

기후변화가스 분석기술의 개발과 남·북극 현장 관측  
연구 과제 기획

Planning for the Developments of Analytical Methods  
for Climate regulating Components  
and its Application to Polar Environment



2017. 01. 25

한국해양과학기술원  
부설극지연구소

# 제 출 문

## 극지연구소장 귀하

본 보고서를 “기후변화가스 분석기술의 개발과 남·북극 현장 관측 연구 과제 기획”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2016. 1 . 25

연구 책임자 : 박 기 태

참여 연구원 : 최 태 진

극지연구소 : 윤 영 준

“ : 박 상 중

“ : 김 기 태

“ : 김 재 석

“ : 김 연 태

“ : 최 진 희

“ : 장 은 호

보고서 초록

과제관리번호	PE17200	해당단계 연구기간	2017.1.2.- 2017.1.31	단계 구분	1 / 1
연구사업명	중 사업명	연구소 정책지원사업			
	세부사업명				
연구과제명	중 과제명	기후변화가스 분석기술의 개발과 남·북극 현장 관측 연구 과제 기획			
	세부(단위)과제명				
연구책임자	박 기 태	해당단계 참여연구원수	총 : 9 명 내부 : 5 명 외부 : 4 명	해당단계 연구비	정부: 5,000 천원 기업: 천원 계: 5,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 부설 극지연구소		참여기업명		
국제공동연구 위탁연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
	연구기관명 :	연구책임자 :			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
					74
<p>○ 연구목적 및 필요성</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ 목적: 기후변화물질(온실가스, 냉각물질) 분석기술 현황 파악 및 남·북극 현장(대기, 동토, 해양) 활용을 위한 분석 기술 개발 연구 기획</li> <li>■ 필요성 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 극지방의 급격한 환경변화는 자연 기원 기후변화물질(N<sub>2</sub>O, DMS, Iodine, 에어로졸 등)의 발생 변화를 유발할 수 있으며, 최근 연구들에서 극지방의 온도 증가에 따른 환경 변화가 온실가스 발생량을 증가시켜 온난화를 더욱 가속화 시킬 수 있다는 주장이 제기됨.</li> <li>- 기후변화에 따른 온실가스 및 냉각물질 발생의 변화가 남·북극 지역의 피드백 현상에 미치는 영향을 정확히 판단하기 위해서는 기후변화물질 관측을 위한 분석 기술의 개발이 필수적임.</li> <li>- 미량의 자연 기원 기후변화물질의 정확한 관측을 위해서는 남·북극 현장에 적합한 분석기기의 활용 뿐 아니라, 분석 대상(대기, 해수, 토양)에 적합한 전처리 기술의 개발이 필요함.</li> </ul> </li> </ul> <p>○ 주요연구내용 및 범위</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ 미량 기후변화물질 검출 개발 동향 및 기기별 활용 특성 파악</li> <li>■ 대기·동토·해양에 존재하는 미량 기후변화물질 추출 및 분리를 위한 전처리 기술 개발 동향 파악</li> <li>■ 초고분해능 질량분석기를 활용한 극지 대기 에어로졸 입자 특성 분석 기술 파악</li> <li>■ 남·북극의 환경요인 변화가 기후변화물질 발생량 변화에 미치는 영향 파악</li> <li>■ 최근의 기후변화에 경향과 관련한 2000's Regime Shifts 연구 동향 파악</li> </ul>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	기후변화, 기후변화물질, 온실가스, 냉각물질, 분석 기술, 전처리 기술			
	영 어	Climate Change, Climate Regulating components, Greenhouse Gas, Cooling Gas, Analytical methods			

# 요 약 문

## I. 제 목

- 기후변화가스 분석기술의 개발과 남·북극 현장 관측 연구 과제 기획

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### ○ 목적

- 기후변화물질(온실가스 및 냉각물질) 분석기술 현황 파악
- 남·북극 현장(대기, 동토, 해양) 활용을 위한 전처리 기술 개발 연구 기획

### ○ 필요성

- 극지방은 기후변화에 가장 취약한 지역으로, 남·북극의 기온 상승은 전 지구적 평균에 비해 약 2배 빠르게 나타나고 있음.
- 21세기 들어 서남극 빙상의 감소 속도가 1990년대보다 약 5배 정도로 급격히 빨라졌으며, 북극의 여름철 빙하 면적 역시 급속히 감소하여 연간 서울 면적의 약 90배에 달하는 해빙이 소실되고 있음. 또한 육상 빙하의 총량 감소 및 동토층 파괴 역시 2000년을 기점으로 감소 속도가 더욱 빨라지고 있음 (2000's regime shift 가능성이 제기됨).
- 극지방의 급격한 환경변화는 자연 발생 기후변화물질( $N_2O$ , DMS, Iodine, 에어로졸 등)의 발생 변화를 유발할 수 있으며, 최근 연구들에서 극지방의 온도 증가에 따른 환경 변화가 온실가스 발생량을 증가시켜 온난화를 더욱 가속화 시킬 수 있다는 주장이 제기됨.
- 기후변화에 따른 남·북극 지역의 피드백 현상을 정확히 이해하고 판단하기 위해서는 이러한 기후변화물질 발생량 및 발생 메커니즘 이해에 대한 연구가 필요하며, 극지방에서의 정확한 현장 관측을 위한 분석 기술의 개발이 필수적임.
- 미량의 자연 발생 기후변화물질의 정확한 농도 관측을 위해서는 남·북극 현장에 적합한 분석기기의 활용 뿐 아니라, 분석 대상 (대기, 해수, 토양)에 적합한 전처리 기술의 개발이 필요함.

### III. 연구개발의 내용 및 결과

- 기후변화물질(온실가스 및 냉각물질) 분석기술 현황 파악
  - 미량 기후변화물질 검출 개발 동향 및 기기별 활용 특성 파악
  - 분석 기기별 검출 한계 및 유지·보수 특성 파악
  - 광학 분석기술(Optic methods)을 활용한 기후변화물질 분석 기술 개발 동향 파악
- 남·북극 현장(대기, 동토, 해양) 활용을 위한 전처리 기술 개발 연구 기획
  - 대기·동토·해양에 존재하는 미량 기후변화물질 추출 및 분리를 위한 전처리 기술 개발 동향 파악
  - 미량 가스 추출을 위한 membrane contactor 기술의 활용성 파악
- 초고분해능 질량분석기를 활용한 극지 대기 냉각물질(에어로졸) 분석 기술 파악
  - 초고분해능 질량분석기(FT-ICR MS)를 활용한 복합유기물 분석 기술 파악
  - FT-ICR 질량 분석기를 통한 극지 대기 에어로졸의 유기화합물 분석 활용성 파악
- 극지역의 환경변화가 기후변화물질 발생에 미치는 영향 파악
  - 남·북극의 해양환경 변화가  $N_2O$  발생량 변화에 미치는 영향 파악
  - 기후변화에 따른 극지방의 2000's Regime Shifts 연구 동향 파악

### IV. 연구개발결과의 기대효과 및 활용계획

- 미량 기후변화물질 측정 분석기기 개발을 통한 세계 최고 수준 기술력 확보
- 독창적 연구 수행 능력을 뒷받침 할 수 있는 분석 기술 개발력 확보
- 극지연구소 인프라 기반의 기후변화물질 분석을 통한 기후변화 피드백 과정 이해
- 기후변화의 새로운 국면(phase)을 보여주는 2000's regime shifts 연구를 선도하는 연구 기반 확보
- 기후변화물질 분석 기술 확보를 통해 온난화에 의한 극지환경의 변화, 그리고 그로인한 기후변화 피드백 작용을 보다 정확히 이해하고 판단·예측할 수 있는 과학적 데이터 제공

# 목 차

제 1 장 서론 .....	6
1-1. 연구개발 목적 및 필요성 .....	6
1-2. 연구개발 내용 및 범위 .....	19
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	20
2-1 국내 동향 .....	20
2-2. 국외 동향 .....	21
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과 .....	24
3-1. 연구개발 목표 및 내용 .....	24
3-2. 연구개발 수행 결과 .....	25
제 4 장 연구개발결과의 활용계획 .....	62
4-1. 향후 연구방향 .....	63
4-2. 국·내외 공동연구 추진 계획 .....	65
4-3. 연구개발 사업 규모 .....	65
4-4. 총 연구기간 로드맵 .....	68
4-5. 인프라 활용 로드맵 .....	68
제 5 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학기술 정보 .....	69
제 6 장 참고문헌 .....	70

# 제 1 장 서론

## 1-1절. 연구개발 목적 및 필요성

### 가. 극지역의 기후변화와 온실가스 발생량 변화

- 극지방은 기후변화에 가장 취약한 지역으로, 남·북극의 기온 상승은 전 지구적 평균에 비해 약 2배 빠르게 나타나고 있음. 21세기 들어 서남극 빙상의 감소 속도가 1990년대보다 약 5배 정도로 급격히 빨라졌으며, 북극의 여름철 빙하 면적 역시 급속히 감소하여 연간 서울 면적의 약 90배에 달하는 해빙이 소실되고 있음. 또한 육상 빙하의 총량 감소 및 동토층 파괴 역시 2000년을 기점으로 감소 속도가 더욱 빨라지고 있음 (Thompson and Solomon, 2002; DeConto and Pollard., 2016; IPCC 2013 등)
- 극지방의 급격한 환경변화는 자연 기원 기후변화물질( $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , DMS, Iodine 등)의 발생 변화를 유발할 수 있으며, 최근 연구들에서 극지방의 온도 증가에 따른 환경 변화가 온실가스 발생량을 증가시켜 온난화를 더욱 가속화 시킬 수 있다는 주장이 제기됨 (Levasseur, 2013; Schuur et al., 2015).
- 동토지역에는 과량의 유기탄소가 장기간 보존되어 있으며 (그림 1;  $1,700 \times 10^9$  tons of organic carbon), 특히 동토지역의 기온 증가는 오랜 시간동안 동토층에 보존되어 있던 유기물의 생물학적 분해 속도를 급격히 증가시킴으로써 다량의 온실가스 ( $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ) 발생을 유발할 수 있다는 보고가 발표되고 있음. (Elberling et al., 2010; Schuur et al., 2015; Anthony et al., 2016). 뿐만 아니라 육빙 감소로 인하여 극지 인근 연안 및 해양으로 육상 기원 유기물의 유입이 급격히 증가 할 경우, 동토지역 뿐만 아니라 극지 해양의 기후변화물질 발생 변화에도 큰 영향을 미칠 것으로 예상되지만 이와 관련한 현장 조사는 부족함.

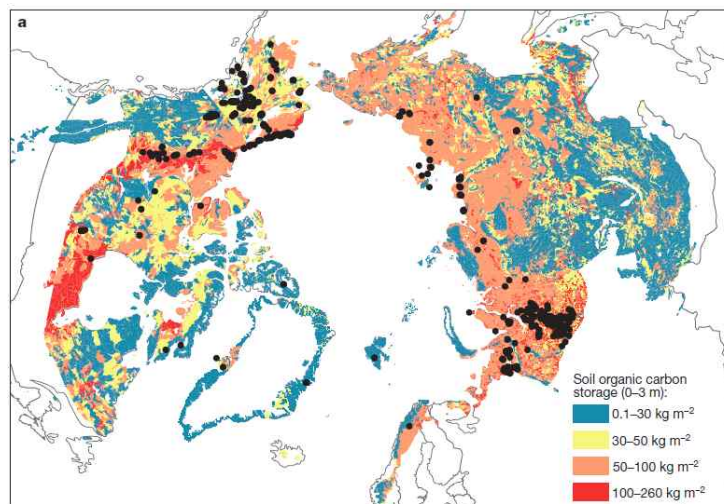


그림 1. 북반구 동토 0-3m 사이에 보존되어 있는 토양 유기 탄소 pool ( $kg\ Cm^{-2}$ ) (Schuur et al., 2015)

- 대기 온실가스 중에서 아산화질소(Nitrous oxide,  $N_2O$ )는 이산화탄소, 메탄과 함께 기후변화를 유발하는 강력한 온실기체로 알려져 있음.  $N_2O$ 의 온실기체 효과는  $CO_2$ 의 310배의 달하는 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 지구온난화를 가속화 시키는데 6% 기여하는 것으로 보고됨(Rapson and Dacres, 2014). 특히  $N_2O$ 는 대류권에서 온실기체로서 작용을 할 뿐만 아니라, 성층권에서 산화되어 오존을 제거하는 역할을 함 (그림 2) (IPCC, 2013).

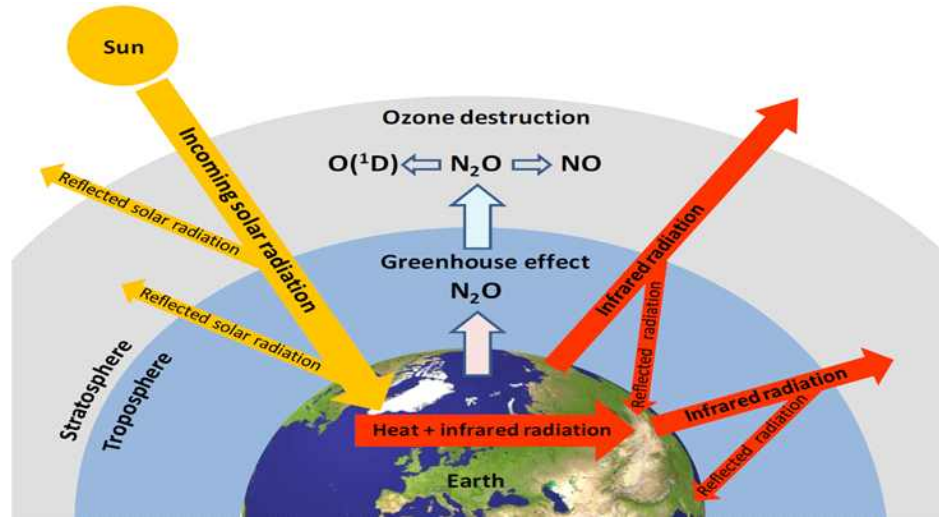


그림 2. 대기-육상-해양 간의 상호작용에 의한  $N_2O$  발생과 그에 따른 온실효과와 오존층 파괴

- $N_2O$ 는 산업혁명 이후 지속적으로 증가해 매년 최고 기록을 경신하고 있으며, 이는 인간 활동에 따른 비료사용과 산업화의 결과로 추정됨. 인간 활동이 증가함에 따라  $N_2O$  배출도 지속적으로 증가할 수 있으며, 이는 지구온난화와 온존층 파괴를 가속화할 것임. 따라서 기후변화에 대응하기 위해서는  $N_2O$ 의 생성·소멸 메커니즘을 명확히 규명하는 것이 필요함 (그림 3).

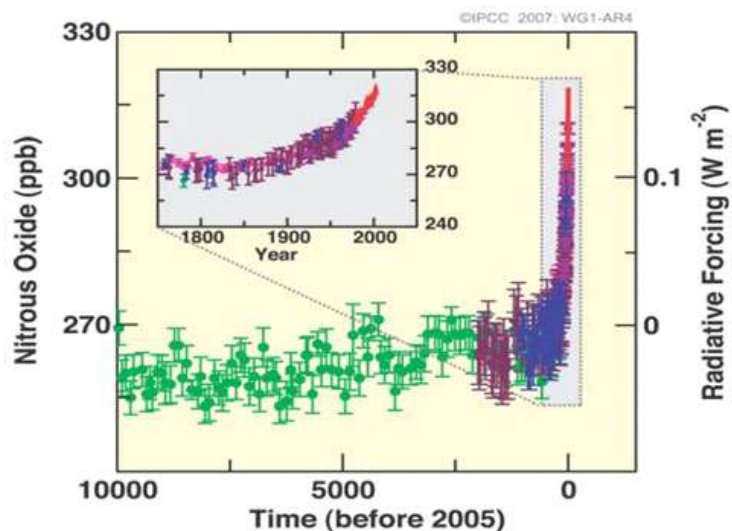


그림 3. 대기 중  $N_2O$  농도 변화 (IPCC 2013): 산업혁명 이후 급격한 증가를 보임.



- $N_2O$ 는 미생물 활동에 의한 질산화(nitrification)와 탈질소화(denitrification) 두 과정에 의해 생성되며(그림 4), 특히, 해양은 대기 중  $N_2O$ 의 주요 공급원으로 작용하며 총 연간 배출량( $16-34 \text{ Tg N yr}^{-1}$ )의 약 20%( $4-7 \text{ Tg N yr}^{-1}$ )를 차지함(Nevison et al., 1995; Seitzinger et al., 2000; Bange, 2006). 최근 들어 강력한 온실기체 및 오존층 파괴 물질로써 주목받기 시작하여  $N_2O$  발생량 연구가 연안지역을 중심으로 활발히 진행되고 있음. 부영양화가 심한 연안 지역에서 환원환경 증가는 탈질소화 과정에 의한  $N_2O$  생성을 촉진시켜 대기 중 방출을 증가시킴. 이러한 기작은 지구온난화를 더욱 증가시킬 것으로 예상됨 (IPCC, 2013). 하지만 극지방의 경우에는 전 지구적인  $N_2O$  발생량에 대한 기여도 및 환경변화에 의한 발생량 변화에 대해 정확히 알지 못하는 실정임.

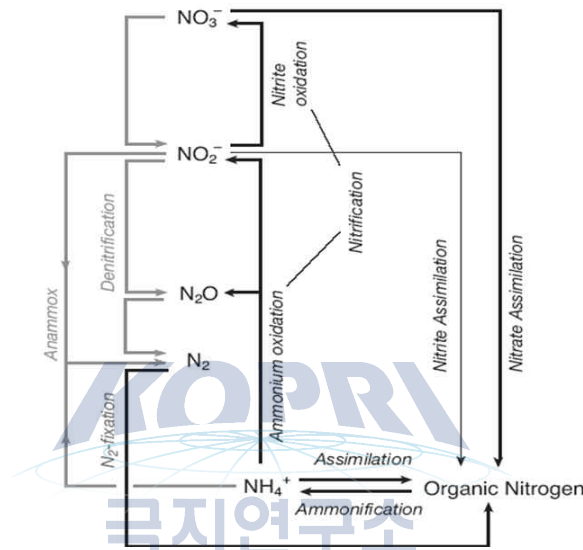


그림 4. 미생물 반응에 의한 질소 순환 모식도 (Sarmiento and Gruber, 2006)

- 현재 대기 중  $N_2O$ 의 약 40%는 비료 사용에 의한 인간 활동에 의해 발생하며, 나머지 60%는 토양 및 해양의 자연 발생원에 의해 대기로 방출됨.  $N_2O$ 는 주로 유기물의 농도가 높은 빈산소층에서 질산화 또는 탈질화 반응에 의해 생산되기 때문에 유기물 공급이 높은 경작지 및 열대 우림 지역의 단위면적당 발생량이 가장 높은 것으로 알려짐. 하지만 최근 여러 연구들에서 동토층의 교란작용이 반복적으로 일어나는 경우, 이 지역에서 경작지 및 열대우림의 토양에 버금가는 과량의  $N_2O$  발생이 일어날 수 있다고 보고함 (그림 5: Repo et al., 2009; Jungkunst, 2010; Elberling et al., 2010). 따라서 동결 교란 작용에 의한 동토에서의  $N_2O$  발생 변화를 이해하기 위해서는 극지역 대기 중  $N_2O$  농도 변화 관측뿐만 아니라, 동토 내부에서 발생하는  $N_2O$  형성 기작에 대한 이해가 필요함.

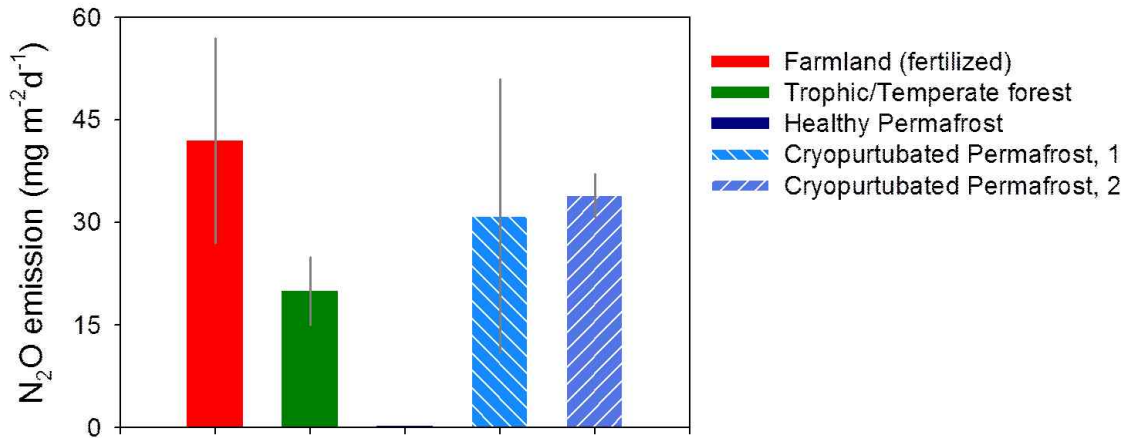


그림 5. 단위 면적당 N<sub>2</sub>O 발생량: 교란 작용이 일어나지 않은 동토 지역(healthy permafrost)에서의 N<sub>2</sub>O 발생량은 극히 미미한 반면, 동결교란 작용이 일어나는 동토 지역(cryopurbated permafrost)은 인공 질소 비료가 사용되는 경작지(farmland) 못지않은 과량의 N<sub>2</sub>O 발생 현상이 확인 됨.

- 북극의 기온은 지난 30년간 0.06°C / year 속도로 증가하고 있으며 이는 전지구적 평균 기온 증가의 2배에 해당하는 수치임. 북극의 피오르드에서는 연간 18Mt의 유기 탄소 침적이 일어나고 있으며 이는 전지구적 해양 유기 탄소 침적량의 11%에 해당함. 특히 북극 피오르드 지역의 단위 면적당 유기탄소 침적률(organic carbon burial rate)은, 전지구적 평균 해양 유기탄소 침적률의 100배에 달함 (그림 6: Smith et al., 2015). 북극 지역의 급격한 온도 증가는 육상 기원 유기물의 피오르드 유입 속도를 더욱 증가 시킬 것으로 예상되며, 북극 피오르드 지역에 과량의 유기물이 유입되고, 표층 수온 증가로 인한 성층화가 강화 될 경우 질산화 및 탈질화 속도 증가로 인한 N<sub>2</sub>O 발생량 증가가 예상됨. 하지만 현재까지 극지 피오르드 지역에서의 해양 용존 N<sub>2</sub>O 농도 관측 보고는 전무함. 2016년 극지연구소-인천대학교 연구팀이 3일간의 콩스피오르드 현장 조사를 통해 이 지역의 N<sub>2</sub>O 발생 기작에 대한 사전조사를 최초로 시도하였으며, 보다 양질의 관측 자료 확보를 위해서는 극지 해양의 용존 N<sub>2</sub>O 농도 관측을 위한 기술 개발이 필요함.

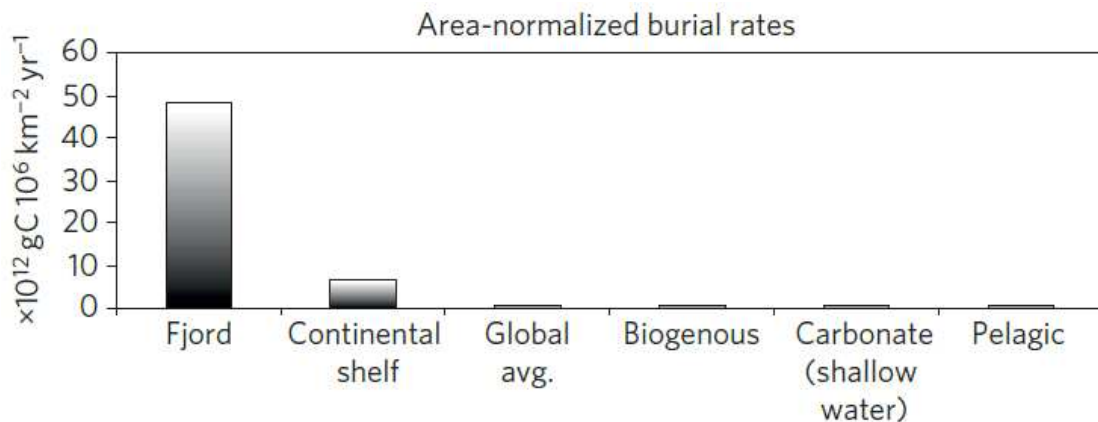


그림 6. 주요 해양의 단위 면적당 유기탄소 침적률 차이 (Smith et al., 2015)

- 온실가스에 대한 연구의 중요성이 강조된 이후 지난 수년간 Global Watch Station (GAW)과 같은 국제적 관측 기지를 중심으로 전 세계의 여러 지역에서 대기 중 온실가스 농도 변화가 관측되고 있으며, 남·북극에도 Halley, Neumayer, Zeppelin, Barrow 기지와 같은 지구급 GAW 기지에서 대기 중 온실가스 농도 변화 관측이 실시되고 있음 (그림 7).

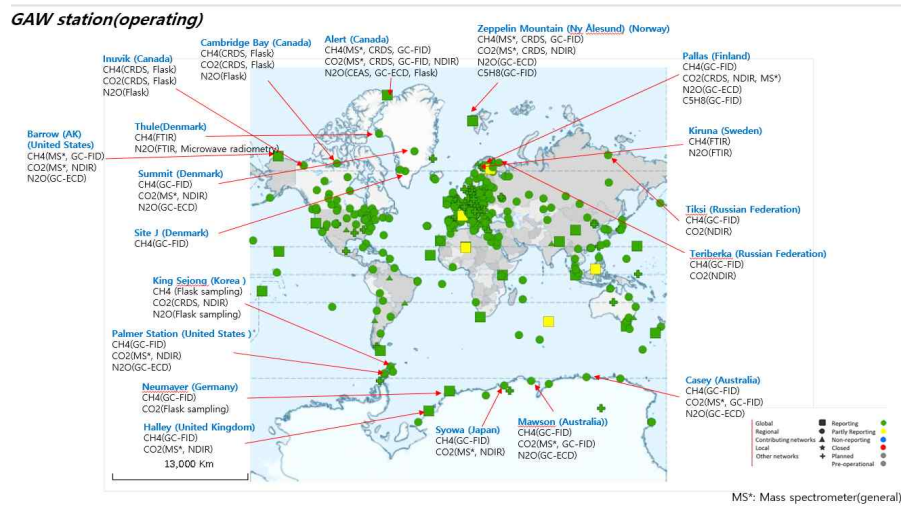


그림 7. 대기 중 온실가스를 관측 중인 Global Atmospheric Watch (GAW) station 분포

- 그림 7 및 표 1에서 보는 바와 같이 지난 수십 년간 지구 온난화에 대한 과학적 중요성이 대두 되면서, 전 세계 여러 관측기지에서 대기 중 N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, 의 농도 변화 관측이 장기간 이루어졌으며 (그림 8), 관련 분석 기술의 개발 및 상용화가 이루어졌음. 하지만, 냉각가스는 온실가스에 비해 농도가 월등히 낮고 반응성이 높아 장기간 시료 보관이 불가능하며, 상용화된 분석 기술의 개발이 이루어지지 않아 일부 연구그룹의 개별적 장비 개발을 통해 일부 지역에서 관측이 이루어지고 있지만, 5년 이상의 장기 관측 기록은 보고 된 바 없음.

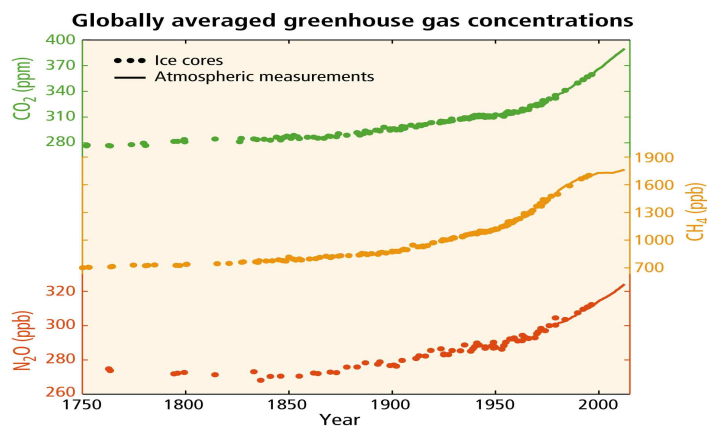


그림 8. Ice core 및 대기 연속 관측을 통한 대기 중 주요 온실가스의 전지구적 평균 농도 변화 (IPCC 2013)

표 1. 남·북극지역에서 대기 중 온실가스 농도변화를 관측하는 GAW 기지의 지리 정보, 대상물질 및 분석방법

GAW station (Country)	Coordinates	Greenhouse Gas (measurements)
Alert (Canada)	82.5°N, 62.3°W, 210m	CH <sub>4</sub> (MS*, CRDS, GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, CRDS, GC-FID, NDIR) N <sub>2</sub> O (CEAS, GC-ECD, Flask)
Zeppelin Mountain (Ny Ålesund) (Norway)	78.9°N, 11.9°E, 475m	CH <sub>4</sub> (MS*, CRDS, GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, CRDS, NDIR) N <sub>2</sub> O (GC-ECD) C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (GC-FID)
Thule (Denmark)	76.5°N, 68.8°W, 200m	CH <sub>4</sub> (FTIR) N <sub>2</sub> O (FTIR, Microwave radiometry)
Summit (Denmark)	72.6°N, 38.5°W, 3238m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, NDIR) N <sub>2</sub> O (GC-ECD)
Cambridge Bay (Canada)	69.1°N, 105.1°W, 25m	CH <sub>4</sub> (CRDS, Flask sampling) CO <sub>2</sub> (CRDS, Flask sampling) N <sub>2</sub> O (Flask)
Inuvik (Canada)	68.3°N, 133.5°W, 107m	CH <sub>4</sub> (CRDS, Flask sampling) CO <sub>2</sub> (CRDS, Flask sampling) N <sub>2</sub> O (Flask)
Barrow (AK) (United States)	71.3°N, 156.6°W, 11m	CH <sub>4</sub> (MS*, GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, NDIR) N <sub>2</sub> O (GC-ECD)
Site J (Denmark)	66.5°N, 46.2°W, 2030m	CH <sub>4</sub> (GC-FID)
Pallas (Finland)	68.0°N, 24.1°E, 560m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (CRDS, NDIR, MS*) N <sub>2</sub> O (GC-ECD) C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (GC-FID)
Kiruna (Sweden)	67.8°N, 20.4°E, 424m	CH <sub>4</sub> (FTIR) N <sub>2</sub> O (FTIR)
Tiksi (Russian Federation)	71.6°N, 128.9°E, 8m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (NDIR)
Teriberka (Russian Federation)	69.2°N, 35.1°E, 40m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (NDIR)
King Sejong (Korea)	62.2°S, 58.8°W	CH <sub>4</sub> (Flask sampling) CO <sub>2</sub> (CRDS, NDIR) N <sub>2</sub> O (Flask sampling)
Palmer Station (United States)	64.8°S, 64.1°W, 10m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, NDIR) N <sub>2</sub> O (GC-ECD)
Neumayer (Germany)	70.7°S, 8.3°W, 42m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (Flask sampling)
Halley (United Kingdom)	75.6°S, 26.2°W, 30m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, NDIR)
Syowa (Japan)	69.0°S, 39.6°E, 21m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, NDIR)
Mawson (Australia)	67.6°S, 62.9°E, 20m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, GC-FID) N <sub>2</sub> O (GC-ECD)
Casey (Australia)	66.3°S, 110.5°E, 51m	CH <sub>4</sub> (GC-FID) CO <sub>2</sub> (MS*, GC-FID) N <sub>2</sub> O (GC-ECD)

## 나. 기후냉각물질 연구의 필요성

- 온실가스과 반대로 냉각가스로 알려진 DMS, iodine 등의 가스 물질은 대기로 방출된 후 산화과정을 거쳐 에어로졸 형성에 기여함 (Charlson et al., 1992; Haywood and Boucher, 2000; Boy et al., 2005). 이러한 냉각가스들은 대기 중에서 빠른 산화과정을 거치며 소멸되기 때문에  $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  와 같은 온실가스에 비해 농도가 낮고, 상용화된 관측기술의 부재로 인하여 현재까지 장기간 관측 자료가 극히 희박함. 인간활동에 의한 극지역의 급격한 환경 변화는 온실가스 뿐만 아니라, 해양 생물 기원 DMS, iodine 및 dissolved organic matter (DOM) 등과 같은 기후냉각물질의 발생량 변화에도 큰 영향을 미칠 것으로 예상됨 (Levasseur, 2013). 기후변화에 따른 남·북극 지역의 피드백 현상을 정확히 이해하고 판단하기 위해서는 이러한 기후변화물질 발생량 및 발생 메커니즘 이해에 대한 연구가 필요하며, 이를 위해서는 극지방에서의 정확한 현장 관측을 위한 분석 기술의 개발이 필수적임 (그림 9).

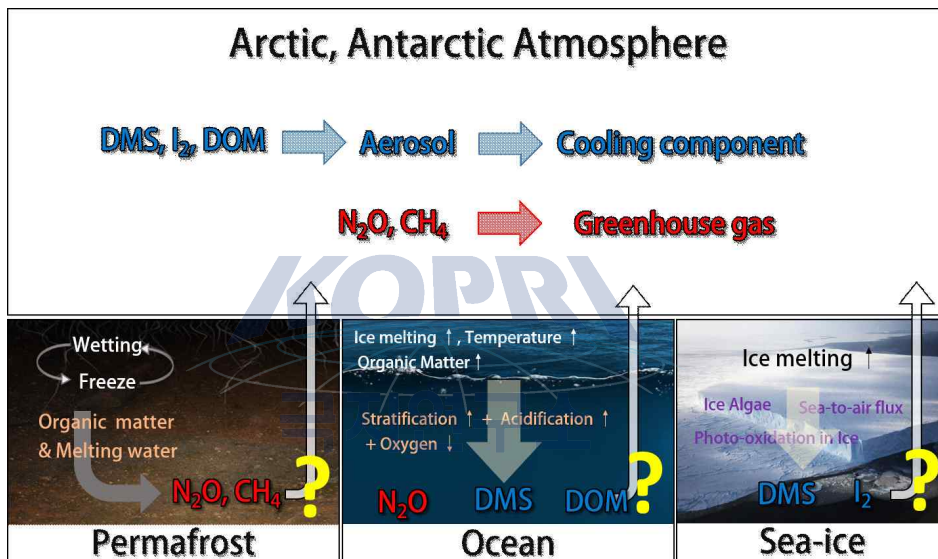


그림 9. 극지역의 환경 변화에 의한 기후변화물질 (온실가스, 냉각물질) 발생 변화: 극지역의 동토, 해양, 빙하는 다양한 기후변화물질의 발생지이며 기후변화에 의한 피드백 기능을 할 것으로 예측됨. (\*DOM: dissolved organic matter)

- 해양 생물에 의해 발생하는 DMS는 에어로졸 및 구름형성에 기여하며 이를 통해 지구에 도달하는 태양 복사 에너지를 줄이는 역할을 할 수 있음. 해양 생물에 의한 DMS 발생량이 증가할 경우, 인위적인 이산화탄소 방출로 인한 지구 온난화와는 반대로 자연적인 지구 냉각화가 가능 할 것으로 예상됨 (Charlson et al., 1987). 하지만 기후 변화에 따른 DMS의 발생량 변화 및 기후변화 피드백 기작에 대한 과학적 증거는 부족한 실정임 (Quinn and Bates, 2011). 특히 현재까지 대기 DMS 농도 변화에 대한 장기적 관측이 전무하여 DMS의 기후변화 피드백에 대한 객관적 증거가 부족함.
- 대부분의 온실가스들이 ppm 또는 ppb 수준의 농도 분포를 보이는 반면 DMS, Iodine 등과 같은 냉각가스는 ppt 수준의 농도를 보이기 때문에 분석이 무척 까다로우며 빠르게 산화되는 특성상 장기간 시료 보관이 불가능함. 일부 선행 연구에서 직접 개발한



분석 기술을 활용하여 대기 DMS 농도 변화를 관측하였으며 (Park et al., 2013; Jang et al., 2016), 이 결과들에서 인근 해양의 생산력 변화가 대기 중 DMS 농도 변화에 큰 영향을 미치는 것을 확인 함 (Preunkert, 2008; Park et al., 2013). 극지역의 급격한 환경 변화는 인근 해양의 일차생산력에 큰 변화를 줄 것으로 예상되며 그에 따른 DMS 발생 역시 증가 할 것으로 예상되지만, 장기적 관측 자료의 부재로 인해 정확한 예측이 불가능함 (Levasseur, 2013).

- 해양에서 생물학적 반응 또는 비생물학적 광화학반응을 통해 대기로 방출되는 Iodine ( $I_2$ , IO 등)은 복잡한 산화과정을 거쳐 에어로졸로 성장 한 후 일부는 구름응결핵으로 작용함 (그림 10: O'Dowd et al., 2002, 2004). 기존의 연구들은 주로 해양 생물에 의한 Iodine 발생의 중요성에 초점을 두었지만, 최근 연구들을 통해 극지역의 해빙에서 빙화학 반응에 의한 Iodine 발생의 중요성이 강조되고 있음 (Kim et al., 2016).

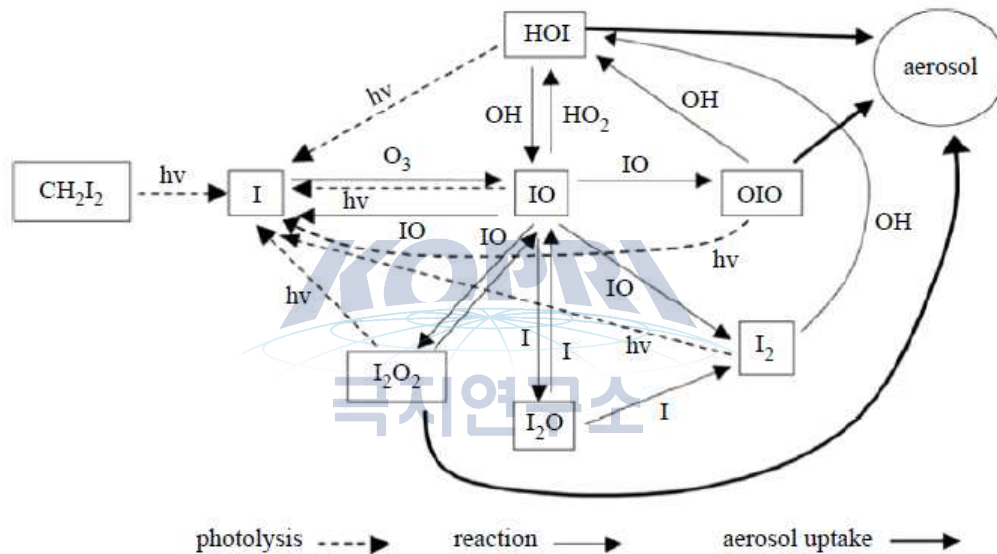


그림 10. 해양 기원 유기 Iodine의 광화학 반응에 의한 에어로졸 형성 과정 모식도 (O'Dowd et al., 2004)

- 최근의 연구들에 따르면 해빙 형성과정에서 ice crystal 사이의 grain boundary region 에 해수에 존재하는 iodide ( $I^-$ )를 비롯한 여러 이온 물질이 농축됨에 따라 해수에서는 일어나지 않던 산화·환원 반응 속도가 증가하며, 특히 광원의 강도가 증가할수록 이온 상태의 iodide가 가스 상태의 iodine ( $I_2$ )으로 전환되는 속도가 가속됨을 확인 함 (그림 11).

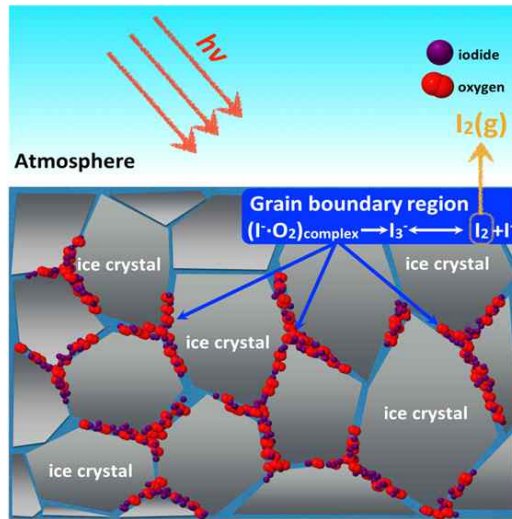


그림 11. 해빙의 Grain boundary region에서의 가스상의 iodine ( $I_2$ ) 발생 과정 (Kim et al., 2016)

- 가스 상태의 iodine ( $I_2$ ) 및 iodine oxide (IO)는 대기 중 ppt 수준으로 존재하며, 현재 까지 상용화된 분석 기술이 없어 DMS와 마찬가지로 장기적인 관측 자료가 전무함. 최근 위성 관측 기술을 활용한 IO 농도의 대기 column내 분포 분석 기술이 개발되었으며 (SCIAMACHY), 해당 알고리즘을 남극지역에 적용한 결과 해빙의 형성 및 용해가 발생하는 봄, 가을 철 IO 발생량이 가장 높았으며, 특히 해빙이 광범위하게 분포하는 Weddell Sea와 Ross Sea의 연안을 따라 IO 발생량이 가장 높은 것으로 추정됨 (그림 12).

극지연구소

- SCIAMACHY 알고리즘을 활용한 IO 농도 분포는 광범위한 지역의 장기적 IO 발생 변화를 이해하는데 귀중한 자료를 제공할 수 있음. 하지만, 에어로졸의 형성 및 소멸이 수 시간 안에 일어나고, IO 이 외에 다양한 물질 (DMS, DOM, sea salt 등) 들이 에어로졸 형성에 직접적으로 기여하기 때문에 해빙에서의  $I_2$  및 IO 발생이 실제 대기 환경에서 냉각 기능을 가진 에어로졸로 성장하는 과정을 이해하기 위해서는 미량의  $I_2$  또는 IO를 현장에서 관측 가능한 기술이 개발이 필수적임.

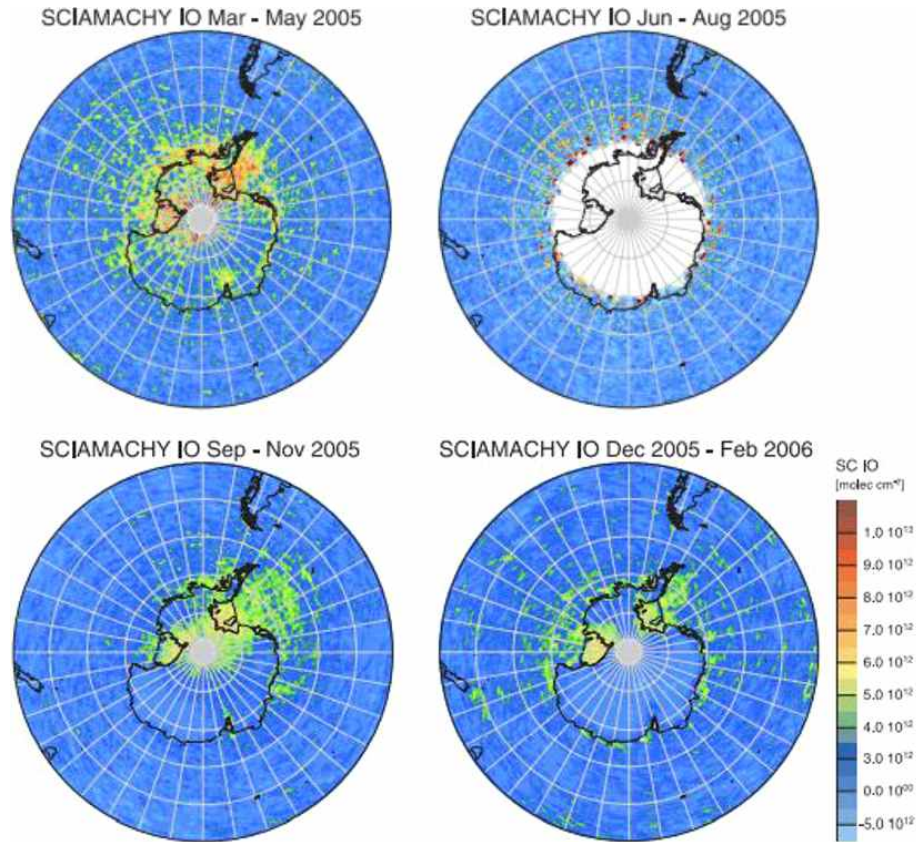


그림 12. SCIAMACHY을 통한 남극 지역의 IO 계절별 농도 변화: 해빙이 가장 넓게 분포하는 Weddell Sea와 Ross Sea의 봄, 가을철 IO 발생량이 가장 높음을 알 수 있음.

- 해양 생물에 의해 생성되는 DMS 이 외에도 용존 형태로 존재하는 다양한 해양 표층 유기물 (dissolved organic matter: DOM) 역시 대기로 방출될 경우 에어로졸 및 구름 응결핵으로 작용할 수 있음 (Quinn and Bates, 2014). 해양 생물에 의해 생성되는 DOM은 macromolecule colloids, microgels, microgels, carbohydrates 등 다양한 형태로 존재하며 특히 강한 바람이 부는 조건에서 film drop의 형태로 대기로 전달됨.
- DOM 방출에 의한 해양기원 유기화합물은 그 종류 및 분자구조가 다양하지만, 분석의 어려움으로 인해 현재까지 에어로졸 형성에 기여하는 해양 기원 유기화합물의 화학적 분자 특성에 대한 연구는 부족함 (그림 13).



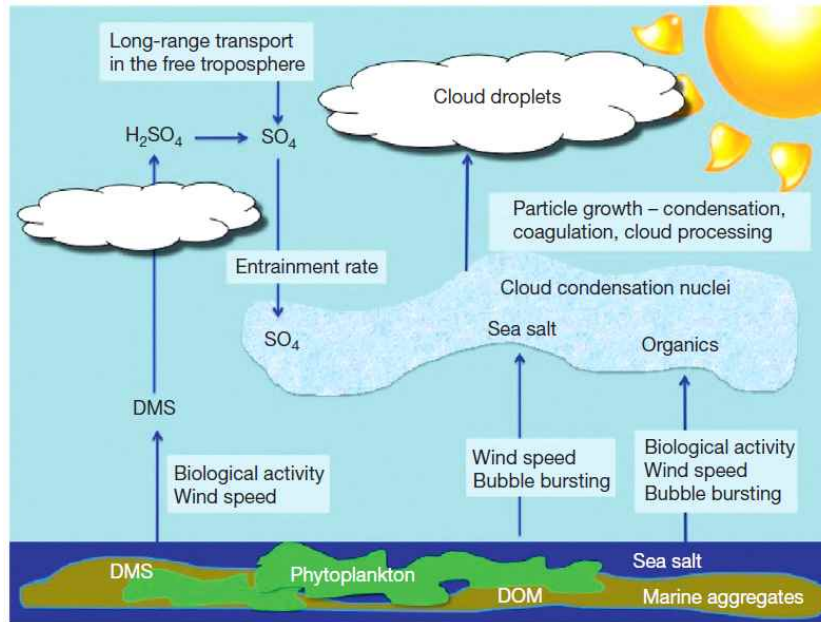


그림 13. 해양 기원 기후냉각가스(DMS) 및 용존유기물(DOM)의 방출에 의한 대기 에어로졸 및 구름응결핵 형성 과정 (Quinn and Bates, 2014)

#### 다. 저농도 기후변화물질 분석 기술의 개발의 필요성

- 미량의 자연 기원 기후변화물질의 정확한 농도 관측을 위해서는 남·북극 현장에 적합한 분석기기의 활용 뿐 아니라, 분석 대상 (대기, 해수, 토양)에 적합한 전처리 기술의 개발이 필요함. 기후 변화 연구의 중요성과 수요가 급격히 증가함에 따라, 지난 20년간 대기 중 미량 온실가스 분석 기기의 급속한 발전이 이루어 졌으며, Gas chromatography (GC), Non-disperse Infrared (NDIR), Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) 및 Laser 분석 기술을 활용한 대기 중 온실가스(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) 연구가 활발히 진행되고 있음.
- 대기 중 가스 형태의 기후변화물질에 대한 분석 기술은 여러 분석기기 전문 개발 업체들(Agilent, Picarro Inc, Aerodyne Research Inc. Gasera Ltd., Los Gatos Research 등)을 통해 선보이고 있음. 대기 중 여러 기후변화물질 변화를 이해하기 위해서는 대기 중 기후변화물질의 공급원으로 작용하는 토양 및 해수 (또는 담수) 내에서의 발생 원에 관한 연구가 중요하지만, 이를 위한 전처리 기술은 대부분 상용화 되어 있지 않고, 필요 목적에 따라 각 연구 그룹에서 독자적으로 개발하여 사용함.
- 기후변화에 따른 기후변화물질의 발생 기작을 정확히 이해하기 위해서는 대기 중 농도 뿐 아니라, 발생원으로 작용하는 극지역의 해양 및 동토에서의 미량 기후변화물질 농도 관측이 필요하며 이를 위해서는 발생원의 환경에 특화된 분석기술의 개발이 필요함.
- 다양한 환경에 적합한 전처리 기술의 개발과 이를 활용한 대기-토양-해수 (또는 담

수)의 기후변화물질 분석 기술의 확보 여부가 해당 연구 분야의 진입장벽으로 존재하기 때문에, 기후변화물질의 변화와 관련하여 독창적이고, 선도적 연구를 수행하기 위해서는 독자적 기술 개발이 필요함.

라. 2000's regime shifts 연구의 중요성

- 기후 체제변화(climate regime shift)는 비교적 장기적으로 지속되는 어떠한 안정적인 기후 및 환경 상태에서 다른 상태로 갑자기 짧은 시간 내에 전환되는 현상을 말함. 이러한 급격한 기후 및 환경 변동은 기상현상 등과 같은 전 지구 규모의 Shift에 따라 해양 시스템을 포함한 다양한 지구 시스템의 구조적 체제도 동시에 전환함.
- Regime shift에 따른 기후변동은 기상고온, 이상저온, 호우와 같은 극한 기후 발생 빈도와 강도에도 영향을 미치기 때문에 인간과 밀접하게 연관되어 있음. 해양에서는 일차적으로 해양의 수온과 같은 비생물적인 요인이 변동하며, 최종적으로 해양 생산성 및 어획량에 영향을 미칠 수 있기 때문에 식량 문제와 연결되어 있음. 따라서 Regime shift의 특성과 뒤따르는 현상들에 관해 면밀히 이해할 필요가 있음.
- Regime shift는 극지방의 기후변화에 영향을 미쳐 온난화 현상을 가속화 할 수 있기 때문에 Regime shift의 현상을 파악하고 극지방의 급격한 기후변화와의 연관성을 이해할 필요가 있음.
- 최근 연구들에 의하면 1990년대 후반/2000년대 초반을 기점으로 하여 Regime shift가 보고되고 있음. 특히 표층대기온도의 상승률이 2000년대 이전에 비해 갑자기 감소하였으며, 이 뿐만 아니라 전 지구적인 규모에서의 Regime shift가 최근 10년 사이 연구들에서 보고되고 있음.

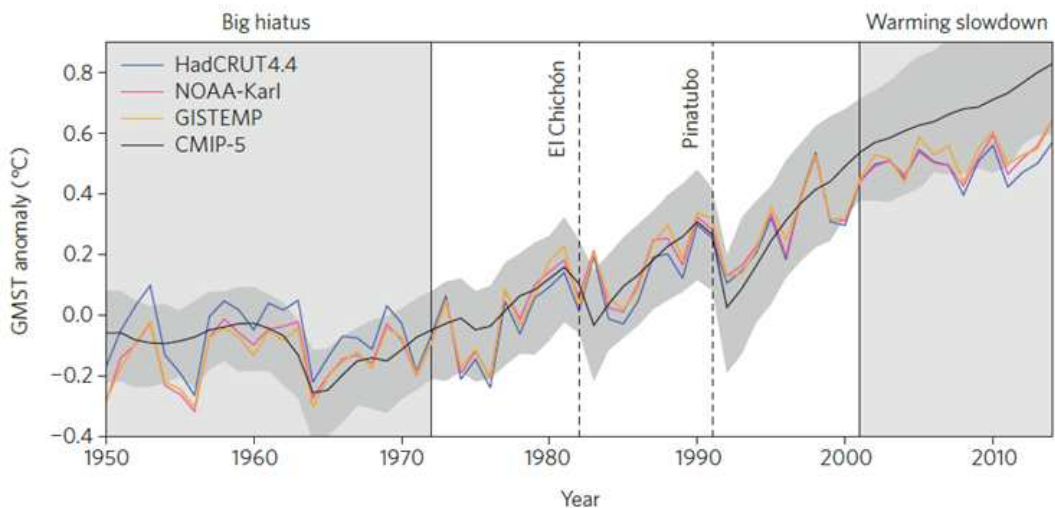


그림 14. 1950년부터 현재까지의 연평균 표층 기온 anomaly. 관측값: HadCrut4.4, NOAA-Karl, GISTEMP과 모델 자료: CMIP-5. (Fyfe et al., 2016)

- 극지방 Regime shift현상에서 주목할 점은 북극 해빙 및 육빙의 감소속도가 더 빨라

지는 경향을 보인다는 것이며, 급격한 빙하 감소와 함께 다양한 환경요소에서의 변화도 보고되고 있음. 해빙 및 육빙 감소는 극지역에서 자연 현상에 의해 발생하는 다양한 기후변화물질 특히  $N_2O$ , DMS, Iodine의 발생량 변화에 직접적인 영향을 미치게 됨. 이러한 기후변화물질의 발생량 변화는 기후변화에 따른 피드백 효과를 일으킬 것으로 예상되며, 음의 피드백 (Negative feedback: 냉각 효과 우세할 경우)으로 작용할 것인지 반대로 양의 피드백 (Positive feedback: 온실 효과 우세할 경우)으로 작용할지에 대한 과학적 접근이 필요함. 2000년대 전 지구적 규모의 Regime shift현상에 대해 보다 총체적인 관점에서 접근함으로써 극지방의 환경변화에 대한 이해도를 높일 수 있음.

- 극지방은 인간 활동에 의한 온난화 현상에 가장 민감하게 반응하며, 그로 인한 극지역의 환경변화는 전지구적 기후변화의 발원지로 작용함. 인간 활동에 의한 급격한 기후변화는 에너지 정책, 산업 정책, 농업 경제 등 모든 인간 활동에 직간접적 영향을 미치고 있으며, 기후변화에 대한 올바른 미래 예측을 위해서는 기후변화요인에 대한 현상 관측과 변화 원인에 대한 과학적 사실 확인이 무엇보다 중요함.
- 전 지구적 기후변화에 기인한 기상·기후 관련 재해의 증가는 물리적 차원 뿐 아니라 사회적 차원의 문제를 야기하며, 일부 유형의 극한기상·기후 현상은 빈도 또는 규모가 증가하였고, 위험에 처한 인구와 자산도 재해 위험의 결과와 함께 증가함. 효과적으로 위험을 관리하고 기후변화에 적응하기 위한 현실성 있는 전략 수립이 필요하며, 이를 위해 기후변화물질의 발생 현상 및 변화 요인에 대한 과학적 이해가 필요함.

극지연구소

## 1-2절. 연구개발 내용 및 범위

- 기후변화물질(온실가스 및 냉각물질) 분석기술 현황 파악
  - 미량 기후변화물질 검출 개발 동향 및 기기별 활용 특성 파악
  - 분석 기기별 검출 한계 및 유지·보수 특성 파악
  - 광학 분석기술(Optic methods)을 활용한 기후변화물질 분석 기술 개발 동향 파악
- 남·북극 현장(대기, 동토, 해양) 활용을 위한 전처리 기술 개발 연구 기획
  - 대기·동토·해양에 존재하는 미량 기후변화물질 추출 및 분리를 위한 전처리 기술 개발 계획 수립
  - 미량 가스 추출을 위한 membrane contactor 기술의 활용성 파악
- 초고분해능 질량분석기를 활용한 극지 대기 냉각물질(에어로졸) 분석 기술 파악
  - 초고분해능 질량분석기(FT-ICR MS)를 활용한 복합유기물 분석 기술 파악
  - FT-ICR 질량 분석기를 통한 극지 대기 에어로졸의 유기화합물 분석 활용성 파악
- 극지역의 환경변화가 기후변화물질 발생에 미치는 영향 파악
  - 남·북극의 해양환경 변화가 온실가스( $N_2O$ ) 발생량 변화에 미치는 영향 파악
  - 기후변화에 따른 극지방의 2000's Regime Shifts 연구 동향 파악



## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 2-1절. 국내 동향

- ‘북극 스발바르 피오르드 지형변화연구’ 사업 (미래창조과학부/해양극지원천기술개발사업)을 통하여 북극 다산기지 인근의 콩스피오르드 연안에서의 온실가스( $N_2O$ ) 농도 분포를 조사하였으며, 그 결과 여름철 북극 피오르드 연안의  $N_2O$  농도 분포를 확인함.
- ‘환북극 동토층 환경변화 예측 모델 및 동토유래 유용물질 응용기술 개발’ 사업 (미래창조과학부/해양극지원천기술개발사업)을 통해, 북극 대기 중 미량의 기후냉각물질(DMS) 분석 기술을 개발하여, 대기 중 농도 변화를 연속 관측 함 (그림 15).
- 저농도의 극지 대기 DMS 분석을 위하여, 저온흡착 후 고온탈착 방식의 전처리 시스템을 개발하고 이를 Gas Chromatography (GC) Pulsed flame photometric detector (PFPD)와 연계하여 대기 중 DMS 농도 변화를 약 1시간 주기로 관측하는데 성공하였음 (그림 15: Jang et al., 2016)



그림 15. 북극 제플린 관측기지에 설치된 실시간 대기 DMS 연속 분석 장치

- 위 연구에서는 Gas Chromatography(GC) 분석 기법을 기본으로 미량의 기후변화물질 ( $N_2O$ , DMS) 농도를 관측하였음. GC 기반 분석법의 경우, 미량의 가스 물질 분석에 우수한 검출 한계를 보이지만, 여러 가지 제한 요소(고압가스용기 활용, 기기 구성의 복잡성 등)로 인해 현장 관측 활용에 한계가 있음.

## 2-2절. 국외 동향

- 해외 선진 연구기관의 기후변화물질 분석 기술 개발 및 활용 사례
  - Marine Methane and Nitrous Oxide (MEMENTO, 2009년 시작) 프로젝트
    - 독일의 연구기관인 Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel (GEOMAR)에서 Marine Methane and Nitrous Oxide (MEMENTO, 2009년 시작) 프로젝트를 통해 해양 기원  $\text{CH}_4$  및  $\text{N}_2\text{O}$  발생 변화 연구를 선도하고 있음 (그림 16) (<https://memento.geomar.de/>).

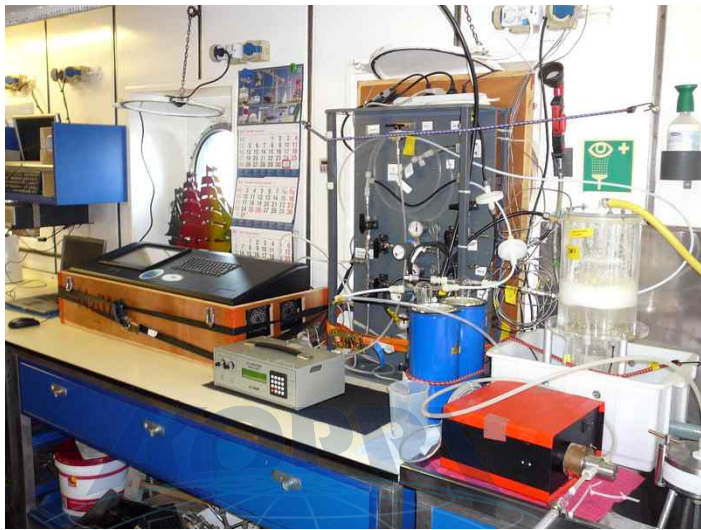


그림 16. 독일 GEOMAR에서 개발하여 활용 중인 기후변화물질 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) 분석기기

- NOAA PMEL carbon program
  - 미국 NOAA의 Pacific Marine Environmental Laboratory에서는 가장 대표적인 온실가스인  $\text{CO}_2$ 의 연구를 선도하고 있으며, 자체 개발 분석기기를 활용하여 전세계 대양의 해양 이산화탄소 분압 분포 및 해양의 의한 이산화탄소 흡수율 연구를 선도하고 있음 (그림 17) (<http://www.pmel.noaa.gov/co2/>).



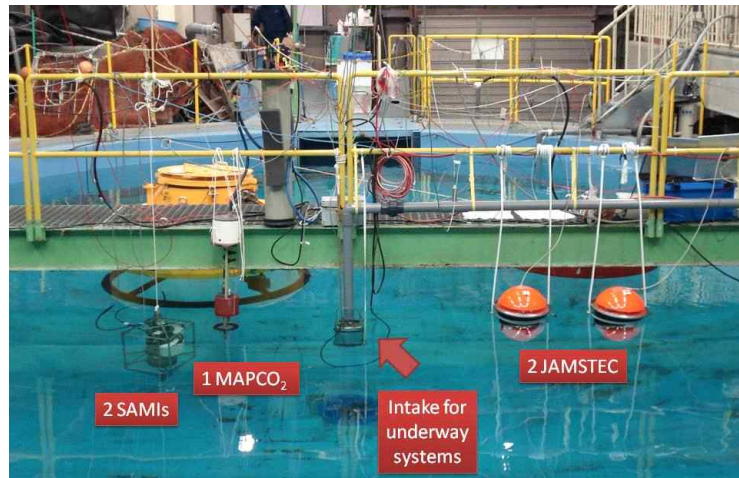


그림 17. NOAA PMEL에서 개발하여 활용 중인 해양 표층 CO<sub>2</sub> 분석 장치

■ NOAA ESRL Global Monitoring Division

- 미국 NOAA의 Earth System Research Laboratory에서 Gas chromatography - ECD detector를 이용하여 전 지구적 N<sub>2</sub>O 연구를 주도하고 있으며, 하와이, 그린란드, 남극 등 5개 관측소에서 대기 중 N<sub>2</sub>O의 농도를 실시간으로 관측하고 분석하여 기후변화에 대한 N<sub>2</sub>O의 분포연구를 진행하고 있음.

(<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/insitu/cats/conc.php?site=mlo&gas=n2o>)

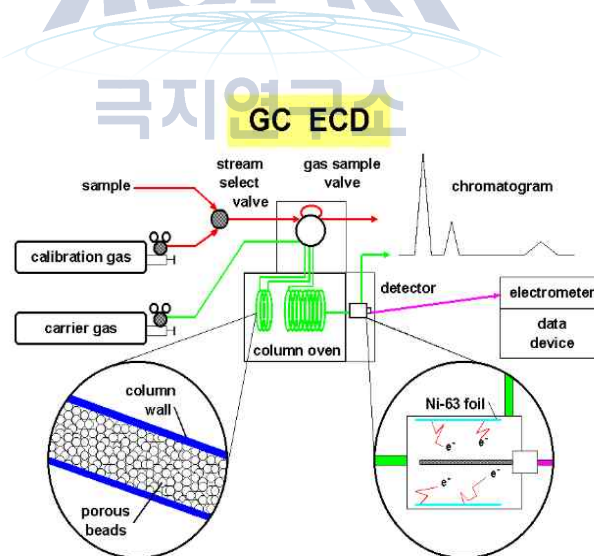


그림 18. NOAA ESRL에서 사용하는 N<sub>2</sub>O 분석 시스템 모식도



그림 19. NOAA 하와이 마우나 로아 관측소의 대기 중 N<sub>2</sub>O 분석 장치

■ Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE)

- 미국 MIT (Center for Global Change Science, PI: Ronald G. Prinn), Scripps Institution of Oceanography (PI: Ray F. Weiss), 호주 CSIRO, 영국 University of Bristol 등을 비롯한 전 세계 여러 대기 과학 연구 그룹 전문가들이 모여 1978년부터 전 세계 주요 대기 관측기지에서 다양한 기후변화물질들 특히 온실가스 및 할로젠 가스들을 분석하고 있으며, 현재까지 해당 연구 분야를 선도하는 연구 그룹으로 자리 잡고 있음. 특히 극미량의 대기 중 CFCs 물질을 분석할 수 있는 전처리 기술 (MEDUSA GC-MS, 그림 20)을 개발하고 다양한 관측기지에서 활용함으로써 인간 활동에 의한 CFCs 발생 변화에 관한 연구에 크게 기여함. (<http://agage.mit.edu/>)



그림 20. 극저온 시료 흡착 기술을 활용한 대기 중 극미량 CFCs 분석기기



## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 3-1절. 연구개발 목표 및 내용

연구개발 목표	연구개발 내용
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 기후변화물질(온실가스 및 냉각물질) 분석기술 현황 파악</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 미량 기후변화물질 검출 개발 동향 및 기기별 활용 특성 파악</li> <li>- 분석 기기별 검출 한계 및 유지·보수 특성 파악</li> <li>- 광학 분석법 (Optic methods)을 활용한 기후변화물질 분석 기술 개발 동향 파악</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남·북극 현장(대기, 동토, 해양) 활용을 위한 전처리 기술 개발 연구 기획</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 대기·동토·해양에 존재하는 미량 기후변화물질 추출 및 분리를 위한 전처리 기술 개발 동향 파악</li> <li>- 미량 가스 추출을 위한 membrane contactor 기술의 활용성 파악</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 초고분해능 질량분석기를 활용한 극지 대기 냉각물질(에어로졸) 분석 기술 파악</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 초고분해능 질량분석기(FT-ICR MS)를 활용한 복합유기물 분석 기술 파악</li> <li>- FT-ICR 질량 분석기를 통한 극지 대기 에어로졸의 유기화합물 분석 활용성 파악</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 극지역의 환경변화가 기후변화물질 발생에 미치는 영향 파악</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 남·북극의 환경 변화가 온실가스 (N<sub>2</sub>O) 발생량 변화에 미치는 영향 파악</li> <li>- 기후변화에 따른 극지방의 2000's Regime Shifts 연구 동향 파악</li> </ul>

### 3-2절. 연구개발 수행 결과

#### 3-2-1. 기후변화물질(온실가스 및 냉각물질) 분석기술 현황 파악

##### 가. Gas Chromatography (GC)

(1) 분석원리: 이동상(mobile phase, 'carrier gas')을 흘려보내 고정상(stationary phase, 'column')에 대한 시료의 흡착성 차이를 이용하여 혼합성분의 시료를 단일 성분별로 분리하는 분석기술

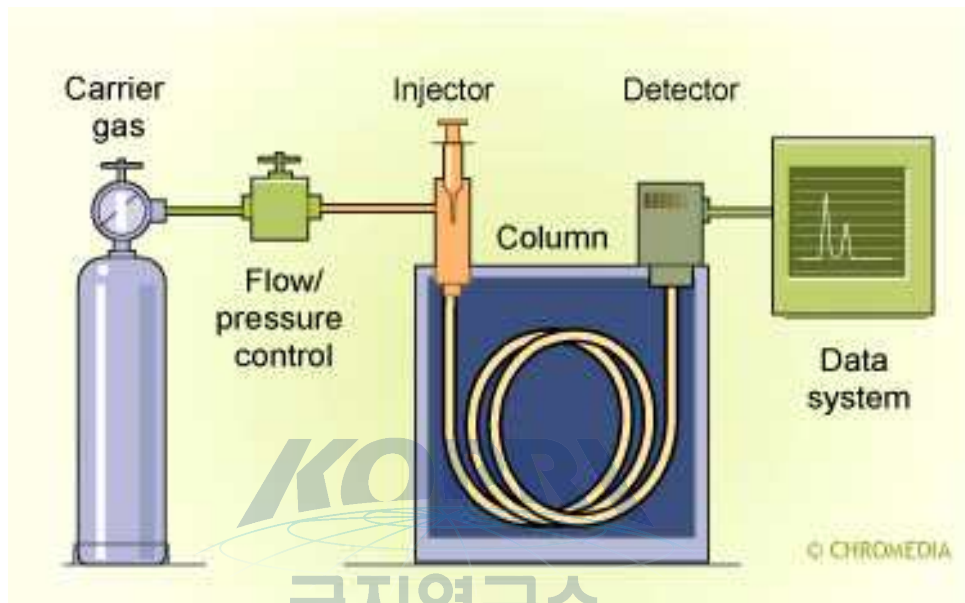


그림 21. Gas Chromatography (GC) 활용 모식도

##### (2) 장치의 활용범위

- 이동상으로 가스를 사용하므로 시료가 주입구에 주입됨과 동시에 기화되어야 하므로 분석대상이 휘발성을 가지고 있어야 함.
- 분석 가능한 시료의 분자량이 제한적임(분자량 < 500, 끓는점 < 400~500°C 만 분석가능).
- 가스상의 시료를 대상으로 분석하며, 액상 시료의 경우 시료 주입구에서 고온으로 기화시킨 후 가스 시료를 주입하기 때문에 열에 불안정한 물질은 분석이 어려움.
- 컬럼에서 분리된 단일 화합물을 검출기에서 전기적인 신호로 변화시켜주는데, 검출기에 따라 분석되는 기체, 운반기체의 종류가 달라짐(표 2).
- 현재 극지역에서 운영 중인 GAW station 중 약 14개소가 CH<sub>4</sub>를 GC-FID를 이용하여 측정하고 있음.

##### (3) 분석기기 특성

- 다양한 검출 장치와 연계하여 미량의 가스 시료를 분석 할 수 있는 장점이 있으며, 다양한 분석 화학 분야에서 광범위하게 활용됨.
- Agilent, Shimadze, Teledyne Tekmar 등을 비롯한 다양한 제작 업체에서 관련 기기를 취급하고 있어 국내에서도 유지 및 보수가 수월함.

- 미량 가스 시료의 분석에 있어 가장 광범위하게 활용되고 있는 분석 기기이지만, 분석 특성상 반드시 이동상 가스의 지속적인 주입이 필요하기 때문에 고압가스 용기의 사용이 필수적임.
- 고압가스 실린더를 포함하는 전체 분석기기의 부피 및 무게가 크고, 정기적으로 각종 소모품 (컬럼, 커넥터, O-ring, ferrule 등)을 교체해 주어야하기 때문에 극지역과 같은 격오지에서는 장기적 활용에 어려움이 있음.

표 2. 가스 크로마토그래피 검출기의 종류와 분석대상 및 운반기체

검출기 종류	검출대상	운반기체
전자포획형 검출기(ECD)	니트로화합물, 유기금속화합물, 할로겐화합물, 알킬수은, PCB, 방사성동위원소	He or N <sub>2</sub>
불꽃이온화 검출기(FID)	H <sub>2</sub> /Air 불꽃에서 이온화되는 유기화합물, 벤젠, 페놀, 탄화수소	He or N <sub>2</sub>
열전도도 검출기 (TCD)	유기화합물, 금속물질	He (H <sub>2</sub> 분석시 N <sub>2</sub> )
불꽃광도형 검출기 (FPD)	유기인, 황화합물	He or N <sub>2</sub>
불꽃열이온화 검출기 (FTD)	유기질소, 유기염화합물	He

나. Non-Dispersive Infrared (NDIR)

(1) 분석원리: 광학분석법으로 가스상 물질들이 적외선에 대해 특정한 흡수스펙트럼을 갖는 성질을 이용하여 연속적인 농도를 측정하는 분석기술

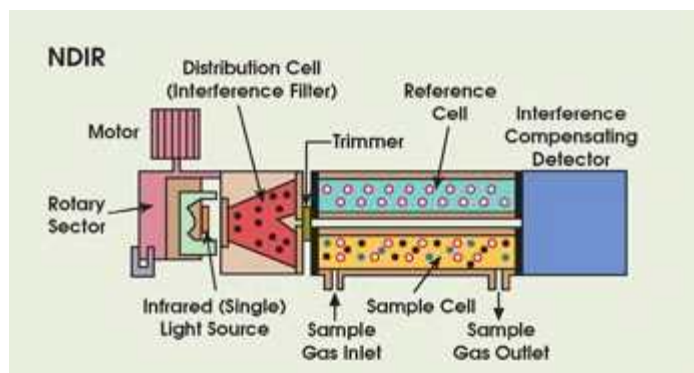


그림 22. Double-beam NDIR 장치의 내부 모식도

(2) 장치의 활용범위

- 주로 대기 중 메탄가스(CH<sub>4</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 측정에 사용되며, 지난 수십 년간 대기 중 이산화탄소 농도 변화에 가장 광범위하게 활용됨.
- 미국 Li-Cor. Inc.에서 NDIR 방식을 활용한 다양한 성능의 온실가스 분석기기를 개발함 (<https://www.licor.com/env/>).
- 이산화탄소 농도의 측정범위는 0~20,000ppm까지 가능함
- 세계 기상기구(World Meteorological Organization, WMO)에서 전 지구적으로 관측하고 있는 CO<sub>2</sub>(g)의 측정방법으로 대부분 NDIR 방식을 취하고 있음
- 현재 극지역에서 운영 중인 GAW station 중 NDIR로 CO<sub>2</sub>를 연속 관측하는 관측소는 Halley를 포함하여 약 11개소임

(3) 분석기기 특성

- 광학특성을 활용한 분석기기 중 온실기체 분석에 가장 광범위하게 활용되고 있음.
- 빠른 반응 속도로 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O를 분석할 수 있음.
- 대기 중 온실기체 분석 뿐 아니라 해수 중의 이산화탄소 관련 인자 분석에서 활용되고 있음 (그림 23; <http://www.marianda.com/>)
- 타 광학분석 기법(Optic method)을 활용하는 장비에 비해 저렴하지만, signal drift가 비교적 크게 일어나기 때문에, 약 1시간 주기로 표준 가스를 통한 표준 검량을 진행하여야 함.

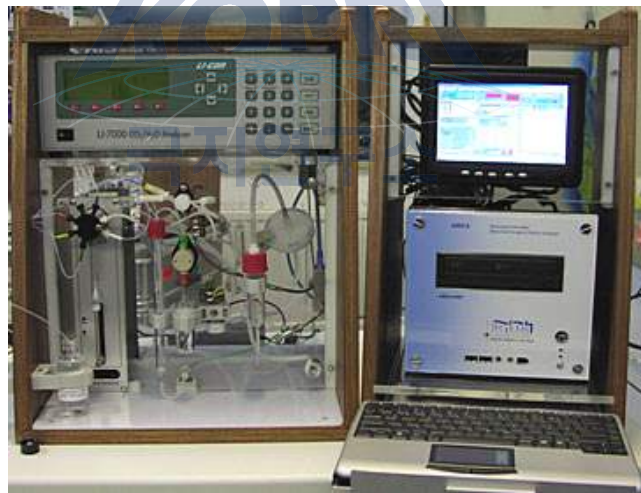


그림 23. Automated Infra Red Inorganic Carbon Analyzer (AIRICA): 주문 제작에 의해 생산되는 해양 용존 무기탄소 분석 장치. Li-Cor사의 Li-7000 모델을 기반으로 제작됨.

다. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

- (1) 분석원리: 광학분석법으로 2개 이상의 거울(반사도>99.9%)이 있는 공동(cavity)안에 단일레이저 다이오드를 조사하여 가스물질의 흡수, 산란, 반사손실특성에 의한 레이저 감쇄시간을 이용하여 농도를 측정하는 분석기술로써, 특정 파장에서 빛을 흡수하는 가스상 물질의 분석에 널리 사용되고 있음.

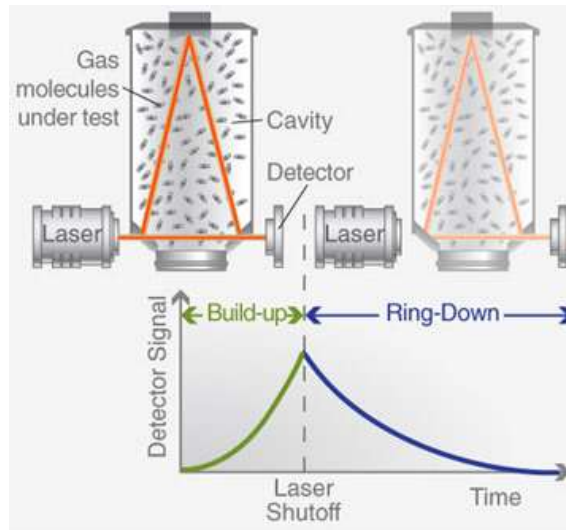


그림 24. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)의 작동원리

(2) 장치의 활용범위

- 대기 중 가스 상태의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 수증기(H<sub>2</sub>O), 황화수소(H<sub>2</sub>S), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 농도를 측정함.
- 다른 광학분석방법보다 더 긴 광학경로를 가지기 때문에 정확도가 높음.
- 미국 PICARRO사에서 CRDS 방식을 기본으로 한 다양한 형태의 분석기기를 선보이고 있으며, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 농도 분석뿐만 아니라, 동위원소 비율 분석, 현장에서의 flux 관측 등 다양한 연구 분야에 적용 되고 있음.

극지연구소

(3) 분석기기 특성

- NDIR 방식에 비하여 signal drift 현상이 현저히 낮아 검교정이 수월하며, 소모품의 사용이 적어 실험실 뿐 아니라 현장연구 활용이 수월함.
- 농도 분석에 영향을 주는 수분의 효과를 자동으로 보정하여 건조 기체의 몰 비율 (dry mo fraction)을 측정함.
- CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 와 같은 온실 가스의 농도를 10 Hz 또는 0.2 Hz 주기로 정밀하게 측정 가능
- Gas chromatography 등과 같은 분석 방식에 비해 기기 무게가 가볍고, 검량 주기가 길고 이동상 가스의 지속적 공급이 필요 없기 때문에 현장에서 다양한 방식으로 활용이 가능함 (그림 25. CRDS 분석기기를 활용한 수생생태계에서의 탄소순환 관측 사례; Maher et al., 2013).
- CRDS 방식에 활용되는 laser의 frequency 변경을 통해 다른 분자구조의 미량 기체 분석에 활용될 수 있지만, 현재까지 주요 온실가스 이외의 다른 미량 기체 분석 가능성 및 검출 한계에 대한 결과는 부족함.

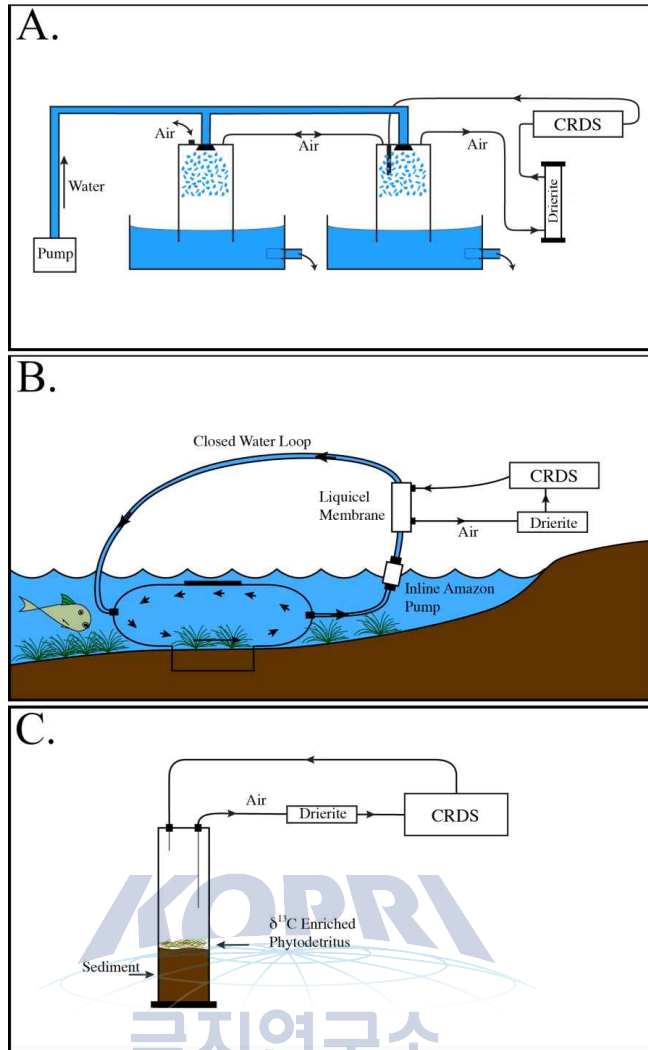


그림 25. CRDS 방식의 분석기기를 활용한 수생 생태계에서의 이산화탄소 분석 사례. A: 해수 용존 이산화탄소 연속 분석, B: 현장 챔버 실험을 통한 용존 이산화탄소 연속 분석, C: pulse-chase 실험을 통한 이산화탄소 변화 분석

(4) CRDS 방식을 활용한 극미량 기후냉각가스 분석 기술 개발 활용

■ CRDS 방식을 활용한 IO radical 관측 연구

- 2006년 9월, 대기 중 IO 라디칼을 측정하기 위한 장비로 open-path cavity ring-down spectroscopy (CRDS) 장비가 실험실 및 프랑스 북서해안의 Roscoff에 비치되었으며, Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer(RHaMBLe) 프로젝트의 일환으로 관련 연구가 진행 되었음 (그림 26: Wada et al., 2007).
- Open-path CRDS 장비는 해안으로부터 수 미터 이내에 위치하였고, IO의 미세한 레벨의 흡수광을 감지하기 위하여 435nm의 파장으로 작동되었음. 이틀간 측정된 IO의 혼합비는 최근 보고된 DOAS에 의한 측정치에 비해 5-10배 정도 큰 값을 보임.
- 이 기계의 IO에 대한 검출한계는 10pptv 이며, 최근 LIF와 더불어 불균일 대기 중의 IO를 감지하는데 충분히 높은 분해능과 검출한계범위를 가지는 장점이 높게

평가됨.

- 기존의 Saiz-Lopez et al.(2006)의 연구에 따르면 대기 중 불균질한 IO의 분포를 직접적으로 감지할 방법이 없어 DOAS를 이용하여 간접적으로 I<sub>2</sub>를 측정하였으며, 이 경우 정확한 농도 분석을 위하여 ICP-MS를 이용하여 IO값을 유도해 내었음. 따라서 IO를 직접적으로 측정하기 위한 CRDS와 같은 기술이 보다 효율적임.

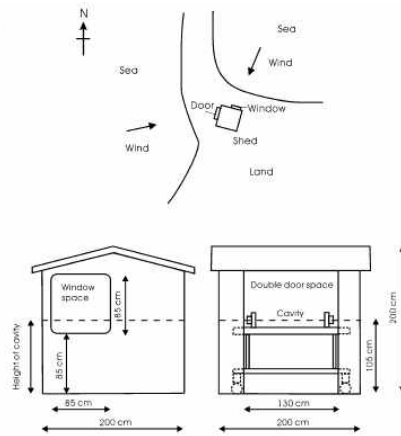


그림 26. CRDS 방식을 활용한 대기 iodine 관측 사례 (Wada et al., 2007)

■ Broadband CRDS 방식을 활용한 대기 미량 기체 분석 연구

- North Atlantic Marine Boundary Layer Experiment (NAMBLEX) 프로젝트를 통해 아일랜드 Galway의 Mace Head Atmospheric Research Station에서의 NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, I<sub>2</sub> 및 OIO의 대기 농도 측정을 위한 분석을 개발 및 활용하였음 (Bitter et al., 2005)
- 여기서 소개되는 broadband CRDS (BBCRDS)는 콤팩트한 형태의 ringdown cavity에서 얻을 수 있는 민감도와 스펙트럼 판별이 가능한 DOAS를 결합한 형태로 구성되며, broadband CRDS는 long path DOAS의 현장관측용 버전과 유사하다고 할 수 있음.
- 해당 분석기기는 가시광 파장대에서 분광적으로 넓은 전자전이를 가지는 특성을 통해 단명하는 미량가스 농도를 민감하게 측정 가능하며, NAMBLEX 현장 관측에서 측정된 모든 종류의 대기 흡수체들에 대한 대표적인 스펙트럼이 제시함
- BB CRDS의 전형적인 NO<sub>3</sub> 검출한계는 100초의 누적시간을 기준으로 약 1pptv의 수준이며, 실제 대기 중에서의 NO<sub>3</sub> 농도 변화 감지가 가능함. OIO와 I<sub>2</sub>의 검출한계는 10분의 누적 시간 기준으로 각각 4pptv, 20pptv로 NO<sub>3</sub>의 검출한계에 비해 다소 높게 나타남.



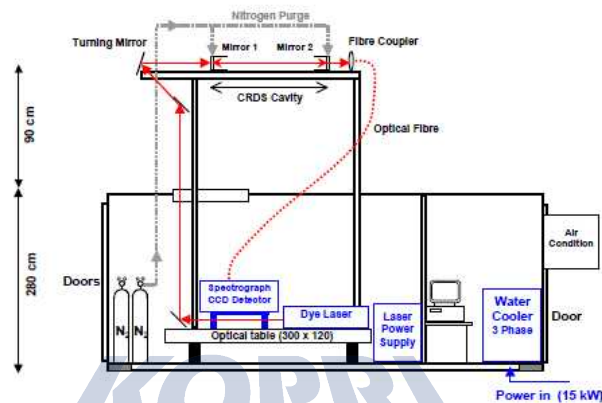
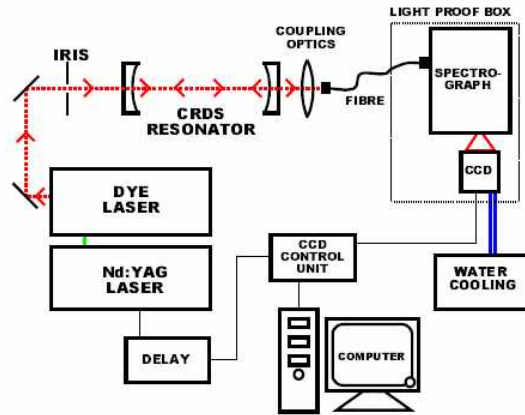


그림 27. North Atlantic Marine Boundary Layer Experiment (NAMBLEX) 프로젝트에서 활용된 BB CRDS 방식을 활용한 대기 중 저농도 기후변화물질 분석 기술 모식도 (Bitter et al., 2005)

- 극지방에서의 CRDS 방식을 활용한 대기 iodine 관측 연구 활용성
  - CRDS 방식을 활용한 대기 온실가스 분석 기술은 여러 업체를 통해 상용화 되었으며, 이미 상당수의 Global Atmospheric Watch (GAW) 기지에서 CRDS 방식을 활용하여 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스를 분석하고 있음 (표 1).
  - 최근 여러 논문들을 통해 주요 온실가스 이외에 CRDS 방식을 활용하여 ppt 수준의 iodine 등 기후변화가스 물질을 관측 사례가 보고 됨. 하지만, 해당 분석 기술은 상용화 단계로 이어지지 않았으며, 일부 연구 그룹에서 제한적으로 활용하고 있음.
  - 최근 연구들에서 IO, I<sub>2</sub>의 발생이 극지역의 해빙 변화와 밀접한 상관성을 보일 것으로 예측되며, 이들 물질은 대기 에어로졸 형성에 직·간접적 영향을 미치는 것으로 알려져 있음.
  - 현장 활용성을 극대화한 CRDS 기반 iodine 분석 기술을 확보하여 극지연구소가 보유한 에어로졸 분석 인프라 (에어로졸 수농도, 크기 분포 분석기기 등)와 접목 할 경우, 극지역의 냉각물질 형성 기작에 대한 중요한 과학적 연구결과를 생산할 수 있을 것으로 사료됨.



라. Quantum-Cascade Laser (QCLs)

(1) 분석원리: 반도체 양자우물구조의 서브밴드 사이의 광학천이를 이용한 레이저 장치로 가스물질이 원적외선 파장대(2~15 $\mu$ m)에서 고유 흡수선을 갖는 특성을 이용하여 농도를 측정하는 분석기술임.

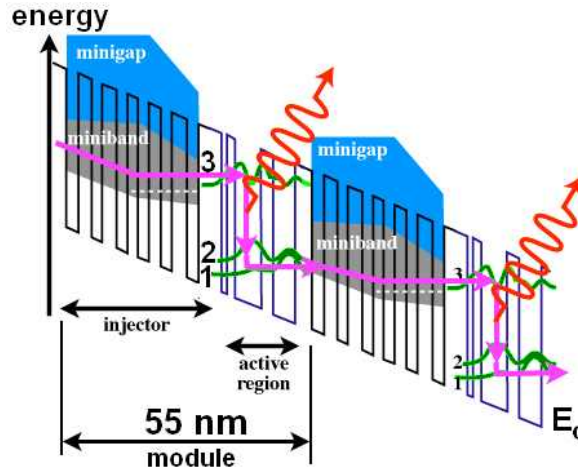


그림 28. QCLs의 작동원리

(2) 장치의 활용범위

- 레이저 광원의 수를 조절할 수 있기 때문에 2개 이상의 레이저 광원을 설치하면 다양한 성분들을 측정할 수 있음.
- 대기 중 미량 가스 상태의 메탄(CH<sub>4</sub>), 질소화합물(N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>), 탄소화합물(CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O...), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 등을 측정할 수 있음.
- 미국 Aerodyne 및 Los Gatos Research (LGR) 등의 제조사에서 QCL 방식을 활용한 미량기체 농도 분석기 및 주요 온실 가스 (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O)의 동위원소 비율 분석이 가능한 검출기기를 제작함.
- 최근 현장 관측의 활용성을 극대화한 portable type의 대기 온실가스 분석기기가 제작되었으며, 타 분석 방식에 비해 최근에 개발되었지만 분석의 정밀성이 높고 핸들링이 용이하여 여러 관측 분야에서 활용될 가능성이 높음.

(3) 분석기기 특성

- Laser frequency 변경을 통해 다양한 미량기체 분석이 가능하며 laser path-length 변경을 통해 대상 물질의 검출 한계 조절이 가능함 (표 3).
- 선박, 차량, 항공기 등 다양한 플랫폼에서 활용 가능하며, 아래 표에 나열된 물질 이외에도 해당 물질의 광학 특성 분석을 통해 다양한 미량 기체 관측에 활용이 가능함.
- HIPPO (HIAPER Pole-to-Pole Observations)는 2009년 1월, 11월, 2010년 3월, 4월에 Harvard University/Aerodyne Research Quantum Cascade Laser spectrometer를 항공기에 실어 북위 72°N이상(앵커리지, 알래스카, Barrow, 북극해 등)에서 CO, CH<sub>4</sub> 농도를 수직적으로 (약0.15~12km)현장에서 동시 측정함 (Kort et al., 2012).

표 3. Aerodyne사의 CW-RT QCL 분석 기기를 활용한 분석 가능한 미량 기체의 종류, 분석 주파수(wave number), 정밀도 (precision) 및 검출한계 (LOD: Limit of Detection)

Trace gas	Wave number [cm <sup>-1</sup> ]	Precision (1 s) [ppt]	LOD (100 s) [ppt]
CH <sub>4</sub>	1271	200	--
CO	2190	20	10
N <sub>2</sub> O	1271	60	--
N <sub>2</sub> O	2250	30	--
NH <sub>3</sub>	967	20	10
NO <sub>2</sub>	1600	10	5
HONO	1279	150	80
HCHO	1765	50	20
HCOOH	1766	80	40
NO	1900	40	20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2990	20	10
OCS	2056	2	1

- (4) Quantum-Cascade Laser (QCLs)를 활용한 극미량 기후냉각가스 분석 기술 개발 활용
- 대기 중에 ppt 수준으로 존재하는 dimethylsulfide (DMS)는 해양 생물활동에 의해 생산되며 대기로 방출된 후 산화과정을 거쳐 기후냉각 역할을 하는 에어로졸 및 구름응결핵으로 작용함. 현재까지 극지연구소 및 포항공대를 포함한 일부 연구 그룹에서 ppt 수준의 대기 DMS 관측이 가능한 분석기기를 제작하여 대기 중 농도 변화를 관측하고 있으며, 대부분 gas chromatography를 기반 또는 고사양의 mass spectrometry를 활용한 관측이 주를 이루고 있음 (Park et al., 2013, Jang et al., 2016). Gas chromatography 및 mass spectrometry 방식을 기반으로 관측 방식은 DMS와 같은 저농도 가스 물질의 분석에 효율적으로 활용 할 수 있지만, 분석기기의 크기, 주기적인 소모품 교체 (특히, 고압 가스실린더의 사용이 필수적임) 등을 고려 할 때 극지역과 같이 접근성이 열악한 지역에서의 활용은 굉장히 제한적임.
  - 현재 극지연구소와 포항공대의 공동 연구를 통해 개발된 gas chromatography 기반 DMS 관측 기기가 북극 다산기지 인근 제플린 관측소와 아이슬란드 헤이마에이섬의 스토이뢰르디 관측소에서 정상 운영 중에 있지만, 향 후 보다 효과적인 관측 기술의 확보를 위해서는 optic 기술을 기반으로 하는 분석 기술의 개발이 필요함.
  - Quantum Cascade Laser를 활용한 미량 기체 분석 기술은 NDIR, CRDS 방식과 비교하여 최근에 개발된 분석 기술로 제조사에서 검증한 분석 대상 물질 이외에도 사용자의 요구 및 필요에 따라 분석 기술이 진화되고 있음. 최근 연구에 따르면 Continuous Wave Distributed Feedback Quantum Cascade Laser (CW-DFB-QCL) 방식을 활용하여 laser의 wavelength를 1296.9-1297.6 cm<sup>-1</sup>의 범위로 스캔함으로써 (그림 29), 대기 중 N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O를 동시에 관측하였으며, 해당 분석 기술 적용시 각 미량 기체별 검출 한계는 1.7 ppb (N<sub>2</sub>O), 8.5 ppb

- (CH<sub>4</sub>), 11 ppm (H<sub>2</sub>O)의 검출 한계를 보임 (Cao et al., 2015).
- NDIR, CRDS 분석 방식을 활용한 미량 기체 분석 기술과 마찬가지로 QCL 방식을 활용한 미량기체 분석 기술도, 이산화탄소, 메탄을 중심으로 온실가스 관측용으로 가장 광범위하게 활용되고 있음. 최근 제조사의 보고에 따르면 Dual laser 방식, 210 cm pathlength 장착시 wavelength 2056 cm<sup>-1</sup>의 조건에서 수 ppt 레벨의 OCS (carbonyl sulfide) 분석이 가능할 것으로 보고되었음. OCS는 주로 해양에서 대기로 방출되는 물질로써, 대기 중 ppt 수준으로 존재함. 본 연구과제에서는 QCL 방식을 활용하여 DMS(dimethyl sulfide) 관측 기술을 개발하는 것을 목표로 설정하였으며, 현재까지는 QCL 방식을 활용한 DMS 관측 및 활용 사례가 보고되어 있지 않음. 하지만, DMS 분석에 적합한 absorption wavelength 및 pathlength를 설정하고, 검출한계를 높이기 위한 미량 기체 농축용 전처리 장치를 개발·활용할 경우, 자연 상태에 존재하는 ppt 수준의 DMS 관측이 가능할 것으로 예상됨.

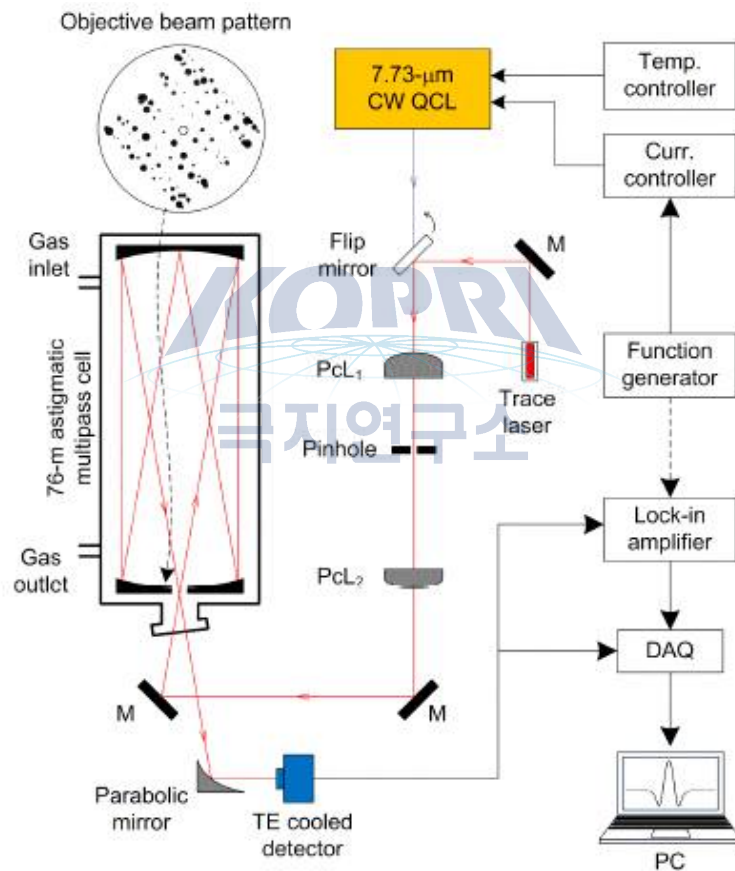


그림 29. Continuous Wave Distributed Feedback Quantum Cascade Laser (CW-DFB-QCL) 방식을 활용한 대기 N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O 연속 관측 장치 모식도 (Cao et al., 2015)

마. 주요 분석 기기별 검출 한계 및 유지·보수 특성 파악

분석기기 (제조사)		검출한계	장점	단점
GC (Aglient, Bruker, Buck Scientific, GenTech, Shimadzu 등)		~ppb (전처리 방식의 적용에 따라 검출 한계가 상이함)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 높은 분리능</li> <li>- 높은 정량 재현성</li> <li>- 비교적 저가</li> <li>- 널리 이용되어 데이터 비교가 용이</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 비연속적</li> <li>- 잦은 검교정 필요</li> <li>- 긴 분석시간필요 (&gt;10분)</li> </ul>
NDIR (Li-Cor, Codel International Ltd., ADC gas, VIG industries 등)		~ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 실시간 관측</li> <li>- 보정빈도 낮음</li> <li>- 낮은 전력소비</li> <li>- 높은 측정 신뢰도</li> <li>- 휴대 용이</li> <li>- 넓은 작동온도 범위 (-20℃~45℃)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 데이터 분석이 다소 복잡함</li> <li>- 잦은 검교정 필요</li> <li>- 수분에 의한 주요 온실 기체 분석 간섭 효과 발생</li> </ul>
CRDS (Piccaro, Tiger optics 등)		~ppb ~ppt(some gases)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 연속측정</li> <li>- 빠르고 실시간 관측이 가능함</li> <li>- 높은 감도</li> <li>- 보정빈도 낮음</li> <li>- 외부환경(온도, 압력, 진동 등)에 민감하지 않음</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고가</li> <li>- 분석 대상에 따라 공명조건이 필요함</li> <li>- 고속 검출 전자회로 필요</li> </ul>
QCLs (Aerodyne, LGR, Block engineering, Daylight solutions, Alpes Lasers S.A. 등)		~ppb ~ppt(some gases)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 높은 감도</li> <li>- 빠른 측정</li> <li>- 극저온 냉각물질 필요없음</li> <li>- 다중 성분 측정가능</li> <li>- 최소한의 검교정 요구</li> <li>- Laser frequency에 따라 다양한 미량기체 분석 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고가</li> <li>- 총 효율이 낮음</li> </ul>

### 3-2-2. 남·북극 현장(대기, 동토, 해양) 활용을 위한 전처리 기술 개발 연구 기획

#### 가. 대기·동토·해양에 존재하는 미량 기후변화물질 추출 및 분리를 위한 전처리 기술 개발 동향 파악

##### (1) Purge and Trap

- 가장 일반적으로 사용되는 용존 가스 추출 방식으로 폭기단계 - 흡착 단계 - 탈착 단계 의 3 가지 단계로 구성되며 각 과정에 따라 순차적으로 분석이 진행되며, 주로 Gas Chromatography를 활용한 분석에 많이 활용됨.
- 폭기 단계: 분석에 필요한 일정량의 시료를 스파저(sparger)에 옮긴 후, 스파저에 비활성기체(inert gas)주입을 통한 폭기 과정을 거쳐 용존 기체를 추출하는 단계
- 흡착 단계: 앞서 스파저를 통해 분리된 용존 기체들이 캐리어가스(Carrier gas, He)를 통해 트랩으로 옮겨짐. 옮겨진 기체들은 저온에서 트랩에 흡착 되며, 분석하고자 하는 대상 시료에 따라 트랩의 화학 성분 및 흡착 온도가 상이함.
- 탈착 단계: 앞서 두 과정에 의해 시료로부터 분리된 용존 기체는 트랩에 흡착되어 있는 상태에서 순간적으로 트랩에 고온의 열을 주어 흡착되어 있는 기체들을 탈착 시켜 캐리어가스와 함께 GC로 주입. GC로 주입된 용존 기체들은 분석 대상 물질에 적합한 검출기를 통해 정성/정량 분석이 이루어짐.
- 가스 추출 방식 중 가장 널리 사용되는 방법으로 데이터를 비교하기에 쉽고 다른 가스 추출 방법에 비해 보다 효과적이며 감도가 높은 장점을 가지고 있지만, 폭기-흡착-탈착의 3가지 과정을 거쳐야하기 때문에 분석 시간이 오래 걸리며 상대적으로 분석에 필요한 시료의 양이 많이 요구되는 것이 단점임. 또한 폭기 과정에서 분석 대상 용존 가스 뿐만 아니라, 과량의 수분이 함께 배출되기 때문에 과량의 수분을 제거하기 위한 프로세스가 반드시 필요함.

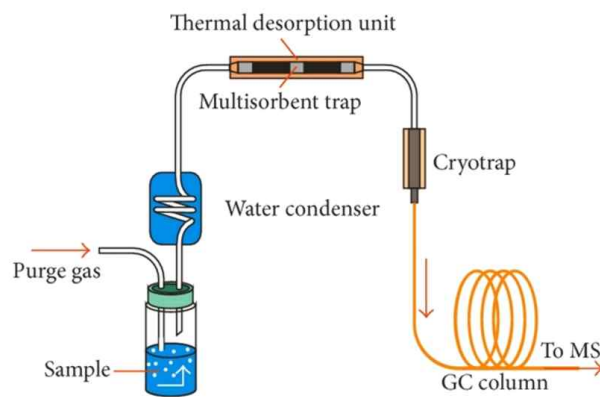


그림 30. Purge and Trap 방식을 통한 용존 기체 추출 방식 모식도

##### (2) Headspace method

- 휘발성을 가진 용존 기체 물질을 대상으로 일정한 크기의 vial에 대상 시료를 주입 후 일질량의 headspace를 유기하고 기상-액상 간의 평형 상태가 유지될 때 headspace의 일정량을 검출기로 전달하는 전처리 방식
- Purge and trap 과 마찬가지로 가스 추출하는 여러 방법 중 널리 사용되고 있는

방법으로 상대적으로 적은 양의 시료를 필요로 하며, purge and trap 방식에 비해 분석 과정이 단순하고 짧은 시간에 여러 시료에서 동시에 가스 추출을 할 수 있는 장점이 있음.

- 하지만 끓는점이 높거나 적은 농도를 가지는 미량기체는 측정이 불가하며, 기상-액상의 평형 상수가 온도, 염분, 압력 등 여러 주변 요인에 의해 변경되기 때문에 purge and trap 방식에 비하여 정확한 분석이 어려움.
- Gas chromatography와 연계하여 고휘발성, 고농도 시료 분석에 가장 일반적으로 활용되는 방식임.

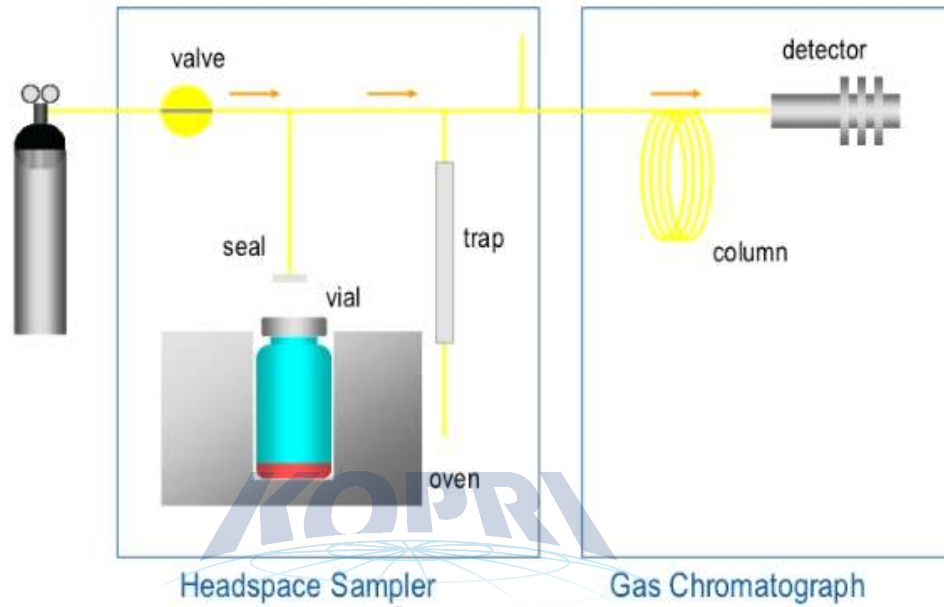


그림 31. Headspace 방법의 미량기체 분석 모식도



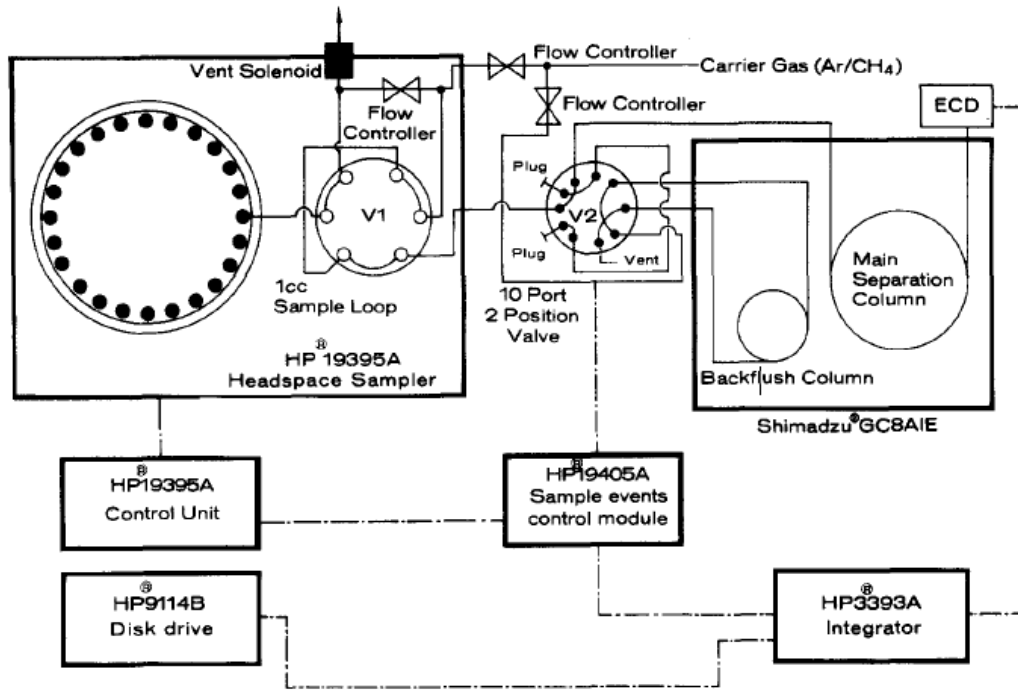


그림 32. 용존 N<sub>2</sub>O 분석을 위한 자동화된 Headspace GC 분석 장비 모식도 (Butler and Elkins, 1991)

### (3) Solid Phase Micro Extraction (SPME)

- SPME는 자동화 시료 전처리에 매우 효과적인 방법으로 fiber를 통해 물질을 흡착하고 흡착된 물질을 고온의 GC injection port로 이동시켜 열에 의해 탈착시켜 GC를 통해 미량기체를 분석하는 방법. 분석 방법이 빠르며 간편하지만, 고휘발성 또는 고흡착성 기체 추출에만 제한적으로 활용되는 단점이 있음.
- 저농도의 관측이 가능한 purge and trap 방식의 장점과, 전처리 절차가 간소한 headspace 방식의 장점을 합친 전처리 방법이지만, 고휘발성 또는 고흡착성 기체 추출에만 제한적으로 활용되며, 시료 흡착에 활용되는 fiber의 수명이 짧은 한계가 있음.
- 분석 대상 성분에 적합한 fiber의 선택이 필요하며, 분석시 사용되는 용매의 종류 및 분석 대상 물질의 종류, 흡착 온도 및 탈착 온도 등의 외부 조건에 따라 fiber의 수명이 길게는 수백 번에서 짧게는 수십 번 이내로 제한적임.

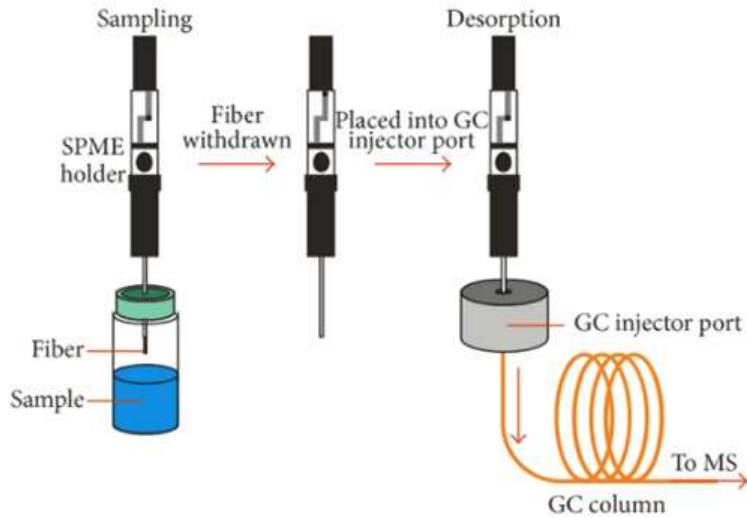


그림 33. SPME 방법을 이용한 미량기체 분석 모식도

(4) Membrane contactor

- Membrane contactor는 액체의 존재하는 가스를 추출 및 제거하는데 사용되는 장비로서, membrane을 사이에 두고 한쪽 방향으로는 액상 시료를 흘려주고 반대쪽으로 가스를 흘려 줌. 이 때 membrane을 사이에 두고 액상-기상 간의 상평형이 이루어짐에 따라 액상의 용존 가스 성분이 membrane을 투과하면서 가스상으로 이동함 (그림 34).

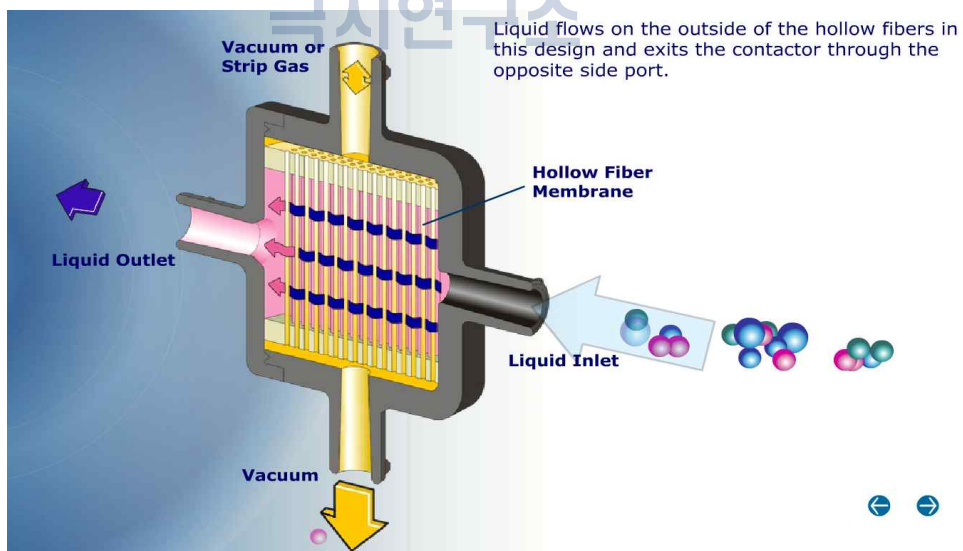


그림 34. 미량가스 추출에 사용되는 Liqui-Cel<sup>®</sup> 의 Membrane contactor

- 이 방법은 액체에 존재하는 특정기체를 보다 효율적으로 분리 및 추출이 가능하며, 전 과정이 연속적으로 진행되기 때문에 추출 시간을 다른 방법에 비해 단축시킬 뿐 아니라 자동화 시스템 구성이 용이하며, 작동이 간편한 장점으로 인해 연구실 뿐 아니라 현장에서의 사용이 가능함.

- Membrane의 형태, 재질, 두께, pore size 등에 따라 다방면에서 활용이 가능하며, Liqui-Cel<sup>®</sup>, PermSelect 등의 제조사에서 다양한 형태의 membrane contactor를 제작하고 있음.

\*Liqui-Cel<sup>®</sup>: <http://www.liquicel.com/>

\*PermSelect: <https://permselect.com/>

표 4. Membrane contactor의 주요 특징 및 활용

Membranes:	porous (hydrophobic or hydrophilic), nonporous, or composites
Thickness:	20 - 100 μm
Pore size:	nonporous or 0,05 - 1,0 μm
Driving force:	concentration or vapour pressure difference
Separation principle:	distribution coefficient
Membrane material:	hydrophobic (polytetrafluoroethylene, polypropylene, silicone rubber)
Application:	G-L contactors:
	- SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> from flue gases
	- CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> S from natural gas
	- O <sub>2</sub> transfer (blood oxygenation, aerobic fermentation)
	- CO <sub>2</sub> transfer (beverages)
	- VOC from offgas
	- NH <sub>3</sub> from air (intensive farmery)
	- saturated/unsaturated (ethane/ethylene)
	L-G contactors
	- volatile bioproducts (alcohols, aroma compaunds)
	- O <sub>2</sub> removal from water
	L-L contactors
	- heavy metals
	- fermentation products (citric acid, cetic acid, lactic acid, penicillin)
	- phenolics

- 지난 수십 년 동안 다공성 소수성 membrane이 장착 된 기체-액체 membrane contactor는 환경 분야에서 널리 사용되어옴. Hollow fiber membrane contactor는 다른 흡착제 보다 단위 부피 당 보다 큰 접촉 면적을 가지기 때문에 다른 장비보다 가스 흡착 및 추출에 더 효율적이며 다른 전처리 장치에 비해 그 크기를 줄일 수 있음.
- Membrane contactor는 액체 내 오염 물질 연속 모니터링이 필요한 하수 및 정수 시설 또는 수괴의 휘발성 유기화합물(VOCs) 또는 기타 용존 미량 기체 측정을

필요로 하는 연구 기관에서 연속 추출 및 분석을 용이하게 수행 가능한 장점으로 인해 널리 사용되고 있으며, 해수 용존 미량 기체의 효율적인 추출에도 활용 가능함 (그림 35, Park et al., 2008).

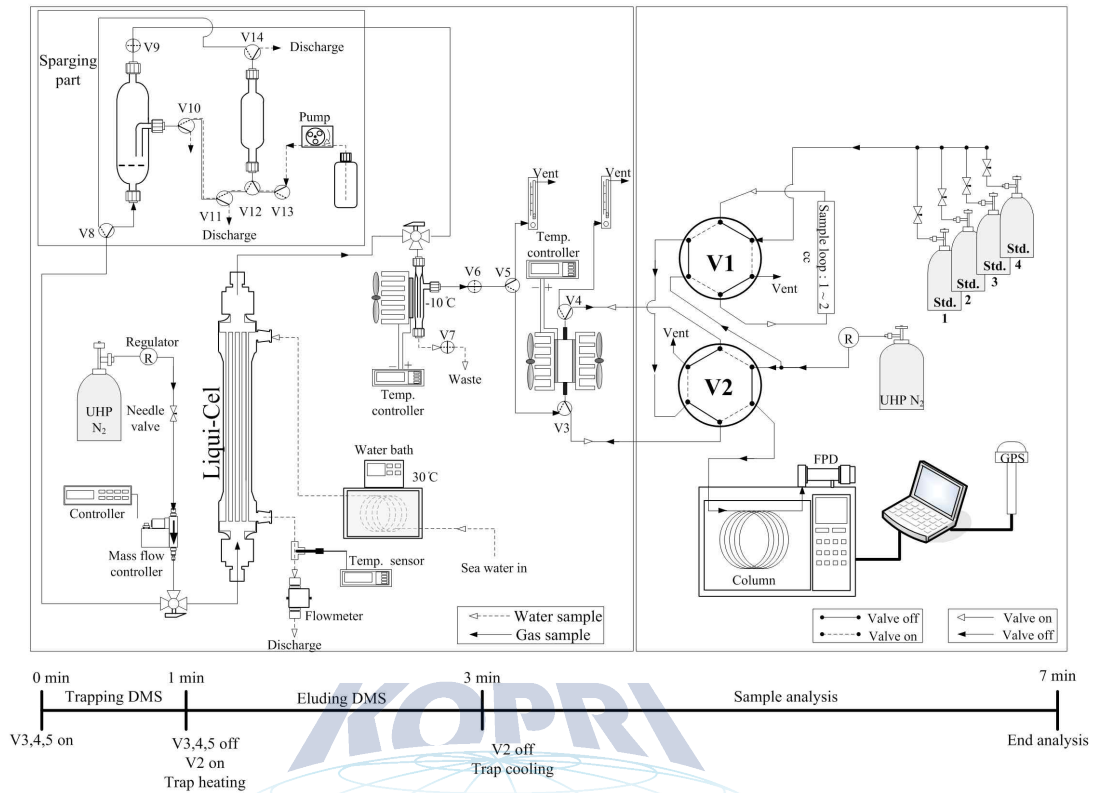


그림 35. Liqui-Cel 사의 다공성 membrane contactor를 활용한 해수 DMS 연속 분석 시스템 모식도: 해당 분석 기기는 purge and trap 및 membrane contactor 방식의 미량 기체 추출 기술을 동시에 활용하여 membrane contactor의 단점이 가스 추출 효율 변화에 대한 정기적 비교 분석이 가능하도록 설계 함 (Park et al., 2008).

- Membrane의 특정 가스 추출 효율은 membrane을 사이에 두고 흐르는 두 유체 (액체, 기체)의 유속, 온도 등에 따라 변화되기 때문에 추출하고자 하는 가스 성분의 정확한 농도 분석을 목적으로 하는 경우, 해당 조건에서 추출 효율에 대한 사전 테스트가 반드시 필요함. 정확한 추출 효율 확인을 위해서는 purge and trap과 같이 분석 조건 (온도, 유량, 매질 등)의 영향을 받지 않는 가스 추출 방식을 통한 비교 분석이 가능함. 실제 Park et al. (2008)의 연구에 의하면 membrane의 온도 및 유체의 유량을 일정하게 제어할 경우 membrane의 가스 추출 효율이 오랫동안 일정하게 유지 되는 것을 확인 할 수 있음 (Park et al., 2008).

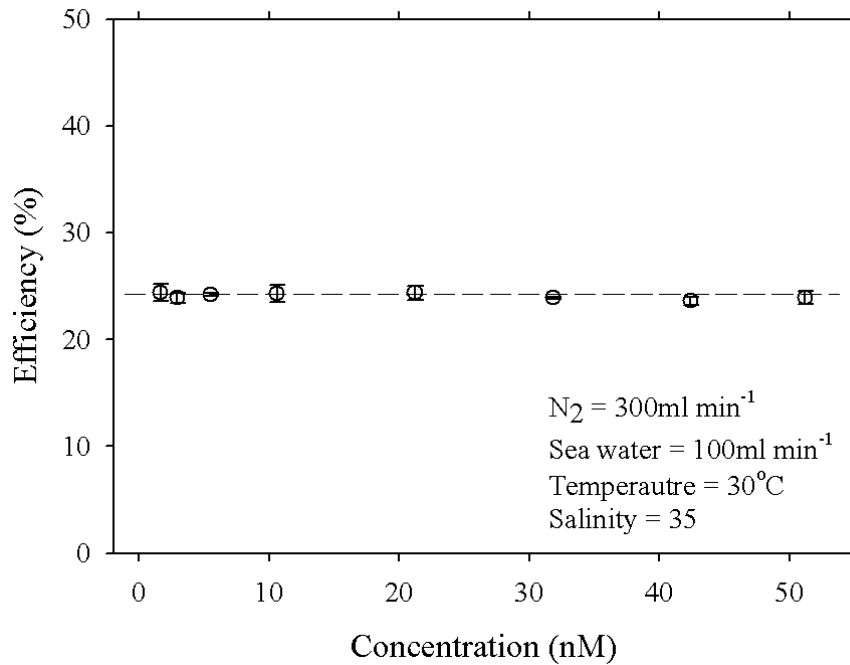


그림 36. Liqui-Cel 사의 다공성 membrane contactor를 활용한 해수 DMS 연속 분석 결과: 두 유체 (N<sub>2</sub>, 해수)의 유량 및 온도 조건을 일정하게 유지 하였을 때, membrane contactor의 DMS 추출 효율이 대상 물질의 농도 변화에 상관없이 일정함을 확인할 수 있음.



#### 나. 극지역의 미량 기후변화가스 추출을 위한 전처리 장치 설계

##### (1) 저농도 미량 시료의 기후변화가스 추출을 위한 Purge and Trap 방식 개발

- 앞서 언급한 바와 같이 Purge and Trap 방식은 저농도의 용존 가스 물질 추출에 가장 많이 활용되는 전처리 방식으로써 다양한 가스 성분 분석에 활용됨. 일정량의 액상 시료에 purging gas를 주입하여 가스상의 용존 물질을 추출하여 저온 흡착용 trap으로 전달하고 폭기가 종료된 후에 시료가 흡착된 trap을 빠른 속도로 가열하여 탈착되는 가스 성분을 검출기로 전달하는 방식임.
- 추출하고자 하는 대상 물질의 특성에 따라 흡착용 trap의 화학성분 및 흡착 온도를 달리하여야 하며, 탈착 온도 역시 trap의 화학 성분 및 대상 물질의 화학적 특성에 따라 상이하기 때문에 효율적인 분석을 위해서는 대상 분석 물질의 특성에 맞는 분석 조건이 필요함.
- 액상 시료에 존재하는 가스 시료를 모두 추출하기 위해서는 필수적으로 일정 시간의 폭기가 필요하기 때문에 다른 기체 추출 방식에 비해 전처리 시간이 길게 소요되며 과량의 폭기 가스 소모가 필연적임.
- purge and trap 방식은 다른 가스 추출 방식에 비해 절차가 복잡하고 분석을 위해 다양한 소모품들이 필요하지만, 용존 상태의 가스 시료를 가장 정확하게 추출하는 방식이며 극 저농도의 미량 기체 분석에 유리함.
- 극지역의 해양은 다양한 기후변화가스들의 발생지로 작용하며, 극지역의 급격한 환경

- 변화는 해양 기원 기후변화가스들의 발생량 변화를 유발할 것으로 추측됨.
- 특히 nM 수준으로 존재하는 DMS, N<sub>2</sub>O, Halogenated compounds 들의 정확한 농도 분석을 위해서는 purge and trap 방식의 시료 전처리 기술을 필요로 함. 또한 membrane contactor, equilibrium method와 같이 상평형을 통한 가스 시료 추출 방식의 효율을 분석하기 위해서는 가장 정확한 농도 분석이 가능한 purge and trap 방식과의 비교가 필수적임.
  - 본 연구에서는 purge and trap 장치를 GC-ECD와 연계하여 N<sub>2</sub>O 및 다양한 Halogenated compound (Iodine, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Br 등)를 분석하고자 함. 다양한 기후변화가스의 정확한 분석을 위하여 극저온 (액체 질소, -150°C)에서부터 저온 (10°C)의 조건 형성이 가능한 trap device 활용이 가능한 purge and trap 방식을 설계되어야 함.

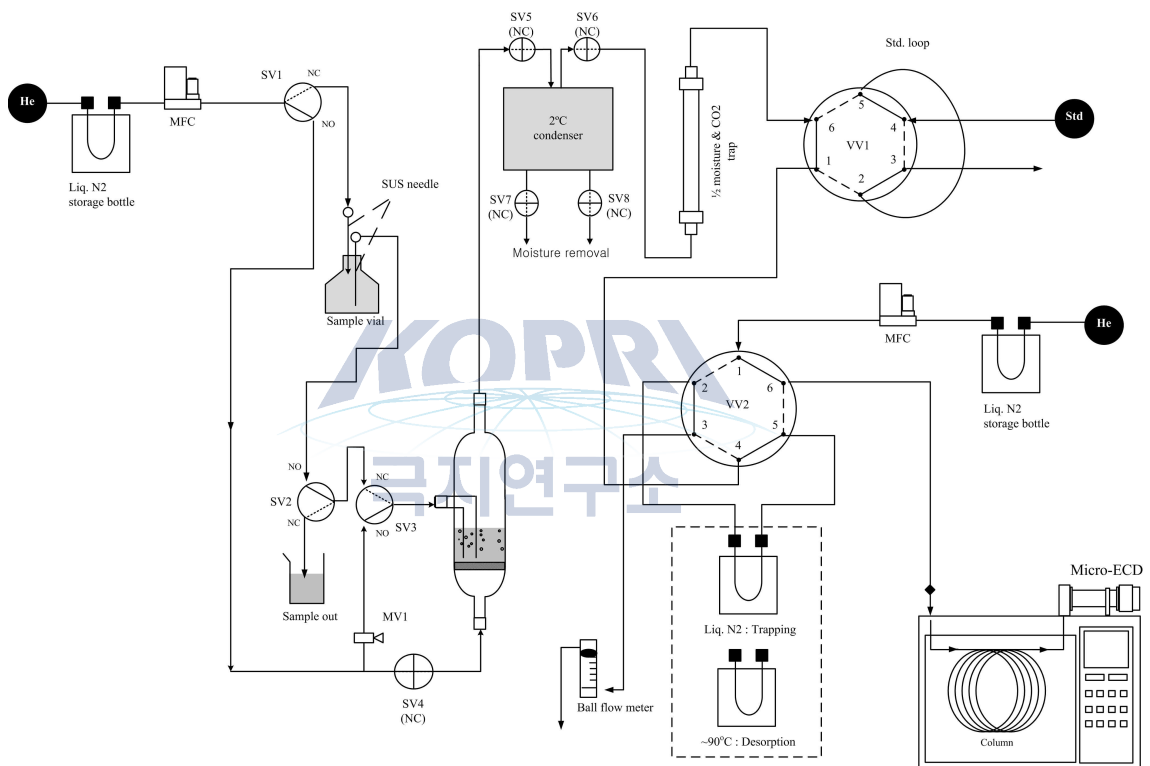


그림 37. 본 기획연구를 통해 설계한 purge and trap 방식의 용존 가스 시료 전처리 장치 모식도

## (2) Membrane contractor를 활용한 미량 기후변화가스 추출 기술 개발

- 극지역의 해양은 대기 중 N<sub>2</sub>O, DMS, Iodine 등과 같은 저농도 기후변화가스의 발생지로써, 대기 중 기후변화가스의 농도 변화 원인을 추정하기 위해서는 해양에 존재하는 저농도의 가스 성분 분석을 위한 전처리 기술이 필요함.
- Purge and trap 방식을 기반으로 한 분석 기술은 저농도 시료의 정확한 농도 분석이 가능한 장점이 있지만, 액상 시료의 가스 추출 및 시료 전달의 시간이 약 20분 이상 소요되며, 전처리 방식의 구성 및 활용에 많은 소모품의 활용과 관리가 필요하기 때문에 실험실을 벗어난 현장 조건에서의 효율적 사용이 제한적임.
- 용존 기후변화가스 추출의 시간을 단축하고, 추출 시스템의 간소화를 위하여 membrane contactor를 활용한 용존 가스 추출 장치를 디자인 함 (그림 38).



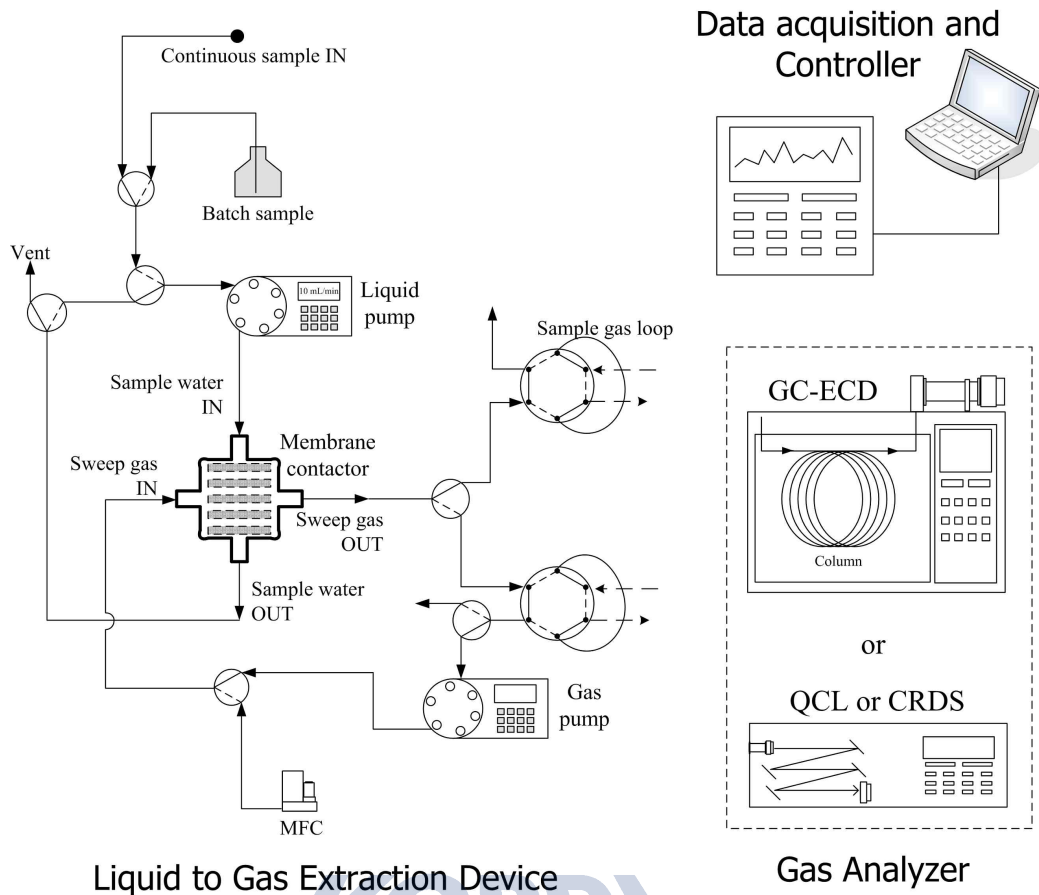


그림 38. 본 기획 연구를 통해 설계한 membrane contactor를 활용한 용존 가스 분석 장치 모식도

- Membrane contactor를 활용하여 짧은 시간에 액상에서 용존 가스 시료를 추출하고, 용존 가스 추출 장치의 활용성을 높이기 위하여 batch sample 뿐 만 아니라 표층 해수 시료의 연속적인 분석이 가능하도록 전처리 장치를 설계함.
- 액상 시료의 주입에서 분석 대상 가스를 포함하는 가스상 시료의 이동 및 검출기 주입의 전 과정을 자동화 할 수 있도록 모든 유체 흐름을 전자식 밸브 (3-way isolation valve, 6-port injection valve 등) 및 미량 유체 제어 장치 (peristaltic pump 또는 piston pump)로 제어 함.
- Gas chromatography (GC) 또는 Optic method (Quantum cascade laser: QCL, Cavity Ring Down Spectrometry: CRDS) 방식의 검출기에 연동하여 활용 가능하도록 설계함.
- QCL 또는 CRDS 와 같은 광학 분석기 기반의 장비와 연계하여 사용할 경우, 극지역에서의 현장 관측이 가능하며, 전처리 장치의 교체 (대기용, 토양용, 해수용)를 통해 단일 검출기를 통해 다양한 현장 관측 업무 수행이 가능 .

(3) 동토 기원 기후변화가스 추출을 위한 전처리 기술 개발

- 동토층은 총 2,279만 km<sup>2</sup>의 넓이로 북반구 육지의 24%를 차지하며, 동토지에서의 토양 온도 변화는 적설심(snow depth) 감소로 인해 대기 온도 증가 보다 빠른 속도로 진행되고 있음 (IPCC 2013).
- 장기간 러시아 동토지 토양 온도 (표층 아래 1.6m 부근) 실측치를 분석 한 결과,

- 지난 100년 동안 이 지역의 동토지 토양 온도는 약 2°C 증가하였으며, 특히 1970년대 이후 더욱 가속화되는 경향을 보이는 것으로 확인됨 (Park et al., 2014).
- 동토 지역의 기온 상승은 동토 내부에 오랜 시간 동안 축적 되어 온 유기물의 분해를 가속화 시킬 수 있으며, 그로 인한 온실기체 (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) 발생량 증가가 보고되고 있음.
  - 특히, 기후 변화에 의한 동토층 동결교란작용(cryoturbation)이 지속적으로 반복될 경우, 표층에 존재하는 과량의 유기물이 용해수(melt water)와 함께 표층 아래의 빈산소층으로 전달되고 이 과정에서 미생물에 의한 탈질화 또는 질산화작용에 의해 과량의 N<sub>2</sub>O가 발생 할 수 있음 (Reop et al., 2009; Elberling et al., 2010). 하지만 동토지에서의 N<sub>2</sub>O 발생은 다양한 환경 요소(동토지 온도, 산소농도, 토양 내 유기물 형태, 지형특성, 광합성 식물과의 경쟁 등)에 의해 결정되기 때문에, 동토지 파괴에 의한 N<sub>2</sub>O 발생량 변화를 쉽게 예측 또는 정량화하기 어려움 (Jungkunst, 2010).
  - 극지역의 동결 교란 작용에 의한 기후변화가스 발생 변화 및 발생 원인을 정확히 이해하기 위해서는 실제 동토층 내에서의 주요 기후변화가스 농도 변화에 대한 정밀한 분석이 필요함.
  - 동토지역의 N<sub>2</sub>O 발생은 토양 온도 및 빈산소층의 형성과 밀접한 관계를 가지기 때문에 토양 시료에서의 N<sub>2</sub>O 가스 분석 뿐만 아니라, 토양 온도 및 산소 농도 변화를 동시에 관측 할 수 있는 분석 시스템을 구성하고자 함.

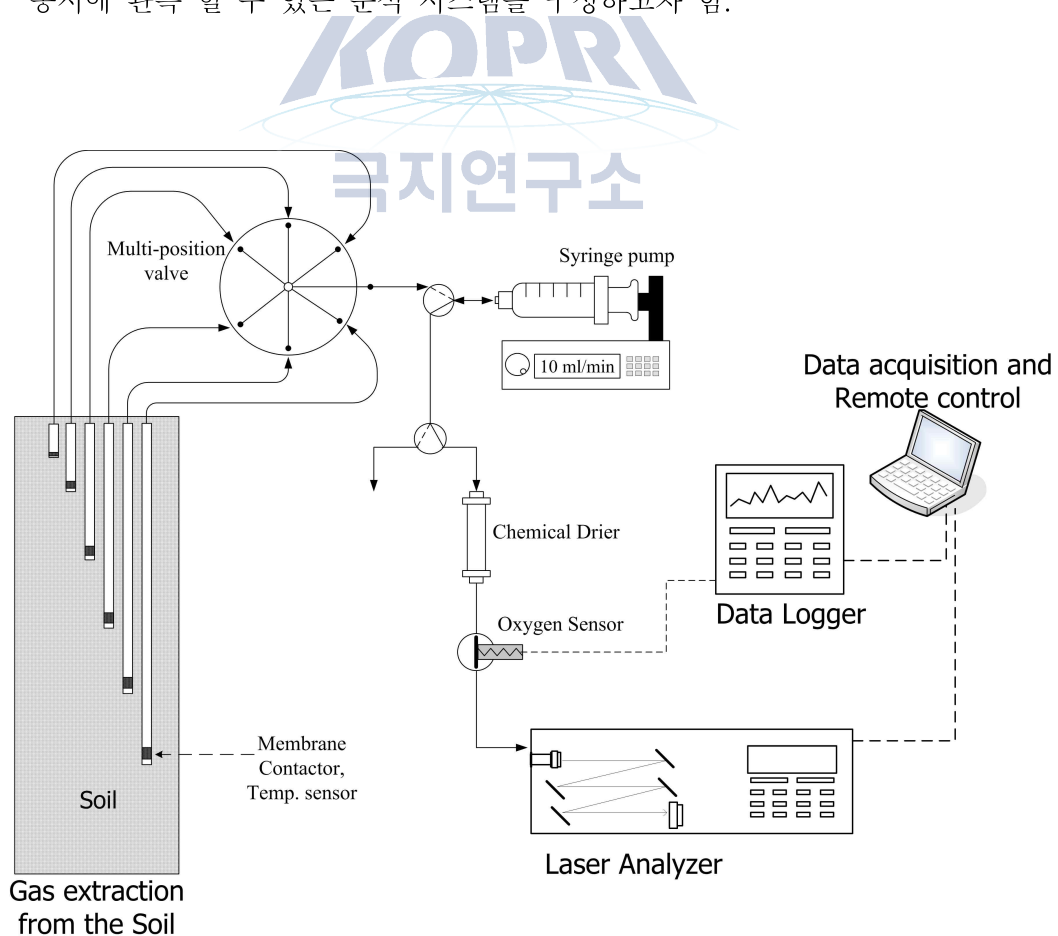


그림 39. 본 기획 연구를 통해 설계한 membrane contactor를 활용한 토양 N<sub>2</sub>O 분석 장치 모식도

### 3-2-3. 초고분해능 질량분석기를 활용한 극지 대기 에어로졸 입자 분석 기술 과약

#### 가. 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 통한 복합 유기물 분석 기술

- FT-ICR 질량분석기는 초전도 자석의 안정한 자기장내에 주입된 분자이온의 싸이클로트론 회전 공명(Ion Cyclotron Resonance) 주파수가 이온의 질량에 반비례하는 특성을 이용하여 정밀한 질량을 측정하는 장비임 (그림 40).
- 특히, 15 Tesla급의 고자기장을 발생하는 초전도자석을 이용한 FT-ICR MS는 분자량 측정 정확도가 세계 최고 수준 (분해능:>500,000@m/z400, 질량오차:<0.03 ppm) 으로 미지 물질의 분자식을 실시간으로 결정할 수 있는 장점을 가지고 있음.

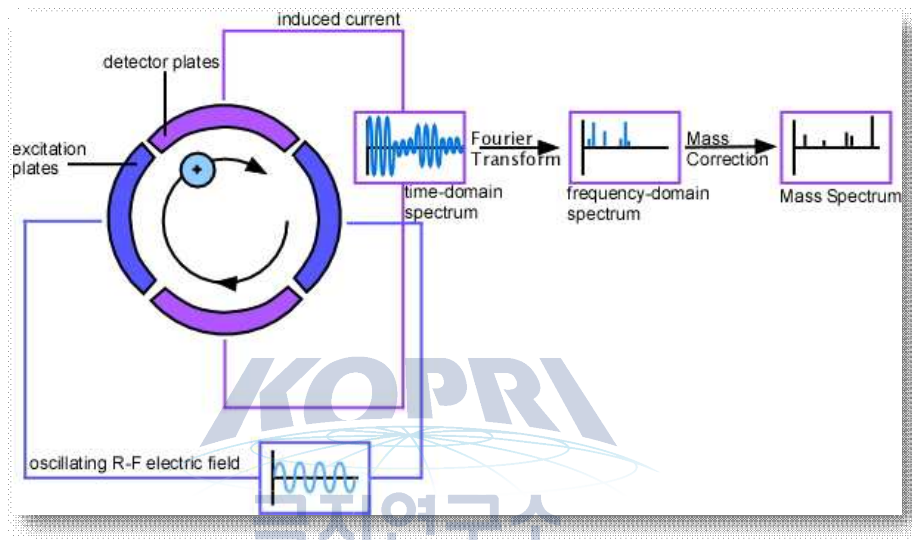
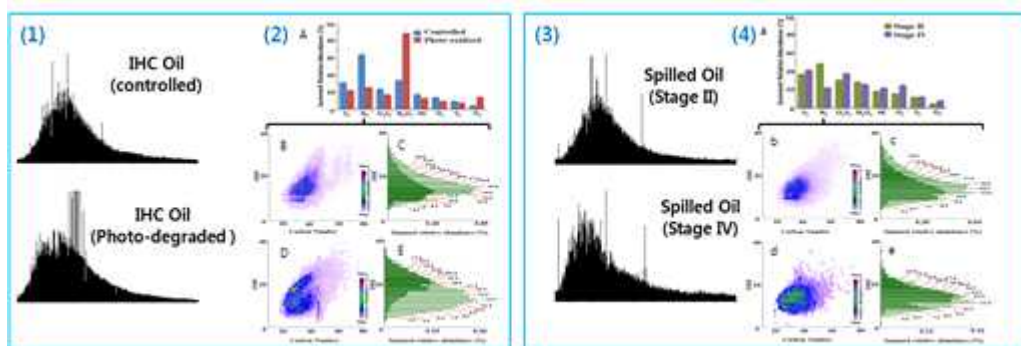


그림 40. Fourier transform-Ion cyclotron resonance (FT-ICR) 질량분석기 작동 원리

- 유류 유출에 의해 발생하는 환경 오염물질을 분자단위로 정확하게 측정하여 오염물질의 변형 및 유해성을 예측하는 분석법을 개발하여 2007년 12월 서해상에서 발생한 허베이 스프린트호에서 유출된 원유시료와 인위적으로 광분해시킨 유류시료를 초고분해능 질량분석기인 15T FT-ICR을 이용하여 분석함 (Islam et al., 2013).



나. FT-ICR을 활용한 에어로졸 입자 화학 특성 분석 선행연구 결과

(1) 초고분해능 질량분석을 활용한 겨울철 초미세먼지 내 복합유기물질 성분 분석

- 겨울철 발생한 국내 도심지에서 포집한 초미세먼지에서 수용성 및 불수용성 유기물질을 추출하여 비교분석함.
- 각 추출물에서 CH, CHO, CHON, CHOS, CHONS 계열별 화학성분조성을 확인하였으며, 수용성과 불수용성 추출물에 CHON 및 CHO 계열 유기물이 각각 특징적으로 구성되어 있음을 확인함.
- 추가 데이터 분석 및 2D-GC-MS 분석을 통해 겨울철 미세먼지에 많이 함유하는 것으로 알려진 다수의 PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbons)를 규명함.

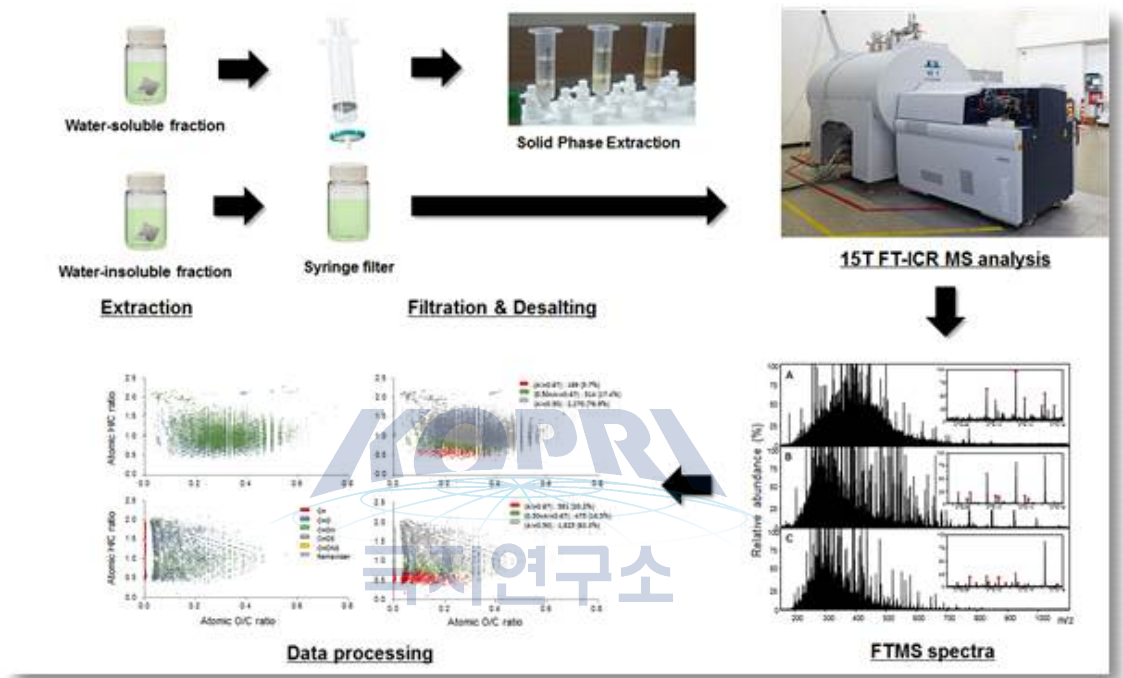


그림 41. 겨울철 초미세먼지 유래 수용성 및 불수용성 복합유기물질 초고분해능 질량분석 모식도

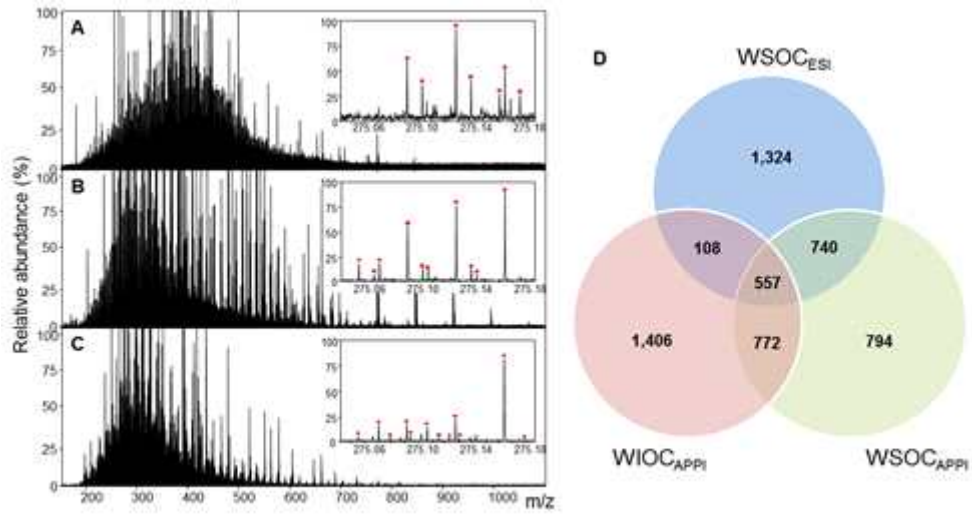


그림 42. 초미세먼지 유래 수용성 및 불수용성 복합유기물질 시료의 FT-ICR 질량분석스펙트럼(좌) 및 분석된 성분 결과(우)

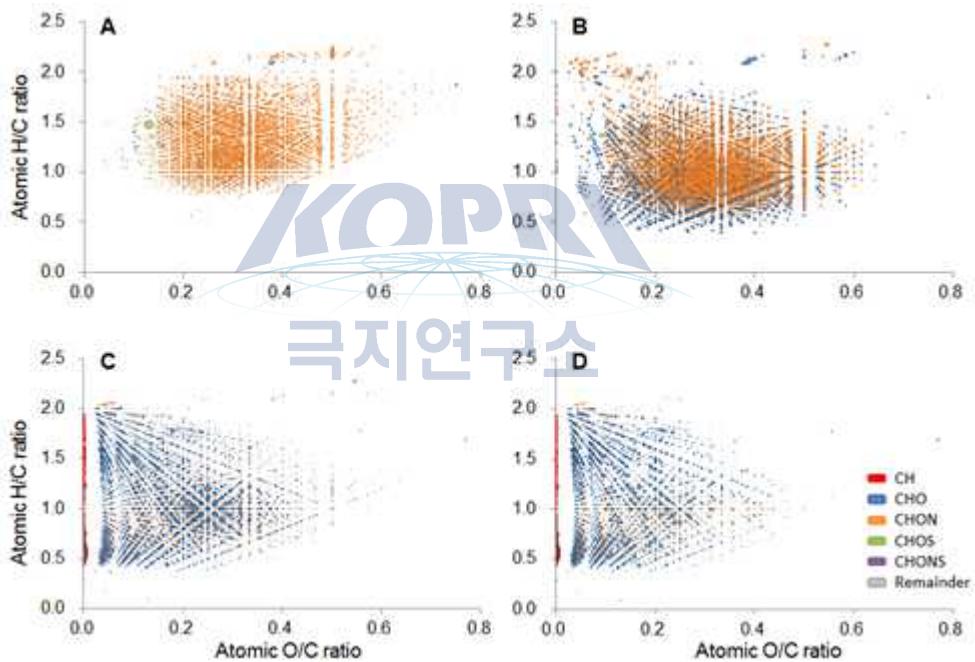


그림 43. 초미세먼지 유래 수용성 및 불수용성 복합유기물질의 조성 및 분포를 나타내는 van Krevelen 플롯.

- 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 통해 초미세먼지에 포함된 다양한 유기물질의 화학적 조성을 정밀 분석할 수 있으며, 이와 같은 분석법을 활용하면 극지 초미세먼지의 발생기원 등에 대한 정보를 얻을 수 있음.
- 지역별 또는 시간별 시료 비교분석을 통해 지역별 또는 시간별로 미세먼지에 포함된 다양한 계열의 유기물질의 조성 변화를 확인할 수 있음.

(2) 초고분해능 질량분석을 활용한 환북극 지역 동토층 토양 유기물 성분 분석

- 알래스카 동토층 내 깊이별로 채취한 토양시료에서 추출한 유기물 성분분석을 통해, 지구온난화와 관련된 동토층 내 토양유기물의 성분 및 조성변화에 대한 정보를 얻을



수 있었음.

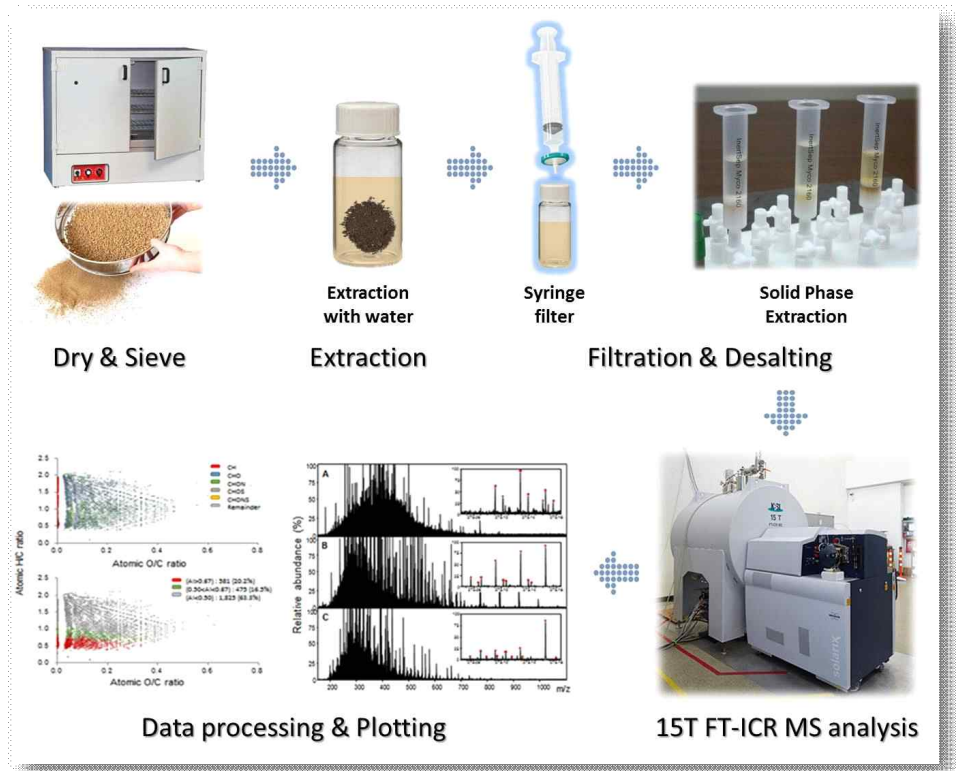


그림 44. 토양유기물 추출과정 및 초고분해능 FT-ICR 질량분석 모 식도

- 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 통해 초미세먼지에 포함된 다양한 유기물질의 화학적 조성을 정밀 분석할 수 있으며, 이를 통해 극미세먼지의 발생기원 등에 대한 정보를 얻을 수 있음.
- 지역별 또는 시간별 시료 비교분석을 통해 지역별 또는 시간별로 미세먼지에 포함된 다양한 계열의 유기물질의 조성 변화를 확인할 수 있음.

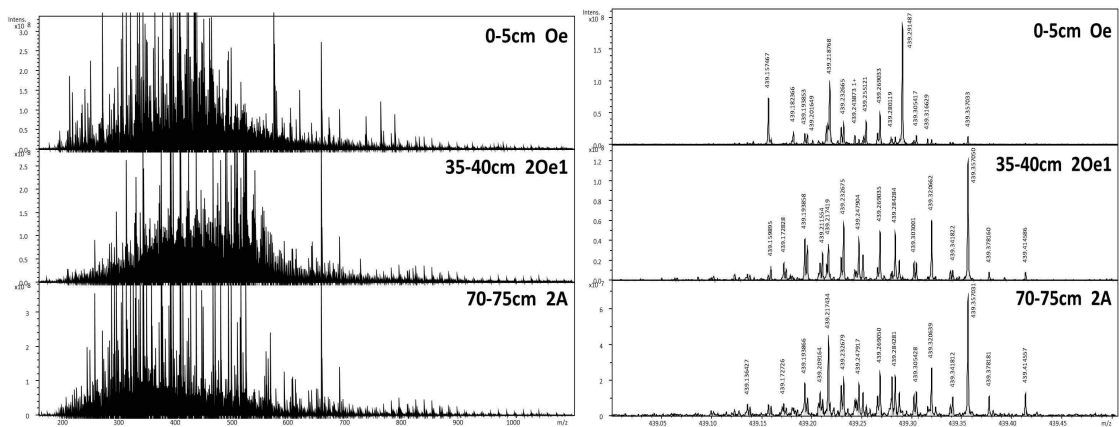


그림 45. 알래스카 투삭 툰드라 지역 3개 토양시료의 ESI-FT ICR 질량스펙트럼

- 초고분해능 FT-ICR 질량분석기는 현재까지 개발된 다양한 질량분석 기법 중 가장



진화한 형태의 질량분석법으로 미량의 유기물의 정확한 분자 특성 검출이 가능한 고가의 분석기기 임. 선행 연구를 통해서 도심지 지역에서의 대기 미세먼지 입자 특성 분석 및 극지 토양의 복합 유기물 분석 방식에 대한 검증을 완료함.

다. FT-ICR을 활용한 극지 에어로졸 입자 화학 특성 분석 연구의 필요성

- 초고분해능 FT-ICR 질량분석기는 정밀한 질량분석이 가능하며, 최근 원유, 토양, 수질 등에 함유된 다양한 복합유기물 분석에 활발히 활용되고 있음.
- 기존에는 미세먼지 등에 포함된 유기성분 분석을 위해, 보편적으로 GC-MS, LC-MS를 사용해 왔지만, 시료준비의 복잡함, 낮은 분석 감도 등의 단점으로 미세먼지 유기성분의 10% 밖에 분석해내지 못하여 새로운 마커 제시에 한계를 보이고 있음.
- 이에 반해 초고분해능 FT-ICR MS를 이용한 분석은 시료 추출 과정이 비교적 간단하고, 질량분해능이 매우 높아서 복잡한 유기성분의 분자 특성을 매우 정확하게 알려주며, 분석 감도가 높고 분석범위가 넓기 때문에서 미세먼지 분석 시 다양한 종류의 미량 유기성분에 대한 정보를 정확하게 얻기에 매우 적합함.
- 현재 미세먼지에 포함된 복합유기물의 성분 및 함량을 가장 정확하게 분석할 수 있는 기술은 분해능이 수십만 이상인 FT-ICR 질량분석기를 이용하는 방법이며, 국내에서는 기초(연)에서 보유한 15테슬라 FT-ICR 질량분석기가 유일함.
- 이러한 분석 기법을 극지역의 미세 에어로졸 입자의 화학특성 분석에 활용함으로써, 극지역의 에어로졸 입자의 화학 특성 연구 뿐 아니라, 입자 기원 추적 연구가 가능함. 또한 다양한 에어로졸 물리 관측 자료와 비교 분석하여 기후냉각물질로써의 작용 여부에 대한 이해가 가능할 것으로 기대 됨.
- 해양 생물 활동에 의해 생산되는 다양한 형태의 용존 유기물은 jet drop 및 film drop 형태로 대기 중으로 방출되며 에어로졸 입자 및 구름 응결핵 형성에 중요한 역할을 함 (그림 46. Wilson et al., 2015). 해양의 일차생산력이 급격히 증가한 후 박테리아 분해에 의해 입자성 유기물이 분해되는 과정에서 난분해성 용존 유기물이 해양 표층에 축적되고, 이 중 일부가 대기 중으로 방출 됨.

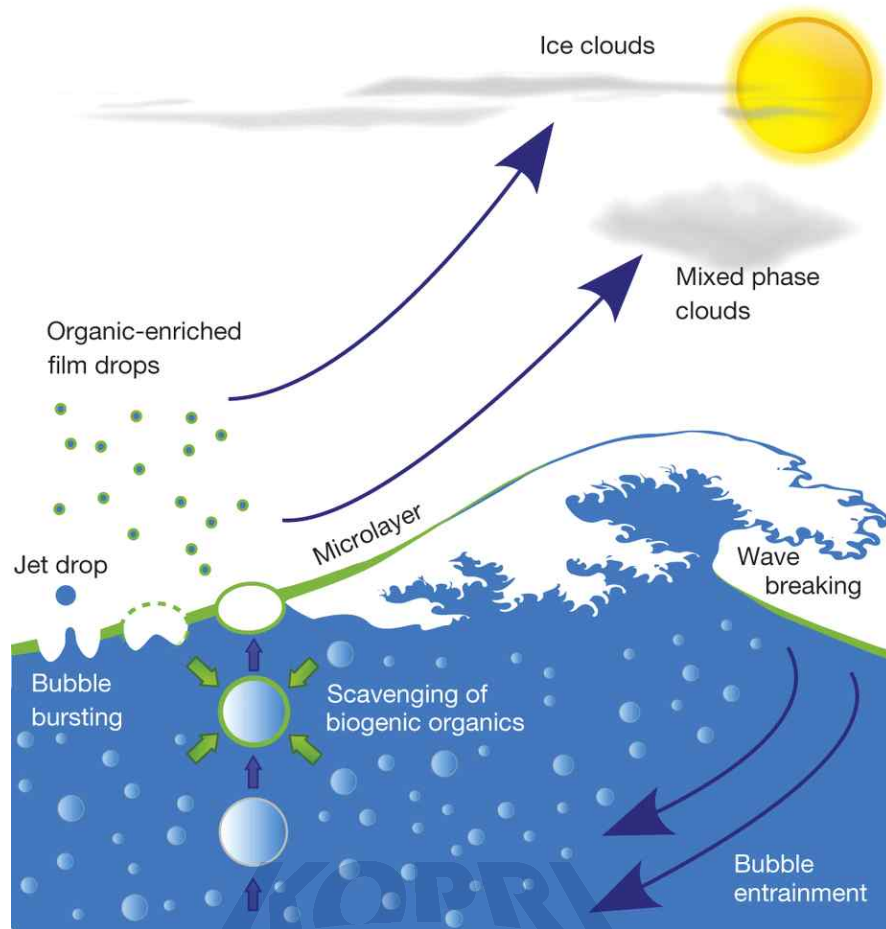


그림 46. Jet drop 및 film drop에 의해 해양에서 대기로 방출되는 해양 용존 유기물 모식도 (Wilson et al., 2015)

- 현재까지 Ion chromatography (IC), Aerosol Mass Spectrometer (AMS), Gas chromatography/Mass Spectrometer (GC/MS), Time-of-Flight Mass Spectrometer (TOF-MS) 등의 분석기기를 활용하여 해양 생물 기원 대기 에어로졸에 관한 연구가 진행되고 있지만, 분자 특성 연구에는 한계가 있음.
- 북대서양에서의 에어로졸 수농도 분포, 주요 입자 특성 (주요 이온 농도, WSOC\*, WIOC\*\*, BC 등) 및 인근해양의 일차생산량 변화를 장기간 관측 한 결과 인근 해양의 일차생산력이 증가하는 시기에 대기 중 유기화합물 비율의 증가가 확인되었으며 동시에 에어로졸의 수농도 증가 현상이 발견됨 (O'Dowd et al., 2004). 하지만 해양 및 대기의 용존 유기물의 정확한 분자 구조 및 특성은 현재까지 밝혀지지 않았으며, 또한 해양 생물기원 유기물의 대기 에어로졸 형성에 대한 정확한 정량적 기여도는 파악되지 않았음.

\*WSOC: Water Soluble Organic Carbon

\*\*WIOC: Water Insoluble Organic Carbon

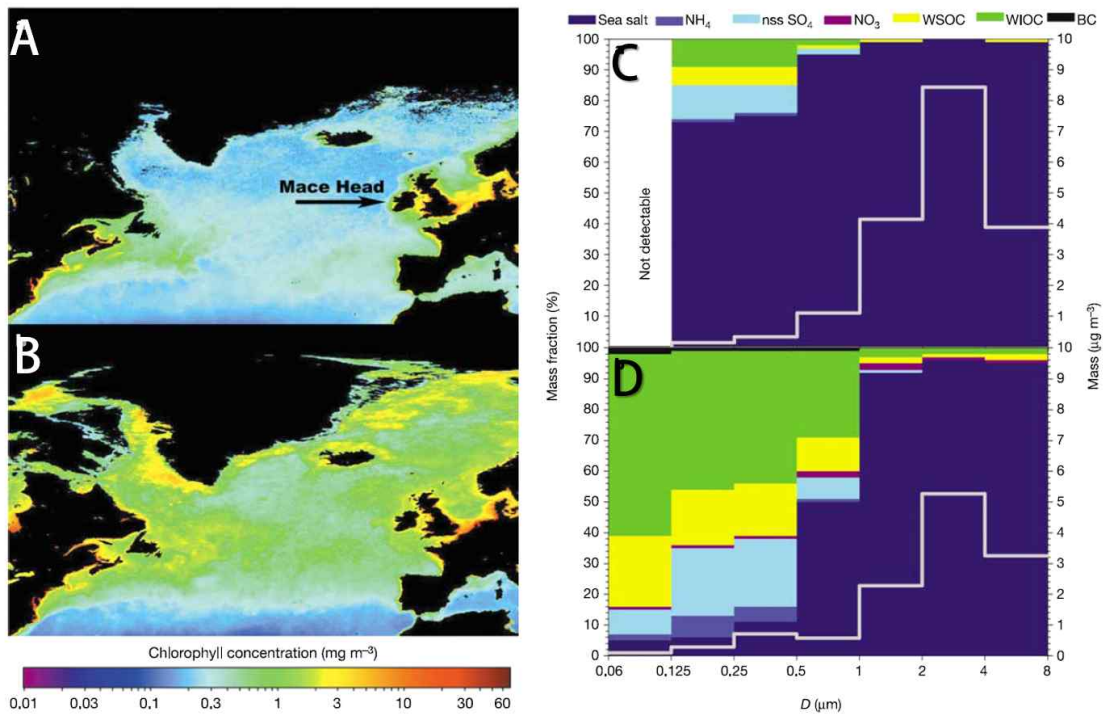


그림 47. 북서대서양 인근 해양 일차생산력 변화 (A, B) 및 주요 에어로졸 입자 화학 조성 변화 (C, D). 해양 일차생산력이 낮은 겨울철 대기 입자 관측기지 (Mace Head) 인근 북서대서양의 일차생산력 분포 (A). 해양 일차생산력이 높은 봄-여름철 대기 입자 관측기지 인근 북서대서양의 일차생산력 분포 (B). 겨울철 Mace Head에서 관측된 대기 입자의 화학 조성 (C). 봄-여름철 Mace Head에서 관측된 대기 입자의 화학 조성 (D) (O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J., and Putaud, J.-P. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431, 676 - 680, 2004.)

- 따라서, 기초(연)이 보유한 초고분해능 15T FT-ICR 질량분석기를 이용해서 극지방 초미세먼지 복합유기물의 정확한 분자 구조 및 화학 특성을 분석함으로써, 극지 에어로졸의 기원 및 기후변화에 의한 영향 등에 대한 중요한 정보를 얻게 될 것으로 판단됨.

### 3-2-4. 극지역의 환경변화가 기후변화물질 발생에 미치는 영향 파악

#### 가. 남·북극의 해양환경 변화가 온실가스 N<sub>2</sub>O 발생량 변화에 미치는 영향

- 현재 남·북극 해양의 N<sub>2</sub>O 연구는 현장 관측을 통한 농도 측정 및 계면 플럭스 추정, 동위원소 분석 등을 포함하는 스냅샷 연구가 진행되고 있으며, 장기적인 관점에서의 환경변화에 따른 N<sub>2</sub>O 발생량 변화 연구는 일부 모델 추정 결과를 포함하여 시작 단계라고 할 수 있음. 본 연구에서는 기존의 남·북극 연구를 바탕으로 해양환경 변화가 N<sub>2</sub>O 발생량 변화에 미치는 영향 파악하고자 함.

#### ○ 북극해 해수 중 N<sub>2</sub>O 농도 분포 및 조절요인 연구

- 서북극해 Chukchi sea 대륙붕에서 Chukchi Abyssal Plain (CAP) 에 이르는

- shelf-slope-basin 구간에서 처음으로  $N_2O$  농도를 관측한 연구에 따르면, 표층수의  $N_2O$  농도는 11.4 ~ 16.9 nmol/L (saturation values of 92 - 118%)를 나타냈고, 남쪽으로 갈수록 농도 및 포화도가 증가하는 경향을 나타냄 (Zhang et al. 2015).
- 저포화된 수층  $N_2O$ 는 해빙수에 의해 희석된 결과로 보이며, 과포화된 수층  $N_2O$ 는  $N_2O$ 가 풍부한 대륙붕 저층수(11.4 ~ 21.4 nmol/L, 그림 45)의 확산에 의한 것으로 추정되었음. 또한 수층  $N_2O$ 의 주요 source는 퇴적물 질산화와 탈질소화에 의한  $N_2O$  생성이 제시됨. 따라서 Chukchi sea 표층수의  $N_2O$ 분포는 생물학적 요인보다, 물리적 요인이 우세하게 영향을 미치는 것으로 판단됨.

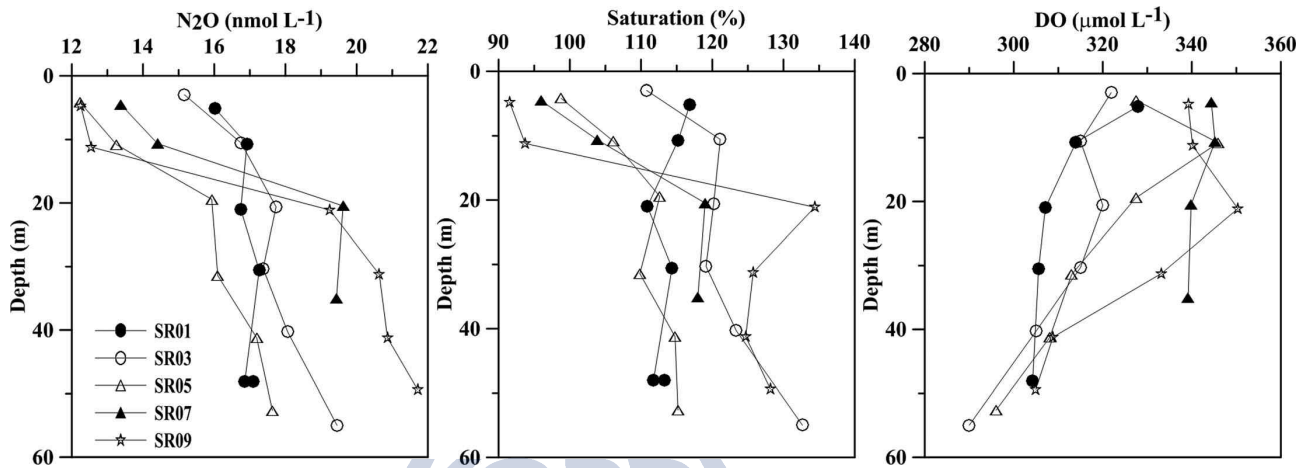


그림 48. Chukchi sea 대륙붕에서  $N_2O$  농도(왼쪽),  $N_2O$  포화도(중간), 용존산소 농도(오른쪽)의 수직분포 (Zhang et al., 2015)

- Zhan et al. (2015)는 Canada Basin (CB)와 Greenland Sea Basin (GSB)에서 처음으로  $N_2O$  농도를 보고하였음. 이들 지역의  $N_2O$  농도 범위는 약 12~15.2nmol/L였음. Chukchi sea에서 보고된  $N_2O$  농도 범위와 유사하였으며(Zhang et al., 2015),  $N_2O$  분포를 결정하는 요인으로 생물학적인  $N_2O$  생산보다 대기-해양 기체교환과 수리적 프로세스를 제시했음.
- Fenwick et al. (2016)은 북극 Bering Sea에서 Baffin Bay에 걸쳐 (~10,000 km transect) 해수 중  $N_2O$  농도 및 해양-대기 플럭스를 측정하였음, 전 정점에서 대기평형에 대한  $N_2O$  포화도의 범위는 75~145%였으며, 가장 높은 농도는 northern Chukchi Sea의 대륙붕 지역에서 관측됨. 해양-대기 플럭스는  $-0.52 \pm 1.0 \mu mol/m^2/d$  였음.
- Bering and Chukchi 대륙붕 퇴적물에서의 질산화와 탈질소화가 수층  $N_2O$ 의 주요 source이며, 이렇게 생성된 높은 수층  $N_2O$ 는 동쪽으로 향하는 수괴 흐름을 타고 북극의 북미 전 지역 (North American Arctic Ocean)으로 수송되는 것으로 판단됨.

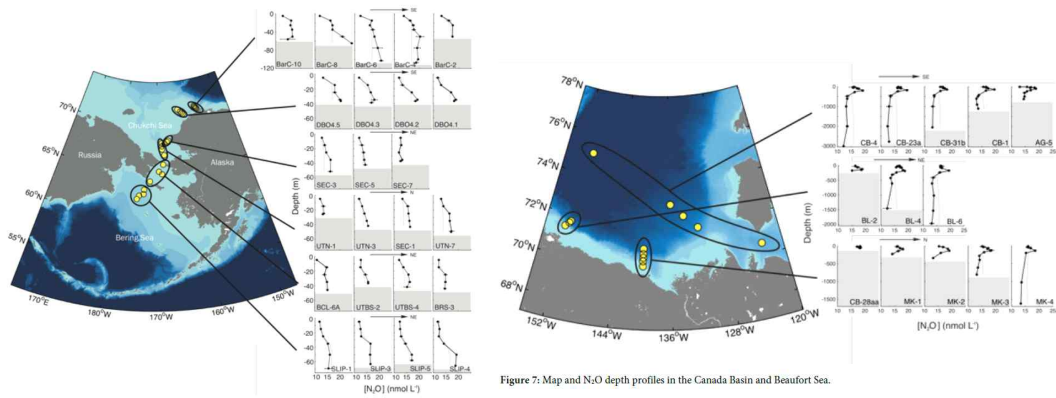


Figure 7: Map and N<sub>2</sub>O depth profiles in the Canada Basin and Beaufort Sea.

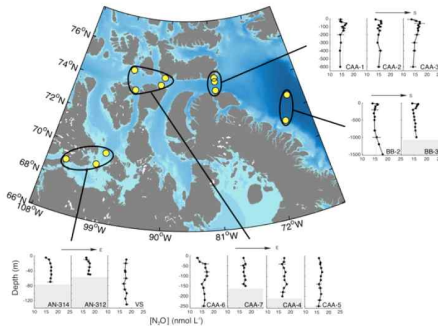


그림 49. Bering Seas와 Chukchi Seas에서의 N<sub>2</sub>O 농도의 수직분포. 회색점선은 대기 평균 농도 (Fenwick et al., 2016)

- 북극해의 North Atlantic Ocean and Beaufort Sea 사이의 North-West Passage(6700 km transect)에서 N<sub>2</sub>O 측정 결과에 따르면, N<sub>2</sub>O 포화도의 범위는 82 - 181% 이었음 (Kitidis et al., 2010). 저포화된 농도의 경우 용해수의 영향으로 판단되었으며, 과포화된 농도는 다년생 해빙 정점과 해빙 인근, Mackenzie River plume의 해수에서 나타남. Kitidis et al. (2010)는 해수 중 아산화질소 농도의 실측 결과와 개념모델 결과를 종합하여, 해빙 후퇴 증가는 북극 표층수의 아산화질소의 체류시간을 감소시킴으로써 이들 온실기체들의 해양-대기 플럭스가 증가할 것이라고 제안함.
- 남극해 해수 중 N<sub>2</sub>O 농도 분포 및 조절요인 연구
  - 남극해의 Open water 지역( Drake Passage, McMurdo Sound, Prydz Bay; Rees et al., 1997)에서 이루어진 여러 연구들에서 표층수의 N<sub>2</sub>O 농도는 대기와 거의 평형에 가깝거나 저포화되어 있다고 보고되고 있음(Chen et al., 2012; Liqi et al., 2014; Priscu et al., 1990)
  - Rees et al. 1997는 남극해의 Drake Passage에서 N<sub>2</sub>O의 표층수 포화도는 99.7±3%로 대기 평균 농도와 거의 일치함. 남북을 가로지르는 조사에서 상부 혼합층(75-100m)의 N<sub>2</sub>O 농도는 빙하지역에 가까워질수록 저포화된 상태에서 과포화된 상태로 전환되었음(그림 50). 남극해는 지역에 따라 대기-해양 플럭스 경향이 서로 상반되게 나타났으며, 이러한 변동의 원인은 물리적 요인이 크게 작용하는 것으로 판단됨. 조사지역의 평균 대기-해양 플럭스는 -0.06~-0.09 μmol/m<sup>2</sup>/d로 나타남.



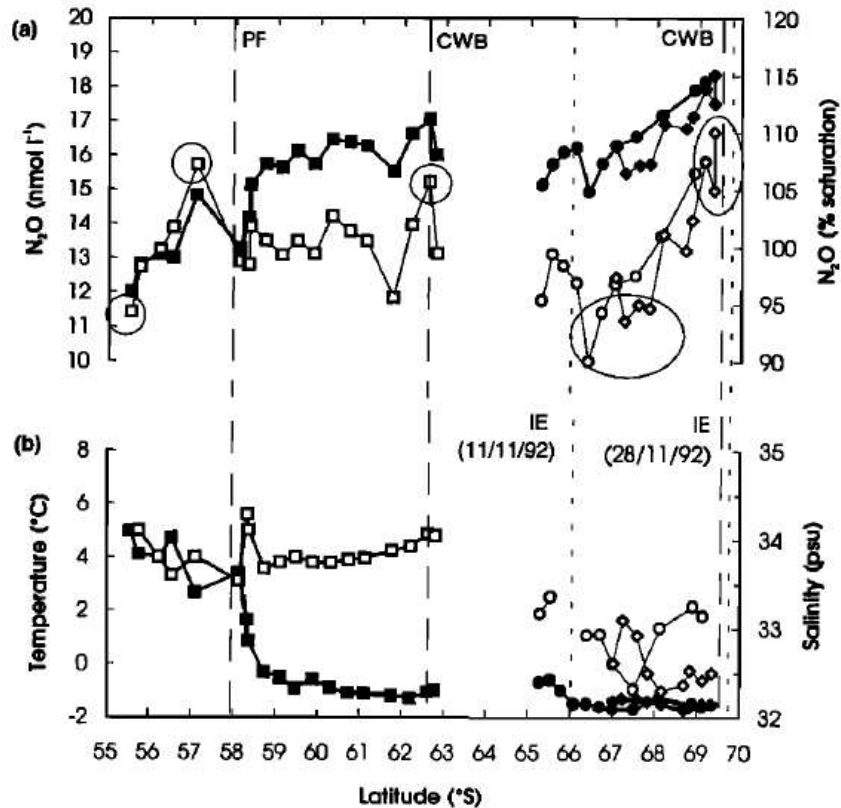


그림 50. 남극해 Drake Passage의 85°W(55°S~70°S)에서 표층수 N<sub>2</sub>O 농도(검은색)와 포화도(흰색). Squares, circles, diamonds 기호는 각각 transect 1, 2, 3 (Rees et al., 1997)

- 북극해의 Bering Sea basin (BSB)와 남극해의 Indian Sector of the Southern Ocean (ISSO)에서 N<sub>2</sub>O의 분포패턴을 비교하였음(Liqi et al., 2014). 두 해역 표층수에서 N<sub>2</sub>O농도는 대부분 대기과 평형상태에 가까웠으며, 남극해 지역이 북극해 지역보다 더 저포화되어 있었음. Liqi et al. (2014)가 추정된 대기-해양 플럭스는 북극해와 남극해에서 각각  $-0.34 \sim -0.64$ ,  $-1.47 \sim -1.77 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{d}$  이었음. 표층수의 낮은 N<sub>2</sub>O 농도는 빛과 높은 산소 농도에 의해 저해된 결과로 보이며, 이들 지역의 N<sub>2</sub>O 농도 분포는 용해수 유입 및 해류 순환을 포함하는 수리적 프로세스에 의해 결정되는 것으로 보임.
- 해양 내부에서 유기물이 재무기화(rem mineralization) 되면, N<sub>2</sub>O는 유기 질소의 분해 과정에 의해 증가 하게 됨(Capone, 1991). 따라서 Fuhrman and Capone (1991) 등은 해양 철 비옥화 실험 이후에 N<sub>2</sub>O 발생이 증가 될 것으로 예상함. Jin and Gruber (2003)은 모델링을 통하여 남극해 철 비옥화 실험에 따라 해양 내부의 N<sub>2</sub>O 생성 과정인 질산화과정과 탈질산화과정에 의해 N<sub>2</sub>O 발생이 증가하는 것을 설명함.
- Southern Ocean Iron Enrichment Experiment (SOIREE)에서 호주 주변 남극해에서 약 1.7톤의 철을 표층 혼합층(surface mixed layer) 50 km<sup>2</sup>의 면적에 투입하는 실험을 2주간 수행함. 밀도약층 부근에서 N<sub>2</sub>O 농도가 증가 하는 것을 발견 하였



으며, 발생된  $N_2O$ 는 대기로 방출 되어 온실기체로서 작용하고 철 비옥화 실험을 통한 이산화탄소 저감 효과를 상쇄한다고 주장함. 하지만, European Iron Fertilization Experiment (EIFEX)에서는 해수 중  $N_2O$  기체가 축적되는 현상을 발견하지 못 하였음(Walter et al., 2005). 이러한 상반된 결과는 해양 철 비옥화 실험에 따른 해양의  $N_2O$  발생관계가 명확하지 않음을 나타냄.

- 상기 연구들을 종합해 보면, 남·북극해의 일부지역을 중심으로  $N_2O$  연구가 활발히 진행 중임을 알 수 있었음. 북극해의 경우  $N_2O$  포화도는 대략 75-181%의 범위로, 저포화된 농도의 경우 주로 용해수의 영향이 제시되었음.  $N_2O$ 의 주요 소스는 대륙붕 퇴적물의 질소순환인 것으로 추정됨.
- 남극해의 경우, 대부분의 해역에서 대기과 평형에 가까운 농도를 유지하는 것으로 판단됨. 주요  $N_2O$ 발생 해역에 비해 남·북극해의 대기-해양 플럭스는 매우 낮은 편으로 추정되나, 아직 전 지구적  $N_2O$  수지에서 남·북극해의 기여도는 명확히 알려진 바 없음. 특히 남·북극해의 피요르드(Fjord), 만(bay)을 포함한 연안해에서는 연구가 극히 미흡한데 이들 지역은 수심이 얇고 육상으로부터의 유기물 유입에 Open sea보다 더 유리한 환경에 놓여 있으므로, 수층 및 퇴적물로부터의  $N_2O$ 생성 및 대기로의  $N_2O$  플럭스가 더 높을 가능성이 있으므로 이에 대한 면밀한 연구가 필요할 것으로 판단됨.
- 또한 현재 남·북극해에서 일어나는 기후변화 현상(빙하 감소, 담수 증가, 온도 상승 등)은 대기-해양  $N_2O$  플럭스에도 중요한 영향을 미칠 것으로 판단됨. 예를 들어, 기온 상승에 의한 빙하 용융 증가는 1차적으로 남·북극해 연안해역의 담수량을 증가시켜 표층수의  $N_2O$  농도는 저포화 시킬 수 있음. 하지만 장기적인 관점에서 일차생산성이 증가하고 유기물 분해가 활발해지면 수층 및 퇴적물 환경이 현재보다 더 환원된 상태로 전환될 가능성이 있으며, 이러한 환경변화는  $N_2O$ 발생량을 증가시킬 수 있음. 나아가  $N_2O$ 의 발생량 증가는 온난화와 오존층 파괴를 가속화 시킬 가능성이 있음.

#### 나. 남·북극 2000's Regime Shifts 연구

- 북극지역은 1990년대 후반/2000년대 초반을 기점으로 빙하 면적 감소 기울기의 급격한 변동이 관측됨. 북극해의 빙하 면적은 1960년대 이래로 감소하는 경향을 나타내고 있음. 그림 50과 같이 1960년대부터 약 1990년대 후반까지 2-3년의 주기적인 변동성을 보이며 점차 감소하였음. 1997년 이후에 들어서, 빙하 면적 감소 경향은 더욱 가속화 되었으며, 2-3년의 주기적 변동성이 없는 지속적 감소가 보고됨(Meier et al., 2012). 이러한 현상은 빙하 두께 감소 경향에서도 보고되었음(Kwok and Rothrock, 2009)

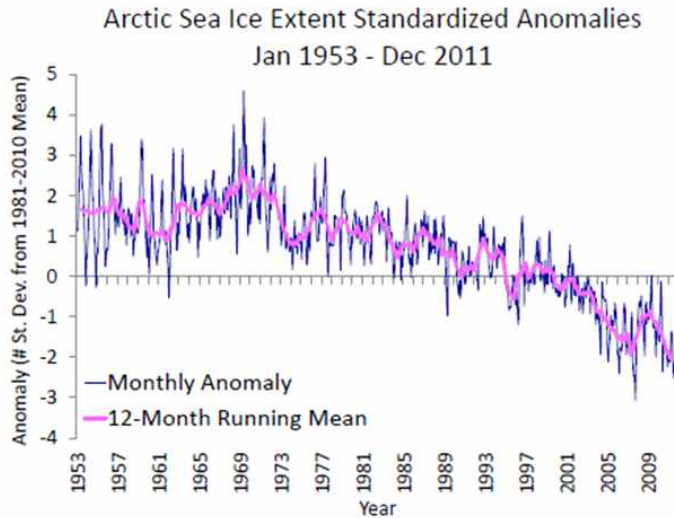


그림 51. 1953년부터 현재까지 북극해의 해빙 면적 변동 (Meier et al., 2012)

- 북극해의 담수 유출량 산정 연구에 따르면, 2000년대 이후 북극해 액체 담수량 증가(즉, 저염화)가 제기됨. Haine et al. 2015은 측정과 모델 결과를 통합하여 북극해 담수 수지를 산정하였으며, 그 결과 1980-2000년대와 비교하여 2000년대 이후 강수와 유출(runoff) 증가로 인해 북극해 저염화(Freshening)가 지속되고 있다고 보고함. 또한 액체 담수 증가량은 동시기 해빙 감소량과 대략 일치하는 것으로 나타남.
- 2000대 Regime shift 현상은 해빙 감소 및 담수유출량 등의 물리적 요인에 국한되지 않았으며, 생물학적 요인에서도 나타남. Frigstad et al. 2013은 노르웨이 연안수의 유기탄소 및 질소의 Regime shift를 보고함. 수층에서 입자성 유기탄소 및 질소, 용존유기질소가 1998/2000 이후 갑작스러운 증가현상을 나타냄. 이러한 Shift의 원인으로 영양염이 풍부한 담수 유출량 증가가 제기됨.
- 남극해는 북극해와 마찬가지로 1950년대 이후부터 표층 기온이 상승하고 있음. 이러한 온난화는 남극해 빙하의 지역적인 감소, 목초지 확장(greening) 등의 원인으로 추정됨. 하지만 남극 일부 지역에서 2000대 regime shift 현상이 관측됨. 남극 반도(Antarctic Peninsula)에서 관측된 지난 35년간의 표층 기온은 1990년대 후반 이전까지는 지속적인 증가 추세를 나타냈지만 1990년대 후반 이후부터 다시 감소 추세로 돌아섰음(그림 52). 즉 1990년대 후반 이후 온난화가 관찰되지 않음(Turner et al., 2016).

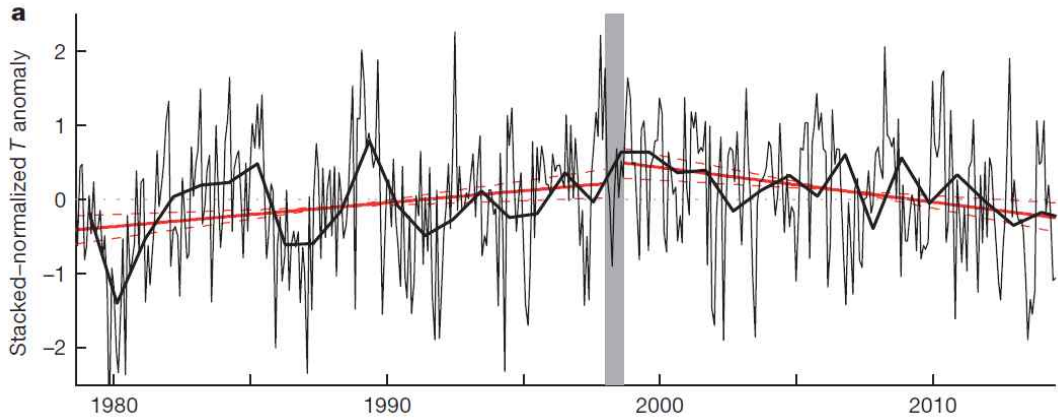


그림 52. 1979년부터 2014년 까지 남극 반도의 stacked normalized surface air temperatur(SAT) anomalies (thin black line), 연평균 값(thick black line), 경향 (solid red line) (Turner et al., 2016)

- 남극해의 2000대 지역적 온난화 중단현상은 해빙 농도(Sea ice concentration)에서도 관측됨. 1979-1997년까지 감소 추세였던 해빙농도 경향은 1999-2014년 동안에 증가 추세로 전환됨. 2000년대 이후 남극 대륙의 북쪽을 중심으로 빙하 두께가 증가하고 있는 것이 보고됨(Turner et al., 2016).

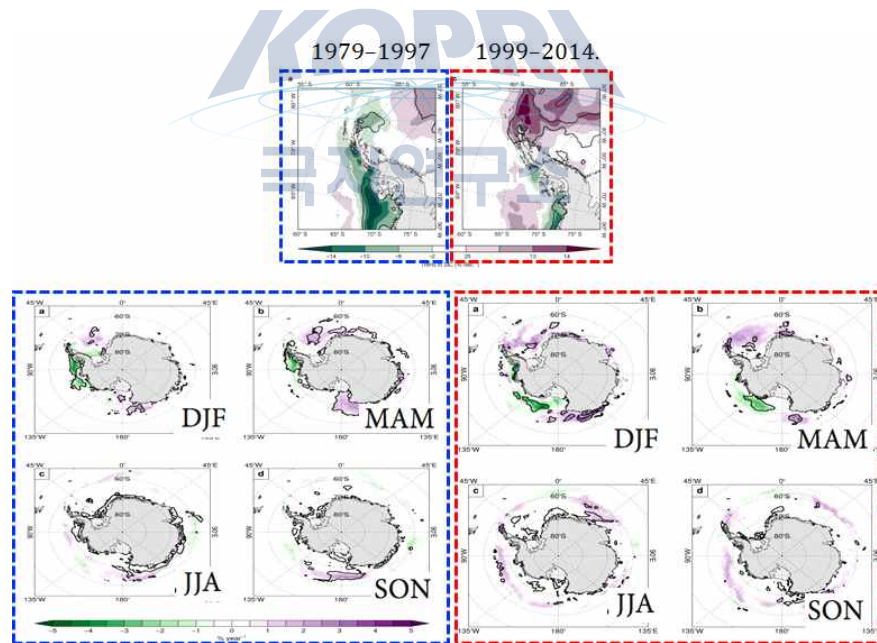


그림 53. 연평균 해빙 농도의 경향 (Turner et al., 2016)

- 전 지구적 규모에서 대기 중 메탄 농도는 2000년대 초반까지 꾸준히 증가 추세임. 그러나 2000년대 이후 2006년까지 더 이상 증가하지 않고 일정한 수준을 유지함(그림 54). 이러한 Shift경향은 대기 중 메탄동위원소 변동에서 더 뚜렷하게 확인할 수 있음. Schaefer et al. 2016는 대기 중 메탄농도와  $\delta^{13}C$ 의 경향을 분석하여 이러한 변동이 인간기원의 메탄 소스의 변동(화석연료 기원->생물 기원)이라고 제시함. Edward et al. 2011은 북극(53-90°N)과 남극지방(53-90°S)의 대기 중 메탄농도 차이를 분포를 분석하였으며, 90년대에서 2000년대까지의 감소 추세는 2000년대 이후 증가 추세

로 전환됨을 보고하였음

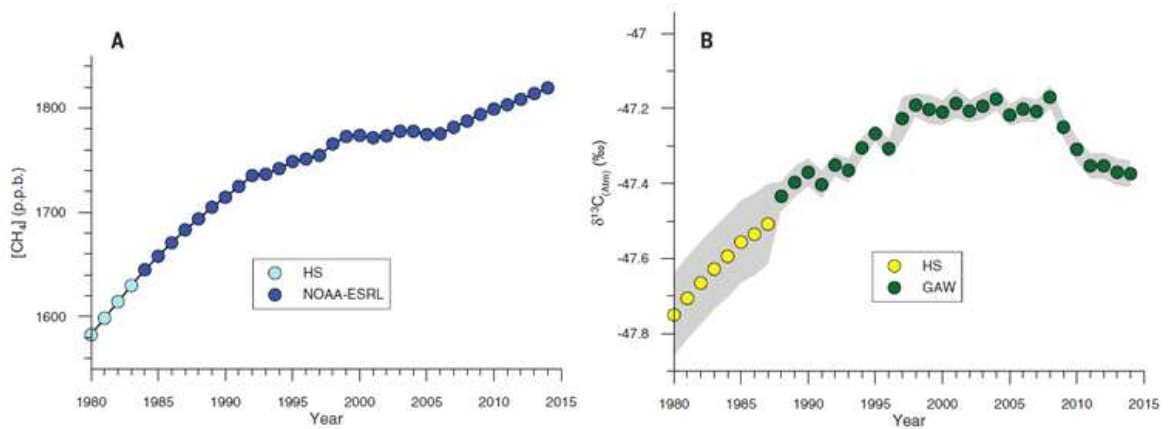


그림 54. 1980년부터 2015년까지 대기 매탄 농도와  $\delta^{13}\text{C}$ 의 전지구적 변동 (Schaefer et al., 2016)

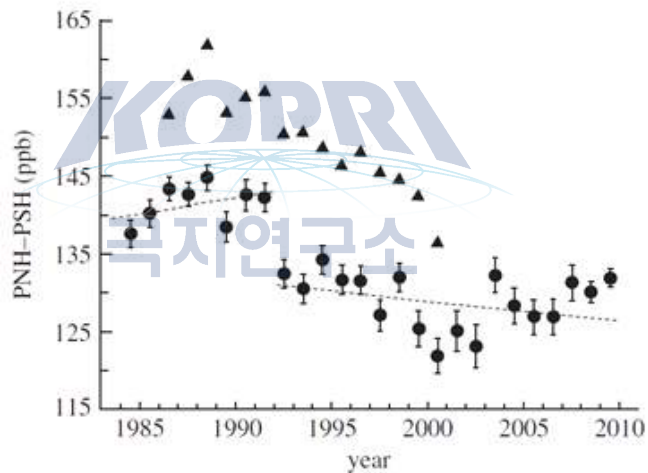


그림 55. 북극 지역(53-90°N)과 남극지역 (53-90°S)간의 대기 중 매탄 농도의 차이 (Edward et al., 2011)

- 이와 같이 남북극 지역에서 기후변화와 관련한 2000's Regime Shift가 발생하는 원인에 대한 과학적인 근거는 아직 밝혀지지 않았지만, 이 지역에서 발생하는 기후변화물질의 발생 기작 변화 또는 발생량 변화가 직·간접적으로 극지역의 환경 요인 변화와 연결이 되어 있을 것으로 예상됨. 본 연구에서는 기후변화물질 분석 기술의 개발을 근간으로 하여 극지역의 환경 변화가 기후변화물질 발생 변화에 미치는 영향을 분석하고 이를 바탕으로 2000's Regime Shift를 유발하는 환경 요인에 대하여 판단하고자 함.

3-2-5. 향 후 연구 과제를 통해 개발하고자 하는 분석 기술 및 연구의 중요성 정리

연구기간(년)	극지역 활용을 위한 미량 기후변화물질 분석 기술 개발		
	분석 대상	분석 방법 (전처리 방식 / 검출기기)	연구의 중요성
2017	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Dissolved N<sub>2</sub>O in Seawater</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Purge and Trap / GC or QCL</li> <li>- Membrane Extraction / GC or QCL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 극지 연안이 환경의 급격한 변화로 인한 N<sub>2</sub>O 발생 변화가 예상됨</li> <li>- 대기 중 N<sub>2</sub>O 농도 변화 관측은 이미 여러 관측지에서 수행되고 있지만, N<sub>2</sub>O 발생의 주요 발원지로 예상되는 극지연안에서의 관측 사례는 극히 희박함.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Atmospheric DMS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gas concentration technique / QCL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 관측의 어려움으로 인하여 현재까지 장기적 DMS 관측 자료는 극히 희박함</li> <li>- 관측 빈도 증가를 위해서는 기존의 GC 방식을 대체하는 Optic 방식의 분석 기술 개발이 필수적임.</li> </ul>
2018	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Atmospheric Iodine</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gas concentration technique / CRDS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 관측의 어려움으로 인해 현재까지 장기적 iodine 관측 자료는 극히 희박함</li> <li>- 극지역의 해빙 환경 변화는 얼음화학 반응에 의한 iodine 발생에 영향을 미칠 수 있음</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> in the Permafrost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Membrane Extraction / GC or QCL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 최근 연구에서 동토지역의 기온증가에 의한 교란 작용이 경작지에 버금가는 N<sub>2</sub>O 발생을 유발 시킨다고 보고됨</li> <li>- 동토층의 빈산소층 발달에 의한 N<sub>2</sub>O 발생 변화에 대한 현장 관측이 필요함.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Molecular structure of</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- FT-ICR Mass-spectrometry</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 해양에서 대기로 방출되는 유기화합물들은 대기</li> </ul>

	organic aerosol		<p>입자 형성에 주요하게 기여하는 것으로 알려져 있으나 이들의 화학조성에 대한 정보는 극히 희박함</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 대기 에어로졸 입자의 정확한 화학 구조를 분석함으로써, 이들의 냉각 기능 여부 및 기원에 대한 분석이 가능함</li> </ul>
2019	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Isotopic ratio of N<sub>2</sub>O in Seawater, Atmosphere and Soil</li> </ul>	- Membrane Extraction / QCL	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 지난 30년간 대기 중 N<sub>2</sub>O 농도는 연간 약 0.26% 정도로 꾸준히 증가하고 있지만, 발생원별 기여도에 대한 정확한 자료는 희박함.</li> <li>- 극지역이 주요한 N<sub>2</sub>O 발원지로 작용할 가능성이 높으며, 극지 기원 N<sub>2</sub>O의 기여도 파악을 위해서는 동위원소 분석 기술이 필요함.</li> <li>- 기존의 IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) 방식에 비해 보다 효과적으로 현장 분석에 적용 가능함.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Molecular structure of ultra fine aerosol particle</li> </ul>	- FT-ICR Mass-spectrometry	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 초미세입자 (ultra fine aerosol) 형성을 통한 에어로졸 및 구름형성은 에어로졸의 냉각 기능 이해를 위해 필수적인 요소이지만, 이들의 화학적 특성에 대한 연구는 분석의 어려움으로 인해 극히 희박함.</li> <li>- 극지역의 초미세입자 포집 후 극미량 화학 성분 분석이 가능한 FT-ICR 방식을 통하여 세계 최초로 nm 크기 수준 입자의 화학구조 특성을 밝히고자 함.</li> </ul>



## 제 4 장 연구개발 결과의 활용계획

- 미량 기후변화물질 측정 분석기기 개발을 통한 세계 최고 수준 기술력 확보
- 독창적 연구 수행 능력을 뒷받침 할 수 있는 분석 기술 개발력 확보
- 극지연구소 인프라 기반의 기후변화물질 분석을 통한 기후변화 피드백 과정 이해
- 기후변화의 새로운 국면(phase)을 보여주는 2000's regime shifts 연구를 선도 할 수 있는 연구 기반 확보
- 극지역의 기후냉각 가스 성분의 농도 변화 관측 기술을 개발하고, 동시에 초고분해능 FT-ICR 질량 분석기를 활용한 대기 미세입자의 화학 성분 특성을 분석함으로써 자연 발생 기원 냉각가스가 대기 에어로졸 입자 형성에 미치는 영향을 이해하고 미래 극지역 기후변화 예측 가능성 기획에 기여
- 기후변화물질 분석 기술 확보를 통해 온난화에 의한 극지환경의 변화, 그리고 그로인한 기후변화 피드백 작용을 보다 정확히 이해하고 판단·예측할 수 있는 과학적 데이터 제공



## 4-1절. 향후 연구방향

### 1. 정성적 목표

구분	년도	세부연구목표	연구내용
1차년도	2017	기후변화물질 분석 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 용존 기후변화물질 분석을 위한 전처리 기술 개발</li> <li>- 용존 N<sub>2</sub>O, DMS 등 미량 기체 분석을 위한 Purge and trap 및 membrane contactor 활용한 미량 기체 추출 장치 제작</li> <li>○ Optic method를 활용한 미량 DMS 분석 기술 개발</li> <li>- 극미량 대기 DMS, iodine 농축 기술 개발</li> <li>- QCL 방식을 활용한 DMS 분석 검출 한계 및 분석 주기 파악</li> </ul>
		기후변화물질 남·북극 현장 관측	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남·북극 (세종/다산기지 활용) 해역 N<sub>2</sub>O 농도 변화 이해 I</li> <li>- 신규 제작된 용존 N<sub>2</sub>O 관측기기를 활용하여 계절별 북극 연안 N<sub>2</sub>O 변화 관측</li> <li>- N<sub>2</sub>O 농도 수직/수평 분포 및 변화요인 분석</li> <li>- 해양-대기 N<sub>2</sub>O 기체 교환량 추정 (source or sink)</li> </ul>
		초고분해능 질량분석기를 활용한 에어로졸 입자 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ FT-ICR MS를 활용한 극지 에어로졸 화학 특성 분석 I</li> <li>- 대용량 시료 포집기를 활용한 남·북극 에어로졸 입자 시료 포집</li> <li>- FT-ICR MS를 활용한 미량 에어로졸 분석 기술 확보</li> <li>- 계절별 에어로졸 화학 조성 변화 파악</li> </ul>

2차년도	2018	기후변화물질 분석 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Optic method를 활용한 미량 Iodine 분석 기술 개발</li> <li>- CRDS 또는 LIR 방식을 활용한 극미량 iodine 검출 한계 및 분석 주기 파악</li> <li>○ 동토 기원 기후변화물질 분석을 위한 전처리 기술 개발</li> <li>- 동토에서 발생하는 N<sub>2</sub>O 분석을 위한 전처리 장치 제작 및 장기 모니터링을 위한 자동화 기술 개발</li> </ul>
		기후변화물질 남·북극 현장 관측	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남·북극 (세종/다산기지 활용) 해역 N<sub>2</sub>O 농도 변화 이해 II</li> <li>- 남·북극 해수중 N<sub>2</sub>O 농도 현장 측정</li> <li>- N<sub>2</sub>O 농도 수직/수평 분포 및 변화요인 분석</li> <li>- 해양-대기 N<sub>2</sub>O 기체 교환량 추정 (source or sink)</li> </ul>
		초고분해능 질량분석기를 활용한 에어로졸 입자 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ FT-ICR MS를 활용한 극지 에어로졸 화학 특성 분석 II</li> <li>- 대용량 시료 포집기를 활용한 남·북극 에어로졸 입자 시료 포집</li> <li>- FT-ICR MS를 활용한 미량 에어로졸 분석 기술 확보</li> <li>- 남·북극 에어로졸 화학 조성 차이 파악</li> </ul>
3차년도	2019	기후변화물질 분석 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Optic method를 활용한 N<sub>2</sub>O 동위원소 분석 기술 개발</li> <li>- 해수, 동토 및 대기 중 미량 N<sub>2</sub>O 동위원소 분석을 위한 전처리 장치 개발 및 QCL 장비를 활용한 연속 관측 기술 개발</li> <li>○ 현장 활용성을 극대화한 용존 미량 기체 추출 장치 제작</li> </ul>
		기후변화물질 남·북극 현장 관측	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남·북극 해역 N<sub>2</sub>O 농도 변화와 기후변화 연관성 추적</li> <li>- 해수 중 N<sub>2</sub>O 농도 변화와 현재 기후변화와의 연관성을 규명</li> <li>- 현재 남·북극 해역이 N<sub>2</sub>O source or sink 인지를 정량적으로 파악</li> <li>- 현재의 남·북극 해양환경변화를 바탕으로 향후 N<sub>2</sub>O 발생량 변화를 예측</li> </ul>
		초고분해능 질량분석기를 활용한 에어로졸 입자 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 극지 에어로졸의 유기화합물 변화와 환경 인자 상관성 분석</li> <li>- 계절별 남·북극 에어로졸 화학 조성 차이 파악</li> <li>- 인근 해양 생산력 변화가 에어로졸의 화학 조성 변화에 미치는 영향 파악</li> <li>- 해양 기원 유기화합물의 냉각물질 형성 기여도 파악</li> </ul>

## 2. 정량적 목표

구분	국외논문		국내논문		특허출원		기술이전
	SCI* (1저자/공동)	기타	SCI (1저자/공동)	기타	국외	국내	
1차년도 (2017)	3 (1/2)	-				1	
2차년도 (2018)	4 (2/2)	-				1	
3차년도 (2019)	4 (2/2)	-				1	
합계	11 (5/6)	-					

### 4-2절. 국·내외 공동연구 추진 계획

○ 해당 없음
---------

### 4-3절. 연구개발 사업 규모

연구기간(년)	연구개발비(백만원)		
	2017	2018	2019
2017~2019 (3년간)	500	500	500

#### 4-3-1. 연차별 연구개발비 산정 사유

주요 지출 항목 (2017-2017)	예상 연구개발비 및 활용 목적	
	연구 내용 및 예상 금액	활용 목적
분석기기 및 장치 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 연구 장비 구매</li> <li>1. QCL trace gas analyzer: 265백만원 (Aerodyne Dual Trace gas analyzer, TILDAS-C: 아래 견적서 1 참고)</li> <li>2. Cavity Ring Down Spectrometry: 250백만원 (Picarro G2308 또는 유사 사양 분석기기)</li> <li>3. QCL isotope analyzer: 250백만원 (Aerodyne N2O isotopic trace gas analyzer,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 새로운 분석 방식을 활용한 trace gas 분석</li> <li>- 전처리 장치 제작 및 자동화</li> <li>- 극지현장 분석에 최적화된 분석 기술 개발을 통한 새로운 연</li> </ul>

	<p>TILDAS-SC-D)</p> <p>■ <b>장치 개발 비용</b></p> <p>1. Purge and Trap 및 membrane contactor를 활용한 미량 기체 추출 장치 제작: 20백만원 (2017년 개발 예정)</p> <p>2. 냉각가스 분석을 위한 미량 기체 농축 장치 제작 : 35백만원 (2018년 개발 예정)</p> <p>3. Multi-phase 현장 시료의 기체 추출 장치 제작: 35백만원 (2019년 개발 예정)</p>	구 주제 도출
인건비	<p>■ <b>외부 인건비 (2017-2019):</b> 연 50백만원</p>	- 현장 조사 및 분석 기기 활용을 위한 전문 인력 활용
연구추진활동비	<p>■ <b>남북극 현장 조사:</b> 연 15백만원</p>	- 다산, 세종기지 조사를 통한 현장 시료 분석
위탁 연구	<p>■ <b>위탁 과제1 (2017-2019):</b> 남북극 현장관측을 통한 온실가스 발생 변화 연구: 연 100,백만원 (인천대학교 김일남 교수)</p> <p>■ <b>위탁과제 2 (2017-2019):</b> FT-ICR 질량 분석기를 활용한 극지 대기 에어로졸 화학특성 분석: 연 50백만원 (기초과학기술원, 장경순 박사)</p>	<p>- 개발된 장비를 활용한 현장 연구</p> <p>- 초고성능 질량분석기를 활용한 새로운 분석 기법 개발</p>
총 연구비 활용 계획 (2017-2017)	<p>■ <b>총 연구비 규모 (2017-2019): 150백만원 (연 50백만원)</b></p> <p>- 분석기기 및 장치 개발 비용: 945 백만원 (총 연구비의 57%)</p> <p>- 참여연구원 인건비: 150 백만원 (총 연구비의 10%)</p> <p>- 현장 조사: 45 백만원 (총 연구비의 3%)</p> <p>- 위탁과제비: 360 백만원 (총 연구비의 30%)</p>	

# 견 적 서

(QUOTATION)

극지연구소 귀하

(주)에이피엠엔지니어링  
APM ENGINEERING Co., Ltd.

사업자등록번호 : 229-81-28495  
경기도 부천시 원미구 송내대로 388  
202-808 (약대동, 부천테크노파크)  
TEL : 032) 219-7700 (대표)  
FAX : 032) 219-7707  
Home Page : www.apm.co.kr  
E - Mail : apm@apm.co.kr



납 기 : 발주 후 6개월 이내  
견 적 일 자 : 2017 년 01 월 10 일  
견적유효일자 : 2017 년 02 월 09 일  
납 품 장 소 : 귀소 도착도  
견 화 / 팩 스 :

Q.NO(sk) : 170023  
당 당 자 : 김 명 복



NO.	DESCRIPTION	Q'ty	Unit Price	AMOUNT
1.	Trace Gas Analyzer <ul style="list-style-type: none"> <li>* Manufacturer : Aerodyne Research, Inc. USA</li> <li>* Model : TILDAS-C</li> <li>- Single QC laser, 76 meter absorption cell</li> <li>- Laser Frequency : 측정 대상물질에 따라 제조사의 테스트 후 결정</li> <li>- Target substance : Dimethyl Sulfide (DMS) or Nitrous Oxide(N2O)</li> </ul>	1 Set		250,000,000
2.	Accessories 1) Vacuum pump 2) Data acquisition and analysis software	1 Set		Included
			<b>합 계</b>	<b>250,000,000</b>

# 외자구매(FCA) 조건으로 세금 및 부대비용 불포함 견적입니다.

\*\* 견적서-1, 2017년 상반기 구매하고자 하는 Aerodyne Dual Trace gas analyzer, TILDAS-C 견적서



#### 4-4절. 총 연구기간 로드맵

연도	2017	2018	2019
기후변화가스 분석 기술 개발	해양 온실 가스 추출 전처리 기술 개발	토양 온실 가스 추출 전처리 기술 개발	미량 냉각 (DMS, Iodine) 가스 전처리 기술 개발 및 자동화 동토, 대기, 해양의 N <sub>2</sub> O 동위원소 비율 분석 기술 개발
기후변화물질 남·북극 현장 관측	남·북극 기지 기반 N <sub>2</sub> O 발생 기작 변화 현장 관측	세종기지 기반 대기 Iodine 가스 변화 관측	N <sub>2</sub> O 동위원소 현장 관측을 통한 발생 기여도 조사
초고분해능 질량분석기를 활용한 극지 대기 에어로졸 입자 분석	남·북극 기지 기반 에어로졸 입자 시료 확보 초고분해능 질량 분석기를 활용한 미량 에어로졸 화학 특성 분석 기술 개발	해양-동토-빙하 환경 변화에 의한 에어로졸 화학 특성 변화 상관성 분석	



#### 4-5절. 인프라 활용 로드맵

인프라명	연도	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월
남극 세종 과학 기지	2017												30
	2018	20											30
	2019	20											30
북극 다산 과학 기지	2017				20			20	20				
	2018				20			20	20				
	2019				20			20	20				
쇄빙 연구 선 아라온	2017												
	2018												
	2019									30	30	30	30

\* 활용 시기에 음영표시 및 활용일수 작성

\* 다산, 세종 기지: 개발된 기후변화물질 분석 기기 (해수 N<sub>2</sub>O 분석, 대기 DMS, iodine, 에어로졸 입자 화학 특성 분석) 활용을 위한 인프라 활용

\* 아라온: N<sub>2</sub>O 동위원소 연속 관측 장치 개발 완료 후 인프라 활용 예정

## 제 5 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학기술 정보

### ○ 기후변화 연구와 관련한 국제사회의 남·북극 연구 동향

- 제1차 남극과학위원회 (SCAR) Antarctic and Southern Ocean Science Horizon Scan의 최종 80개 연구 주제 중 아래의 항목들이 본 연구와 긴밀하게 연관되어 있음.
  - What controls regional patterns of atmospheric and oceanic warming and cooling in the Antarctic and Southern Ocean? (Cross-cuts “Southern Ocean”)
  - Will change in the Southern Ocean result in feedbacks that accelerate or slow the pace of climate change?
  - Will there be release of greenhouse gases stored in Antarctic and Southern Ocean clathrates, sediments, soils and permafrost as climate changes? (Cross-cuts ‘Dynamic Earth’)
  
- NERC(Natural Environment Research Council)에서 수행하고 있는 Arctic Research Programme(ARP)의 15가지 프로젝트 중 아래 항목들이 본 연구와 긴밀한 연관이 있음.
  - Methane and other Greenhouse Gases in the Arctic: Measurements, Process Studies and Modelling (MMAM)
  - The Environment of the Arctic: Climate, Ocean and Sea Ice (TEA-COSI)
  
- ICARP III(The third International Conference on Arctic Research Planning)의 5가지 큰 주제 중 아래의 주제들이 본 과제와 밀접한 연관이 있음.
  - Theme 1: Climate System and Transformations
  - Theme 2: Observing, Technology, Logistics, Services
  
- 본 연구는 AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme)에서 2010년부터 2018년까지 수행하고 있는 ‘AMAP Strategic Framework 2010+’의 목표 중의 하나인 ‘북극권 전역에 영향을 미치는 오염 및 기후변화와 상호작용하는 환경적 스트레스 요인의 효과적이고 지속적인 모니터링’과 밀접한 연관을 가짐.
  
- HIPPO (HIAPER Pole-to-Pole Observations)는 2009년부터 다년간 전지구적인 탄소 순환과 온실기체 분포를 모니터링하기 위해 남극점부터 북극점까지의 대기 미량가스 농도를 항공관측(고도 0~15km)으로 모니터링하고 있음.

## 제 6 장 참고문헌

- Anthony, K. W., Daanen, R., Anthony, P., von Deimling, T. S., Ping, C. L., Chanton, J. P., and Grosse, G. Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s, *Nature Geoscience*, 9, 2016.
- Bange, H. W. New directions: The importance of oceanic nitrous oxide emissions. *Atmospheric Environment*, 40(1), 198-199, 2006.
- Bitter, M. Ball, S. M., Povey, I. M., Jones, R. L. A broadband cavity ringdown spectrometer for in-situ measurements of atmospheric trace gases. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 5(9), 2547-2560, 2005.
- Boy, M., Kulmala, M., Ruuskanen, T. M., Pihlatie, M., Reissell, A., Aalto, P. P., Keronen, P., Dal Maso, M., Hellen, H., Hakola, H., Jansson, R., Hanke, M., and Arnold, F. Sulphuric acid closure and contribution to nucleation mode particle growth, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 863 - 878, 2005.
- Butler, J. H., and Elkins, J. W. An automated technique for the measurement of dissolved N<sub>2</sub>O in natural waters. *Marine Chemistry*, 34(1-2), 47-61, 1991.
- Cao, Y., Sanchez, N. P., Jiang, W., Griffin, R. J., Xie, F., Hughes, L. C., Zah, C., and Tittel, F. K. Simultaneous atmospheric nitrous oxide, methane and water vapor detection with a single continuous wave quantum cascade laser, *Optics Express*, 23(3), 2121 - 2132, 2015..
- Change, IPCC Climate. The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, USA, 1535, 2013.
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O., and Warren, S. G. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo, and climate, *Nature*, 326(6114), 655 - 661, 1987.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E., and Hofman, D. J. Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423 - 430, 1992.
- Chen, L., Zhan, L., Xu, S., Zhang, J., Zhang, Y., and Xu, G. Multiple processes affecting surface seawater N<sub>2</sub>O saturation anomalies in tropical oceans and Prydz Bay, Antarctica. *极地研究*, 23(2-English), 87-94, 2012.
- DeConto, R. M., and Pollard, D. Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise, *Nature*, 531, 591-597, 2016.
- Dlugokencky, E. J., Nisbet, E. G., Fisher, R., and Lowry, D. Global atmospheric methane: budget, changes and dangers. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 369(1943), 2058-2072, 2011.
- Elberling, B., Christiansen, H. H., and Hansen, B. U. High nitrous oxide production from thawing permafrost, *Nature Geoscience*, 3(5), 332-335, 2010.
- Fenwick, L., Capelle, D., Damm, E., Zimmermann, S., Williams, B., Vagle, S., and Tortell, P. D. Methane and nitrous oxide distributions across the North American Arctic Ocean during summer, 2015. *Journal of Geophysical Research*:

- Oceans, 2016.
- Frigstad, H., Andersen, T., Hessen, D. O., Jeansson, E., Skogen, M., Naustvoll, L. J., and Bellerby, R. G. Long-term trends in carbon, nutrients and stoichiometry in Norwegian coastal waters: evidence of a regime shift. *Progress in Oceanography*, 111, 113-124, 2013.
- Fuhrman, J. A., and Capone, D. G. Possible biogeochemical consequences of ocean fertilization. *Limnology and Oceanography*, 36(8), 1951-1959, 1991.
- Fyfe, J. C., Meehl, G. A., England, M. H., Mann, M. E., Santer, B. D., Flato, G. M., Hawkins, E., Gillett, N. P., Xie, S. P., Kosaks, Y., and Swart, N. C. Making sense of the early-2000s warming slowdown. *Nature Climate Change*, 6(3), 224-228, 2016.
- Haine, T. W., Curry, B., Gerdes, R., Hansen, E., Karcher, M., Lee, C., and Woodgate, R. Arctic freshwater export: Status, mechanisms, and prospects. *Global and Planetary Change*, 125, 13-35, 2015.
- Haywood, J., and Boucher, O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Reviews of geophysics*, 38(4), 513 - 543, 2000.
- Islam, A., Cho, Y., Yim, U. H., Shim, W. J., Kim, Y. H., and Kim, S. The comparison of naturally weathered oil and artificially photo-degraded oil at the molecular level by a combination of SARA fractionation and FT-ICR MS, *Journal of hazardous materials*, 263, 404 - 411, 2013.
- Jang, S., Park, K. T., Lee, K., and Suh, Y. S. An analytical system enabling consistent and long-term measurement of atmospheric dimethyl sulphide, *Atmospheric Environment*, 134, 217 - 223, 2016.
- Jin, X., and Gruber, N. Offsetting the radiative benefit of ocean iron fertilization by enhancing N<sub>2</sub>O emissions. *Geophysical Research Letters*, 30(24), 2249, 2003.
- Jungkunst, H. F. Soil science: Arctic thaw, *Nature Geoscience*, 3(5), 306-307, 2010.
- Kim, K., Yabushita, A., Okumura, M., Saiz-Lopez, A., Cuevas, C. A., Blaszcak-Boxe, C. S., Min, D. W., Yoon, H.-I., and Choi, W. Production of molecular iodine and triiodide in the frozen solution of iodide: implication for polar atmosphere, *Environmental science & technology*, 50(3), 1280 - 1287, 2016.
- Kitidis, V., Upstill-Goddard, R. C., and Anderson, L. G. Methane and nitrous oxide in surface water along the North-West Passage, Arctic Ocean. *Marine Chemistry*, 1(121), 80-86, 2010.
- Kort, E. A., Wofsy, S. C., Daube, B. C., Diao, M., Elkins, J. W., Gao, R. S., Hints, E. J., Hurst, D. F., Jimenez, R., Moore, F. L., Spackman, J. R. and Zondlo, M. A. Atmospheric observations of Arctic Ocean methane emissions up to 82° north, *Nature Geoscience*, 5(5), 318-321, 2012.
- Kwok, R., and Rothrock, D. A. Decline in Arctic sea ice thickness from submarine and ICESat records: 1958 - 2008. *Geophysical Research Letters*, 36(15), 2009.
- Levasseur, M. Impact of Arctic meltdown on the microbial cycling of sulphur, *Nature*

- Geoscience, 6(9), 691 - 700, 2013.
- Liqi, C., Jiexia, Z., Liyang, Z., Yuhong, L., and Heng, S. Differences in nitrous oxide distribution patterns between the Bering Sea basin and Indian Sector of the Southern Ocean. *Acta Oceanologica Sinica*, 33(6), 9-19, 2014.
- Maher, D. T., Santos, I. R., Leuven, J. R., Oakes, J. M., Erler, D. V., Carvalho, M. C., and Eyre, B. D. Novel use of cavity ring-down spectrometry to investigate aquatic carbon cycling from microbial to ecosystem scales, *Environmental science & technology*, 47(22), 12938 - 12945, 2013.
- Meier, W. N., Stroeve, J., Barrett, A., and Fetterer, F. A simple approach to providing a more consistent Arctic sea ice extent time series from the 1950s to present. *The Cryosphere*, 6(6), 1359-1368, 2012.
- Nevison, C. D., Weiss, R. F., and Erickson, D. J. Global oceanic emissions of nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C8), 15809-15820, 1995.
- O'Dowd, C. D., and Leeuw, G. D. Marine aerosol production: a review of the current knowledge, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1856), 1753 - 1774, 2007.
- O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J., and Putaud, J. P. Biogenically-driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431(7009), 676 - 680, 2004.
- Park, H., Sherstiukov, A. B., Fedorov, A. N., Polyakov, I. V., and Walsh, J. E. An observation-based assessment of the influences of air temperature and snow depth on soil temperature in Russia, *Environmental Research Letters*, 9(6), 064026, 2014.
- Park, K. T., and Lee, K. T. High-frequency, accurate measurement of dimethylsulfide in surface marine environments using a microporous membrane contactor, *Limnology and Oceanography-Methods*, 6, 548 - 557, 2008.
- Park, K. T., Lee, K., Yoon, Y. J., Lee, H. W., Kim, H. C., Lee, B. Y., Hermansen, O., Kim, T. W., and Holmén, K. Linking atmospheric dimethyl sulfide and the Arctic Ocean spring bloom, *Geophysical Research Letters*, 40(1), 155 - 160, 2013.
- Preunkert, S., Jourdain, B., Legrand, M., Udasti, R., Becagli, S., and Cerri, O. Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D15, 2008.
- Quinn, P. K., and Bates T. S. Ocean-derived aerosol and its climate impacts. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 5, 317-330, 2014.
- Quinn, P. K., and Bates, T. S. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions, *Nature*, 480(7375), 51 - 56, 2011.
- Rapson, T. D., and Dacres, H. Analytical techniques for measuring nitrous oxide, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 54, 65-74, 2014.
- Rees, A. P., Owens, N. J. P., and Upstill-Goddard, R. C. Nitrous oxide in the Bellingshausen sea and drake passage, *Journal of Geophysical Research:*



- Oceans, 102(C2), 3383–3391, 1997.
- Repo, M., E., Susilutoto, S., Lind, S., E., Jokinen, S., Elsakov, V., Biasi, C., Virtanen, T. and Martikainen, P. J. Large N<sub>2</sub>O emissions from cryoturbated peat soil in tundra, *Nature Geoscience*, 2(3), 189–192, 2009.
- Sarmiento, J. L., and Gruber, N. *Ocean Biogeochemical Dynamics*, Princeton University Press, Princeton, NJ, pp.178, 2006.
- Schaefer, H., Fletcher, S. E. M., Veidt, C., Lassey, K. R., Brailsford, G. W., Bromley, T. M., Dlugokencky, E. J., Michel, S. E., Miller, J. B., Levin, I., Martin, R. J., Vaughn, B. H., White J. W. C., and Lowe, D. C. A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>. *Science*, 352, 80–84, 2016.
- Schuur, E. A. G., McGuire, A. D., Schädel, C., Grosse, G., Harden, J. W., Hayes, D. J., Hugelius, G., Koven, C. D., Kuhry, P., Lawrence, D. M., Natali, S. M., Olefeldt, D., Romanovsky, V. E., Schaefer, K., Turetsky, M. R., Treat, C. C. and Vonk, J. E. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*, 520(7546), 171–179, 2015.
- Seitzinger, S. P., Kroeze, C., and Styles, R. V. Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere–Global Change Science*, 2, 267–279, 2000.
- Smith, R. W., Bianchi, T. S., Allison, M., Savage, C. and Galy, V. High rates of organic carbon burial in fjord sediments globally, *Nature Geoscience*, 8(6), 450–453, 2015.
- Sullivan, C. W. Dynamics of ammonium oxidizer activity and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) within and beneath Antarctic sea ice, *Marine Ecology Progress Series*, 62, 37–46, 1990.
- Thompson D. W., and Solomon S. Interpretation of Recent Southern Hemisphere Climate Change. *Science*, 296(5569), 895–899, 2002.
- Turner, J., Lu, H., White, I., King, J. C., Phillips, T., Hosking, J. S., and Deb, P. Absence of 21st century warming on Antarctic Peninsula consistent with natural variability, *Nature*, 535(7612), 411–415, 2016.
- Walter, S., Peeken, I., Lochte, K., Webb, A., and Bange, H. W. Nitrous oxide measurements during EIFEX, the European Iron Fertilization Experiment in the subpolar South Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters*, 32, 23613, 2005.
- Wilson, T. W., Ladino, L. A., Alpert, P. A., Breckels, M. N., Brooks, I. M., Browse, J., Burrows, S. M., Carslaw, K. S., Huffman, J. A., Judd, C., Kilthau, W. P., Mason, R. H., McFiggans, G., Miller, L. A., Nájera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M. and Temprado, J. V. A Marine Biogenic Source of Atmospheric ice-Nucleating Particles. *Nature*, 525, 234–238, 2015.
- Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., and Li, Y. A vertical gradient of nitrous oxide below the subsurface of the Canada Basin and its formation mechanisms. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(3), 2401–2411, 2014.



Zhang, J., Zhan, L., Chen, L., Li, Y., and Chen, J. Coexistence of nitrous oxide undersaturation and oversaturation in the surface and subsurface of the western Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(12), 8392–8401, 2015.

