

서북극해 고해양 환경 복원을 위한 유기분자
생체지표 발굴 연구

Specific molecular organic compounds
(biomarkers) for restoration of
Paleoceanography in western Arctic Sea

한양대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “서북극해 고해양환경 복원 연구”과제의 위탁연구“서북극해 고해양 환경 복원을 위한 유기분자생체지표 발굴 연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2011. 01 . 25

총괄연구책임자 : 남 승 일
위탁연구기관명 : 한양대학교
위탁연구책임자 : 신 경 훈
위탁참여연구원 : 윤 속 희
전 수 아

요 약 문

I. 제 목

서북극해 고해양 환경 복원을 위한 유기분자 생체지표 발굴 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 고해양 환경 변화 복원을 위한 유기지화학적 연구방법 발굴
- 서북극해역 과거 표층 해수의 고수온 변화 및 일차 생산성 복원

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 북극 코어 퇴적물의 1,13-diol, 1,14-diol, 1,15-diol 및 alkenone 분석

IV. 연구개발결과

- Proboscia diol index와 1,14-diol index를 이용 하여 깊이별 일차 생산량의 변화 양상을 확인 가능
- DI temperature의 복원을 통해 최근 30년 이내의 평균 수온이 과거에 비해 높아졌음을 확인
- E.huxleyi가 생성한 alkenone 분석 및 해석

V. 연구개발결과의 활용계획

- 본 연구 과제를 통해 Proboscia의 1,14-diols 및 Eustigmatophytes의 1,13-, 1,15-diols을 활용하여 연구 지역에서의 long core등의 분석으로 고해양 환경 복원이 가능할 것으로 기대됨.
- Alkenone 분석으로 계산된 $U^{K'}_{37}$ 값을 이용하여 서북극해 고해양 환경 복원에 활용이 가능할 것으로 기대됨.

Summary

I. Title

Specific molecular organic compounds (biomarkers) for restoration of Paleooceanography in western Arctic Sea

II. Significance and Objectives of the Study

- To determine organic molecular bio-proxies to reconstruct paleoenvironment.
- To reconstruct the paleotemperature changes and primary productivity in the past Arctic Ocean.

III. Scope and Content of the Study

- Analysis and interpretation of *Proboscia* diols and alkenones in Arctic multi core sediments.

IV. Results and discussion of the Study

- Identification of Changing Primary productivity for using *Proboscia* diol index and 1,14-diol index.
- Average water temperature was increased during last 30 years, through the DI temperature.
- *E. huxleyi* seems to be introduced into the western Arctic Ocean.

V. Suggestions for Applications

- In this study, analyzed 1,14-diols of *proboscia*, and 1,13- and 1,15-diols in Eustigmatophytes can use in study area of the index of paleoenvironment.
- U_{37}^K using alkenone from *E. huxleyi*, can be used for reconstruction of paleoenvironment in the western Arctic Ocean.

CONTENTS

SUMMARY (Korean)	2
SUMMARY (English)	3
CONTENTS (English)	4
CONTENTS (Korean)	6
List of Tables	8
List of Figures	9
Chapter 1. Introduction	12
Chapter 2. Current study for domestic and foreign	14
Section 1. International research trend	14
1. International research trend of diol	14
2. International research trend of alkenone	19
Section 2. Domestic research trend	21
1. Domestic research trend of diol	21
2. Domestic research trend of alkenone	22
Chapter 3. Results of the Study	23
Section 1. Study areas	23
Section 2. Materials and Methods	24
1. Method of diol	24
2. Method of alkenone	25
Section 3. Results and discussion	26
1. Age dating of Arctic core sediment	26
2. Analyzing diol in Arctic core sediment	28
3. Analyzing alkenone in Arctic core sediment	37

Chapter 4. Evaluation and contribution	41
Chapter 5. Application plan	42
Chapter 6. References	43

목 차

요약문	2
SUMMARY	3
CONTENTS	4
목차	6
List of Tables	8
List of Figures	9
제 1 장 서론	12
제 2 장 국내외 기술개발 현황	14
제 1 절 국외 기술 동향	14
1. Diol의 국외 기술 동향	14
2. Alkenone의 국외 기술 동향	19
제 2 절 국내 기술 동향	21
1. Diol의 국내 기술 동향	21
2. Alkenone의 국내 기술 동향	22
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	23
제 1 절 연구지역	23
제 2 절 재료 및 방법	24
1. Diol 분석 방법	24
2. Alkenone 분석 방법	25
제 3 절 결과 및 토의	26
1. 북극코어 퇴적물의 연대측정	26
2. 북극코어 퇴적물의 diols 측정	28
3. 북극코어 퇴적물의 alkenone 측정	37
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	41

제 5 장 연구개발결과의 활용계획	42
제 6 장 참고문헌	43

List of Table

Table. 1. The data of Pb 210 for depth and calculated year for Pb 210	28
Table. 2. Calculated diol index and Year for 03 MUC-01 from the Arctic.	31
Table. 3. Calculated diol index and Year for 05, 13 MUC-01 from the Arctic.	32
Table. 4. Calculated diol index and Year for 21, 27 MUC-01 from the Arctic.	33

List of Figures

Fig 1. Molecular Structure of 1.14, 1.15 diols of C28, C30, C32.	12
Fig 2. Structure of C37:2 and C37:3 alkenone.	13

Fig 3. Antarctic climate records of **a.** TOC content of JPC-33 core, and **b.** Mass accumulation rates of TOC (MARTOC) reflecting general productivity. **c.** Long-chain diol index of JPC-33 core reflecting *Proboscia* diatom productivity. **d.** Melt frequency observed at Siple Dome ice core (after Das & Alley 2008). Dark grey lines in **a**, **b**, and **c** represent running average with a 10% smoothing window 15

Fig 4. Average daily fluxes on the Somali Slope (sampling site 905, sediment trap MST-8B) and in the Somali Basin (sampling site 915, sediment trap MST-9G). TOC fluxes are in $\text{mg m}^{-2}\text{d}^{-2}$, C_{30} 1,15-diols and *Proboscia* diol fluxes are in $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-2}$ and *Proboscia alata*+*P. indica* valves and total diatom valve fluxes (from Koning et al., 2001) are in valves $\text{m}^{-2}\text{d}^{-2}$ 16

Fig 5. Partial gas chromatogram of total saponified extract of *Apedinella radians* showing TMS derivatized C28, C30 and C32 alcohols, and 1,14-diols. 16

Fig 6. Phylogenetic tree of Ochrophyta (photosynthetic stramenopiles) based on the 18S rRNA gene, including a geological time scale [simplified from Brown and Sorhannus (2010)]. Long chain 1,14-diols have been identified in *Proboscia* species belonging to the Bacillariophyceae (diatoms), which branched off ca. 500 Ma ago, and in *Apedinella radians*, belonging to the Dictyochophyceae, which branched off ca. 450 Ma ago. 17

Fig 7. Relative abundances of long chain 1,13- and 1,15-diols in marine sediments. 18

Fig 8. Gas chromatograms of the long-chain, unsaturated ketons compositions measured in cultures of *E.huxleyi* grown 10 °C and 25°C. 20

Fig 9. Core location map of Chukchi sea 23

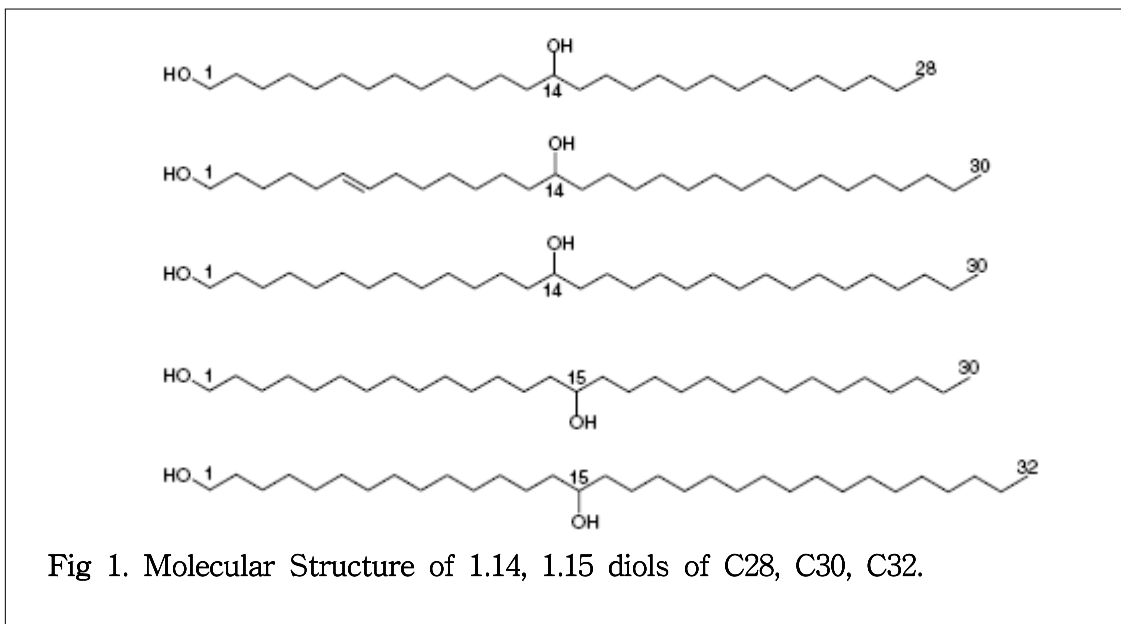
Fig 10. Analytical procedure of Diols.	24
Fig 11. Analytical procedure of Alkenones	25
Fig 12. Calculated year(B.P.) for using Pb-210.	27
Fig 13. Partial capillary gas chromatograms showing the distribution of long-chain diols.	29
Fig 14. The index of Proboscia diol.	33
Fig 15. The index of 1,14-diols index.	34
Fig 16. The upwelling index of 1,14 diols and 1,15 diols.	35
Fig 17. Calculated temperature for using DI index.	36
Fig 18. Partial capillary gas chromatograms showing the distribution of long-chain lipids (alkenones and alkenoates)	37
Fig 19. The concentration ($\mu\text{g/g}$) of 37:2, 37:3 and 37:2 + 37:3 alkenone from the core sediments from Chukchi sea.	38
Fig 20. Calculated temperature by UK'37 from the core sediments from Chukchi sea	40

제 1장 서론

알래스카(Alaska)와 시베리아(Siberia) 북부에 위치한 서북극해의 평균수온은 지난 100년간 다른 지역에 비해 대략 2배정도의 온도 상승을 보이며 온난화 현상에 빠르게 반응하고 있다(IPCC Climate change 2007, <http://www.incc.ch/>) . 이로 인하여 서북극 해역의 해빙이 수십년간 하계에 급격하게 쇠퇴하는 모습이 나타나고 있다. 북극해에 대한 최근의 관측 결과에서는 기존의 결과에 비해 매우 높은 1차생산력을 나타내고 있는데(Conte et al., 1998; Gosselin et al., 1997), 이와 같이

높은 1차생산에 의해 생성된 유기물은 북극해 해양생태계에 에너지를 공급하고 (Wheeler et al., 1996), 상당부분은 해저퇴적물에 저장되는 것으로 사료된다.

규조류인 *Proboscia* diatoms은 C28과 C30 1,14-diols을 생성하는 종 특이성을 갖는 것으로 알려져 있는데 이 생체지표화합물도 다른 생체지표들과 같이 해저퇴적물 내에서 잘 보존되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 *Proboscia* diatoms이 생산한 장족형 1, 14-diols과 Eustigmatophyte이 생성하는 장족형 1, 13 또는 1, 15-diols은 생산력 지표로서 계절적 용승의 영향을 받는 지역이나 영양염이 풍부한 수괴에서 주로 검출되고 있다 (Versteegh et al., 1997; Sinninghe Damste et al., 2003; Willmott et al., 2008).



한편 Willmott et al. (2010)은 서남극 해저퇴적물 코아 시료를 분석하여 홀로세 중기로 부터 후기까지 약 8500년간의 TOC 농도와 MAR_{TOC} 그리고 Diol index를 Siple dome events 자료와 비교하여 규조류 *Proboscia* species의 일차생산력이 하계 평균 수온, 외해의 영향, 대기순환 활동 변화등과 같은 기후 프로세스들에 의해 조절되는 것으로 해석하였다. 또한 이와 같이 규조류 *Proboscia* species의 일차생산력의 변동을 해석하기 위한 지표로 다음과 같은 Diol index를 사용하였는데 여기서 제시된 Diol index는 규조류 *Proboscia* species의 일차생산력의 지표로서 규조류 *Proboscia* species의 고수온 지표인 *Proboscia* Diol index와는 또 다른 지표로서 이 또한 고해양 환경 복원 연구에 유용하게 활용 될 수 있다고 제안되었다.

Diol index

$$= \frac{(C_{28} + C_{30} \text{ 1,14-diols})}{[(C_{28} + C_{30} \text{ 1,14-diols}) + (C_{28} + C_{30} \text{ 1,13-diols})]}$$

또한 alkenone(C₃₇)의 이중결합분포(U_{37^{k'}})를 이용한 알케논 고수온계(古水溫計)는 과거의 표층해수의 온도변동을 복원하기 위한 탁월한 수단으로 그 보급과 연구 발전 속도가 대단히 빠르게 진행되고 있다. 그러나 해수중의 현탁입자와 해저퇴적물로부터 미량의 알케논을 추출하여 정량적으로 분석하는 것은 지질화합물(lipid compounds) 분석에 숙련된 단지 일부의 연구자들에 의해서만이 가능한 실정이다. 따라서, 본 위탁과제를 통해서 알케논 분석 방법의 확립과 함께 북부 베링해 및 서북극해 해저퇴적물에 함유된 알케논의 분석을 수행함으로써 향후 서북극해 고기후 변화 및 고해양생태계 변동을 해석하고자 한다.

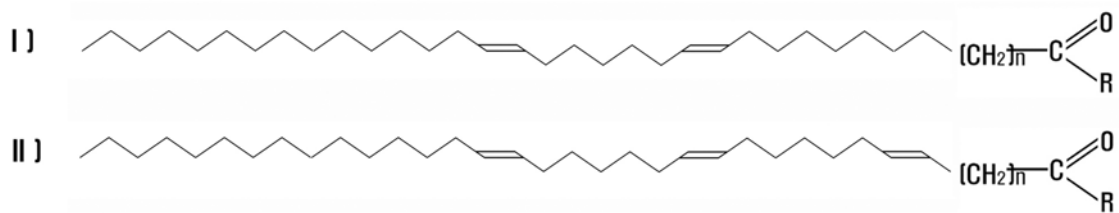


Fig 2. Structure of C37:2 and C37:3 alkenone.

따라서 본 연구에서는 지구온난화로 인하여 전 지구적 기후 변화에 의해 가장 민감하게 반응하지만 연구 현황이 부족한 서북극 해역을 알케논과 다이올을 이용하여 고해양의 일차생산성과 수온을 복원하는 것을 연구 목표로 한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술 동향

1. diol의 국외 기술 동향

규조류 (Diatom; Proboscia) 분자생체지표와 관련된 연구는 왕립 네덜란드 해양연구소 Jaap S.Sinninghe Damste 연구실에서 최초로 시도하여 2009년 9월 독일 브레멘에서 개최된 국제 유지지구화학 심포지움에서 향후 극지해역 규조류의 일차 생산

성 및 고수온 복원 지표로서의 개발 가능성이 제기되었다 (Willmott et al., 2010).

규조류인 *Proboscia* diatoms은 mono-unsaturated 및 saturated 상태의 C28과 C30 1,14-diols을 생성하는 중 특이성을 갖는 것으로 알려짐과 동시에 이들 생체지표화합물도 다른 생체지표들과 같이 해저퇴적물 내에서 잘 보존되는 것으로 보고되었다. 따라서 *Proboscia* diatoms이 생산한 장측형 1, 14-diols과 다른 미세조류들이 생성하는 장측형 1, 15 또는 1, 13-diols은 *Proboscia* diatoms의 생산력 지표로서 Arabian Sea의 용승 강도와 남극대륙의 서풍 강도에 대한 과거 변동의 기록을 복원하는데 활용될 가능성이 제기되어졌다 (Rampen et al., 2008; Willmott et al., 2008).

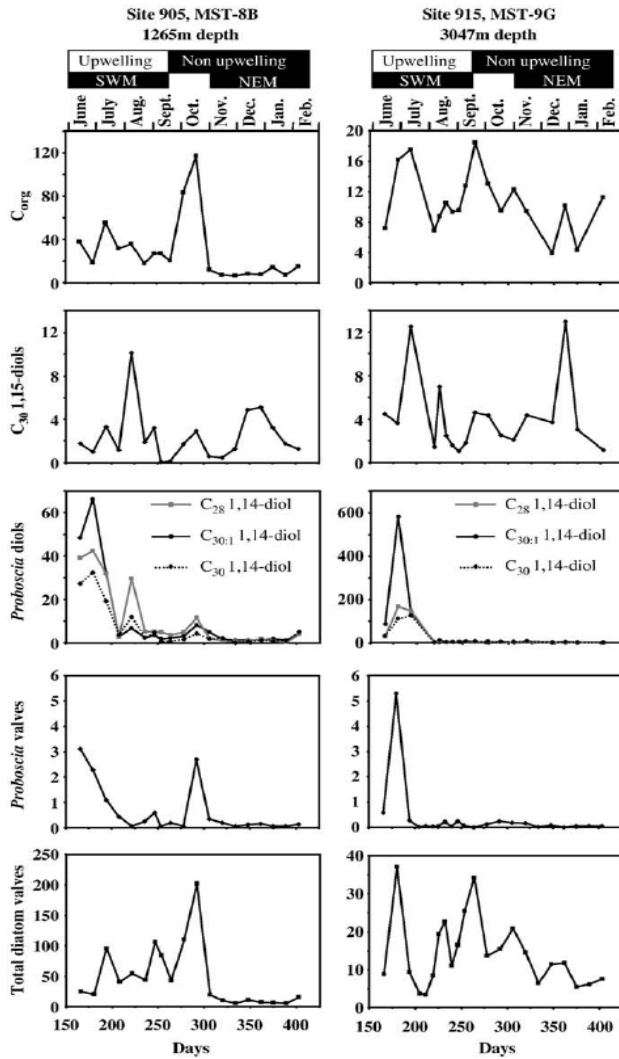


Fig 4. Average daily fluxes on the Somali Slope (sampling site 905, sediment trap MST-8B) and in the Somali Basin (sampling site 915, sediment trap MST-9G). TOC fluxes are in $\text{mg m}^{-2}\text{d}^{-2}$, C_{30} 1,15-diols and *Proboscia* diol fluxes are in $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-2}$ and *Proboscia alata+P. indica* valves and total diatom valve fluxes (from Koning et al., 2001) are in valves $\text{m}^{-2}\text{d}^{-2}$.

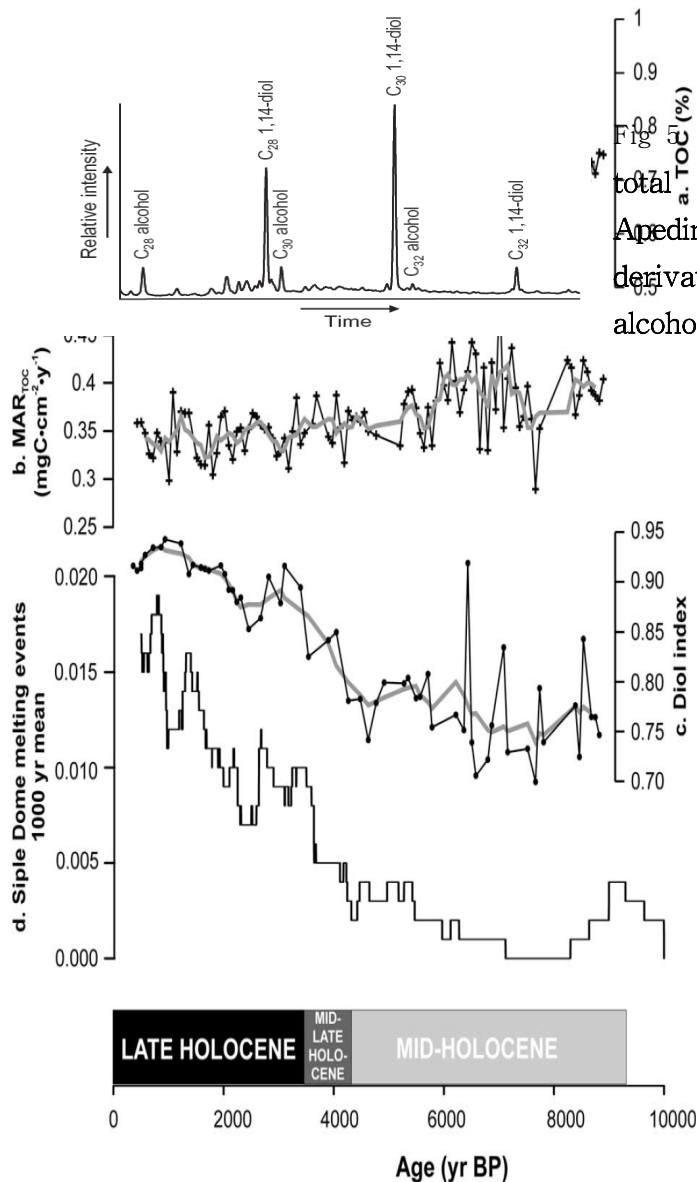
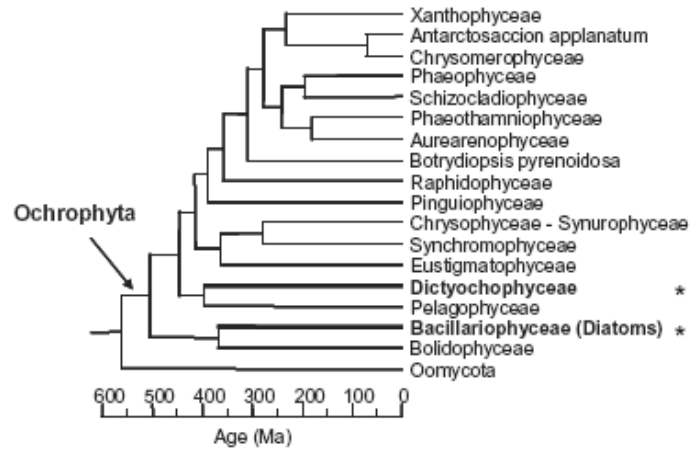


Fig. 9. Antarctic climate records of **a.** TOC content of JPC-33 core, and **b.** Mass accumulation rates of TOC (MARTOC) reflecting general productivity. **c.** Long-chain diol index of JPC-33 core reflecting *Proboscia* diatom productivity. **d.** Melt frequency observed at Siple Dome ice core. Dark grey lines in **a**, **b**, and **c** represent running average with a 10% smoothing window.

그러나 Rampen et al.(2011)에 의해 Saturated 된 C28과 C30 1,14-diols은 *Proboscia* diatom 뿐만 아니라 *Apendinella*에서도 생성되는 것으로 확인 되어졌다 (Fig. 4). 한편으로 18S rRNA 분석을 통해 *Apendinella*는 약 500Ma 년 전 Ochrophyta로부터 기원된 Dictyochophyceae의 종으로 이는 지역적 특성을 갖는 *Proboscia* 종과는 달리 전 세계적으로 분포하며 특히 estuarine지역에서 우점하는 것으로 보고되었다 (Rampen W et al. 2011).

Fig 6. Phylogenetic tree of Ochrophyta (photosynthetic stramenopiles) based on the 18S rRNA gene, including a geological time scale [simplified from Brown and Sorhannus (2010)]. Long chain 1,14-diols have been identified in *Proboscia* species belonging to the Bacillariophyceae (diatoms), which branched off ca. 500



Ma ago, and in *Apedinella radians*, belonging to the Dictyochophyceae, which branched off ca. 450 Ma ago.

이 연구 결과로 인해 고해양 환경 복원에서의 1,14-diols의 활용에 대한 기존의 연구에 대한 의문이 제시된 가운데 International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG)에서 Rampen et al.(2011)에 의해 발표된 연구 결과에서는 1,14-diols 보다 Eustigmatophytes에서 생성되는 1,13과 1,15 diols가 수온 변화에 더 높은 상관관계를 보여주는 데이터가 제시되었고(그림 6), 이는 diol의 새로운 고수온 지표가 될 수 있으며 기존의 Proboscia 1,14-diol을 이용한 index보다 고수온 복원을 위한 지표로서 보다 더 유용하게 활용될 수 있다는 가능성을 보여준 것이라고 할 수 있다.

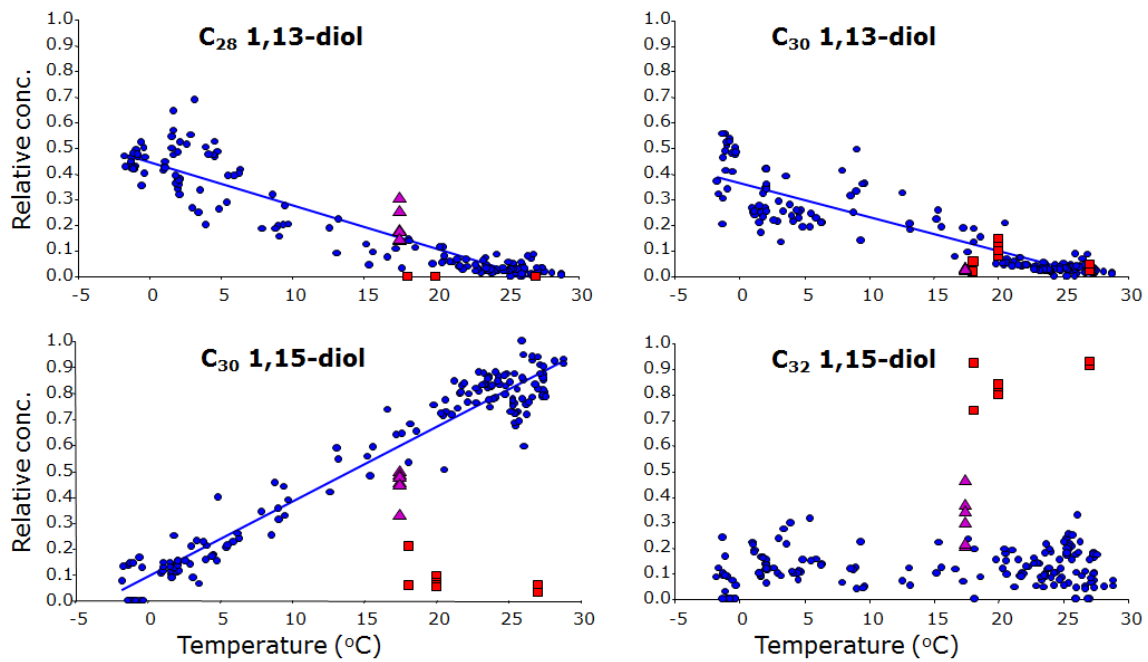


Fig 7. Relative abundances of long chain 1,13- and 1,15-diols in marine sediments.

Eustigmatophyte에서 생성되는 장족형 1,13 diol과 1,15 diol를 사용하는 Diol index는 아래와 같은 계산식에 의해 얻어질 수 있다.

$$DI = \frac{[C_{30} \text{ 1,15-diol}]}{[C_{28} + C_{30} \text{ 1,13-diols}] + [C_{30} \text{ 1,15-diol}]}$$

뿐만 아니라 장족형 1,13 , 1,15 diols를 이용하여 계산한 Diol index 값을 활용하여 Temperature의 복원 역시 가능함을 제시하였다.

2. Alkenone의 국외 기술 동향

유기생체분자지표인 알케논은 Prymneisiophyte의 세포내에 세포벽을 구성하는 중성지질 중 탄소수가 굉장히 크고 복수의 이중결합을 갖는 직경탄화수소의 말단 부근에 산소가 붙어 있는 화합물로 알케논의 분석은 Prymneisiophyte 생산을 복원하고 나아가 탄소 수 37개 알케논의 이중결합분포가 생식수온에 의해 결정되는 것을 이용하여 현장수온과 비교하는데 활용가능하다.

해양퇴적물 내에서의 장족 탄화수소 alkanones의 기록은 과거의 SST(Sea Surface Temperature)의 변화를 보여준다. C₃₇~C₃₉의 methyl과 ethyl alkenone과 alkenoate는 Haptophyte algae에 의해서만 생물학적으로 발생된다. 특히 이중에서 cosmopolitan coccolithophorid *Emiliania huxleyi* 과 이와 유사한 종인 *Gephyrocapsa oceanica*에서 나타난다. 이들은 SST에 의해 불포화 형태로 바뀌게 되는데 이를 수온과 비교해 보면 정비례적인 관계를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 표층 퇴적물이나 수과의 분석을 통해서도 입증된 바이다. 온도와 C₃₇ alkenone의 구성과의 관계는 다음 두개의 식을 통해 계산할 수 있다.

$$U_{37}^K = (C_{37:2} - C_{37:4}) / (C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4})$$

$$U_{37}^{K'} = C_{37:2} / (C_{37:2} + C_{37:3})$$

보통 두 번째 식을 더 많이 사용하는데 이는 C_{37:4}의 값과 수온의 관계에 대해 여전히 논쟁이 되고 있기 때문이다.

Brassell et al. (1986)에 의해 발표된 좀 더 체계적인 alkenone과 수온과의 관계식 $\{U_{37}^k = (C_{37:2} - C_{37:4}) / (C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4})\}$ 은 Prahl 과 Wakeham (1987)의 배양실험에 의해 서로 다른 온도에서의 *E. huxleyi* (clone 55a, NEPCC)의 생장이 수량화되었다. 그 후 알케논(C₃₇)의 이중결합수의 상대적인 분포와 배양된 수온의 관계를 나타내는 지표(U₃₇^k)는 Prahl과 Wakeham (1987)에 의해 성장온도 8°-25°C의 범위에서 보다 간단한 지표 $U_{37}^{k'} = C_{37:2} / (C_{37:2} + C_{37:3})$ 로 수정되었다. 아래의 그림 2는 Prymneisiophyte (*Emiliania huxleyi*)를 10°C와 25°C의 수온 조건에서 각각 배양하여 얻어진 *E. huxleyi*의 세포들로부터 추출한 알케논 (C₃₇)중 이중결합이 2개인 C_{37:2}와 3개의 이중결합을 갖는 C_{37:3}의 농도비가 성장온도에 따라 크게 바뀌었다는 것을 보여주고 있다.

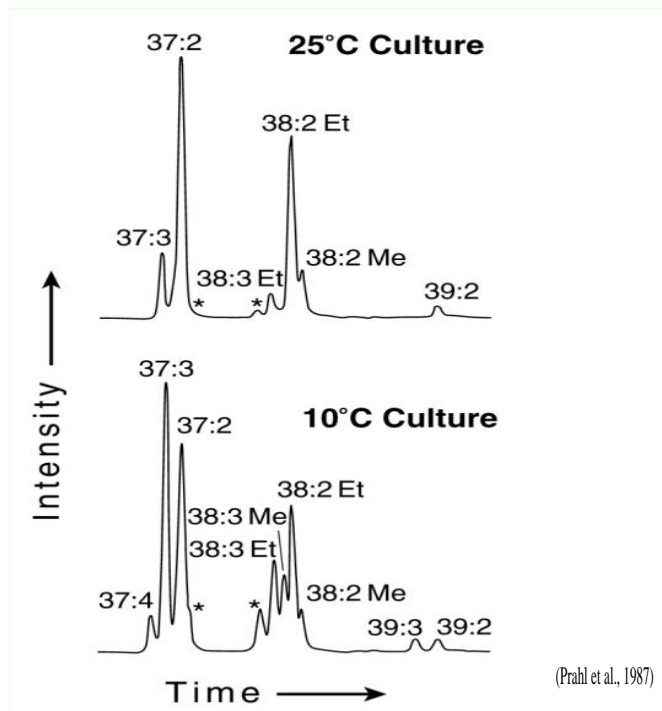


Fig 8. Gas chromatograms of the long-chain, unsaturated ketons compositions measured in cultures of *E.huxleyi* grown 10 °C and 25°C.

제 2 절 국내 기술 동향

1. Diol의 국내 기술 동향

해양 퇴적물에서 추출한 Diol을 활용하여 고해양을 복원하는 연구는 우리나라뿐만 아니라 세계적으로도 초기단계로 여전히 여러 학술적 이견이 제시되고 있는 것이 현실이다. 특히 본 연구과제에서 제안된 여러 diol의 index들을 활용한 연구는 국내에서는 본 연구실에서 처음으로 시도되었으며, 본 연구를 통해 북극 Chukchi Sea의 코어퇴적물 시료를 이용한 C28, C30, C32의 1.13, 1.14, 1.15 diol 분석 및 계산 값들을 활용하여 퇴적시기의 상대적인 일차생산력 및 Diol Index Temperature를 복원하였다. 또한 북극 코어퇴적물 시료뿐만 아니라 여러 해양 퇴적물시료에서의 Diol 분석을 통해 계산된 Index 값의 활용 가능성을 보다 적극적으로 검토하는 단계이다.

2. Alkenone의 국내 기술 동향

고해양 환경 복원을 위한 유용한 방법으로 전 세계적으로 크게 주목을 받아온 알케논에 관한 연구가 국내에서는 거의 수행 되지 못하고 있다. 국내에서 수행된 연구로는 동해 울릉분지에서 채취한 퇴적물 코어의 상부 시료에서 분석된 alkenone으로 계산한 표층 수온이 11월의 동해 평균 수온과 일치한다는 연구결과와 울릉분지의 코어 퇴적물에서 분석된 alkenone 결과에 따라 약 11~15 kyr 전에 표층 수온이 오늘날 보다 2~4℃ 더 낮았다는 것이 보고된 바 있다. 또한 Shin and Yoon (2007)은 우리나라 남동해 표층 퇴적물에서 alkenone으로 계산한 수온과 시료 채취 현장의 수온을 비교하여 평균 1.98℃의 차를 보인다고 보고한바 있고 이를 통해 전 세계적으로 널리 사용되고 있는 Prahl et al. (1988)의 알케논 수온 관계식이 한반도의 연근해에서는 그대로 적용되기 힘들기 때문에 우리나라 연근해에서 활용할 수 있는 상관식 개발의 중요성이 강조되었다.

제 3장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1절 연구지역

본 연구가 실시된 해역은 미국 알래스카(Alaska)와 러시아의 시베리아(Siberia) 인근으로 총 10개의 Multi core와 7개의 Box core 시료가 채취되었으며, 이중에서 St-03, St-05, St-13, St-21, St-27의 다섯 정점의 시료에 대한 지질생체지표 분석을 수행하였다. 이 정점들을 버포트 해(Beaufort Sea)와 근접한 चु치해(Chukchi Sea) 북부에 위치해 있으며 대륙붕 근처에 위치하기 때문에 수심이 얕은 해역에 위치해 있다. 1993년에 발표된 바로는 이 해역의 평균 수온은 0.4에서 0.8℃이지만 지구온난화로 인한 전 지구적 기후변화에 의해 가장 민감하게 반응하고 있는 해역 중 하나로 보고되고 있어 극지 해역 온난화의 영향으로 지속적으로 수온이 상승했을 것으로 사료된다.

또한 본 연구지역은 시베리아 연안 해류(Siberian Coastal current)와 베링 strait을 통한 태평양 수괴의 유입에 의한 베링해 연안 수 (Bering shelf water) 그리고 버포트 환류(Beaufort Gyre)의 영향을 받는 해역으로서 물리적, 화학적, 생물학적인 변화가 매우 복잡적으로 일어나는 해역으로 알려져 있다.

제 2절 재료 및 방법

1. Diol 분석 방법

본 연구해역 5개 정점 코아 퇴적물 내의 C28, C30, C32의 1.13, 1.14, 1.15 diol을 분석하기 위해 각 코아 시료를 깊이별로 세분하고 동결 건조 시킨 후 균질 분말화한 4~10g의 시료를 가속 용매 추출기 (Accelerated Solvent Extraction-ASE)에 넣고 혼합 비율 9:1의 유기용매 Dichloromethane / Methanol (DCM/MeOH)를 이용하여 추출한다.

추출한 용매는 Alumina column을 이용해 다음과 같이 Apolar와 Polar로 분리한다; 첫 번째로 Hexane/Dichloromethane의 혼합 비율을 9:1로 Apolar Fraction을 분리하고 이어서 Dichloromethane/Methanol의 혼합비율 1:1로 Polar Fraction을 분리하게 된다.

분리해 낸 Polar Fraction에 Pyridine과 N,O-bistrifluoroacetylacetamide(BSTFA)을 각각 25 μ l 첨가한 후 60℃ 오븐에서 20분간 반응시킨다. Silylate시킨 Polar

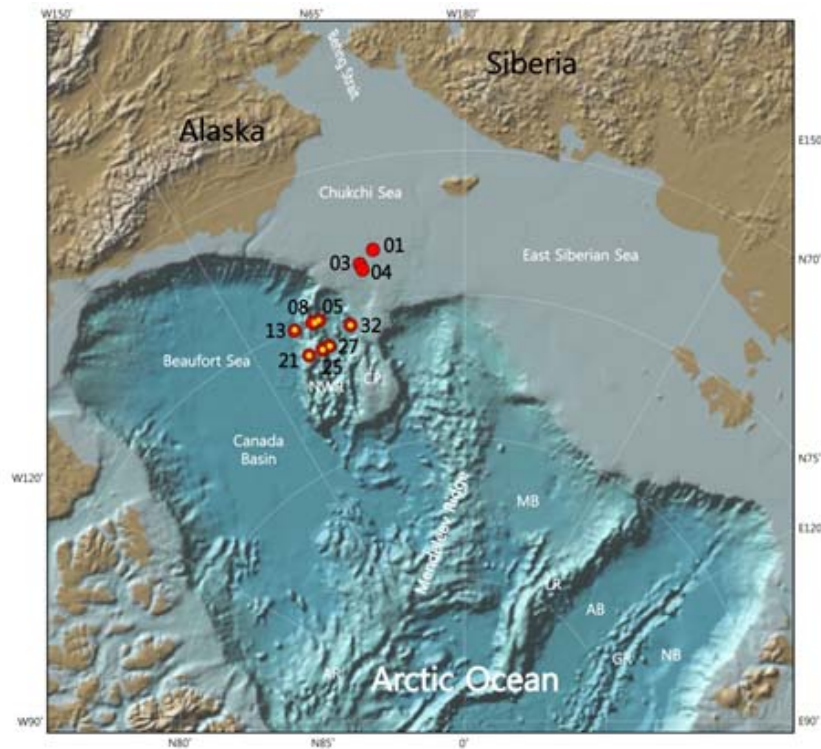


Fig 9. Core location map of the northern Chukchi Sea

Fraction은 100 μ l의 Ethyl acetate를 넣은 후 GC-MS를 이용하여 diol compounds의 정량 정성 분석을 실시한다.

2. Alkenone 분석 방법

건조된 후 분말상태인 시료 6 g의 퇴적물을 자동용매추출기 (Automated Solvent Extractor, ASE 200, Dionex)를 이용하여 세 번 추출한 뒤 각각의 추출 용액을 합쳐 evaporator로 농축 시킨다. 추출되어 농축된 total lipid는 Al₂O₃ chromatography column을 사용하여 fraction 1 : n-hexane (Hydrocarbon), fraction 2 : n-hexane/dichloromethane (1:1) mixture (aromatic and ketone) 두개의 생체지표로 분리한다. fraction 2에 포함된 alkenone은 bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide 로 derivatization 시킨다. alkenone 측정을 위해 질소기체를 사용하여 농축한 뒤 gas chromatography (Shimadzu GCMS)로 분석을 수행하였다.

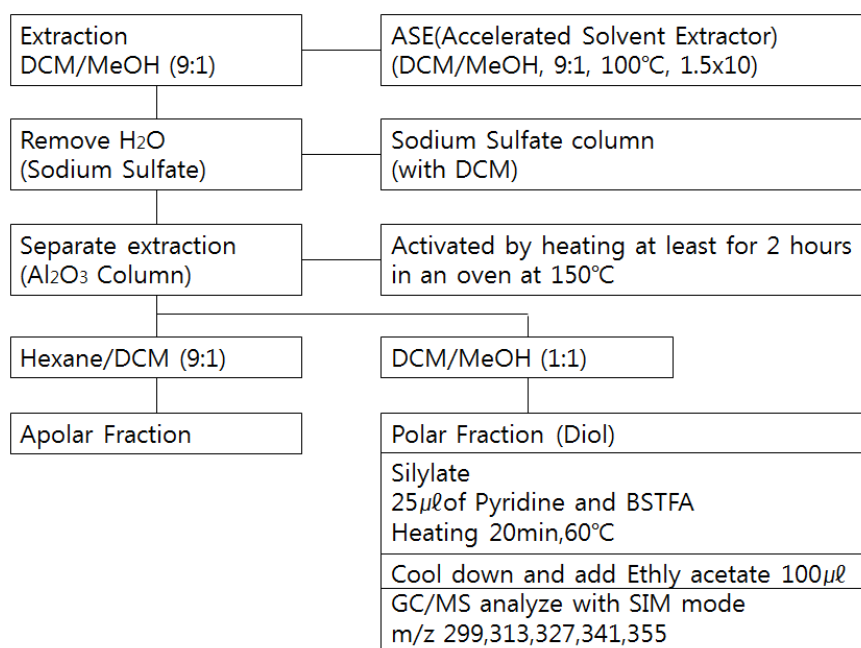


Fig 10. Analytical procedure of diols

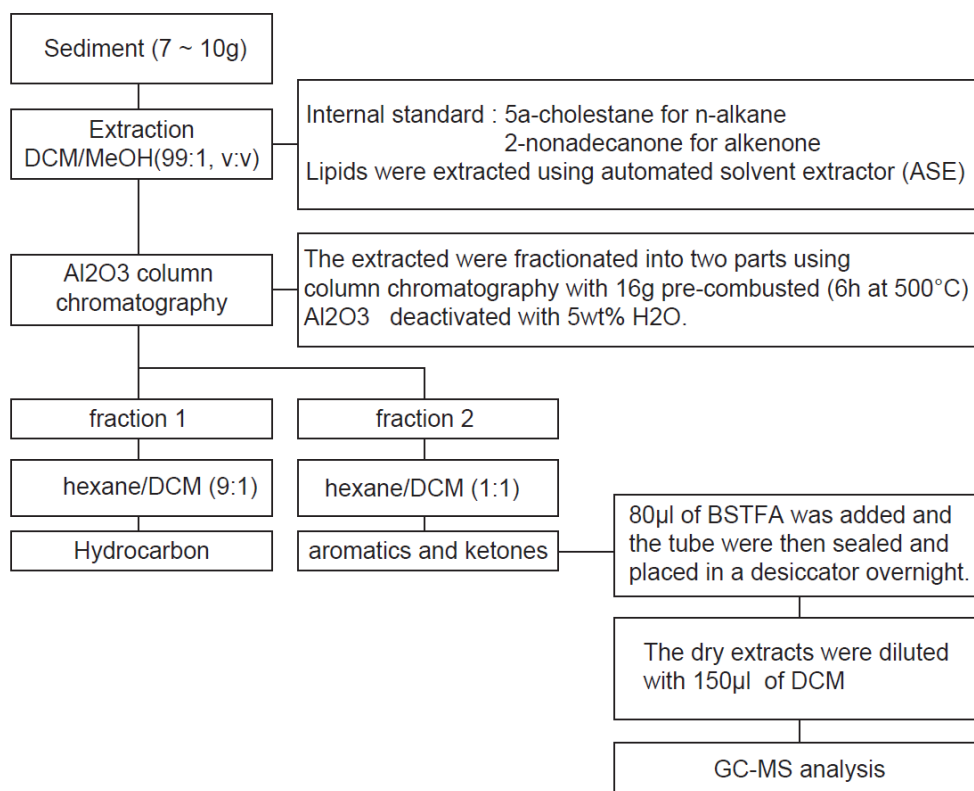


Fig 11. Analytical procedure of Alkenones

제 3절 결과 및 토의

1. 북극 코어 퇴적물의 연대측정

본 연구실에서는 모두 5개의 Multi core 시료 (St-03; 22cm, St-05; 26cm, St-13; 18cm, St-21; 16cm, St-27; 26cm)에 대해 분석을 수행하였는데, 각 core 시료를 2cm 간격으로 분획하여 총 55개의 시료에 대해 유기생체지표(diols과 alkenones)를 분석하였다.

그 중 연대측정은 5개의 Multi core중 2개 코어 (03MUC-01, 21MUC-01)에 대하여 분석하였는데 여러 방사성동위원소 중 연대측정 시에 가장 많이 사용되고 있는 Pb 210을 분석함으로써 이를 복원하였다. Pb 210의 분석은 한국기초과학지원연구원에 의뢰하여 분석하였다.

Table 1은 분석된 Pb 210의 값을 다음의 수식을 이용하여 연대를 복원한 데이터이rh, Fig 12는 이를 코어 깊이에 따라 그래프로 나타낸 것이다. 이 수식에서 N은 잔류 값, N_0 는 초기 값, T는 반감기(22.3년), t는 연대를 나타낸다.

$$N = N_0 \times \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{T}}$$

Table. 1. The data of Pb 210 for each sediment depth and calculated year based on Pb 210

Station Depth (cm)	St-03		St-21	
	Pb210 (mBq/g)	연 대 (yr.B.P)	Pb210 (mBq/g)	연 대 (yr.B.P)
0 - 2	72	0	121	0
2 - 4	59	4.44	34	28.31
4 - 6	56	5.60	34	28.31
6 - 8	40	13.11	38	25.83
8 - 10	32	18.08	34	28.31
10 - 12	33	17.40	34	28.31
12 - 14	32	18.08	37	26.42
14 - 16	28	21.06	33	28.97
16 - 18	24	24.50		
18 - 20	24	24.50		
20 - 22	25	23.59		
22 - 24				
24 - 26				
26 - 28				

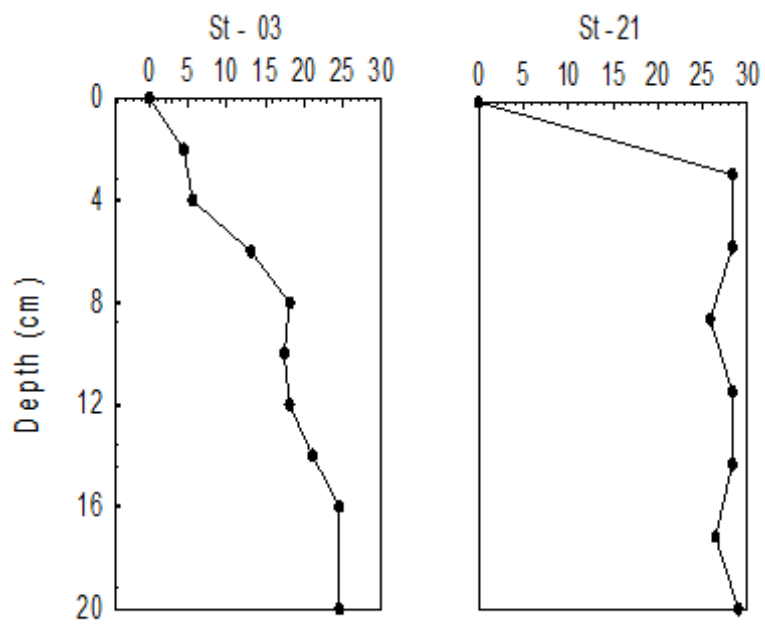


Fig 12. Calculated year(B.P.) for using Pb-210.

2. 북극 코어 퇴적물의 diols 측정

Fig. 13은 GC-MS를 통해 분석된 C28부터 C32까지의 unsaturated 또는 saturated 된 1,12-, 1,13-, 1,14-, 1,15-diol의 피크들을 나타내며 각 피크의 intensity에 대해 Rampen et al. (2009, 2011)을 이용하여 diol index들을 계산하였다. (Table 2, 3, 4)

$$\text{Pr oboscia diolindex} = \frac{(C30\ 1,14)}{(\blacksquare\blacksquare 30\ 1,14 + \blacksquare\blacksquare 28\ 1,14)}$$

$$1,14 - \text{Diolindex} = \frac{(C28\ 1,14 + C30\ 1,14)}{(C28:11,14 + C28\ 1,14 + C30:11,14 + C30\ 1,14)}$$

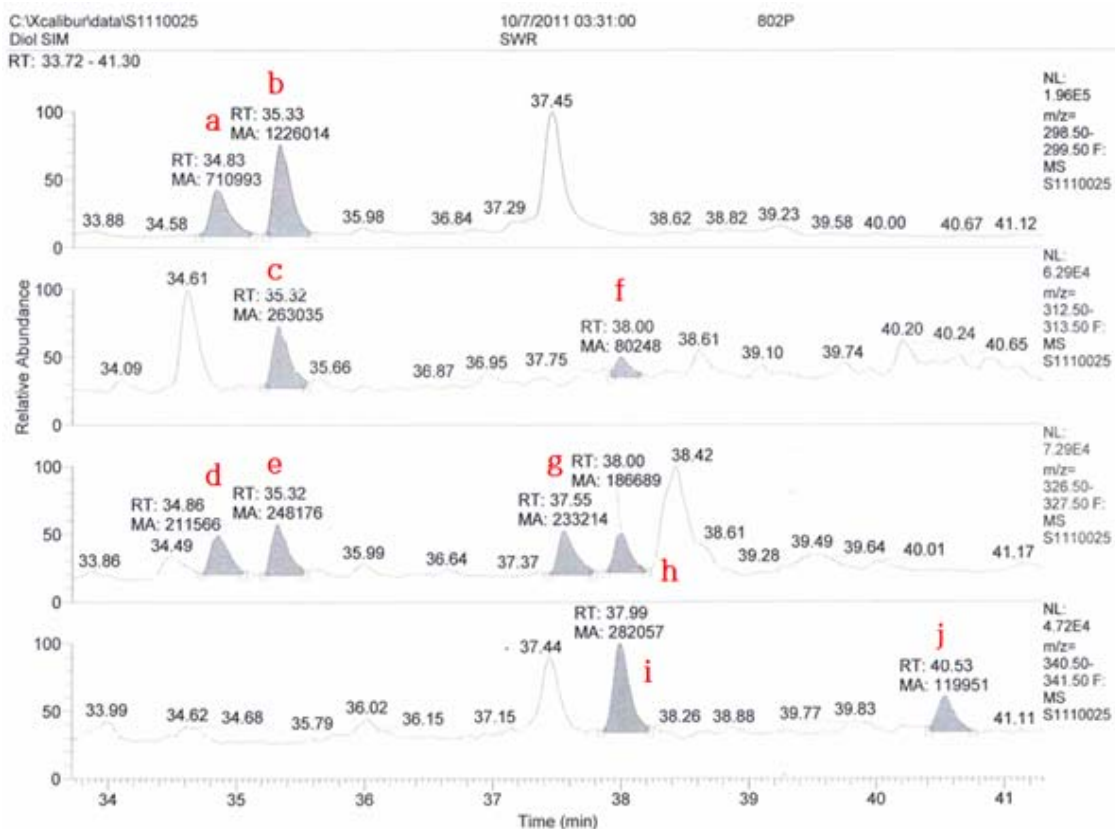


Fig 13. Partial capillary gas chromatograms showing the distribution of long-chain diols.

- a - C28 1,14 unsaturated diol (C28:1 1,14)
- b - C28 1,14 saturated diol (C28 1,14)
- c - C28 1,13 saturated diol (C28 1,13)
- d - C28 1,12 unsaturated diol (C28:1 1,12)
- e - C28 1,12 saturated diol (C28 1,12)
- f - C30 1,15 saturated diol (C28 1,15)
- g - C30 1,14 unsaturated diol (C30:1 1,14)
- h - C30 1,14 saturated diol (C30 1,14)
- i - C30 1,13 saturated diol (C30 1,13)
- j - C32 1,15 saturated diol (C32 1,15)

Table. 2. Calculated diol index at St-03

Depth	yr.B.P.	PD index	1,14-diol index	1,13 -upwelling	1,15 -upwelling	DI index	DIT
St-03							
0	0	0.62	0.91	0.73	0.94	0.15	2.70
2	4.44	0.68	0.85	0.71	0.92	0.17	2.11
4	5.60	0.67	0.88	0.71	0.92	0.17	2.20
6	13.11	0.65	0.88	0.71	0.93	0.16	1.80
8	18.08	0.67	0.85	0.67	0.91	0.16	1.94
10	17.40	0.64	0.87	0.71	0.92	0.17	2.13
12	18.08	0.65	0.87	0.72	0.92	0.18	2.34
14	21.06	0.67	0.89	0.69	0.92	0.17	2.05
16	24.50	0.68	0.90	0.70	0.91	0.19	2.76
18	24.50	0.71	0.91	0.69	0.91	0.19	2.86
20	23.59	0.68	0.91	0.70	0.92	0.18	2.39
Max		0.71	0.91	0.73	0.94	0.19	2.86
MIn		0.62	0.85	0.67	0.91	0.15	1.52
Mean		0.66	0.88	0.71	0.92	0.17	2.23

Table. 3. Calculated diol index at St-05, St-13

Depth	yr.B.P.	PD index	1,14-diol index	1,13 -upwelling	1,15 -upwelling	DI index	DIT
St-05							
0	-	0.25	0.80	0.56	0.92	0.10	1.01
2	-	0.52	0.74	0.36	0.89	0.06	0.66
4	-	0.48	0.75	0.39	0.87	0.09	0.87
6	-	0.36	0.70	0.48	0.84	0.15	1.52
8	-	0.64	0.85	0.34	0.85	0.08	0.86
10	-	0.67	0.85	0.33	0.95	0.02	0.24
12	-	-	-	-	-	-	-
14	-	0.55	0.72	0.36	0.83	0.11	1.08
16	-	0.66	0.70	0.32	0.85	0.08	0.79
18	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-
22	-	0.60	0.80	0.34	0.90	0.05	0.52
24	-	0.79	0.78	0.26	0.85	0.06	0.58
	Max	0.79	0.85	0.56	0.95	0.11	1.08
	Min	0.25	0.70	0.26	0.83	0.02	0.24
	Mean	0.55	0.77	0.37	0.88	0.08	0.81
St-13							
0	0	0.73	0.59	0.33	0.77	0.13	1.31
2	7.95	0.54	0.55	0.38	0.71	0.20	2.01
4	9.04	0.63	0.49	0.36	0.70	0.19	1.96
6	9.61	0.69	0.54	0.31	0.76	0.13	1.28
8	5.45	0.63	0.58	0.34	0.76	0.14	1.42
10	7.95	0.57	0.47	0.41	0.70	0.23	2.32
12	10.78	0.82	1.00	0.25	0.86	0.05	0.51
14	0.37	0.18	0.76	0.63	0.90	0.15	1.57
16	0.37	0.70	0.64	0.32	0.81	0.10	1.05
	Max	0.82	1.00	0.63	0.90	0.23	2.32
	Min	0.18	0.47	0.25	0.71	0.05	0.51
	Mean	0.61	0.62	0.37	0.77	0.15	1.49

Table. 4. Calculated diol index at St-21, St-27

Depth	yr.B.P.	PD index	1,14-diol index	1,13 -upwelling	1,15 -upwelling	DI index	DIT
St-21							
0	-	0.72	0.72	0.30	0.87	0.06	0.64
2	-	0.71	0.71	0.30	0.85	0.07	0.73
4	-	0.77	0.72	0.28	0.85	0.06	0.65
6	-	0.52	0.45	0.43	0.68	0.26	2.62
8	-	0.50	0.52	0.21	0.71	0.10	1.00
10	-	0.80	0.77	0.29	0.88	0.05	0.55
12	-	0.75	0.72	0.30	0.86	0.06	0.64
14	-	0.44	0.49	0.20	1.00	0.00	0.00
Max		0.80	0.77	0.43	0.68	0.26	2.62
Min		0.50	0.45	0.21	1.00	0.00	0.00
Mean		0.65	0.64	0.29	0.84	0.08	0.86
St-27							
0	-	0.29	0.83	0.48	0.90	0.09	0.93
2	-	0.35	0.77	0.45	0.86	0.11	1.17
4	-	0.14	0.71	0.40	0.85	0.11	1.09
6	-	0.30	0.74	0.46	0.87	0.11	1.17
8	-	0.55	0.73	0.33	0.87	0.07	0.69
10	-	0.35	0.75	0.43	0.85	0.12	1.19
12	-	0.38	0.75	0.45	0.86	0.12	1.25
14	-	0.63	0.46	0.33	0.67	0.19	1.96
16	-	0.60	0.45	0.18	0.63	0.12	1.17
18	-	-	-	-	-	-	-
20	-	0.88	0.67	0.27	0.80	0.08	0.86
22	-	-	-	-	-	-	-
24	-	0.78	0.62	0.29	0.78	0.10	1.03
26	-	-	-	-	-	-	-
Max		0.88	0.45	0.18	0.63	0.08	0.86
Min		0.14	0.83	0.48	0.90	0.19	1.96
Mean		0.48	0.68	0.37	0.81	0.11	1.14

Diol index 중 가장 처음으로 알려진 PD index와 후에 Proboscia diatom 이외의

Dyctiochophyceae의 *Apedinella*에서도 1,14-diols이 생성된다는 연구 결과와 함께 발표된 1,14-diol index를 depth에 따라 비교해 보면 두 데이터가 깊이별로 비슷한 양상을 보이고 있으나 1,14-diol index가 더욱 명확한 변화를 보이는 것을 알 수 있다 (Fig14, 15). St-03, 05, 27과 St-13, 21이 서로 비슷한 양상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 하지만 St-03, 05, 27 코어에서 확인할 수 있듯이 퇴적물 깊이가 깊어짐에 따라서 PD index와 1,14-diol index의 값이 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 깊이가 깊어짐에 따라 1, 14diol의 양이 많아짐을 의미하고 이로써 이 시기에 *Proboscia*와 *Apendinella*의 양이 많았다는 것을 의미하는 것으로써 이 시기에 일차생산량이 더욱 높았다고 사료될 수 있다.

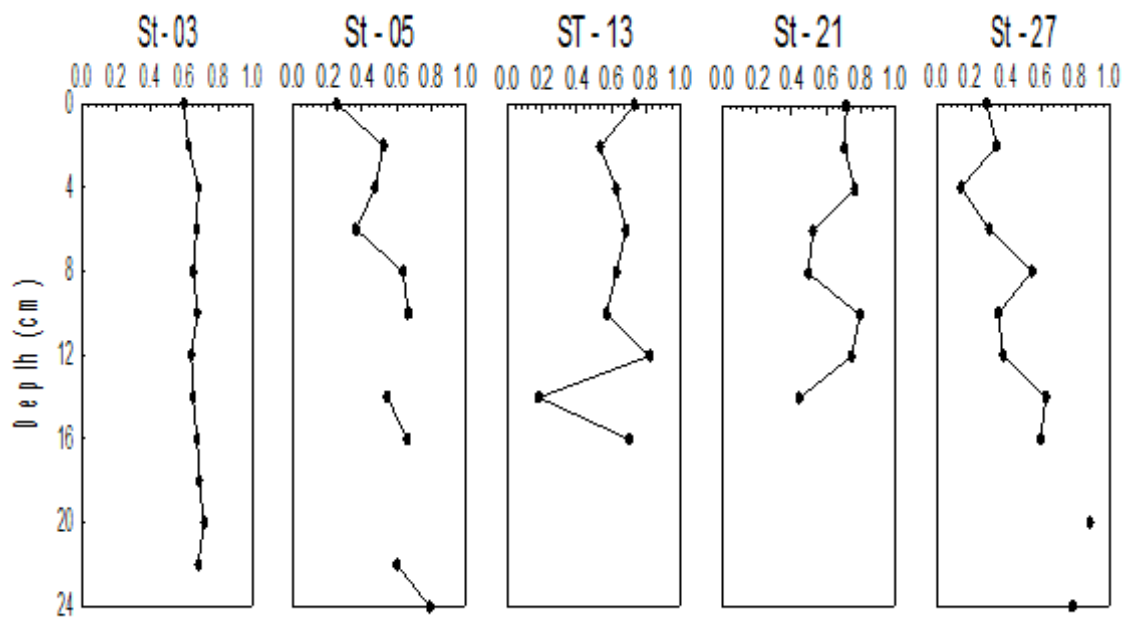


Fig 14. The index of Proboscia diol.

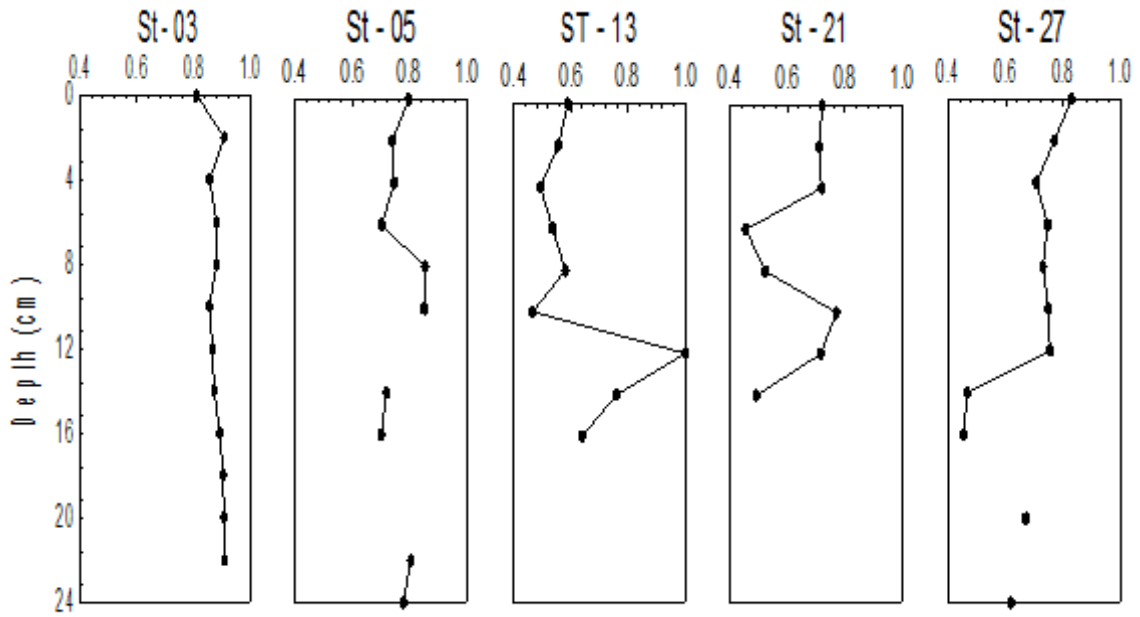


Fig 15. The index of 1,14-diols index.

기존 연구에서 고해양 환경을 복원하기 위하여 사용되어 왔던 1,14-diols 외에 최근에 더욱 각광받고 있는 Eustigmatophyte에서 생성되는 1,13-, 1,15-diols를 이용한 결과들 중에서 1,15 upwelling index를 보면, Rampen et al. (2011)의 연구 결과에서와 같이 0.9 이상의 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. Rampen et al.의 연구해역

은 본 연구과 같은 Chukchi Sea 부근이 아닌 Greenland, Barents Sea, Norwegian Sea 해역이지만 두 해역 모두 북극해의 영향을 받는 주변 해역으로 유사한 결과가 나온 것으로 생각된다.

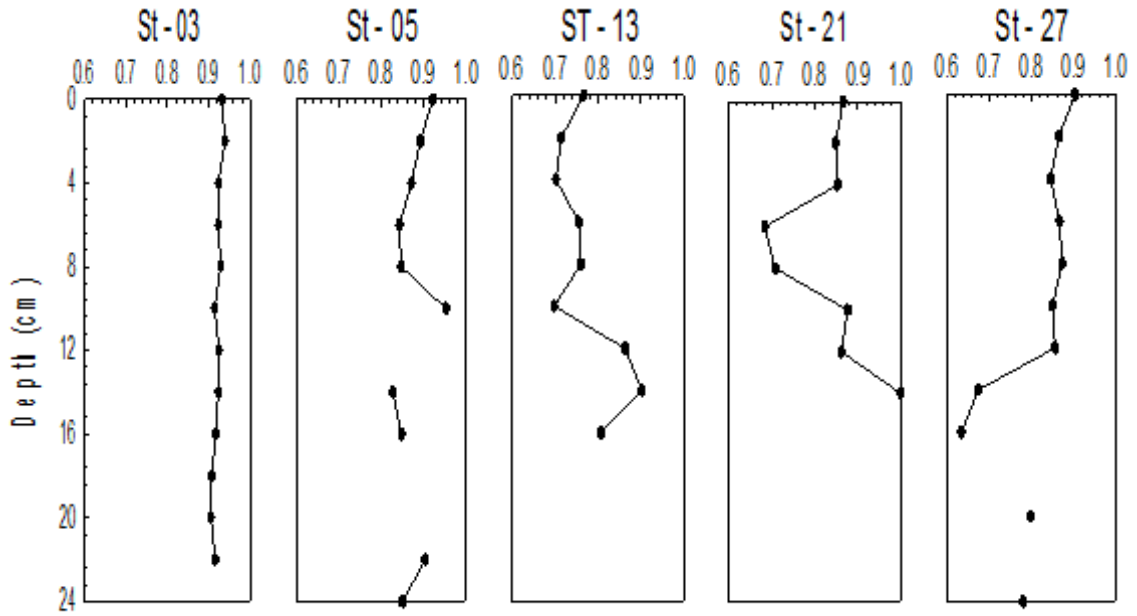


Fig 16. The upwelling index of 1,14 diols and 1,15 diols.

IMOG에서 Rampen(2011)의 연구결과에서와 같은 방법으로 C28 1,13-diol, C30 1,13-diol, C30 1,15-diol을 이용하여 Diol Index Temperature를 계산하였다 (Fig. 16). 그래프 상으로만 판단해 보면 위에서 언급했던 것과 유사하게 깊이가 깊어질수

록 PD index와 1,14diol index의 값이 유사하게 증가하는 것을 관찰 할 수 있다.

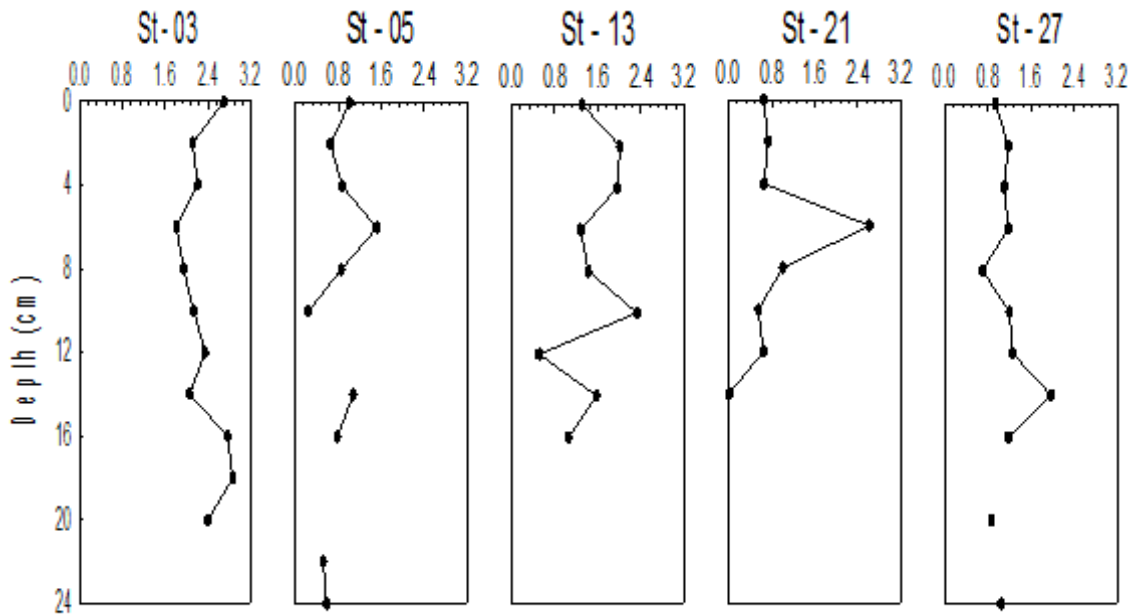


Fig 17. Calculated temperature for using DI index.

St - 03의 Di temperature를 포함한 전반적인 index의 값들이 평균적으로 다른 정점들에 비해 더욱 높은 값을 나타내는 것은 St - 03의 정점은 Bering Strait을 통해 태평양으로부터 유입 된 수괴의 영향을 받지만 다른 정점들은 이보다 수온이 더 낮은 북극에서부터의 시베리아 연안 해류나 버포트 환류의 영향을 더 많이 받기 때문이라고 사료된다.

또한 Pb-210을 통해 복원한 depth별 퇴적시기와 비교해 보았을 때 St - 03 정점에서 최근 5~6년 사이에 0.5°C정도의 수온이 증가하는 것을 확인함으로써 지구 온난화에 따른 수온의 변화를 확인할 수 있다. 반면 St - 21은 깊이에 따른 퇴적시기의 변화가 없는 것과 동시에 DI temperature의 값 역시 두 depth를 제외한 대부분의 값들이 유사하게 나온 것 퇴적물의 혼합이 일어났을 것이라고 사료된다.

3. 북극 코어 퇴적물의 alkanones 측정

측치해 퇴적물의 가스 크로마토그래피를 보면 alkenones과 alkenoates가 우세한 경향을 볼 수 있다. C37 compounds는 C37:4 의 메틸 케톤 (methyl ketone (C37:4Me)), C37:3Me, C37:2Me으로 구성되어 있고 C38 compounds는 C38:3Me, C38:2Me과 같은 C38:3Et, C38:2Et을 포함한다.

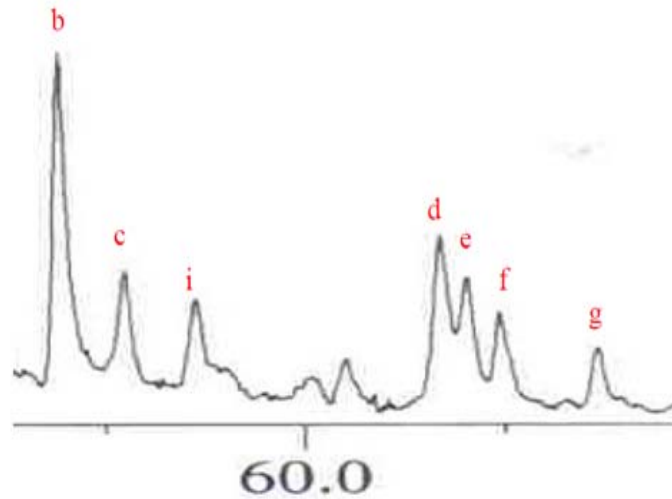


Fig 18. Partial capillary gas chromatograms showing the distribution of long-chain lipids (alkenones and alkenoates).

- a - 37:4Me heptatriaconta-8E,15E,22E, 29E-tetraen-2-one
- b - 37:3Me heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-one
- c - 37:2Me heptatriaconta-15E,22E-dien-2-one
- d - 38:3Et octatriaconta-9E,16E,23E-trien-3-one
- e - 38:3Me octatriaconta-9E,16E,23E-trien-2-one
- f - 38:2Et octatriaconta-16E,23E-dien-3-one
- g - 38:Me octatriaconta-16E,23E-dien-2-one

alkyl alkenoates :

- I - 36:2OMe methyl hexatriaconta-14E,21E-dienoate

Alkenone SST(Sea Surface Temperature)는 $U_{37}^{K'} = C_{37:2} / (C_{37:2} + C_{37:3})$ 의 비율과 $U_{37}^{K'} = 0.034T + 0.039$ 의 calibration equation에 의해 계산된다 (PrahI et al 1988).

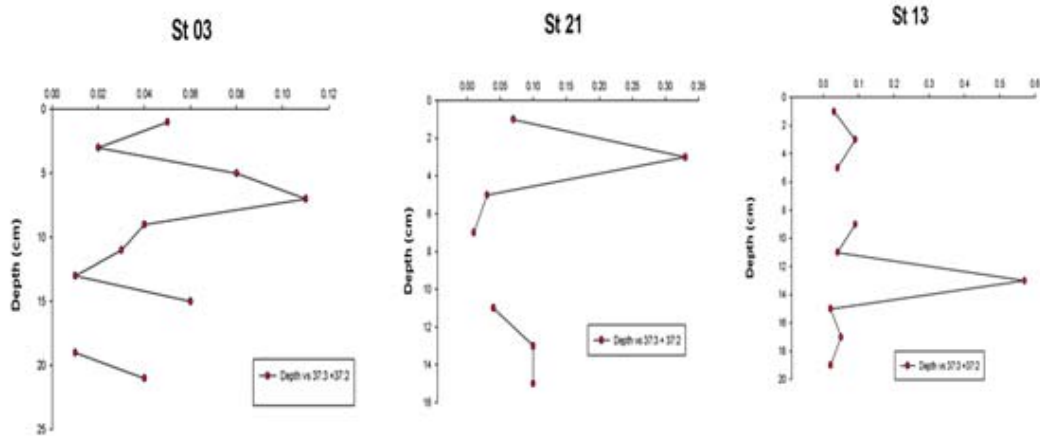


Fig 19. The concentration ($\mu\text{g/g}$) of 37:2, 37:3 and 37:2 + 37:3 alkenone from the core sediments in the northern Chukchi Sea.

북극해에서 가장 큰 영양염의 기원은 Bering Strait을 통해 유입되는 태평양 수괴이다. 그리고 축치해는 북극해에서 생산량이 가장 큰 해역이라고 알려져 있다. 이는 alkenone 농도와 SST(Sea Surface Temperature)의 상관관계에서 보면 그 경향성을 잘 볼 수 있다. alkenone 농도에서의 큰 변동성은 해저퇴적물 내에서의 분자들의 보존과 회석 그리고 haptophyte alga에 의한 생산성과 관련이 있다. alkenone의 농도조성은 alkenone 생산자에 의한 온도, 염도 또는 영양염량 같은 환경조건에 의한 생리학적 반응의 요소 등에 의해 결정되어진다 (Grimalt et al 2000).

St - 03, St - 21와 St - 13에서의 $C_{37}(C_{37:2}+C_{37:3})$ 의 전체 alkenone 농도를 비교하면, alkenone의 최대 농도는 표층에서 나타나는 것을 확인할 수 있다 (St - 03 and St - 21). 반면에 St - 13에서 alkenone 농도의 최대값은 12-14cm 깊이에서 발견된다. Alkenone은 haptophytes microalgae에서 생성되기 때문에 alkenone의 농도가 최대인 깊이가 이 들 종의 일차생산이 최대로 일어난 시기라고 볼 수 있다.

현재 해양에서 coccolithophorid alga인 *E. huxleyi* 와 *Gephyrocapsa oceanica*의 두 종에 의해 alkenone이 생성된다는 것은 이미 명백하게 알려져 있다(Volkman et al 1995). 축치해 퇴적물로부터 추출된 불포화 ketones의 장족형 탄화수소의 가스 크

로마토그램에서 확인되는 alkenone 농도조성은 alkenone을 생성하는 *Gephyrocapsa oceanica*는 12°C 이하의 차가운 수괴에서는 발생하지 않기 때문에 *E.huxleyi*에 의해 생성되었다고 판단할 수 있다 (Okada and McIntyre 1979).

북극해와 그 주위의 인접한 해역들은 온실효과의 영향을 직접적으로 받고 있으며 (Arctic Science Workshop Steering committee, 1990), 북극해를 덮고 있는 빙하는 기후 조건의 indicator로 여겨진다 (Chapman and Walsh 1993). 최근 북극에서는 대기의 온도 상승과 더불어 해빙에 의해 Candian 하천의 유량 증가와 CAA(Canadian Arctic Archipelago) 해협에서의 ice free를 통해 북극과 북아틀란타에서의 담수유입과 열 수송에 큰 변화가 일어나고 있음을 알 수 있다.(Canadian Ice Service; <http://ice-gaces.ec.gc.ca>)

빙하의 이류는 빙하 재구성의 역할을 하는데, 빙하 재형성의 40%만이 대기의 열 flux에 의한다는 최근 연구에 따르면 해양 열의 재분배 또는 북극에서의 열 flux의 증가에 의한 해류의 flux의 중요성을 확인할 수 있다 (Rigor and Wallace 2004, Francis et al 2005, Shimada et al 2006, Maslowski et al 2006).

축지해에서 수온분포는 Bering Strait과 Beaufort Gyre와 Transpolar Drift Stream에 영향을 받는다. 최대 85km의 폭과 50m의 깊이를 갖는 Bering Strait은 북극해로의 유일한 통로이다 (Woodgate et al 2006). 비록 Bering Strait의 유속은 0.8Sv이지만, 영양염이 풍부한 수괴는 축지해를 통해 북극에 1/3의 영양염을 공급한다.(Roach et al 1995), (Walsh et al 1989, Woodgate et al 2005a, Woodgate and Aagaard 2005). Beaufort Gyre와 Transpolar Drift Stream은 North pole로부터 시계방향으로 흐르는 표층 해류와 바람에 의해 움직이는 ice cover를 보존하는 역할을 한다.

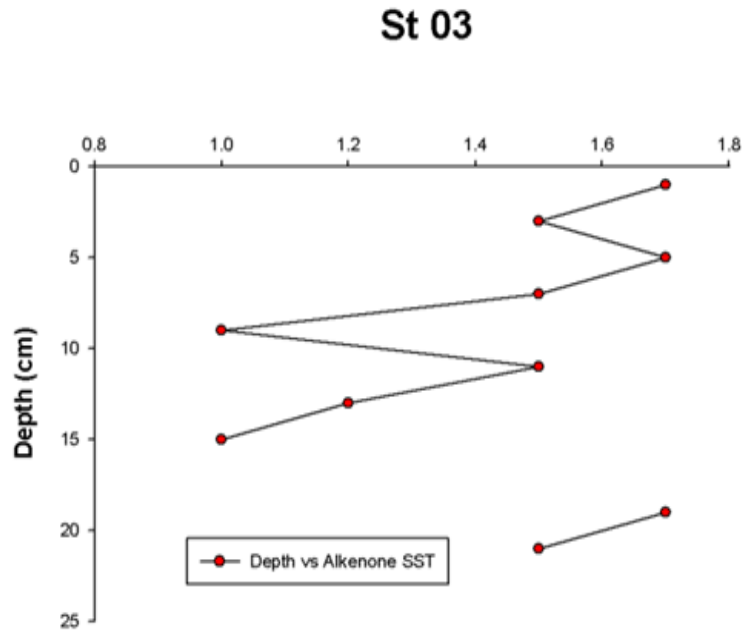


Fig 20. Calculated temperature by UK'37 from the core sediments from Chukchi Sea.

St - 03의 퇴적물에서 C37과 C38의 alkenone과 alkenoates을 이용하여 alkenone SST를 계산한 결과이다 (Fig 20). 기본적으로 서북극해 수온 분포는 North Pole에서 발생한 Beaufort Gyre와 Transpolar Drift Stream에 의한 빙하의 이동의 결과에 의해 크게 영향을 받고 있는 것이 알려져 있으나 본 연구 해역 St - 03에서의 alkenone SST는 1에서 1.7°C사이에서 변동하는데 이는 축지해에 근접한 정점 St - 03에 Bering Strait을 통해 유입된 고 수온 수괴로 인해 일차생산량이 높아진 결과라고 볼 수 있다. 계산된 St - 03의 alkenone SST는 Canadian lake와 Greenland lake sediment의 봄철 표층 수온과 유사하다 (Toney et al 2011, Andrea et al 2005).

제 4장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

본 연구에서는 *Proboscia diatom*과 *Apendinella dyctiochophyceae*에서 획득한 diol로 얻은 PD, 1,14-diol index의 값 뿐만 아니라 Eustigmatophyte에서 생성되는 1,13-, 1,15-diol을 이용하여 DI index를 구하고 이를 활용하여 DI temperature의 복원에까지 성공하였다. 또한 *E. huxleyi*로부터 생성되는 alkenone의 분석을 통해 coccolithophorid의 생산량을 추정할 수 있고, 또한 alkenone과 alkenoate를 이용하여 alkenone SST를 측정할 수 있게 되었다.

전 세계적으로 최근에 분석 기법 및 활용 가능성이 확립되어 가고 있는 diol에 대해 분석 방법 및 북극해역에서의 고수온지표로서의 활용 가능성을 국내 최초로 제시하였다. 따라서 이와 같이 본 연구 과제를 통해 확립된 diol과 alkenone의 분석 방법을 활용하면 향후 전 지구적 기후변화에 가장 민감하게 반응하고 있는 북극해역에서의 고해양 환경 변화 복원에 좀 더 효과적인 대안을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

본 연구 과제를 통해 축치해 북부 고해상 퇴적물 시료에 대한 Proboscia의 1,14-diols 및 Eustigmatophytes의 1,13-, 1,15-diols의 분석하고 PD index의 용승강도 및 고수온 지표로서의 활용 가능성을 검증하였으며, alkenone 분석결과를 이용한 *E. huxleyi* 일차생산량 추정 및 alkenone SST를 복원을 최초로 시도 하였다. 따라서 본 연구는 국제적으로 선도적 수준이라고 할 수 있으며, 본 연구를 통해 얻어진 분석 기술과 데이터 해석능력을 활용하여 앞으로 좀 더 다양한 proxy의 결과들과 함께 비교 해석 한다면 국내외 고해양 환경 복원연구에 상당히 큰 파급효과를 초래할 것으로 기대된다.

제 6장 참고문헌

- Brassell, S. G., Eglinton, G., Malowe, I. T., Pflaumann, U., & Sarnthein, M. 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climate assessment. *Nature*, 320, 129–133.
- Brown, J.W., Sorhannus, U., 2010. A molecular genetic timescale for the diversification of autotrophic stramenopiles (Ochrophyta): substantive underestimation of putative fossil ages. *PLoS ONE* 5, e12759.
- Conte, M.H., Thompson, A., Lesley, D., Harris, R.P., 1998. Genetic and physiological influences on the alkenone/alkenoate versus growth temperature relationship in *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 51–8.
- Francis, J. A., E. Hunter, J. R. Key, and X. Wang (2005), Clues to variability in Arctic minimum sea ice extent, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 21501, doi:10.1029/2005GL024376.
- Jaime L. Toney., Peter R. Leavitt., Yongsong Huang. Alkenones are common in prairie lakes of interior Canada. *Organic Geochemistry* 42 (2011) 707–712.
- Koning, E., Van Iperen, J.M., Van Raaphorst, W., Helder, W., Brummer, G.-J.A., Van Weering, T.C.E., 2001. Selective preservation of upwelling-indicating diatoms in sediments off Somalia, NW Indian Ocean. *Deep-Sea Res. I* 48, 2473–2495.
- Lawrence, D.M., A.G. Slater, R.A. Tomas, M.M. Holland, and C. Deser. 2008. Accelerated Arctic land warming and permafrost degradation during rapid sea ice loss. *Geophysical Research Letters* 35
- Rampen, S.W., Schouten, S., Wakeham, S.G., Sinninghe Damste, J.S., 2007. Seasonal and spatial variation in the sources and fluxes of

longchain diols and mid-chain hydroxy methyl alkananoates in the Arabian Sea. *Organic Geochemistry* 38, 165-179.

Maslowski, W., Clement J.K., Walczowski, J.S., Dixon, J., Jakacki, and McNamara, T.P (2006), Oceanic Forcing of Arctic Sea Ice at Gateways and Margins of Pacific and Atlantic Water inflow, *EOS Trans., AGU, 87 (36), Ocean Sci Meet.*

Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367-369.

Rampen, S.W., Schouten, S., Koning, E., Brummer, G.-J.A., Sinninghe Damste, J.S., 2008. A 90 kyr upwelling record from the northwestern Indian Ocean using a novel long-chain diol index. *Earth and Planetary Science Letters* 276, 207-13.

Rampen, S.W., Stefan Schouten, Enno Schefuß, Jaap S. Sinninghe Damste, 2009. Impact of temperature on long chain diol and mid-chain hydroxy methyl alkananoate composition in *Proboscia* diatoms: Results from culture and field studies. *Organic Geochemistry* 40, 1124-131.

Rampen, S.W., Sebastiaan W. Rampen ↑, Stefan Schouten, Jaap S. Sinninghe Damste. 2011 Occurrence of long chain 1,14-diols in *Apedinella radians*. *Organic geochemistry*.

Rigor, I. G., and J. M. Wallace (2004), Variations in the age of Arctic sea-ice and summer sea-ice extent, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 09401-09401, doi:10.1029/2004GL019492.

Roach, A. T., K. Aagaard, C. H. Pease, S. A. Salo, T. Weingartner, V. Pavlov, and M. Kulakov (1995), Direct measurements of transport and water properties through the Bering Strait, *J. Geophys. Res.*, 100, 18443-18457.

Shimada, K., T. Kamoshida, M. Itoh, S. Nishino, E. Carmack, F.

- McLaughlin, S. Zimmermann, and A. Proshutinsky (2006), Pacific Ocean inflow: Influence on catastrophic reduction of sea ice cover in the Arctic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L08605, doi:10.1029/2005GL025624.
- Sinninghe Damste, J.S., Rampen, S., Rijpstra, W.I.C., Abbas, B., Muyzer, G., Schouten, S., 2003. A diatomaceous origin for long-chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanoates widely occurring in quaternary marine sediments: indicators for high nutrient conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1339-1348.
- Versteegh, G.J.M., Bosch, H.J., de Leeuw, J.W., 1997. Potential palaeoenvironmental information of C24 to C36 mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids; a critical review. *Organic Geochemistry* 27, 1-13.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Sikes, E.L., 1995. Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: implications for studies of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 513-520.
- William J. D Andrea, Yongsong Huang, Long chain alkenones in Greenland lake sediments: Low $\delta^{13}C$ values and exceptional abundance. *Organic Geochemistry* 36 (2005)
- Willmott, V., Rampen, S.W., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S. 2008. Application of novel geochemical proxies to estimate sea ice cover and sea surface temperatures. XXX SCAR IASC Meeting, St Petersburg.
- Willmott, V., Rampen, S.W., E. Domack, M. Canals, J.S. Sinninghe Damsté, and Schouten, S. 2010. Holocene changes in *Proboscia* diatom productivity in shelf waters of the north-western Antarctic Peninsula. *Antarctic Science* 22(1), 3-0
- Woodgate, R. A., and K. Aagaard (2005), Revising the Bering Strait freshwater flux into the Arctic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 32,

L02602, doi:10.1029/2004GL021747.

Woodgate, R. A., K. Aagaard, J. H. Swift, K. K. Falkner, and W. M. Smethie (2005a), Pacific ventilation of the Arctic Ocean's lower halocline by upwelling and diapycnal mixing over the continental margin, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L18609, doi:10.1029/2005GL023999. 1234-1241