

서북극해 고해양 환경 복원을 위한
유기분자생체지표 발굴 연구

Investigation of paleo-environmental reconstruction using
lipid biomarker in Western Arctic Ocean



한양대 학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

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



총괄연구책임자	: 남 승 일
위탁연구기관명	: 한양대학교
위탁연구책임자	: 신 경 훈
위탁참여연구원	: 바데조 아데고케
“	: 갈 종 구
“	: 이 동 현

요 약 문

I. 제 목

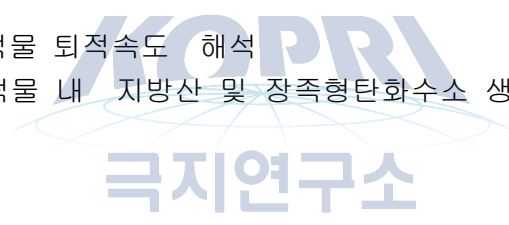
서북극해 고해양 환경 복원을 위한 유기분자생체지표 발굴 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 지질생체지표를 활용한 서북극해 해저퇴적유기물의 기원파악
- 퇴적유기물의 운반 및 저장과정의 특성 파악

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 서북극해 해저퇴적물 퇴적속도 해석
- 서북극해 해저퇴적물 내 지방산 및 장족형탄화수소 생체지표 분석을 통한 퇴적환경 해석



IV. 연구개발결과

- 척치해의 대류봉 해역이 대양저 해역보다 높은 생산력을 보임
- 해빙이나 연안 해류를 통해 유입된 것으로 보이는 fluvial 혹은 eroded-shoreline으로부터 기원한 육상기원 생체지표들이 관측됨

V. 연구개발결과의 활용계획

- 서북극해 해양환경 해석 및 고해양환경 복원에 유용한 정보를 제공
- 다양한 proxy를 적용하여 고환경 복원을 위한 추가적인 증거자료 획득

Summary

I . Title

Investigation of paleo–environmental reconstruction using lipid biomarker in Western Arctic Ocean

II . Significance and Objectives of the Study

- To identify biomarkers for the tracing of source of organic matter
- Distinguish the trends in the production and transport of organic carbon

III . Scope and Content of the Study

- Analysis of sedimentation rate in the western Arctic Ocean
- Analysis and interpretation of biomarker contents in Arctic multi core sediments.

IV . Results and discussion of the Study

- High primary productivity in the Chukchi Shelf than the Basin
- Terrestrial biomarkers observed likely have an origin in fluvial or eroded–shoreline sedimentary organic matter that has been carried offshore by currents or ice.

V . Suggestions for Applications

- Provide useful information for reconstruction of paleo–environment in Arctic Ocean
- Obtain additional evidence for the paleoenvironmental reconstruction by applying a variety proxy

CONTENTS

SUMMARY (Korean)	I
SUMMARY (English)	II
CONTENTS (English)	III
CONTENTS (Korean)	IV
List of Figures	V
Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Current study for domestic and foreign	5
Section 1. International research trend	5
Section 2. Domestic research trend	7
Chapter 3. Results of the Study	10
Section 1. Study area and sampling	10
Section 2. Materials and Methods	11
1. Sedimentation rate	11
2. Analysis of lipid biomarkers	11
Section 3. Results and discussion	13
Chapter 4. Evaluation and contribution	21
Chapter 5. Application plan	22
Chapter 6. References	23

목 차

요약문	I
SUMMARY	II
CONTENTS	III
목차	IV
List of Figures	V
제 1 장 서론	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	5
제 1 절 국외 기술 동향	5
제 2 절 국내 기술 동향	7
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	10
제 1 절 연구지역	10
제 2 절 재료 및 방법	11
1. 퇴적속도 계산	11
2. 지질 생체 지표 분석	11
제 3 절 결과 및 토의	13
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	21
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	22
제 6 장 참고문헌	23

List of Figures

- Fig. 1 Map of the northern Bothnian Bay showing the sampling stations A to E(Vonk et al., 2008) 1
- Fig. 2 Biomarker proxies for organic matter degradation in both surface water particles (circles) and surface sediments (squares) along the Bothnian Bay transect (stations A - E), with K being river station Kamlunge; (a) HMW n-alkanes (closed circles) and n-alkanoic acids (open circles) in $\mu\text{g/gPOC}$ for surface water, and sum of the HMW n-alkanes (closed squares) and n-alkanoic acids (open squares) in $\mu\text{g/gSOC}$ for sediments, (b) HMW n-alkanoic acids to HMW n-alkanes (closed circles) and HMW n-alkanols to HMW n-alkanes (open circles) for surface water, and ratios of HMW n-alkanoic acids to HMW n-alkanes (closed squares) and HMW n-alkanols to HMW n-alkanes (open squares) in sediment, (c) stanol/sterol mass ratios (Supplementary Information) for surface water particles (closed circles) and surface sediments (closed squares)(Vonk et al., 2008) 2
- Fig. 3 Concentration of fatty acid in western Arctic area 4
- Fig. 4 Comparison of the four methods for calculation of preserved terrestrial organic matter in surface sediments of the western Arctic Ocean. Note the BIT index is multiplied by 100 (Belicka and Harvey, 2009). 5
- Fig. 5 Reconstructed SST during the last two millennia (500 - 2008 yr AD) for site 384B (blue squares) and site 436B (orange circles): TEXH86 and UK'37 based SST, and BIT index(Nieto-Moreno et al., 2013). 6
- Fig. 6 Geographic locations of the sediment cores collected from the Sea of Okhotsk(Yang et al., 2011). 7
- Fig. 7 Depth profiles of the C/N ratios, contents, and $\delta^{13}\text{C}$ values of the TOC, H/L, CPI values and interstitial methane concentrations in the sediment core containing distinctive layers of gas hydrates (grey-shaded areas; B) and those sediment cores not containing these layers (A). The methane concentrations were obtained from Jin et al. (2007).(Yang et al 2011) 8
- Fig. 8 Depth profiles of the concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values of individual neutral lipids and the ratios of sn-2-hydroxyarchaeol relative to archaeol in the sediment core (LV39-40H) containing distinctive layers of gas hydrates (grey-shaded areas). Specific neutral lipids

(sn-2-hydroxyarchaeol, archaeol, crocetane) in the LV39-30H core were not found, because their concentrations were below the detection limit(Yang et al., 2011)	9
Fig. 9 Core location map of sampling sites	10
Fig. 10 Analytical procedure of fatty acids and hydrocarbon (n-alkane).	12
Fig. 11 Partial capillary gas chromatograms of hydrocarbon and fatty acid	12
Fig. 12 Profile of marine biomarker from core 03MUC-01 and 27MUC-01	13
Fig. 13 Contribution of n saturated, MUFAs and PUFAs to the total fatty acid	14
Fig. 14 Sedimentation rate in study area	14
Fig. 15 Profile of long-chain n-alkane from core 03MUC-01 and 27MUC-01	15
Fig. 16 Profile of terrestrial biomarker(dicarboxylic acid) from core 03MUC-01 and 27MUC-01	16
Fig. 17 Base peak of GDGTs in samples of 27 MUC-01 (22-24cm).	17
Fig. 18 GC-FID chromatogram (TIC) of hydrocarbon fraction of solvent extract in samples of 03 MUC-01 (4-6cm); *, internal standard	18
Fig. 19 GC-FID chromatogram (TIC) of fatty acid fraction of solvent extract in samples of 03 MUC-01 (10-12cm); *, internal standard	19
Fig. 20 Base peak of branched GDGTs in samples of 27 MUC-01 (26-28cm).	20

제 1장 서론

전 지구적 탄소 순환에 대한 이해는 탄소 저장고인 해양으로 유입되는 유기물이 제거되고 순환하는 일련의 과정 등을 정량화하는데서 시작된다(Belicka and Harvey, 2009). 즉, 과거 환경 변화를 예측하는데 있어서 중요한 것은 유기물의 순환과 제거를 이해함으로써 과거 기후 변화에 대한 정보를 얻는 것이다. 특히 최근 수 십 년간 급격한 변화를 겪고 있는 북극의 해양환경 변화를 이해하기 위한 방법으로 이러한 유기물 순환을 이해하고자 하는 노력들이 이루어지고 있다. 북극의 해빙의 감소 및 영구동토층의 지반이 들어나는 등의 현상은 해양환경 변화를 이해하고 앞으로의 변화를 예측하는 것이 얼마나 시급하고 중요한 일인지를 잘 설명해 주고 있다. 특히 북극으로 유입되는 육상기원 유기물은 계절에 따라 큰 변동을 보이며 육지기원 유기물의 유입을 강수의 유입, 혹은 연안 침식이나 해빙의 이동 등과 같은 물리적인 기작에 의해 조절된다(Macdonald *et al.*, 1998, Belicka and Harvey, 2009).

지방족 탄화수소는 탄화수소의 끝은 사슬형 고리형태를 가지고 있으며 alkanes(n-alkane), alkenes, alkynes를 포함한다. 지방족 탄화수소는 straight chains, branched chain 혹은 non-aromatic rings 형태를 가진다. n-alkane은 대부분의 토양, 퇴적물, 석유 및 석탄에 존재하며 유기물의 기원 파악이나 분해정도 등의 연구에 활용된다(Lichtfouse *et al.*, 1994). 퇴적물 내에 존재하는 n-alkane는 숙성 작용을 받기 전 왁스의 성분이 그대로 남아 있거나 혹은 숙성 과정을 거친 후에 석유나 케로젠의 열분해로 인한 형태로 나타난다. 또한 n-alkane은 n-alcohols과 n-carboxylic acids와 같은 전구물질의 분해에 의해서도 유입이 가능하며, 해양의 연안 퇴적물에 존재하는 탄화수소는 일반적으로 육상기원 유기물이 우세한 경향을 보인다(Jeng *et al.*, 2006). 이에 반해 생물기원 탄화수소는 다른 기원에 비해 해양퇴적물 내에서 낮은 기여도를 나타내지만 해양 생태계와 수환경 변동등의 연구에 매우 중요한 지표로서 활용되고 있다. 특히 육상식물 기원의 n-alkane은 $nC_{25} \sim nC_{35}$ 중 홀수 탄소의 탄화수소를 많이 함유하고 있으며 반면에 수생의 대형조류의 경우 nC_{21} 과 nC_{23} , nC_{25} 를 가장 많이 함유하고 있다. 또한 상대적으로 짧은 탄소사슬고리를 가지는 nC_{15} , nC_{17} , nC_{19} 의 경우 식물플랑크톤의 기원의 지질생체지표로 활용 가능하다.

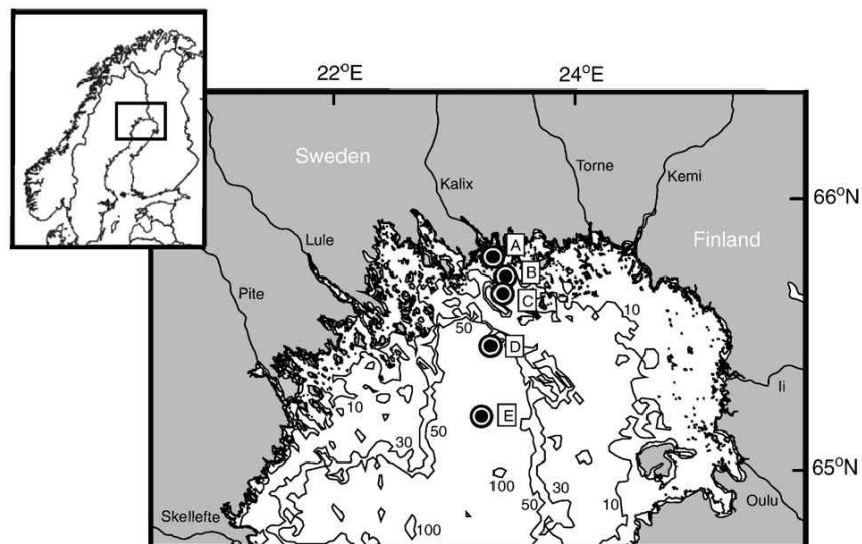


Fig. 1 Map of the northern Bothnian Bay showing the sampling stations A to E(Vonk *et al.*, 2008)

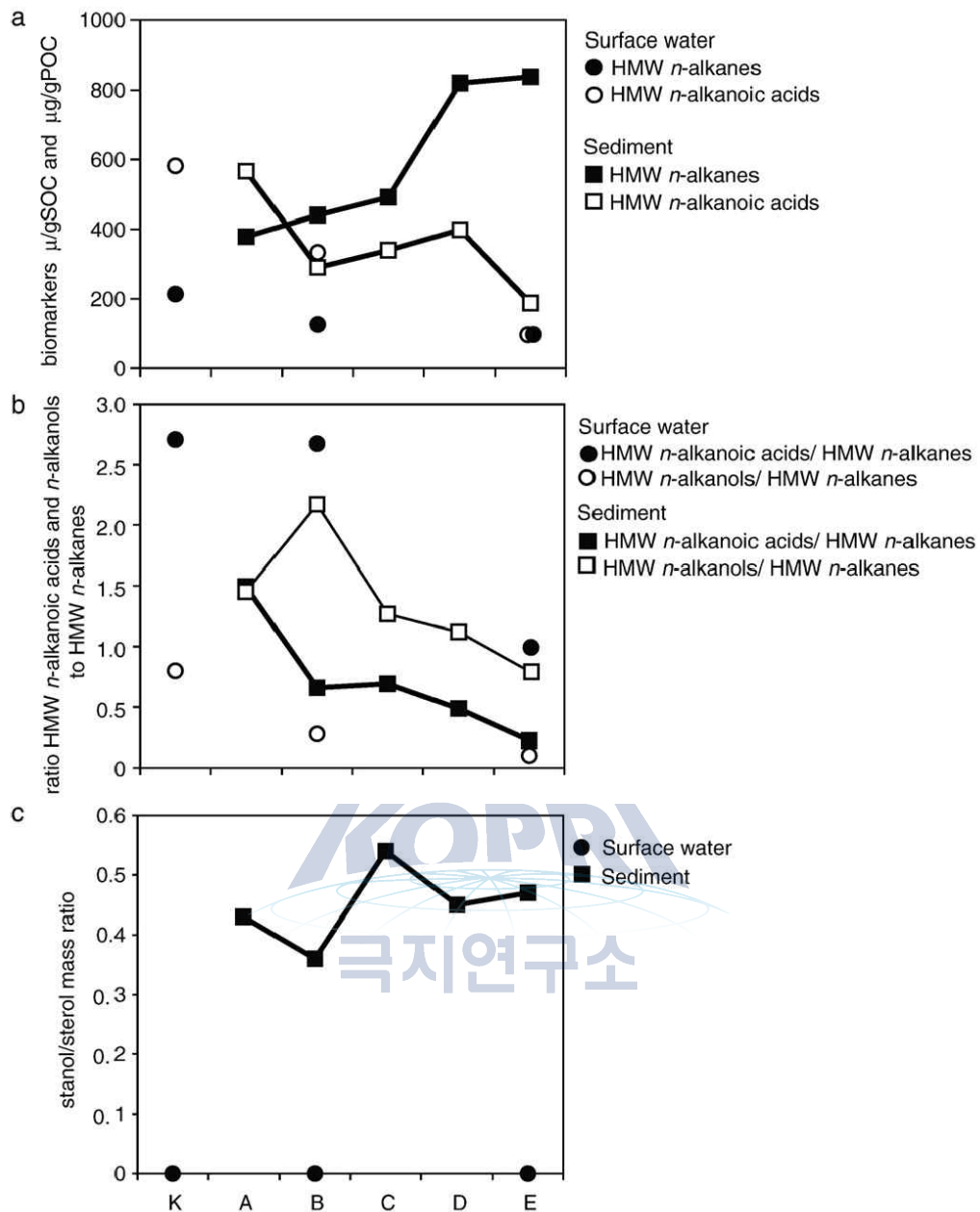


Fig. 2 Biomarker proxies for organic matter degradation in both surface water particles (circles) and surface sediments (squares) along the Bothnian Bay transect (stations A - E), with K being river station Kamlunge; (a) HMW *n*-alkanes (closed circles) and *n*-alkanoic acids (open circles) in $\mu\text{g/gPOC}$ for surface water, and sum of the HMW *n*-alkanes (closed squares) and *n*-alkanoic acids (open squares) in $\mu\text{g/gSOC}$ for sediments, (b) HMW *n*-alkanoic acids to HMW *n*-alkanes (closed circles) and HMW *n*-alkanols to HMW *n*-alkanes (open circles) for surface water, and ratios of HMW *n*-alkanoic acids to HMW *n*-alkanes (closed squares) and HMW *n*-alkanols to HMW *n*-alkanes (open squares) in sediment, (c) stanol/sterol mass ratios (Supplementary Information) for surface water particles (closed circles) and surface sediments (closed squares)(Vonk *et al.*, 2008)

또한 유기물이 수층에서 생성된 이후 퇴적되는 과정에서 일어나는 분해 및 속성과정에 관한 연구에도 활용가능하다. 예를 들어 Vonk 등(2008)는 Bothnian 만 북부 해역에서 지질생체지표를 사용하여 유기물의 기원과 속성 정도를 파악하기 위하여 육상으로부터 만의 바깥쪽으로 향하여 시료를 채집하였다(Fig. 1). 퇴적유기물의 기원을 파악하기 위하여 각각의 정점에서 표층 퇴적물을 채집하였고, 유기물이 퇴적되는 과정에서 일어날수 있는 속성작용의 연구를 위하여 표층의 입자성유기물을 채집하여 표층 퇴적물과 비교하였다. 연구결과 만 내부로 유입되는 유기물중 육상기원 유기물은 대부분 고등식물에 의한 유기물로 이루어져 있었으며 특히 스칸디나비아 peatlands의 확장으로 인해 유입된 것으로 보여지는 *Sphagnum*- high level plant에 의한 유입이 크게 나타났다. 또한 만 내부에서 유기물은 수심에 큰 상관없이 모든 정점에서 퇴적되는 과정에서 분해과정을 거치고 있으며 이는 지역적인 수심의 차이와 관련이 된 것으로 추측하였다(Fig. 2).

지방산은 종에 따른 구조적 차이가 뚜렷하기 때문에 해양환경에서 유기물기원 파악에 널리 사용되는 생체지표 중 하나이다(Harvey, 1994). 예를 들어 C₁₄~C₂₁ 포화 지방산(saturated fatty acid)의 경우 해양의 수층 생산력을 나타내는 지표로 사용되고 있고 C₂₂~C₃₃ saturated fatty acid는 육상기원 유기물(vascular plant)의 지시자로 활용된다(Volkman *et al.*, 1980). Mono unsaturated fatty acid(MUFAs) 와 poly unsaturated fatty acids(PUFAs)는 모두 규조류와 같은 해양의 조류의 기원인 반면 dicarboxylic Acids(DCAs)는 육지기원 지시자로 사용된다. 특히 캐나다 분지와 대륙사면에서 시행된 연구결과 퇴적물에서 분석된 지방산의 농도 및 조성을 통해 대륙붕과 대륙사면에서 분지에 비해 약 10배 정도 높은 농도의 식물플랑크톤 기원의 유기물이 저장되는 것으로 알려져 있다(Fig. 3). 반면 육상기원 유기물의 농도는 대체로 일정한 것으로 나타났다.

북극 퇴적물에서 sterol과 n-alkane, alkanonic acids, fatty acid와 같은 유기생체지표들은 유기물의 기원 연구에 활용되고 있다(Belicka *et al.*, 2002, 2009; Fig. 1). 지질생체지표를 통해 해양이나 육상기원과 같은 특정 기원을 관별하거나 수층 내에서 보존정도(Conte *et al.*, 2003)나 오랜 기간 동안의 퇴적기작의 변화 양상(Faux *et al.*, 2011)등의 정보의 획득 또한 가능하다. 따라서 본 연구에서는 지방산 및 장족형 탄화수소를 비롯한 다양한 지질생체지표를 활용하여 서북극해의 해저퇴적유기물의 기원과 저장과정을 규명하고자 한다. 또한 최근 가장 주목받고 있는 지질생체지표인 GDGTs 분석 기법 확립을 위해 서북극 퇴적물에서 GDGTs 분포특성을 파악하고자 하였다.

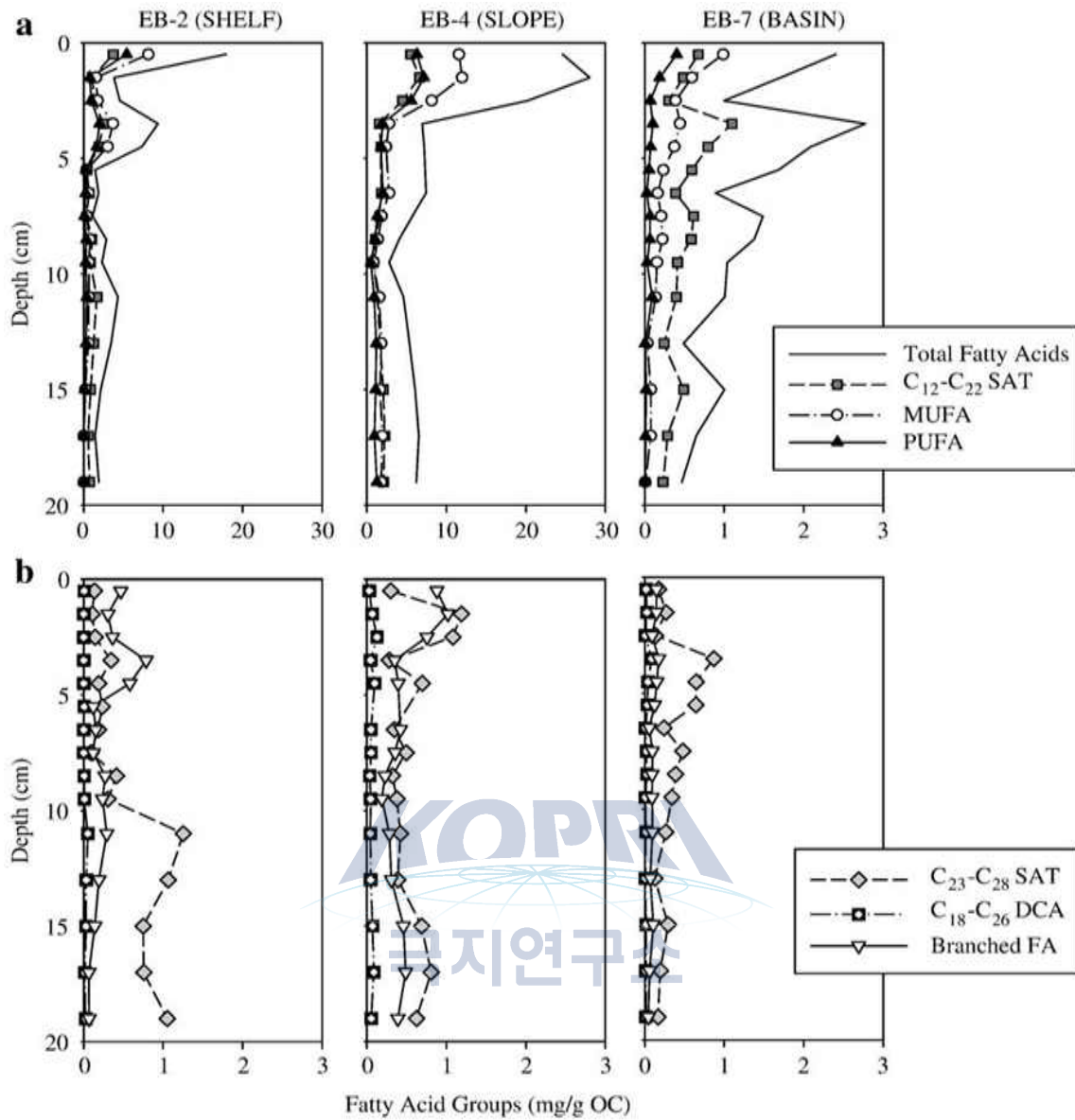


Fig. 3 Concentration of fatty acid in western Arctic area

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술 동향

해양 퇴적물은 다양한 기원을 가진 유기물이 함유되어 있으며 퇴적이 된 후 숙성작용이나 교란작용등 물리화학적인 분해가 일어난다. 해양의 유기물 순환을 이해를 위해 복잡한 구성물질을 함유하고 있는 퇴적물 내의 유기물을 기원을 파악하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 이러한 기원 파악을 위한 방법으로 국외 연구자들은 다양한 지질생체지표의 분석을 실시하고 있다. 지질생체지표는 특정 종 혹은 특정한 분류군에서만 생성하는 유기분자로 이루어져야 하며 특히 퇴적되는 과정에서 미생물에 의한 영향이 적다거나 혹은 퇴적된 이후에도 오랜 기간 분해가 되지 않아야 지질생체지표로서 사용이 가능하다.

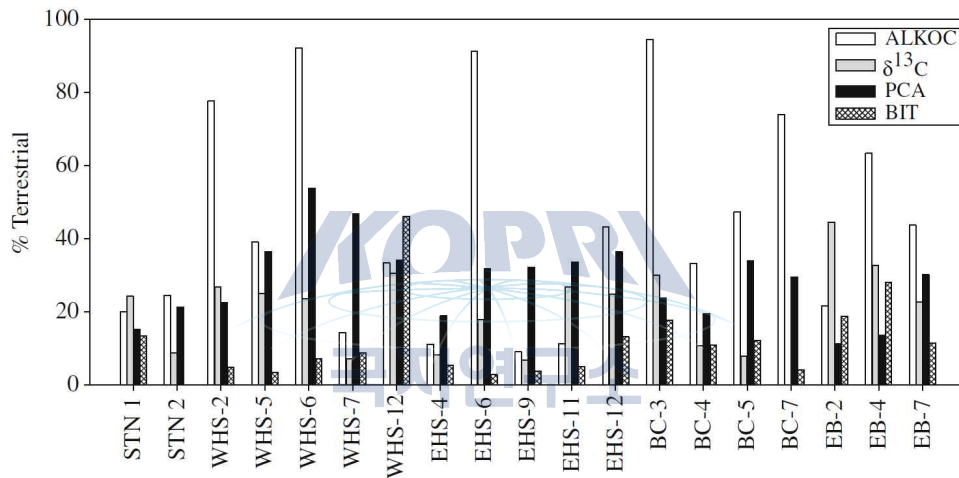


Fig. 4 Comparison of the four methods for calculation of preserved terrestrial organic matter in surface sediments of the western Arctic Ocean. Note the BIT index is multiplied by 100 (Belicka and Harvey, 2009).

또한 fatty acid와 n-alkane은 유기물의 기원과 과정에 대한 지시자로 사용이 가능하다. 하지만 이러한 지질생체지표(lipid biomarker) 중 일부는 퇴적된 후 환경에 따라 보존 상태의 차이가 발생한다거나 두 가지 이상의 기원을 가진 유기물이 비슷한 분포 특성을 보이는 등의 문제점들이 발견되고 있다. 혹은 유사한 기원의 biomarker가 서로 다른 경향을 나타내기도 한다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 최근 국외 연구자들은 다양한 proxy를 분석하고 동시에 많은 증거들을 제시함으로써 좀 더 신뢰성 있는 정보를 제공하고 있다(Fig. 2). 더 나아가 특정 지질생체지표의 안정동위원소를 분석함으로써 기원을 파악하는데 있어서 뚜렷한 증거를 제시하기 위한 노력이 이뤄지고 있다(Gómez-Gutiérrez *et al.*, 2011).

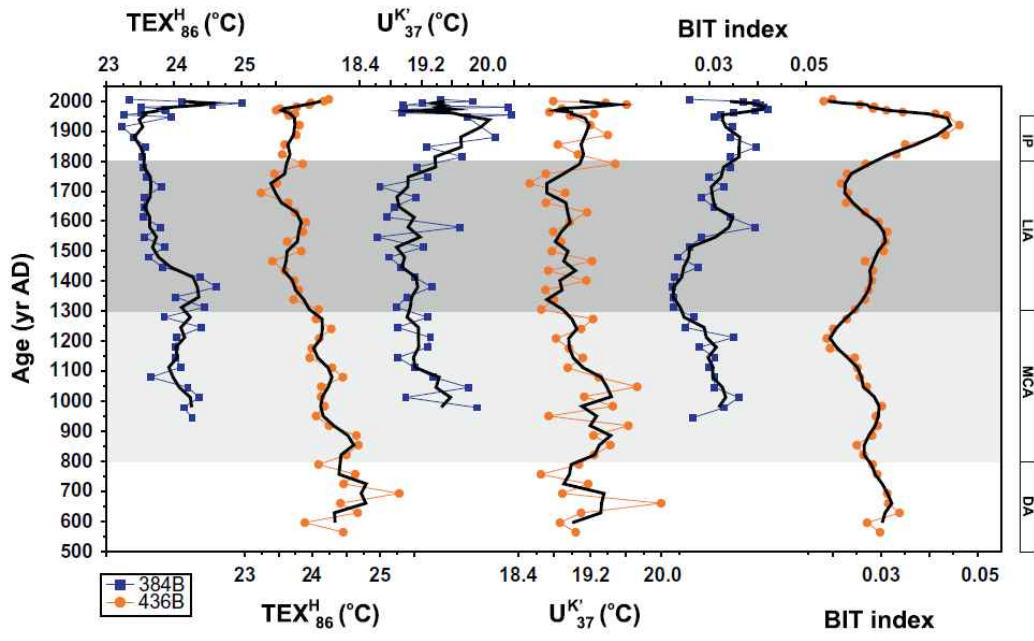


Fig. 5 Reconstructed SST during the last two millennia (500 - 2008 yr AD) for site 384B (blue squares) and site 436B (orange circles): TEX₈₆^H and U₃₇^K based SST, and BIT index(Nieto-Moreno *et al.*, 2013).



제 2 절 국내 기술 동향

최근 인간 활동의 영향으로 많은 양의 이산화탄소가 방출됨에 따라 지구온난화가 일어나고 있으며, 그 중 서북극해는 지구온난화로 인한 전 지구적 기후변화에 의해 가장 민감하게 반응하고 있는 해역중 하나로 보고되고 있음에도 불구하고 서북극 해역 고해양환경 변화를 복원한 연구는 아직 대단히 부족한 실정이다.

국내의 경우 미생물의 지질생체지표 분석과 관련하여 동해 울릉분지에서 방출되어지는 메탄의 생성 및 소비와 관련된 생지화학적인 요인들과 메탄관련 미생물군집들 간의 연관성을 규명 한바 있으며, 오호츠크 해역의 가스하이드레이트 내포 퇴적물에서 서식하는 메탄관련 미생물의 지질생체지표를 통해 메탄의 생지화학적 거동에 관한 연구가 수행되어진바 있다(Yang *et al.*, 2011; Fig. 5). Yang 등은 탄화수소 및 탄소안정동위원소비를 활용하여 유기물 기원을 파악하였으며(Fig. 6), 메탄 관련 미생물의 biomarker인 archaeol와 hydroxy archaeol의 퇴적물 내 농도를 분석하고 나아가 이들의 탄소안정동위원소비를 측정함으로써 기원 연구를 위한 다양한 증거를 제시하였다(Fig. 7). 연구 결과에 의하면 오호츠크 해역에서 측정된 메탄은 미생물의 유기물 발효과정에 의해 생성된 것으로 보고하였다.

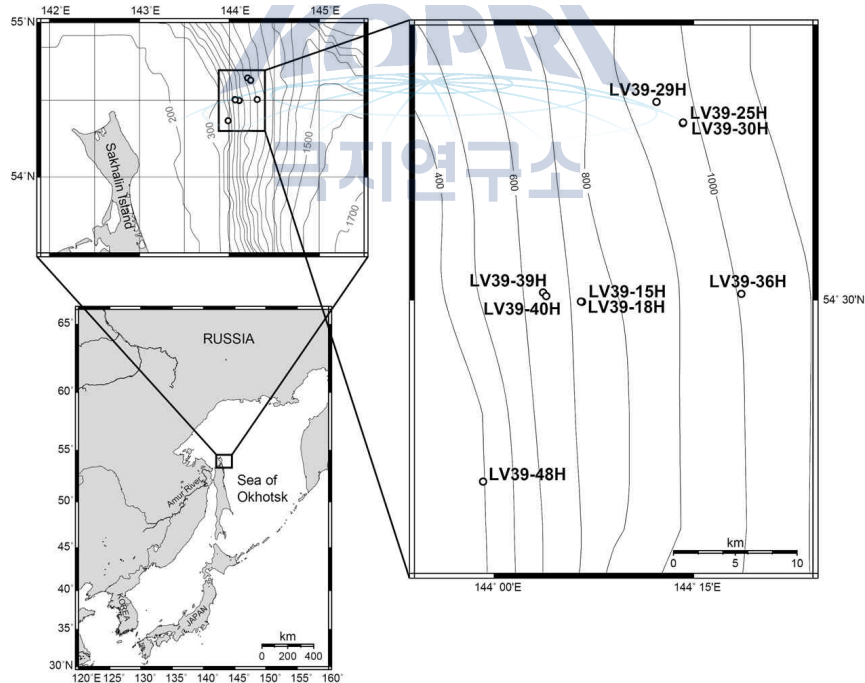
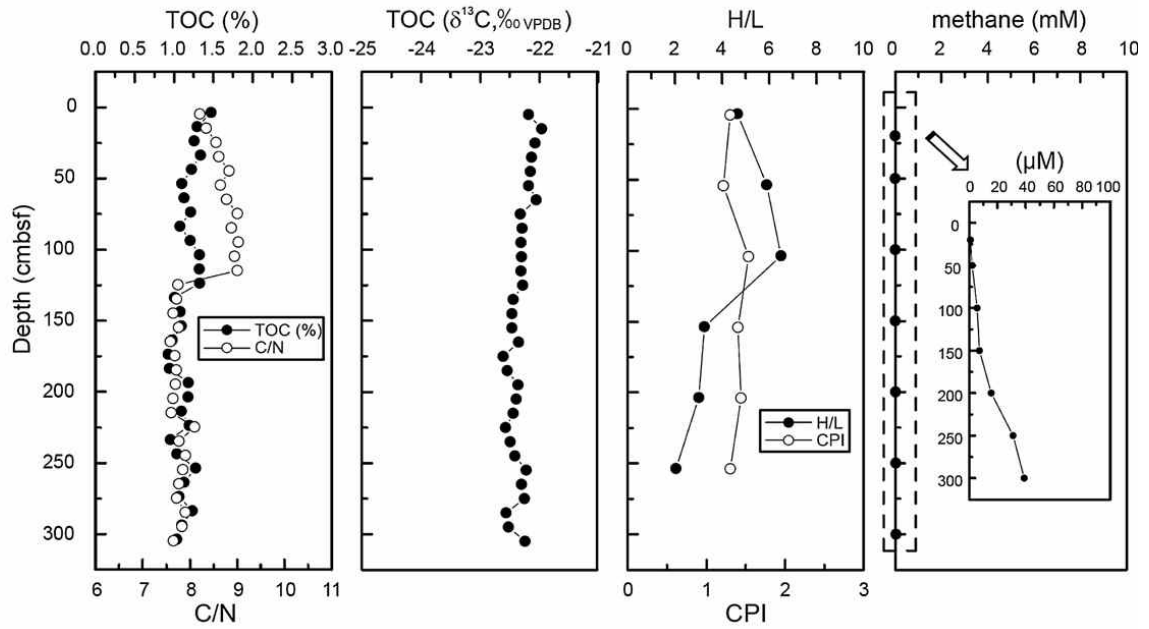


Fig. 6 Geographic locations of the sediment cores collected from the Sea of Okhotsk(Yang *et al.*, 2011).

하지만 국내의 지질생체지표를 이용한 고해양환경 변화와 관련된 연구는 아직 많이 이루어지고 있지 않으며 분석기기의 부재 및 관련 전문가의 부재로 인해 많은 연구가 국외의 선진 연구에 의존하고 있는 실정이다.

A LV39-30H core



B LV39-40H core

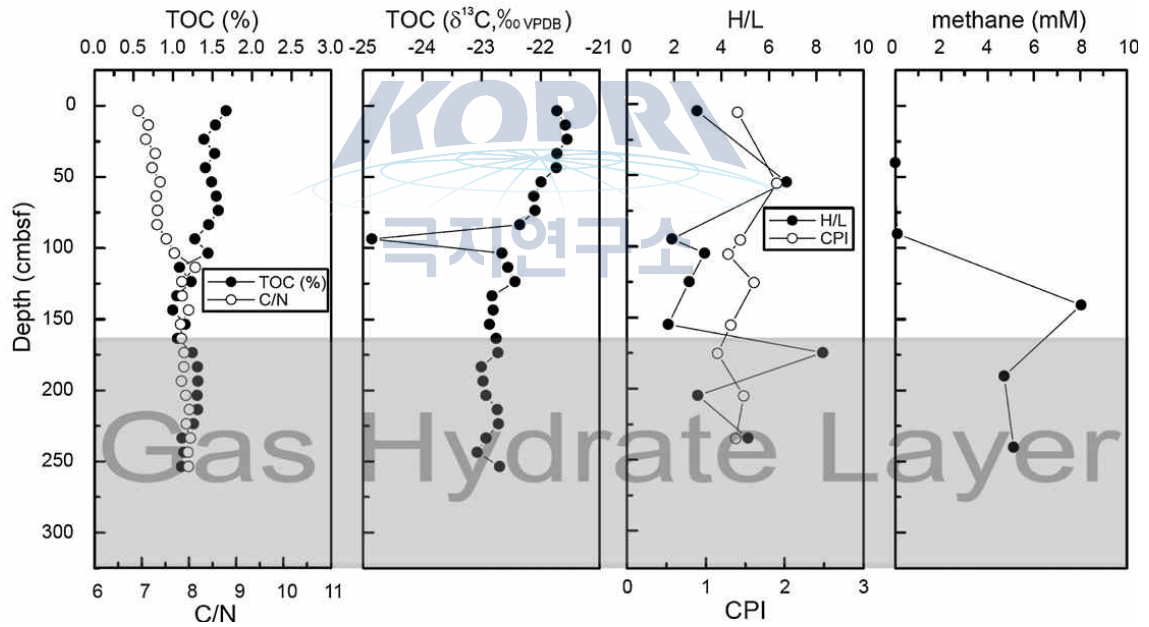


Fig. 7 Depth profiles of the C/N ratios, contents, and $\delta^{13}\text{C}$ values of the TOC, H/L, CPI values and interstitial methane concentrations in the sediment core containing distinctive layers of gas hydrates (grey-shaded areas; B) and those sediment cores not containing these layers (A). The methane concentrations were obtained from Jin et al. (2007). (Yang *et al* 2011)

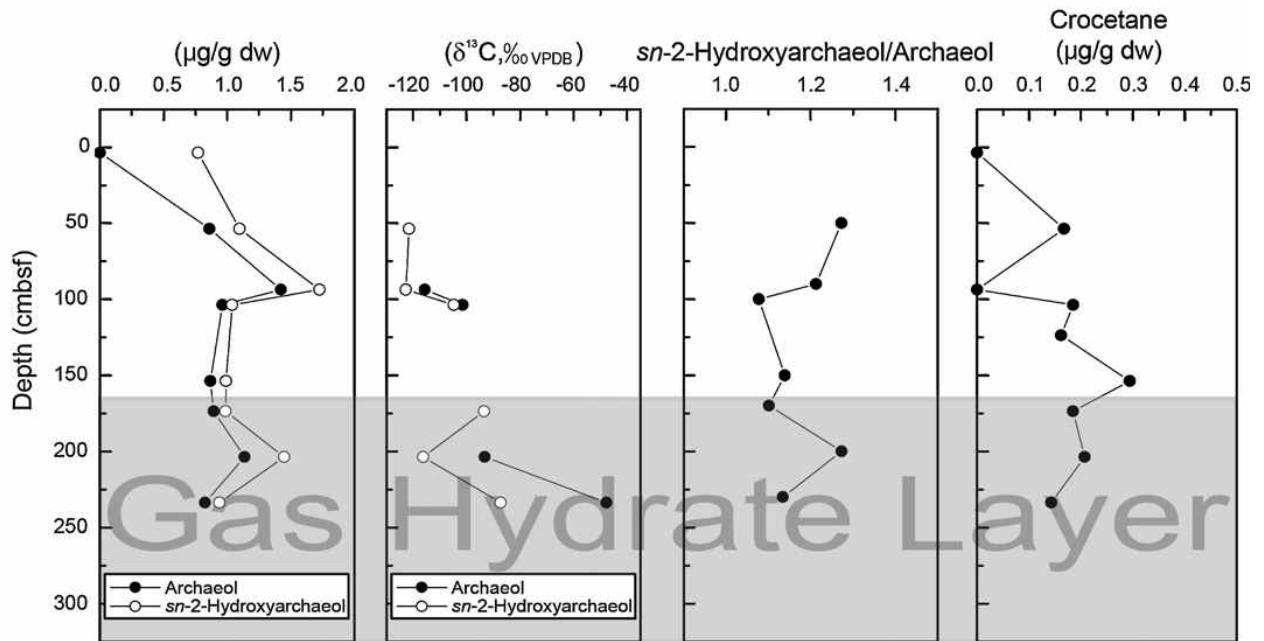


Fig. 8 Depth profiles of the concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values of individual neutral lipids and the ratios of sn-2-hydroxyarchaeol relative to archaeol in the sediment core (LV39-40H) containing distinctive layers of gas hydrates (grey-shaded areas). Specific neutral lipids (sn-2-hydroxyarchaeol, archaeol, crocetane) in the LV39-30H core were not found, because their concentrations were below the detection limit (Yang *et al.*, 2011)

제 3장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1절 연구지역

본 연구가 실시된 척치해는 북극의 대륙붕 해역으로 베링해(Bering Strait)를 통해 북태평양으로부터 따뜻한 해수와 영양염 및 유기물의 유입 등의 영향을 받는 지역이다(Woodgate *et al.*, 2005). 척치해의 대륙붕에서 관측된 일차생산력(250~300 gC/m²/a; Yunker *et al.* 2005)은 Canadian Beaufort 연안(50 gC/m²/a; Macdonald *et al.* 1998)에 비해 약 5배 이상 높은 결과는 보이는 것으로 보고되고 있어 척치해에서는 자생기원 유기물의 유입이 우세한 것으로 판단할 수 있다. 이러한 척치해의 높은 생산력은 베링해로부터 유입되는 영양염에 의한 것으로 알려져 있다(Belicka and Harvey, 2009). 또한 Beaufort 해 Alaskan shelf의 동쪽에 위치한 Northwind Ridge 지역은 봄철에 3차례에 걸쳐 담수와 입자성 유기물의 유입의 영향을 받는 것으로 알려져 있으며(Belicka and Harvey, 2009) 최근 관측되고 있는 Northwind Ridges 지역의 해빙의 감소는 많은 연구자들의 관심지역으로 활발한 연구가 이루어지고 있는 해역이다.

퇴적물 시료 채집은 2010년 아라온을 이용하였으며 척치해의 대륙붕(03 MUC-01)과 대륙사면(27 MUC-01)에서 이루어졌다(Fig.3). 채집된 코아시료는 2cm 간격으로 분취하였으며 미리 태운 유리병에 담아 -20℃에 보관하였다.

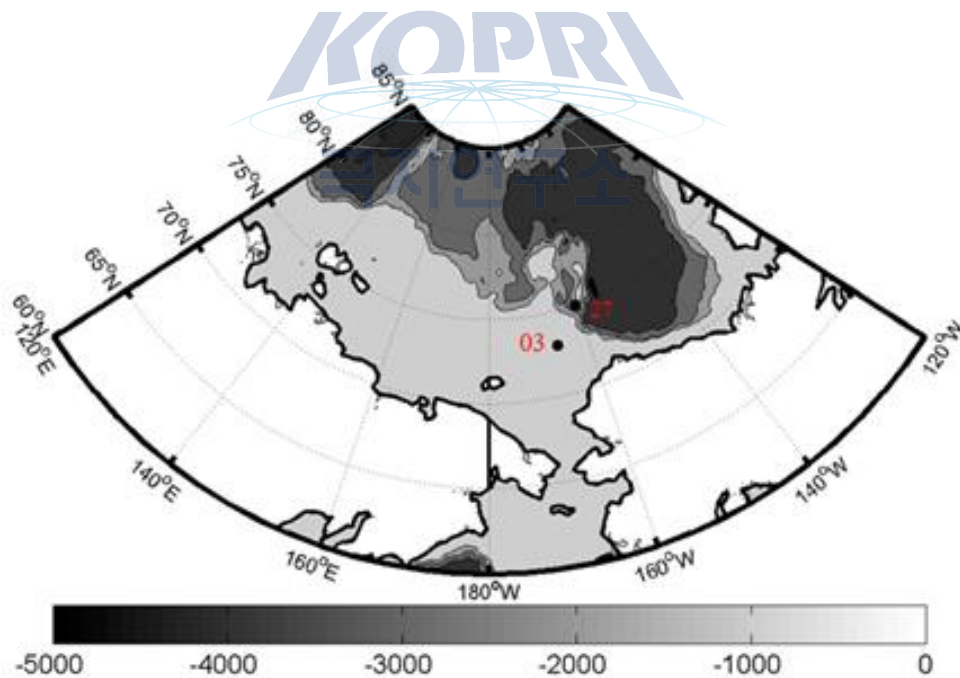


Fig. 9 Core location map of sampling sites

제 2절 재료 및 방법

1. 퇴적 속도 계산

퇴적 속도 계산을 위한 ^{210}Pb 분석 결과는 본 위탁과제에서 기 측정된 결과를 사용하였다. 퇴적속도의 계산은 다음의 식을 이용하였다.

$$(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})_z = (^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})_{z=0} \times e^{(-\lambda/s)t}$$

$$\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})_z = \ln(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})_{z=0} - (\lambda/s)t$$

$$S = - \lambda/a$$

$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$: 과잉 방사능 납

z : 퇴적물 깊이

z_0 : 표층 퇴적층 표면

s : 퇴적속도 (cm/yr)

a : $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 의 로그축과 깊이에 대한 회귀직선식의 기울기

2. 지질 생체 지표 분석

동결된 시료는 모두 동결건조기를 이용하여 완전히 건조 후 균질화 하였다. 약 10g 정도의 균질화된 시료를 가속 용매 추출기 (Accelerated Solvent Extraction, ASE 200, Dionex)에 넣고 혼합 비율 9:1의 유기용매 Dichloromethane / Methanol (DCM/MeOH)를 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 시료는 0.15M HCl를 이용하여 정제하였으며 0.5M KOH/MeOH 7ml로 saponification을 실시하였다. Dichloromethane(DCM)/n-hexane(10:1)를 이용하여 중성지질을 2차례 분리해 낸 후 acidic lipid를 DCM으로 3차례 추출하였다. 남은 시료는 3ml의 6M HCl로 처리하였다. Acidic lipid는 14% BF_3/MeOH 를 이용하여 100°C에서 30분간 derivatization 시켰다. 중성 지질은 450°C에서 6시간동안 태운 후 5% 증류수 비활성화 시킨 약 16g의 Al_2O_3 가 채워진 glass column chromatography에 50ml hexane/DCM(9:1)를 이용하여 n-alkane fraction을 분리 하였다(Fig. 4, Fig. 5). n-alkane과 fatty acid는 분석 전까지 -20°C에 보관하였다.

GDGT 분석에는 약 5~15g의 퇴적물을 250ml Teflon bottle에 담아 Bligh and Dyer extraction mix를 사용하여 추출 하였다. 추출된 용매는 DCM (dichloromethan) DW로 정제하였다. 정제된 유기용매는 200ml vial에 옮겨 질소농축기 (Turbo Vap II Concentration Workstation, Biotage, Sweden) N_2 가스로 약 1ml 정도가 될 때까지 농축 시켰다. 농축된 시료는 1.5 ml vial에 DCM/MeOH(5:1)로 옮겨 담은 후 다시 N_2 gas로 농축 시킨 후 분석 전까지 -20°C에 보관 하였다(Sturt *et al.*, 2004).

시료의 정성 정량분석은 GC-MS(Shimadzu; GCMS-QP2010)와 GC-FID(flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에는 DB-5 capillary column (30 m × 0.25 mm diameter)를 사용되었으며 운반기체로 헬륨(flow rate set at 1 mL/min)을 사용하였고 split less mode로 주입되었다. n-alkane 승온 조건은 50°C에서 300°C까지 5°C/min의 비율로 유지하였으며 300°C에서 30분간 유지하였고 fatty acid 분석에는 20°C에서 130°C까지 4°C/min의 비율로 온도를 증가시켰으며 320°C에서 10분간 유지하였다. Mass spectrum 분석에는 electron ionization(EI) mode와 selected monitoring (SIM) mode를 사용 하였다. GDGTs 분석은 독일 브레멘대학교 마름

연구소에서 HPLC-single Quadrupole MS(Agilent, USA) 이루어 졌으며 HPLC 분석 조건은 Schouten 등(2007)를 따랐다.

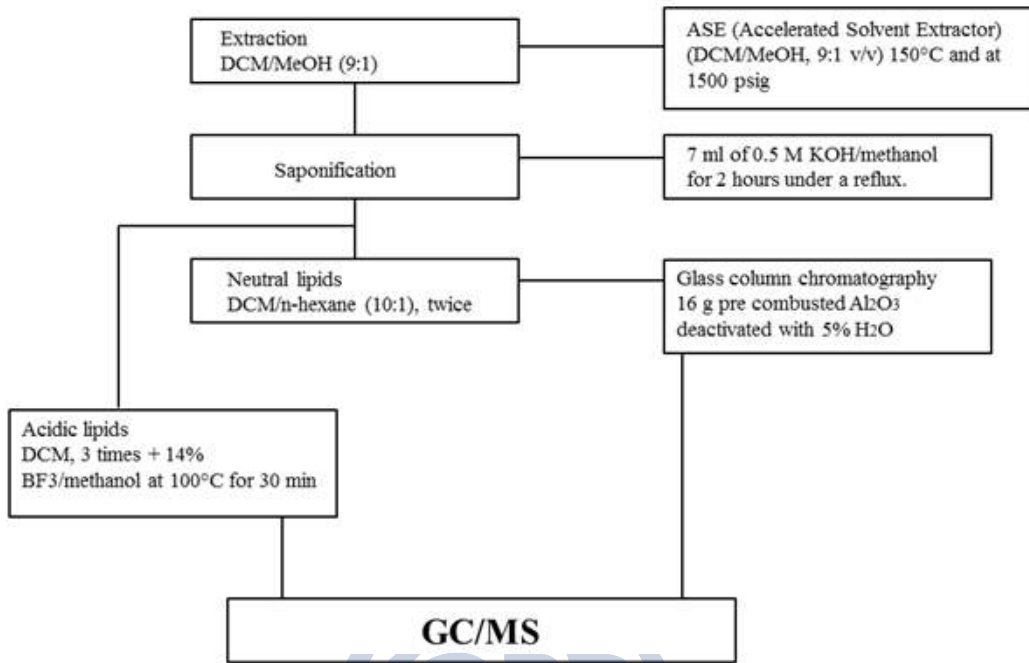


Fig. 10 Analytical procedure of fatty acids and hydrocarbon (n-alkane).

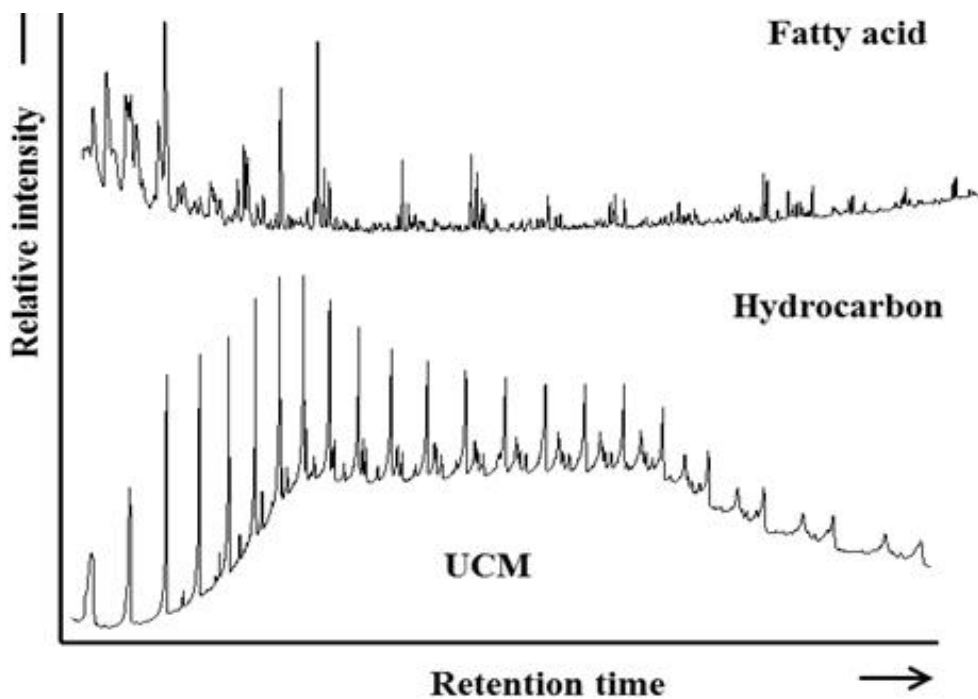


Fig. 11 Partial capillary gas chromatograms of hydrocarbon and fatty acid

제 3절 결과 및 토의

연구해역에서 유기물 기원의 지표로 사용되는 지질생체지표의 농도는 퇴적물의 깊이에 따라 다르게 나타났다. n-alkane과 fatty acid의 농도는 척치해의 대륙붕(03 MUC-01)에서 사면(27 MUC-01)으로 갈수록 감소하는 경향을 나타냈다. 짧은 사슬고리를 가지는 n-alkane은 해양기원 유기물의 기원을 나타낸다. 식물플랑크톤은 일반적으로 단분자 형태의 탄화수소를 생성하며 홀수 탄소인 nC₁₅, nC₁₇, nC₁₉가 우세하다. 두 지역의 퇴적물 코어에서 홀수 탄소(nC₁₅, nC₁₇, nC₁₉)가 우세하게 나타나 모두 해양기원의 유기물의 유입이 우세한 것으로 나타났다(Fig. 6).

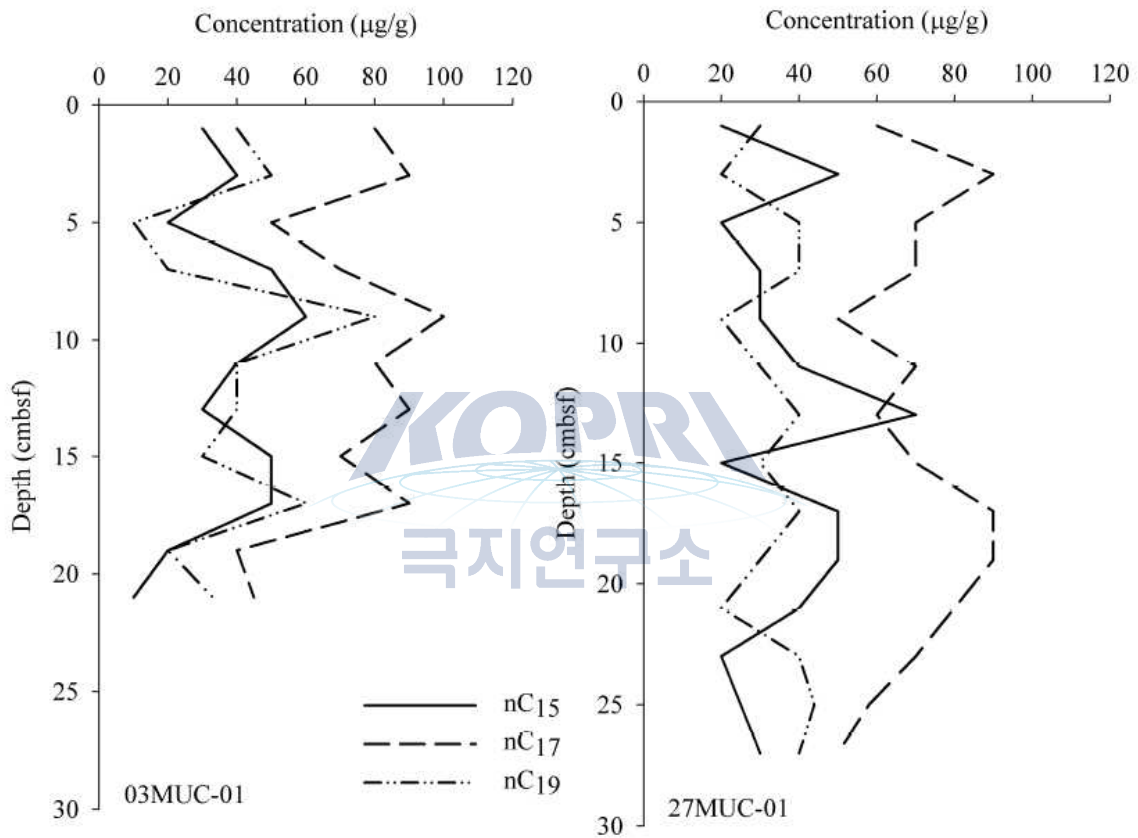


Fig. 12 Profile of marine biomarker from core 03MUC-01 and 27MUC-01

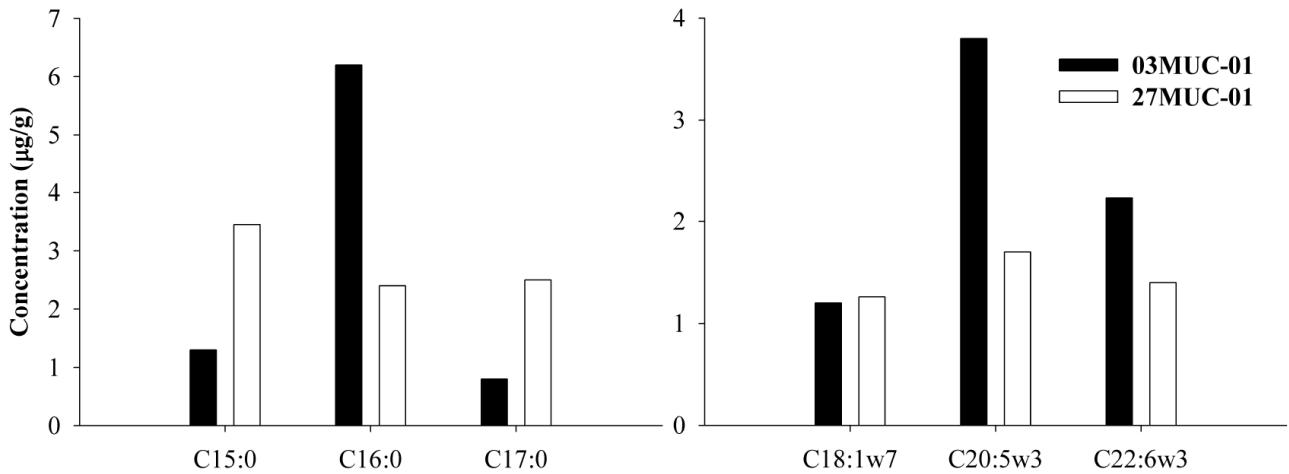


Fig. 13 Contribution of n saturated, MUFAs and PUFAs to the total fatty acid

검출된 fatty acid 중 saturated acid, MUFAs와 PUFAs의 농도는 퇴적물 코어에 따라 다르게 나타났다(Fig. 7). Saturated fatty acid (15:0, 16:0 and 17:0)의 농도는 척치해의 대륙붕 정점에서 더 높은 것으로 나타났다. Saturated fatty acid 중 16:0은 퇴적물 내에서 가장 높은 농도를 보였으며 박테리아성 지방산인 15:0과 17:0은 사면 정점에서 높게 검출되었다. MUFAs의 하나인 C18:1 ω 7 또한 박테리아의 지표이며 C20:5 ω 3, C22:6 ω 3 는 각각 diatom과 dinoflagellate의 지시자로 사용된다(Colombo et al., 1996). Fatty acid의 농도를 봤을 때 척치해의 대륙붕은 사면지역에 비해 높은 생산력을 가지는 것으로 나타났다. 또한 연구 해역에서 210Pb 분석 자료를 이용하여 퇴적속도를 계산한 결과 03 MUC-01과 27 MUC-01정점에서 각각 0.56, 0.48 cm/yr 의 값을 나타내었다(Fig. 8). 즉 대륙붕에 해당하는 03 MUC-01 정점에서 수층의 높은 생산력과 더불어 침강하는 과정에서 박테리아에 의한 분해 과정에 적게 영향을 받아 상대적으로 높은 퇴적율을 보이는 것으로 사료된다.

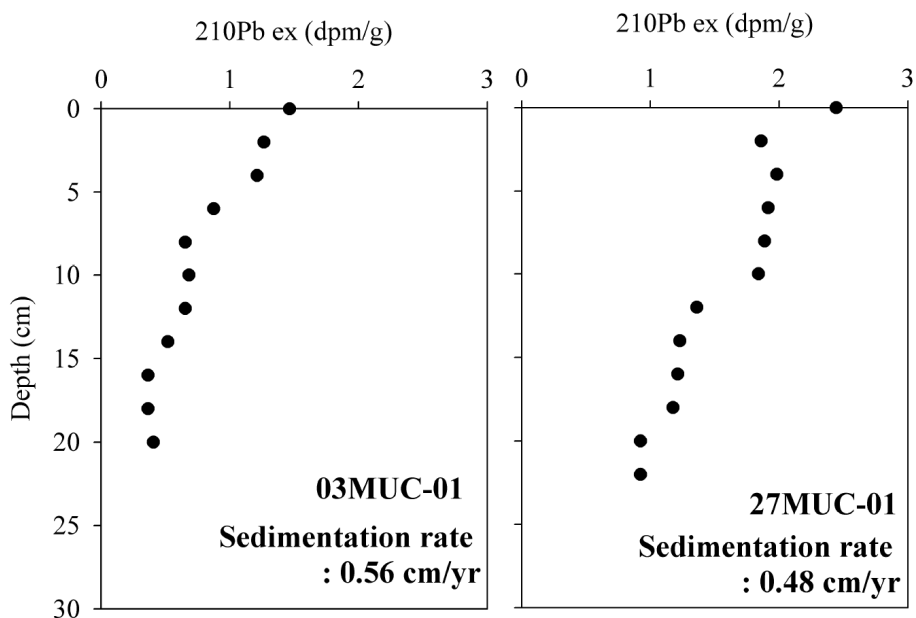


Fig. 14 Sedimentation rate in study area

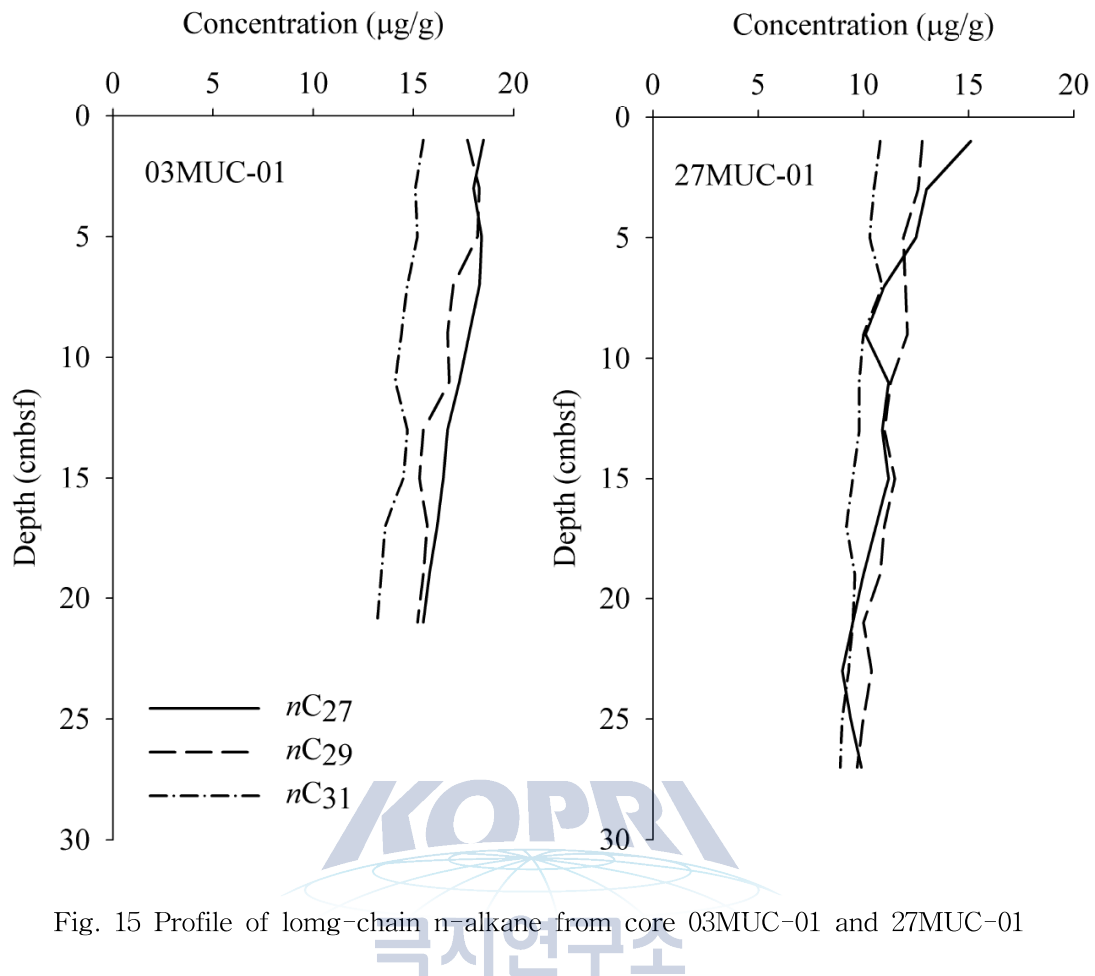


Fig. 15 Profile of long-chain n-alkane from core 03MUC-01 and 27MUC-01

육상식물 기원의 긴 사슬을 가지는 n-alkane(nC27, nC29, nC31)은 낮은 농도를 보여 연구해역에서 유기퇴적물에 대한 육상식물의 기여도는 낮은 것으로 판단된다(Fig. 9, Fig. 10). 그리고 육상기원의 n-alkane의 농도는 27 MUC-01 정점에서 더 높게 나타났다. 하지만 퇴적물 코어의 깊이에 따라서는 큰 변동을 보이지 않았다. 지질생체지표의 결과에서 03 MUC-01 해역에서 더 높은 생산력을 보인 것은 베링해로부터 높은 영양염이 유입되는 지역적인 특성의 영향으로 사료된다. 유기물이 퇴적되는 과정에서 oxic 환경에 노출되는 정도가 증가 할수록 유기물의 분해와 재광물화 과정이 증가하게 된다(Meyers, 1997), 즉 사면 정점에서 대륙붕 정점에 비해 박테리아 활성도가 높게 나타나게 된다.

서북극해역에서 GDGTs 분석 결과 caldarchaeol과 crenarchaeol이 높은 값을 보였으며 Caldarchaeol과 crenarchaeol에 이어 혐기성 산화 미생물과 높은 상관관계를 보이는 것으로 알려진 GDGT-1, 2가 낮은 농도를 보였으며 반면에 육상기원 박테리아 기원으로 알려진 branched GDGT가 높게 검출되었다(Fig. 11, Fig. 12). 하지만 BIT index는 0.84~0.89로 해양 기원 유기물이 우세한 결과를 나타냈다. 다른 biomarker들에서 분석된 결과와 잘 일치하는 결과를 나타내었다.

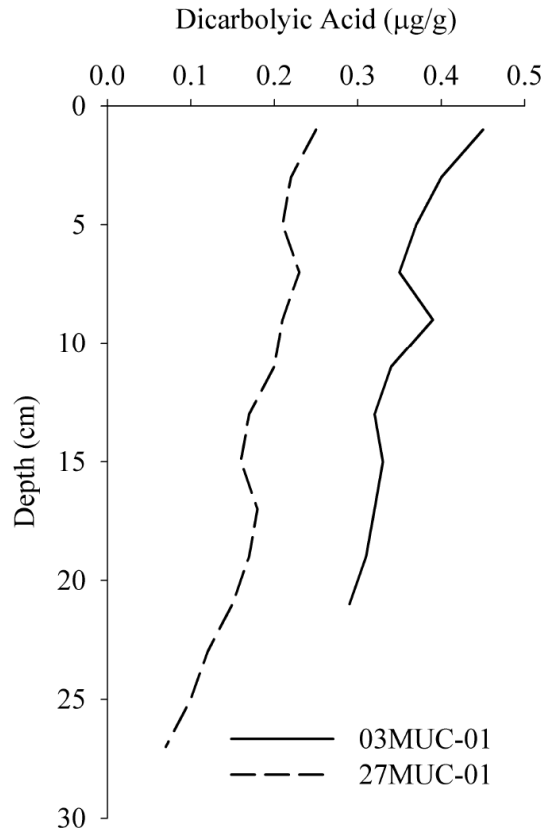


Fig. 16 Profile of terrestrial biomarker(dicarbohylic acid) from core 03MUC-01 and 27MUC-01

척치해로 유입되는 육상기원유기물은 몇 가지 경로를 통해 유입이 가능하다. 척치해로 유입되는 육상기원 유기물은 시베리아 연안 해류를 통해 시베리아 강의 유입이 이루어지며 베링해로부터 들어오는 해류에 의해 북극해로 유입된다(Weingartner et al 1999). 그리고 유콘강(Yukon River) 또한 베링 해류를 통해 유입된다(Roach et al 1995). 해양의 퇴적물과 유기물은 (1) 해양 일차생산으로 생성된 유기물이 침강하거나, (2) 육상기원 유기물과 해양기원 유기물이 해류의 순환이나 빙하의 이동으로 인해 연안에서 대양저로 운반되는 기작, 그리고 (3) 심해저에서 재광물화에 의한 유기물 생산 등의 경로를 통해 유입된다(Yunker et al., 2005).

본 연구에서 측정된 지질생체지표의 분포특성은 연구해역으로 유입되는 육상기원 유기물이 해류의 유동이나 해빙의 이동에 의한 유입보다는 강이나 연안 쇄설 유기물의 유입이 주된 유입원으로 나타났다. 하지만 퇴적물 내의 유기물은 해양기원 유기물이 우세하였으며 이러한 경향은 n-alkane, fatty acid, GDGTs의 분석결과에서 모두 일치하였다. 또한 대륙붕 해역에서 상대적으로 높은 퇴적율을 보였다. 결론적으로 본 연구 해역은 베링해를 통해 유입된 영양염에 의해 높은 생산력을 보이며 높은 퇴적율로 인해 대륙붕 지대에 해양기원 유기물이 우세하게 퇴적되는 환경 특성을 나타낸다. 또한 유기물이 침강하는 과정에서 산화 환경에 노출되는 시간이 짧아 상대적으로 사면 지역보다 자생기원 유기물의 기여도가 높은 것으로 판단된다.

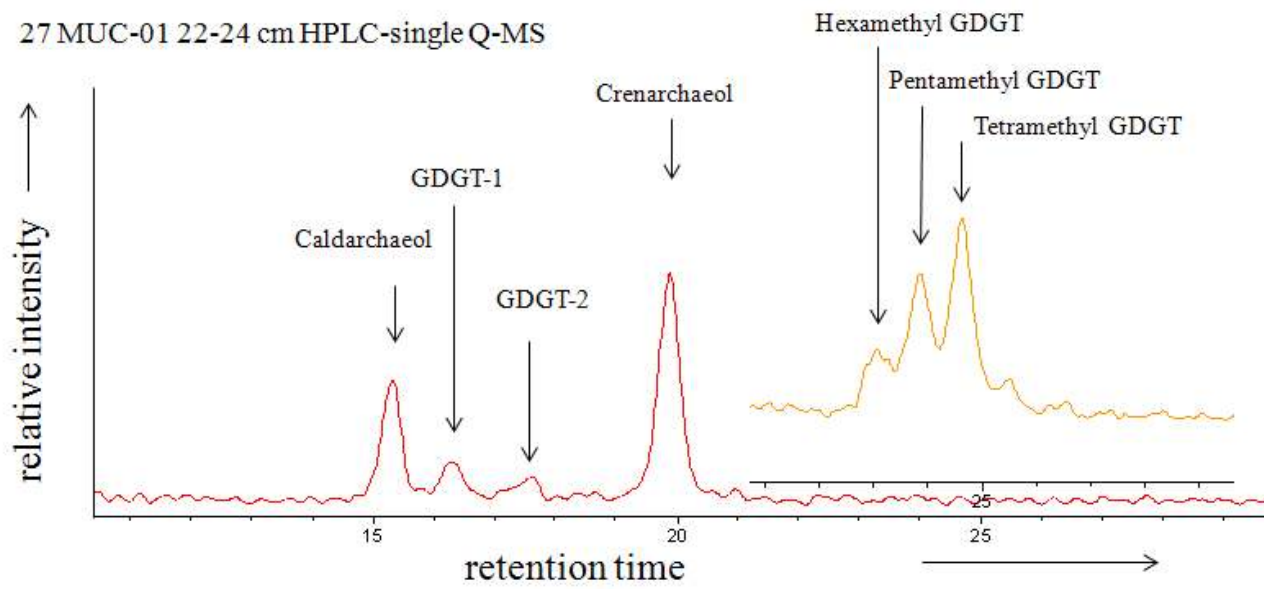


Fig. 17 Base peak of GDGTs in samples of 27 MUC-01 (22-24cm).



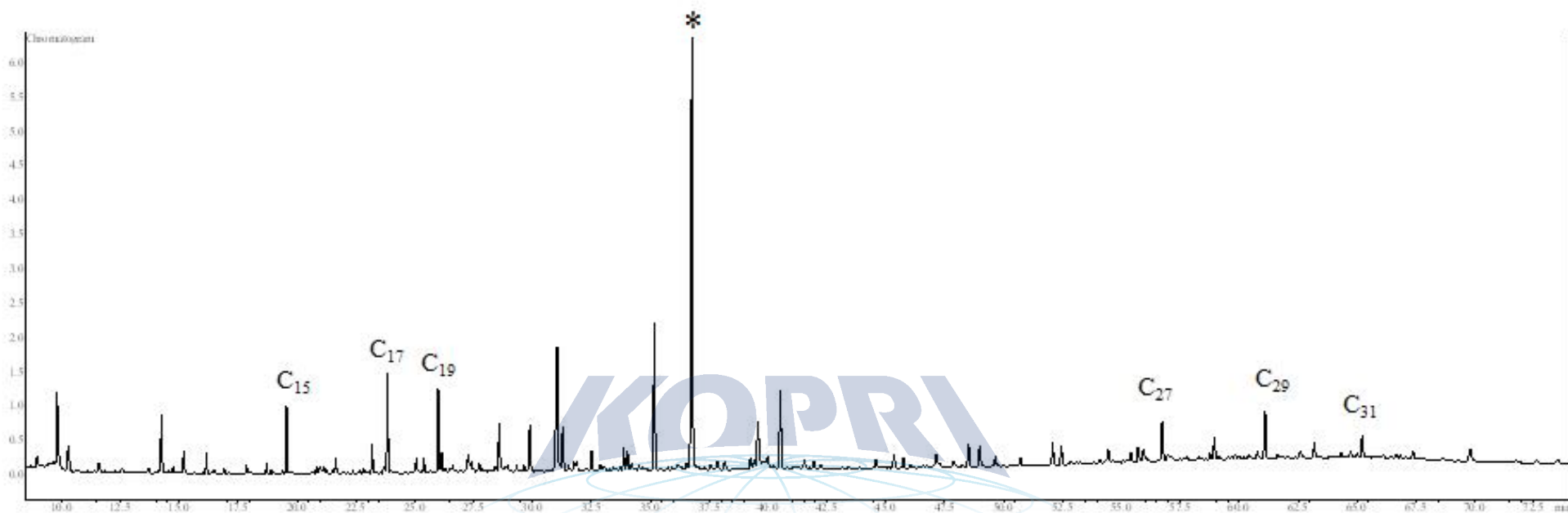


Fig. 18 GC-FID chromatogram (TIC) of hydrocarbon fraction of solvent extract in samples of 03 MUC-01 (4-6cm); *, internal standard

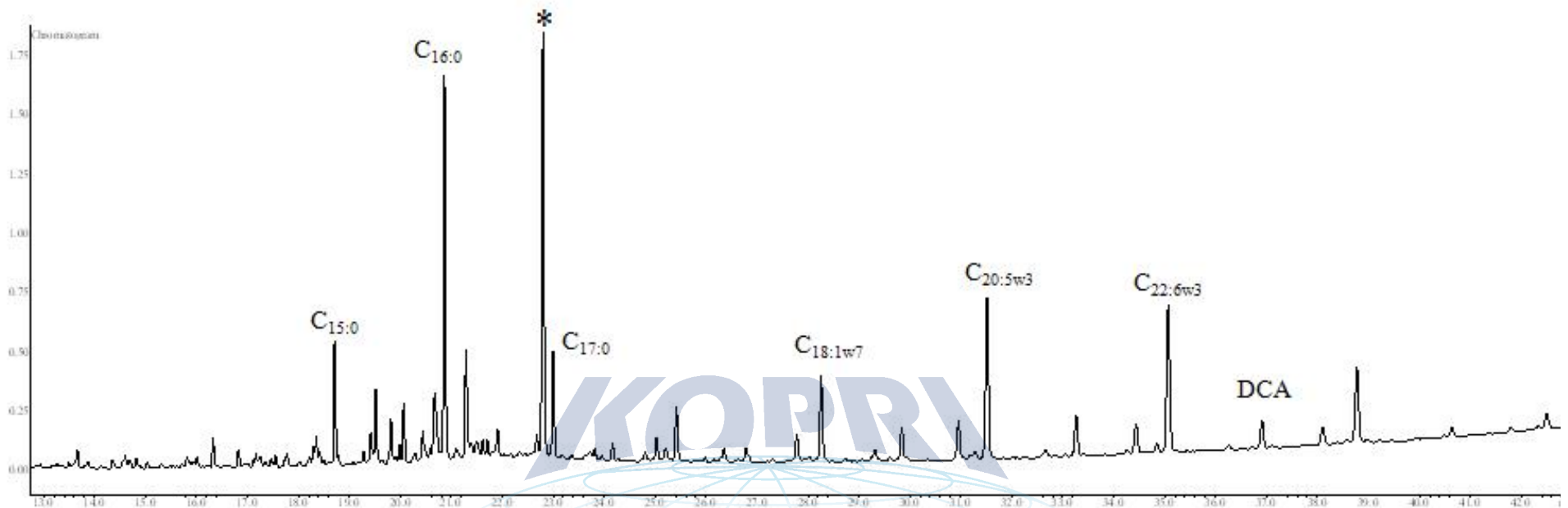


Fig. 19 GC-FID chromatogram (TIC) of fatty acid fraction of solvent extract in samples of 03 MUC-01 (10-12cm); *, internal standard

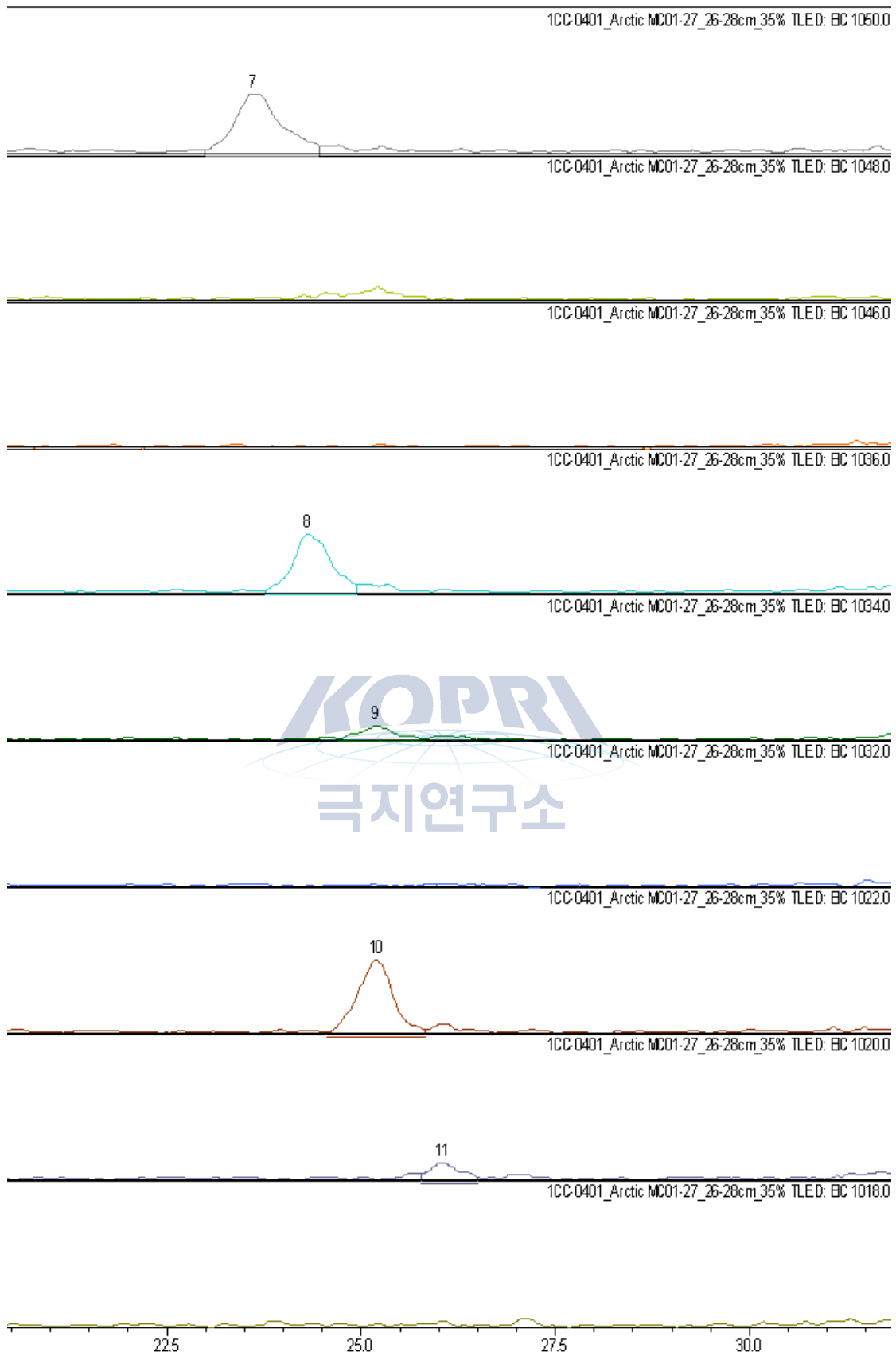


Fig. 20 Base peak of branched GDGTs in samples of 27 MUC-01 (26-28cm).

제 4장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

본 연구에서 hydrocarbon, fatty acid, GDGTs를 활용하여 서북극해역의 유기물 기원파악 및 분해과정에 대한 해석을 실시하였다. 또한 다양한 proxy를 활용함으로써 연구 해역의 유기물 기원을 밝히는데 중요한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 다양한 생체지표를 활용한 연구는 고환경복원 연구에도 많은 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 특히 최근 주목 받고 있는 GDGTs 분석을 실시하여 국내 연구수준 향상에 크게 기여 할 수 있을 것으로 기대된다. 더욱이 지화학 연구분야에서 세계 최고수준의 연구소인 독일 마름 연구소와 연구를 실시하여 향후 더욱 발전된 연구를 할 수 있는 발판이 될 것으로 보인다.



제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

서북극 해역에서의 유기물 순환의 이해는 나아가 전 지구적인 탄소순환을 이해하는데 매우 중요하다. 특히 해양 퇴적물을 활용하여 현재와 과거의 유기물 순환의 변동 특성을 파악하고 기작을 설명할 수 있기를 기대한다. 특히 새로이 분석된 지표인 GDGTs를 활용한 연구가 이루어져야 할 것이다. 향후 지속적으로 독일 마름 연구소와 공동연구를 통해 추가 분석이 이루어질 것이며 새로이 개발되고 있는 고성능 분석 기법을 활용하여 서북극 해역의 환경을 이해하는데 있어서 중요한 정보들을 획득하길 기대한다. GDGTs는 해양 퇴적물에서 유기물기원의 연구뿐만 아니라 고수온 복원 및 현생의 미생물 연구에도 활용이 가능하다. 그리고 다양한 생체 지표를 사용한 고환경 복원을 통해 과거 해양환경 변화를 이해하는데 중요한 자료를 제공할 수 있을 것이다.



제 6장 참고문헌

- Belicka, L. L., Macdonald, R. W., Harvey, H. R., 2002. Sources and transport of organic carbon to shelf, slope, and basin surface sediments of the Arctic Ocean. *Deep Sea Research I* 49, 1463-1483.
- Belicka, L. L., Harvey, H. R., 2009. The sequestration of terrestrial organic carbon in Arctic Ocean Sediments: A comparison of methods and implications for regional carbon budgets. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6231-6248.
- Colombo., J.C., Silverberg, N., Gearing, J. N., 1996. Lipid biogeochemistry in the Laurentin Trough I. Fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons in rapidly settling particles. *Organic Geochemistry* 25, 211-225.
- Conte, M. H., Dickey, T. D., Weber, J. C., Johnson, J. C., Knap, A. H., 2003. Transient physical forcing of pulsed export of bioreactive material to the deep Sargasso Sea. *Deep Sea Research I* 50, 1157-1187.
- Gómez-Gutiérrez Anna, Imma Tolosab, Eric Jovera, c, Josep M. Bayonaa, Joan Albaigés. 2011. Origin and vertical dynamics of particulate organic matter in a salt-wedge estuary, the Ebro Delta, inferred from lipid molecular markers and compound-specific isotope carbon analysis. *Marine Chemistry*. 126(1-4) 269-280.
- Harvey, H. R., 1994. Fatty acids and sterols as source marker of organic matter in sediments of the North Carolina continental slope. *Deep Sea Research II* 41, 783-796.
- Jeng, W., 2006. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Marine Chemistry* 102, 242-251.
- Jessica, F. F., Belicka, L. L., Macdonald, R. W., Harvey, H. R., 2011. Organic sources and carbon sequestration in Holocene shelf sediments from the western Arctic Ocean. *Continental Shelf Research* 31, 1169-1179.
- Lichtfouse, E., Derenne S., Mariotti A., Largeau C, 1994. Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. *Organic Geochemistry* 22 1023-1027.

- Macdonald, R. W., Solomon, S.M., Cranston, R. E., Welch, H. E., Yunker, M. B., Gobeil, C, 1998. A sediment and organic carbon budget for the Canadian Beaufort Shelf. *Marine Geology* 144, 255-273.
- Meyers, P., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Nieto-Moreno, V., F. Martínez-Ruiz, V. Willmott, J. García-Orellana, P. Masqué, and J.S. Sinninghe Damsté. 2013. Climate conditions in the westernmost Mediterranean over the last two millennia: An integrated biomarker approach. *Organic Geochemistry* 55: 1 - 10.
- Roach, A. T., Aagaard, K., Pease, C. H., Salo, S. A., Weingartner, T., Pavlov, V., Kulakov, M, 1995. Direct measurements of transport and water properties through the Bering Strait. *Journal of Geophysical Research Oceans* 100 (C9), 18443-18457.
- Schouten Stefan., Ossebaar J., Brummer G. J., Elderfield H. and Jaap S. Sinninghe Damste 2007 "Transport of terrestrial organic matter to the deep North Atlantic Ocean by ice rafting." *Organic. Geochemistry.* 38, 1161 - 1168.
- Sturt, Helen F, Roger E Summons, Kristin Smith, Marcus Elvert, and Kai-Uwe Hinrichs. 2004. "Intact polar membrane lipids in prokaryotes and sediments deciphered by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization multistage mass spectrometry-new biomarkers for biogeochemistry and microbial ecology." *Rapid communications in mass spectrometry* : RCM 18(6): 617 - 628.
- Volkman, J. K., Johns, R. B., Gillan, F. T., Perry, G. J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.
- Vonk, Jorien E., Bart E. van Dongen, and Örjan Gustafsson. 2008. Lipid biomarker investigation of the origin and diagenetic state of sub-arctic terrestrial organic matter presently exported into the northern Bothnian Bay. *Marine Chemistry* 112(1-2): 1 - 10.

- Weingartner, T. J., Danielson, S., Sasaki, Y., Pavlov, V., Kulakov, M, 1999. The Siberian Coastal Current: a wind and buoyancy-forced Arctic coastal current. *Journal of Geophysical Research Oceans* 104 (C12), 29697–29713.
- Woodgate, R. A., Aagaard, K., Weingartner, J. T, 2005. A year in the physical oceanography of the Chukchi Sea: Moored measurements from autumn 1990–1991. *Deep Sea Research II* 52 3116–3149.
- Yang, Jin-Yong, Kyung-Ho Chung, Young-Keun Jin, and Kyung-Hoon Shin. 2011. Characterizing lipid biomarkers in methanotrophic communities of gas hydrate-bearing sediments in the Sea of Okhotsk. *Marine and Petroleum Geology* 28(10): 1884 - 1898.
- Yunker., M. B., Belicka, L. L., Harvey, H. R, Macdonald, R. W, 2005. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipids biomarkers. *Deep Sea Research II* 52, 3478–3508.





주 의

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