

북극 그린란드 주상눈시료의 C₂O₄²⁻ 극미량 분석법 개발



김초이^{1*}, 강정호¹, 전성준¹, 홍상범¹, 허순도¹

¹*김초이 (choi.kim@kopri.re.kr)

¹한국해양과학기술원 부설 극지연구소 극지기후변화연구부.

INTRODUCTION

매년 내리는 눈이 겹겹이 쌓여 형성된 빙하는 과거 지구의 기후와 환경변화의 기록을 간직하고 있어 다양한 고기후 연구에 이용되고 있다. 극지역의 빙하와 눈의 이온성분 중 Oxalate 는 NH₄⁺ 와 함께 Biomass burning 의 Proxy 로 사용되고 있다.

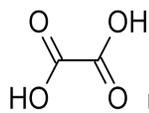


Figure 1. Structure of oxalic acid

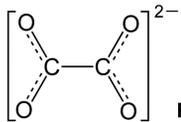


Figure 2. Structure of oxalate

특히 Oxalate 의 경우 Barbante (2003)의 그린란드 주상눈시료 분석 결과에 따르면 0.1-9.5 ng mL⁻¹ 로 낮은 농도 수준을 보인다. 따라서 극지역의 눈과 빙하의 Oxalate 를 분석하기 위해서는 극미량의 농도를 분석할 수 있는 청정한 실험 환경과 극미량 분석법이 필요하다. 본 연구의 목적은 이온크로마토그래피를 이용하여 극지역의 눈에서 극미량의 Oxalate 를 분석 할 수 있는 분석법을 개발하는 것이다.

SAMPLING

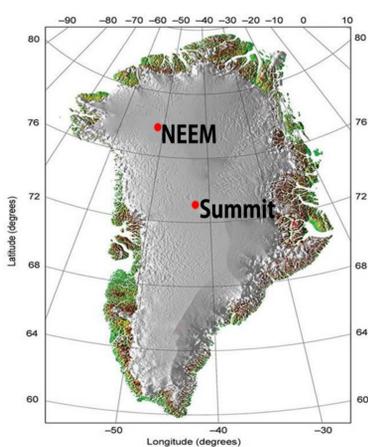


Figure 3. Map of Sampling site



Figure 4. NEEM snow pit Sampling

북극 그린란드 북서부 내륙 지역 NEEM 캠프 (77°26'54.93"N, 51°03'19.89"W) 에서 약 1 km 떨어진 지점에서 채취한 3.2 m 깊이의 주상 눈시료를 분석하였다. 주상 눈시료는 2003년부터 2009년까지 약 6년간의 기간에 해당된다.

INSTRUMENTAL ANALYSIS

모든 분석은 외부의 오염을 최소화하기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸에 설치된 Class 10 클린부스 안에서 실시하였다. 이온크로마토그래피 (ICS-2000)를 이용하여 Oxalate 를 분석하였다.



Figure 5. Class 10 Clean booth



Figure 6. ICS-2000, ICS-2100

Table 1. Chromatography parameters for oxalate

This study		Barbante et al., 2003	
Greenland NEEM snow pit	Sample	Greenland Summit snow pit	
ICS-2000	System	DX-500	
IonPac AS 15	Column	IonPac AS 11	
IonPac AG 15	Column	IonPac AG 11	
6-55 mM KOH	Eluent	2-100 mM NaOH	
0.5 mL min ⁻¹	Flow rate	1.5 mL min ⁻¹	
200 µL	Injection volume	700 µL	
25 min	Run time	13 min	
Suppressed conductivity	Detector	Conductimetric	

ACKNOWLEDGEMENT

이 연구는 한국해양과학기술원 부설 극지연구소의 주요사업 "과거, 현재의 극지기후 관측과 재현을 통한 기후변화 메커니즘 규명" (PE15010) 의 지원으로 수행되었습니다.

RESULTS AND DISCUSSION

Oxalate standard method

Table 2. Concentrations of anion calibration standard (ng mL⁻¹)

Anion	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	Stock
Oxalate	0.1	1	5	10	50	10000
Acetate	0.1	1	5	10	50	10000
Formate	0.1	1	5	10	50	10000
MSA	0.1	1	5	10	50	10000
F ⁻	0.02	0.2	1	2	10	2000
Cl ⁻	0.1	1	5	10	50	10000
NO ₂ ⁻	0.1	1	5	10	50	10000
SO ₄ ²⁻	0.1	1	5	10	50	10000
Br ⁻	0.1	1	5	10	50	10000
NO ₃ ⁻	0.1	1	5	10	50	10000
PO ₄ ²⁻	0.2	2	10	20	100	20000

Table 3. Method of anion calibration standard (ng mL⁻¹)

Anion	AS1 (0.1)	AS2 (1)	AS3 (10)	AS4 (50)	AS5 (100)	AS6 (500)	Stock solution
							Anion STD 5 mL
	AS2 5 mL	AS3 5 mL	AS5 5 mL	Stock 0.25 mL	Stock 0.5 mL	Stock 2.5 mL	Oxalate STD 0.5 mL Acetate STD 0.5 mL Formate STD 0.5 mL MSA STD 0.5 mL
	DI water 45 mL	DI water 45 mL	DI water 45 mL	DI water 49.75 mL	DI water 49.5 mL	DI water 47.5 mL	DI water 43 mL
Total	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL

Chromatogram of oxalate standard and snow pit sample

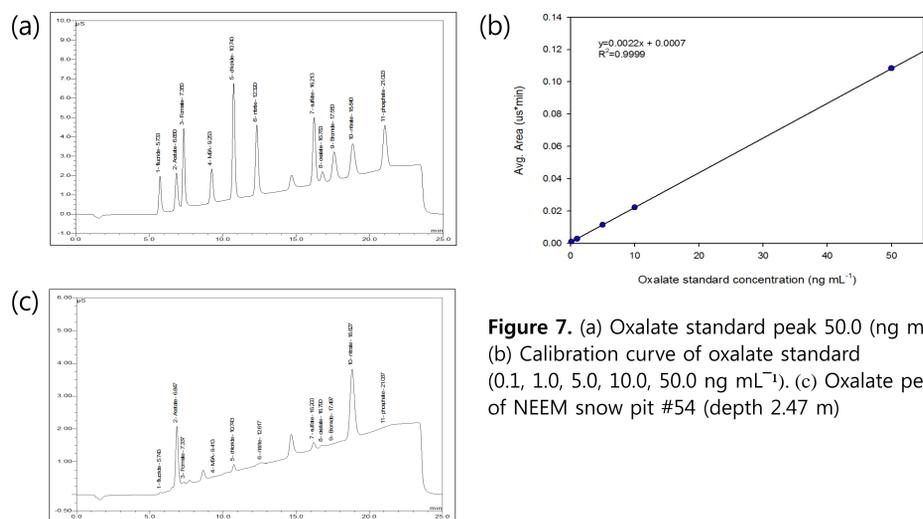


Figure 7. (a) Oxalate standard peak 50.0 (ng mL⁻¹). (b) Calibration curve of oxalate standard (0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0 ng mL⁻¹). (c) Oxalate peak of NEEM snow pit #54 (depth 2.47 m)

Oxalate concentrations in Greenland snow pit

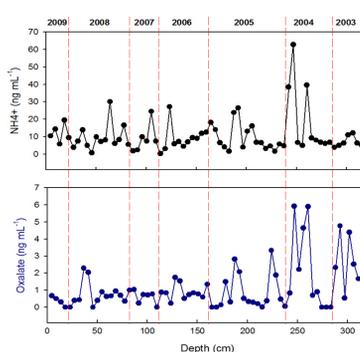


Figure 8. Oxalate concentrations of snow pit in this study

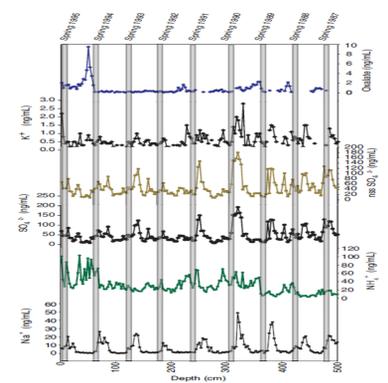


Figure 9. Oxalate concentrations of snow pit in Barbante (2003)

2003년부터 2009년까지 약 6년간의 기간에 해당하는 Greenland NEEM snow pit 의 이온 분석결과 Oxalate 는 0.2 - 6.1 ng mL⁻¹ 의 농도 범위를 나타냈다. 검출한계 (Limit of Detection)는 바탕시료 (Milli-Q) 10회 측정결과를 이용하였고 Oxalate 의 경우 0.05 ng mL⁻¹ 를 나타내었다. 1991년부터 1995년까지 약 4년의 기간에 해당하는 Greenland Summit snow pit 의 이온 분석결과 Oxalate 는 0.1 - 9.5 ng mL⁻¹ 의 농도 범위를 보이고 있다 (Barbante et al., 2003). NEEM 과 Summit 그린란드 주상눈시료의 Oxalate 농도는 10 ng mL⁻¹ 미만으로 낮은 농도 수준을 보이고 있다. Oxalate 의 극미량 분석법을 개발함으로써 극지역의 다양한 눈과 빙하의 Oxalate 분석을 통해 Biomass burning 의 Proxy 및 기후변화 연구에 도움이 될 것으로 기대된다.