

Article

남극해 드레이크해협 해수의 질산염 농도와 질소동위원소 값의 변화

장양희¹ · 김부근^{1*} · 신형철² · Daniel M. Sigman³ · Yi Wang³ · 홍창수⁴¹부산대학교 지구환경시스템학부

(609-735) 부산광역시 금정구 장전동 산 30

²한국해양연구원 부설 극지연구소 극지생물해양연구부

(406-840) 인천광역시 연수구 송도동 7-50

³프린스턴대학교 지질학과

Princeton, NJ 08544, USA

⁴한국해양연구원 기후·연안재해연구부

(426-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29

Variation of Nitrate Concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ Values of Seawater in the Drake Passage, Antarctic OceanYang Hee Jang¹, Boo-Keun Khim^{1*}, Hyoung Chul Shin², Daniel M. Sigman³, Yi Wang³, and Chang Su Hong⁴¹Division of Earth Environmental System, Pusan National University
Busan 609-735, Korea²Division of Polar Biology & Ocean Sciences, KOPRI, KORDI
Incheon 406-840, Korea³Department of Geosciences, Princeton University
Princeton, NJ 08544, USA⁴Climate Change & Coastal Disaster Research Department, KORDI
Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

Abstract : Seawater samples were collected at discrete depths from five stations across the polar front in the Drake Passage (Antarctic Ocean) by the 20th Korea Antarctic Research Program in December, 2006. Nitrate concentrations of seawater increase with depth within the photic zone above the depth of Upper Circumpolar Deep Water (UCDW). In contrast, $\delta^{15}\text{N}$ values of seawater nitrate decrease with depth, showing a mirror image to the nitrate variation. Such a distinct vertical variation is mainly attributed to the degree of nitrate assimilation by phytoplankton as well as organic matter degradation of sinking particles within the surface layer. The preferential $^{14}\text{NO}_3^-$ assimilation by the phytoplankton causes $^{15}\text{NO}_3^-$ concentration to become high in a closed-system surface-water environment during the primary production, whereas more $^{14}\text{NO}_3^-$ is added to the seawater during the degradation of sinking organic particles. The water-mass mixing seems to play an important role in the alteration of $\delta^{15}\text{N}$ values in the deep layer below the UCDW. Across the polar front, nitrate concentrations of surface seawater decrease and corresponding $\delta^{15}\text{N}$ values increase northward, which is likely due to the degree of nitrate utilization during the primary production. Based on the Rayleigh model, the calculated ϵ (isotope effect of nitrate uptake) values between 4.0‰ and 5.8‰ were validated by the previously reported data, although the preformed $\delta^{15}\text{NO}_3^-_{\text{initial}}$ value of UCDW is important in the calculation of ϵ values.

Key words : nitrate, nitrogen isotope, isotope effect, Drake Passage, Antarctic Ocean

*Corresponding author. E-mail : bkkhim@pusan.ac.kr

1. 서 론

극지역(polar region)은 전 지구적인 기후변화와 환경변화에 매우 민감하게 반응한다. 남빙양(Southern Ocean)은 대륙에 둘러싸인 북극해보다 그 면적이 4배가량 크고, 다른 대양들과의 해수교환이 용이하다. 따라서 북대서양에서 나타난 환경 변화는 해수순환을 통하여 남빙양에 전파된다(Whitehead 1995). 한편, 남빙양에서 생성된 남극저층수(Antarctic Bottom Water: AABW)는 대양의 해수중에서 밀도가 가장 크며, 지구 표면에 도달하는 불균형적인 태양에너지를 전 지구로 수송하는 열염순환(thermohaline circulation)에서 중요한 역할을 한다. 규질 대양(silica ocean)인 남빙양 표층에서 규조류는 해수의 이산화탄소를 이용하여 유기물을 합성한 후 저층에 퇴적되므로 이러한 규조 생산(diatom production)과 생물 펌프(biological pump)를 통해 대기 이산화탄소는 심해로 이동된다. 해양 표층에서 규조류에 의한 이산화탄소 제거는 탄산염을 골격으로 형성하는 식물플랑크톤보다 효과적이므로 남빙양은 전 지구적 이산화탄소 순환에 있어 매우 중요한 대양으로 인식되었다(Robertson and Watson 1995; Bakker et al. 1997; Sigman and Boyle 2000).

해양의 표층해수에서 일어나는 일차생산성과 관련된 질산염(NO_3^-)의 이용정도(degree of utilization)에 대한 관계를 이해하기 위하여 해수의 질산염에서 측정된 질소동위원소 값을 다음과 같이 표현한다.

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sample}} - (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}} \times 1000$$

질소동위원소의 표준물질(standard)은 대기 질소(N_2)이다($\delta^{15}\text{N}_{\text{atm}}=0\text{‰}$). 해수에 녹아있는 질소기체는 해양의 일차생산자에 직접 이용되기는 어렵기 때문에 질소는 식물플랑크톤에게 이용 가능한 질소화합물의 형태로 존재한다. 화합물의 주요한 형태는 질산염과 암모늄(NH_4^+)의 두 가지로 그 중 암모늄은 강하구 등의 일부 해역을 제외하고 대부분의 해양에서 소량으로 존재하고 빨리 고갈되기 때문에 이용에 따른 동위원소 분별작용(fractionation)이 크게 나타나지 않는다. 이에 비해 질산염의 농도는 계절, 위치 등의 여러 가지 조건들에 따라 큰 차이를 보인다(Altabet 2006).

표층해수의 질산염 농도의 증감은 일반적으로 질산염을 이용하는 식물플랑크톤에 의해 조절되며 해양의 표층에서 발생하는 일차생산성에 의한 질산염 이용과 생성입자의 질소동위원소 값은 매우 밀접한 연관성이 있다. 현장과 실험실에서 수행된 연구 결과들에 의하면 해수의 질산염이 식물플랑크톤에 의해 이용될 때 $^{14}\text{NO}_3^-$ 가 $^{15}\text{NO}_3^-$ 보다 우선적으로 동화됨에 거의 일정한 질소동위원소의 분별작용

을 보인다(Wada 1980; Altabet and Francois 1994; Montoya and McCarthy 1995; Pennock et al. 1996; Waser et al. 1998; Needoba et al. 2003). 따라서 질산염이 한정된 해수 환경에서는 질산염이 일차생산에 의해 소모됨에 따라 해수에는 점차 $^{15}\text{NO}_3^-$ 의 비율이 늘어나기 때문에 새로 형성되는 유기생산물의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 증가한다.

남빙양은 일차생산에 적합한 빛 조건이 오래가지 못하고 육성기원의 철과 규산염이 부족하여 일차 생산이 제한되는 것으로 알려져 있다(Banse 1996; Takeda 1998; Frank et al. 2000; Sedwick et al. 2000; Hutchins et al. 2001; Nelson et al. 2001). 따라서 남빙양은 영양염은 충분하지만 일차생산이 활발하지 못한, 고영양염-저엽록소(High Nutrient-Low Chlorophyll: HNLC)의 특징을 가지는 지역으로 질산염에 의한 일차생산 제한은 거의 일어나지 않는다(Holm-Hansen et al. 1977; Martin et al. 1990; Minas and Minas 1992). 남빙양의 상부순환심층수(Upper Circumpolar Deep Water: UCDW)가 질산염을 남극표층수(Antarctic Surface Water: ASW)에 계속 공급하기 때문에 일반적으로 질산염의 농도는 표층생산에 충분하여 제한 요소로 작용하지 않는다. 이 논문의 목적은 남극해 드레이크 해협(Drake Passage)에서 해수에 녹아있는 질산염의 이용(autotrophic assimilation) 상태를 해수 질산염의 농도 및 질산염의 질소동위원소 값으로 확인하고 극전선의 남북에서 나타나는 지역적인 특성을 알아보는 것이다.

2. 연구 지역

KARP20 남극해해양조사가 실시된 드레이크 해협은 칠레 티에라델푸에고 제도와 남극 반도(Antarctic Peninsula) 사이에 위치한다(Fig. 1). 남극해의 표층에는 남극순환류(Antarctic Circumpolar Current: ACC)가 북극해를 제외한 전 대양과 연결되어 대기와 해양의 물질 교환 작용이 일어난다. 남극순환류(ACC)는 전 해양에 존재하는 환류들과 달리 대륙에 의한 편향 없이 강하고 지속적인 편서풍에 의해서 끊임없이 동쪽으로 순환한다. 영구수온약층이 거의 없고 수심에 따른 밀도차가 크지 않기 때문에 해수 흐름이 표층에서 그치지 않고 심층 깊이까지 영향을 주는데, 드레이크 해협 수심 2500 m에서 평균유속은 500 m에서 측정된 유속의 10-30%가량으로 보고되었다(Tomczak and Godfrey 1994). 드레이크 해협을 통과하는 남극순환류(ACC)의 평균 유량은 약 139 Sv이다(Orsi et al. 1995). 베링사우전 심해저평원(Bellingshausen Abyssal Plain)을 지나온 두께 2000 m 이상의 남극순환류(ACC)가 드레이크 해협을 통과하여 셰클톤 단열대(Shackleton Fracture Zone)와 스코시아 해령(Scotia Ridge) 등의 해저 지형이 해류에 영향을 미쳐 유속이 증가하거나 난류가 발생하기도 한다.

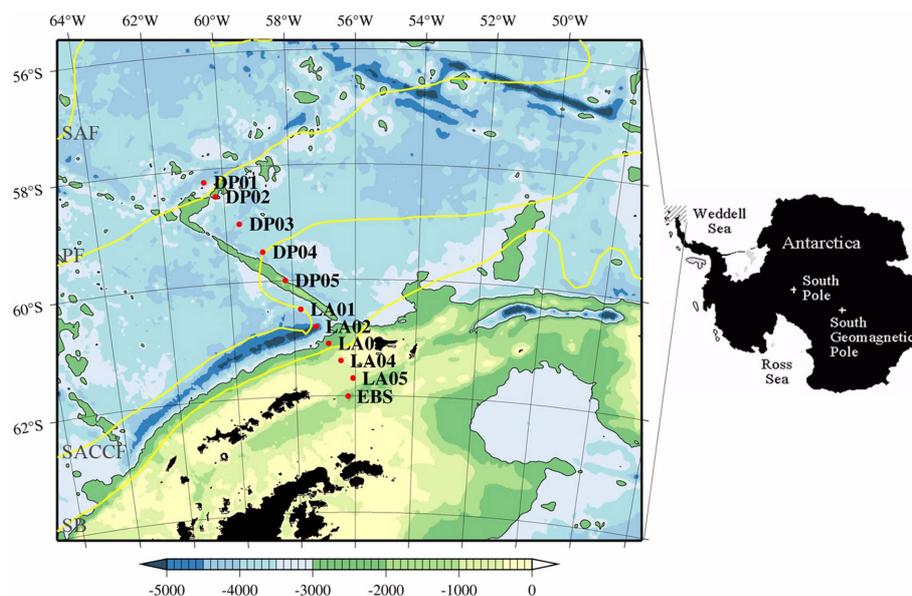


Fig. 1. Locations of the hydrographic stations along DP transect in the Drake Passage, Antarctica. The location of fronts follows the scheme of Orsi *et al.* (1995).

드레이크 해협에는 수온 및 염분 등의 성질이 다른 해수에 의하여 경계되는 전선들이 존재한다. 대표적으로 극전선대(Polar Frontal Zone: PFZ)의 북쪽 경계는 아남극전선(Sub-Antarctic Front: SAF)이며, 남쪽 경계는 극전선(Polar Front: PF)이 위치한 지역으로 정의된다. 남극순환류 남쪽경계(Southern Boundary of ACC: SB)와 극전선대(PFZ) 사이에 남남극순환류전선(Southern Antarctic Circumpolar Current Front: SACCF)이 형성되어 있다 (Fig. 1; Whitworth and Nowlin 1987; Orsi *et al.* 1995).

남극표층수(ASW)는 극전선(PF)을 거슬러서 남극대(antarctic zone)에서 아남극대(subantarctic zone)를 향해 북쪽으로 이동한다. 남극의 극전선(PF)은 표층수온 2°C 인 등수온선의 위치나 수온최소층(Temperature Minimum Layer: T_{\min} layer $< 0^{\circ}\text{C}$)의 북방한계선을 기준으로 정해진다(Gordon 1967). 수온최소층은 겨울동안 냉각된 차가운 표층해수 중 여름철 증가한 태양열에 의해 데워지지 못하고 여름철 표층 아래에 남아있는 겨울 수괴의 잔존물이다(Carmack 1977). 극전선대(PFZ)를 경계로 북쪽의 아남극 지역에서는 주로 남극중층수(Antarctic Intermediate Water: AAIW)가 형성되어 표층에서 중층으로 침강하고, 남쪽의 남극대에서는 영양염 농도가 높은 상부순환심층수(UCDW)가 표층으로 용승하는 것으로 알려져 있다(Orsi *et al.* 1995; Talley 1996). 드레이크 해협은 남극대륙 주변에 분포한 가장 깊은 해류인 남극저층수(AABW)의 주요 형성지인 웨델해(Weddell Sea)와 로스해(Ross Sea)를 연결하는 지역으로 남극해에서 생산성이 가장 높은 웨델해의 표층수를 공급해 주며 중층 및 심층수 변화에도 영향을 미

친다.

남빙양은 고영양염-저엽록소(HNLC)를 보이는 대표적인 지역이다. 해수에 녹아있는 질산염은 대체로 식물플랑크톤 대발생이 일어나는 봄철에 감소했다가 겨울철에 증가하는 연간 변화 형태를 보인다. 남빙양의 생산성은 철이온과 규산염 농도 등에 의해 결정되지만 특히 바람 등에 의한 혼합층의 깊이 역시 영향을 많이 미친다(Frank *et al.* 2000; Hutchins *et al.* 2001). 드레이크 해협은 겨울철 매우 강하게 불던 바람이 잔잔해지는 봄철동안 용빙수 때문에 안정해진 해빙 인근지역(sea-ice marginal zone) 수층에서 식물플랑크톤 대발생이 종종 일어난다(Smith and Nelson 1986).

3. 재료 및 실험방법

2006년 12월 1일부터 31일까지 1개월 동안 러시아 연구선인 R/V *Yuzhmorgeologiya*를 이용하여 한국극지연구소의 제20차 남극하계해양조사(Korea Antarctic Research Program)가 실시되었다. 드레이크 해협의 킹조지섬(King George Island)과 코끼리섬(Elephant Island)사이에서 조사를 시작하여 북쪽으로 수괴의 전선들을 가로지르는 11개의 정점들에서 SBE CTD 911plus를 이용하여 수심, 온도, 염분을 측정하였다(Fig. 1). 조사된 정점들중 5개의 정점에서 해수시료를 획득하였다. 각 정점들의 위치 및 분석 항목은 Table 1에 정리되어있다.

수심별로 니스킨(Niskin) 채수기를 이용하여 채수된 시료는 염산 및 질산처리 후 탈이온 여과수로 잘 세척된

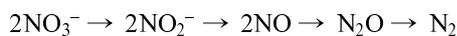
Table 1. Locations of the hydrographic stations along DP transect in the Drake Passage, Antarctica

Station	Latitude (°S)	Longitude (°W)	Depth (m)	CTD	$\delta^{15}\text{NO}_3^-$
DP01	58.23	60.57	3657	O	O
DP02	58.49	60.25	3307	O	O
DP03	58.99	59.58	4010	O	O
DP04	59.49	58.90	3815	O	O
DP05	60.00	58.22	2536	O	×
LA01	60.50	57.76	3847	O	×
LA02	60.80	57.28	5017	O	O
LA03	61.10	56.87	2533	O	×
LA04	61.40	56.47	233	O	×
LA05	61.70	56.07	613	O	×
EBS	62.01	56.24	2340	O	×

HDPE 재질의 30 mL 채수병에 담고 즉시 냉동고에 넣어 냉동 보관하였다. 이 후 녹지 않도록 주의하며 분석을 위하여 조사 후에 곧바로 프린스턴대학교로 이동되었다.

해수의 질산염 농도는 프린스턴대학교 안정동위원소 실험실(Stable Isotope Laboratory)에서 화학발광에 의한 NO 측정법에 따라 측정되었다(Braman and Hendrix 1989). 동결상태의 해수시료를 실온에서 녹이고 균질해지도록 잘 혼합한다. 일정량의 해수시료를 바나듐(III)이 있는 용기에 주입하여 해수에 포함된 질산염(과 아질산염; NO_2^-)을 NO로 환원시킨 다음 연속적으로 아르곤 기체를 흘려서 Nitric Oxide Analyzer(Antek 7020)로 유입시킨다. 고압에 의해 생성된 오존과 NO가 반응할 때 내놓은 광자를 두 번씩 측정하여 환산된 질산염 농도의 평균값을 계산하였다. 이 방법은 질산염 측정값에 포함된 아질산염의 농도가 보통 $0.3 \mu\text{M}$ 미만이기 때문에 별도의 보정과정을 생략하고 90°C 에서 바나듐과 반응시켜 질산염과 아질산염을 모두 측정한다. 두 번 측정하여 얻어진 상대 표준편차는 1-3%로 계산되었다.

해수에 녹아있는 질산염의 질소동위원소 측정도 프린스턴대학교에서 수행되었다. 해수에 녹아있는 질산염의 질소동위원소를 측정하기 위해서 탈질산화작용 박테리아(denitrifying bacteria)를 이용하였다. 탈질산화 과정은 빈산소 환경에서 박테리아가 유기물을 분해할 때 전자 수용체로 질산을 이용할 때 일어나며, 그 화학반응 순서는 다음과 같다:



이 때 각 과정마다 다른 유전자로 암호화된 효소에 의해 다음 단계로 이동한다. *Pseudomonas chlororaphis* (ATCC#43928)는 이 과정 중에서 N_2O 를 N_2 로 변화하게

만드는 환원효소가 부족하기 때문에, 이 박테리아를 이용한 탈질산화의 최종 산물은 N_2 가 아닌 N_2O 의 형태를 띠게 된다(Greenberg and Becker 1977; Christensen and Tiedje 1988; Sigman et al. 2001). 미리 측정된 질산염 농도를 바탕으로 20 nmol의 질산염(혹은 환원 이후 10 nmol의 N_2O)이 포함되도록 정확한 부피(농도 23~36 μM 인 남방양 해수의 경우 0.5~1.0 mL 범위)로 해수시료를 분취하여 *P. chlororaphis*의 배지에 주입한다. 이 박테리아에 의해 질산염이 N_2O 로 환원되도록 적어도 하루이상 암실에서 실온 보관한다. 탈질산화가 끝나면 배지의 pH를 증가시켜 박테리아의 활동을 중단시키기 위해 수산화나트륨(NaOH)을 주입한다. 시료에서 N_2O 가 포함된 기체를 자동으로 추출하고 N_2O 이외의 수분과 이산화탄소 등은 Finnigan GasBenchII를 거치며 제거되고 곧바로 Isotope Ratio Mass Spectrometer (Finnigan Delta^{plus})로 연속 주입하여 질량 44, 45, 46인 아산화질소의 비로 ^{14}N : ^{15}N 의 비율을 분석하였다(Casciotti et al. 2002). 표준시료는 국제 질산화칼륨 기준물질(international potassium nitrate reference material)인 IAEA-N3($\delta^{15}\text{N}=4.7\%$ vs. air)을 사용하여 대기에 대한 해수시료의 $\delta^{15}\text{N}$ 을 계산하였다(Bohlke and Coplen 1995; Gonfiantini et al. 1995). 중복실험을 통하여 얻은 분석값의 표준편차는 0.2%이다.

4. 결 과

온도-염분 분포

표층해수의 수온은 전반적으로 극전선(PF)을 가로질러 남쪽에서 북쪽으로 가면서 증가한다(Fig. 2). 표층에서 수심 50 m까지는 수온 변화가 거의 없는 혼합층으로 형성되어 있다. 정점 DP03 남쪽에서 상부순환심층수(UCDW)에 기원하는 남극표층수(ASW)는 정점 DP02의 수심 150 m의 수온과 비슷하여 남극대(antarctic zone)의 남극표층수(ASW)가 극전선(PF)의 준표층(subsurface)으로 유입된다는 Orsi et al.(1995)의 주장과 동일하게 나타난다. 따라서 남극표층수(ASW)가 남쪽에서 북쪽으로 극전선을 향해 지속적으로 공급되고 있다. 남쪽의 정점들과 다르게 정점 DP01과 DP02에서는 겨울 표층수인 수온최소층(T_{\min} layer)이 명확하게 관찰되지 않았다(Fig. 2). 이러한 수온최소층의 존재 여부가 극전선(PF)의 위치를 일차적으로 예측할 수 있는 지시자로 사용되기 때문에 일반적인 Orsi et al.(1995)에 의한 위치와 달리, 정점 DP02와 DP03 사이에 극전선이 위치하는 것으로 판단된다. 한편, 정점 DP04와 LA02 지역에서는 수온최소층이 셰클톤 단열대와 같은 지형적인 요인에 의하여 분리되어 나타나는 것 같다. 그리고 셰틀랜드 군도와 가까운 정점 LA02의 수온최소층은 브랜스필드 해협 북쪽에서 생성된 0°C 이하의 대륙연변수가

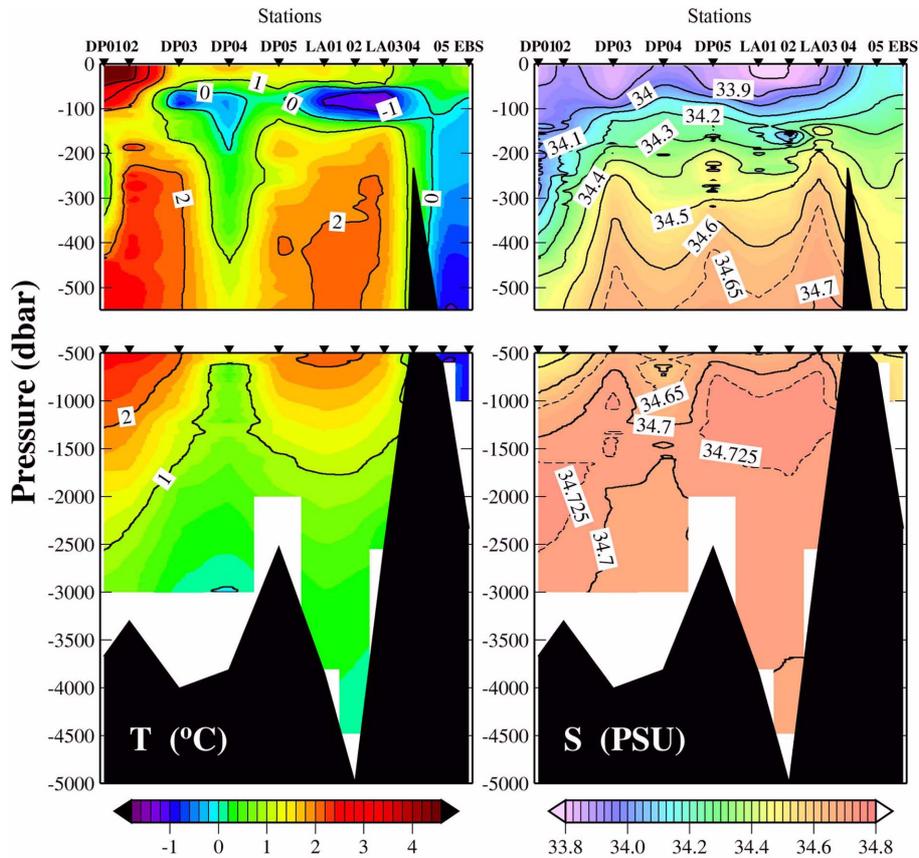


Fig. 2. Cross-section of temperature and salinity variation along DP transect.

준표층으로 유입되었을 가능성이 있다. 수심 500 m 이하의 중층에서 나타나는 수온 1.6°C 이상의 수괴는 염분이 34.6‰ 이상의 고염수로 상부순환심층수(UCDW)가 남쪽으로 확장되면서 알아져서 남쪽의 셰클톤 단열대 근처까지 확장된 것으로 생각된다(Sievers and Nowlin 1988).

연구지역의 표층에서 수심 100 m 깊이까지는 용빙수의 유입으로 약 34‰의 저염수로 특징되는 남극표층수(ASW)가 존재한다(Fig. 2). 극전선(PF)의 남쪽에서 나타나는 수온최소층의 경우 다른 수심의 수괴와 비교하여 염분이 0.1‰ 가량 높다. 염분 최대값은 하부순환심층수(Lower Circumpolar Deep Water: LCDW)의 특징으로 34.7‰ 이상의 값을 보이는 수심은 정점 DP01에서 약 2000 m이고 남쪽의 정점들의 경우 약 1000-1500 m이다. 염분 최대층의 상부에 34.6‰의 상부순환심층수(UCDW)가 관찰된다. 정점 DP01에서 상부순환심층수(UCDW)의 상부인 수심 100-300 m의 염분구배가 다른 정점들보다 작고(33.85~33.95‰) 낮은 염분을 보이는 것은 아마도 극전선(PF)의 북쪽에 위치한 이 지역에 남극중층수(AAIW)가 미약하지만 나타나기 때문으로 해석된다. 정점 DP04의 수심 3000 m 아래와 LA02의 저층에는 염분이 34.6‰이며 수온이 0°C의 남극저층수(AABW)가 있는 것으로 생각된다.

질산염 농도 변화

드레이크 해협 수층에서 측정된 해수의 질산염 농도는 23 μM 에서 36 μM 사이의 상대적으로 큰 범위에서 변화한다(Table 2). 질산염 농도의 수심에 따른 변화는 표층에서 낮은 값을 보이고 깊이가 증가하면서 높아지는 경향을 나타낸다(Fig. 3). 모든 정점들은 수심 50 m까지의 표층에서 23~25 μM 의 질산염 농도를 보이며, 표층의 낮은 질산염 농도에도 불구하고 질산염이 고갈되지 않고 있음을 지시한다. 극전선(PF)을 가로질러 남북으로 표층에서 수심 50 m까지의 질산염 농도의 수평 변화를 살펴보면 정점 DP01, DP02, DP03에서는 대체로 남쪽에서 북쪽으로 가며 감소하는 경향을 보이지만, 남쪽에 위치한 정점 DP04와 LA02의 경우 북쪽에 위치한 세 정점들에 비해 위도에 따른 변화가 크게 나타나지 않는다.

수심이 깊어지면서 중층에서 질산염 최대값인 33~36 μM 의 농도를 보이지만, 최대값의 농도가 나타나는 수심은 정점들마다 다르다(Fig. 3). 극전선(PF) 북쪽에 위치한 정점 DP01과 DP02에서 질산염 농도의 최대값은 수심 500~750 m에서 나타났으며, 극전선 남쪽에 위치한 정점 DP03과 LA02에서는 수심 100~500 m에서 최대값을 보였다. 남극표층수(ASW) 아래에서 나타나는 높은 질산염 농

Table 2. Data of nitrate concentration and $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ values of the stations along DP transect in the Drake Passage

Station	Depth (m)	[NO ₃ ⁻] (μM)	$\delta^{15}\text{NO}_3^-$ (‰)
DP01	0	24.79	6.59
	10	23.68	6.66
	20	24.07	6.52
	30	23.37	6.78
	50	23.44	6.51
	75	24.07	6.49
	100	27.21	5.99
	150	27.11	5.86
	500	34.22	5.09
	750	35.49	4.80
1000	34.22	4.93	
3000	32.74	4.59	
DP02	0	23.89	6.66
	10	23.69	6.71
	20	23.68	6.68
	30	24.44	6.33
	50	26.28	6.08
	75	26.79	5.84
	100	28.04	5.60
	150	29.45	5.38
	500	34.53	4.85
	750	34.21	4.84
1000	33.42	4.93	
3000	32.14	4.27	
DP03	0	24.94	5.97
	10	24.36	6.19
	20	23.94	6.10
	30	24.10	6.06
	50	25.44	5.83
	75	28.44	5.18
	100	30.28	5.13
	150	33.32	4.99
	500	33.59	4.68
	750	32.24	4.75
1000	31.53	4.58	
3000	32.18	4.82	
DP04	0	23.98	6.17
	10	23.78	6.15
	20	23.42	6.42
	30	23.58	6.28
	50	24.31	6.00
	75	26.80	5.42
	100	29.64	4.91
	150	30.56	4.84
	500	29.85	4.84
	750	30.53	4.68
1000	30.55	4.70	

Table 2. Continued

Station	Depth (m)	[NO ₃ ⁻] (μM)	$\delta^{15}\text{NO}_3^-$ (‰)
LA02	0	23.37	6.40
	10	23.77	6.25
	20	23.77	6.12
	30	24.03	6.14
	50	23.58	6.08
	75	27.32	5.50
	100	31.72	5.08
	150	32.81	4.88
	500	32.97	4.68
	1000	31.30	4.54
2000	31.75	4.33	
4480	32.87	4.76	

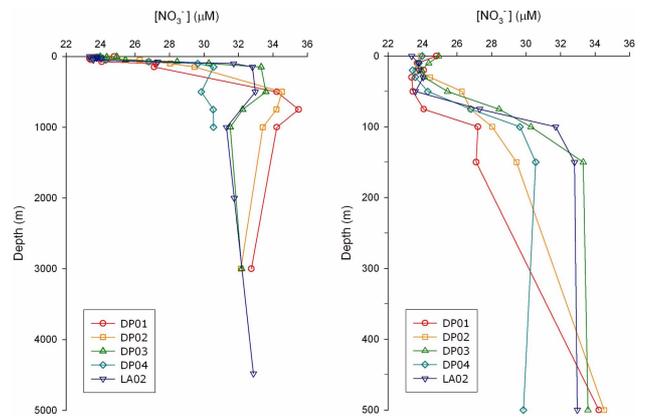


Fig. 3. Depth profiles of nitrate concentration at the selected stations of DP transect. The left panel shows the full depth scale and the right panel shows the upper 500 m.

도를 가지는 수괴는 고염분의 상부순환심층수(UCDW)의 특징으로 알려져 있다(Orsi et al. 1995). 수온의 변화보다 질산염 농도의 변화에서 북쪽에서 남쪽으로 가면서 상부순환심층수(UCDW)의 수심이 알아지는 것을 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 표층과 질산염 최대값의 수괴 사이에 놓인 수온최소층의 질산염 농도는 27~32 μM로 두 수괴의 평균값과 유사하다.

정점 DP01과 DP02에서는 질산염 농도의 최대값을 보이는 수심에서 수심이 깊어지면서 질산염 농도는 감소하는 반면에 정점 DP03과 LA02의 경우에는 1000 m 이하에서 수심이 증가하면서 질산염의 농도도 함께 증가하여 4480 m에서 33 μM의 최대값을 보이는 남극저층수(AABW)를 확인할 수 있다. 한편, 정점 DP04에서는 다른 정점들에 비하여 질산염 농도의 최대값이 가장 낮게 나타난다. 셰클톤 단열대가 동쪽으로 향하는 흐름을 차단하기

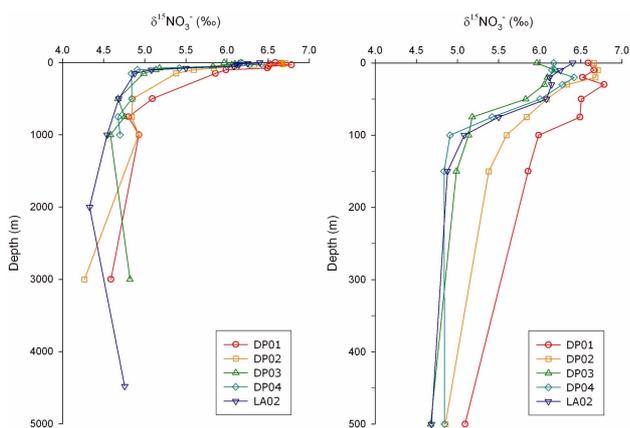


Fig. 4. Depth profiles of $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ values at the selected stations of DP transect. The left panel shows the full depth scale and the right panel shows the upper 500 m.

때문에 정점 DP04에는 남극순환류(ACC)의 일부인 상부 순환심층수(UCDW)가 질산염을 공급하지 못하기 때문에 생각되지만 더 깊은 수심의 자료가 없기 때문에 차후의 조사가 요구된다.

질소동위원소 값의 변화

드레이크 해협 해수의 질산염에서 측정된 질소동위원소 값은 4.3~6.8‰의 범위에서 변화한다(Table 2). 질산염 질소동위원소 값은 질산염 농도와는 반대로 표층에서 높은 값(6.0~6.6‰)을 보이며 수심이 증가함에 따라 급격한 감소(4.3~5.0‰)를 보이다가 1000 m 이하에서는 그 변화가 미약하다(Fig. 4). 이와 같은 질소동위원소 값의 수직적 변화 형태는 질산염 농도에 비해 훨씬 뚜렷하다. 질소동위원소 값은 모든 정점들에서 수심 50 m까지의 표층에서 최대값을 보인다. 표층에서의 질소동위원소 값은 극전선

(PF) 북쪽에 위치한 정점 DP01과 DP02가 남쪽에 위치한 정점들보다 더 높은 값을 나타낸다. 이는 극전선(PF)을 가로질러 남쪽에서 북쪽으로 가며 감소하는 경향을 보이는 질산염 농도의 수평 변화와 반대이며, 표층 해수의 질산염 농도의 위도에 따른 변화보다 더 명확하다.

표층에서 질소동위원소 값의 수심에 따른 감소는 매우 규칙적이며 일관성이 있는 것으로 나타난다(Fig. 4). 표층에서의 높은 질소동위원소를 보이는 정점에서는 수심이 증가하면서 계속해서 높은 값을 유지하다가 수심 500 m 근방에서 거의 좁은 범위 값에서 수렴한다. 수심 500 m 이하의 수심에서는 정점들간의 규칙성이 없이 4.3~5.0‰의 범위에서 변화한다. 이는 상부순환심층수(UCDW)가 나타나는 수심 이하에서는 표층에서 일어나는 작용과는 다른 과정에 의해서 질소동위원소 값들이 변화되기 때문으로 생각된다.

5. 토 의

각 정점에서 측정된 질산염 농도와 질소동위원소 값의 수직적인 변화를 살펴보면 질산염 농도와 질소동위원소 값의 변화가 대칭에 가까운 형태로 나타난다(Fig. 5). 이러한 대칭적인 관계는 지역에 따른 차이는 있지만 해수에서 질산염과 질소동위원소 사이에 존재하는 특별한 연관성을 의미한다. 표층 해수에서 질산염 이용의 가장 큰 요인은 일차생산동안 식물플랑크톤에 의한 소비이다. 일차생산이 진행되는 동안 식물플랑크톤에 의한 질산염 이용은 표층 해수의 질산염 농도를 감소시키는 반면에 표층에서 형성된 유기물이 침강하면서 용존산소에 의한 분해로 인하여 질산염이 수층으로 용출되는 과정에 의하여 질산염의 농도는 표층에서 낮은 농도를 보이며 수심이 증가함에 따라 그 농도가 증가된다(Fig. 3).

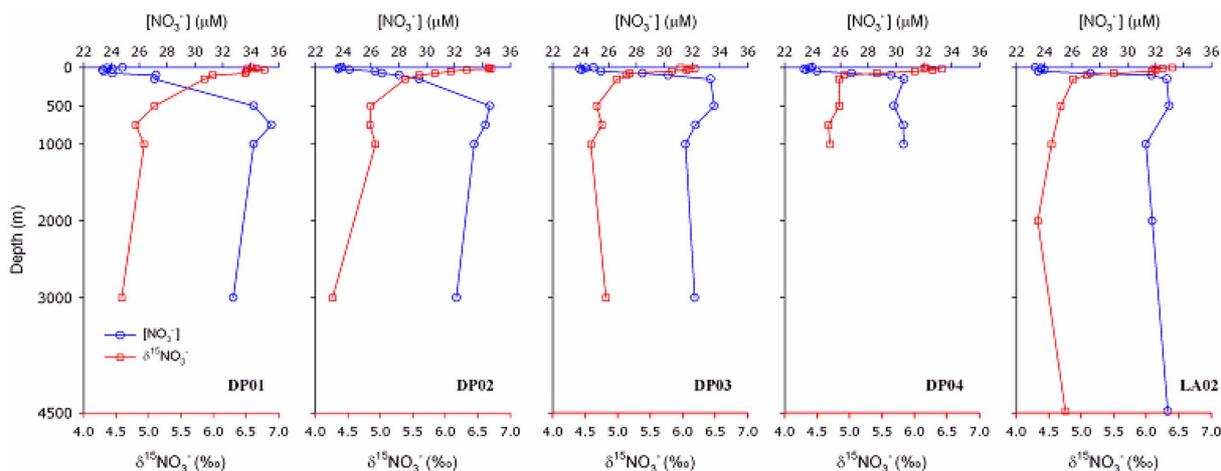


Fig. 5. Comparison between depth profiles of nitrate concentration and $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ values at the selected stations of DP transect.

질산염의 질소동위원소 값이 증가되기 위해서는 $^{15}\text{NO}_3^-$ 가 많이 공급되거나 $^{14}\text{NO}_3^-$ 가 제거되는 기작이 발생해야 한다. 질소고정이 일어나면 질소동위원소 값은 낮아지고 또 이를 위해 다량의 철이 필요하다(Raven 1988). 그리고 탈질산화 작용은 ^{14}N 이 포함된 질산을 우선적으로 소비하지만(Brandes et al. 1998), 용존산소의 농도가 $5 \mu\text{M}$ 미만까지 떨어지야 종속영양 박테리아에 의한 탈질산화가 일어나기 때문에(Richards 1965), 연구지역의 표층 해수에서 질소동위원소 값을 변화시킬 수 있는 요인은 식물플랑크톤에 의한 질소 동화작용이다. 따라서, 표층해수에서 질산염이 식물플랑크톤에 의해 소모되는 과정에서 분별작용에 의하여 $^{14}\text{NO}_3^-$ 가 선택적으로 더 많이 제거되면 해수에 상대적으로 $^{15}\text{NO}_3^-$ 의 농도가 증가되어 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 높아지는 것이다(Altabet and Francois 1994). 한편 표층에서 생성된 유기물이 침강하면서 받는 분해작용에 의해 용출되는 질산염은 $^{14}\text{NO}_3^-$ 가 많이 포함되어 있기 때문에 수심이 증가하면서 해수 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 점차적으로 감소하게 되는 것이다. 그러나 이러한 과정은 표층을 포함하여 상부 수심에서 나타나는 현상이며 상부순환심층수(UCDW)가 나타나는 수심이하에서는 유기물의 분해에 의한 영향뿐만 아니라 질소동위원소 값이 다른 수괴들의 혼합 과정이 중요하게 작용한다(Sigman et al. 2000).

극전선(PF)을 가로질러 표층에서 질산염 농도와 질소동위원소 값의 수평 변화는 대체로 남쪽에서 북쪽으로 가며 질산염 농도는 감소하고 질소동위원소 값은 명확하게 증가하는 경향을 보인다(Fig. 5). 특히 이러한 위도에 따른 경향은 질산염 농도보다 질소동위원소 값의 변화에서 더욱 뚜렷하다. 남극해에서 부는 강한 극동풍은 극전선대(PFZ)의 남극표층수(ASW)를 남쪽에서 북쪽으로 이동시키는 에크만 수송을 일으킨다(Speer et al. 2000). 이는 연구지역의 표층에서 질산염이 이동되는 중요한 경로이다. 그러나 계절적인 수직혼합은 질산염을 공급하는 중요한 기작이기 때문에(Gordon et al. 1967), 일반적으로 상부순환심층수(UCDW)는 표층으로 질산염을 공급하는 주요 경로이다(Orsi et al. 1995). 따라서 남극대에서는 상부순환심층수(UCDW)가 남극표층수(ASW)의 주요 공급원으로 작용하지만, 극전선(PF)의 북쪽에서는 남쪽에서 이동해 오는 남극표층수(ASW)가 공급원으로 작용된다. 남극대에서 상부순환심층수(UCDW)의 수직적인 공급이 일정하다고 가정한다면, 남극대의 높은 질산염 농도의 남극표층수(ASW)가 북쪽으로 이동하는 동안 변화를 겪게 되는 것이다. 극전선(PF) 북쪽의 정점들에서 표층해수의 낮은 질산염 농도는 남극표층수(ASW)가 수평적인 수괴의 이동 중에 발생한 일차생산동안 식물플랑크톤의 질산염 소모에 의한 것이다(Sigman et al. 1999). 마찬가지로 질산염이 소모됨에 따라 해수 질산염의 질소동위원소 값이 증가되

어 극전선(PF) 북쪽에 높은 질소동위원소 값의 남극표층수(ASW)가 나타난다. 따라서 극전선(PF)의 남북에서 나타나는 질산염 농도 및 질소동위원소 값의 변화는 지역적인 일차생산성의 차이에 의한 결과가 아니라 남극표층수(ASW)가 남쪽에서 북쪽으로 이동하면서 닫힌 계(closed system) 조건에서 발생한 일차생산에 의한 질산염 이용의 결과이다.

표층해수에서 발생하는 일차생산에 의한 유기생성물의 질소동위원소 값은 반응물의 질소동위원소 값과 다르게 결정되며, 그 차이는 변환 과정에서 일어난 동위원소 분별계수(ϵ , isotope fractionation factor)로 결정된다. 미생물에 의한 질소순환과정에서 나타나는 ϵ 은 0‰부터 40‰ 사이의 범위에서 변화하며, 생성물의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 반응물의 $\delta^{15}\text{N}$ 값보다 낮다(Wada and Hattori 1978). 해수의 질산염을 이용하여 표층해수에서 형성된 후 침강하는 유기입자의 질소동위원소 값은 해수에서 초기 공급되는 질산염의 질소동위원소 값($\delta^{15}\text{NO}_3^-_{\text{initial}}$)과 질산염 섭취작용의 동위원소 분별계수(ϵ)의 두 가지 주요한 인자에 의해서 결정된다. 식물플랑크톤이 생산되는 시기동안 질산염이 새로 공급되지 않는다면 질산염 이용에 따른 분별계수(ϵ)는 Rayleigh 모델에 의해 설명된다(Mariotti et al. 1981; Sigman et al. 1999; Altabet 2006):

$$\epsilon (\%) = \delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{product}} = \frac{\delta^{15}\text{NO}_3^-_{\text{initial}} - \delta^{15}\text{NO}_3^-}{\ln([\text{NO}_3^-]_{\text{initial}}/[\text{NO}_3^-]_{\text{final}})}$$

반응기질 중 남은 것의 비율 $f = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_{\text{initial}}}$ 로 두면

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}}(f) = \delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}}(f=1) - \epsilon \times \ln[f]$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{product}}(f) = \delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}}(f=1) + \epsilon \times \frac{f}{1-f} \times \ln[f]$$

해수에서 측정된 질산염과 질소동위원소 자료를 이용하여 동위원소 분별계수를 계산하기 위해서 표층해수의 질산염 공급원($\delta^{15}\text{NO}_3^-_{\text{initial}}$)은 상부순환심층수(UCDW)이며, 모델은 Rayleigh 분별작용을 따르는 것으로 가정하였다(Sigman et al. 1999). 남극해는 겨울철에 수직혼합이 활발하고 식물플랑크톤의 생장이 감소하는 반면에, 표층이 태양열로 가열되고 성층화가 일어나 일차생산이 활발한 봄철을 뒤따르는 여름과 같은 계절적 순환이 반복된다. 해양조사가 이루어진 계절이 여름철이므로 표층해수가 깊은 수심의 하부로부터 질산염을 재공급 받지 못하기 때문에 정상상태(steady state) 타입처럼 재공급을 고려한 모델보다 Rayleigh 모델이 분별계수(ϵ)를 계산하는데 더 적합하다고 결정하였다.

Fig. 6a는 드레이크 해협에서 측정된 표층해수의 질산염 농도와 질소동위원소 값 사이의 관계에서 계산된 ϵ 을 보

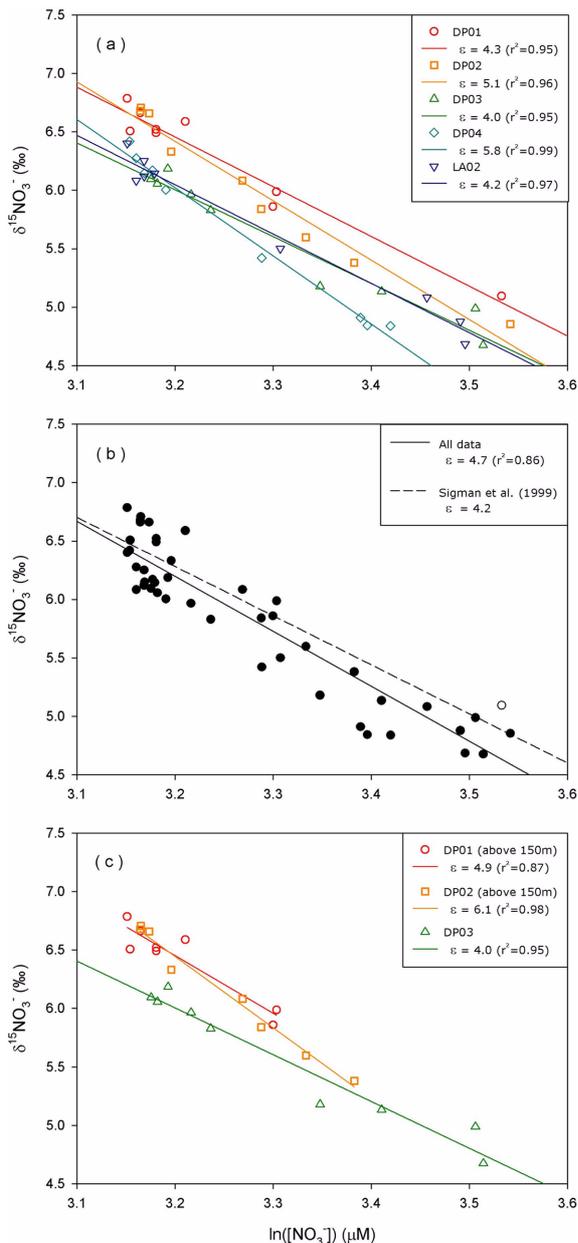


Fig. 6. Estimate of ϵ (isotope effect of nitrate uptake) values calculated from the Rayleigh model. (a) individual station (b) all data (c) limited data above 150 m on DP01 and DP02.

여주고 있다. 표층에서 500 m까지 조사된 질산염 농도의 자연로그값과 질소동위원소 값으로 회귀직선을 구한 결과 대부분의 정점에서 0.95 이상의 높은 상관계수를 나타내어 분별계수의 신뢰도를 확인하였다. 극전선대(PFZ)에 포함되는 정점 DP01과 DP02에서 ϵ 은 각각 4.3‰과 5.1‰로 계산되었다. 남극대 위치한 나머지 정점들은 4.0‰, 5.8‰, 4.2‰로 계산되어 정점들 사이의 위도에 따른 동위원소 효과에 의한 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 5개

의 정점에서 얻어진 수심 500 m 상부의 모든 자료를 이용하여 계산된 ϵ 은 4.7‰로, 이번 드레이크 해협 조사에서 계산한 결과들은 Sigman *et al.*(1999)이 남극해의 동태평양 지역에서 측정된 ϵ (4.2‰)과 상당히 유사하다(Fig. 6b). 계산된 ϵ 은 질산염 공급원($\delta^{15}\text{NO}_3^-$ initial)을 수심 500 m에 위치한 상부순환심층수(UCDW)로 가정하였다. 남극대에 위치한 정점들의 경우에는 표층에 공급하는 질산염의 기원이 상부순환심층수(UCDW)로 생각될 수 있지만, 정점 DP01과 DP02의 경우에는 상부순환심층수(UCDW)의 출현이 미약하고 표층수의 질산염이 남쪽의 표층수를 통하여 수평적으로 공급된다고 설명하였다. 유광층을 고려한 깊이 150 m까지의 자료만을 이용하여 정점 DP01과 DP02에서 계산된 ϵ 은 각각 5.2‰과 6.1‰로(Fig. 6c), 상부순환심층수(UCDW)를 가정했을 경우(Fig. 6a)보다 약 1‰정도 증가하였다. 이것은 열린 계(open system)에서의 동위원소 효과가 더 크게 작용하는 것과 일치한다. 특히 정점 DP01의 자료들이 정점 DP02의 자료들보다 상부에 위치한 것으로 보아 공간적으로 질산염 이용에 의한 표층해수의 질산염 농도의 감소 및 질소동위원소 값의 증가를 잘 나타내고 있다. 또한 이들의 질산염 기원은 아마도 정점 DP03의 약 100 m 정도에 위치한 농도로 예측된다. 끝으로, 정점 DP04의 경우 수심 500 m의 질산염 농도가 다른 정점에 비해 너무 낮아서 회귀직선의 기울기가 가파르게 계산되었다(Fig. 6a). 따라서 질산염 공급원($\delta^{15}\text{NO}_3^-$ initial)의 정확한 값을 결정하는 것이 매우 중요한 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 기존의 연구 결과를 고려하면 드레이크 해협에서 계산된 이번 연구의 동위원소 분별계수는 매우 합당한 것으로 판단된다(Sigman *et al.* 1999; Karsh *et al.* 2003).

6. 결 론

2006년 12월에 KARP 20 해양조사를 통해 남극해 드레이크 해협의 58°S에서 60°S까지 극전선(PF)을 가로지르는 5개의 정점에서 채취한 해수시료의 질산염 농도와 질산염의 질소동위원소를 측정하였다. 수심에 따른 질산염 농도의 변화는 수심 50 m 이하의 표층에서 23~25 μM 의 낮은 값을 보이고 수심이 깊어지면서 수심 100~750 m에서 질산염 최대값인 33~36 μM 의 농도를 보이며 다시 다소 감소했다가 저층에서 높아지는 경향을 나타낸다. 질소동위원소 값의 경우에는 반대로 표층해수에서 높은 값을 보이며 수심이 증가함에 따라 값이 낮아지는 변화를 보인다. 이러한 수심에 따른 변화는 수심에 따른 수괴의 분포에 따라 다르게 나타나지만, 표층에서 최대값을 보이는 수심까지의 변화는 표층의 일차생산동안 식물플랑크톤의 질산염 소비와 침강하는 유기물의 분해에 의한 용출에 기인한

다. 일차생산에 적합한 빛 조건이 오래가지 못하고 육성기 원의 철과 규산염이 부족하여 남빙양의 일차 생산이 제한되지만, 표층해수의 풍부한 질산염 농도는 연구지역이 식물플랑크톤에 의한 질산염 소모가 완전히 일어나지 않는 고영양염-저엽록소(HNLC) 지역임이 확인된다. 극전선(PF)을 가로지르는 표층해수의 질산염 농도와 질소동위원소 값의 수평적인 변화는 북쪽으로 가면서 질산염 농도는 낮아지고 질소동위원소 값은 높아지는 경향을 보인다. 이러한 특징은 남극대의 표층 해수가 극전선(PF)을 향해 북쪽으로 이동되면서 식물플랑크톤에 의한 질산염의 지속적인 소비의 결과이다. Rayleigh 모델에 근거하여 질산염 농도와 질소동위원소 값을 이용하여 계산한 동위원소 분별계수(ϵ)는 위도에 따른 동위원소 효과에 의한 변화는 없으므로 나타났다. 이러한 분별계수가 점점마다 차이를 보이는 것은 질산염의 질소동위원소 초기값($\delta^{15}\text{NO}_3^-_{\text{initial}}$)을 정확하게 결정하지 못했기 때문이며 극전선 북쪽에서는 열린계로 질산염 이용이 발생하기 때문이다. 그럼에도 불구하고 이번 연구에서 계산된 자료들은 기존에 남극해 지역에서 발표된 결과와 매우 유사하여 신뢰할 수 있는 값으로 생각된다.

사 사

이 연구의 해수 시료 채취를 위해 한국해양연구원 부설 한국극지연구소의 제20차 남극하계해양조사(Korea Antarctic Research Program)동안 러시아 연구선 R/V *Yuzhmorgeologiya*에 승선하여 수고하신 연구원들과 승무원에게 감사드립니다. 논문을 심사해 주시고 훌륭한 지적을 아끼지 않으신 익명의 두 심사위원님께서도 감사를 드립니다. 이 연구는 한국해양연구원 부설 한국극지연구소 연구사업(PM06010)과 한국과학재단 특정기초연구(R01-2008-000-20543-0)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Altabet, M.A. 2006. Isotopic tracers of the marine nitrogen cycle: Present and past. p. 251-293. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 2N. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Altabet, M.A. and R. Francois. 1994. Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nutrient utilization. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **8**, 103-116.
- Bakker, D.E., H.W. de Baar, and U.V. Bathmann. 1997. Changes of carbon dioxide in surface waters during spring in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **44**, 91-127.
- Banse, K. 1996. Low seasonality of low concentrations of surface chlorophyll in the Subantarctic water ring: Underwater irradiance, iron, or grazing? *Prog. Oceanogr.*, **37**, 241-291.
- Bohlke, J.K. and T.B. Coplen. 1995. Interlaboratory comparison of reference materials for nitrogen isotope ratio measurements, p. 51-66. In: *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements*, Vienna. International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-825.
- Braman, R.S. and S.A. Hendrix. 1989. Nanogram nitrite and nitrate determination in environmental and biological-materials by vanadium (iii) reduction with chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **61**, 2715-2718.
- Brandes J.A., A.H. Devol, T. Yoshinari, D.A. Jayakumar, and S.W.A. Naqvi. 1998. Isotopic composition of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for mixing and nitrogen cycles. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 1680-1689.
- Carmack, E. 1977. Water characteristics of the Southern Ocean south of the Polar Front. p. 15-41. In: *A Voyage of Discovery*, ed. by M. Angel. Pergamon Press, New York.
- Casciotti, K.L., D.M. Sigman, M.C. Hastings, J.K. Bohlke, and A. Hilker. 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate on seawater and freshwater using the denitrifier method. *Anal. Chem.*, **74**, 4905-4912.
- Christensen, S. and J.M. Tiedje. 1988. Sub-parts-per billion nitrate method - Use of an N_2O^- producing denitrifier to convert NO_3^- or $(\text{NO}_3^-)^{-15}\text{N}$ to N_2O . *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1409-1413.
- Frank, V.M., M.A. Brezezinski, K.H. Coale, and D.M. Nelson. 2000. Iron and silicic acid availability regulate Si uptake in the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **47**, 3315-3338.
- Gonfiantini, R., W. Stichler, and K. Rozanski. 1995. Standards and Intercomparison Materials Distributed by the IAEA for Stable Isotope Measurements. p. 13-29. In: *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements*, Vienna. International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-825.
- Gordon, A.L. 1967. Structure of Antarctic waters between 20°W and 170°W . p. 1-10. In: *Antarctic map folio series*, v. 6., ed. by V.C. Bushnell. American Geography Society.
- Gordon, A.L., C.T.A. Chen, and W.G. Metcalf. 1967. Winter mixed layer environment of Weddell Deep Water. *J. Geophys. Res.*, **89**, 637-640.
- Greenberg, E.P., and G.E. Becker. 1977. Nitrous-oxide as

- end product of denitrification by strains of *fluorescent pseudomonads*. *Can. J. Microbiol.*, **23**, 903-907.
- Holm-Hansen, O., S.Z. El-Sayed, G.A. Franceschini, and G.L. Cuhel. 1977. Primary production and the factors controlling phytoplankton growth in the Southern Ocean. p. 11-50. In: *Adaptations within Antarctic ecosystems on Antarctic Biology*. Smithsonian Instit., Washington.
- Hutchins, D.A., P.N. Sedwick, G.R. DiTullio, P.W. Boyd, B. Queguiner, F.B. Griffiths, and C. Crossley. 2001. Control of phytoplankton growth by iron and silicic acid availability in the subantarctic Southern Ocean: Experimental results from the SAZ project. *J. Geophys. Res.*, **106**, 31,559-31,572.
- Karsh, K.L., T.W. Trull, M.J. Lourey, and D.M. Sigman. 2003. Relationship of nitrogen isotope fractionation to phytoplankton size and iron availability during the Southern Ocean Iron RElease Experiment (SOIREE). *Limnol. Oceanogr.*, **48**, 1058-1068.
- Mariotti, A., G.C. Germon, P. Hubert, P. Kaiser, R. Letolle, A. Tardieux, and P. Tardieux. 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles: Illustrations for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil*, **62**, 413-430.
- Martin, J.H., S.E. Fitzwater, and R.M. Gordon. 1990. Iron in Antarctic waters. *Nature*, **345**, 156-158.
- Minas, H.J. and M. Minas. 1992. Net community production in "high nutrient-low chlorophyll" waters of the tropical and Antarctic Oceans: Grazing vs. iron hypothesis. *Oceanol. Acta*, **15**, 145-162.
- Montoya, J.P. and J.J. McCarthy. 1995. Isotopic fractionation during nitrate uptake by phytoplankton grown in continuous culture. *J. Plankton Res.*, **17**, 439-464.
- Needoba, J.A., N.A. Waser, P.J. Harrison, and S.E. Calvert. 2003. Nitrogen isotope fractionation in 12 species of marine phytoplankton during growth on nitrate. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **255**, 81-91.
- Nelson, D.M., M.A. Brezezinski, D.E. Sigmon, and V.M. Franck. 2001. A seasonal progression of Si limitation in the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **48**, 3973-3995.
- Orsi, A.H., T. Whitworth, and W.D. Nowlin. 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Res. I*, **42**, 641-673.
- Pennock, J.R., D.J. Velinsky, D.J. Ludlam, J.H. Sharp, and M.L. Fogel. 1996. Isotopic fractionation of ammonium and nitrate during uptake by *Skeletonema costatum*: Implications for $\delta^{15}\text{N}$ dynamics under bloom conditions. *Limnol. Oceanogr.*, **41**(3), 451-459.
- Raven, J.A. 1988. The iron and molybdenum use efficiencies of plant growth with different energy, carbon and nitrogen sources. *New Phytologist*, **109**, 279-285.
- Richards, F.A. 1965. Anoxic basins and fjords. p. 611-645. In: *Chemical Oceanography*, v. 1, ed. by J.P. Riley and G. Skirrow. Academic Press, London.
- Robertson, J.E. and A.J. Watson. 1995. A summer-time sink for atmospheric carbon dioxide in the Southern Ocean between 88°W and 80°E. *Deep-Sea Res. II*, **42**, 1081-1091.
- Sedwick, P.N., G.R. DiTullio, and D.J. Mackey. 2000. Iron and manganese in the Ross Sea: seasonal iron limitation in Antarctic shelf waters. *J. Geophys. Res.*, **105**, 11,321-11,336.
- Sievers H.A. and W.D. Nowlin. 1988. Upper ocean characteristics in Drake Passage and adjoining areas of the Southern Ocean, 39°W-95°W. p. 57-80. In: *Antarctic and Resources Variability*, ed. by D. Sahrhage. Springer, Berlin.
- Sigman, D.M. and E.A. Boyle. 2000. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature*, **407**, 859-869.
- Sigman, D.M., K.L. Casciotti, M. Andreani, C. Barford, M. Galanter, and J.K. Bohlke. 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Anal. Chem.*, **73**, 4145-4153.
- Sigman, D.M., M.A. Altabet, D.C. McCorkle, R. Francois, and G. Fischer. 2000. The $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate in the Southern Ocean: Nitrogen cycling and circulation in the ocean interior. *J. Geophys. Res.*, **105**, 19,599-19,614.
- Sigman, D.M., M.A. Altabet, R. Francois, D.C. McCorkle, and G. Fischer. 1999. The $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate in the Southern Ocean: Consumption of nitrate in surface waters. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **13**, 1149-1166.
- Smith, W.O. and D.M. Nelson. 1986. Importance of ice edge phytoplankton production in the Southern Ocean. *Bio-Science*, **36**, 251-257.
- Speer K., E. Guilyardi, and G. Madec. 2000. Southern Ocean transformation in a coupled model with and without eddy mass fluxes. *Tellus*, **52A**, 554-565.
- Takeda, S. 1998. Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature*, **393**, 774-777.
- Talley, L.D. 1996. Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic. p. 219-238. In: *The South Atlantic: The Present and Past Circulation*, ed. by G. Wefer, W.H. Berger, G. Siedler and D.J. Webb. Springer, Berlin.
- Tomczak, M. and J.S. Godfrey. 1994. *Regional Oceanography: An introduction*. Elsevier Science, New York. 422 p.
- Wada, E. 1980. Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in

- marine environments. p. 375-398. In: *Isotope Marine Chemistry*, ed. by E. Goldberg, Y. Horibe, and K. Saruhashi. Uchida Rokakuho, Tokyo.
- Wada, E. and A. Hattori. 1978. Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds. *Geomicrobiol. J.*, **1**, 85-101.
- Waser, N.A.D., D.H. Turpin, P.J. Harrison, B. Nielsen, and S.E. Calvert. 1998. Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, and urea by a marine diatom. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 215-224.
- Whitehead, J.A. 1995. Thermohaline Ocean Processes and Models. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **27**, 89-113.
- Whitworth, T. and W.D. Nowlin. 1987. Water masses and currents of the Southern Ocean at the Greenwich meridian. *J. Geophys. Res.*, **92**, 6462-6467.

Received Aug. 4, 2008

Accepted Nov. 17, 2008