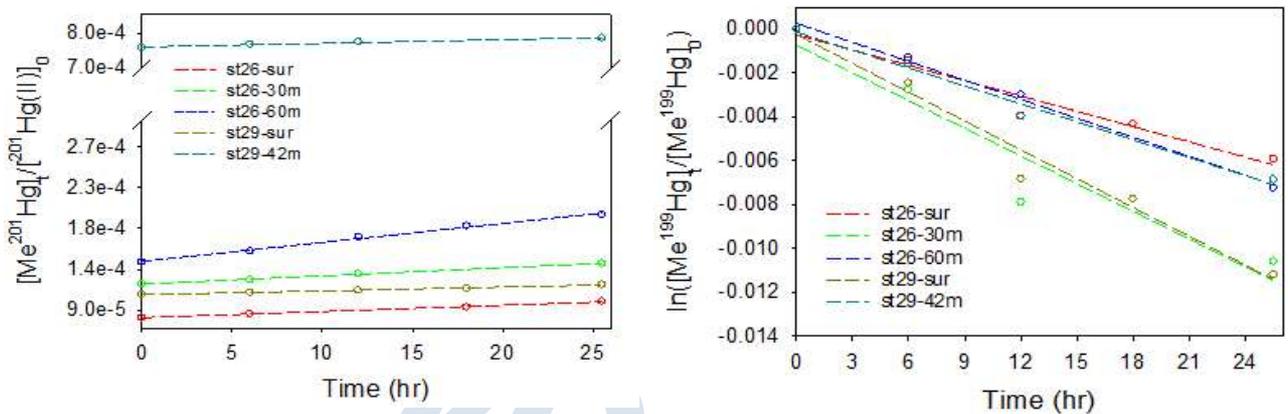


그림 6. 메틸화 및 디메틸화 속도상수 산출

표 4. 메틸화 및 디메틸화 속도상수, standard error (SE), detection limit (DL)

정점	깊이 (m)	k_m (day^{-1})	DL of k_m (day^{-1})	SE of k_m	k_d (day^{-1})	DL of k_d (day^{-1})	SE of k_d
ST26	2	1.66×10^{-5}	1.41×10^{-5}	9.60×10^{-12}	5.58×10^{-3}	2.24×10^{-3}	3.19×10^{-6}
	30	2.15×10^{-5}	2.14×10^{-5}	1.77×10^{-11}	9.18×10^{-2}	3.40×10^{-3}	1.59×10^{-5}
ST29	60	5.05×10^{-5}	2.51×10^{-5}	9.38×10^{-10}	6.81×10^{-3}	3.99×10^{-3}	1.94×10^{-6}
	3	1.01×10^{-5}	7.76×10^{-6}	4.53×10^{-12}	1.05×10^{-2}	1.24×10^{-3}	9.02×10^{-6}
	42	2.56×10^{-5}	1.54×10^{-5}	7.60×10^{-11}	6.53×10^{-3}	2.45×10^{-3}	3.07×10^{-6}

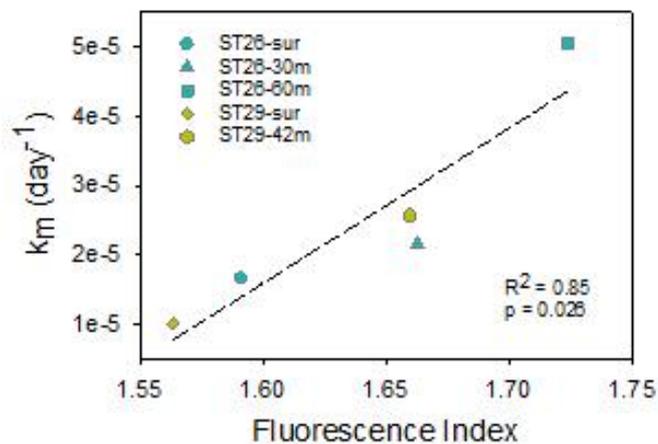


그림 7. 메틸화 속도상수와 fluorescence index 간의 상관관계

다. 메탄 농도와 메틸수은 간 연관성

- 다른 문헌과 마찬가지로 메탄은 Kolyma강 하구 동쪽(160, 165°E)에서 높게 나타남. Shakhova and Semiletov (2007)에 의하면 해저 동토층의 용융으로 강 하구의 메탄 농도가 높음
- 전반적으로 수층의 메탄농도와 메틸수은 농도는 음의 상관관계를 가지고 있으므로 (그림 8), 하천 퇴적물의 경우와 같이 동시베리아해 대륙붕 퇴적층 내 미생물 작용에 의해서 메틸수은이 생성되지는 않는 것으로 보임 (Blum et al., 2018)

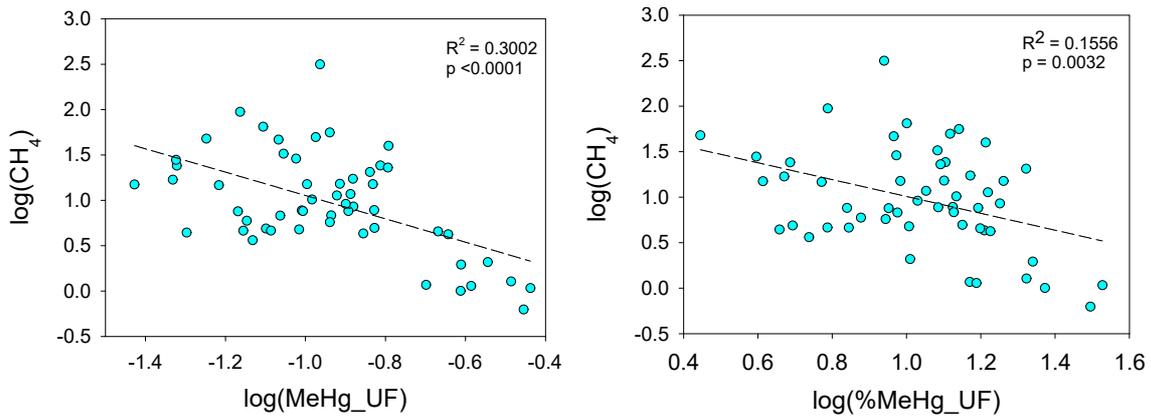


그림 8. 수층의 메탄 농도와 메틸수은 농도의 상관성

라. 동시베리아해 표층 퇴적물 수은종 분포

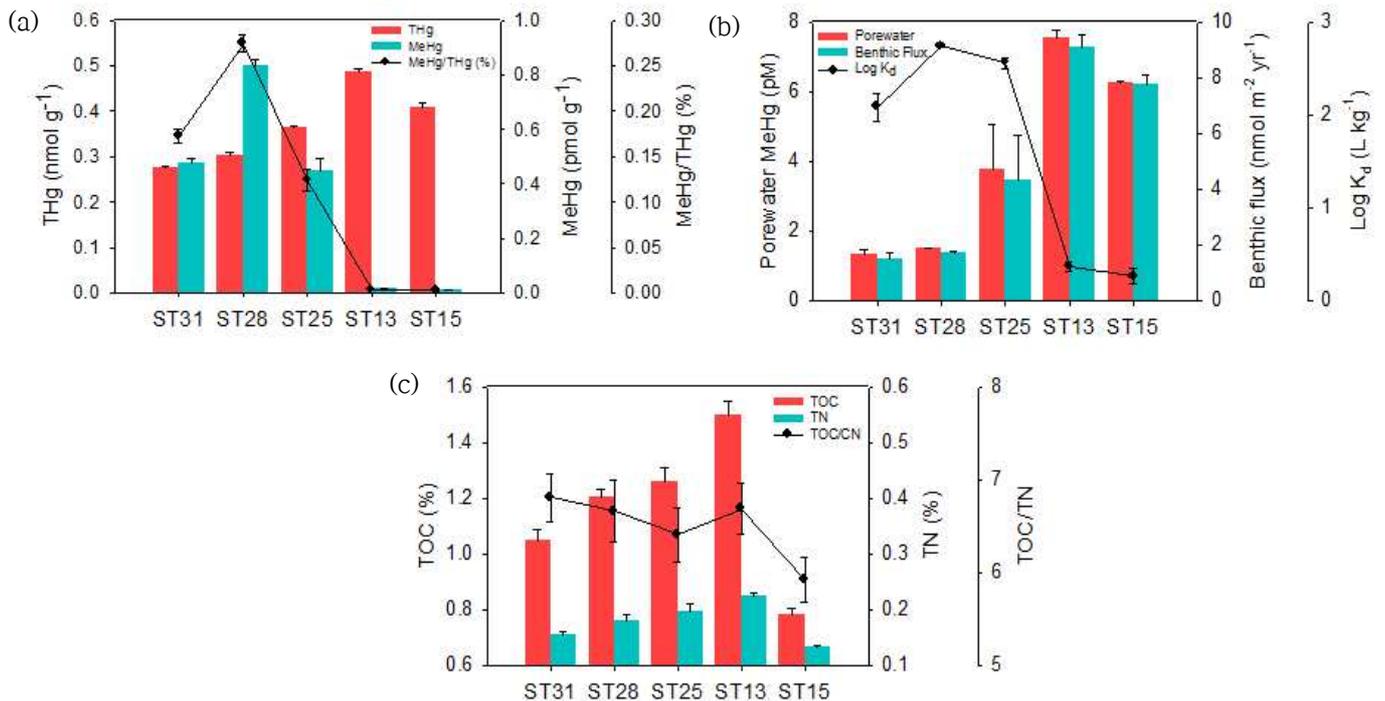


그림 9. 동시베리아해 퇴적물 수은 농도 및 특성 (a) 총수은 및 메틸수은 농도, (b) 공극수 및 퇴적층 환산 플럭스, (c) TOC, TN, TOC/TN

- 퇴적물 총수은 농도는 수심 100 m 이하의 대륙붕 정점인 ST25, ST28, ST31에서 각각 $73 \pm 1.1 \text{ ng g}^{-1}$, $61 \pm 1.3 \text{ ng g}^{-1}$, $55 \pm 0.85 \text{ ng g}^{-1}$ 으로 나타났으며 이는 문헌의 Chuckshi Sea나 Beaufort Sea의 퇴적물 총수은 수준과 비슷함 (표 5, 6; 그림 9). 대륙사면(수심 100-500 m)에 해당되는 정점에서는 수은농도가 대륙붕보다 높게 나타났는데 ST13에서 $97 \pm 1.7 \text{ ng g}^{-1}$, ST15에서 $82 \pm 1.8 \text{ ng g}^{-1}$ 이었으며 Arctic Ocean Basin의 농도와 비슷한 경향을 보임. ST15를 제외하면 TOC와 총수은 농도 간의 양의 관계를 보임. ST15의 경우 TOC/TN 비율이 낮은 것으로 보아 자생적 유기물의 영향이 큰 것으로 보임
- 메틸수은의 경우 총수은과 반대 경향성을 가지고 있음. 대륙사면에 해당되는 ST13, ST15에서는 각각 $3.5 \pm 0.37 \text{ pg g}^{-1}$, $2.3 \pm 0.44 \text{ pg g}^{-1}$ 정도로 낮은 수준으로 보였으나 대륙붕 정점에서 (ST25, 28, 31) $91\text{-}168 \text{ pg g}^{-1}$ 로 메틸수은 농도가 높게 나타났음
- 대륙사면 지점 ST13과 15는 퇴적층 메틸수은 농도가 매우 낮음에도 불구하고 공극수 메틸수은 농도가 상당히 높은 결과를 보임. 이는 메틸수은의 용해도가 크게 증가하는 것을 의미하며 용해도 증가는 일반적으로 해수 DOC, dissolved sulfide의 증가 또는 퇴적입자의 광물조성 변화, 유기물 변화, redox 변화 등으로 설명됨.
- 대륙사면 공극수 내 DOC, sulfide의 농도가 클 것으로 생각되지 않으므로 입자환경의 변화로 생각됨. 이를 입증하기 위하여 XRF, XRD 분석을 진행한 결과 대륙붕과 대륙사면 사이에 광물적 조성에 큰 변화가 없었으므로 slope와 shelf 간의 redox 차이로 이해됨.
- 대륙붕 코어의 경우는 전체적으로 회색을 띄고 있었으며 대륙사면 코어의 경우는 갈색이었으므로 산화발성황(AVS)의 영향을 추측해 볼 수 있음. 문헌에서도 대륙붕 코어에서 AVS 농도가 북극해 basin에 비해 높게 나타났으며(Hyun et al., 2017) 온대 대륙붕 논문에서 공극수 내 메틸수은 용해도는 TOC가 높은 퇴적층에서는 TOC에 의해 조절되고, TOC가 낮은 (<2%) 퇴적층의 경우에는 AVS에 의해 조절됨을 제시한 바 있음(Hammersmidt and Fitzgerald, 2004), 동시베리아 지점의 경우 TOC 농도가 모두 1.5% 이하이므로 ST25, 28, 31에서 환원환경 조성에 의한 AVS 형성이 메틸수은의 용해도 감소 또는 입자흡착에 크게 기여한 것으로 해석됨

표 5. 퇴적물 내 수은종 농도 및 원소 분석 결과

	ST25	ST28	ST31	ST13	ST15
THg (nmol g^{-1})	0.363 ± 0.00535	0.304 ± 0.00643	0.276 ± 0.00425	0.486 ± 0.00827	0.410 ± 0.00896
THg (ng g^{-1})	72.8 ± 1.07	61.0 ± 1.29	55.4 ± 0.853	97.4 ± 1.66	82.3 ± 1.80
MeHg (pmol g^{-1})	0.451 ± 0.0409	0.835 ± 0.0224	0.476 ± 0.200	0.0176 ± 0.00186	0.0115 ± 0.00220
MeHg (pg g^{-1})	90.5 ± 8.21	167.5 ± 4.50	99.5 ± 4.02	3.53 ± 0.374	2.30 ± 0.441
TOC (%)	1.26 ± 0.0526	1.20 ± 0.0292	1.05 ± 0.0357	1.50 ± 0.0469	0.782 ± 0.0211
TN (%)	0.197 ± 0.0132	0.181 ± 0.0105	0.154 ± 0.00726	0.224 ± 0.00527	0.132 ± 0.00441
TOC/TN	6.81 ± 0.263	6.66 ± 0.338	6.41 ± 0.291	6.69 ± 0.276	5.92 ± 0.238

표 6. 선행연구와의 수은종 농도 비교

지점	깊이 (m)	표층 깊이 (cm)	THg (ng g ⁻¹)	MeHg (pg g ⁻¹)	참고문헌
Chukchi Sea	~50	0-1	31±10	150±70	Fox et al., 2014
Coastal Beaufort Sea		0-1		370±360	Fox et al., 2014
Coastal Beaufort Sea	30	0-2	41±29		Trefry et al., 2003
Arctic Ocean Basin	2000-4500	0-1	34-116		Gobeil et al., 1999
East Chian Sea	<200	0-2	2.69-78.1	7.43-144	Dong et al., 2019
Chesapeake Bay		0-2	80-180	1000-1500	Mason and Lawrance, 1999
Poilsh marine sediment		0-10	164±250	645±756	Kannan and Falandysz, 1998
Baltic Sea	mouth (<50)	0-3	6-153	61-940	Beldowski et al., 2014
Baltic Sea	deep (>80)	0-3	220-420		Beldowski et al., 2014

마. 동시베리아해 메틸수은 질량수지

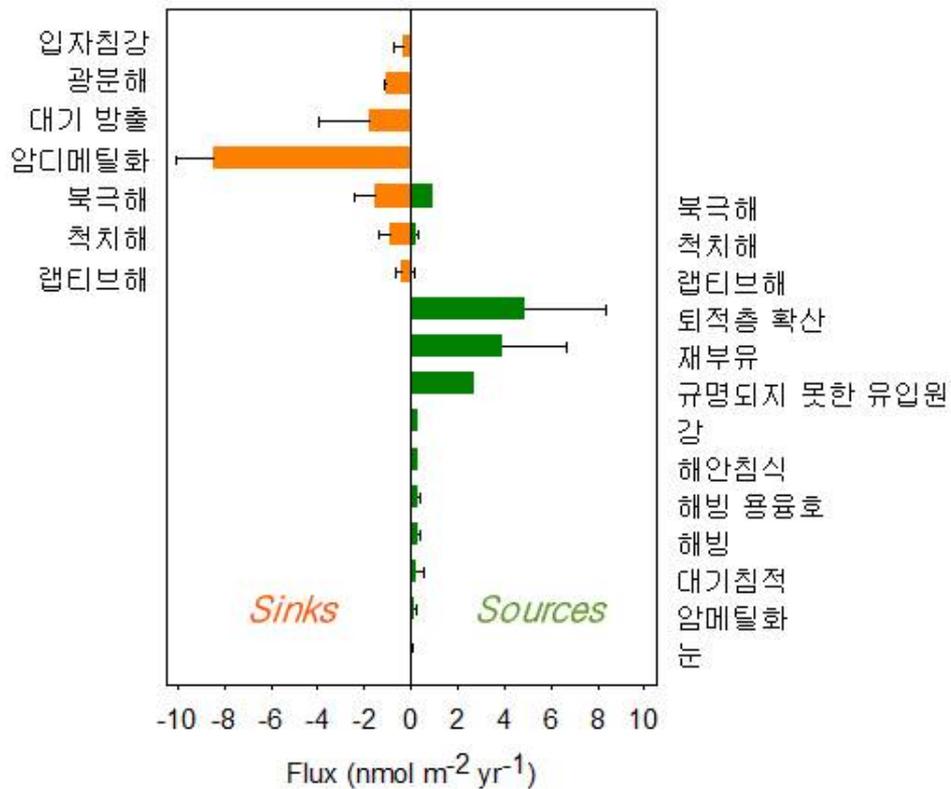


그림 10. 동시베리아해 질량수지 산정 결과 (주황색: 유출원, 녹색: 유입원)

- 동시베리아해에서 메틸수은은 대부분 퇴적층 확산 ($4.9\pm 3.4 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) 및 재부유 ($3.9\pm 2.8 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)에 의해 유입되는 것으로 산정됨. 해류, 강에 의한 메틸수은 유입은 $0.082\text{--}0.94 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 수준으로 해빙수에 의한 유입 ($0.076\text{--}0.28 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) 및 해안침식 ($0.28 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)과 비슷한 값을 보였음 (그림 10; 표 7). 이러한 플럭스 값은 북극해 선행연구와 비슷한 경향을 보임
- 퇴적층 확산에 의한 유입은 대륙사면 정점에서 더욱 크게 계산되었으며 북극 호수에서 계산된 플럭스에 비해서는 큰 편이고 온대 대륙붕에서 계산된 플럭스($3.3 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)와 비슷한 값임
- 방출원의 경우는 암디메틸화, 대기방출, 광분해, 그리고 입자침강 순으로 영향을 주고 있음 (그림 10; 표 8). 입자 침강($0.33\pm 0.38 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)의 경우 낮은 부유입자농도 특성으로 낮게 산정되었는데 이는 북극해의 입자침강플럭스 ($0.58 \text{ nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)와 비슷한 값임
- 질량수지 산정에 있어 몇 가지 제한점이 존재함: 1) 확산계수에 의한 확산 플럭스 산정은 챔버를 이용한 실험결과에 비해 저평가 되었을 가능성이 있음; 2) 재부유의 경우 비율로 산정하였으므로 불확실성이 클 것으로 생각됨; 3) 시료채취 지점의 한계로 인해 동시베리아해 offshore 해역에 치우친 측정값을 이용하였음. 이러한 단점에도 불구하고 동시베리아 해수와 퇴적층의 메틸수은 농도 측정값을 이용하여 질량수지를 산정한 결과 퇴적층 확산플럭스가 다른 유입원에 비하여 압도적으로 크므로 과학적으로 의미 있는 결과로 생각됨

표 7. 메틸수은 질량수지 산정에 사용된 유입원

유입원	플럭스 ($\text{nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)	계산식	인자	설명	값	참고문헌
대기 침적	0.26 ± 0.31	$F_{\text{on}} \times F_{\text{open-ocean}} \times F_{\text{ice-free period}}$	$\text{Flux}_{\text{evasion}} (\text{nmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1})$	DMHg 대기 방출 플럭스	1.8 ± 2.1	본 연구
			$F_{\text{open-ocean}}$	여름의 ice-free 비율	0.50	Baksh et al., 2018
			$F_{\text{ice-free period}}$	ice-free 기간 (7월-10월 초)	0.29	Skaret, 2016
암 메틸화	0.18 ± 0.089	$k_m \times C_{\text{Hg(II)}} \times D$	$k_m (\text{day}^{-1})$	Hg(II) 메틸화 속도상수 (0-20, 20-50, 50-75 m)	$1.3 \times 10^{-5} \pm 4.6 \times 10^{-6}$, $2.4 \times 10^{-5} \pm 2.9 \times 10^{-6}$, 5.0×10^{-5}	본 연구
			$C_{\text{Hg(II)}} (\text{pM})$	Hg(II) 깊이별 평균 농도 (0-20, 20-50, 50-75 m)	0.96 ± 0.37 , 0.84 ± 0.17 , 0.81 ± 0.22	본 연구
			D (m)	깊이	0-20, 20-50, 50-75	
Laptev Sea 유입	0.082 ± 0.098	$Q_{\text{LS}} \times C_{\text{LS}} / A_{\text{ESS}}$	$Q_{\text{LS}} (\text{m}^3 \text{ yr}^{-1})$	Laptev Sea 유입량	3.2×10^{12}	Brink and Robinson, 2005
			$C_{\text{LS}} (\text{pM})$	Laptev Sea의 메틸수은 농도 (0-3100 m)	0.025 ± 0.030	Heimbürger et al., 2015
			$A_{\text{ESS}} (\text{m}^2)$	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
Chukchi Sea 유입	0.25 ± 0.062	$Q_{\text{CS}} \times C_{\text{CS}} / A_{\text{ESS}}$	$Q_{\text{CS}} (\text{m}^3 \text{ yr}^{-1})$	Chukchi Sea 유입량	8.8×10^{12}	Brink and Robinson, 2005
			$C_{\text{CS}} (\text{pM})$	Chukchi Sea의 메틸수은 농도 (여과)	0.028 ± 0.007	Agather et al., 2019

				MeHg, <200 m)		
			A_{ESS} (m ²)	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
Arctic Ocean 유입	0.94	$Q_{AO} \times C_{AO} / A_{ESS}$	Q_{AO} (m ³ yr ⁻¹)	Arctic Ocean 유입량	9.2×10^{12}	Brink and Robinson, 2005
			C_{AO} (pM)	Arctic Ocean의 평균 메틸수은 농도	0.020	Soerensen et al., 2016
			A_{ESS} (m ²)	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
강 유입	0.33	$(Flux_{Kolyma} + Flux_{Indigirka}) \times F_{MeHg} / A_{ESS}$	$Flux_{Kolyma}$ (nmol yr ⁻¹)	Kolyma River의 총수은 플럭스	9.3×10^{14}	Sonke et al., 2018
			$Flux_{Indigirka}$ (nmol yr ⁻¹)	Indigirka River의 총수은 플럭스	3.7×10^{14}	Sonke et al., 2018
			F_{MeHg}	총수은 대비 메틸수은 비율	0.05	Mason et al., 2012
			A_{ESS} (m ²)	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
눈 유입	0.076 ± 0.036	$Q_{snow\ melt} \times C_{snow} / A_{ESS}$	$Q_{snow\ melt}$ (m ³ yr ⁻¹)	눈 meltwater 유입량	$3.0 \times 10^{11} \pm 9.9 \times 10^{10}$	Peng and Meier, 2018; Zhang et al., 2018
			C_{snow} (pM)	눈의 메틸수은 농도	0.051 ± 0.017	본 연구
			A_{ESS} (m ²)	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
해빙 유입	0.27 ± 0.14	$Q_{ice\ melt} \times C_{sea-ice} / A_{ESS}$	$Q_{ice\ melt}$ (m ³ yr ⁻¹)	해빙 meltwater 유입량	$3.1 \times 10^{12} \pm 1.0 \times 10^{12}$	Peng and Meier, 2018; Zhang et al., 2018
			$C_{sea-ice}$ (pM)	해빙의 메틸수은 농도	0.017 ± 0.0072	본 연구
			A_{ESS} (m ²)	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
Melt pond 유입	0.28 ± 0.12	$Q_{MP\ melt} \times C_{MP} / A_{ESS}$	$Q_{MP\ melt}$ (m ³ yr ⁻¹)	melt pond (MP) 유입량	$2.8 \times 10^{12} \pm 9.2 \times 10^{11}$	Peng and Meier, 2018; Zhang et al., 2018
			C_{MP} (pM)	melt pond water의 메틸수은 농도	0.020 ± 0.0053	본 연구
			A_{ESS} (m ²)	동시베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
해안 침식	0.28	$(Flux_{erosion} / A_{AO}) \times F_{MeHg}$	$Flux_{erosion}$ (ng yr ⁻¹)	Arctic Ocean의 총수은 침식 플럭스	4.7×10^{16}	Outridge et al., 2008
			F_{MeHg}	침식된 수은 중 메틸수은 비율	0.012	Hollweg et al., 2010
			A_{AO} (m ²)	Arctic Ocean 표면적	9.5×10^{12}	Outridge et al., 2008
퇴적층 확산	4.9 ± 3.4	$\Phi \times D_c \times (C_{pw} - C_b) / Z \times 3153600$	Φ	Porosity 공극률	0.70	Chen et al., 2016
			D_c (m ² s ⁻¹)	메틸수은 확산계수 $D_c / 25 / [1 + 0.048 \times (25 - T)]$	$5.6 \times 10^{-10} \pm 1.4 \times 10^{-11}$	Soerensen et al., 2016
			$D_c(25)$ (m ² s ⁻¹)	25°C에서의 메틸수은 확산계수	$1.3 \times 10^{-9} \pm 5.5 \times 10^{-11}$	Hollweg et al., 2009;

						Hollweg et al., 2010
			C_{pw} (pM)	공극수 내 메틸수은 농도 (ST13, 15, 25, 28, 31)	7.5, 6.2, 3.7, 1.5, 1.3	본 연구
			C_{bw} (pM)	심층수의 메틸수은 농도 (ST13, 15, 25, 28, 31)	0.24, 0.21, 0.21, 0.11, 0.082	본 연구
			Z (m)	공극수 시료 채취 깊이	0.010	본 연구
재부유	3.9±2.8	$Flux_{diffusion} \times R$	R	확산과 재부유 비율	1.3	Schartup et al., 2015; Sunderland et al., 2010
			$Flux_{diffusion}$ ($nmol\ m^{-2}\ yr^{-1}$)	퇴적층 확산	4.9±3.4	본 연구
알려지지 않은 유입원	2.7±12	-	-	유입원과 방출원의 차이	-	본 연구

표 8. 메틸수은 질량수지 산정에 사용된 유출원

방출원	플럭스 ($nmol\ m^{-2}\ yr^{-1}$)	계산식	인자	설명	값	참고문헌
대기방출	1.8±2.1	$K_w \times [C_{DMeHg\ in\ surface} - (C_{DMeHg\ in\ air}/H)] \times ((F_{open-sum} + F_{open-win})/2)$	K_w ($cm\ hr^{-1}$)	DMeHg 전달계수 (안정한 풍속) $A \times (u_{10})^{0.5} \times (SC_{DMeHg}/SC_{CO2})^{-0.5}$	5.1±5.9	Wanninkhof, 1992
			H	DMeHg의 온도에 따른 Henry 상수 $Exp[(-2512.43/K_{temp}) + 7.27]$	0.14±0.0013	Talmi and Mesmer, 1975
			$C_{DMeHg\ in\ surface}$ (pM)	표층에서의 DMeHg 농도 (ST23)	0.016±0.0026	본 연구
			$C_{DMeHg\ in\ air}$ ($pmol\ m^{-3}$)	대기 중 DMeHg 농도	0.023±0.011	Baya et al., 2015
			$F_{open-sum}$	여름의 ice-free 비율	0.50	Baksh et al., 2018
			$F_{open-win}$	겨울의 ice-free 비율	0.00	Baksh et al., 2018
광분해	1.1±0.075	$C_{ESS} \times I \times k_{pd} \times F_{open\ ocean} \times F_{ice-free\ period} \times (T_{open} + T_{ice})$	C_{ESS} (pM)	각 층에서의 메틸수은 농도 (0-60 m, 10 m 단위)	0.070±0.032 -0.14±0.016	본 연구
			k_{pd} ($m^2\ E^{-1}$)	광분해 속도상수	0.001	Lehnerr et al., 2011
			I ($E\ m^{-1}\ d^{-1}$)	깊이에 따른 광합성유효방사 (PAR) $I = I_0 \times [(R \times e^{(z/D1)}) + ((1-R) \times e^{(z/D2)})]$	30-0.31	Paulson and Simpson, 1977

			I_0 ($E\ m^{-1}\ d^{-1}$)	표층에서의 광합성 유효 방사 (PAR)	30	본 연구
			$F_{open\ ocean}$	여름의 ice-free 비율	0.50	Baksh et al., 2018
			$F_{ice-free\ period}$	ice-free 기간 (7월-10월 초)	0.29	Skaret, 2016
			T_{ice}	해빙을 통한 방사 투과율	0.15	Light et al., 2008; Nakanowatari et al., 2018
암 디메틸화	8.4 ± 1.6	$k_d \times C_{MeHg} / D$	k_d (day^{-1})	메틸수은의 디메틸화 속도상수 (0-20, 20-50, 50-75 m)	$8.0 \times 10^{-3} \pm 3.5 \times 10^{-3}$, $7.9 \times 10^{-3} \pm 1.9 \times 10^{-3}$, 6.8×10^{-3}	본 연구
			C_{MeHg} (pM)	메틸 수은 깊이별 평균 농도 (0-20, 20-50, 50-75 m)	0.082 ± 0.027 , 0.12 ± 0.031 , 0.15 ± 0.0072	본 연구
			D (m)	깊이	0-20, 20-50, 50-75	
입자 침강	0.33 ± 0.38	$C_{ESS} \times F_{PMeHg} / V_{settling}$	C_{ESS} (pM)	동시 베리아해 평균 메틸수은 농도	0.13 ± 0.077	본 연구
			F_{PMeHg}	입자성 메틸수은 비율 $1 - [1 / (1 + K_d \times C_{SPM})]$	0.0059	Sunderland et al., 2010
			$V_{settling}$ ($m\ yr^{-1}$)	부유입자의 침적 속도 $2/9 \times ((d_{pw} - d_{sw}) / \mu) \times g \times (r_{pw})^2 \times 31536000$	415	Knights, 2008; Sunderland et al., 2010
			C_{SPM} ($mg\ L^{-1}$)	동시 베리아해 부유입자물질 평균 농도	0.60 ± 0.61	본 연구
Laptev Sea 방출	0.43 ± 0.25	$Q_{LS} \times C_{ESS} / A_{ESS}$	Q_{LS} ($m^3\ yr^{-1}$)	Laptev Sea 방출량	3.2×10^{12}	Brink and Robinson, 2005
			C_{ESS} (pM)	동시 베리아해 평균 메틸수은 농도	0.13 ± 0.077	본 연구
			A_{ESS} (m^2)	동시 베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
Chukchi Sea 방출	0.88 ± 0.52	$Q_{CS} \times C_{ESS} / A_{ESS}$	Q_{CS} ($m^3\ yr^{-1}$)	Outflow from Chukchi Sea 방출량	6.6×10^{12}	Brink and Robinson, 2005
			C_{ESS} (pM)	동시 베리아해 평균 메틸수은 농도	0.13 ± 0.077	본 연구
			A_{ESS} (m^2)	동시 베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008
Arctic Ocean 방출	1.5 ± 0.90	$Q_{AO} \times C_{ESS} / A_{ESS}$	Q_{AO} ($m^3\ yr^{-1}$)	Outflow from Arctic Ocean 방출량	1.1×10^{13}	Brink and Robinson, 2005
			C_{ESS} (pM)	동시 베리아해 평균 메틸수은 농도	0.13 ± 0.077	본 연구
			A_{ESS} (m^2)	동시 베리아해 표면적	9.9×10^{11}	Outridge et al., 2008

바. 동시베리아해 및 척치해 표층 퇴적물 수은 및 미생물 분석

(1) 퇴적물의 수은종 수직적 분포

- 척치해(정점 4, 7, 8 12; 메탄하이드레이트 지역) 및 동시베리아해(정점 25, 28, 31)에서 멀티 코어링을 진행하였고 이 중 퇴적물 깊이 0-20 cm (2 cm 단위) 시료에 대하여 총수은과 메틸수은의 농도를 분석하였음. 온대 퇴적물의 경우 일반적으로 유기물이 풍부한 상층 0-2 cm 층에서 가장 높은 메틸수은 농도를 보이나 정점 4, 7, 8, 12는 6-8 cm 부근에서 가장 높은 농도를 보였으며 정 25, 28, 31은 일반적 온대연안의 메틸수은 분포 양상을 보임
- 정점 28은 다른 정점보다 높은 메틸수은 농도와 메틸수은/총수은 비율을 보임. 반대로 정점 4, 7 표층은 측정한계에 접근한 메틸수은 농도를 보임. 이러한 분포의 이해를 위해 박테리아 및 고세균 대사저해제 첨가 후 메틸수은 생성 및 분해속도 상수를 측정하고 황산염환원과 메탄대사 관련 유전자(*dsrA*, *mcrA*)를 정량하였음

(2) 표층 퇴적물의 메틸수은 생성 및 분해 속도 상수

- 메탄하이드레이트가 위치한 정점 4와 해안과 가까운 정점 28의 0-2 cm, 6-8 cm 깊이에서 메틸수은 생성속도상수와 분해속도상수를 구하였음. 그림 11을 보면 메탄하이드레이트 정점 4, 0-2 cm 층에서 가장 큰 k_d 값을 (0.214 day^{-1}) 보이고, 연안 정점 28, 0-2 cm 층은 가장 적은 K_d 값을 (0.006 day^{-1})을 보임. k_m 의 경우 연안정점 28, 0-2 cm 층에서 가장 큰 값을 (0.19 day^{-1}), 같은 정점의 6-8 cm 층에서 가장 낮은 값을 (0.011 day^{-1}) 보임
- 연안퇴적물 최상층에서는 메틸수은의 합성이 분해보다 빠르게 일어나고 반대로 메탄하이드레이트 상부퇴적물 최상층에서는 메틸수은의 분해가 합성보다 빠르게 일어남을 확인하였음. 두 정점 표층에서 수은의 중변화에 서로 다른 미생물대사가 관여할 것으로 예상되므로 미생물 균집분석과 관련유전자의 qPCR을 통해 이를 확인하고자 함

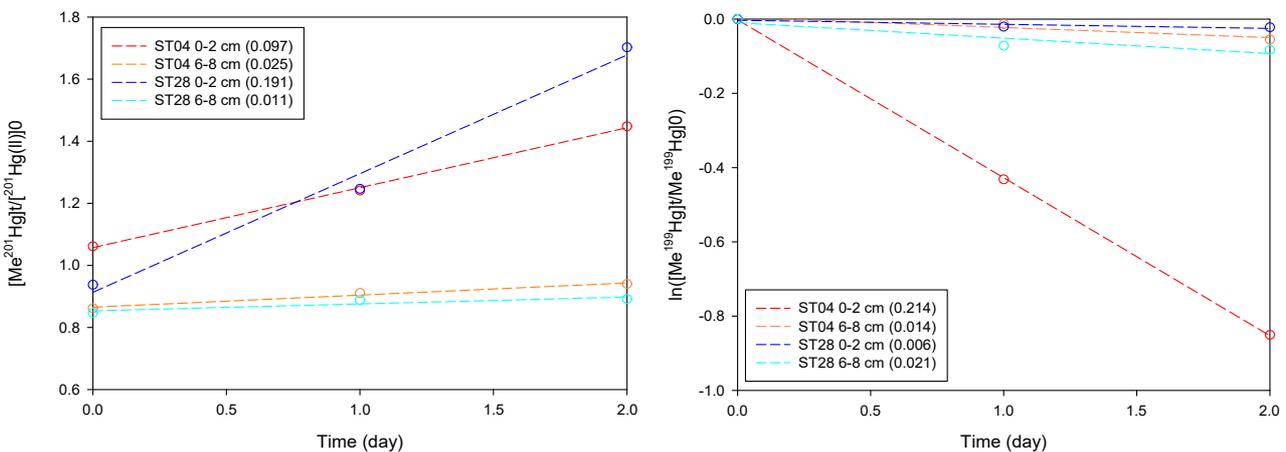


그림 11. 메틸화, 디메틸화 속도상수 산출을 위한 시간에 따른 메틸수은 농도변화 (단위: day^{-1})

(3) 표층 퇴적물의 미생물 군집분석 (극지연구소 결과)

- 2016년에 분석한 연안 (정점 2)과 메탄하이드레이트 정점 13 퇴적물 최상층의 미생물 군집구조를 확인한 결과 (그림 12), Deltaproteobacteria, Alphaproteobacteria, Archaea 내의 같은 OTU들이 상대적으로 다른 양을 보이므로 이들 OTU의 유사성 분석이 필요함. 이러한 결과를 바탕으로 3 차년도에는 정점 4, 28에서 차세대염기서열분석(NGS)을 이용한 16srRNA 분석을 진행하고 OTU 단위 유사성분석을 통하여 각 OTU의 기능을 확인하고 이를 수은종 변화와 연관지어 해석할 예정임

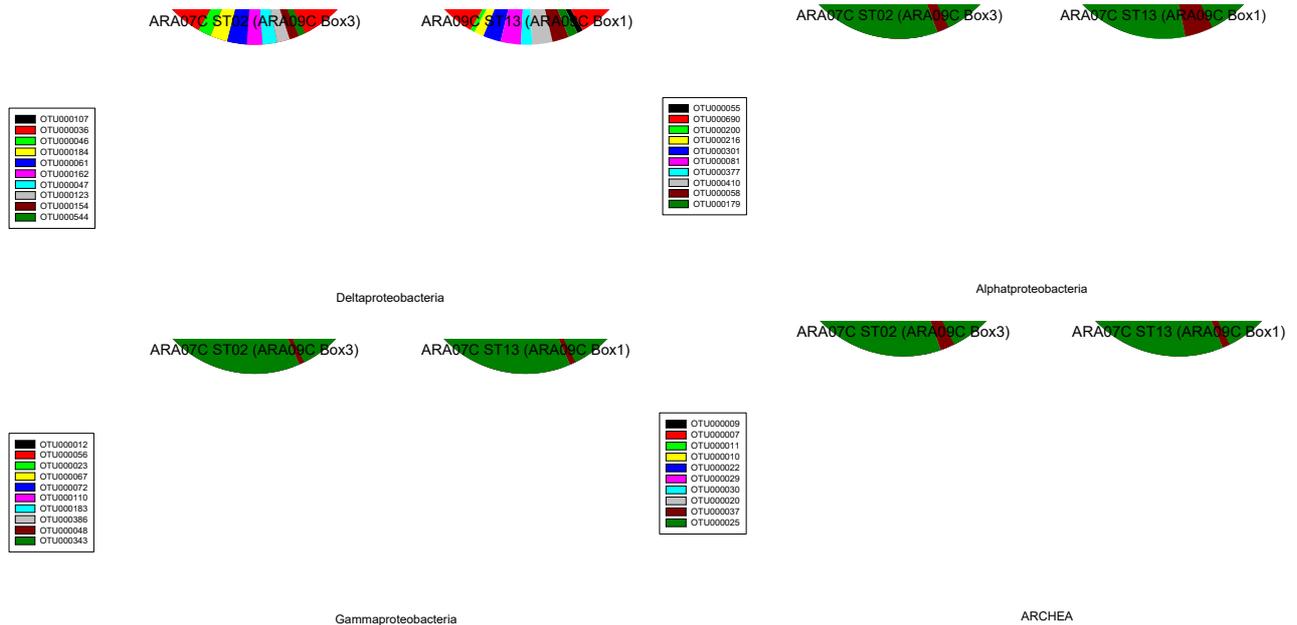
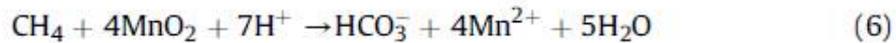
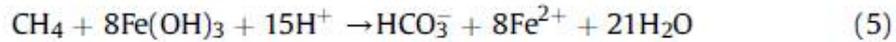
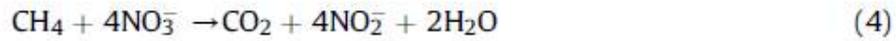
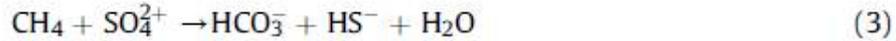
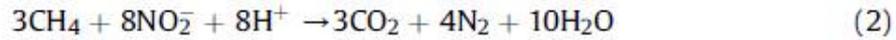


그림 12. 2016년 정점 2, 13의 표층퇴적물 내 미생물군집 비교

(4) 표층 퇴적물의 황 및 메탄대사 유전자 정량분석

- 해양퇴적층 내 메탄은 주로 메탄산화 박테리아, 메탄산화 고세균의 촉매반응에 의해 소모되는데 현재까지 이에 관여하는 효소로는 methane monooxygenase (mmo)와 methyl-coenzyme M reductase (mcr)의 두 가지가 알려져 있으므로 (Banerjee et al., 2015) 이들 유전자의 정량을 통해 퇴적층 메탄소모에 관여하는 미생물 효소작용을 확인하고자 함. 이 중 메탄산화 박테리아는 particulate mmo (pmmo) 또는 soluble mmo (smmo) 메커니즘을 가지고, 메탄산화 고세균은 mcr 메커니즘을 가지는 것으로 알려져 있음
- 아래 식 1의 호기성 메탄산화와 식 2의 nitrite 환원-혐기성 메탄산화는 Proteobacteria, Verrucomicrobia (Opden Camp et al., 2009), NC10 (Ettwig et al., 2010) 박테리아 그룹과 연관되고, 식 3-6과 같이 황산염, 질산염, 철 및 망간 환원과 결합된 혐기성 메탄산화는 anerobic methanotrophic 고세균 (ANME)을 촉매로 진행되는 것으로 보고되었음 (Ettwig et al., 2016; He et al., 2019)



- 연안습지를 연구한 논문에서 0 cm 표층에서는 호기성 메탄산화 박테리아가 (Proteobacteria, NC10 pmoA) 메탄소모의 주요기작으로, 0-2 cm 아표층에서는 nitrate/nitrite 환원-혐기성메탄산화가 (NC10 박테리아, ANME-2d 고세균) 주요기작으로 확인되었고 8-10cm 층에서는 황산염환원-혐기성메탄산화 고세균의 (ANME-1/2a/2b/2c) 효소작용이 주요 메탄소모 기작으로 확인되었으므로(He et al., 2019) 이와 비슷한 구조가 예상됨
- dsrA (dissimilatory sulfite reductase)와 mcrA (methyl-coenzyme M reductase) 유전자에 대해서 정량을 진행한 결과 정점 4, 28 모두 0-2 cm 층에서 높은 농도의 dsrA 유전자가 존재함을 확인하였음 (그림 13). 황산염환원 박테리아는 수은메틸화 미생물로 알려져 있으며 특히 deltaproteobacteria 그룹 중 desulfobacteriaceae와 desulfoviverronaceae 두 종이 수은을 빠르게 메틸화함이 보고된 바 있음
- 연안정점 28번의 경우 메틸수은 비와 dsrA 유전자 양이 비슷한 profile을 보이므로 desulfobacteriaceae와 desulfoviverronaceae 등 황산염환원 박테리아 활성이 수은의 메틸화에 기여하는 것으로 해석됨. 또한, 메탄하이드레이트 정점 4의 경우 표층과 6-8 cm 층에서 높은 농도의 dsrA 유전자가 관찰됨. 표층은 k_m 값도 비교적 높으므로 desulfobacteriaceae와 desulfoviverronaceae 등의 황산염환원박테리아 활성이 표층 수은의 메틸화에 기여하는 것으로 해석됨
- 메탄 하이드레이트 정점 4의 표층은 특징적으로 매우 높은 k_d 값을 보이고 동시에 그림 13는 mcr 유전자의 농도가 높은 결과를 보이므로 혐기성메탄산화(ANME) 고세균이 메틸수은의 디메틸화에 기여한다는 해석이 가능함. 그러나 2016년 정점 13의 미생물군집 분석에 의하면 표층 퇴적물에서 ANME 고세균은 발견되지 않았으므로 이 분석결과에 의존하면 mcr 유전자는 혐기성메탄산화보다는 메탄생산화소의 유전자로 해석되고 따라서 메탄생산화소 관련 미생물대사가 k_d 를 높이는 것으로 해석됨. 하천퇴적물을 조사한 논문도 mcrA가 많은 경우 메탄생산화소작용이 메틸수은의 분해를 촉진함을 보고하였음 (Kronberg et al, 2018)

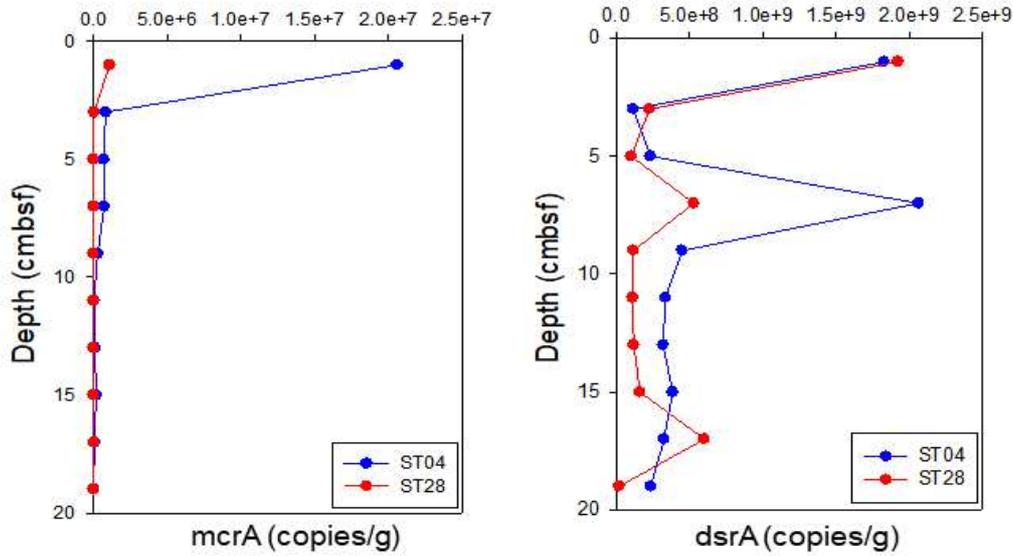


그림 13. *dsrA*, *mcrA* 유전자의 퇴적깊이별 분포

(5) 표층 퇴적물의 미생물대사 저해제 배양실험

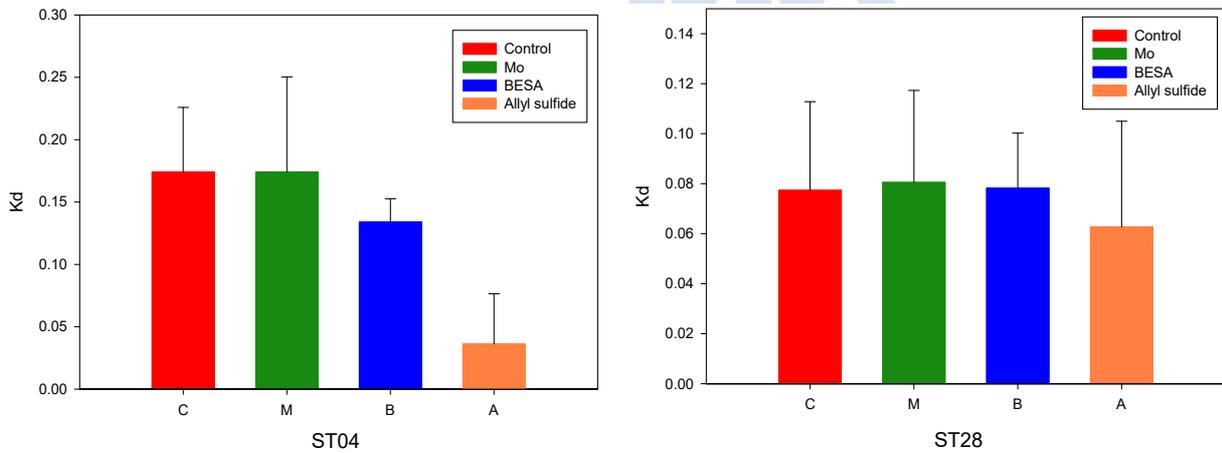


그림 14. 박테리아와 메탄산화 고세균의 대사저해제를 주입한 후 측정된 디메틸화 속도상수

- 정점 4, 28의 0-4 cm 층에 황산염환원박테리아 저해제 (molybdate, 2mM), 메탄산화고세균 저해제 (2-bromoethanesulfonate, BESA, 50mM), 메탄산화박테리아 저해제 (allyl sulfide, 2mM)와 수은동위원소를 주입하여 72시간동안 4°C 배양 후 k_d 를 구한 결과를 그림 14에 나타내었음
- 정점 4의 경우 Mo, BESA를 주입한 경우 k_d 값에 큰 차이가 없었으나 호기성 메탄산화박테리아 저해제를 사용한 경우 k_d 값이 크게 낮아짐. 호기성 메탄산화박테리아, 특히 논문에서 디메틸화를 한다고 알려진 Alphatproteobacteria 중 methanobactin을 가지는 Mehylosinus trichosporium OB3b (Lu et al., 2017) 등이 메틸수은의 분해에 기여할 수 있음.
- 연안정점 28의 경우 Mo, BESA, allyl sulfide를 주입한 모든 경우에 k_d 의 차이가 없었음. 연안퇴적물

표층 메틸수은의 디메틸화는 본 실험에서 억제된 미생물 촉매작용과는 연관이 없는 것으로 파악됨

사. 척치해 황산염-메탄 전이층 (SMTZ) 수은 및 미생물 분석

(1) 수은종 농도 분포

- 메탄하이드레이트 마운드지역의 정점 4는 중력코어로 채집한 심층퇴적물에서 메탄 하이드레이트와 CaCO₃가 발견되어 활발한 메탄 산화가 일어날 것으로 기대되는 지점임. 약 100-120 cm 깊이에서 황산염-메탄 전이층 (sulfate-methane transition zone, SMTZ)이 발견됨
- 혐기성메탄산화는 가스하이드레이트의 해리로 확산되는 메탄의 주요 소모기작으로 (Cho et al., 2017; Vegneron et al., 2019) 알려져 있으며 Reeburgh (2007)의 연구는 혐기성메탄산화작용이 퇴적층 메탄의 90% 정도를 소모한다고 제안함. SMTZ에서는 고세균에 의한 혐기성메탄산화가 (ANME) 황산염환원과 콘소시엄을 이루므로 수은의 종변화에 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대되나 이에 대한 문헌보고가 전무하므로 본 연구에서 SMTZ 구간의 수은종 농도, k_m, k_d 값을 구한 후 유전자정량 및 군집구조 결과와 비교하고자 함
- SMTZ구간(106-116 cm)의 메틸수은 농도는 93 pg/g으로 같은 코어의 표층 메틸수은 농도 5.4 pg/g에 비해 상당히 큰 값을 보임. 총수은 대비 메틸수은의 비율 또한 0.12%로 같은 퇴적물 표층의 0.008%에 비해 상당히 높은 값을 보임 (그림 15)

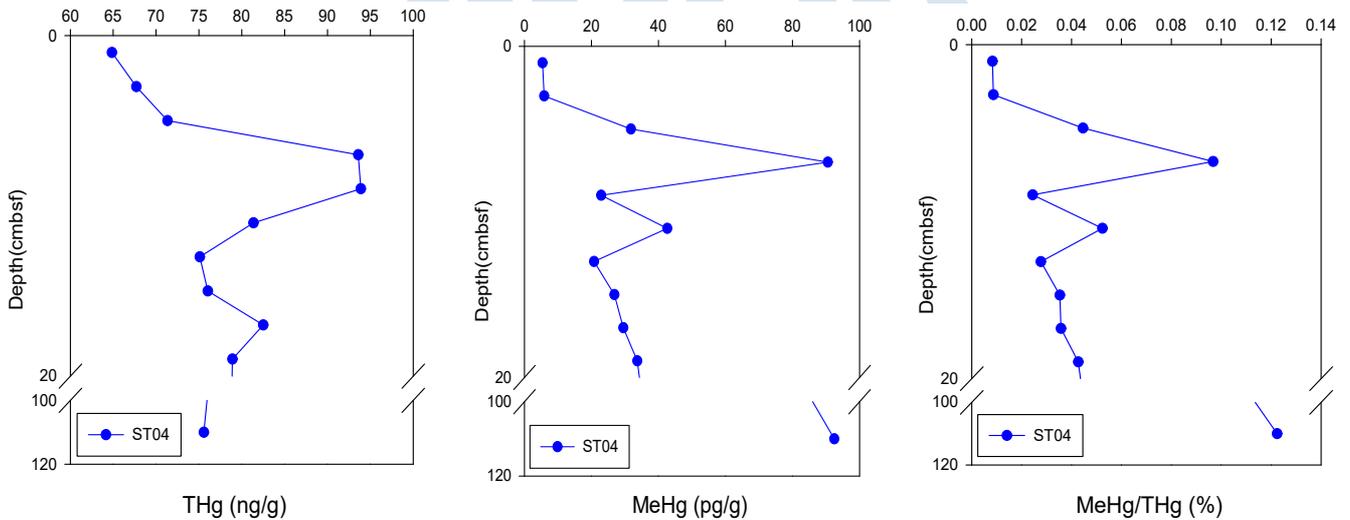


그림 15. 정점 4 퇴적물의 총수은 농도, 메틸수은 농도, 총수은 대비 메틸수은 비율

(2) SMTZ 내 메틸화, 디메틸화 속도상수

- 메탄하이드레이트 퇴적물 SMTZ 구간의 수은 메틸화, 디메틸화 속도상수를 측정한 결과 아래 그림 16에 보듯이 같은 지점의 표층 k_m (0.097 day⁻¹)에 비해 30% 정도 높고 k_d는 같은 지점 표층에 비해 (0.21 day⁻¹) 오히려 3 배 정도 낮은 값을 보임. SMTZ 구간에서는 특징적으로 k_m이 높은 것으로 파악됨

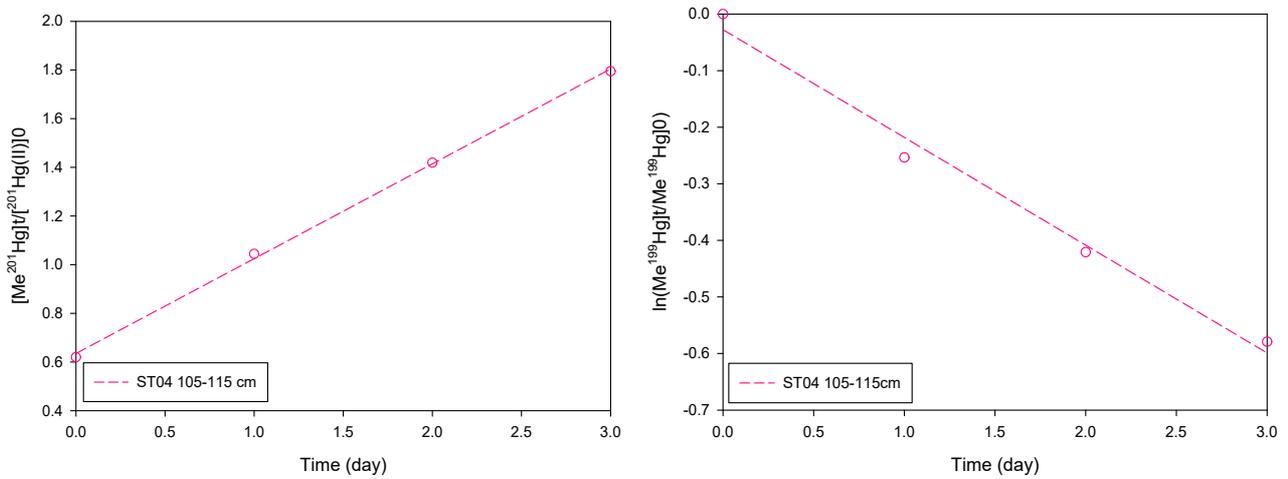


그림 16. 정점 4 퇴적물 SMTZ(105-115 cm) 구간의 메틸화(0.13 day^{-1}), 디메틸화속도상수 (0.064 day^{-1}) 산출

(3) SMTZ 내 미생물 군집분석 (극지연구소 결과)

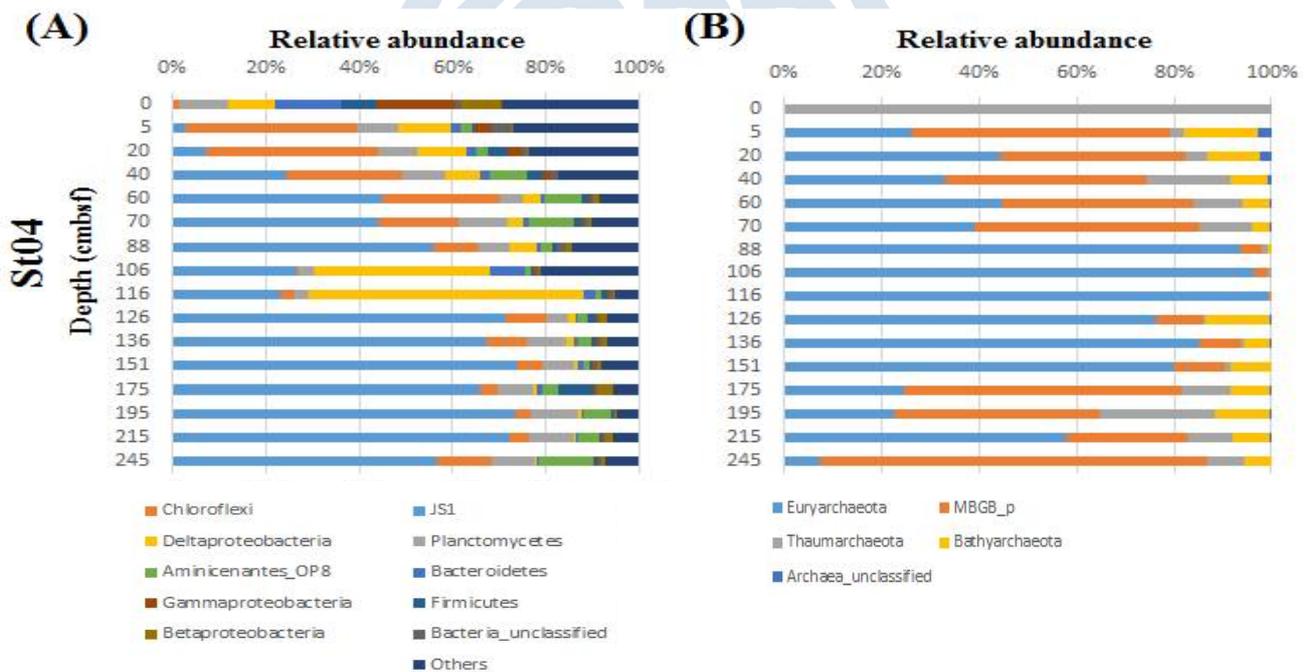


그림 17. 정점 4 퇴적물 내 세균(A) 및 고세균(B)의 군집 구조

- 그림 17과 같이 메탄하이드레이트 퇴적물 SMTZ 구간의 미생물 군집구조를 확인한 결과 정점 4, 106-116 cm 깊이에서 고세균은 Euryarchaeota 그룹이 우점하고 박테리아는 Deltaproteobacteria, JS1 그룹이 우점함. 이 그룹에 해당하는 유전자를 비교분석한 결과 Euryarchaeota 그룹에서는 OTU 001, 004가 Deltaproteobacteria 그룹에선 OTU 006이 우점했으며 OTU 001, 004는

ANME-1 메탄산화 반응에서 생성된 전자를 받아 황산염을 환원하는 과정 중 수은의 메틸화가 빠르게 일어나는 것으로 생각됨 (그림 20)

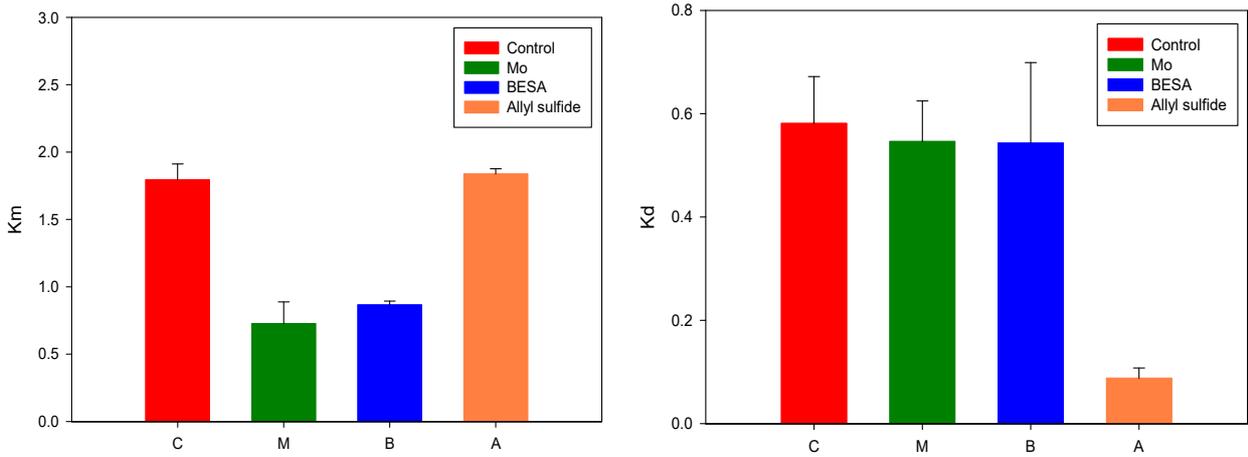


그림 19. 박테리아 및 고세균 대사저해제를 주입한 후 측정된 메틸화, 디메틸화 속도상수

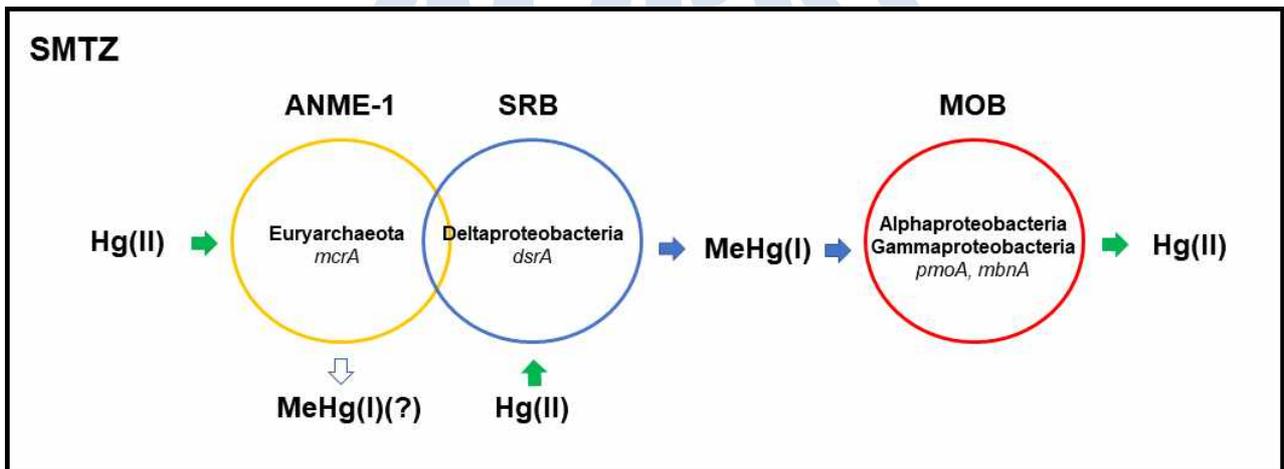


그림 20. SMTZ 구간의 수은 메틸화 모델

3. 3차년도 (2019년 ARA10C 탐사)

가. 동시베리아해 해수 수온종 분포

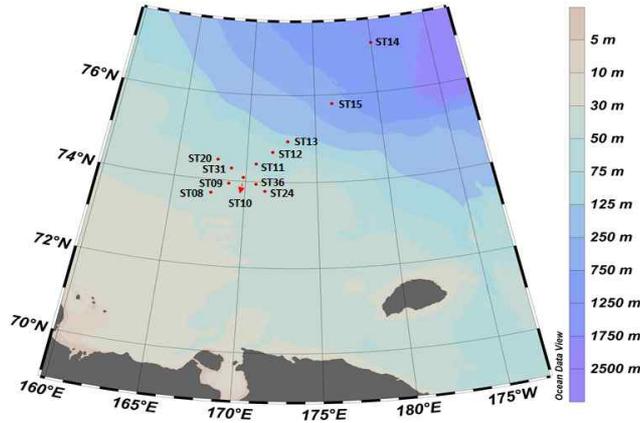


그림 21. ARA10C 동시베리아해 시료 채취 지점

- 2019년 9월 10일부터 16일까지 동시베리아해 해역에서 해수 및 퇴적물의 시료채취가 이루어졌으며, 이 중 12개의 정점에 대해 해수 및 퇴적물 분석을 실시하였음 (그림 21). 해수의 경우 총 54개의 시료, 퇴적물의 경우는 12개의 표층 시료를 채취함. ST13(123 m)와 ST15(370 m)를 제외한 다른 정점의 수심은 41-65 m로 얽은 편에 속함

(1) 동시베리아해 물리화학적 인자 분포

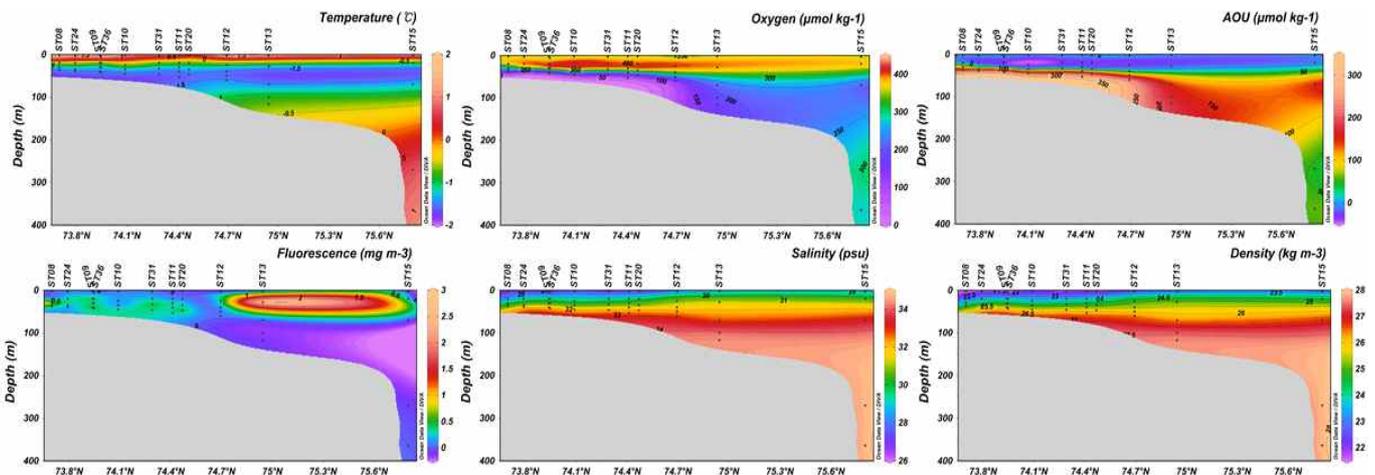


그림 22. 동시베리아해 해수의 생물화학적 인자 분포 (ST14 제외)

- ST14(-0.328°C)를 제외한 전 지점에서 표층의 수온(평균: 1.13±0.438°C)이 2018년도에 비해 높게 나타나고 해빙 범위가 전년도에 비해 현저히 낮았으므로 해빙에 의한 온도 감소 효과가 감소한

것으로 생각됨 (그림 22)

- 형광세기의 경우는 2018년과 마찬가지로 ST13, 14, 15의 아표층(20-40 m)에서 크게 나타났으며 낮은 수심의 정점에서는 심층에서 증가되는 경향을 보임.
- AOU는 대륙붕의 심층 및 대륙사면의 중간 수심에서 높게 나타남
- 부유입자 및 용존유기탄소 농도는 일부 지점에서만 이루어졌음. 부유입자의 경우는 심층에서 증가되는 경향을 보였으며($0.519-1.49 \text{ mg L}^{-1}$), 용존유기탄소는 지점에 따라 다르지만($1.13 \pm 0.138 \text{ mgC L}^{-1}$) 대부분 표층에서 더욱 높게 측정되었음($1.51 \pm 0.281 \text{ mgC L}^{-1}$)

(2) 동시베리아해 수은종 분포

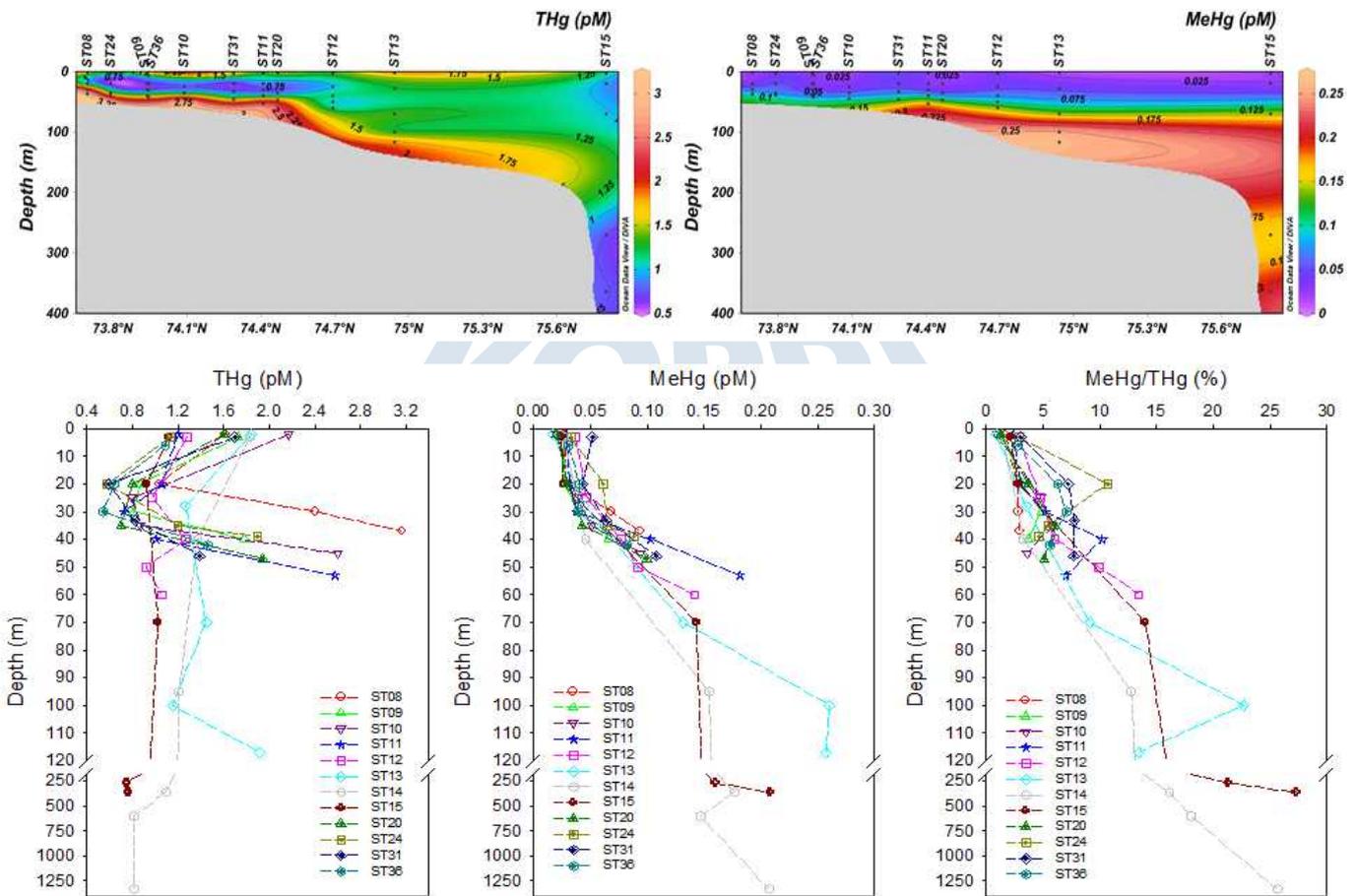


그림 23. 동시베리아해 해수의 수은종 분포

- 총수은 농도의 경우는 표층($1.5 \pm 0.35 \text{ pM}$)에서 높고 심층($1.8 \pm 0.74 \text{ pM}$)에서 재증가되는 경향을 보임 (그림 23). 표층의 경우 해빙수의 유입에 의한 증가로 생각되며 심층에서의 증가는 퇴적층으로부터의 유입으로 생각됨
- 메틸수은의 분포는 2018년도와 비슷하게 모든 지점에서 심층($0.14 \pm 0.062 \text{ pM}$)에서 높게 나타났으며 표층($0.029 \pm 0.0092 \text{ pM}$)에서 감소되는 경향이 있음. 심층의 증가는 mass budget 결과를 고려하여 퇴적층으로부터의 유입으로 판단됨

나. 동시베리아해 퇴적물 수은종 분포

- 12개 지점에서 표층퇴적물 (0-2 cm), 상층수, 공극수에서 수은종 농도 분석을 진행하였음 (그림 24-26; 표 9-11)
- 퇴적물의 상층수 총수은 농도는 그림 10과 같이 해안과 가까운 지역(1.06-2.08 pM; ST08-10)이 먼 지역(0.683-0.831 pM; ST13-15)보다 높게 나타남. 메틸수은의 경우는 일정한 경향성은 없으나 ST12 (0.199 pM)에서 가장 높게 나타났으며 육지와 가장 가까운 ST08, 09, 24 지점에서 (0.133-0.138 pM) 비교적 높은 농도를 보임 (그림 24; 표 9)
- 상층수의 용존유기탄소 농도는 메틸수은 농도와 비슷한 분포경향을 보임. SUVA 값은 방향족 함량을 나타내는 인자로서 육지기원 휴믹산을 대표하므로 해안과 가까운 정점에서 큰 값을 보임

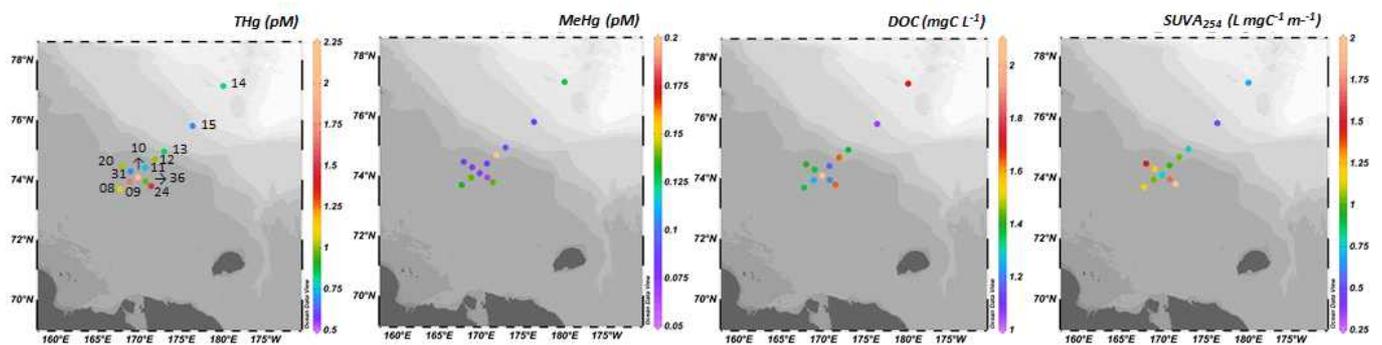


그림 24. 코어 상층수의 수은종 및 유기탄소 분포

표 9. 상층수 수은 농도 및 유기탄소농도 분포

정점	깊이	THg (여과, pM)	MeHg (여과, pM)	DOC(mgC L ⁻¹)	SUVA _{254nm} (L mgC ⁻¹ m ⁻¹)
ST08	41	1.06	0.133	1.36	1.21
ST09	48	1.65	0.138	1.26	1.03
ST10	49	2.08	0.0732	2.10	0.763
ST11	59	0.751	0.0857	1.16	0.990
ST12	65	1.01	0.199	1.65	1.03
ST13	123	0.831	0.0909	1.38	0.763
ST14	1351	0.815	0.128	1.69	0.679
ST15	370	0.683	0.0803	1.05	0.499
ST20	55	1.02	0.0886	1.41	1.46
ST24	45	1.50	0.138	1.64	1.98
ST31	52	0.684	0.0773	1.36	1.14
ST36	48	0.973	0.0663	1.20	1.66

- 표층 퇴적물 공극수 메틸수은 농도는 상층수와 비슷하게 육지와 가까운 ST9-10, 36 (8.52-9.93 pM)과 수심이 깊은 ST14 (8.79 pM)에서 비교적 높게 나타남 (그림 25; 표 10)
- 공극수 용존유기탄소의 경우는 일정한 경향성을 보이지 않으나 메탄농도가 높다고 예상되는 정점에서 (ST10, 20, 24, 31, 36)에서 높게 측정되었으므로 메탄농도와의 비교가 필요함

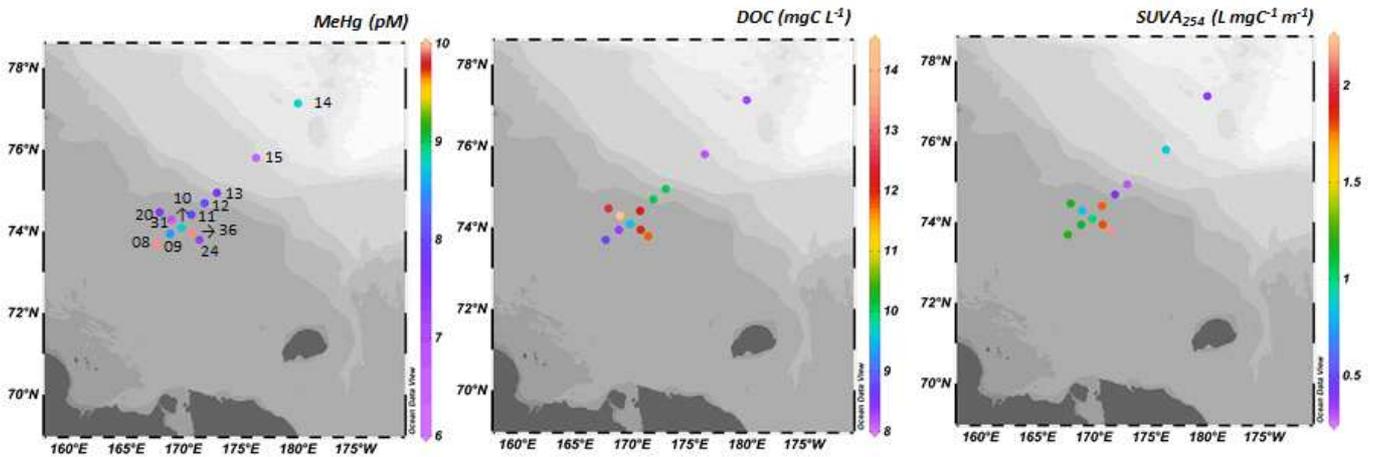


그림 25. 공극수의 수은종 및 유기탄소 분포

표 10. 공극수 수은 농도 및 유기탄소농도 분포

정점	깊이	MeHg (여과, pM)	DOC (mgC L ⁻¹)	SUVA _{254nm} (L mgC ⁻¹ m ⁻¹)
ST08	41	9.93	8.75	1.20
ST09	48	8.52	8.33	1.14
ST10	49	8.73	9.59	0.990
ST11	59	7.94	12.1	1.77
ST12	65	8.05	10.0	0.398
ST13	123	7.63	10.0	0.299
ST14	1351	8.79	8.27	0.363
ST15	370	6.42	8.13	0.861
ST20	55	7.54	12.5	1.16
ST24	45	7.32	11.7	2.13
ST31	52	6.94	14.5	0.828
ST36	48	9.93	12.0	1.79

- 퇴적물 총수은의 경우는 2018년과 마찬가지로 수심이 깊은 ST13-15에서 높게 측정되었으며 (82.3-127 ng g⁻¹), 메틸수은의 경우는 이와 반대로 육지와 가까운 정점들에서 상대적으로 높은 농도를 나타내고 수심이 깊은 정점에서는 검출한계 정도의 농도가 검출됨. 특히 ST20, 31 에서 메틸수은의 농도가 높게 나타났는데 이는 2018년도에도 높게 나타난 정점(ST28)과 일치하며 무기수은의 용해도, 미생물군집 분석을 통해 원인을 규명할 필요가 있음 (그림 26; 표 11)
- TOC는 육지에 가까운 지점에서 비교적 높은 편이며, TOC/TN은 수심이 깊은 정점에서 낮은 값을 보여서 해안에서 멀수록 자생 생물의 영향을 받음을 시사

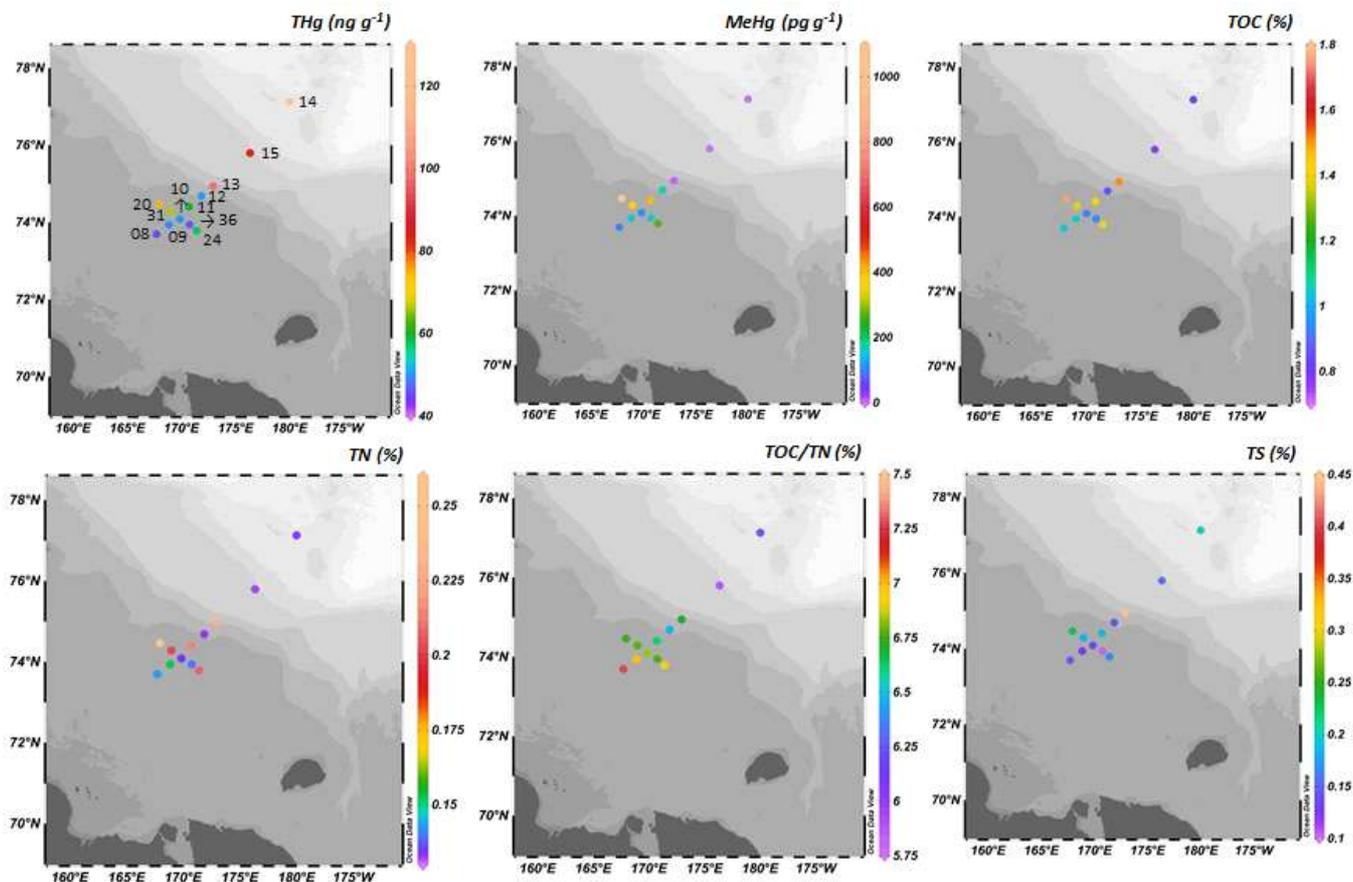


그림 26. 퇴적물의 수은종 및 유기탄소 분포

표 11. 퇴적물 수은 농도 및 유기탄소농도 분포

정점	깊이	THg (ng g ⁻¹)	MeHg (pg g ⁻¹)	TOC (%)	TN (%)	TOC/TN	TS (%) [*]
ST08	41	45.5±4.85	96.0±4.25	1.03	0.142	7.28	0.147
ST09	48	49.4±2.39	154±4.29	1.06	0.152	6.99	0.131
ST10	49	50.1±2.01	111±9.43	0.922	0.135	6.83	0.139
ST11	59	59.2±2.19	402±29.8	1.40	0.212	6.61	0.186
ST12	65	50.2±1.52	160±10.9	0.858	0.133	6.47	0.143
ST13	123	97.4±1.66	3.53±0.374	1.51	0.225	6.71	0.444
ST14	1351	127±4.50	<DL(1.99±0.491)	0.835	0.133	6.26	0.202
ST15	370	82.3±1.80	<DL(2.30±0.441)	0.770	0.132	5.85	0.157
ST20	55	74.9±2.61	1025±24.3	1.75	0.260	6.75	0.226
ST24	45	57.2±1.37	270±22.4	1.43	0.207	6.92	0.167
ST31	52	66.4±0.763	368±27.2	1.37	0.202	6.78	0.183
ST36	48	46.3±0.647	152±15.7	0.948	0.140	6.77	0.102

*산처리 안 함

- 그림 27, 28에서 총수은, 메틸수은, 유기탄소의 상관성을 살펴본 결과 세 인자는 전반적으로 양의 상관성을 보이거나 ST13-15의 경우는 예외적 관련성을 보임. ST13-15는 유기물 농도에 비하여 높은 총수은을 보이므로 나머지 지점에 비하여 대기 침적 또는 해류 유입이 높은 것으로 생각됨
- 총수은과 유기탄소는 ST13-15를 제외하고 양의 상관성을 보여서 북극해 연안에 대한 문헌 결과와 일치함. 총수은 농도는 퇴적물 입자 크기가 작고 입자 표면적과 유기물 농도가 높은 지점에서 비례적으로 증가한 것으로 보임
- TOC/TN와 총수은 농도 간의 음의 상관성은 총수은 유입이 runoff에 의한 육지성 유기물 유입과 연관됨을 시사
- 메틸수은의 경우 ST13-15에서 유기물 농도에 비하여 예외적으로 낮은 농도가 관측되었음. 같은 지점에서 무기수은 농도가 높음을 연관하면 미생물 대사가 메틸수은의 디메틸화에 기여하는 것으로 보임. 반대로 ST13-15를 제외한 나머지 지점의 총수은과 메틸수은간의 강한 양의 상관성은 미생물 활동도 보다는 무기수은의 농도가 메틸화를 제어하는 것을 의미함
- 메틸수은과 TOC 간 양의 관계성은 유기물 입자와 메틸수은의 동시유입과 (runoff 유입) 퇴적물 내 미생물에 의한 메틸화 속도상수 증가, 두 가지 경우가 가능하므로 k_m vs TOC 고찰이 필요함

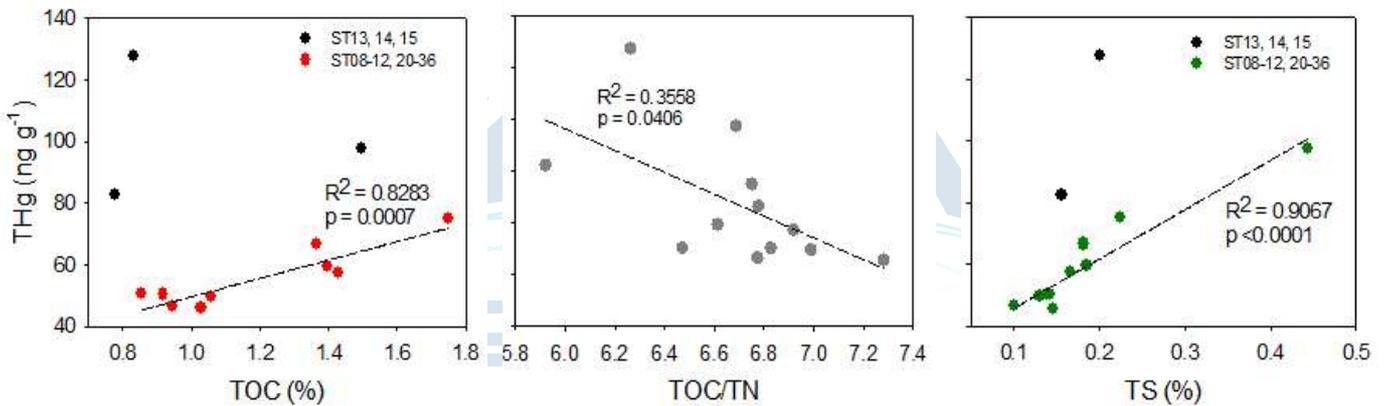


그림 27. 표층퇴적물 내 총수은과 유기물 원소 비율 간의 상관성

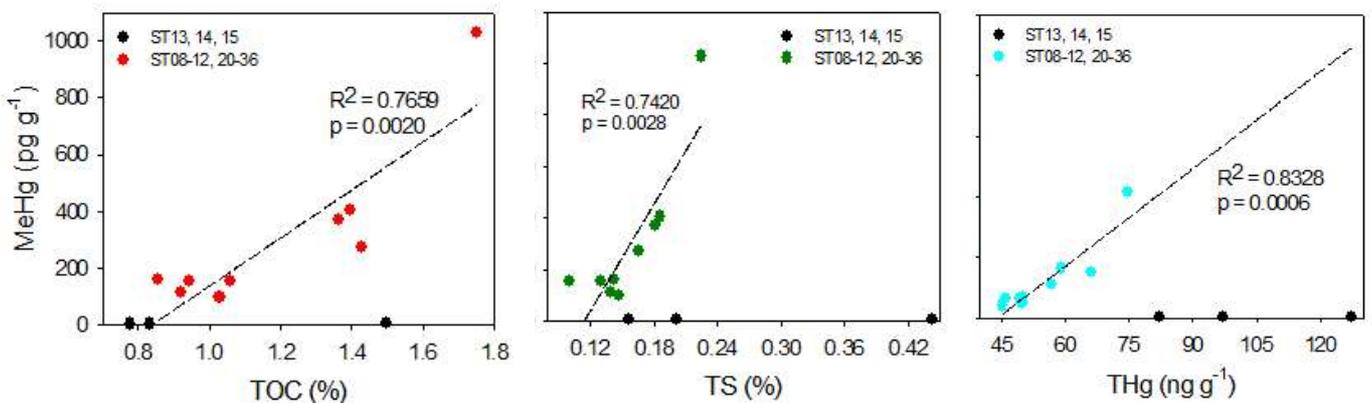


그림 28. 표층퇴적물 내 메틸수은과 유기물 원소 비율 간의 상관성

다. 동시베리아해 표층 퇴적물 메틸화/디메틸화 속도상수

- 동시베리아해 표층 퇴적물에서의 메틸화 및 디메틸화 속도상수는 표 12와 같음. 메틸수는 농도가 높은 ST20에서 특이하게 높은 메틸화속도상수가 측정되었음. 디메틸화 속도상수 경우 일정한 경향성을 보이지 않았으나 농도가 낮은 ST08, ST13에서 비교적 높게 산정되었음. 현재 나머지 4개 정점에서 속도상수를 측정 중에 있음
- 선행연구에서 도출된 속도상수와 비교하면 메틸화 및 디메틸화 속도 상수가 비교적 낮게 측정되었음 (표 13). 이는 속도상수 배양실험이 현장에서 이루어지지 않은 점, 온도가 낮은 극지 환경임을 고려하여 예상될 수 있는 실험 결과임
- 메틸수는 농도 및 %메틸수=총수은 값은 낮은 메틸화속도상수 k_m 과 높은 양의 상관성을 보임 ($r^2=0.83, 0.76$; 그림 29). 이는 표층 퇴적물의 메틸수은 분포가 runoff 이동 보다는 원위치 합성에 의존함을 시사함

표 12. 동시베리아해 퇴적물 메틸화 및 디메틸화 속도상수

정점	깊이 (m)	k_d (day^{-1})	k_m (day^{-1})	MeHg ($pg\ g^{-1}$)
ST08	41	0.0678	0.000224	96.0±4.25
ST09	48	0.0375	0.000238	154±4.29
ST10	49	0.0379	0.000625	111±9.43
ST11	59	0.0220	0.000712	402±29.8
ST12	65	-	-	160±10.9
ST13	123	0.0930	0.000313	3.53±0.374
ST14	1351	-	-	<DL (1.99±0.491)
ST15	370	ND	ND	<DL (2.30±0.441)
ST20	55	0.0631	0.00161	1025±24.3
ST24	45	-	-	270±22.4
ST31	52	0.0472	0.000342	368±27.2
ST36	48	-	-	152±15.7

표 13. 선행연구와의 속도상수 비교

	k_d (day^{-1})	k_m (day^{-1})	퇴적물 MeHg ($pg\ g^{-1}$)	
Long Island Sound	-	0.014-0.082	200-3200	Hammerschmidt and Fitzgerald., 2004
Mid-Atlantic Continental shelf	0.48-0.96	0.002-0.053	8-96	Hollweg et al., 2010
San Francisco Bay Delta, California	0.144-0.216	<0.0003-0.0049	350-5400	Marvin-DiPasquale et al., 2003
동시베리아해	0.0220-0.0930	0.000224-0.00161	3.53-1025	본 연구

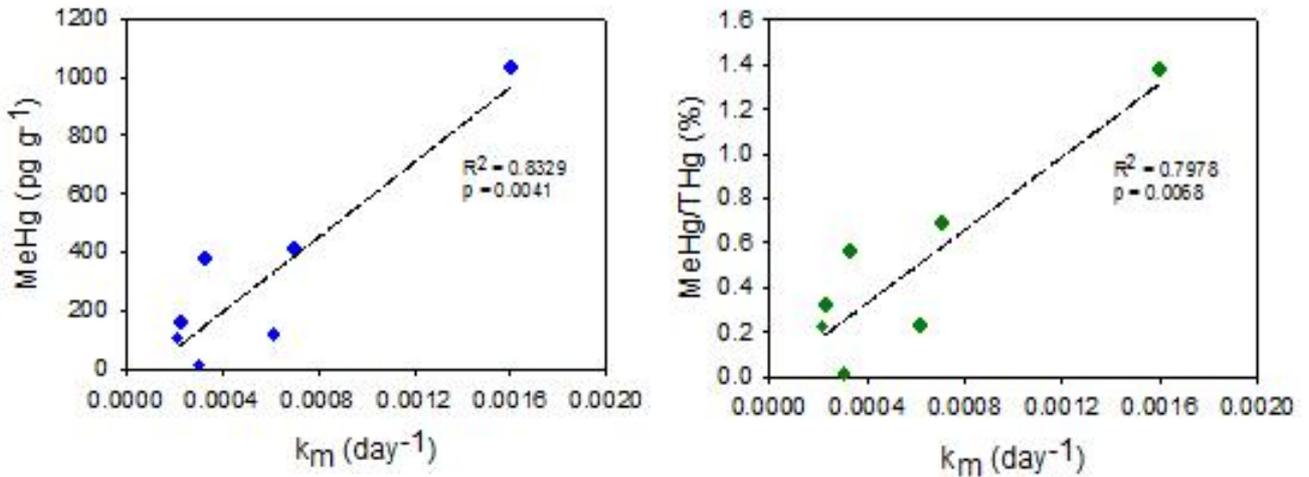


그림 29. 메틸화 속도상수와 메틸수은 간의 상관관계

라. 메틸수은 질량수지 산정

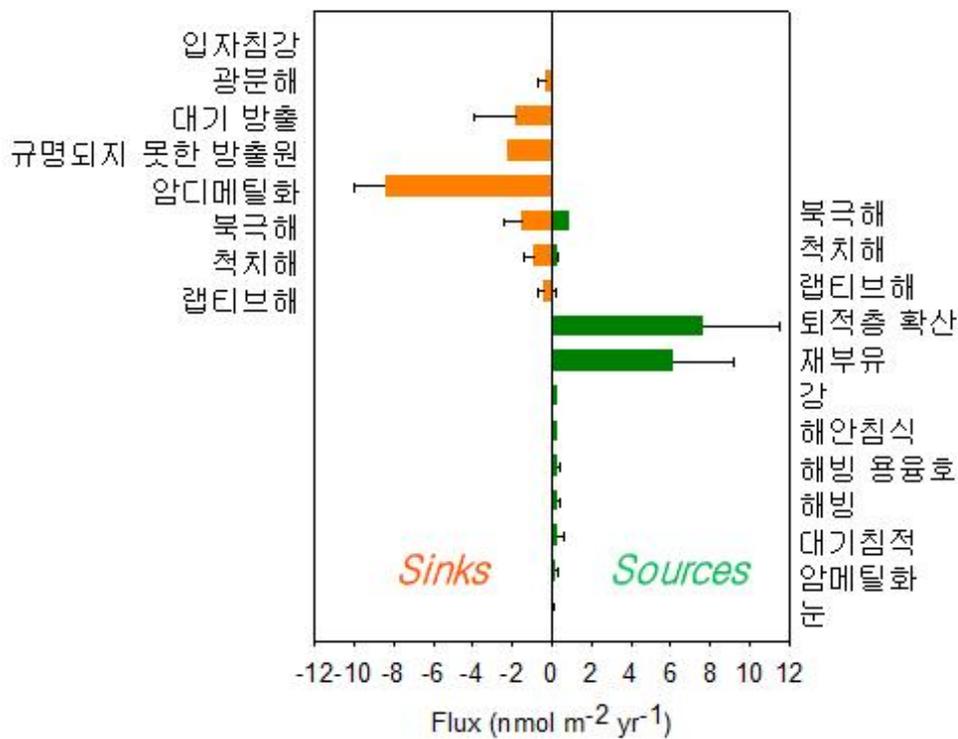


그림 30. 동시베리아해 질량수지 산정 결과 (주황색: 유출원, 녹색: 유입원)

- 2차년도에 실시된 질량수지 산정 결과를 바탕으로 3차년도 퇴적물 공급수 메틸수은 농도를 이용하여 퇴적물 확산 플럭스를 보정하고 이를 이용하여 질량수지를 재산정한 결과 퇴적층 확산 및 재부유 유입원에 대한 기여가 증가되면서 확인되지 않은 유입원이 소멸되는 결과를 얻음 (그림 30)

마. 동시베리아해 퇴적물 미생물 군집

- 16S rRNA 분석 결과 proteobacteria가 가장 많이 분포하며 다음으로는 cyanobacteria, bacteroidetes 순으로 분포함. 온대 해양 퇴적물 분포와 비슷하게 proteobacteria 중에서 gammaproteobacteria의 비중 (62%)이 크게 나타났음 (그림 31)
- 정점별로 비교하였을 때는 ST11, 14, 15에서 proteobacteria의 비율이 크게 나타났으며 육지와 가까운 정점일수록 bacteroidetes 및 cyanobacteria의 분포가 크게 나타나고 수심이 깊은 정점에서는 actinobacteria의 비율이 증가되었음
- 표 14와 같이 메틸화 유전체 hgcA 분석의 경우 대부분 종구명이 이루어지지 못했으므로 계통도 분석을 통하여 유전적으로 연관된 미생물 종을 규명할 예정임. 이를 위하여 k_m 이 가장 높은 ST20에 대한 미생물 군집 분석을 추가로 진행 중에 있음
- 전체 지점에 대한 k_m , k_d 분석이 마무리 된 후 이를 메틸수은 농도와 비교하고, 또한 메틸화 유전체를 가진 미생물의 분포를 지점 별로 비교하여 k_m 에 기여하는 미생물을 도출할 예정임

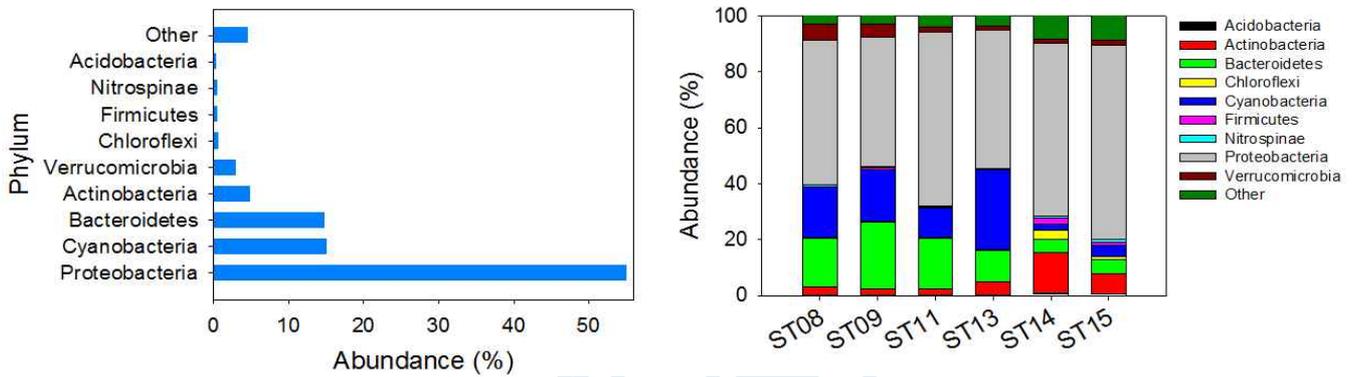


그림 31. 16S rRNA 유전자 분석에 의한 미생물 군집 분포

표 14. hgcA 유전자를 가진 미생물 분포도 (family 단위, %)

	ST08	ST09	ST11	ST13	ST14	ST15
Uncultured bacterium*	0.035	-	0.754	0.233	-	-
Micromonosporaceae	-	0.016	-	-	-	-
Dehalococcoidaceae	-	0.0064	-	0.216	-	-
Planctomycetesbacterium*	-	0.040	-	0.0093	-	-
Phyllobacteriaceae	-	-	-	0.0056	-	-
Rhodobacteraceae	0.014	0.0016	0.0039	0.047	0.028	-
Acetobacteraceae	-	-	-	-	0.842	0.057
Rhodospirillaceae	-	-	-	-	0.678	-
Burkholderiaceae	-	-	-	-	0.084	0.068
Desulfovibrionaceae	0.0016	0.013	0.0013	-	-	-
Xanthomonadaceae	-	-	-	-	-	0.011
Chlorellaceae	-	-	-	-	-	0.025
Other	99.9	99.9	99.2	99.5	98.4	99.8

*Species

바. 척치해 퇴적물 수은종 분포

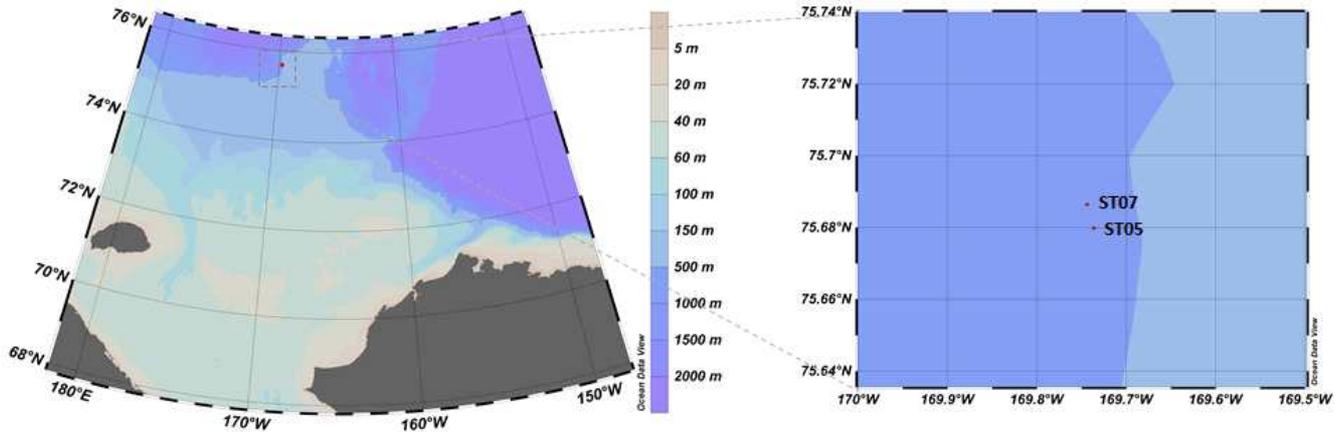


그림 32. 척치해 퇴적물 시료 채취 지점

표 15. 척치해 퇴적물 시료 (ST05, ST07) 깊이별 수은 및 메틸수은 농도 측정

정점	깊이 (cm)	THg (ng g^{-1})	MeHg (pg g^{-1})
ST05	10	69.30±1.97	61.80±7.39
	40	59.21±4.21	1.590±0.97
	75	68.36±0.96	2.190±1.67
	105	67.08±1.75	0.580±1.03
	145	67.50±1.34	0.380±0.31
	160	60.55±2.09	1.430±1.31
	175	61.87±1.23	0.040±0.95
	190	68.29±5.08	N.D
	225	66.96±1.03	N.D
ST07	10	65.38±2.71	N.D
	40	69.82±1.50	N.D
	85	64.53±1.35	29.810±5.47
	110	63.46±1.74	N.D
	130	63.65±1.08	N.D

- 척치해에서의 퇴적물 시료 채취는 그림 32과 같이 5, 7번 정점에서 이루어졌음. 5, 7 번 정점의 표층 총수은 농도를 표 3와 비교하면 척치해, 버포트해 논문값에 비하여 비교적 높고 북극해 분지의 평균값과 비슷함 (표 15).
- 표 3의 표층 퇴적물 메틸수은 농도는 $7\text{--}1500 \text{ pg g}^{-1}$ 으로 온대연안에서 메틸수은의 농도가 총수은의 0.5% 정도로 일정한 것과 대비되는 결과임. 북극해 퇴적물의 메틸수은 농도 범위가 매우 넓은 이유에 대해서는 아직 명확하지 않으므로 더욱 세밀한 고찰이 필요함
- 메틸수은 농도의 경우 5번 정점에서 10 cm 부근의 메틸수은 농도는 61.80 pg g^{-1} 로 높게 측정되었음. 반면 7번 정점에서는 85cm 부근에서만 메틸수은 농도가 29.81 pg g^{-1} 로 크게 나타났음 (표 15). 이 깊이는 SMTZ (sulfate-methane transition zone) 미생물 영향을 받거나 다른 물리화학적인 영향이 높은 농도를 발생시킨 것으로 보이므로 향후 메틸화 속도상수 값과

미생물 군집 분석을 통해 원인을 규명할 필요가 있음

- ARA mound 내에 위치하는 두 정점의 퇴적물 총수은 농도는 전반적으로 깊이에 따라 크게 변하지 않는다는 점에서 문헌과 일관됨 (그림 33; Fox et al., 2014). 척치해 정점 부근에서 측정된 퇴적물은 1-2 cm kyr⁻¹로 육지와 400 - 500 km 정도 더 가까운 지점의 퇴적물 (0.9 - 1.3 mm yr⁻¹)보다 10-20 배 정도 낮음(Kolesnik et al., 2018; Vologina et al., 2019). 이를 적용하면 10 cm 깊이는 1-2만년에 해당하므로 해당 깊이의 낮은 농도에 대한 고찰이 필요함

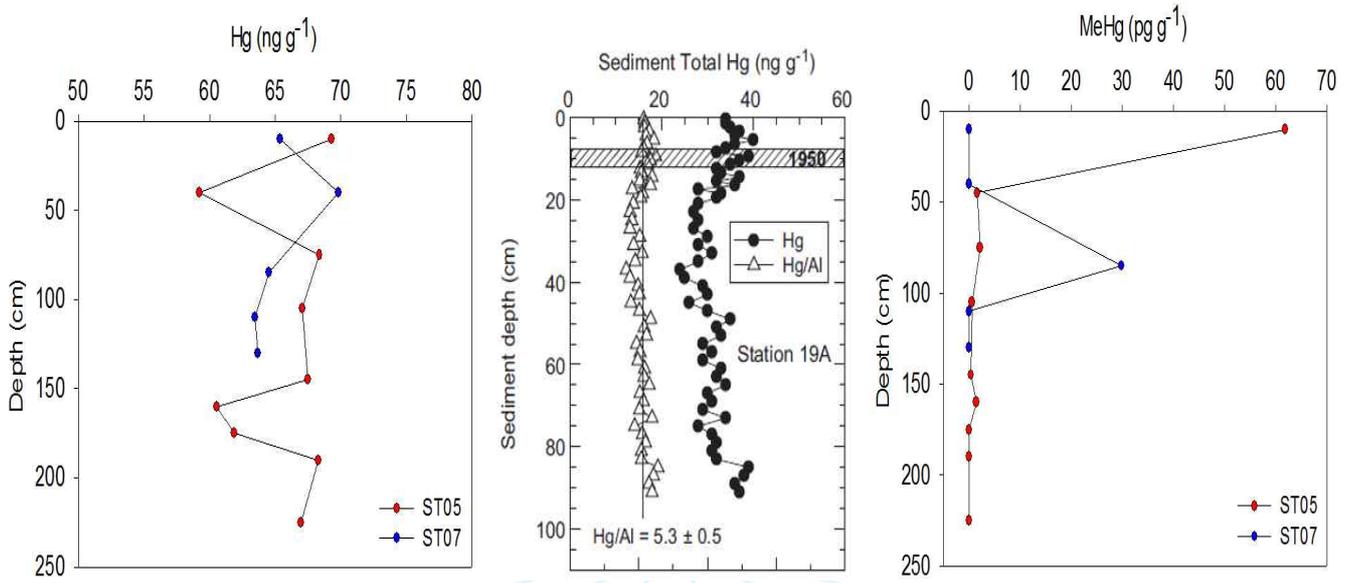


그림 33. 척치해 코어의 깊이별 총수은, 메틸수은 분포와 참고문헌 비교

표 16. 척치해 코어의 깊이별 메틸화 및 디메틸화 속도상수

정점	깊이 (cm)	k_m (day ⁻¹)	k_d (day ⁻¹)	MeHg (pg g ⁻¹)
ST05	10	0.005273	-	61.80±7.39
	40	-	0.336	1.590±0.97
	75	-	0.0888	2.190±1.67
	105	0.0353	-	0.580±1.03
	145	-	-	0.380±0.31

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1절 연구개발목표의 달성도

1. 목표달성도

가. 정성적 성과

(1) 2017년도 정성적 성과

연구개발목표	달성내용	달성도
메스플럭스 모델을 위한 문헌조사	<ul style="list-style-type: none"> 동시베리아해와 보퍼트해에 대한 문헌조사를 통하여 대기메틸수은 침적량, 강수 및 용수 메틸수은 유입량, 입자수은 침강량 등의 기초자료 조사 	100 %
예비적 메스플럭스 모델 구축	<ul style="list-style-type: none"> 현장 농도측정 및 배양실험을 대비한 예비적 모델 구축을 수행 	100 %

(2) 2018년도 정성적 성과

연구개발목표	달성내용	달성도
동시베리아해 해수 및 퇴적물의 메틸수은 농도분포 조사 및 인자 간 상관성 비교	<ul style="list-style-type: none"> 동시베리아 해역의 수층, 퇴적층에서 메틸수은의 농도의 깊이별 분포를 조사 수층의 경우 CTD, AOU 등과 비교 분석하고 연관성을 파악 	100 %
동시베리아해의 메틸수은 메스플럭스 조사	<ul style="list-style-type: none"> 메스플럭스 계산을 위해 필요한 해수 및 퇴적물 공급수 내 수은 시료채취 및 분석 해빙, 눈, melting pond 등 극지환경에서의 메틸수은 농도 추가 요소를 알기 위한 시료 획득 	100 %
동시베리아해 해수 및 퇴적물의 메틸수은 생산/분해 속도상수 측정	<ul style="list-style-type: none"> 수은 안정동위원소 배양실험을 통하여 표층, 중층, 심층 해수 암조건 메틸화/디메틸화 및 표층의 광디메틸화 속도상수 산출 미생물의 영향이 클 것으로 생각되는 퇴적층 깊이에서의 메틸화/디메틸화 속도상수 산출 	100 %
동시베리아해 퇴적물의 수은 유기화에 대한 박테리아 기여도 조사	<ul style="list-style-type: none"> 중합효소 연쇄 반응과 박테리아 저해 실험을 통하여 메틸수은생성과 관련된 유전자 확인 및 황 황원 박테리아 와 메탄 생성 박테리아의 메틸화 기여도 분석 	100 %
동시베리아해 메틸수은의 메스플럭스 모델 완성	<ul style="list-style-type: none"> 반응속도상수와 농도분석 결과를 이용하여 동시베리아 해역의 메스플럭스를 계산 	100 %

(3) 2019년도 정성적 성과

연구개발목표	달성내용	달성도
동시베리아해 해수와 퇴적물의 수은 농도조사 및 인자 간 상관성 비교	동시베리아 해역의 수층 및 퇴적층에서 메틸수은 농도의 깊이별 분포를 조사하고 환경적인 특성과의 연관성을 파악	100 %
동시베리아해 퇴적물의 메틸수은 생산/분해 속도상수 측정	표층 퇴적물의 정점별 및 퇴적물 깊이별 메틸화/디메틸화 속도상수 산출	100 %
동시베리아해 퇴적물의 수은 유기화에 대한 박테리아 기여도 조사	박테리아 저해 실험을 통하여 메틸수은생성과 관련된 유전자 확인 및 황 황원 박테리아 와 메탄 생성 박테리아의 수은 메틸화 기여도 분석	90 %
동시베리아해의 메틸수은 메스플렉스 조사 및 모델 완성	수층 및 퇴적층 농도분석 결과 및 문헌 값을 이용하여 동시베리아 해역의 메스플렉스 산정 및 검토	100 %

나. 정량적 성과

	1차년도		2차년도		3차년도	
	국외 SCI논문	국내 논문	국외 SCI논문	국내 논문	국외 SCI논문	국내논문
계획	1	0	1	0	1	0
실적	0	0	2	0	2	0
비고					준비중 1건	

- 두 차례 동시베리아해 탐사에 참가했으며 (2018년 9월, 2019년 9월) 탐사결과 중 수층 수은 데이터는 Environmental Science & Technology 에 게재하였으며 퇴적층 수은 데이터는 2020년 말까지 SCI급 논문에 제출할 예정임.
- 본 연구는 탐사 중 얻은 시료를 분석하여 결과를 도출하는 연구로 탐사결과를 바탕으로 연구종료 시점 (2020년 5월) 전에 논문 3편을 게재하는 것은 불가능하므로 북극해 수은거동과 연관이 되는 기타 논문을 본 과제로 사사하였음. 정량실적 논문과 북극해 연관성은 아래와 같음.

① ‘The role of fluorescent dissolved organic matter on mercury photoreduction rates: A case study of three temperate lakes’

: 해수 내 용존유기물의 구조에 따른 메틸수은의 광분해속도 변화에 관한 연구로 해수 내에서 육상기원 휴믹산, 펠빅산에 의한 광반응 매개체 생성이 메틸수은의 광분해속도를 증가시킴을 실험적으로 입증하였음. 기후변화에 기인한 북극해 육상유기물 유입 증가가 메틸수은의 광분해속도를 증가시킬 수 있으므로 본 연구와 연관성이 있음

② ‘The role of fluorescent dissolved organic matter on mercury photoreduction rates: A case study of three temperate lakes’

: 호소수 내 2가수은의 광환원속도가 토양기원 펠빅산 함량과 연관됨을 규명한 연구임. 북극해 melt pond의 용존유기물 구성성분 중 토양기원 펠빅산 증가는 수은의 광환원과 대기방출을

증가시킬 수 있음을 시사하므로 본 연구와 연관됨

③ ‘Dissolved oxygen and nitrate effects on the reduction and removal of divalent mercury by pumice supported nanoscale zero-valent iron’

: 본 논문은 0가철을 활용한 수은환원 촉매연구로서 유산소 조건에서 수은 환원속도는 무산소에 비해 감소하나 nitrate 존재 시에는 입자흡착 Fe(II)의 형성으로 수은 환원이 오히려 증가됨을 입증함. 북극해 퇴적층 내 철, 질소, 수은 산화환원의 상호 연관성을 설명하므로 본 연구와 관련이 있음

다. 인력양성 추진 내용

(1) 인력양성 추진실적

(명)

구 분	석사(석사과정)		박사(박사과정)		계	
	목표	달성	목표	달성	목표	달성
2017년도	1	0	4	0	5	0
2018년도	1	2	0	2	1	4
2019년도	0	0	0	0	0	0

(2) 달성 및 활용실적

과제 참여연구원				주요 활용실적
소속	이름	전공	학위	
광주과학기술원	김지희	지구환경공학	석사	해수의 메틸수은 광분해 속도에 영향을 미치는 유기물 구조에 대한 논문을 Marine Chemistry에 게재 동시베리아해의 해수 메틸수은 수송에 대한 논문을 Environmental Science & Technology에 게재
광주과학기술원	김효경	지구환경공학	석사	광주과학기술원 지구환경공학 석사학위 취득
광주과학기술원	이상욱	지구환경공학	석사	광주과학기술원 지구환경공학 석사학위 취득
광주과학기술원	Qasim Ghulam Hussain	지구환경공학	박사	광주과학기술원 지구환경공학 박사학위 취득
광주과학기술원	Seah, KahYee	지구환경공학	박사	광주과학기술원 지구환경공학 박사학위 취득

2절 관련분야에의 기여도

- 북극해 해양 생물의 메틸수은 농도가 상대적으로 높음에도 불구하고 그 생성기작에 한 연구가 부족함. 본 연구는 동시베리아해 대륙붕에서 수층 퇴적층 측정값을 바탕으로 메틸수은의 주요 유입원을 최초로 규명하였음
- 북극권 수은 연구는 캐나다 연안이나 북극해 주변의 호소, 북극해 분지에 대한 연구가 주를 이루어 왔음. 본 연구는 수심이 얇은 동시베리아해의 수층과 퇴적층에서 메틸수은 농도 분포를 최초로 조사하였음
- 본 연구에서 질량수지 모델을 이용하여 주유입원이 퇴적물 확산임을 입증하였으며 이를 북극해 전체로 확장하여 해석한 결과 퇴적물 확산은 수층 내 메틸수은 합성과 강 유입에 이어 세 번째로 높은 유입원으로 계산됨. 향후 수은거동모델링에 유용한 정보로 이용될 것으로 생각됨
- 본 연구 결과는 두 차례에 걸친 동시베리아해 탐사를 바탕으로 도출되었으므로 시간적, 공간적 제약이 존재하나 그럼에도 불구하고 북극해 대륙붕에서 메틸수은의 기원이 퇴적물-수층 이동임을 최초로 규명했음에 의미가 있음
- 본 연구 결과의 확장을 위해 극지연구소 보유 북극해 퇴적물을 추가로 분석할 경우 북극해 전반의 퇴적물 메틸수은 분포를 확보 가능하고 이를 이용하여 메틸수은의 생성 및 이동기작을 설명할 수 있음
- 기후변화에 따라 강 유입, 대기 유입, 해빙 용융수 유입 등의 항목이 증감할 것으로 예상되나 현재의 결과에서 퇴적층 메틸수은 유입플럭스가 다른 유입플럭스에 비해 매우 압도적이므로 각 항목의 유입량 순서는 크게 변하지 않을 것으로 예상됨
- 북극해 메틸수은의 증가는 생태계와 수산자원의 오염을 의미함. 북극해 내 메틸수은의 생성, 유입, 및 방출에 대한 고찰을 통해 북극해 수산자원 보호의 필요성을 강조할 수 있음

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1절 연구결과의 활용방안

- 북극해의 환경 변화가 (예: 육상유기물 유입의 증가, 해수온도 상승, 성층화 강화, 해빙의 감소 등) 수은의 종변화 및 매체 간 이동에 미치는 영향을 규명하기 위한 후속 연구와 모델링에 활용
- 메틸수은의 북극해 생태축적 특성을 규명하기 위한 기초자료 및 광무기화 반응, 산화환원 반응 등 수은의 특정 메커니즘 연구에 대한 기초자료로 활용
- 극지연구소 보유 북극해 퇴적물을 추가로 분석하여 북극해 전반에 대한 퇴적물 메틸수은 분포를 확보한 후 이를 이용하여 북극해 메틸수은의 생성과 이동기작을 설명하고 기존 연구에서 알려진 메틸수은의 메스버짓을 보정

2절 기대성과

- 이미 게재된 4 편의 SCI 논문 이외에 동시베리아해 퇴적물 메틸수은 합성 관련 논문 한편을 추가로 게재
- 극지 퇴적물 총수은 메틸수은 분포에 대한 리뷰논문 작성
- 극지 수은 및 중금속 분야 후속 연구인력 양성

3절 추가연구의 필요성 및 성과창출 계획

- 2년 이내 SCI급 논문 추가게재를 계획하고 있음. 이를 통해 동시베리아해 퇴적물 내 메틸수은 합성 기작과 수은 생지화학 규명에 대한 성과를 기대
- 본 연구 결과를 이용하여 북극해 전체의 메틸수은 유입원을 평가하기에는 공간적 시간적 제약이 크므로 동시베리아해를 대상으로만 메틸수은의 질량수지를 산정하였음. 추가적 성과 창출을 위해 극지연구소 보유 북극해 퇴적물을 분석하여 북극해 전반에 대한 퇴적물 메틸수은 분포를 확보할 필요가 있음
- 위의 결과를 이용하여 북극해 퇴적물 메틸수은의 수층 이동량을 산정하고 이를 기타 유입원과 비교하여 기존 연구에서 알려진 메틸수은의 메스버짓을 보정할 필요성이 있음

제 6 장 참고문헌

- Agather, A. M., Bowman, K. L., Lamborg, C. H., & Hammerschmidt, C. R. (2019). Distribution of mercury species in the Western Arctic Ocean (US GEOTRACES GN01). *Marine Chemistry*, 216, 103686.
- Amos, H. M., Jacob, D. J., Kocman, D., Horowitz, H. M., Zhang, Y., Dutkiewicz, S., ... & Sunderland, E. M. (2014). Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. *Environmental science & technology*, 48(16), 9514-9522.
- Baksh, A. A., Abbassi, R., Garaniya, V., & Khan, F. (2018). Marine transportation risk assessment using Bayesian Network: Application to Arctic waters. *Ocean Engineering*, 159, 422-436.
- Banerjee, R., Proshlyakov, Y., Lipscomb, J. D., & Proshlyakov, D. A. (2015). Structure of the key species in the enzymatic oxidation of methane to methanol. *Nature*, 518(7539), 431.
- Baya, P. A., Gosselin, M., Lehnerr, I., St. Louis, V. L., & Hintelmann, H. (2014). Determination of monomethylmercury and dimethylmercury in the Arctic marine boundary layer. *Environmental science & technology*, 49(1), 223-232.
- Bełdowski, J., Miotk, M., Bełdowska, M., & Pempkowiak, J. (2014). Total, methyl and organic mercury in sediments of the Southern Baltic Sea. *Marine pollution bulletin*, 87(1-2), 388-395.
- Bi, H., Huang, H., Fu, M., Fu, T., Zhou, X., & Xu, X. (2016). Estimating sea-ice volume flux out of the Laptev Sea using multiple satellite observations. *Polar Research*, 35(1), 24875.
- Blum, P. W., Hershey, A. E., Tsui, M. K., Hammerschmidt, C. R., & Agather, A. M. (2018). Methylmercury and methane production potentials in North Carolina Piedmont stream sediments. *Biogeochemistry*, 137(1-2), 181-195.
- Brink, K. H.; Robinson, A. R., *The Global Coastal Ocean-Regional Studies and Syntheses*. Harvard University Press: 2005; Vol. 11.
- Chen, C. Y., Serrell, N., Evers, D. C., Fleishman, B. J., Lambert, K. F., Weiss, J., ... & Bank, M. S. (2008). Meeting report: methylmercury in marine ecosystems—from sources to seafood consumers. *Environmental Health Perspectives*, 116(12), 1706.
- Chen, M., Kim, J. H., Nam, S. I., Niessen, F., Hong, W. L., Kang, M. H., & Hur, J. (2016). Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments. *Scientific reports*, 6, 39213.
- Cho, H., Hyun, J. H., You, O. R., Kim, M., Kim, S. H., Choi, D. L., ... & Kostka, J. E. (2017). Microbial Community Structure Associated with Biogeochemical Processes in the Sulfate - Methane Transition Zone (SMTZ) of Gas-hydrate-bearing Sediment of the Ulleung Basin, East Sea. *Geomicrobiology journal*, 34(3), 207-219.
- Dong, A., Zhai, S., Louchouart, P., Izon, G., Zhang, H., & Jiang, X. (2019). The distribution and accumulation of mercury and methylmercury in surface sediments beneath the East China Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(5), 4667-4679.
- Emmerton, C. A., Graydon, J. A., Gareis, J. A., St. Louis, V. L., Lesack, L. F., Banack, J. K., ... & Nafziger, J. (2013). Mercury export to the Arctic Ocean from the Mackenzie River, Canada. *Environmental science & technology*, 47(14), 7644-7654.

- Ettwig, K. F., Butler, M. K., Le Paslier, 4D., Pelletier, E., Mangenot, S., Kuypers, M. M., ... & Gloerich, J. (2010). Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria. *Nature*, 464(7288), 543.
- Ettwig, K. F., Zhu, B., Speth, D., Keltjens, J. T., Jetten, M. S., & Kartal, B. (2016). Archaea catalyze iron-dependent anaerobic oxidation of methane. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(45), 12792–12796.
- Fox, A. L., Hughes, E. A., Trocine, R. P., Trefry, J. H., Schonberg, S. V., McTigue, N. D., ... & Cooper, L. W. (2014). Mercury in the northeastern Chukchi Sea: Distribution patterns in seawater and sediments and biomagnification in the benthic food web. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 102, 56–67.
- Gobeil, C., Macdonald, R. W., & Smith, J. N. (1999). Mercury profiles in sediments of the Arctic Ocean basins. *Environmental science & technology*, 33(23), 4194–4198.
- Hammerschmidt, C. R., & Fitzgerald, W. F. (2004). Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1487–1495.
- He, Z., Wang, J., Hu, J., Yu, H., Jetten, M. S., Liu, H., ... & Hua, M. (2019). Regulation of coastal methane sinks by a structured gradient of microbial methane oxidizers. *Environmental pollution*, 244, 228–237.
- Heimbürger, L. E., Sonke, J. E., Cossa, D., Point, D., Lagane, C., Laffont, L., ... & Van Der Loeff, M. R. (2015). Shallow methylmercury production in the marginal sea ice zone of the central Arctic Ocean. *Scientific Reports*, 5, 10318.
- Hollweg, T. A., Gilmour, C., & Mason, R. P. (2010). Mercury and methylmercury cycling in sediments of the mid Atlantic shelf and slope. *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2703–2722.
- Hollweg, T. A., Gilmour, C. C., & Mason, R. P. (2009). Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin. *Marine chemistry*, 114(3–4), 86–101.
- Hyun, J. H., Kim, S. H., Mok, J. S., Cho, H., Lee, T., Vandieken, V., & Thamdrup, B. (2017). Manganese and iron reduction dominate organic carbon oxidation in surface sediments of the deep Ulleung Basin, East Sea. *Biogeosciences*, 14(4).
- Jaegle, L. (2010). Atmospheric Long-Range Transport and Deposition of Mercury to Alaska. A report to the Alaska Department of Environmental Conservation, Prepared by Lyatt Jaegle
- James, R. H., Bousquet, P., Bussmann, I., Haeckel, M., Kipfer, R., Leifer, I., ... & Treude, T. (2016). Effects of climate change on methane emissions from seafloor sediments in the Arctic Ocean: A review. *Limnology and oceanography*, 61(S1).
- Kannan, K., & Falandysz, J. (1998). Speciation and concentrations of mercury in certain coastal marine sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103(1–4), 129–136.
- Kirk, J. L., St. Louis, V. L., Hintelmann, H., Lehnerr, I., Else, B., & Poissant, L. (2008). Methylated mercury species in marine waters of the Canadian high and sub Arctic. *Environmental science & technology*, 42(22), 8367–8373.
- Knights, C. D. (2008). Development and test application of a screening-level mercury fate model and tool for evaluating wildlife exposure risk for surface waters with mercury-contaminated

sediments (SERAFM). *Environmental Modelling & Software*, 23(4), 495–510.

Kolesnik, A. N., Bosin, A. A., Kolesnik, O. N., Sattarova, V. V., Vologina, E. G., Taldenkova, E. E., & Chistyakova, N. O. (2018). Implications of color and lightness characteristics for lithostratigraphy of bottom sediments from the Chukchi Plateau, Arctic Ocean. *Geochemistry International*, 56(3), 246–255.

Kronberg, R. M., Schaefer, J. K., Björn, E., & Skjellberg, U. (2018). Mechanisms of Methyl Mercury Net Degradation in Alder Swamps: The Role of Methanogens and Abiotic Processes. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(4), 220–225.

Lehnherr, I., Louis, V. L. S., Hintelmann, H., & Kirk, J. L. (2011). Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nature geoscience*, 4(5), 298.

Lehnherr, I., St. Louis, V. L., Emmerton, C. A., Barker, J. D., & Kirk, J. L. (2012). Methylmercury cycling in high Arctic wetland ponds: Sources and sinks. *Environmental science & technology*, 46(19), 10514–10522.

Light, B., Grenfell, T. C., & Perovich, D. K. (2008). Transmission and absorption of solar radiation by Arctic sea ice during the melt season. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(C3).

Lu, X., Gu, W., Zhao, L., Haque, M. F. U., DiSpirito, A. A., Semrau, J. D., & Gu, B. (2017). Methylmercury uptake and degradation by methanotrophs. *Science advances*, 3(5), e1700041.

MacMillan, G. A., Girard, C., Chételat, J., Laurion, I., & Amyot, M. (2015). High methylmercury in Arctic and subarctic ponds is related to nutrient levels in the warming eastern Canadian Arctic. *Environmental science & technology*, 49(13), 7743–7753.

Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., Bouse, R., & Jaffe, B. (2003). Microbial cycling of mercury in contaminated pelagic and wetland sediments of San Pablo Bay, California. *Environmental Geology*, 43(3), 260–267.

Mason, R. P., & Lawrence, A. L. (1999). Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 18(11), 2438–2447.

Mason, R. P., Choi, A. L., Fitzgerald, W. F., Hammerschmidt, C. R., Lamborg, C. H., Soerensen, A. L., & Sunderland, E. M. (2012). Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental research*, 119, 101–117.

Nakanowatari, T., Inoue, J., Sato, K., Bertino, L., Xie, J., Matsueda, M., ... & Otsuka, N. (2018). Medium-range predictability of early summer sea ice thickness distribution in the East Siberian Sea based on the TOPAZ4 ice-ocean data assimilation system. *Cryosphere*, 12(6), 2005–2020.

Op den Camp, H. J., Islam, T., Stott, M. B., Harhangi, H. R., Hynes, A., Schouten, S., ... & Dunfield, P. F. (2009). Environmental, genomic and taxonomic perspectives on methanotrophic Verrucomicrobia. *Environmental Microbiology Reports*, 1(5), 293–306.

Outridge, P. M., Macdonald, R. W., Wang, F., Stern, G. A., & Dastoor, A. P. (2008). A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean. *Environmental Chemistry*, 5(2), 89–111.

Paulson, C. A., & Simpson, J. J. (1977). Irradiance measurements in the upper ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 7(6), 952–956.

Peng, G., & Meier, W. N. (2018). Temporal and regional variability of Arctic sea-ice coverage

from satellite data. *Annals of Glaciology*, 59(76pt2), 191–200.

Pipko, I. I., Pugach, S. P., Semiletov, I. P., Anderson, L. G., Shakhova, N. E., Gustafsson, Ö., ... & Shcherbakova, K. P. (2017). The spatial and interannual dynamics of the surface water carbonate system and air - sea CO₂ fluxes in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean. *Ocean Science*, 13(6), 997.

Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical reviews*, 107(2), 486–513.

Schartup, A. T., Balcom, P. H., Soerensen, A. L., Gosnell, K. J., Calder, R. S., Mason, R. P., & Sunderland, E. M. (2015). Freshwater discharges drive high levels of methylmercury in Arctic marine biota. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(38), 11789–11794.

Semiletov, I., Dudarev, O., Luchin, V., Charkin, A., Shin, K. H., & Tanaka, N. (2005). The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific derived waters and Arctic shelf

Shakhova, N., & Semiletov, I. (2007). Methane release and coastal environment in the East Siberian Arctic shelf. *Journal of Marine Systems*, 66(1–4), 227–243.

Skaret, H. B. The Arctic Sea Ice–Melting During Summer or not Freezing in Winter? Master's thesis, The University of Bergen, 2016.

Soerensen, A. L., Jacob, D. J., Schartup, A. T., Fisher, J. A., Lehnerr, I., St Louis, V. L., ... & Sunderland, E. M. (2016). A mass budget for mercury and methylmercury in the Arctic Ocean. *Global biogeochemical cycles*, 30(4), 560–575.

Sonke, J. E., Teisserenc, R., Heimbürger-Boavida, L. E., Petrova, M. V., Maruszczak, N., Le Dantec, T., ... & Tananaev, N. (2018). Eurasian river spring flood observations support net Arctic Ocean mercury export to the atmosphere and Atlantic Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(50), E11586–E11594.

Sunderland, E. M., Dalziel, J., Heyes, A., Branfireun, B. A., Krabbenhoft, D. P., & Gobas, F. A. (2010). Response of a macrotidal estuary to changes in anthropogenic mercury loading between 1850 and 2000. *Environmental Science & Technology*, 44(5), 1698–1704.

Talmi, Y., & Mesmer, R. E. (1975). Studies on vaporization and halogen decomposition of methyl mercury compounds using GC with a microwave detector. *Water Research*, 9(5–6), 547–552.

Trefry, J. H., Rember, R. D., Trocine, R. P., & Brown, J. S. (2003). Trace metals in sediments near offshore oil exploration and production sites in the Alaskan Arctic. *Environmental Geology*, 45(2), 149–160.

Vigneron, A., Alsop, E. B., Cruaud, P., Philibert, G., King, B., Baksmaty, L., ... & Head, I. M. (2019). Contrasting Pathways for Anaerobic Methane Oxidation in Gulf of Mexico Cold Seep Sediments. *mSystems*, 4(1), e00091–18.

Vologina, E. G., Sturm, M., Astakhov, A. S., & Xuefa, S. (2019). Anthropogenic traces in bottom sediments of Chukchi Sea. *Quaternary International*, 524, 86–92.

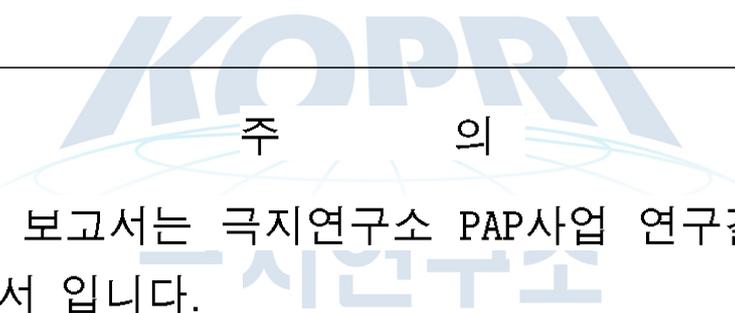
Wang, K., Munson, K. M., Beaupré-Laperrière, A., Mucci, A., Macdonald, R. W., & Wang, F. (2018). Subsurface seawater methylmercury maximum explains biotic mercury concentrations in the Canadian Arctic. *Scientific reports*, 8(1), 1–5.

Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C5), 7373–7382.

Zhang, J., Schweiger, A., Webster, M., Light, B., Steele, M., Ashjian, C., ... & Spitz, Y. (2018).

Melt pond conditions on declining Arctic sea ice over 1979 - 2016: Model development, validation, and results. Journal of Geophysical Research: Oceans, 123(11), 7983-8003.





주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 PAP사업 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 PAP 사업으로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.