TSPE19140-054-12

남·북극 현장관측을 통한 N₂O 발생 변화 연구

Investigation on variation of regions $N_2 0\ production$ with field observation



인천대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 "저농도 기후변화물질 분석기술 개발"과제의 위탁연구 "남·북극 현장관측을 통한 N₂O 발생 변화 연구"과제의 최종보고서로 제출합니다.



- (본과제) 총괄연구책임자 : 박 기 태
 - 위탁연구기관명 : 인천대학교
 - 산학협력단
 - 위탁연구책임자 : 김 일 남
 - 위탁참여연구원 : 윤 주 은
 - " : 김 성 수

보고서 초록

위탁연구과제명	남·북극 현장관측을 통한 N ₂ O 발생 변화 연구					
위탁연구책임자	김일남	해당단계 참여연구원 수	3	해당단계 연구비	50,	000,000 원
연구기관명 및 소속부서명	인천대학교 신	난학협력단	참여기업명	-		
국제공동연구	-					
요약(연구결과를	중심으로 개조식	500자이내)			보고서 면수	40
○ 연구목적 달	및 필요성					
■ 목적						
: N ₂ O 미량	분석기술을 활용	⊦한 남·북극 №	J₂O 발생 변화 연구	L		
■ 필요성						
- 인간 활동	에 의한 온실기	체 발생량의	증가와 극지방의 급	급격한 환경	변화는 히	배양의 질소
순환을 교	란하여 N ₂ O의	발생 변화를	유발할 수 있으	며, 최근 인	친구들에서	극지방의
온난화에	따른 환경변화기	· 온실가스 ·	발생량을 증가시켜	온난화를	더욱 가속	화시킬 수
있다는 주	장이 제기됨.					
- 남·북극 ㅈ	지역은 지리적 특	특성 및 여러	가지 제한요소로	인해 지구	온난화 7	Ì체인 N₂O
발생량 연	구 및 보고가	미흡하여 전	지구적인 기여도	에 대해 기	성확히 일	지 못하는
상황으로	전 지구적인 질	소 순환을 이	해하기 위해서는	남·북극의	N ₂ O 발상	당량에 대한
연구가 필~	연구가 필수적임.					
○ 주요 연구	내용 및 범위					
∎ 문헌을 통험	■ 문헌을 통한 북극 N₂O 농도 및 Flux 거동 조사					
▪ 북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N₂O 거동 비교분석						
■ 미량기체분	■ 미량기체분석기기인 CRDS를 활용한 해수 중 N₂O 농도 측정					
■ 남극 세종기지, 북극 다산기지 주변 해역 현장 조사를 통한 용존 N₂O 분포 파악 및						
Flux 추정						
■ 남·북극 N ₂ O 발생량 추정 비교 분석						
색 인 어	한 글 지구원	2난화, 북극,	남극, 아산화질소, (CRDS		
(각 5개 이상)	영 어 Globa	l Warming, A	Arctic, Antarctic, N	itrous Oxid	e, CRDS	

요 약 문

I.제 목

: 남·북극 현장관측을 통한 N2O 발생 변화 연구

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

목적

- N2O 미량 분석기술을 활용한 남·북극 N2O 발생 변화 연구

- 필요성
- 산업혁명 이후 인간 활동에 의해 전 지구적으로 온실기체의 발생량이 꾸준히 증가하고 있으며, 이로 인한 기후변화가 가속화 되고 있음. 기후변화의 주범인 온실기체를 줄이려는 국제적인 노력과 더불어 해양환경에서의 온실기체 발생량 변화를 파악하기 위한 연구들도 활발히 진행 중임.
- 극지방은 기후변화에 가장 민감한 지역으로, 남.북극의 지구 온난화 현상은 전 지구적 평균에 비해 약 2배 빠르게 나타나고 있음. 21세기 들어 서남극 빙상의 감소 속도가 약 5배 정도로 빨라지고 있고, 북극 해빙(sea ice)의 면적 및 두께 감소율도 가속화 되고 있으며, 육상 동토층의 해빙(permafrost thaw) 면적도 지 속적으로 증가하고 있음.
- 기후변화에 따른 극지방의 환경 변화는 온실기체(N₂O, CH₄, CO₂ 등)의 발생 변 화를 유발 할 수 있으며, 최근 연구들에서 극지방의 온도 증가에 따른 온실기체 발생량 증가가 나타나며 이로 인해 기후변화를 더욱 가속화 시킬 수 있다는 주 장이 제기됨.
- 남·북극 지역의 환경 변화에 따른 N₂O의 발생 변화를 정확히 이해하고 판단하기 위해서는 N₂O의 발생량과 발생 메커니즘 이해에 대한 연구가 필요하며, 극지방 에서의 정확한 현장 관측을 위한 분석방법이 뒷받침 되어야됨.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 결과

- 북극 N₂O 농도 및 flux 문헌조사 및 분석
 - 북극 N₂O 거동 문헌조사
 - 북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N₂O 거동 비교분석
- 분석기기 시험을 위한 연안 해역 용존 N₂O농도 및 flux 분석
 - 연안 해역 현장조사를 통해 수심별 용존 N2O 측정을 위한 시료 채취
 - CRDS Analyzer을 이용한 용존 N₂O 측정
 - 측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N₂O flux 추정
- 남·북극 연안 N₂O 현장관측
 - 남·북극 현장조사를 통해 수심별 용존 N2O측정을 위한 시료채취
 - CRDS Analyzer을 이용한 용존 N₂O 측정
 - 측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N₂O flux 추정

Ⅳ. 연구개발결과의 기대효과 및 활용계획

- 남.북극 해역의 기후변화와 N₂O 발생량 변화의 인과관계를 규명할 수 있는 기
 초 자료 확보
- ○기존의 수행되지 않은 선행연구를 통한 국내 해양연구 발전에 기여
- 극지연구소 인프라 기반의 온실기체 분석을 통한 기후변화 피드백 과정 이해
- N₂O 기체 분석을 통한 원천 기술 확보
- 2000년대 regime shift 현상 규명을 위한 연구 기반 확보와 기후변화와의 관계 규명
- 최적화된 분석 기술을 통한 자료 수집 시간 절약
- 매년 현장관측을 통해 축적된 방대한 database 구축

목

	1
ス	ŀ
· ·	

제 1 장 서론	6
1-1. 연구개발 목적 및 필요성	6
1-2. 연구개발 내용 및 범위	18
제 2 장 국내외 기술개발 현황	19
2-1 국내 동향 :	19
2-2 국외 동향	19
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 2	21
3-1 연구개발 목표 및 내용 2	21
3-2 연구개발 수행 결과 2	22
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	33
제 5 장 연구개발 결과의 기대효과	35
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보	36
제 7 장 참고문헌	37

제 1 장 서론

1-1절 연구개발 목적 및 필요성

1. 연구 배경 및 필요성

- 가. 인간 활동에 의한 온실기체 발생량 증가 및 기후변화 가속화
 - : 산업 혁명 이후 인간 활동에 의해 전 지구적으로 온실기체의 발생량이 지속적 으로 증가하고 있으며, 이로 인한 기후변화가 가속화 되고 있음(그림 1.1). 기 후변화의 주범인 온실기체를 줄이려는 국제적인 노력과 더불어 해양환경에서 의 온실기체 발생량 변화를 파악하기 위한 연구들도 활발히 진행 중임.



그림 1.1. 산업혁명 이후 대기 중 연간 온실기체(CO₂, N₂O, CH₄, CFC) 농도 변화(NOAA's Annual Greenhouse Gas Index).

- 나. 극지역의 기후변화에 따른 온실기체 발생량 변화
 - : 극지방은 기후변화에 가장 민감한 지역으로, 남·북극의 지구 온난화 현상은 전 지구적 평균에 비해 약 2배 빠르게 나타나고 있음. 21세기 들어 서남극 빙상의 감소 속도가 과거에 비해 약 5배 정도로 빨라지고 있고, 북극 해빙(sea ice)의 면적 및 두께 감소율도 가속화 되고 있으며(그림 1.2), 동토층의 해빙 (permafrost thaw) 면적도 지속적으로 증가하고 있음(Kitidis et al., 2010; Elberling et al., 2010). 기후변화에 따른 극지방의 환경 변화는 온실기체(N₂O, CH₄, CO₂ 등)의 발생 변화를 유발 할 수 있으며, 최근 연구들에서 극지방의 온도 증가에 따른 온실기체 발생량 증가가 나타나며 이로 인해 기후변화를 더욱 가속화 시킬 수 있다는 주장이 제기됨(Levasseur, 2013; Schuur et al., 2015).



그림 1.2. 1982 - 2013년 동안의 북극 해빙 면적: 다년 빙 면적의 평균(상층 행) 과 면적의 변화(하층 행), 10 - 11월(왼쪽), 12-1월(중간), 2-3월(오른쪽) (Lang et al., 2016).

- 다. N₂O(nitrous oxide, 아산화질소)
 - 기후변화와 밀접한 관계를 가지는 온실기체 중 N₂O는 지구 온실 효과에 약 6.2% 기여하고 그 효과는 가장 많이 존재하는 온실기체인 CO₂보다 약 300배 높음(IPCC, 2014). N₂O는 대기 중에서 약 120년의 긴 체류 시간을 가지고, 대 류권에서는 온실기체로 작용하며 성층권에서는 오존을 파괴하는 역할을 함 (Crutzen, 1991). 산업혁명 이후 대기 중 N₂O 농도는 270ppb에서 320ppb로 약 20% 증가하였고, 그 증가율은 연간 0.2%로 빠르게 진행되고 있음(Rapson and Dacres, 2014).



그림 1.3. 자연적인 온실기체 효과(왼쪽)와 인간활동에 의해 강화된 온실기체효과 (오른쪽)를 나타내는 모식도(Will Elder, NPS).

라. 해양의 N₂O

해양에서 N₂O는 미생물 활동에 의한 질산화과정(nitrification)과 탈질산화과 정(denitrification)에 의해 생성됨. 질산화과정은 산소농도가 20µM 보다 높은 환경에서 NH₄⁺가 NO₂⁻, NO₃⁻로 산화되는 과정으로 이 과정에서 부산물로 N₂O가 생성됨. 탈질산화과정은 산소농도가 20µM 보다 낮은 환경에서 NO₃⁻가 환원되어 N₂ 기체를 형성하는 과정으로 중간 산물로 N₂O가 생성됨(그림 1.4). 해양은 대기 중 N₂O의 주요 공급원으로, 총 연간 배출량(16-34 Tg N yr⁻¹)의 약 20%(4-7 Tg N yr⁻¹)를 차지함(Nevison et al., 1995; Seitzinger et al., 2000; Bange, 2006). 해양의 N₂O는 부영양화가 심하고 산소농도가 62.5µM 보 다 낮은 빈산소 환경(hypoxia)이 형성되는 연안환경에서 주로 생성 및 축적 됨. 축적된 해양의 N₂O는 대기로 방출되어 기후변화에 영향을 미침. 이로 인 해 기존 연구는 주로 발트 해(Baltic Sea), 흑해(Black Sea), 멕시코 만(Gulf of Mexico), 동중국해(East China Sea) 등과 같이 빈산소 출현 발생 비율이 높은 연안지역에서 N₂O 발생에 초점을 두어 진행 되었음(Diaz and Roseberg, 2008). 최근에는 국제적으로 대양(태평양, 대서양, 인도양 및 남북극 해)의 장 기조사 프로젝트(NOAA-ESRL, CCHDO, MEMENTO 등등)를 통해 N₂O 발 생량을 측정하고 이에 따른 환경 변화를 이해하려는 노력이 진행되고 있음. 하지만 남·북극 지역은 지리적 특성 및 여러 가지 제한요소로 인해 N₂O 발 생량 연구 및 보고가 미흡하여 전 지구적인 기여도에 대해 정확히 알지 못하 는 상황임. 그러므로 남·북극 지역의 기후변화와 관련하여 N₂O 발생량 변화 연구와 그 기작에 대한 이해가 요구됨.



그림 1.4. 해양에서 질산화 및 탈질산화 과정에 의한 N₂O 생성 기작 을 나타내는 모식도



그림 1.5. 전지구적 해양 표층에서의 △pN₂O 지도: (A) Nevison et al.(1995)에 의한 지도 (B) Suntharalingam and Sarmiento (2000)에 의한 지도.

- 2. 극지역의 환경변화로 인한 N₂O 발생에 미치는 영향
- 가. 북극 N₂O 발생량 연구
 - : 북극해 Eurasian Basin을 따라 Nansen-Gakkel Rigdge를 가로지르는 Nansen Basins에서 Amundsen Basin에 이르는 지역의 2012년 여름철 (8-9 월) N₂O와 CH₄ 발생량에 대한 연구를 진행함. 이 연구에서 극지역 혼합층 (Polar Mixed Layer, PML) 과 염분약층에서 N₂O와 CH₄의 포화도는 각각 42-111% 와 27-649%에서 변동하는 불균일(heterogeneous)한 분포를 나타냄 을 발견함 (그립1.6). 그리고 CH₄은 Nansen Basin에서 높게 나타난 반면에 N₂O는 Amundsen Basin에서 높은 공간 분포 패턴을 나타냄. 이 연구에서 수 피 순환의 역전 현상과 관련된 Eurasian Basin을 통한 중층수와 심층수가 이 동함에 따라 CH₄과 N₂O의 일부가 미생물 활동에 의한 소비가 이루어 질 수 있음을 제안 하였고, 급속한 환경변화에 따른 이 지역의 N₂O와 CH₄의 분포에 대한 정보의 기반을 다지고 전지구적 해양 순환과 기후 조절에 대해 중요한 역할을 할 것임을 시사함.



그림 1.6. PML과 염분약층(0-100m)에 대한 수직 단면도; (a) N₂O(nmol L⁻¹, % 포화도); (b) CH₄(nmol L⁻¹, %포화도). 점은 샘플링한 위치를 나타냄(Verdugo et al., 2016).

Kitidis et al., 2010의 연구에 따르면, 북극해의 North Atlantic Ocean 과 Beaufort Sea 사이의 North-West Passage (6700km transect)에서 N₂O 포화 도는 82-181%로 나타남. 저 포화도의 농도는 해빙이 녹은 융해수에 의한 영 향이고, 과포화된 농도는 다년생 해빙과 해빙인근 Mackenzie River plume에 의한 영향으로 판단 됨. 이 연구에서 해수 중 N₂O는 해빙 후퇴 증가는 북극 표층수의 N₂O 체류시간을 감소시킴으로 인해 온실기체들의 해양-대기 플럭스 가 증가할 것이라고 제안함.

Zhan et al., 2015는 Canada Basin과 Greenland Sea Basin에서 N₂O 농도를 보고 함. 이 두 지역의 N₂O 농도는 약 12-15.2nmol L⁻¹로 나타났으며, 이 분 포는 생물학적인 N₂O 생산보다 대기-해양 기체교환과 물리적 과정(수괴의 이 동, 혼합 등)에 의해 결정된다고 제시함.

- 나. 남극 N₂O 발생량 연구
- 해양 내부에서 유기물의 재무기화(remineralization)가 활발하게 진행되는 환경에서 N₂O는 유기질소의 분해되는 과정에 의해 생성량이 증가하게 됨 (Capone, 1991). 이러한 근거를 기반으로 Fuhrman and Capone (1991) 등은 해양 철 비옥화 실험(Ocean Iron Fertiliaztion, OIF) 이후에 N₂O 발생량이 증가 될 것이라고 예상하였고, Jin and Gruber (2003) 등은 모델링을 통해 남극 해에서 OIF에 의해 대기 중 CO₂ 감소와 해양의 N₂O 발생이 증가하는 것을 설명함.



그림 1.7. 철 비옥화 실험에 따른 해양과 대기의 CO_2 와 N_2O 반응(Jin and Gruber, 2003)

SOIREE(Southern Ocean Iron Enrichment Experiment, 1999)에서 호주 주 면 남극해에서 수행한 실험에서 실질적으로 밀도약층 부근에서 N₂O 농도가 증가하는 것을 발견하였으며 발생된 N₂O의 대기 방출에 의해 CO₂ 저감 효과 가 상쇄된다고 주장함(Law and Ling, 2001). 반면에 독일 극지연구소 AWI (Alfred-Wegener-Institute)의 주도하에 이루어진 EIFEX(European Iron Fertiliztion Experiment, 2004)에서는 OIF로 인해 해수 중 N₂O가 증가하는 현 상을 발견하지 못함(Walter et al., 2005). 이러한 상반된 결과는 OIF 실험에 따른 해양의 N₂O 발생관계를 명확하게 나타내지 못함.

Liqi et al., (2014)는 Bering Sea Basin 과 Indian Sector of the Southern Ocean 지역에서의 N₂O 분포 패턴을 비교함. 이 연구에 따르면 두 해역 표층 에서 N₂O농도는 대부분 대기와 평형상태에 가까웠고 남극해 지역이 북극해 지역보다 더 저포화상태가 나타남을 알아냄. 추정한 대기-해양 플럭스는 남극 해와 북극해에서 각각 -1.47--1.77, -0.34~-0.64 µmol m⁻² d⁻¹로 대기로의 공 급원으로 작용하지 않음을 나타냄. 그리고 N₂O의 수직분포는 북극해에서 11-46.9 nmol L⁻¹, 남극해에서 15.2-23.3 nmol L⁻¹로 나타남(그림 1.8). 이러한 결과들은 빛과 높은 산소 농도에 의해 N₂O 생산 과정이 저해된 결과로 보이 며, 이들 지역에서의 N₂O 농도 분포는 융해수와 해류 순환을 포함하는 물리 적 과정에 의해 결정되는 것으로 보임.



그림 1.8. Bering Sea Basin(a) 과 Indian Sector of the Southern Ocean(b) 에서의 N₂O 분포. (a)에서 흰색 원은 이 연구에서의 결과, 검은색 원은 Butler et al. (1989)의 연구에서의 결과를 나타냄 (Liqi et al., 2014).

남·북극해에서의 진행된 상기 연구들은 일부 대양지역을 중심으로 N₂O 연 구가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있음. 북극해의 경우 N₂O 포화도는 약 75-181% 범위로 나타나고, 저포화된 농도는 여름철 기온 상승으로 인해 융해 수의 증가에 따른 영향으로 판단됨. N₂O의 수직 분포를 결정하는 요인으로는 대륙붕 퇴적물에서의 질소순환과 물리적 요인에 의한 것으로 추정됨. 남극해 의 경우, 대부분의 해역에서 대기와 평형에 가까운 농도를 유지하는 것으로 나타남. 남극해도 북극해와 마찬가지로 여름철 융해수와 빛 억제 효과로 인한 결과로 추정됨. N₂O 발생량이 높은 주요 해역에 비해 남·북극 해역의 대기-해양 플럭스는 매우 낮게 나타나지만 전 지구적 N₂O 수지의 기여도는 아직 명확하게 알려진 바가 없음. 특히 남·북극 해역의 대양이 아닌 피오르드 (fjord), 만(bay)를 포함한 연안지역에서의 연구는 미흡하여 그 변화를 이해하 기에는 역부족임. 이들 지역은 수심이 얕고 반폐쇄적인 지형적 특성으로 인해 육상으로부터의 영양염 공급에 따른 높은 일차생산성이 나타남. 그러므로 수 층 및 퇴적층에서의 N₂O 발생량이 높고 대기로의 N₂O 공급원으로 작용할 가 능성이 있으므로 보다 더 많은 연구가 요구됨.

또한 현재 남·북극해에서 일어나는 기후변화 현상(빙하 감소, open water 증가, 담수 유입 증가, 기온 상승, 동토층 감소 등)은 이들 지역에서의 N₂O 발 생량 변화뿐만 아니라 대기-해양 N₂O 플럭스에도 중요한 영향을 미칠 것으로 판단됨. 더 나아가 N₂O 발생량 증가가 나타난다면 온실효과와 오존층 파괴 등으로 인한 기후 변화를 가속화 시킬 가능성이 존재함.

- 3. 남·북극 2000's regime shift 연구
 - 북극지역은 1990년대 후반/2000년대 초반을 기점으로 빙하 면적 감소율의 급격한 변동이 관측됨. 1960년대부터 약 1990년대 후반까지 2-3년의 주기적인 변동성을 나타내며 감소하였고, 1997년 이후에 들어서 빙하 면적의 감소 경향 은 더욱 가속화되었으며 2-3년의 주기적 변동성이 없는 지속적 감소가 보고 됨(그림 1.9).



그림 1.9. 1953년부터 현재까지 북극해의 해빙 면적 변동(Meier et al., 2012).

2000년대 regime shift 현상은 해빙 감소 및 담수유출량 등의 물리적 요인뿐 만 아니라 생물학적 요인에서도 나타남. Frigstad et al. (2013)은 노르웨이 연 안수의 유기탄소 및 질소의 regime shift가 나타남을 보고함. 수층에서 입자성 유기탄소와 질소 및 용존 유기질소가 2000년 이후 급작스러운 증가현상이 나 타나며 이는 영양염이 풍부한 담수 유출량의 증가로 인한 결과로 추정함.

남극해도 1950년대 이후부터 표층 기온이 상승하고 있고 이러한 온난화는 남극해의 빙하 감소, 목초지 확장(greening) 등의 원인으로 추정됨. 남극 일부 지역에서는 2000년대 regime shift 현상이 관측되었고 남극 반도에서 1990년 대 후반을 기준으로 하여 이후에는 표층 기온의 증가 추세가 감소하는 추세 로 변함. 또한 남극해의 2000년대 기온의 감소 현상은 해빙 농도(sea ice concentration)에서도 나타남. 2000년대 전에는 감소 추세였던 해빙 농도는 2000년대 이후 증가하고 있는 것이 보고됨(Turner et al., 2016).



그림 1.10. 연평균 해빙 농도의 경향 (Turner et al., 2016)

온실기체(CH₄)의 regime shift 현상도 나타나고 있음이 발견 됨. 전 지구적 으로 대기 중 CH₄ 농도는 2000년대 초반까지 꾸준히 증가하는 추세를 나타내 다 2000-2006년까지 그 농도는 꾸준히 유지 되는 경향이 나타남. 이러한 경향 은 대기 중 CH₄ 동위원소를 통해 더 뚜렷하게 확인 할 수 있음 (그림 1.11). Schaefer et al. (2016)는 대기 중 메탄농도와 δ¹³C의 분석을 통해 CH₄의 기원 이 화석연료에서 생물으로 변동 되었을 것이라고 제시 함.



그림 1.11. 1980년부터 2015년까지 대기 매탄 농도와 δ¹³C의 전지구적 변동 (Schaefer et al., 2016).

위와 같이 선행 연구를 통하여 남·북극 해역에서의 N₂O 발생량 변화에 대 한 연구의 중요성과 보완점을 파악하고 2000년대 regime shift 현상에 대한 원인은 불분명 하지만 이 지역에서의 기후변화가 직·간접적으로 N₂O 발생 및 regime shift 현상과 관계가 있을 것으로 판단 됨. 그러므로 본 연구에서는 남·북극 연안지역에서 현장관측을 토대로 하여 기후변화에 따른 N₂O발생 변 화와 대기-해양 N₂O flux 추정을 통한 극지역에 전지구적인 대기 중 N₂O 공 급원으로서의 기여도를 파악하고자 함. 나아가 2000년대 regime shift를 유발 하는 환경 요인에 대해서도 판단 및 분석 하고자 함.

4. 현장 관측 지역

가. 북극 Kongsfjorden



나. 남극 Maxwell Bay



그림 1.13. 남극 세종기지 인근에 위치한 Maxwell Bay (Moon et al., 2015).

1-2절. 연구개발 내용 및 범위

- 1. 북극 N₂O 농도 및 flux 문헌조사 및 분석
 - 북극 N₂O 거동 문헌조사
 - 북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N2O 거동 비교분석
- 2. 분석기기 시험을 위한 연안 해역 용존 N2O농도 및 flux 분석
 - 연안 해역 현장조사를 통해 수심별 용존 N2O 측정을 위한 시료 채취
 - CRDS Analyzer을 이용한 용존 N₂O 측정
 - 측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N₂O flux 추정

3. 남·북극 연안 N2O 현장관측

- 남·북극 현장조사를 통해 수심별 용존 N2O측정을 위한 시료채취

극지연구소

- CRDS Analyzer을 이용한 용존 N₂O 측정
- 측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N₂O flux 추정

제 2 장 국내외 기술개발 현황

2-1절. 국내 동향

- : '북극 스발바르 피오르드 지형변화연구' 사업 (미래창조과학부/해양극지원천기술 개발사업)을 통하여 북극 다산기지인근의 콩스피오르드 연안에서의 온실가스 (N₂O) 농도 분포를 조사하였으며, 그 결과 여름철 북극 연안이 대기 중 N₂O의 발원지로 작용 할 수 있음을 확인함.
- : 위 연구에서는 Gas Chromatography(GC) 분석 기법을 기본으로 N₂O 농도를 관 측하였음. GC 기반 분석법의 경우, 미량의 가스 물질 분석에 우수한 검출 한계 를 보이지만, 여러 가지 제한 요소(고압가스용기 활용, 기기 구성의 복잡성 등) 로 인해 현장 관측 활용에 한계가 있음.

2-2절. 국외 동향

- 1. 해외 선진 연구기관의 기후변화물질 분석 기술 개발 및 활용 사례
 - 가. Marine Methane and Nitrous Oxide (MEMENTO, 2009년 시작) 프로젝트
 - : 독일의 연구기관인 Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel (GEOMAR)에 서 Marine Methane and Nitrous Oxide (MEMENTO, 2009년 시작) 프로젝트 를 통해 해양 기원 CH₄ 및 N₂O 발생 변화 연구를 선도하고 있음(그림 2.1).
 (https://memento.geomar.de/).
 - 나. NOAA ESRL Global Monitoring Division
 - : 미국 NOAA의 Earth System Research Laboratory에서 Gas chromatography- ECD detector를 이용하여 전 지구적 N₂O 연구를 주도하고 있으며, 하와이, 그린란드, 남극 등 5개 관측소에서 대기 중 N₂O의 농도를 실 시간으로 관측하고 분석하여 기후변화에 대한 N₂O의 분포연구를 진행하고 있 음(그림 2.2).

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



그림 2.1. 독일 GEOMAR에서 개발하여 활용 중인 기후변화물질 (CH₄, N₂O) 분석기기



그림 2.2. NOAA ESRL에서 사용하는 N₂O 분석 시스템 모식도(좌) 와 NOAA 하와이 마우나 로아 관측소의 대기 중 N₂O 분석 장치(우).

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

3-1절 연구개발 목표 및 내용

연차	연구개발 목표	연구개발 내용		
2017	북극 N ₂ O 거동 문헌 조사	 기존 연구된 콩스피오르드 해역의 N₂O 수평, 수직적 농도 분포 파악 기존 연구된 콩스피오르드 해역의 N₂O flux 분포 파악 		
	북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N ₂ O 거동 비교분석	 기존 연구된 온대연안 빈산소 해역의 N₂O 수 평, 수직적 농도 분포 파악 기존 연구된 온대연안 빈산소 해역의 N₂O flux 분포 파악 북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N₂O 농도 및 flux 비교 		
2018	연안 해역 용존 N ₂ O 측정을 위한 시료채취	- 분석기기 시험을 위한 연안 해역의 N ₂ O 샘플 링(남극 Marian cove)		
	연안 해역 용존 №2 농도 측정 및 flux 추정	 CRDS Analyzer를 이용한 용존 N₂O 농도 측정 N₂O 플럭스 추정을 위한 MATLAB Program Coding 측정된 데이터를 활용하여 N₂O flux 추정 		
	자료 정리 및 보고서 작성	- 용존 N ₂ O 농도 및 N ₂ O flux 자료 정리 및 보 고서 작성		
2019	남·북극 연안 N ₂ O 공간분포 관측	 남극 세종기지 근처 해역인 Marian Cove와 북 극 다산기지 근처 해역인 Konsfjorden 에서 용존 N₂O 측정을 위한 해수 샘플 채취 최신미량기체 분석기기인 CRDS를 활용하여 용존 N₂O 농도 측정 		
	관측 자료를 활용한 N ₂ O 플럭스 계산	- Air-sea gas exchange 모델을 이용하여 해양- 대기 간 N ₂ O의 기체 교환량을 추정하여 남·북극 지역이 Source or Sink 지역인지 파악		

3-2절 연구개발 목표 및 내용

1. 북극 N₂O 농도 및 Flux 문헌 조사 및 분석

가. 북극 N₂O 거동 문헌 조사

- (1) Kongsfjorden 지역에서 수층 N₂O 농도 수직 분포 조사
 - 수심별 N₂O는 6.5-11.0 nM 의 범위의 농도로 나타났으며, Vertical 8 정점의 표층에서 가장 높은 N₂O값을 나타남. 대체적으로 높은 N₂O 값을 나타내는 곳은 수심이 깊은 외해의 저층에서 높은 경향을 보임.
 - 수심별 N₂O는 51-86%의 범위의 포화도를 나타냈으며, 조사기간 동안의 모든 수심에서 N₂O 농도는 불포화상태였음. Vertical 9 정점을 제외한 외해가 연안에 비해 높은 포화도를 갖는 경향이 나타남. 조사 당시 Vertical 9 정점은 연안지역에서 흘러나온 강물에 영향을 받아 다른 곳에 비해 표층수의 농도가 낮았을 것으로 추정됨. 저층의 농도는 외측 정점의 농도와 유사하게 나타남.



그림 3.1 Kongsfjorden에서 2016년 7월 수층 N₂O 농도와 N₂O 포화도 의 수직분포

- (2) Kongsfjorden 지역에서 수층 N₂O 농도 수평 분포 조사
 - N₂O의 표층에서의 농도 범위는 7.7-10.9 nM 로 나타났으며, 용존산소와 같이 피오르드 만 내측과 북쪽 연안 쪽에서 낮은 농도를 나타내었음.
 서쪽으로부터 유입되는 해류에 영향을 받은 것으로 추측됨 (그림 3.2).
 - N₂O 포화도의 표층에서의 범위는 61-86%로 나타났으며, 표층수의 N₂O
 농도는 조사기간 동안 불포화 상태를 나타냈음. 피오르드 만 내측 지역에서는 N₂O 농도가 낮았으며 포화도 역시 낮은 농도 값을 나타내었음.

그림 3.2. Kongsfjorden에서 2016년 7월 표층 N₂O 농도 (중), N₂O 포화도 (하)

- (3) Kongsfjorden 지역에서 N₂O flux의 수평 분포 조사
 - Kongsfjorden에서 2016년 7월 측정된 N₂O flux의 범위는 -4.6 -1.26 µmol/m²/d 로 관측되었음. 표층수의 N₂O 농도분포와 유사한 결과로 수층의 N₂O농도가 높았던 만 내측이 외측보다 더 큰 음의 플럭스 값을 보였음. 결과적으로 Kongsfjorden 수층은 대기 중 N₂O의 sink (air → sea)로의 역할을 하는 것으로 추정됨 (그림 3.3).

그림 3.3. Kongsfjorden에서 2016년 7월 해양-대기 간 N₂O 플럭스

- 나. 북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N2O 거동 비교분석
- (1) 온대연안 빈산소 해역의 용존 N₂O 수직 분포
- 진해만에서의 N₂O 농도는 6월에는 3.68-6.13 nM 의 농도를 보이며 7월에는 3.57-7.72 nM의 농도를 보임. 8월의 경우에는 0.580-5.51 nM 의 범위의 농도를 나타내며 9월에는 1.59-4.55 nM 의 농도 범위를 나타냄. 전체적으로 뚜렷한 수직적 차이를 보이지는 않으나 6월의 표층에서는 서로 다른 농도 값을 보임. 7월의 36번 정점에서 7.72 nM 의 값이 유독 높은 농도를 보임.

그림 3.4. 진해만의 계절별 N20 수직 프로파일

- (2) 온대연안 빈산소 해역의 용존 N₂O 수평 분포
 - Northern Gulf of Mexico (nGOM)에서 7월 달 N₂O flux의 발생량 범위는 9.0±20.6-35.1±26.3 µmol·m⁻²·d⁻¹ (+: sea → air) 의 값을 나타냄. 이 값은 동일해역에서 계산된 이전 값들과 유사한 범위에 있음. 이러한 결과는 nGOM 해역이 N₂O의 '핫스팟'이라는 것을 대변함. 공간적으로는 육지 인근 (< -20 m isobaths),에서 높은 N₂O flux를 나타내었고, 외해 쪽으로 갈수록 상대적으로 낮은 N₂O flux (< -25 µmol·m⁻²·d⁻¹)를 나타냄.

그림 3.5. Northern Gulf of Mexico에서 1985부터 2007까지 평균한 7월경 N₂O flux 공간분포

- (3) 북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N₂O flux 비교분석
 - 수심별 N₂O 농도는 북극이 6.5 11.0 nM 의 농도를 나타내며 진해만의 조사기간 동안의 N₂O 농도는 0.58 - 7.72 nM 의 농도를 나타냄. 두 지역 간의 N₂O 농도의 차이는 물리화학적인 요인이 농도에 영향을 미친 것으로 추정됨. 북극은 수심의 증가에 따라 N₂O 농도가 증가하는 경향을 보이지만 진해만의 경우는 수심에 의한 차이가 나타나지 않음.
 - 2016년 7월 Konsfiorden에서 측정한 N₂O flux는 -4.6--1.26 µmol/m²/d
 의 범위를 나타내며 nGOM의 경우는 9.0±20.6-35.1±26.3 µmol/m²/d를
 나타냄. 이러한 결과를 보면 Konsfiorden은 sink (air → sea) 의 역할을
 하며 nGOM는 source(sea → air) 역할을 한다는 것을 알 수 있음. 높은
 flux를 나타내는 nGOM은 여름철 낮은 산소 농도의 영향으로 탈질소화
 과정에서 N₂O 생산이 촉진되었을 것으로 추정됨.
- 2. 분석기기 시험을 위한 연안해역 용존 N₂O 농도 및 Flux 분석

가. 용존 N₂O 측정을 위한 시료 채취

- (1) 남극 세종기지 주변 해역에서 수층 N₂O 측정을 위한 해수 샘플링
 - N₂O 농도 측정 및 플럭스 추정을 위해 2018년 2월 남극 세종기지 인근
 Marian cove 총 15개 Station에서 44개 depth에서 샘플링했으며,
 Duplicate로 인해 총 시료 수는 88개임(그림 3.6).

그림 3.6 Marian Cove map과 2018년 1월 Sampling Station

- 나. 용존 N₂O 농도 측정 및 flux 추정
 - (2) 2017 남극 Marian cove의 용존 N₂O 농도 수직분포
 - 수심별 N₂O 농도는 5.6-7.3 nM 의 범위로 나타났으며, Vertical 5 정점의 표층에서 가장 높은 N₂O 값을 나타남. 전체적으로 낮은 N₂O 농도가 나타났음.
 - N₂O 포화도는 35.9-51.4% 범위로 나타났으며, 조사기간 동안 모든 수심에서 N₂O 농도는 불포화 상태였음.

그림 3.7 Marian Cove에서 2017년 2월 1월 수층 N₂O 농도와 N₂O 포화도 수직분포

- (3) 2017 남극 Marian cove에서의 N₂O flux의 수평분포
 - Marian Cove에서 2017년 2월 측정된 N₂O 농도와 N₂O 대기 농도, 그리고 바람 속도를 이용해 계산한 표층 N₂O flux의 범위는 40.3--8.4 µmol·m⁻² d⁻¹로 관측되었음. 전체적으로 저포화 상태였던 표층 N₂O 농도와 유사한 결과로 이는 2017년 2월에 남극 Marian Cove에서 결과적으로 대기중 N₂O가 해양으로 sink되고 있었다는 것을 의미함.

그림 3.8. Marian Cove에서 2017년 2월 표층 N₂O 해양-대기 평형값(flux)

- (4) 2018 남극 Marian cove의 용존 N₂O 농도 수직분포
 - 수심별 N₂O 농도는 7.2-10.8 nM 의 범위로 나타났으며, Vertical 13
 정점의 저층에서 가장 낮은 N₂O 값을 나타남. 전체적으로 낮은 N₂O 농도가
 나타났지만, 2017년보다는 높은 농도로 나타남
 - N₂O 포화도는 49.3-73.4% 범위로 나타났으며, 2017년도 보다 높은 N₂O 포화도를 나타냈지만 역시나 조사기간 동안 모든 수심에서 N₂O 농도는 불포화 상태였음.

그림 3.9. Marian Cove에서 2018년 1월 수층 N₂O 농도와 N₂O 포화도 수직분포

- (5) 2018 남극 Marian cove의 N₂O flux의 수평분포
 - N₂O Flux 는 -4.71--0.46 µmol·m⁻²·d⁻¹ 범위로 나타남. 여전히 sink(대기->바다)되는 경향을 보이긴 하지만, 2017년도와 비교했을 때 확연히 낮은 flux가 나타남. 차이가 나타나는 이유는 2017년도에 N₂O 농도가 더 낮았기도 했지만, 풍속이 2017년에는 최대 9.4m/s로 높은데 반해 2018년에는 최대 4.8m/sec로 바람의 영향을 많이 받는 해양-대기 교환의 특징 때문인 것으로 추정됨.

3. 남·북극 연안 N₂O 현장 관측

- 가. 남·북극 연안 N2O 공간분포 관측
- (1) Marian cove 지역에서 수층 N₂O 측정을 위한 해수 샘플링
 - N₂O 농도 측정 및 플럭스 추정을 위해 2019년 1월-2월 남극 세종기지
 인근 Marian cove 지역 총 5개 Station에서 개 depth에서 해수 샘플링
 (초록색 동그라미).
 - 2017-2019 총 3년에 걸쳐 해수 샘플링을 완료하였으며, 이를 이용하여 N₂O 공간 분포도 작성.
 - 2019년도는 현장 상황으로 Marian Cove 5개 정점에서만 샘플링이
 가능하여, 수직 공간 분포도를 작성.

- (2) Konsfjorden지역에서 수층 N₂O 측정을 위한 해수 샘플링
 - 2019년 7월 북극 다산기지 인근 Konsfjorden 지역 총 10개 Station에서 해수 샘플링을 진행하였으며 총 샘플수는 44개임.

그림 3.12. Konsfjorden 샘플링 정점맵

- (3) 2019 남극 Marian cove의 용존 N₂O 농도 분포
 - 수심별 N₂O 농도는 13.14 16.48 nM 의 범위로 나타났으며, ST 03 표층
 부근에서 가장 높은 N₂O 값을 나타남. 전체적으로 낮은 N₂O 농도가
 나타났음.
 - N₂O 포화도는 87.34 109.24% 범위로 나타났으며, 평균 97.63%로 대기와 거의 평형상태를 이루었음.

그림 3.13. 2019 Marian Cove 정점별 수직 N₂O 프로파일과 수직 컨투어맵

- (4) 2019 북극 Konsfjorden의 용존 N₂O 농도 분포
 - N₂O 농도는 9.63 13.21 nM 범위로 나타났으며, ST 05 표층 부근에서 가장 높은 №2O 값을 나타남.
 - N₂O 포화도는 74.25-95.78% 범위로 나타났으며, 평균 83.13%로 Konsfjorden 전 지역에서 불포화 상태로 나타남.

그림 3.14. 2019 Konsfjorden 표층 N₂O 농도 분포(좌), 표층 N₂O 포화도 분포(우)

- (1) 측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N₂O flux 추정
 - 남극 세종기지 근처 해역인 Marian Cove에서는 현장 상황으로 5개 (그림 3.11. 초록색 동그라미) 정점에서만 샘플링이 가능하여, 표층 N₂O 분포 컨투어 맵 작성이 불가능하였음.
 - 각 정점별 N₂O Flux 값은 -3.05 -0.27 (평균 -1.37) µmol m⁻² d⁻¹ 로 나타나였으며, 이를 통해 Marian Cove 해역은 대기 N₂O의 Sink 지역으로 추정됨.

ST	3	7	13	16	19	Avg
Flux	-0.27	-1.07	-3.05	-1.08	-1.37	-1.37

표1. 2019 Marian Cove 표층 N₂O Flux(μ mol m⁻² d⁻¹)

 북극 다산기지 근처 해역인 Konsfjorden에서 Air-sea exchange 모델을 이용하여 추정한 해양-대기 간 N₂O flux는 -2.44 -0.2 µmol m⁻²·d⁻¹으로 나타났으며, 평균 -0.96µmol m⁻²·d⁻¹으로 Konsfjorden 해역은 전 세계적 N₂O 측면에서 봤을 때, Sink 지역으로 판단

그림 3.15. 2019 Konsfjorden 표층 N₂O Flux

제 4 장 연구개발목표 달성도

1. 최종목표

남·북극 연안 N₂O 현장관측

2. 연차별 연구목표

연차	연구 목표	연구 내용
1차년도 (2017)	북극 N ₂ O 농도 및 flux 문헌조사 및 분석	북극 №O 농도 및 flux 문헌조사
		북극해역과 온대연안 빈산소 해역의 N ₂ O 농도 및 flux 비교분석
2차년도 (2018)	분석기기 시험을 위한 한반도 연안 해역 용존 N ₂ O농도 및 flux 분석	한반도 연안 해역 현장조사를 통해 수심별 용존 N ₂ O 측정을 위한 시료 채취
		CRDS Analyzer을 이용한 용존 N ₂ O 측정
		측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N ₂ O flux 추정
3차년도 (2019)	남·북극 연안 N ₂ O 현장관측	남·북극 현장조사를 통해 수심별 용존 N ₂ O측정을 위한 시료채취
		CRDS Analyzer을 이용한 용존 N ₂ O 측정
		측정을 통해 생산된 자료를 이용하여 N ₂ O flux 추정

3. 연구개발목표 및 달성도

성과목표	세부목표	평가지표	검증 방법	달성 도 (%)
북극 연안 N ₂ O 문헌 분석	북극 N ₂ O 농도 및 flux 문헌조사	- 본 과제를 통해 분석된 문헌 자료의 활용성 평가	DB 구축 1건	50
	북극해역과 연안 빈산소 해역의 N ₂ O 농도 및 flux 비교	- 본 과제를 통해 분석된 문헌 자료의 활용성 평가	DB 구축 1건	50
한반도 연안 N ₂ O 현장 관측	CRDS Analyzer를 이용한 현장 시료 용존 N ₂ O 측정	- 본 과제를 통해 개발된 분석기기의 남북극 현장 활용성 평가	DB 구축 1건	50
	N2O flux 추정	- 신규 분석기술을 통한 현장 관측 결과물의 과학적 중요성 평가	DB 구축 1건	50
남·북극 N ₂ O 현장 관측	남·북극 연안 N ₂ O 공간분포 관측	- 본 과제를 통해 개발된 분석기기의 남북극 현장 활용성 평가	DB 구축 1건	50
	관측자료를 활용한 N ₂ O flux 계산	- 신규 분석기술을 통한 현장관측 결과물의 과학적 중요성 평가	DB 구축 1건	50

제 5 장 연구개발 결과의 기대 효과

- · 북극 해역의 기후변화와 N₂O 발생량 변화의 인과관계를 규명할 수 있는 기
 초 자료 확보
- 기존의 수행되지 않은 선행연구를 통한 국내 해양연구 발전에 기여
- 국지연구소 인프라 기반의 온실기체 분석을 통한 기후변화 피드백 과정 이해
- N₂O 기체 분석을 통한 원천 기술 확보
- 2000년대 regime shift 현상 규명을 위한 연구 기반 확보와 기후변화와의 관계 규명

극지연구소

- 최적화된 분석 기술을 통한 자료 수집 시간 절약
- 매년 현장관측을 통해 축적된 방대한 database 구축

제 6 장 연구개발과정에서 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 항목들들이 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)
- HIPPO (HIAPER Pole-to-Pole Observations)는 2009년부터 다년간 전 지구적인 탄소순환와 온실기체 분포를 모니터링하기 위해 남극점부터 북극점까지의 대기 미량가스 농도를 항공관측(고도 0~15km)으로 모니터링하고 있음.

제 7 장 참고문헌

- Anthony et al., 2016, Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s, Nature Geoscience, 9, 679–682.
- Bange, H. W., 2006, New directions. The importance of oceanic nitrous oxide emissions. Atmos. Environ., 40, 198 199.
- 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., 2005, Sulphuric acid closure and contribution to nucleation mode particle growth, Atmos. Chem. Phys., 5, 863 - 878, doi:10.5194/acp-5-863-2005.
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O., and Warren, S. G., 1987, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo, and climate, Nature, 326, 655 - 661, doi:10.1038/326655a0
- Crutzen, P. J., 1991, Methane's sinks and sources. Nature, 350(6317), 380-381.
- DeConto, R.M., and D. Pollard., 2016, Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise. Nature, 531, 591–597.
- Diaz, R. J., and R. Rosenberg., 2008, Spreading dead zones and consequences for marine ecosystem. Science, 321, 926–929.
- E. A. Kort, S. C. Wofsy, B. C. Daube, M. Diao3, J. W. Elkins, R. S. Gao,
 E. J. Hintsa, 2012, Atmospheric observations of Arctic Ocean methane emissions up to 82° north, Nat. Geosci.
- Elberling et al., 2010, High nitrous oxide production from thawing permafrost, Nature Geoscience 3, 332-335;
- Elberling, B., Christiansen, H. H., & Hansen, B. U., 2010, High nitrous oxide production from thawing permafrost. Nature Geoscience, 3(5), 332–335.
- Frigstad, H., Andersen, T., Hessen, D. O., Jeansson, E., Skogen, M., Naustvoll, L. J., and Bellerby, R. G., 2013, Long-term trends in carbon, nutrients and stoichiometry in Norwegian coastal waters: evidence of a regime shift. Progress in Oceanography, 111, 113–124.
- Fuhrman, J. A., and Capone, D. G., 1991, Possible biogeochemical consequences of ocean fertilization. Limnol. Oceanogr., 36, 1951–1959.

Haywood, J. and Boucher, O., 2000, Estimates of the direct and indirect

radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, Rev. Geophys., 38(4), 513 - 543, doi:10.1029/1999RG000078.

- IPCC, 2013, Climate Change, 2013, The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- IPCC, 2014, Climate Change 2014 : Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Farahani, E., Kadner, S., Seyboth, K., Adler, A., Baum, I., Brunner, S., Eickemeier, P., Kriemann, B., Savolainen, J., Schlömer, S., von Stechow, C., Zwickel, T., Minx J.C. (Eds). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Islam A, Cho Y, Yim UH, Shim WJ, Kim YH, Kim S., 2013, 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. J. Hazard. Mater. 263:404 - 11.
- Jang, S., Park, K.-T., Lee, K., and Suh, Y.-S., 2016, An analytical system enabling consistent and long-term measurement of atmospheric dimethyl sulphide, Atmos. Environ., 134, 217 - 223, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.03.041.
- Jin, X., & Gruber, N. Offsetting the radiative benefit of ocean iron fertilization by enhancing N₂O emissions. Geophysical Research Letters, 30(24), 2249, 2003.
- Jungkunst, H. F., Soil science: Arctic thaw, *Nature Geoscience*, 2010, 3, 306–307.
- Kim, K., Yabushita, A., Okumura, M., Saiz-Lopez, A., Cuevas, C. A., Blaszczak-Boxe, C. S., Min, D. W., Yoon, H.-I., and Choi, W., 2016, Production of molecular iodine and triiodide in the frozen solution of iodide: implication for polar atmosphere, Environ. Sci. Technol., 50, 1280 - 1287, doi:10.1021/acs.est.5b05148.
- Kitidis, V., Upstill-Goddard, R. C., and Anderson, L. G., 2010, Methane and nitrous oxide in surface water along the North-West Passage, Arctic

Ocean. Marine Chemistry, 1(121), 80-86.

- Lang, Andreas; Yang, Shuting; Kaas, Eigil. Sea ice thickness and recent Arctic warming. Geophysical Research Letters, 2016.
- Law, C. S., and Ling, R. D., Nitrous oxide flux and response to increased iron availability in the Antarctic Circumpolar Current. Deep-Sea Res. II, 48, 2509–2527, 2001.
- Levasseur, M., 2013, Impact of Arctic meltdown on the microbial cycling of sulphur, Nat. Geosci., 6, 691 700.
- Liqi, C., Jiexia, Z., Liyang, Z., Yuhong, L., and Heng, S., 2014, Differences in nitrous oxide distribution patterns be-tween the Bering Sea basin and Indian Sector of the Southern Ocean. Acta Oceanologica Sinica, 33(6), 9–19.
- Maher, D.T., Santos, I.R., Leuven, J.R.F.W., Oakes, J.M., E. D. V., Eyre, B.D., 2013b, Novel use of cavity ring-down spectrometry to investigate aquatic carbon cycling from microbial to ecosystem scales. Environ. Sci. Technol. 47, 12938 - 12945.
- Meier, W. N., Stroeve, J., Barrett, A., & Fetterer, F., 2012, 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.
- Nevison, C. D., Weiss, R. F., and Erickson III, D. J., 1995, Global oceanic emissions of nitrous oxide, J. Geophys. Res., 100(C8), 15809 15820.
- O'Dowd, C. D and Leeuw, G. D., 2007, Marine aerosol production: a review of the current knowledge. Phil. Trans. R. Soc. A 365, 1753 1774
- O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J. & Putaud, J. P., 2004, Biogenically-driven organic contribution to marine erosol. Nature 431, 676 - 780. (doi:10.1038/nature02959)
- O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J., and Putaud, J.-P., 2004, Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, Nature, 431, 676 680.
- Park KT, Lee K , 2008, High-frequency, accurate measurement of dimethylsulfide in surface marine environments using a microporous membrane contactor. Limnology and Oceanography-Methods 6: 548 - 557.
- Park, H., Sherstiukov, A. B., Fedorov, A. N., Polyakov, I. V., Walsh, J. E., 2014, An observation-based assessment of the influences of air temperature and snow depth on soil temperature in Russia, *Environmental Research Letters*, 9, 064026.

- 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., 2013, Linking atmospheric dimethyl sulfide and the Arctic Ocean spring bloom, Geophys. Res. Lett., 40, 155 - 160, doi:10.1029/2012GL054560.
- Preunkert, S., Jourdain, B., Legrand, M., Udisti, R., Becagli, S., and Cerri, O., 2008, Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions, J. Geophys. Res., 113, D15302, doi:10.1029/ 2008JD009937.
- Quinn, P. K. and Bates T. S., 2014, Ocean-derived aerosol and its cliamte impacts. Treatise on Geochemistry (Second Edition), 5, 317–330.
- Quinn, P. K. and Bates, T. S., 2011, The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions, Nature, 480(7375), 51 56.
- Rapson, T.D and Dacres, H., 2014, Analytical techniques for measuring nitrous oxide, Trends Anal. Chem. 54, 65–74.
- Repo, M., E., Susilutoto, S., 2009, Lind, S., E., Jokinen, S., Elsakov, V., Biasi, C., Virtanen, T., Martikainen, P., J., Large N₂O emissions from cryoturbated peat soil in tundra, *Nature Geoscience*, 2, 189–192.
- Schaefer, H., Fletcher, S. E. M., Veidt, C., and Lassey, K. R., 2016, A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by ¹³CH₄. Science, 352, 80–84.
- Schuur E.A.G, et al. ,2015, Climate change and the permafrost carbon feedback. Nature 520(7546):171 179.
- Seitzinger, S. P., Kroeze, C., and Styles, R. V., 2000, Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. Chemosphere–Global Change Sci., 2 ,267 279.
- Smith, R.W., Bianchi, T.S., Allison, M., Savage, C., Galy, V., 2015. High rates of organic carbon burial in fjord sediments globally. Nat. Geosci. NGEO2421.
- Thompson D.W.L and Solomon S., 2002, Interpretation of Recent Southern Hemisphere Climate Change. Science, 296, 895–899.
- Turner, J., Lu, H., White, I., King, J. C., Phillips, T., Hosking, J. S.,and Deb, P., 2016 Absence of 21st century warming on Antarctic Peninsula

consistent with natural variability, Nature, 535 (7612), 411-415, 2016.

- Verdugo, J., Damm, E., Snoeijs, P., Díez, B., & Farías, L., 2016, Climate relevant trace gases (N₂O and CH₄) in the Eurasian Basin (Arctic Ocean). Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 117, 84–94.
- Walter, S., Peeken, I., Lochte, K., Webb, A., and Bange, H. W., 2005, Nitrous oxide measurements during EIFEX, the European Iron Fertilization Experiment in the subpolar South Atlantic Ocean. Geophysical Research Letters, 32, 23613.
- Wilson, T. W.; Ladino, L. A.; Alpert, P. A.; Breckels, M. N.; Brooks, I. M.;
 Browse, J.; urrows, S. M.; Carslaw, K. S.; Huffman, J. A.; Judd, C.;
 Kilthau, W. P.; Mason, R. H.; McFiggans, G.; Miller, L. A.; Najera, J. J.;
 Polishchuk, E.; Rae, S.; Schiller, C. L.; Si, M.; Temprado, J.' V.; et al.,
 2015, A Marine Biogenic Source of Atmospheric ice–Nucleating Particles.
 Nature, 525, 234–238.
- Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., and Li, Y., 2014, 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.

