

저농도 기후변화물질 분석기술 개발

Developments of Analytical Methods for Climate Regulating
Components and its application to Polar Environment



2020. 02. 28.

한국해양과학기술원
부설 극지연구소

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “저농도 기후변화물질 분석기술 개발”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2020. 02. 28

연구책임자 : 박기태

참여연구원 : 강효진, 김수민, 김연태, 김재석,
김정현, 김진석, 남성진, 남승일,
박상중, 박정은, 박지연, 서원석,
안서희, 윤영준, 장세현, 장은호,
장지이, 최진희, 최태진

위탁연구기관명 : 인천대학교, 한국기초과학지원연구원

위탁연구책임자 : 김일남, 장경순

보고서 초록

과제관리번호	PE19140	해당단계 연구기간	2017.03.20. ~2019.12.31	단계 구분	1/ 1
연구사업명	중 사업명	기관목적사업			
	세부사업명				
연구과제명	중 과제명	글로벌 이슈대응 과제			
	세부(단위)과제명	저농도 기후변화물질 분석기술 개발			
연구책임자	박기태	해당단계 참여연구원수	총 : 20명 내부 : 9명 외부 : 11명	해당단계 연구비	정부: 2,152,911천원 기업: 천원 계: 2,152,911천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 부설 극지연구소		참여기업명		
국제공동연구	상대국명: 아일랜드/이탈리아, 상대국연구기관명 :NUI Galway, University of Florence				
위탁연구	연구기관명 : 인천대학교, 기초과학지원연구원, 연구책임자 : 김일남, 장경순				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)					보고서 면수
<ul style="list-style-type: none"> • 연구목적 및 필요성 <ul style="list-style-type: none"> - 극지역에서 발생하는 저농도 기후변화물질(N₂O, DMS, 미세입자) 관측을 위한 전처리 장치 및 분석 기술 개발 - 남·북극 기저 기반 기후변화물질 발생에 관한 현장 관측 자료 생산 • 주요연구내용 및 범위 <ul style="list-style-type: none"> - 현재까지 정밀한 분석기술이 상용화되지 않은 중요 기후변화가스 분석을 위한 극지환경에 특화된 분석 기술 개발 - 개발된 자동화 전처리 기술과 광학분석기술 접목을 통한 저농도 기후변화가스(N₂O, DMS) 분석기술개발 - 대기미세입자, 해수 용존 유기물 및 해수면 미세층 용존 유기물 분석을 위한 전처리 기술 개발 - 해양 유기물 기원 미세입자 발생 현상 재현을 위한 인공 챔버 개발 - 신규 분석 기술을 활용한 남·북극 기후변화물질(N₂O, DMS, 미세입자) 발생 변화 관측을 통한 개발된 기술의 유용성 파악 • 연구개발 결과 <ul style="list-style-type: none"> - 극지역에서의 저농도 기후변화가스 분석을 위한 자동화 전처리 시스템 제작 및 이를 활용한 남북극 현장 관측 연구 수행 - 극지 미세입자 화학특성 정밀 분석 기술 개발을 통한 극지 미세먼지 발생 기작 규명 - 극지 DMS 현장 관측을 통한 해양생물기원 미세입자 형성 기작 규명 - 해양유기물 기원 미세입자 발생 챔버를 활용한 북극해 미세입자 형성 기작 규명 - 신규 개발 장비를 활용한 현장 관측 자료 축적 (KPDC metadata 등록 __건), 논문 발표(7건) 및 특허 출원 (3건) • 연구개발결과의 활용계획 <ul style="list-style-type: none"> - 신규 분석 기술을 활용한 기후변화물질 관련 연구 주제 발굴에 활용 - 개발된 독자적 기술의 현장 활용을 통한 기존 기후변화 연구와의 시너지 효과 발생에 기여 					98
색인어 (각 5개 이상)	한글	기후변화물질, 온실가스, 냉각가스, 미세입자, 분석 기술, 전처리 기술			
	영어	Climate-relevant compounds, warming gas, cooling gas, aerosols, analytical techniques, pre-treatment device			

요 약 문

I. 제 목

- 저농도 기후변화물질 분석기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 연구개발의 목적

- 극지역에서 발생하는 저농도 기후변화물질(N_2O , DMS, 미세입자) 관측을 위한 전처리 장치 및 분석 기술 개발
- 남·북극 기지 기반 기후변화물질 발생에 관한 현장 관측 자료 생산

- 연구개발의 필요성

- 극지방은 기후변화에 가장 취약한 지역으로, 남·북극의 기온 상승은 전 지구적 평균에 비해 약 2배 빠르게 나타나고 있음
- 극지방의 급격한 환경변화는 자연 기원 기후변화물질(N_2O , CH_4 , CO_2 , DMS, 할로젠 물질, VOCs, 미세입자 등)의 발생 변화를 유발할 수 있으며, 최근 연구들에서 극지방의 온도 증가에 따른 환경변화가 온실가스 발생량을 증가시켜 온난화를 더욱 가속화 시킬 수 있다는 주장이 제기됨
- 인간 활동에 의한 극지역의 급격한 환경변화는 온실가스 뿐만 아니라, 해양 생물 기원 DMS, 할로젠 물질 및 dissolved organic matter (DOM)등과 같은 기후냉각물질의 발생량 변화에도 큰 영향을 미칠 것으로 예상됨
- 다양한 환경에 적합한 전처리 기술의 개발과 이를 활용한 대기-토양-해수(또는 담수)의 기후변화물질 분석기술의 확보 여부가 해당 연구 분야의 진입장벽으로 존재하기 때문에, 기후변화물질의 변화와 관련하여 독창적이고, 선도적 연구를 수행하기 위해서는 독자적 기술 개발이 필요함.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 저농도 기후변화가스(N_2O , DMS 등) 전처리 및 분석기술 개발

- 현재까지 정밀한 분석기술이 상용화되지 않은 중요 기후변화가스 분석을 위한 극지환경에 특화된 분석기술 개발

- 저농도 용존 기후변화가스(N_2O , DMS 등) 추출을 위한 전처리 장치 제작
 - 1) 극저농도 용존 기후변화가스 분석을 위한 자동화 purge and trap 기반 가스 추출 시스템 개발
 - 2) 대기 중 저농도 기후변화가스 포집 또는 농축을 위한 Automated Continuous Flow Control 시스템 제작
- 신규 개발된 자동화 전처리 기술과 최신 광학분석기기를 연계한 세계최고 수준 기술력 확보
- 대기 미세입자 및 해양 용존 유기물의 분자 특성 분석기술 개발
 - 대기미세입자, 해수 용존 유기물 및 해수면 미세층 용존 유기물 분석을 위한 전처리 기술 개발 (다양한 환경 시료의 농축 및 분리 기술)
 - 해양 유기물 기원 미세입자 발생 현상 재현을 위한 인공 챔버 개발
 - 대기 미세입자의 및 해양 유기물 분자구조 특성 분석을 통한 해양-대기 상호작용 연구
- 개발된 분석기술을 활용한 남·북극 현장 관측
 - 신규 분석기술을 활용한 남·북극 기후변화물질(N_2O , DMS, 미세입자) 발생 변화 현장 관측
 - 극지 현장 관측을 통한 신규 기술의 유용성 파악

IV. 연구개발결과

- 극지 유래 기후변화물질에 관한 독창적 연구 수행을 위한 분석기술 개발
 - 극지 연구 활용성 극대화를 위한 다양한 분석기술 개발 성공
 - 기술장비의 “설계-제작-현장관측”의 전과정을 직접 수행함으로써 선도적 기술력 확보
 - 3개년 연구사업을 통한 개발 기술 리스트
 - 1) 저농도 대기 DMS 분석용 자동화 전처리 장치 개발 (2건: 세종과학기지, 제플린 관측소 설치)
 - 2) 용존 가스 추출용 자동화 전처리 장치 개발
 - 3) 오존화학발광법을 활용한 Isoprene/DMS 분석기기 개발
 - 4) 용존 N_2O , CH_4 분석 기술 개발
 - 5) 해양생물 배양 수조 개발
 - 6) 해양기원 미세입자 형성 연구를 위한 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 개발
 - 7) 용존 유기물 전자동 추출 장치 개발
 - 8) 초고분해능 질량분석기 활용을 위한 대기 미세입자 추출 및 농축 기술 개발

- 현장 조사를 통한 신규 개발 장비의 극지 활용성 평가
 - 남·북극 대기 DMS 농도 변화 실시간 관측 (관측 건수 >12,000건) (세계 최장기간 자료 확보)
 - 남·북극 해양 및 국내연안 N_2O , CH_4 농도 관측 및 플럭스 평가 (관측 건수 >1,500건)
 - 남·북극 해양기원 미세입자 모사 실험을 통한 육상 생물 기여도 평가 (세계 최초)
 - 초고분해능 질량분석기를 활용한 북극 대기 미세입자 및 남극 해양 유기물의 정밀 화학 특성 분석 (세계 최초) (YTN 방영 및 언론 보도)

- 현장 관측 자료 기반 우수 논문 게재 및 특허 출원
 - 신규 개발 장비의 현장 활용 및 자료 분석을 통한 논문 게재 (총 발표 논문: 7건, mrnIF 95% 이상 논문 5건)
 - 신규 개발 장비를 통한 국내 특허 출원 및 등록 (등록 1건, 출원 2건)

V. 연구개발결과의 활용계획

- 신규 개발 저농도 기후변화물질 분석기기를 활용한 극지 현장 관측 연구 지속 수행
- 세종과학기지 신규 대기구성물질 관측동을 활용한 기후변화물질 관측 연구 심화
- 극지 자연 유래 미세입자 생성 기작 연구 및 기후적 기능 평가

극지연구소

S U M M A R Y

I. Title

- Developments of Analytical Methods for Climate Regulating Components and its application to Polar Environment

II. Purpose and Necessity of R&D

- Purpose
 - Development of techniques enabling trace level analysis of the climate relevant components
 - Application of newly developed analytical methods to polar environment
- Necessity
 - Polar regions are the most vulnerable area to climate changes
 - Rapid environmental changes in these regions could cause changes in the emission of various climate-relevant components (including greenhouse gases, aerosols and its precursors) into atmosphere
 - Changes in the occurrence of greenhouse gases and aerosols (act as cooling component) in the polar regions could accelerate or slow down the on-going global warming.
 - To understand climate feedback function of naturally emitted climate-relevant components, the development of analytical techniques which is suitable for long-term in-situ observation is required.

III. Contents and Extent of R&D

- Development of trace level climate gas analytical system
 - Development of pre-treatment system (automated purge and trap and membrane contactor system) for the extraction of dissolved trace gases
 - An analytical system enabling consistent and long-term measurement of climate relevant gases including DMS and N₂O.
- Development of analytical method for the analysis of molecular characteristics

- of fine aerosol and dissolved organic matter
- Pre-treatment methods for the extraction of organic matters
- Development of Customized Polar Marine Aerosol Simulation Chamber
- Application of newly developed analytical methods to polar environment
- Evaluating the excellence of newly developed analytical system

IV. R&D Results

- Newly developed analytical system for climate relevant compounds
 - We have developed eight analytical techniques in the past three year. The analytical techniques developed over the past three years are listed below.
 - 1) Automated pre-treatment device for trace level biogenic cooling gas (dimethyl sulfide: DMS),
 - 2) automated pre-treatment device for dissolved gas extraction,
 - 3) in-situ Isoprene/DMS analyzer using ozone-chemiluminescence,
 - 4) dissolved methane and nitrous oxide analytical device coupled with CRDS,
 - 5) marine biota incubation chamber,
 - 6) Polar marine aerosol simulation chamber,
 - 7) automated system for dissolved organic matter extraction,
 - 8) aerosol pre-treatment techniques for ultra-high resolution mass spectrometry.
- Application of newly developed analytical methods to polar environment
 - In-situ and long-term analysis of atmospheric DMS in Arctic and Antarctic site (>12,000 measurements)
 - Analysis of seawater N₂O and CH₄ concentration and flux in Arctic, Antrarctic and coastal area (>1,500 measurements)
 - Evaluating the contribution of biogenic organic matters to polar marine aerosol formation
 - Identifying molecular characteristics of Arctic organic aerosols using ultra-high resolution mass spectrometry

V. Application Plans of R&D Results

- Contribution to a better understanding of the changing climate relevant components
- Enabling creative research through newly developed analytical techniques in Polar region

C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction	10
Section 1.1 Background and Necessity	10
Section 1.2 Objective and Scope	18
Chapter 2 Current R&D Status in Korea and Other Nations	22
Section 2.1 Current R&D Status in Korea	22
Section 2.2 Current R&D Status in Other Nations	23
Chapter 3 R&D Implementation Contents and Results	28
Section 3.1 Development of trace level climate gas analytical system	28
Section 3.2 Development of analytical method for the analysis of molecular characteristics of fine aerosol and dissolved organic matter	43
Section 3.3 Application of newly developed analytical methods to polar environment	68
Chapter 4 Degree of R&D Goal Achievement	75
Section 4.1 Achievement of Overall Goals	75
Section 4.2 Achievement of Yearly Goals	85
Chapter 5 Application Plans of R&D Results	91
Chapter 6 Overseas Scientific Information Gathered in Research	93
Chapter 7 References	97

목 차

제 1 장 서론	10
1.1 연구 배경 및 필요성	10
1.2 연구개발의 개요 및 목적	18
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	22
2.1 국내 기술개발 현황	22
2.2 국외 기술개발 현황	23
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	28
3.1 저농도 기후변화가스 분석기술 개발	28
3.2 대기 미세먼지 및 해양용존 유기물의 분자 특성 분석기술 개발	43
3.3 개발된 분석기술을 활용한 현장 관측	68
제 4 장 연구개발 목표 달성도	75
4.1 총괄 목표 달성 내용	75
4.2 연차별 목표 달성 내용	85
제 5 장 연구개발 결과의 활용계획	91
제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외 과학기술정보	93
제 7 장 참고문헌	97

제 1 장 서론

1.1 연구 배경 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, 할로젠 물질, VOCs, 미세먼지 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 (1,700 X 10⁹ 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 기후 변화물질 발생 변화에도 큰 영향을 미칠 것으로 예상되지만 이와 관련한 현장 조사는 부족함.
- 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 경작

지 및 열대우림의 토양에 버금가는 과량의 N_2O 발생이 일어날 수 있다고 보고함 (그림 1: 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.

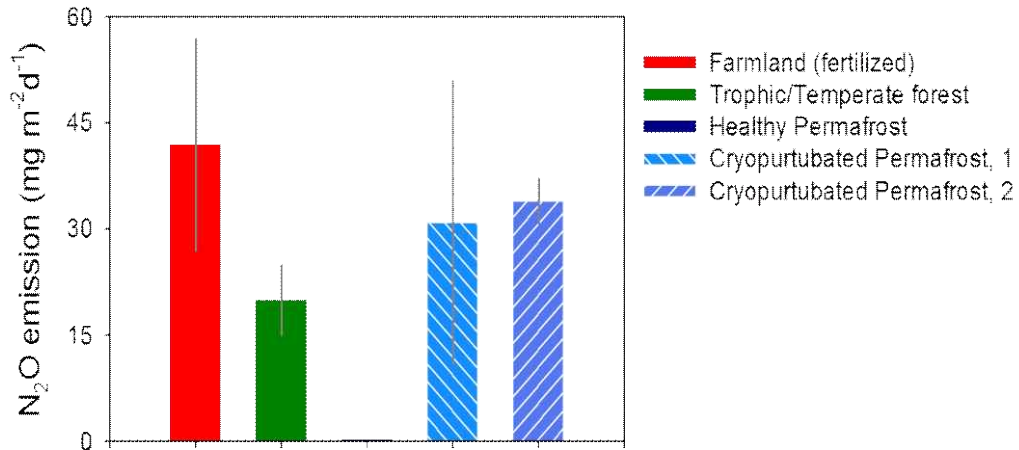


그림 1. 단위 면적당 N_2O 발생량: 교란 작용이 일어나지 않은 동토 지역 (healthy permafrost)에서의 N_2O 발생량은 극히 미미한 반면, 동결교란 작용이 일어나는 동토 지역(cryopurbated permafrost)은 인공 질소 비료가 사용되는 경작지(farmland) 못지않은 과량의 N_2O 발생 현상이 확인 됨.

- 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 2, 3 및 표1).

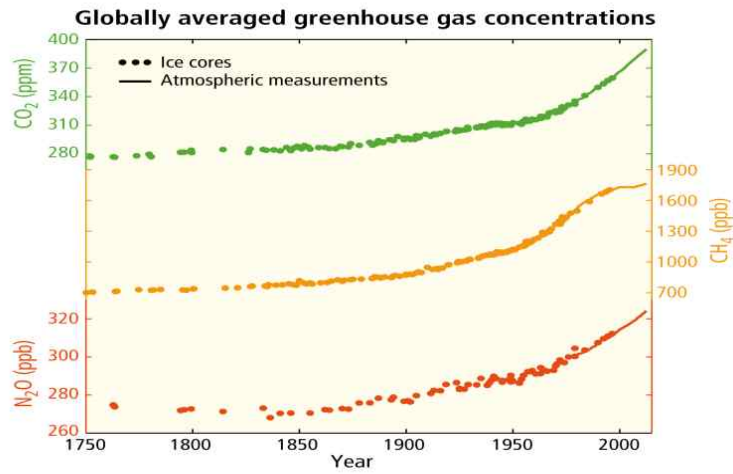


그림 2. Ice core 및 대기 연속 관측을 통한 대기 중 주요 온실가스의 전지구적 평균 농도 변화 (IPCC 2013)

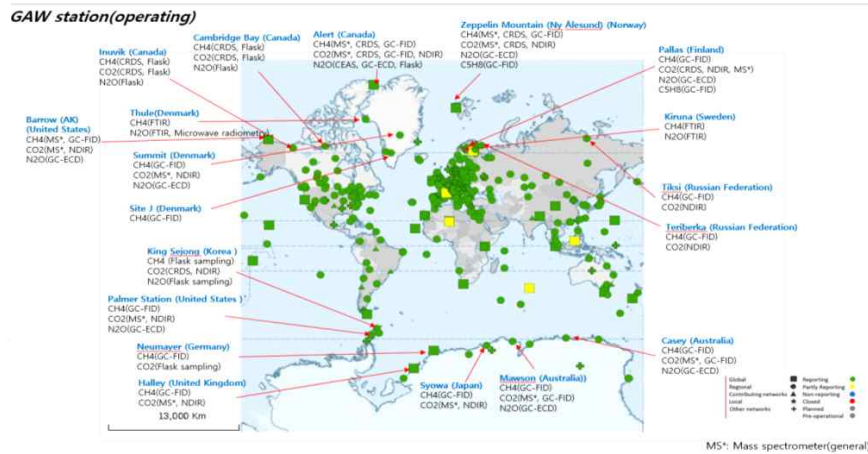


그림 3. 대기 중 온실가스를 관측 중인 Global Atmospheric Watch (GAW) station 분포 (<https://gawsis.meteoswiss.ch/GAWSIS/>)

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

GAW station (Country)	Coordinates	Greenhouse Gas (measurements)
Alert (Canada)	82.5°N, 62.3°W, 210m	CH ₄ (MS*, CRDS, GC-FID) CO ₂ (MS*, CRDS, GC-FID, NDIR) N ₂ O (CEAS, GC-ECD, Flask)
Zeppelin Mountain (Ny Ålesund) (Norway)	78.9°N, 11.9°E, 475m	CH ₄ (MS*, CRDS, GC-FID) CO ₂ (MS*, CRDS, NDIR) N ₂ O (GC-ECD) C ₅ H ₈ (GC-FID)

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

- 대기 중 N_2O 는 CO_2 와 CH_4 에 이어서 3대 강력한 온실기체로 알려져 있으며, 해양환경이 중요한 source 역할을 함. 2013 IPCC 보고서에 따르면, 2005년(319 ppb) 대비 2011년 (324 ± 0.1 ppb) 대기 중 N_2O 농도가 5 ppb 증가하였고, 복사 강제력(radiative forcing; $W m^{-2}$)이 0.1 증가하였다. 접근성 제한으로 인해 극지 해양환경에서 N_2O 농도 및 플럭스에 대한 정보가 거의 없고, 현재 급격하게 변화하고 있는 상황을 고려하면 극지 해양환경에서 N_2O cycle의 변화가 예상됨. 극지 해양환경에서 N_2O dynamics에 관한 연구는 먼저, 현재의 극지 해양환경이 어떤 역할 (source 또는 sink)을 하는지를 파악하고, 급격하게 변화하고 있는 극지 해양환경이 전 지구적인 N_2O budget에 하나의 요소로 포함하게 되면 보다 정확성을 가진 복사 강제력을 예측하는데 기여를 할 것으로 판단됨.

나. 기후냉각물질 연구의 필요성

- 냉각가스로 알려진 DMS, 할로젠 물질 등은 대기로 방출된 후 산화과정을 거쳐 미세입자(에어로졸) 형성에 기여함 (Charlson et al., 1992; Haywood and Boucher, 2000; Boy et al., 2005). 대기 중 미세입자는 직접으로 태양광 산란 작용을 통해 지표로 도달하는 에너지를 감소시키는 역할을 하며, 또한 구름응결핵 형성에 기여함으로써 간접적으로 지구의 알베도를 높여 전 지구적 냉각효과에 기여함. 지난 수십년간 다양한 기후변화물질들의 발생에 의한 복사강제력의 변화에 대한 연구가 진행되었지만, 미세입자(에어로졸) 및 냉각가스에 의한 전 지구적 복사강제력(Radiative forcing)에 대한 불확실도는 다른 주요 기후변화물질들(e.g., CO_2 , CH_4 , Ozone)에 비해 상당히 높은 실정임 (그림 4, IPCC 2013).

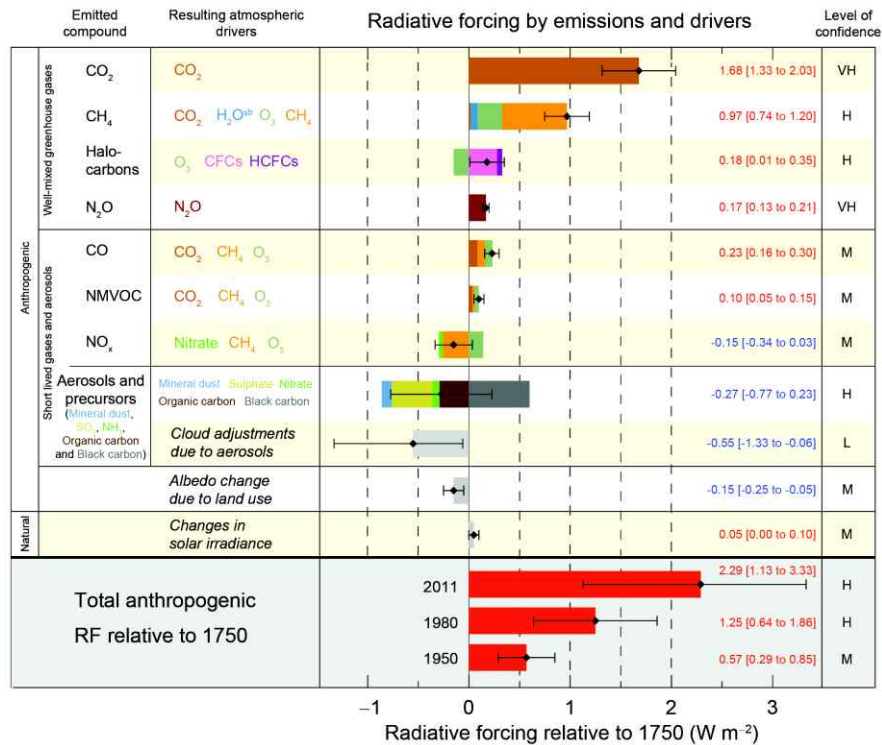


그림 4. 주요 기후변화물질들에 의한 복사강제력 변화 (IPCC 2013)

- 인간 활동에 의한 극지역의 급격한 환경변화는 온실가스 뿐만 아니라, 해양 생물 기원 DMS, 할로젠 물질 및 DOM등과 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 분석기술의 개발이 필수적임 (그림 5).
- 자연발생 냉각가스들은 대기 중에서 빠른 산화과정을 거치며 소멸되기 때문에 N₂O, CH₄, CO₂ 와 같은 온실가스(ppm~ppb 수준)에 비해 농도가 낮고, 상용화된 관측기술의 부재로 인하여 현재까지 장기간 관측자료가 극히 희박함. 또한 냉각가스 이외에도 bubble bursting 등과 같은 해양-대기 표면의 물질 교환 작용에 의해 해양 용존 유기입자 (dissolved organic matter: DOM) 성분이 대기 중으로 방출됨.

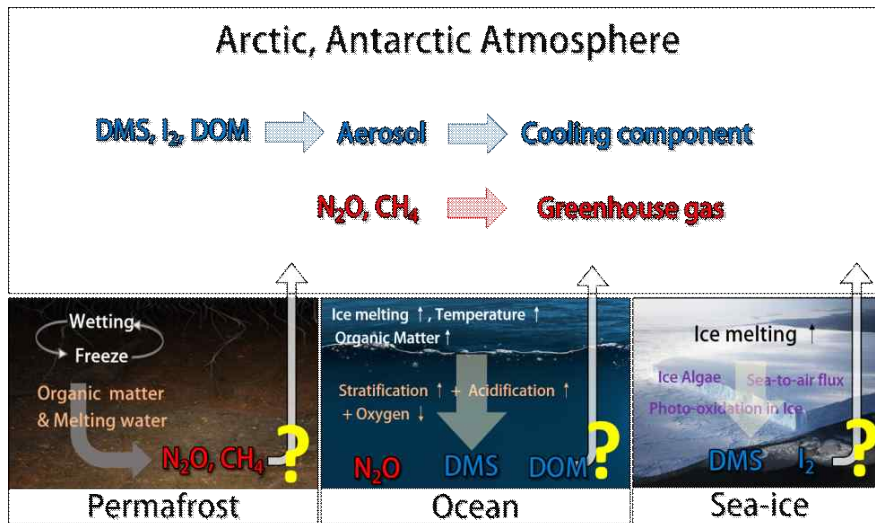


그림 5. 극지역의 환경 변화에 의한 기후변화물질 (온실가스, 냉각물질) 발생 변화: 극지역의 동토, 해양, 빙하는 다양한 기후변화물질의 발생지이며 기후변화에 의한 피드백 기능을 할 것으로 예측됨. (*DOM: dissolved organic matter)

- 해양 생물에 의해 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 6).

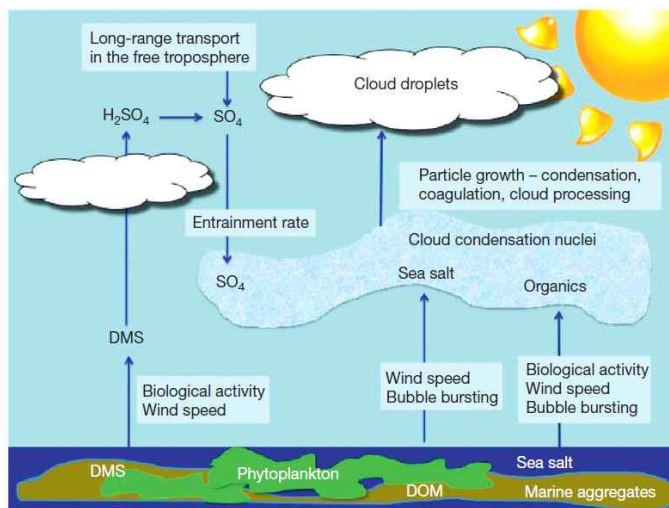


그림 6. 해양 기원 기후냉각가스(DMS) 및 용존유기물(DOM)의 방출에 의한 대기 에어로졸 및 구름응결핵 형성 과정 (Quinn and Bates, 2014)

- 해양은 극지 에어로졸의 주요 배출원 중 하나으로써, 이들 입자들은 지구복사평형, 구름형성, 생물학적 사이클에 상당한 영향을 미침. 해양 연안에서 생물학적 휘발성 유기 화합물에 의하여 발생하는 해양 입자 생성기작과 바다 표면과 바람의 상호작용에 의하여 초래되는 물방울의 파괴 메커니즘은 간접적/직접적으로 해양 입자 생성에 기여함 (그림 7).

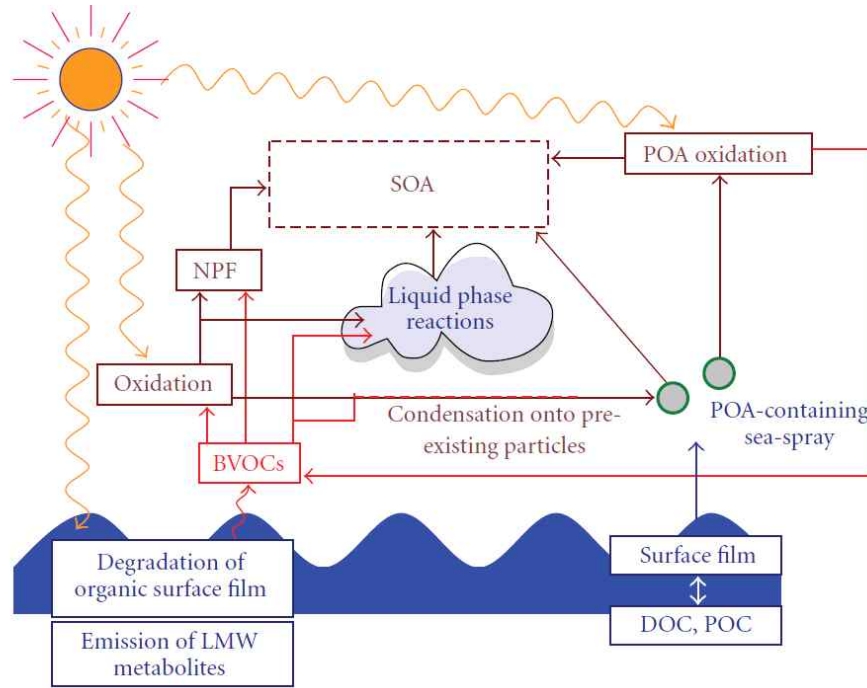


그림 7. 해양입자생성 메커니즘 (Rinaldi et al., 2010)

- 현재 해양 대기 중 일차적으로 생성된 해양 에어로졸과 이차적 광화학 반응에 의하여 생성되는 해양 에어로졸 각각을 모사할 수 있는 챔버에 대한 연구는 활발히 진행되고 있지만, 이를 동시에 모사할 수 있는 챔버에 대한 연구는 미비한 실정임.
- 일차적으로 생성된 해양 에어로졸과 이차적 광화학 반응에 의하여 생성되는 해양 에어로졸 생성 과정을 동시에 모사할 수 있을 뿐만 아니라 극지의 환경변화 (온도 및 풍향)의 특성을 반영함으로써 극지 연구에 최적화된 극지 해양 에어로졸 모사 챔버 개발이 필요함.

다. 저농도 기후변화물질 분석 기술 개발의 필요성

- 기후 변화 연구의 중요성이 강조됨에 따라 관련 관측기기의 수요가 급격히 증가하였으며, 특히 지난 20년간 대기 중 주요 온실가스(CO_2 , CH_4 , N_2O) 분석기기(Gas chromatography, Non-disperse Infrared, Cavity Ring-Down Spectroscopy)의 급속한 발

전이 이루어졌음. 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.

- 대기 중 가스 형태의 기후변화물질에 대한 분석기술은 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 발생원에 관한 연구가 중요하지만, 이를 위한 전처리 기술은 대부분 상용화되어 있지 않고, 필요 목적에 따라 각 연구 그룹에서 독자적으로 개발하여 사용함.
- 현재까지의 연구들에 따르면 전 지구적 복사강제력을 이해함에 있어 미세입자 및 미세입자의 전구물질로 작용하는 냉각가스에 대한 불확실도는 가장 높은 수준이지만, 이들 냉각물질에 대한 장기적 관측 자료는 온실가스에 비해 턱없이 부족한 실정임. 특히 주요 냉각가스로 알려진 자연기원 DMS 및 할로젠 가스의 장기적 관측 자료는 극히 희박함. 대기 중 주요 온실가스 분석기기는 현재 상당부분 상용화 되어 있는 반면 주요 냉각가스는 분석의 어려움으로 인해 자연 상태의 농도를 연속적으로 관측 할 수 있는 상용화 장비가 개발되어 있지 않음.
- 다양한 환경에 적합한 전처리 기술의 개발과 이를 활용한 대기-토양-해수(또는 담수)의 기후변화물질 분석 기술의 확보 여부가 해당 연구 분야의 진입장벽으로 존재하기 때문에, 기후변화물질의 변화와 관련하여 독창적이고, 선도적 연구를 수행하기 위해서는 독자적 기술 개발이 필요함.

1.2 연구개발의 개요 및 목적

1.2.1 연구개발의 개요

- 극지방은 기후변화에 가장 취약한 지역이며, 이 지역의 급격한 환경변화는 다양한 자연 기원 기후변화물질(온실가스, 냉각가스, 미세입자 등)의 발생 변화를 유발할 수 있음.
- 기후변화에 따른 남·북극 지역의 온실가스 및 냉각물질(냉각가스 및 미세입자) 발생 변화

는 전 지구적 기온 상승 현상을 가속화 또는 완화 시킬 수 있으며, 이러한 자연발생적 피드백 현상을 정확히 이해하기 위해서는 저농도의 기후변화물질 관측을 위한 분석기술의 개발이 필수적임.

- 극지역에서 발생하는 자연 기원 기후변화물질의 관측을 위해서는 남·북극 현장에 적합한 분석기기의 활용뿐만 아니라, 분석 대상(대기, 해수, 토양)에 적합한 전처리 기술의 개발이 필요함.
- 다양한 분석 대상에 존재하는 저농도 기후변화물질 분석기술의 확보 여부는 해당 연구 분야의 진입장벽으로 작용하며, 본 연구를 통해 세계 최고 수준의 저농도 미량 기후변화물질 분석 기술 개발을 달성하고자 함.
- 독자적 분석기술 확보를 통해 가장 중요한 환경 문제로 대두된 기후변화 연구에 관한 선도적 역할을 할 수 있음.

1.2.2 연구개발의 목적

가. 최종 목표

- 극지 현장 관측을 위한 저농도 기후변화물질(N_2O , DMS, 미세입자) 분석기술 개발
- 최종 성과물
 - 미량 저농도 용존 가스 추출 및 분석을 위한 자동화 purge and trap 시스템 및 실린지 상평형 시스템 제작
 - 개발된 자동화 전처리 기술과 광학분석기기를 접목한 저농도 N_2O , DMS 분석 시스템 개발
 - 해양 기원 유기물 및 대기 미세입자 분자 특성 분석을 위한 저농도 유기입자 농축 기술 개발
 - 해양-대기 상호작용 재현을 통한 해양기원 대기 미세입자 발생 모사 챔버 제작
 - 개발된 분석기술을 활용한 남·북극 기지 기반 현장 관측 및 관련 자료 생산

나. 단계 성과목표

- 저농도 기후변화가스(N_2O , DMS 등) 전처리 및 분석기술 개발

- 현재까지 정밀한 분석기술이 상용화되지 않은 중요 기후변화가스 분석을 위한 극지환경에 특화된 분석기술 개발
- 저농도 용존 기후변화가스(N_2O , DMS 등) 추출을 위한 전처리 장치 제작
 - 1) 극저농도 용존 기후변화가스 분석을 위한 자동화 purge and trap 기반 가스 추출 시스템 개발
 - 2) 대기 중 저농도 기후변화가스 포집 또는 농축을 위한 Automated Continuous Flow Control 시스템 제작
 - 3) 신규 개발된 자동화 전처리 기술과 최신 광학분석기기를 연계한 세계최고 수준 기술력 확보 (자세한 기술개발 범위는 아래 표 참조)
- 대기 미세입자 및 해양 용존 유기물의 분자 특성 분석기술 개발
 - 대기 미세입자, 해수 용존 유기물 및 해수면 미세층 용존 유기물 분석을 위한 전처리 기술개발 (다양한 환경 시료의 농축 및 분리 기술)
 - 해양 유기물 기원 미세입자 발생 현상 재현을 위한 인공 챔버 개발
 - 대기 미세입자의 및 해양 유기물 분자구조 특성 분석을 통한 해양-대기 상호작용 연구
- 개발된 분석기술을 활용한 남·북극 현장 관측
 - 신규 분석기술을 활용한 남·북극 기후변화물질(N_2O , DMS, 미세입자) 발생 변화 현장 관측
 - 극지 현장 관측을 통한 신규 기술의 유용성 파악

★ 본 연구를 통한 분석 기술 개발 및 기술 범위 요약 ★

분석 물질 (분석 대상)	A. 전처리 방식 B. 검출 방식	세계 최고 수준 [보유 기관]	목표 기술범위 및 기대 연구 성과
N ₂ O (대기, 해양, 동토)	A. Purge and Trap / Syringe type extraction, Continuous Flow Control (해양, 대기) B. 가스크로마토 그래피, 광학분석기	<ul style="list-style-type: none"> ■ 검출한계: 1nM ■ 분석대상: 해양, 대기 ■ 분석 주기: 10분 [독일 GEOMAR]	<ul style="list-style-type: none"> ■ 검출 한계: 1nM ■ 분석 주기: 10분 ■ 분석 대상: 해양, 대기 ■ 다기능성 자동화 분석기기 제작 → 선진 기술 추격 및 현장 활용 가능 성 차별화
DMS (해양, 대기)	A. Purge and Trap / Continuous Flow Control (해양, 대기) B. 광학분석기	<ul style="list-style-type: none"> ■ 검출한계: 5ppt ■ 분석주기: 1시간 [극지연구소/포항공대]	<ul style="list-style-type: none"> ■ 검출한계: 3ppt ■ 분석주기: 30분 ■ 자동화 분석기기 제작 → 세계최고 수준의 선도적 분석 기술 확보
미세입자 분 자 특성 (대기, 해양)	A. 미량 입자 분리 및 농축 / 미세입자 형성 챔버 B. 초고분해능 질량분석기 (FT-ICR MS*):	<ul style="list-style-type: none"> ■ 연구 개발 사례 없음 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 해양/해수면 미세층 용존 유기물 및 대 기 미세입자 분자화 학 구조 분석 → 세계 최초 새로운 분석 기법 도입

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

2.1 국내 기술개발 현황

○ 기후냉각물질 분석 기술 개발

- 극지연-포항공대 공동 연구를 통해 자연기원 냉각가스로 알려진 dimethyl sulfide(DMS) 분석 기술을 개발하였으며, 미래창조과학부(해양극지원천기술개발사업) 연구 사업을 통해 북극 스발바드 및 아이슬란드 관측기지에서 DMS 농도 변화 연속 관측 연구를 수행하고 있음. 해당 장비는 우수한 검출 한계를 보이지만, 극지 현장에서의 활용성 향상을 위한 분석기술의 개선이 필요함 (그림 8).
- 광주과학기술원 환경공학부 초미세먼지 피해 저감 사업단에서 실시간 에어로졸 성분 분석 장치 개발을 통해 대기 중 냉각물질로 작용하는 미세입자의 화학 성분 분석 연구를 수행하고 있음



그림 8. 북극 제플린 관측기지에 설치된 gas chromatography 대기 DMS 연속 관측 시스템

○ 북극 피오르드 온실가스 발생 연구

- ‘북극 스발바르 피오르드 지형변화연구’ 사업 (미래창조과학부/해양극지원천기술개발사업) 을 통하여 북극 다산기지인근의 콩스피오르드 연안에서의 온실가스(N_2O) 농도 분포를 최초로 조사하였으며, 그 결과 여름철 북극 피오르드 연안의 N_2O 농도 분포를 확인함.

○ 물방울 생성 챔버를 이용한 해양 에어로졸 연구

- 현재 국내에서는 광주과학기술원에서 유리필터를 장착하여 이를 이용한 공기 공급을 통

해 물방울을 생성하는 물방울 생성 챔버를 제작하였고, 본 챔버를 활용하여 바닷물 속 생물학적 물질들이 일차적으로 생성된 해양 유기에어로졸의 물리/화학적 특성에 미치는 영향을 연구하고 있음 (그림 9).

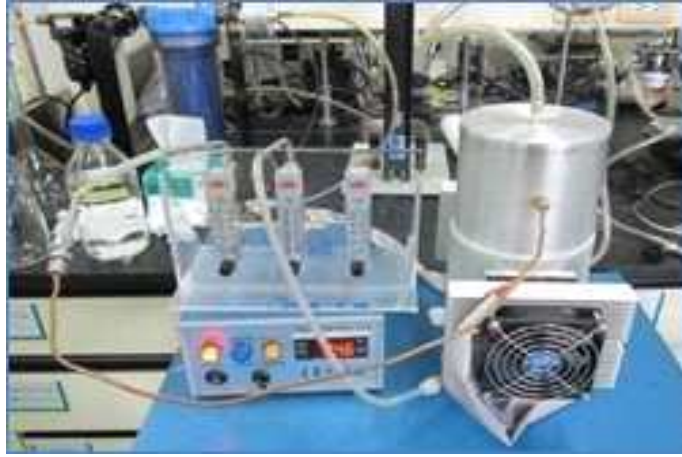


그림 9. 물방울 생성 챔버 제작도 (Park et al., 2013)

2.2 국외 기술개발 현황

○ Marine Methane and Nitrous Oxide (MEMENTO) 프로젝트

- 독일의 연구기관인 Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel (GEOMAR)에서 MEMENTO 프로젝트(2009년 시작)를 통해 용존 온실가스(N_2O , CH_4) 정밀 관측 기술을 개발하였으며, 해양 기원 N_2O , CH_4 발생 변화 연구를 선도하고 있음. (그림 10, <https://memento.geomar.de/>).



그림 10. 독일 GEOMAR에서 개발하여 활용 중인 기후변화물질 (CH_4 , N_2O) 분석기기

○ National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) 온실 가스 연구

- 미국 NOAA의 Pacific Marine Environmental Laboratory에서는 해양 CO₂ 관련 다양한 분석기술을 개발하여 전 세계 해양 이산화탄소 분압 분포 및 이산화탄소 흡수 기작에 대한 연구를 선도하고 있음 (그림 11, <http://www.pmel.noaa.gov/co2/>).

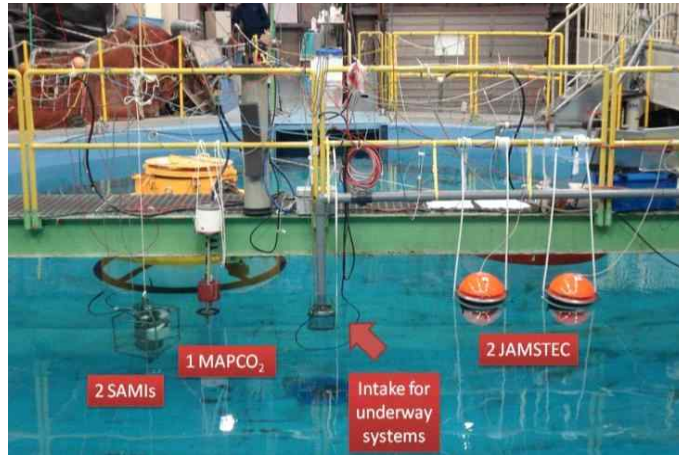


그림 11. NOAA PMEL에서 개발하여 활용 중인 해양 표층 CO₂ 분석 장치

- 미국 NOAA의 Earth System Research Laboratory(ESRL)에서는 가스크로마토그래피 및 광학분석기술을 활용한 대기 온실가스 분석기술 개발을 주도하고 있음. 특히 하와이, 알래스카, 그린란드, 남극 기지 및 항공관측을 통해 대기 중 주요 온실가스 농도를 장기간 관측하여 전 지구적 온실가스 농도 변화에 대한 연구를 선도하고 있음 (그림 12).



그림 12. 미국 ESRL에서 개발한 사용 중인 온실 가스 분석 시스템

○ **Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE)**

- 미국 MIT, Scripps Institution of Oceanography, 호주 CSIRO, 영국 University of Bristol 등을 비롯한 전 세계 여러 대기 과학 연구 그룹 전문가들이 모인 연구 집단으로, 주요 대기 관측기지에서 다양한 오염물질 및 할로젠 가스들을 분석함. 특히 극미량의 CFCs 물질을 분석할 수 있는 전처리 기술(MEDUSA GC-MS)을 개발하여 다양한 관측기지에서 활용함으로써 인간 활동에 의한 CFCs 발생 변화에 관한 연구에 크게 기여함 (그림 13, <http://agage.mit.edu/>).



그림 13. 극저온 시료 흡착 기술을 활용한 대기 중 극미량 CFCs 분석기기

○ **Spanish National Research Council (CSIC) AC2**

- 스페인 CSIC의 Atmospheric Chemistry and Climate Group (AC2, Group Leader: Dr. Alfonso Saiz-Lopez)는 광학기술 및 위성기술을 활용한 극미량의 대기 할로젠 물질 분석기술을 개발하여 다양한 현장에서 관측 연구를 수행하고 있음. 분석기술 개발 인력, 현장관측 전문 인력 및 모델링 전문 연구 인력을 확보하여 연구의 시너지 효과를 극대화 하여 자연 발생 기원 할로젠 물질 연구를 선도하고 있음 (그림 14, <https://ac2.iqfr.csic.es/en/>).

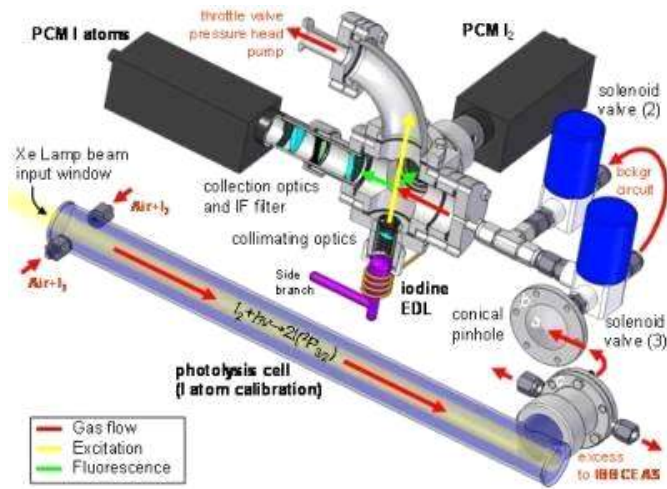


그림 14. 스페인 CSIC AC2 연구팀에서 개발하여 활용 중인 Resonance and Off-resonance Fluorescence by Lamp Excitation (ROFLEX). ppt 수준의 할로젠 물질 현장 관측연구에 활용됨.

○ Marine Aerosol Reference Tank (MART) 개발

- 미국 Scripps Institution of Oceanography와 University of California, San Diego의 연구팀이 일차적으로 생성된 해양 에어로졸을 생성하기 위하여 수직낙하 워터 젯 방법을 적용하여 물방울 파괴 메커니즘을 모사할 수 있는 Marine Aerosol Reference Tank를 개발하였고, Marine Research Systems사에서 상용화하여 판매하고 있음. 현재 국내에서는 광주과학기술원 초미세먼지 사업단에서 MART 시스템을 구매하여 해양에어로졸 생성과정의 인체위해성을 평가하기 위하여 활용하고 있음 (그림 15).

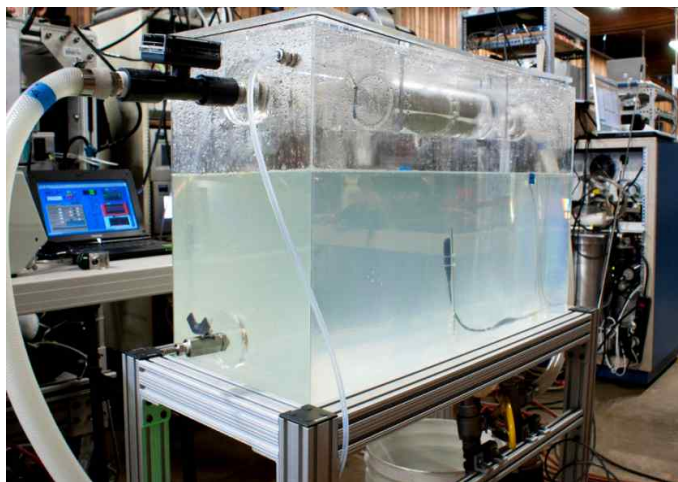


그림 15. Marine Aerosol Reference Tank (MART) 시스템 사진

○ 실내 스모그 챔버를 이용한 이차 유기에어로졸 연구

- 대기 중 이차적으로 생성된 유기 에어로졸을 모사할 수 있는 실내 광화학 스모그 챔버가 Caltech, Georgia Institute of Technology, University of North Carolina at Chapel Hill, University of Florida 등 미국의 다양한 연구기관에서 활용되고 있음. 특히 조지아 텍에서 보유하고 있는 실내 환경 챔버는 낮은 온도에서 에어로졸의 생성이 가능하고 모든 범위에서 광화학 반응을 모사할 수 있는 빛 스펙트럼을 가진 유일한 챔버로 보고됨. 실제 대기 중 이차 유기에어로졸이 생성될 수 있는 대기 환경 조건을 모사한 후, 다양한 대기화학 반응에 의하여 생성되는 이차 유기에어로졸의 생성 메커니즘을 규명하는데 활용하고 있음 (그림 16).

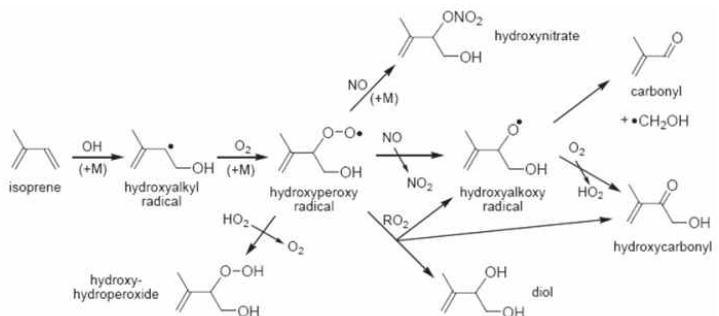


그림 16. (좌) 조지아 텍 실내 환경 챔버 사진 (<http://ng.chbe.gatech.edu/>)과 (우) 실내 환경 챔버를 이용하여 대기 중 SOA 생성 메커니즘을 규명한 예 (Kroll et al., 2006)

극지연구소

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

3.1 저농도 기후변화가스 분석기술 개발

3.1.1 Purge and Trap 방식을 활용한 미량 용존 가스 추출 장치 제작

○ 기술 개발의 목적

본 기술 개발은 해수 또는 담수에 용존 형태로 존재하는 다양한 미량 기체 (dissolved trace gas)의 정밀한 추출을 위한 전처리 장치 제작을 목표로 한다. Purge and trap 기반의 미량 기체 추출 장치는 해양 표층 시료뿐만 아니라, water column내의 미량 가스 및 배양 실험에서 발생하는 용존 시료의 분석이 가능한 하도록 설계되었다. Purge and trap 방식을 통해 타 추출 방식과 비교하여 보다 낮은 극저농도 가스 물질의 추출에 활용 가능하며 분석 시료의 주입량 폭기 조건 등을 변경 할 수 있도록 시스템을 제작하였다. 해당 가스 추출 방식은 다른 가스 추출방식(멤브레인 컨택터, 상평형 등)에 비해 분석시간이 긴 단점이 있지만 저농도 가스 물질에 대한 정밀한 분석이 가능하므로 향후 추가적으로 개발될 가스 추출 장치의 검교정용으로 활용 가능하다.

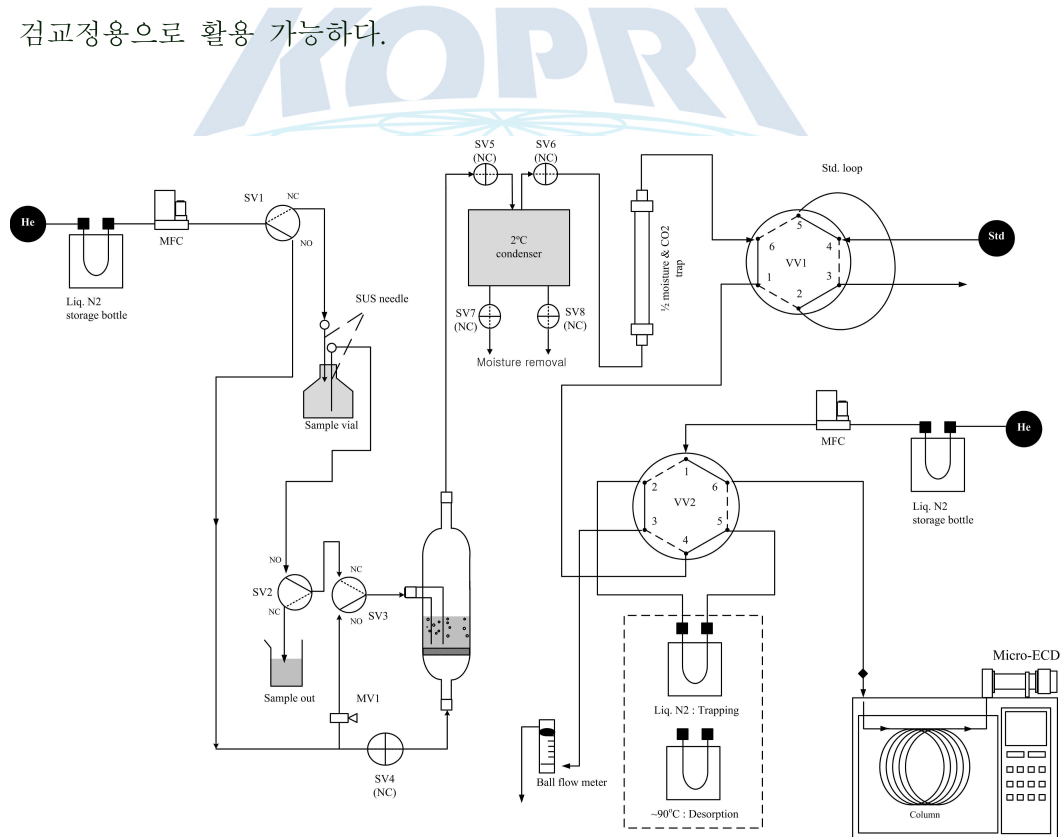


그림 17. Purgen and Trap 방식을 활용한 미량 기체 추출 장치 모식도

○ 개발된 기술의 특징

본 연구를 통해 개발한 purge and trap 전처리 장치는 연계하여 사용되는 검출기의 특성에 따라 nM 수준 또는 그 이하의 저농도 미량 시료 분석 가능성이 가능하다 (그림18). 특히 해당 장비는 ‘시료의 주입-대상 물질의 흡착 및 탈착-대상 물질의 검출기 전달’을 포함하는 전과정을 특별 제작한 소프트웨어 구동을 통해 자동화하여 분석의 신뢰도 및 사용자 편의성을 향상 시켰다. 자체 소프트웨어를 통하여, 대상 시료의 분석 조건 (시료 주입량, 흡착 온도, 탈착 온도, 폭기 시간, 수분 제거 방식 등)을 목적에 맞게 다양하게 조절 가능하도록 제작하였으며, 주요 분석 조건은 아래와 같다.

- 개발된 기술의 분석 조건 설정

- 1) 대상 시료 주입 (1 ~ 200 mL)
- 2) 폭기 유량 및 폭기 시간 설정 (10mLmin⁻¹ ~ 500mL min⁻¹)
- 3) 수분 제거 방식 설정: 2 staged water vapor condensation (-15°C ~ 5°C)
- 4) 시료 흡착 온도 제어: below -70°C (액체 질소 활용) ~ room temperature
- 5) 시료 탈착 온도 제어: 100°C ~ up to 300°C (electric heater 사용)

아래의 자동화 프로그램을 활용하여 (그림 19), 간단히 다양한 분석 조건의 조절이 가능하며, method builder, sequence builder 기능을 통해서 시료 분석 조건, 연속된 시료의 분석 절차 등의 실험 조건 설정이 가능하다. 그리고, 동일한 자동화 프로그램을 활용하여, 필요시 다양한 전자식 밸브 (multi-position valve, solenoid valve) 및 유량제어장치 (mass flow controller)의 수동 동작 지원이 가능하다 (그림 20). 신규 개발한 purge and trap 전처리 장치를 gas chromatography (GC) - Electron Capture Detector (ECD)와 연계하여 nmol 수준의 표준 N₂O 물질을 분석한 결과 우수한 선형성 (r²=0.99) 및 우수한 정밀도(±3.8%)를 보였다. (그림 21)



그림 18. 저농도 용존 가스 추출을 위한 purge and trap 전처리 장치

KORRI

Start
STOP
EMG Stop
Setting

Sequence view
Elapsed Time (per Method) 00:00:00

Status
 Running method
ready...

Sequence Builder Recycle

No.	Method	Repeat
1	parts test	1

Change Method
Add Method
Remove Method

Name	Method	Trap(C)	Con B(C)	Cond A(C)	Cond B(C)

Temp. Controller(°C)	SV	PV
Trap	0	0
Con. A	0	0
Con. B	0	0

Flow rate(ml/min)	SV	PV
MFC1	0.0	0
MFC2	0.0	0
MFC3	0.0	0.0
MFC4	0.0	0.0

Run time(min)	0.0
Volume(mL)	0.0

GC Start ▶
● Sol Valve

FAN

SV1
SV2
SV3
SV4
SV5
SV6
SV7
SV8

Method view Total Run Time: 00:03:10
Method Filename= C:\Program Files (x86)\DMS2017\Method\parts test.mth

Save
Save As
Load

ITEM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Time	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Trap, T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Con. A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Con. B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MFC1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MFC2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MFC3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MFC4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
V2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
SV1	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

2017-09-25 오전 3:42

그림 19. 미량 가스 추출 장치 자동화를 위한 프로그램 제작: 각종 전자식 제어 장치의 작동 범위 및 시간 제어를 위한 platform

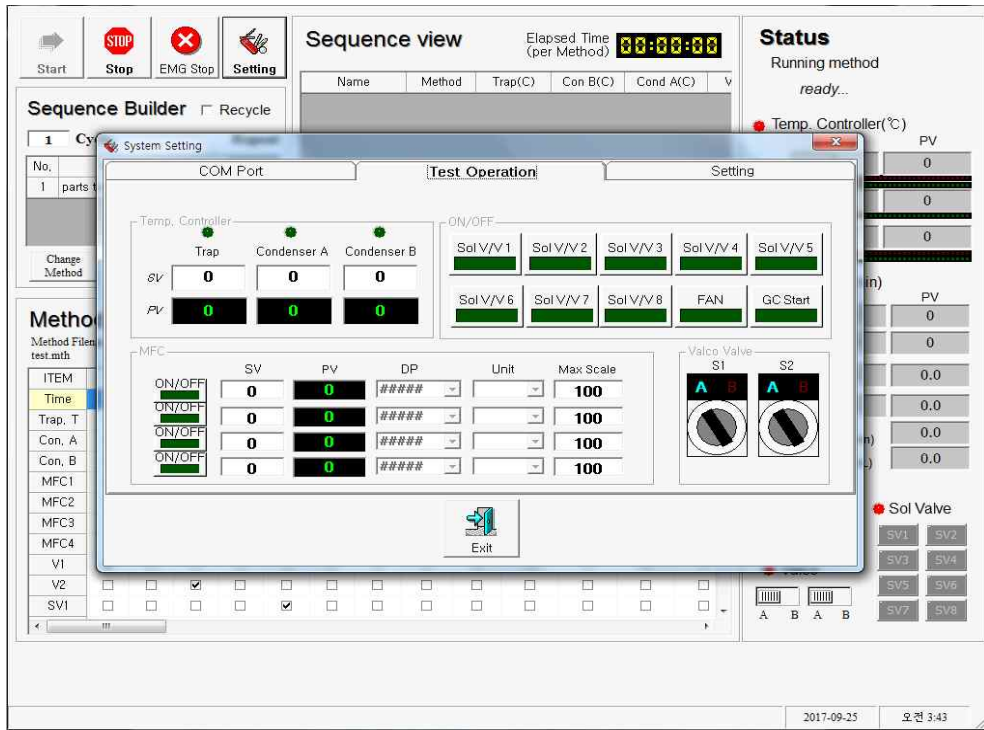


그림 20. 미량 기체 추출 장치 자동화를 위한 프로그램 제작 (Manual type 분석을 위한 platform)

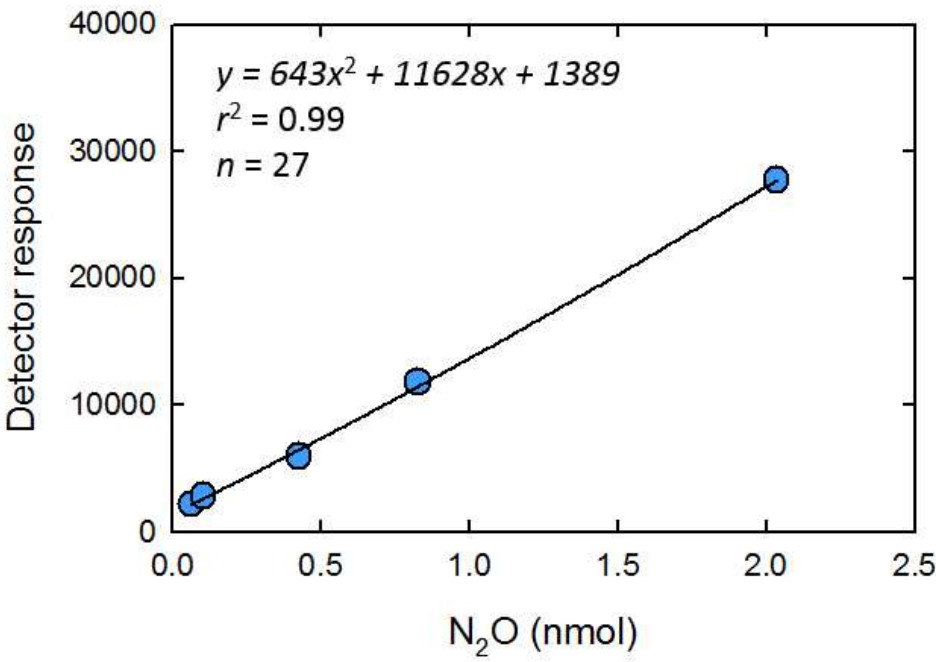


그림 21. N₂O 표준 물질을 활용한 검량 결과 (Demo version의 purge and trap 전처리 장치 활용 결과)

○ 기술개발 진행 상황

- purge and trap 기반의 전처리 기술 설계 ('17년 4월)
- 1차 정밀 가공 ('17년 5월, 가공 의뢰 업체 유토 엔지니어링)
- 2차 정밀 가공 ('17년 8월, 가공 의뢰 업체 유토 엔지니어링)
- 3차 정밀 가공 ('17년 9월, 가공 의뢰 업체 유토 엔지니어링), 기기 가공 관련 제작 완료
- 자동화 프로그램 개발 의뢰 ('17년 7월, 가공 의뢰 업체 iCDS)
- 자동화 프로그램 개발 마무리 작업 ('17년 12월 제작 완료)

3.1.2 Membrane contactor/ Syringe type Equilibrator를 활용한 미량 용존 가스 추출 장치 제작

○ 기술 개발의 목적

본 연구사업을 통해 개발한 purge and trap은 저농도 용존가스의 정밀한 농도 분석이 가능한 장점이 있지만, 타 가스 추출 장치에 비해 용존 가스 추출 시간이 상대적으로 길고 전처리 장치의 부피가 큰 단점이 있다. 이에, purge and trap 방식에 비하여 가스 추출을 위한 전처리 장치의 부피 및 무게를 경량화하여 극지 현장 조사에 적합한 형태의 분석 방식에 대한 개발이 필요하다. 본 연구에서는 용존 미량 기체 분석에 관한 현장 활용성을 강화하기 위하여, optic analyzer와 연동하여 시료 분석이 용이한 전처리 장치를 제작하는 것을 목표로 한다. Purgen and trap 방식의 단점을 보완할 수 있는 가스 추출 방식으로는 Membrane contractor 및 sryinge type equilibrator 방식이 활용가능하며, 특히 소량 개별 시료 (<100mL batch sampler)의 분석에 적합한 sryinge type equilibrator를 활용한 용존 가스 추출 장치를 추가 개발하고자 한다.

○ 개발된 기술의 특징

본 개발 장비는 개별 시료 (batch sampler) 뿐만 아니라, 연속 시료(continuous sample) 분석에도 활용 가능하도록 설계하였으며, Gas chromatography 및 CRDS, QCL 등과 같은 광학분석 장비와 연계하여 다양한 목적으로 활용 가능하도록 설계하였다. 특히, 광학장비와 연계활용을 위하여, Membrane contactor 및 syringe headspace를 통한 평형에 필요한 최소 시간 확인 과정이 필수적이며 이를 위해 아래의 분석 조건에 대한 정확한 설정이 필요하다.

- 개발된 기술의 분석 조건 설정

- 1) 액상 유체 및 기상 유체의 유량 제어
- 2) 폭기 유량 및 폭기 시간 설정 ($10\text{mLmin}^{-1} \sim 500\text{mL min}^{-1}$)
- 3) 액상-기상 평형에 필요한 시간 설정
- 4) 동일한 가스 추출 효율 확보를 위한 온도 제어

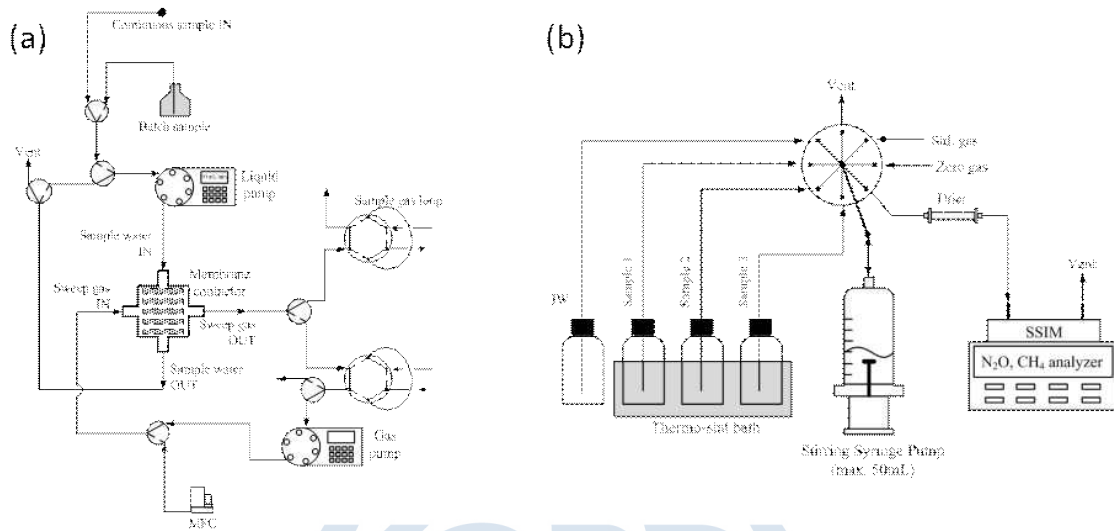


그림 22. (a) membrane contactor type 용존 가스 추출 장치 구성도, (b) syringe type 용존 가스 추출 장치 구성도

○ 기술개발 진행 상황

- membrane contactor 기반의 전처리 기술 설계 완료 ('17년 4월)
- syringe type equilibrator 기반 전처리 기술 설계 완료 ('17년 5월)
- 제작에 필요한 필수 소모품 준비 ('17년 5-8월)
- 자동화 프로그램 개발 및 장치 제작 ('17년 8-10월)
- 개발된 분석 장비의 상세한 특징 및 결과에 대해서는 '3.1.4 대기, 해양 시료 관측이 가능한 다기능성 저농도 N_2O 분석 기술개발'에서 다루고자 한다.

3.1.3 광학분석기법을 활용한 미량 기체 분석 기술 개발 동향 파악

○ 주요 광학분석 기술의 특징

최근 광학분석기법을 기반으로 한 미량 기체 관측기술이 급속도로 발전하고 있으며, 특히 ppb 수준의 미량 가스를 분석 할 수 있는 다양한 형태의 분석 기기들이 상용화되었다 (표

2). 각 제조사 별 그리고 광학분석방식(NDIR, FTIR, CRDS, QCL)에 따라 사용 환경 및 대상 가스 물질의 분석 효율성이 크게 다르기 때문에, 본 연구의 목적에 가장 적합한 광학분석 기기를 선정하기 위해서는 현재 상용화되어 있는 여러 형태의 분석 장비들의 주요 특징에 대한 자세한 조사가 필요하다.

표. 2. 저농도 가스 분석에 활용되고 있는 광학분석 기기의 특징

자료 출처: <https://www.licor.com/>; <http://www.aerodyne.com/>; <https://www.picarro.com/>

분석기기 (제조사)	검출한계	장점	단점
NDIR (Li-Cor, Codel International Ltd., ADC gas, VIG industries 등) 	~ppm	<ul style="list-style-type: none"> - 실시간 관측 - 보정빈도 낮음 - 낮은 전력소비 - 높은 측정 신뢰도 - 휴대 용이 - 넓은 작동온도 범위 (-20℃~45℃) 	<ul style="list-style-type: none"> - 데이터 분석이 다소 복잡함 - 잦은 검교정 필요 - 수분에 의한 주요 온실 기체 분석 간섭효과 발생
CRDS (Picarro, Tiger optics 등) 	~ppb ~ppt (some gases)	<ul style="list-style-type: none"> - 연속측정 - 빠르고 실시간 관측이 가능함 - 높은 감도 - 보정빈도 낮음 - 외부환경(온도, 압력, 진동 등)에 민감하지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> - 고가 - 분석 대상에 따라 공명조건이 필요함 - 고속 검출 전자회로 필요
QCLs (Aerodyne, LGR, Block engineering, Daylight solutions, Alpes Lasers S.A. 등) 	~ppb ~ppt (some gases)	<ul style="list-style-type: none"> - 높은 감도 - 빠른 측정 - 극저온 냉각물질 필요없음 - 다중 성분 측정가능 - 최소한의 검교정 요구 - Laser frequency에 따라 다양한 미량기체 분석 가능 	<ul style="list-style-type: none"> - 고가 - 총 효율이 낮음

본 연구에서는, 상용화되어 있는 검출기에 독자적으로 개발한 전처리 장치를 결합하여 극 지역에서 발생하는 중요 기후변화물질들 분석하는 기술을 개발하는 것을 목표로 하고 있다. NDIR, CRDS, QCL 등 다양한 관측 방식을 기반으로 하는 미량 가스 분석 기기를 비교 분석 하였으며, 극지 해양 및 토양에서 발생하는 저농도 N_2O 발생 변화 관측 연구를 위하여 Picarro사에서 판매하는 CRDS 방식의 관측 장비를 활용한 연구를 진행하였다 (2017년 12월 구매 완료).

○ CRDS 분석 기술의 특징

CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)는 2개 이상의 거울(반사도>99.9%)이 있는 공동(cavity)안에 단일레이저 다이오드를 조사하여 가스물질의 흡수, 산란, 반사손실 특성에 의한 레이저 감쇄시간을 이용하여 농도를 측정하는 분석기술로써, 특정 파장에서 빛을 흡수하는 가스상 물질의 분석에 널리 사용되고 있다. 미국 PICARRO사에서 CRDS 방식을 기본으로 한 다양한 형태의 분석기기를 선보이고 있으며, CO_2 , CH_4 , N_2O 농도 분석뿐만 아니라, 동위원소 비율 분석, 현장에서의 flux 관측 등 다양한 연구 분야에 적용되고 있다. NDIR 등 타 광학분석방식에 비하여 signal drift 현상이 현저히 낮아 검교정이 수월하며, 소모품의 사용이 적어 실험실 뿐 아니라 현장연구 활용이 수월하다. 또한, CRDS 분석기술은 CO_2 , CH_4 , N_2O 와 같은 온실 가스의 농도를 10 Hz 또는 0.2 Hz 주기로 정밀하게 측정 가능하다.

3.1.4 대기, 해양 시료 관측이 가능한 다기능성 저농도 N_2O 분석 기술 개발

○ 용존 가스 정밀 추출 장치 제작

본 기술 개발을 통해 소량의 액상시료 (~20mL)에서 nmol/L 수준의 기체시료를 효과적으로 추출 할 수 있는 전처리 시스템을 제작하였으며 (그림 23), 신규 제작한 전처리 시스템을 CRDS 광학분석기기와 연계하여 활용하였다 (그림 24). 신규 개발된 전처리 시스템의 작동 절차 및 특징은 아래와 같다.

- 1) 일정량의 액상시료를 실린지에 옮긴 후 (10~60mL), 일정량의 zero-air (40~90mL)를 실린지로 주입 (실험 대상 시료 및 zero-air의 혼합비율을 달리함으로써, 시료의 검출 한계 조절 가능)
- 2) 기상-액상간 가스 성분의 효과적이고 빠른 평형 조건을 유지하기 위하여, 실린지의 온

도를 일정하게 유지하며, shaker를 통해 일정한 속도로 실린지를 회전시킴으로써 gas exchange 시간을 단축시킴

- 3) 기상-액상 간 기체 추출 효율에 관한 다양한 테스트를 통해, 분석에 적합한 혼합시간 (10분) 및 실린지 온도(30도)를 정함
- 4) 액상시료 및 zero-air의 이동과 shaker 동작, 온도 제어 등은 모두 전자식 시스템을 통해 구현함
- 5) 기상-액상간 가스 교환이 모두 이루어진 이후에, 약 20mL의 기상 시료를 Small Sample Isotope Module (SSIM)에 주입하여, 분석에 필요한 기상 시료를 광학분석기기 (Cavity Ring Down Spectroscopy: CRDS)로 전달함.
- 6) CRDS로 전달된 시료는 ppb 수준의 N_2O 및 CH_4 의 혼합비율을 정밀하게 관측함.

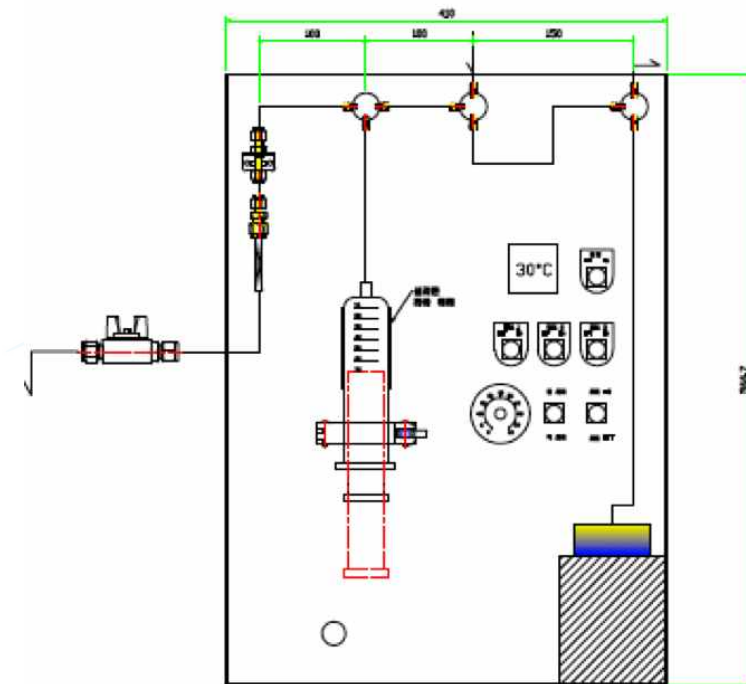


그림 23. 다기능성 용존 가스추출 장치 모식도



그림 24. 신규 용존 가스추출 장치 (좌) 및 Cavity Ring Down Spectroscopy

○ 신규 전처리 시스템을 통한 N₂O 시료 분석

2017-2018 남극 세종과학기지 하계 현장 조사를 통해 세종기지 인근 마리안 소만 해수 시료를 확보하였으며, 2018년도 여름철 국내 현장 조사를 통해 빈산소층이 발달한 진해만 연안 시료를 확보하였다 (위탁연구 기관인 인천대학교와 공동 수행). 신규 개발한 장비를 활용하여 소량(10~80 mL)의 액상시료에서 효과적으로 기체시료를 추출할 수 있었다. 또한 신규 개발장비는 선행연구를 통해 개발한 ‘Purge and trap - Gas chromatography’ 방식에 비해, 용존 기체의 추출 및 분석에 필요한 시간이 약 50%이하 감소하였으며, 장비 유지 관리에 필요한 시간과 비용도 월등히 감소하였다. 개발 완료된 장비를 활용한 자연 해수 시료 분석 결과 및 주요 특징은 아래와 같다.

- 1) 실험 대상 시료 및 zero-air의 혼합비율을 달리함으로써, 시료의 검출 한계 조절 가능함.
- 2) 일차표준 가스 (334.1 ppbv N₂O)를 zero-air와 혼합하여 다양한 농도의 이차표준가스 시료를 준비하고, 이를 SSIM-CRDS를 통해 분석한 결과, 아래 그림 25와 같이 50 ppbv N₂O까지 우수한 선형성을 보이며, 분석 오차는 약 5% 이내로 나타남.
- 3) zero-air의 혼합비율을 1:4 (20mL:80mL)로 설정하였을 때, CRDS가 50 ppbv의 결과 값을 나타낼 경우, 이 때 환산된 해수 시료의 용존 N₂O 농도는 약 1.3 nmol/L로 계산됨. 즉 이 조건에서의 해수 용존 N₂O 검출 한계는 약 1 nmol/L 수준이라 할 수 있음.
- 4) 해양의 일반적인 용존 N₂O 농도가 약 5~20 nmol/L 수준임을 감안 할 때, 본 장비를 통하여 해양의 용존 N₂O 분석에 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 판단됨.
- 5) 신규 개발한 장비의 조합은 용존 형태의 N₂O 분석뿐만 아니라, CH₄과 CO₂분석에도

활용할 수 있으며, 더불어 대기 온실가스(N_2O , CH_4 , CO_2) 분석에도 활용 가능함.

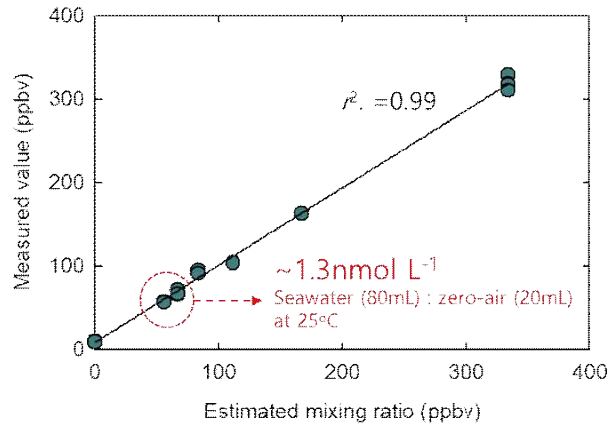




그림 25. 일차 및 이차 N_2O 표준가스를 SSIM-CRDS를 통해 분석 시 N_2O 결과 값

3.1.5 광학분석기술 기반 저농도 DMS 분석 기술개발

○ 극미량 DMS 분석을 위한 시료 흡착 시스템 개발 및 Pulsed Flame Photometric Detector와의 연계 활용

대기 중 ppt 수준으로 존재하는 DMS의 현장 관측을 위해서는 pg 수준의 sulfur compound를 검출 할 수 있는 검출기와 ppt 수준의 DMS를 특정 adsorbent에 농축하여 효과적으로 검출기로 전달해 줄 수 있는 전처리 시스템과의 연동이 필요하다. 선행 연구과제 (PE17010)의 지원을 통해 Gas Chromatography-Pulsed Flame Photometric Detector 시스템을 구축하였으며, 본 연구과제를 통해 이와 연계하여 활용 가능한 DMS 관측용 전처리 시스템을 제작하였다 (그림 26).

현재까지 보고된 연구에 따르면 대기 중 DMS 농도를 연속적으로 관측하고 있는 장비는 북극 제플린 기지에 설치된 DMS 관측기기가 유일하다 (그림 27) (운영주체: 극지연구소, 포항공과대학교). 본 연구를 통해 개발된 장비는 북극 제플린 기지에 설치된 기존 장비(미래부 사업 지원: 북극권 동토 관측 거점을 활용한 환경변화 감시와 예측)의 단점을 보완한 장비로써, 기존 장비에 비해 검출한계 및 분석 주기를 2배 이상 향상시켰다 (아래 표 참조).

<p>대기 DMS 분석을 위한 전처리 장치</p>	 <p>그림 26. 북극 제플린 기지에서 운영 중인 전처리 장치 (2010~현재)</p>	 <p>그림 27. 신규 제작 전처리 장치 (2017년 12월 남극 세종기지 설치 완료)</p>
<p>검출 한계 (PFPD 연계시)</p>	<p>5 pptv DMS</p>	<p>1 pptv DMS</p>
<p>검출 주기</p>	<p>1시간</p>	<p>20분</p>
<p>주요 특징 및 차별성</p>	<p>■ 개발 장비의 특성</p> <ul style="list-style-type: none"> - 극지연-포항공대-NILU-NPI 공동연구를 통해 2010년 3월 북극 제플린 관측기지 설치 - 전 세계 최장기 대기 DMS 분석 자료 확보 (2017년 기준 최고 수준의 DMS 연속 관측 장비) - 해당 장비를 통해 지난 5년 동안 4편의 SCI 논문 발표 (평균 JCR rate: 상위 8%) 	<p>■ 선행 개발 장비와의 차별성</p> <ul style="list-style-type: none"> - 수분 제거를 위한 2단 전자식 컨덴서 설치 (제습 온도: 2°C, -20°C) - 시료 흡착 및 탈착 속도 및 제어 시스템 안정성 향상 (max: 200°C/min) - 전용 소프트웨어 제작을 통한 전자밸브 시스템 작동 안정성 향상 - 정밀 유량 제어 시스템 적용 - 외기 시료 유입 속도 및 산화제 제거 효율 향상

○ 오존 화학발광(Ozone chemiluminescence) 방식을 활용한 저농도 DMS 관측 장비 개발

본 연구사업을 통해 극미량(ppt 수준) DMS 분석을 위한 시료 흡착 시스템과 Pulsued Flame Photometric Detector와의 연계를 통해 ppt 수준의 DMS 관측이 가능한 장비를 개발하였다. 저농도 가스 시료 분석을 위한 ‘흡착시스템-GC-PFPD’ 분석 시스템은 복잡한 전처리 단계를 필요로 하기때문에 유지 보수가 까다로우며, 연간 2000만원 이상의 소모품 교체 비용이 발생함. 또한, Pulsed Flame Photometric Detector(PFPD) 검출기는 연소가스로 수소

및 산소가스의 사용을 필요로 하기 때문에 극지역에서의 장기적인 원격 활용에 어려움이 있다. 시료 흡착 시스템과 Pulsed Flame Photometric Detector를 연계한 장비의 한계성을 극복하고, 극지역에서 보다 원활한 DMS 현장 관측을 위하여, 새로운 DMS 분석 시스템을 위한 연구를 수행하였다.

기체 상태의 DMS가 오존과 반응 시 나타나는 chemiluminescence 파장이 isoprene과 유사한 점에 착안하여 (그림 28), 오존 화학발광방식을 활용하여 대기 isoprene의 실시간 농도 변화 관측 장비 (Fast Isoprene Sensor, 그림 29)를 주문 제작하는 Hills-Scientific (미국, 책임자: Dr. Alan Hills)에 오존 화학발광방식을 통한 DMS 분석 가능성 여부를 의뢰하여, 이후 기술 개발에 관한 공동 연구를 진행하였다.

DMS를 포함하는 대기 시료를 오존과 함께 반응 챔버에 주입 후 오존 산화반응을 통해 나타나는 다양한 파장 중 DMS의 산화 과정 ($\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2^* \rightarrow \text{SO}_2 + h\nu$ ($\lambda_{\text{max}}: 370 \text{ nm}$))에서 발생하는 파장의 에너지를 가장 효율적으로 검출기에 전달하기 위하여 다양한 광학 필터 및 반응 조건에 대한 테스트를 수행하였다 (그림 30).



본 연구를 통해 Hills-Scientific사에서 주문제작 판매하던 Fast Isoprene Sensor를 DMS 관측이 가능하도록 개조하여 제작하였으며, 광학반응이 일어나는 챔버 내의 온도, 산소 주입 유량 및 광학필터 등에 대한 다양한 테스트를 수행하여, DMS 기체에 대한 신규 장비의 민감도가 가장 높은 조건에 실험을 수행하였다. 신규 개발된 장비는 5초 주기의 분석 시 isoprene 뿐만 아니라, DMS 가스 성분에 대해서도 우수한 선형성 및 민감성(sensitivity: 427.8cps per ppbv Isoprene, 301cps per ppbv DMS)를 보였다 (그림 31, 32). 5초 주기 분석

시 4~15 ppb DMS 수준의 가스 성분 분석에 대해 약 1% 수준의 분석 오차를 보였다 (그림 32). 하지만, ppt 수준의 대기 DMS 농도 관측을 위해서는 신규 전처리 장치의 제작 또는 sensor 변경이 추가적으로 필요하다.

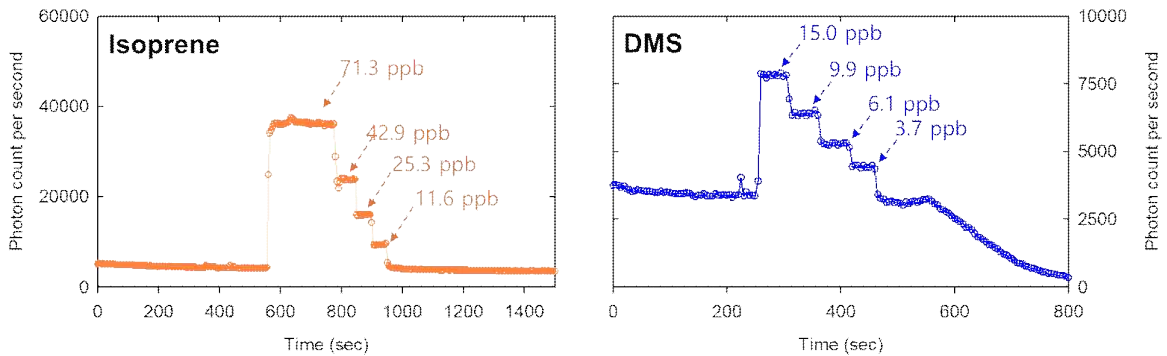


그림 31. Fast Isoprene Sensor를 활용한 다양한 농도의 isoprene 표준가스 분석 결과 (좌), Fast Isoprene Sensor를 활용한 다양한 농도의 DMS 표준가스 분석 결과

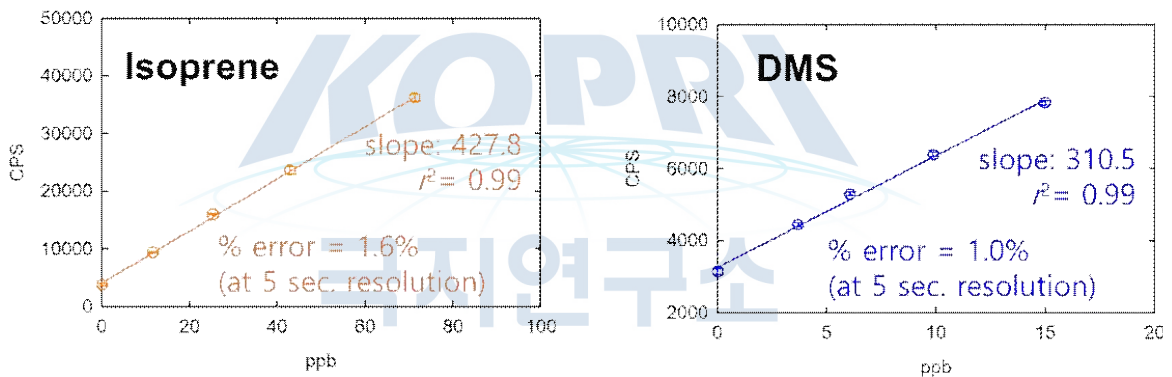


그림 32. Fast Isoprene Sensor를 활용한 ppb 수준의 isoprene 및 DMS 검량 곡선

3.1.6 이온선택형 질량분석기를 활용한 다양한 휘발성 유기성분 분석

최근 질량분석기기 제작 기술의 고도화로 인해, ppt 수준의 기상 물질에 대한 실시간 분석이 가능한 질량분석기기가 상용화되고 있다. 하지만, 현재까지 최신 질량분석기기를 통한 대기 중 life time이 짧은 biogenic volatile organic compounds에 대한 장기간 관측 사례는 전무하다. 최신 질량분석기기를 활용한 저농도 BVOC 현장 관측을 위해서는 기존 장비들과의 상호 비교 분석 및 신뢰도 향상을 위한 전처리 기술의 개발이 필요하다. ‘북극권 동토 관측 거점을 활용한 환경변화 감시와 예측 (국가연구개발사업)’ 연구사업을 통해 이온선택형 질량분석기 (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry) 구축하였다 (2019년 7월). 이온선

택형 질량분석기는 다양한 휘발성 유기성분 (VOCs)의 실시간 농도 관측에 적합한 분석장비로서, 특히 대기 오염물질의 장기간 농도 관측에 많이 활용되고 있다. 이온선택형 질량분석기는 그 자체로도 low ppb 수준 또는 high ppt 수준의 VOC를 분석할 수 있지만, 용존성 시료의 직접적인 분석에는 적합하지 않다.

본 연구사업의 선행연구를 통해 개발한 용존 가스 추출 기술들을 이온선택형 질량 분석기에 접합하여 극지 해양에서 발생하는 다양한 VOC를 하나의 해수 시료에서 분석 가능하다. 이온선택형 질량 분석기를 통한 해양생물 기원 기후조절 가스 발생 조절 능력 평가 연구를 개발하기 위하여, 본 연구사업을 통해 개발한 해수 중 용존 가스 추출 전처리 장치를 이온선택형 질량분석기와 연계한 후, 군산항 인근에서 확보한 3종의 해조류 (*Ulva compressa*, *Grate loupia elliptica*, *Ulva perfusa*)에 의한 중요 기후냉각가스 발생 여부를 조사하였다.



그림 33. 이온선택형 질량분석기 및 용존가스 연속 추출 장치



그림 34. 국내 연안에서 채취한 해조류 3종

표 3. 해조류 3종의 중요 기후냉각가스 발생량 상대적 수치 (단위: pptv)

	성장상태	Dimethyl sulfide	dimethyl sulfoxide	Isoprene	methyl chloride	methyl iodide	ethyl iodide
<i>Ulva compressa</i>	양호	686.2	46.5	216.0	52.7	985.1	-
<i>Grate loupia elliptica</i>	양호	366.7	29.1	45.4	33.6	-	11.5
<i>Ulva perfusa</i>	불량	256784.3	1274.8	51.3	51930.8	1625.0	128.8

위 결과를 통해 3개 해조류의 중별 중요 기후냉각가스 발생 가능성 여부를 확인하였으며, 특히 세포 손상을 겪고 있는 *Ulva perfusa*의 경우 상당량의 dimethyl sulfide와 methyl chloride를 방출하는 것을 확인하였다. 위 분석 수치는 3개 해조류 종의 배양 해수에 용존해 있는 중요 기후냉각가스들의 상대적 발생량을 관측한 결과이며, 각 해조류의 단위 면적(또는 단위 생물량)에 대한 기후냉각가스 발생 차이 및 배양 환경 변화에 따른 기후냉각가스 발생 변화를 확인하기 위해서는 추가적인 검교정 장치 및 배양시스템 구성이 필요하다. 이온선택형 질량분석기를 활용하여 low ppt 수준 VOC 성분의 정밀한 관측 연구를 수행하기 위하여, 신규 미량 가스 추출 및 탈착 장치 설계 및 제작을 완료하였다.



그림 35. 이온선택형 질량 분석기 연계를 위한 저농도 기후가스 전처리 장치 구성도 (전면)



그림 36. 이온선택형 질량 분석기 연계를 위한 저농도 기후가스 전처리 장치 구성도 (측면 및 내부 구성)

3.2 대기 미세입자 및 해양용존 유기물의 분자 특성 분석 기술 개발

3.2.1 초고분해능 질량분석기 활용을 위한 용존 유기물 전처리 기술개발

○ 전자동 정밀 유기물 추출 장치 (Precise Organic Separation Technique) 제작 완료

해양의 용존 유기물은 다양한 화학구조로 존재하며, 전지구적 물질 순환에 중요한 역할을 한다. 하지만, 용존 유기물의 정밀한 분자 특성의 분석에 대한 연구는 극히 희박하다. 본 기술 개발에서는 해양에 입자 및 용존 형태로 존재하는 유기물을 농축 및 추출 할 수 있는 전자동

전처리 시스템 제작하고자 한다 (그림 37, 38, 39). 본 기술개발의 주요 특징은 아래와 같다.

- 1) 정밀 전자 제어 시스템 및 전용 자동화 프로그램 제작을 통해 시료 주입부터 농축, 추출까지의 전과정을 자동화 함
- 2) 주요 구성품: 전자식 3 way-isolation valve, Precise syringe pump with multi-position valve, Peristaltic pump, Mass flow controller
- 3) 액상 시료 및 추출 용매의 운송을 위해 정밀 실린지 펌프 및 연동 펌프를 사용하여 운송량을 정밀하게 조절
- 4) 다양한 공극률을 가진 입자 제거용 필터의 활용이 가능하며, 입자성 물질이 제거된 시료는 solid phase extraction (SPE) tube로 이동하여 용존 유기물이 SPE 내부의 resin에 농축됨.
- 5) 다양한 물리화학적 특성을 가진 SPE의 활용이 가능하며, 활용 목적에 맞는 SPE를 선택함으로써, 해양 용존 유기물 뿐만 아니라, 다양한 무기물질의 농축 및 추출에도 활용 가능함.
- 6) 시료 주입, 건조, 추출용 용매 주입 등의 전과정이 closed path를 통해 이루어지기 때문에, 시료 전처리 과정의 contamination을 최소화 함.
- 7) 시료 주입량을 다양하게 제어 할 수 있으며 (<5 mL ~ 수십 L), SPE 특성에 맞게 다양한 추출용 용매(예: 아세톤, 메탄올, 에탄올 등)를 활용할 수 있음.
- 8) 시료, 용매, 가스를 포함한 모든 매질의 이동은 전자식 장치를 통해 이루어지며, 모든 전자식 장치는 별도로 제작된 소프트웨어를 통해 사용자의 목적에 따라 순차적으로 이루어 질수 있도록 설계됨.
- 9) 전용 자동화 프로그램을 통해 초단위로 각 전자식 밸브 및 펌프, 유량제어기 등의 동작을 제어 할 수 있으며, 각각의 동작에 대한 세밀한 편집이 가능함.

[OM Extraction Ver. 2]

Ref. Dittmar et al., 2008; Lv et al., 2016

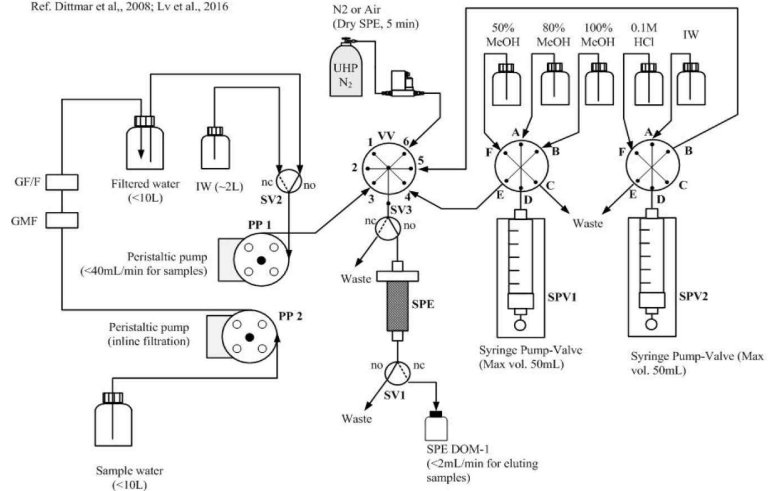


그림 37. 전자동 용존 유기물 추출 장치 (Precise Organic Separation Technique: POST) 모식도



그림 38. 전자동 용존 유기물 추출 장치 (Precise Organic Separation Technique: POST)

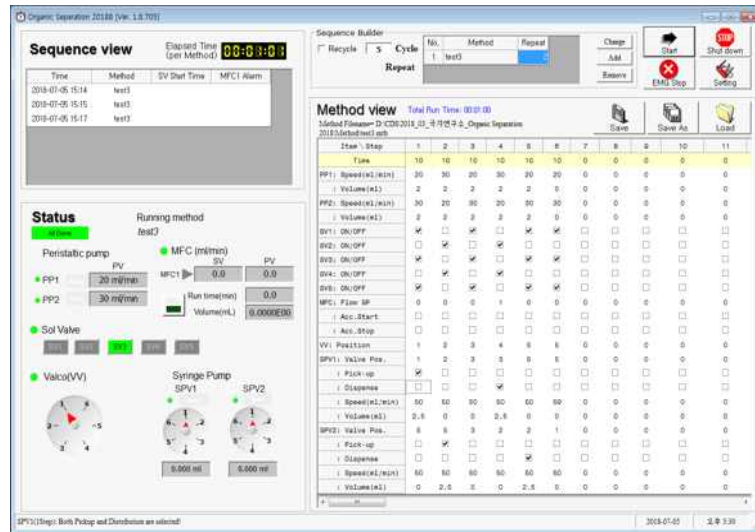


그림 39. 용존 유기물 추출 장치 제어용 소프트웨어

○ 신규 개발 장비를 활용 해양 용존성 유기황 농도 최초 분석

해양의 용존 유기물은 다양한 물질 순환에 중요한 역할을 하지만, 분해 및 순환이 빠르게 일어나기 때문에 농도가 낮다. 또한, 해수 높은 염분으로 인하여 용존 상태의 유기물을 오염 없이 추출하고 농축하는 과정은 불확실성이 굉장히 높다. 해양에서 발생하는 다양한 유기물은 대기로 방출될 경우, 기후냉각효과를 일으키는 에어로졸의 주요한 구성 물질로 작용함으로써 기후적으로 중요한 역할을 하지만 해양 용존 유기물에 대한 분석이 제한적인 탓에, 해양 기원 유기물의 정밀한 화학적 특성에 대한 분석은 극히 희박하다. 본 장비를 통해 식물플랑크톤이 만들어 내는 입자성 유기물 및 용존성 유기물을 정밀하게 분리 및 추출할 수 있다. 그리고, 본 연구를 통해 실험실에서 배양한 식물플랑크톤의 입자성 유기황 성분 농도 및 용존성 유기황 성분 농도를 최초로 동시 분석하였다. 주요 추출 조건 및 분석 절차는 아래와 같다.

- 1) 주입 시료량: 30 mL (입자성 유기황 및 용존성 유기황 동시 추출: 최대 수십 L까지 설정 가능)
- 2) 분리 방식: 30mL의 해수를 ~5mL/min의 속도로 입자 분리용 필터로 전달함 → 1μm 이상의 입자성 유기물은 테프론 제질의 필터에 포집 → 입자성 유기물이 제거된 해수는 동일한 유속으로 SPE tube (PPL resin)로 전달되어 용존성 유기물이 PPL resin 표면에 흡착됨.
- 3) 테프론 필터에 포함된 염분 제거: 염분 제거 과정에서 테프론 필터에 포집된 식물플랑크톤이 삼투압에 의해 세포벽 파괴가 되는 현상을 최소화하기 위하여, 해수와 동일한

ion strength를 가진 ammonium formate 10mL를 10mL/min의 유속으로 테프론 필터에 흘려 보내 줌으로써, 테프론 필터의 염분을 제거함.

- 4) SPE tube에 포함된 염분 제거: SPE tube의 PPL resin은 강한 물리·화학적 결합에 의해 용존형태의 유기물이 resin 표면에 흡착되어 있으므로 ammonium formate를 활용한 염분 제거가 효율적이지 않음. 이에, 0.01M 수준의 염산 (HCl)을 SPE tube로 흘려 보냄으로써, PPL resin에 포함되어 있는 염분을 제거함.
- 5) 입자성 유기물 및 용존성 유기물 추출: pure N₂ gas를 각각 테프론 필터 및 SPE tube에 1분간 주입하여 필터 및 튜브를 건조시킨 후, 90% 아세톤 및 100% 메탄올 용매 10 mL를 1mL/min의 유속으로 천천히 주입하여 테프론 필터 및 SPE tube에 포집된 유기물 시료를 추출함.
- 6) 위 모든 과정은 하나의 sequence를 통해 정지 동작 없이 작동하며, 모든 시료의 주입, 포집, 추출 과정에서 바깥 공기와 노출되지 않기 때문에 추출 과정에서의 시료 오염 확률이 극히 낮음.

위 방식을 통하여, 실험실에서 배양한 2종의 식물 플랑크톤의 입자성 유기황성분 농도 및 용존성 유기황성분 농도를 동시에 분석하였으며, 결과는 아래 표와 같다.

표 4. 배양 식물 플랑크톤의 입자성, 용존성 유기황 농도 분석 결과

Species/Class	Pyraminonas gelidicola/ Prasinophytes	Rhodomonas marina/ Cryptophytes
cell density (mL ⁻¹)	80,640	135,300
cell volume (μm ⁻³)	309	242
cellular Organic Sulfur concentration (mmol L _{cell} ⁻¹)	626.6 ± 34.5	351 ± 58.9
dissolved organic sulfur concentration (μmol L ⁻¹)	13.4 ± 4.3	10.8 ± 3.9

3.2.2 초고분해능 질량분석기 활용을 위한 극지 대기 미세입자/해양 용존 유기물 시료 확보 및 분석

○ 극지 대기 미세입자 시료 확보

대용량 에어로졸 시료 포집기(high volume sampler; 대기 시료 포집유량 1000L/min)를 통한 북극 다산과학기지 인근 이탈리아 관측기지(그루바뱃)에서 극지 대기 미세 입자 시료를 포집하였다 (그림 40(a)). 약 72시간 주기로 filter를 교체함으로써 (포집된 대기 시료 총 부피: 4,200 m³), 저농도의 다양한 형태로 존재하는 유기물의 복합 구조 분석이 가능하도록 하였다. 북극 니알슨에 체류 중인 이탈리아 연구진과의 협력 연구를 통해, 국내 연구진이 체류하지 않는 기간 동안에도 High volume sampler를 통한 72시간 주기 대기 입자 시료 포집에 성공하였으며 (총 27개의 유기물 분자 특성 분석을 위한 북극 대기 시료 확보, 그림 40(b)), 지난 3년(2017, 2018, 2019년) 동안 북극 다산과학기지 인근 그루바뱃 관측지에서 100여개 이상의 대기 미세입자 시료를 확보하였다. 또한 세종과학기지 기반 미세 입자 시료 포집을 위하여 high volume sampler를 2017-2018년 하계 시즌 및 2018-2019 하계 시즌 동안 운영하였다 (시료 확보 개수 >20건).



그림 40. (a) 북극 다산기지 인근 그루바뱃 관측기지 옥상에 설치된 High volume sampler (HVS) (b) HVS를 통해 획득한 PM_{2.5} (직경 2.5 μ m 이하 대기입자) 시료

○ 북극 대기 미세입자의 유기물 추출 기술 확보 및 복합 구조 분석

위탁 연구를 통해 초고분해능(15T FT-ICR) 질량분석기 활용을 위한 대기 미세입자 시료의 유기물 추출 및 정제 기술을 확립하였다. 15T FT-ICR 질량분석기를 활용하여, 2015년에 북극 다산기지 인근 그루바뱃 관측기지 옥상에서 봄철 확보한 북극 미세입자 메탄올 추출물 시료의 초고분해능 질량프로파일링 분석 및 데이터 처리 완료하였다 (그림 41). FTMS 분석 데이터 처리를 통해서 북극 대기 미세입자 내 유기성분에 대한 종합적인 화학 특성 결과를

도출하고 시료별 유기성분 클래스에 다른 분포를 확인하였으며, 해당 분석결과의 정밀 해석을 통해 해양 기원 유기물 (특히, 황 포함 유기물)이 북극 미세입자 형성 기여에 대한 조사를 수행하였다.

초고분해능 질량분석을 통해 확보된 대기입자 유기물 화학조성 및 특성 결과로부터 van Krevelen plot, DBE and Carbon number plot, Aromaticity index 등 다양한 특성분석 플롯을 얻고, 이러한 특성분석결과의 정밀비교분석을 통해 시료별 특이성분 또는 특이 사항을 도출하였다 (그림 42). 또한, 공기궤적 이동 모델 (HYSPLIT) 및 위성기반 geographical information, chlorophyll concentration등을 활용하여 대기 입자 시료 채취 당시의 공기궤 이동 특성을 파악하였으며, 그 결과 북극 대기 입자 시료는 공기궤의 이동 궤적에 따라 상이한 화학적 특징을 보이는 것을 확인 하였다 (그림 43).

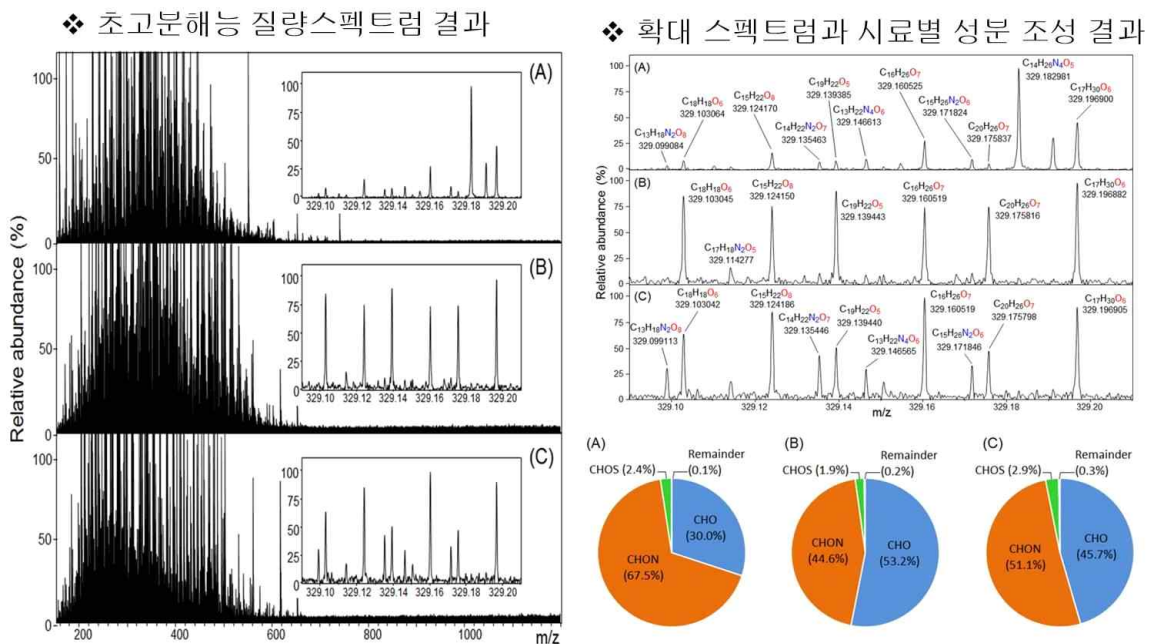


그림 41. 메탄올 추출 및 정제를 거친 북극 대기 미세입자 시료의 유기물 복합 구조 분석 자료

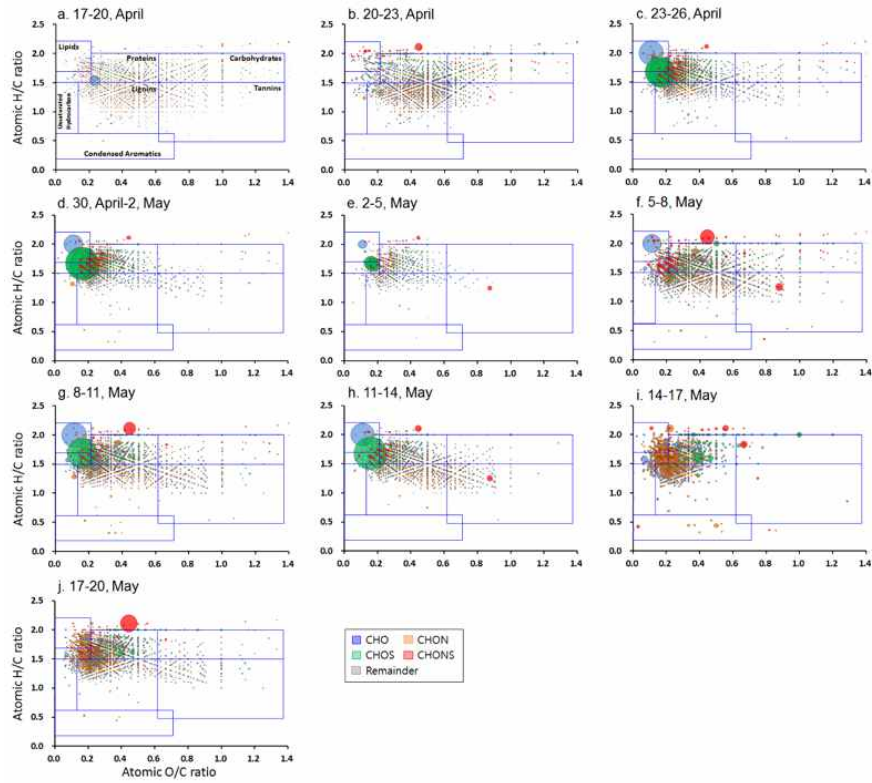


그림 42. 초고분해능 질량분석기를 활용한 북극 4, 5월 북극 대기 미세입자 화학특성 분석 결과

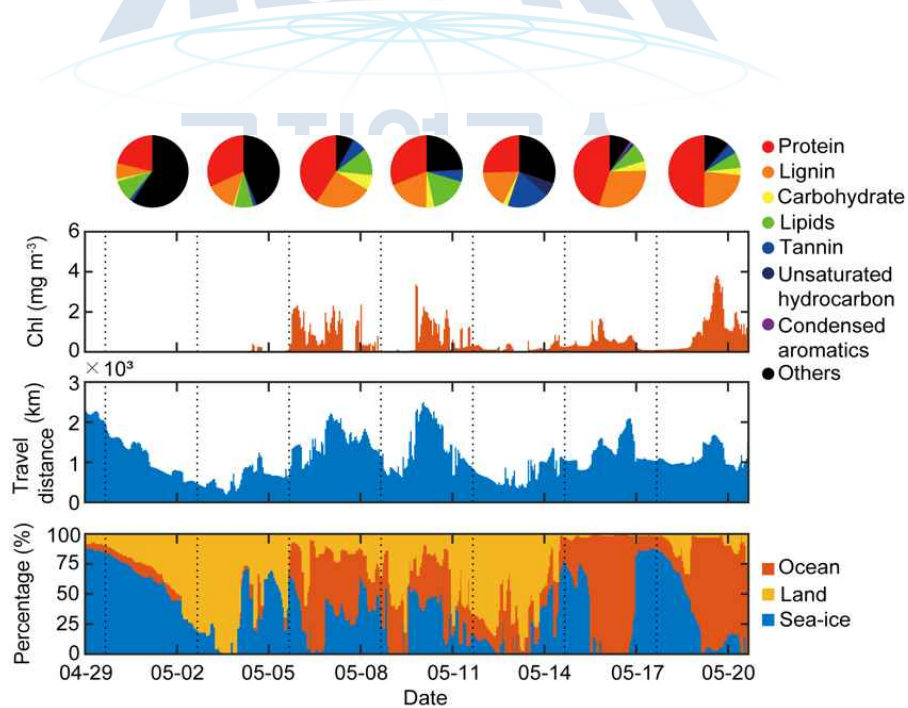


그림 43. 북극 미세입자 시료의 그룹별 주요 유기물 분자 분포 비율, 시료 획득 기간 동안 공기계의 해양생산력 노출 정도, 공기계 총 이동 거리, 공기계의 지리적 이동 특성

해양의 영향력을 많이 받은 입자의 경우 분자구조의 다양성이 크게 증가하며, 특히 lignin, protein, carbohydrates 계열의 분자 다양성 및 강도(intensity)가 크게 증가하였다 (그림 44). 반면, 해양의 영향력을 상대적으로 적게 받은 시료들의 경우, 전체적인 분자 다양성이 감소하며 인위적 오염물질로 추정되는 특정 분자의 상대적 강도가 급격히 증가하였다. 해양기원 공기권의 경우 lignin, protein, carbohydrates가 전체 분자의 약 80%를 차지하며, 해양일차생산량 및 해양생물에 대한 노출 정도 (biological exposure)가 증가할수록 이들 분자의 강도가 증가하였다 (그림 45). 위 결과들을 바탕으로, 해양생물 기원 유기물이 해양 표층에 용존성 유기물로 축적된 이후에, 해양에서 대기로 방출되는 과정을 거친 이후, 북극 대기 미세입자의 유기물 특성 변화에 중요한 영향을 미칠 수 있다는 관측적 증거를 제시할 수 있었다.

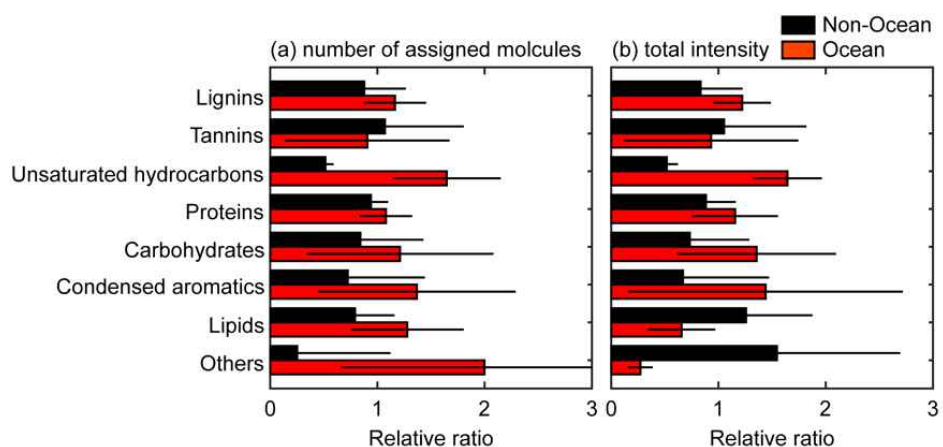


그림 44. 해양기원 입자시료 (붉은 bar) 및 비해양기원 입자시료 (검은 bar)의 주요 그룹별 화학성분의 상대적 분포 (a) 관측된 분자 수, (b) 관측된 분자의 상대적 강도

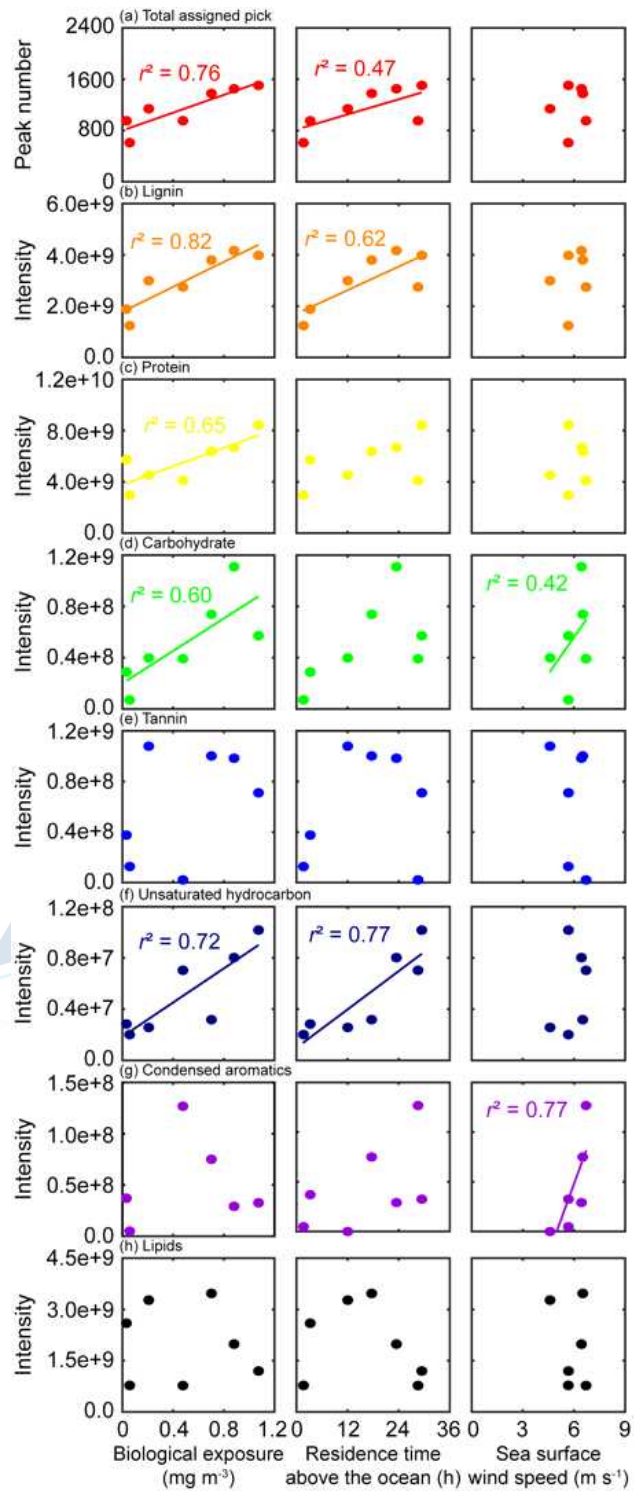


그림 45. 주요 분자 그룹별 해양생물 노출정도 (Biological exposure), 해양표층 노출 시간 (Residence time above the ocean) 및 해수 표층 풍속과의 상관성 분석

○ 해양 및 육상 생물기원 유기물의 북극 미세입자 형성 기여도 파악

봄철 북극 대기 미세입자는 주로 protein, lignin, carbohydrate, unsaturated hydrocarbon 으로 이루어져 있었으며, 간헐적으로 분자특성으로 기원성분 파악이 어려운 특정 물질 ($C_{17}H_{28}O_3S$, $C_{18}H_{30}O_3S$, and $C_{19}H_{32}O_3S$)의 강도(intensity)가 크게 증가하기도 하였다. 그리스 국립과학연구센터와의 공동 연구를 통해 북극 제플린 과학기지에서 분석한 black carbon 농도 변화 자료를 확보하여, 미세입자 정밀 화학 조성 변화 자료와 비교 분석함으로써 인위적 오염원에 의한 북극 미세입자의 화학특성 변화를 평가하였다. 연구기간 동안 간헐적으로 강한 발생 강도를 보인 특정 물질($C_{17}H_{28}O_3S$, $C_{18}H_{30}O_3S$, and $C_{19}H_{32}O_3S$)은 black carbon 농도 변화 및 공기계의 스발바르 체류 시간과 밀접한 양의 상관성을 보였으며, 니알슨에서 관측한 풍속 및 대기 입자 중 나트륨 농도와 역상관성을 보였다. 이러한 내용을 근거로 북극 대기에서 관측된 특정 물질($C_{17}H_{28}O_3S$, $C_{18}H_{30}O_3S$, and $C_{19}H_{32}O_3S$)은 스발바드 지역에서 발생한 인위적 오염물질일 것으로 추정된다.

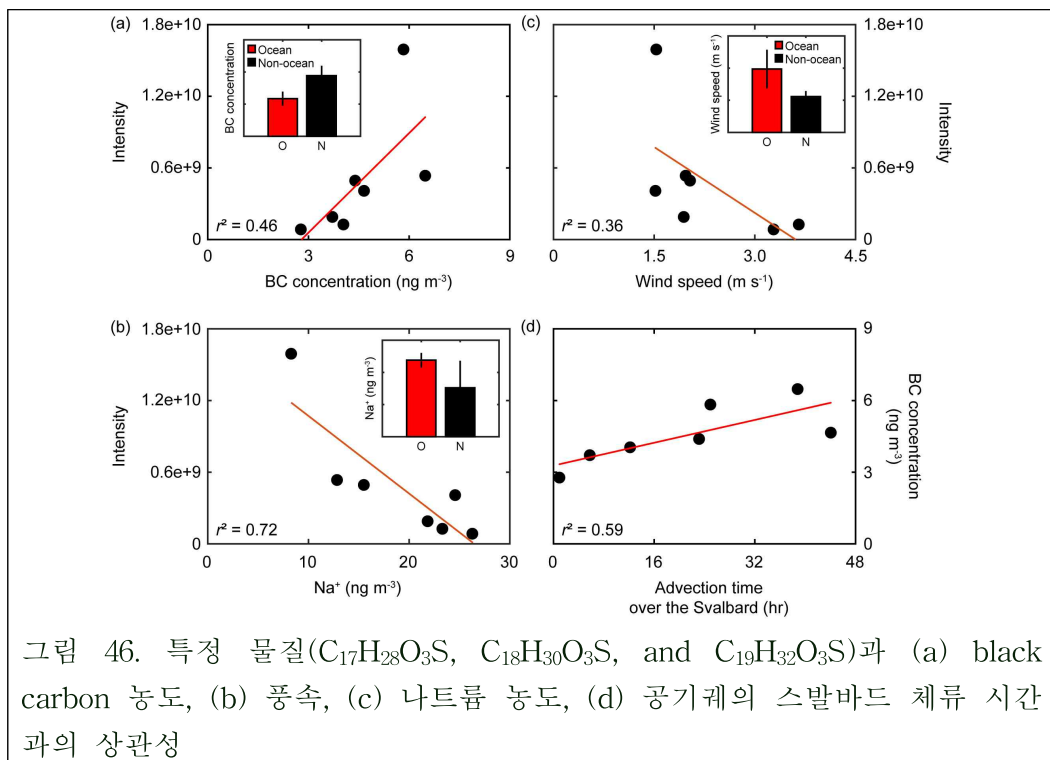


그림 46. 특정 물질($C_{17}H_{28}O_3S$, $C_{18}H_{30}O_3S$, and $C_{19}H_{32}O_3S$)과 (a) black carbon 농도, (b) 풍속, (c) 나트륨 농도, (d) 공기계의 스발바드 체류 시간과의 상관성

반면, 해양성 기원 공기계가 우점한 시기의 북극 대기 미세입자는 protein과 lignin 계열 물질의 강도가 가장 높게 나타났으며, protein은 공기계가 해양생물의 일차생산량에 대한 노출도와 강한 양의 상관관계를 보였으며, 육상생물 기원 유기물의 biomarker로 활용되는 lignin의 경우 공기계가 해양 표층을 지나쳐 온 시간과 강한 양의 상관관계를 보였다. 즉, 해

양 생물과 육상 생물에 의해 만들어진 다양한 형태의 유기물이 북극해 표층에 축적되고 해양-대기 물질 교환에 의해 공기 중으로 부유하여 북극 대기 미세입자의 유기물 성분을 구성하는 것에 중요한 역할을 하는 것으로 파악된다. 초고분해능 질량 분석기를 통해 분석한 북극 대기 미세입자의 초정밀 화학 성분 분석 결과와 공기학적 이동 모델 및 위성 기반 공간 자료를 융합함으로써, 북극 미세입자의 기원지 특성을 규명 할 수 있었다.

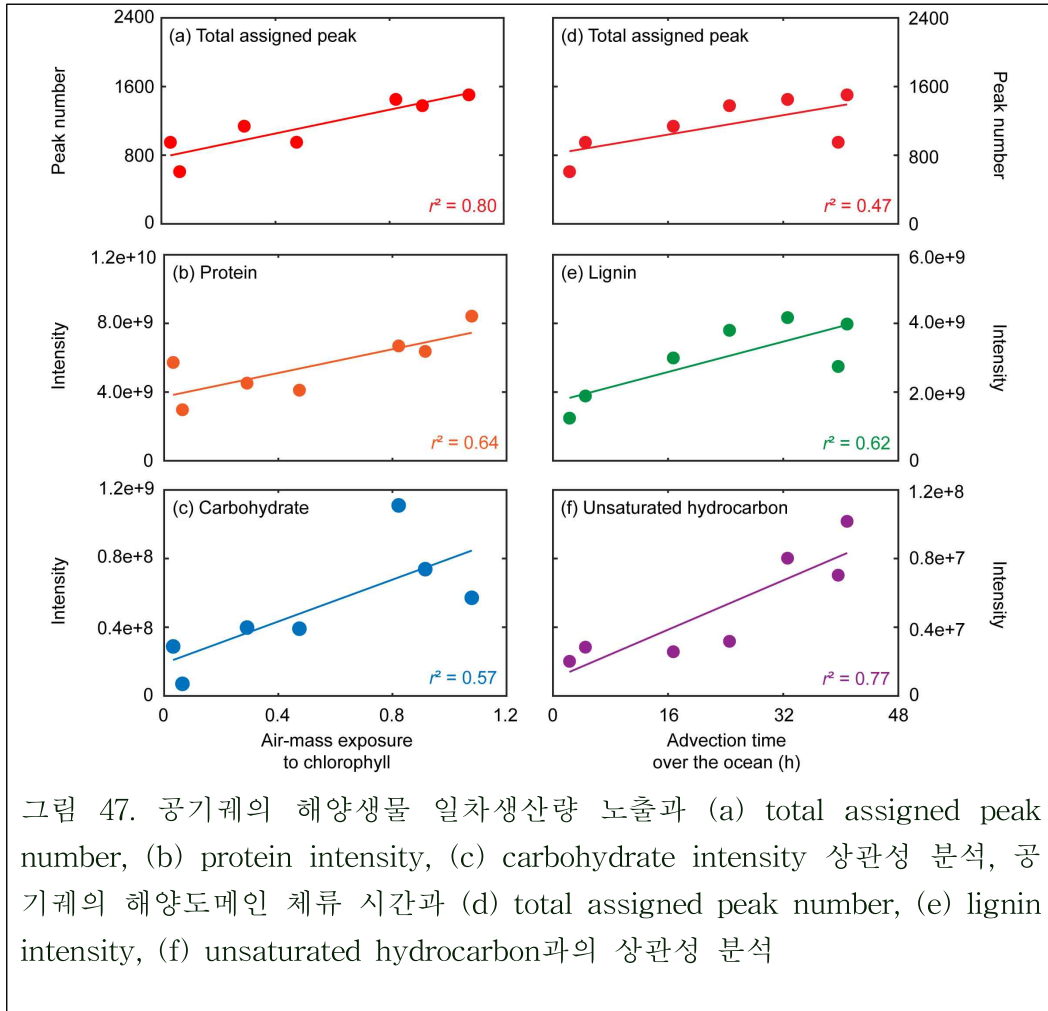
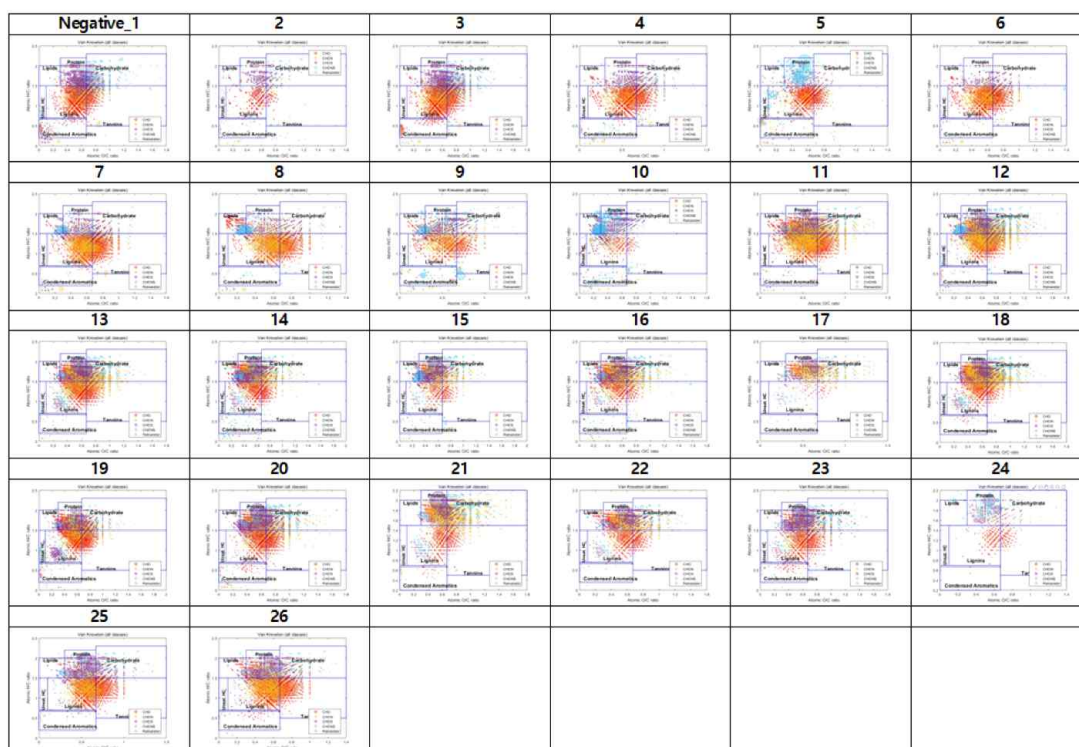


그림 47. 공기계의 해양생물 일차생산량 노출과 (a) total assigned peak number, (b) protein intensity, (c) carbohydrate intensity 상관성 분석, 공기계의 해양도메인 체류 시간과 (d) total assigned peak number, (e) lignin intensity, (f) unsaturated hydrocarbon과의 상관성 분석

추가적으로 초고분해능 질량분석기를 활용한 2017년 북극 미세입자 화학 조성 정밀 분석 완료하였다 (총 26개 시료, 시료 확보 기간: 2017년 3월 30일~2017년 8월 31일; 시료 분석 기간: 2018년 10월~2019년 4월). 초고분해능 질량분석기를 통해 분석한 북극 대기 미세입자 시료의 화학 특성을 살펴보기 위하여 van Krevelen plot을 활용하여 시료별 화학 조성 차이를 비교 분석하였다. 선행연구보다 정밀한 화학구조 분석을 위하여, 북극 대기 미세입자 포집기간을 6일로 증가하였으며, 약 5개월에 걸쳐 북극 대기 미세입자 농도 변화를 연속 분석함으

로써 계절별 미세입자 화학 특성 변화 분석하였다. 또한 선행 연구에서와 달리, 15T FT-ICR MS를 통한 시료 분석시 음이온, 양이온 모드를 동시에 분석하여 극지방의 계절적 환경 변화(예: Arctic haze event, phytoplankton bloom event, local pollution event 등)에 따른 미세입자의 유기물 화학 조성 변화를 관측하였다. 극지역은 생물학적 또는 비생물학적 반응에 의한 요오드 가스 성분의 발생이 빈번하게 일어나는 지역으로써, 자연 기원 요오드 물질이 미세입자 형성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 요오드-결합 유기물질의 chemical composition 및 molecular class 변화에 대한 분석을 추가적으로 실시하였다. 극지역 대기 미세입자 중 요오드를 포함하는 유기물의 분석을 세계 최초로 수행하였으며 향후 추가적인 환경요인 분석(공기계적 이동 특성, 인근 해빙 분포 변화, 해양 생물량 변화 등)을 통해 북극 미세입자 형성기작에 대한 관측적 증거를 제시하고자 한다. 연구기간 동안의 북극 미세입자 화학의 중요 화학 특성은 아래 그림들을 통해 확인 할 수 있으며, 주변 환경 요인과의 상관성 분석을 위해서는 추가적인 비교 연구가 필요하다.



Investigation of Arctic aerosol-derived organic substances (Positive ion mode)

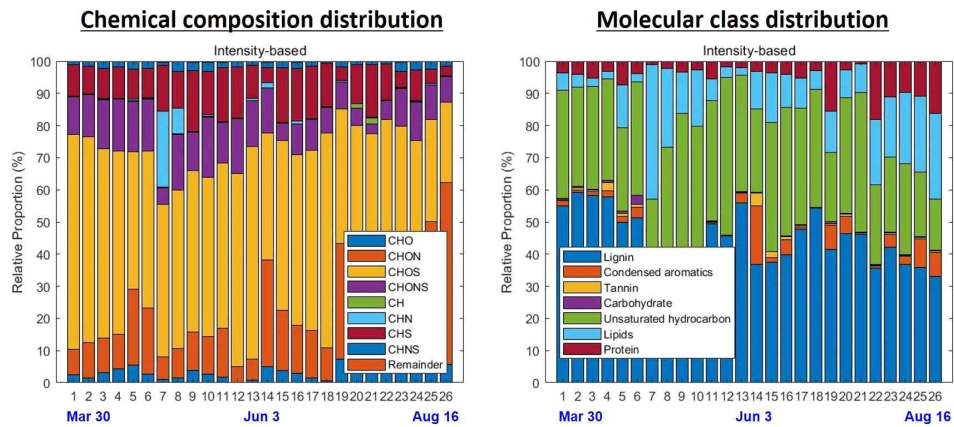


그림 48. 초고분해능질량분석기(15T FT-ICR MS)의 양이온 모드를 통한 2017년 3월부터 8월까지의 북극 미세입자 화학 특성 변화 분석 결과 (좌) 주요 chemical composition에 따른 상대적 비율 분포, (우) 주요 molecular class에 따른 상대적 비율 분포



Investigation of Arctic aerosol-derived organic substances (Negative ion mode)

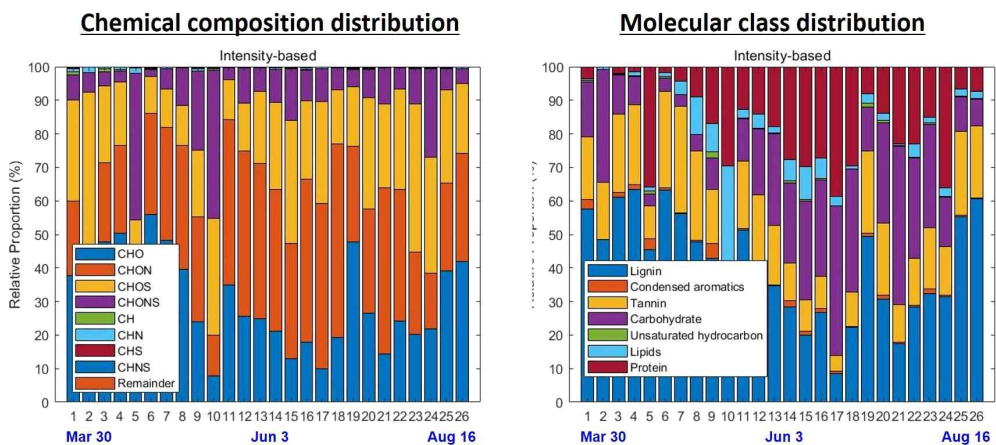


그림 49. 초고분해능질량분석기(15T FT-ICR MS)의 음이온 모드를 통한 2017년 3월부터 8월까지의 북극 미세입자 화학 특성 변화 분석 결과 (좌) 주요 chemical composition에 따른 상대적 비율 분포, (우) 주요 molecular class에 따른 상대적 비율 분포

Investigation of Arctic aerosol-derived organo-iodines (Negative ion mode)

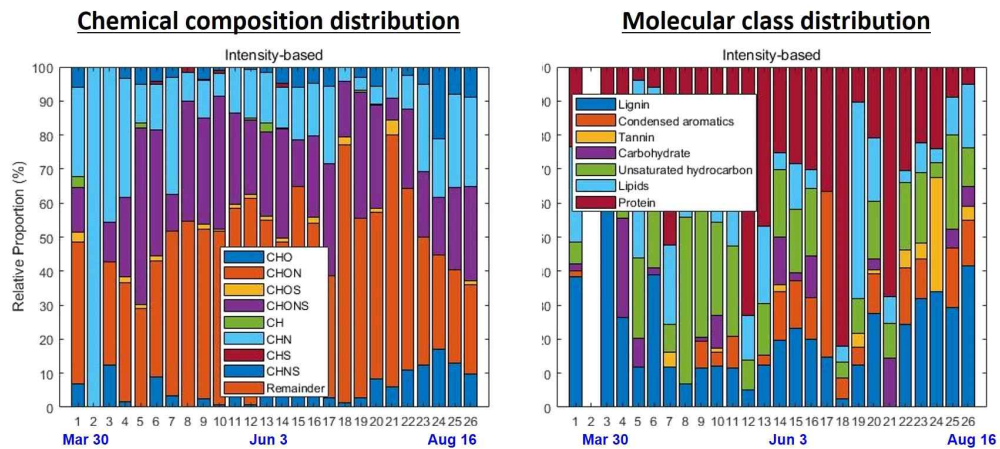


그림 50. 초고분해능질량분석기(15T FT-ICR MS)의 음이온 모드를 통한 2017년 3월부터 8월까지의 북극 미세입자 중 요오드-결합을 보이는 유기물질의 화학 특성 변화 분석 결과 (좌) 주요 chemical composition에 따른 상대적 비율 분포, (우) 주요 molecular class에 따른 상대적 비율 분포

3.2.3 극지해양입자 모사화 챔버 (Polar Marine Aerosol Simulation Chamber) 설계 및 제작

○ 일차 해양에어로졸 모사 챔버 선행 연구 조사 및 극지해양입자 모사화 챔버 설계

극지해양에서 발생하는 일차해양에어로졸을 이해하기 위하여 물방울 파괴 메커니즘에 의하여 생성되는 일차적 해양에어로졸 생성 메커니즘 및 모사 챔버에 관한 문헌 조사를 실시하였다 (그림 51). 일차적 해양에어로졸은 바다표면과 바람의 상호작용에 의하여 초래되는 물방울의 파괴 메커니즘 (bubble bursting mechanism)에 의하여 발생되고, Jet drop과 Film drop이 형성된다. 일차적 해양에어로졸 생성을 모사할 수 있는 Bubble bursting 챔버는 특정 공극 크기의 유리필터 또는 디퓨저 등과 같은 다공성 매개체 (그림 51 (a))를 이용하는 방법과 수직 워터젯 (그림 51 (b)) 방법으로 나뉜다.

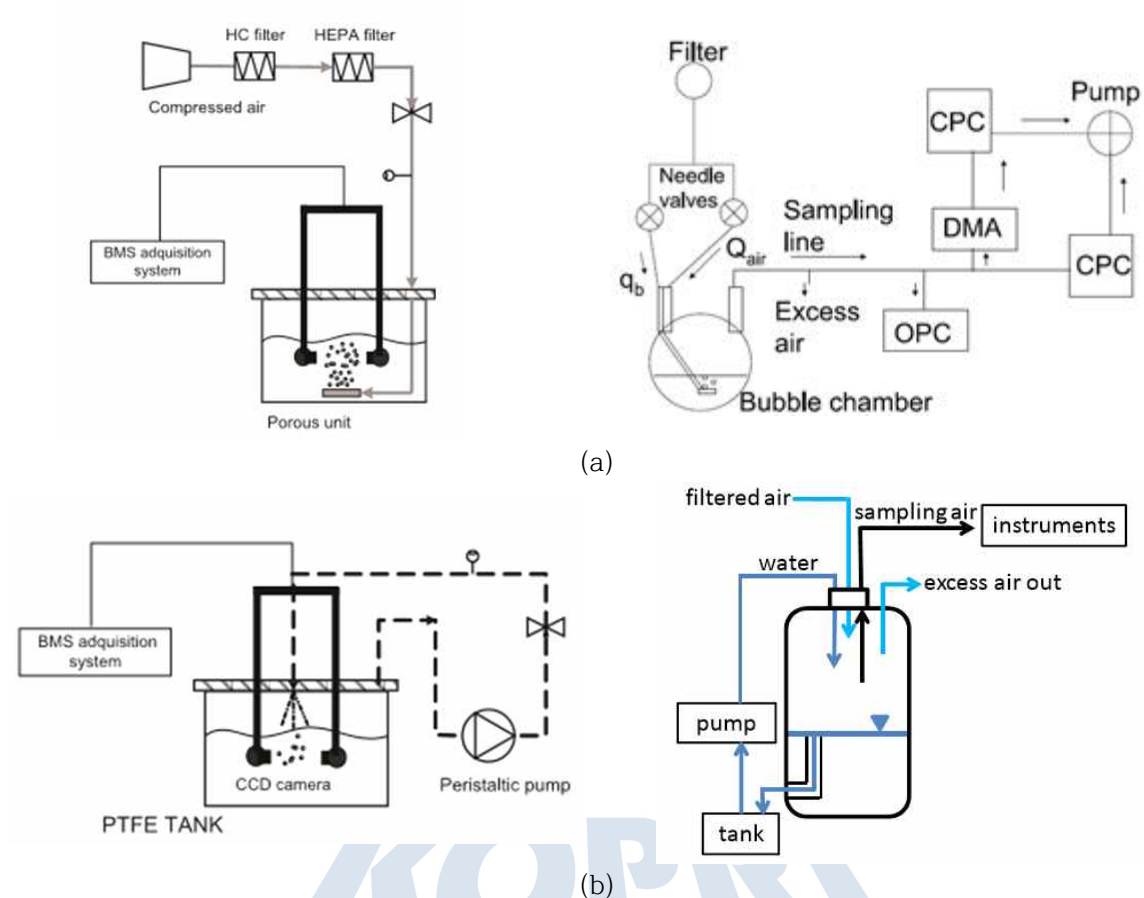


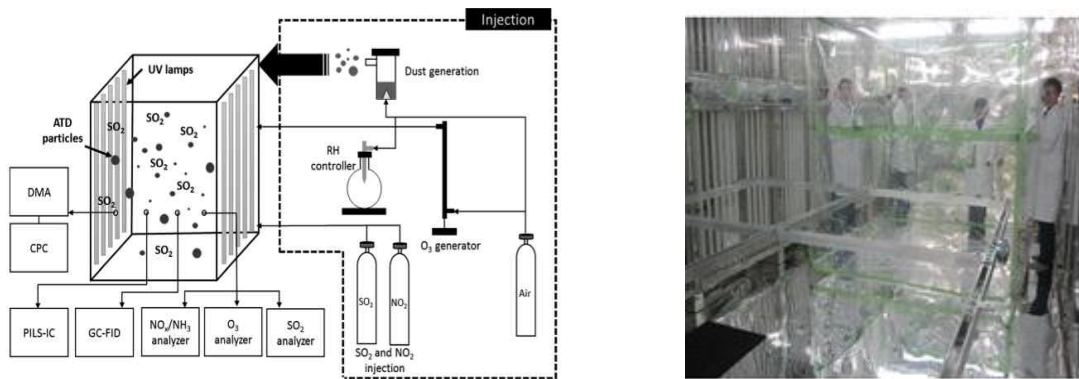
그림 51. 기존 문헌에서 보고된 일차적 해양에어로졸 생성 챔버: (a)유리필터 (Fuentes et al., 2010; Mårtensson et al., 2003)와 (b)수직 워터젯 (Fuentes et al., 2010; Z'aboril et al., 2012)

극지연구소

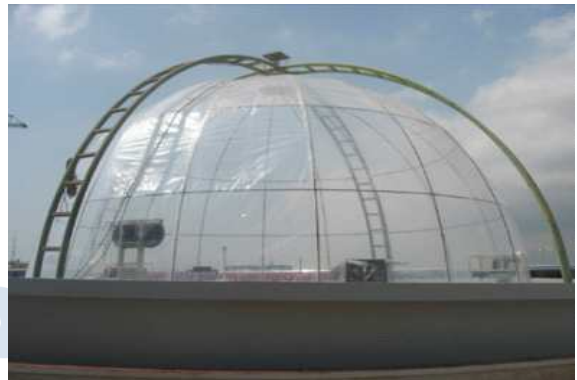
수직 워터젯 방법을 이용하여 생성된 일차적 해양 에어로졸의 수농도 분포 곡선이 실제 대기 중 일차적으로 생성된 해양 에어로졸의 수농도 분포 곡선과 바닷물에서의 Jet drop과 Film drop의 생성 과정을 더 유사하게 모사한다고 보고되기 때문에, 본 과제에서는 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber(PMAS)를 제작하기 위해서 수직 워터젯 방법을 적용하고자 한다.

극지해양에서 발생하는 이차에어로졸 형성과정을 이해하기 위하여 이차적 광화학 반응에 의하여 생성되는 해양에어로졸 생성 메커니즘 및 모사 챔버에 관한 문헌 조사를 실시하였다 (그림 52). 이차적 해양에어로졸은 해양 연안에서 생물학적 휘발성 유기 화합물 (예: DMS, iodine, isoprene)의 광화학 반응에 의하여 생성된다. 이차적 해양 에어로졸의 생성 메커니즘을 모사할 수 있는 광화학 챔버는 크게 UV 램프를 이용하는 실내 광화학 챔버 (그림 52 (a)) 와 실제 대기 중 태양광 조건에서 실험을 할 수 있는 실외 스모그 광화학 챔버 (그림 52 (b)) 로 나뉜다. 본 연구개발에서는 추후 실제 기지 및 승선 관측에서의 현장 적용을

위해서 이동성이 용이한 실내 광화학 챔버 방법을 적용하고자 한다.



(a)



(b)

그림 52. 기존 문헌에서 보고된 이차적 해양에어로졸 생성 챔버: (a)실내 광화학 챔버 (Park et al., 2016; <http://ng.chbe.gatech.edu/>)와 (b) 미국 UNC와 스페인 실외 광화학 챔버

효과적인 극지해양입자 모사화 챔버 (Polar Marine Aerosol Simulation Chamber) 설계 및 제작을 위하여 아래의 요소들에 대한 선행 조사 및 분석을 진행하였다.

- 1) 극지 해양 환경 특성 (온도, 풍속, 전기전도도, 압력 등) 조사
- 2) 기존 문헌에서 보고된 1980년부터 약 30년간 북극 해양 표면 온도결과에 따라 북극 바닷물의 표면 온도가 -3°C 에서 3°C 범위에 있는 것을 확인 (그림 53)
- 3) 북극 제플린 관측소에서 2007년부터 2012년 5년간의 대기 온도, 압력, 풍속, 습도 값을 조사하였으며 (그림 54), 표5은 각각의 연평균 값을 나타냄.
- 4) 북극 대기 온도의 연 평균값은 -6.7°C 에서 -2.2°C 범위에 있는 것을 확인 함.
- 5) 극지 해양 환경 특성 / 일차적 해양 에어로졸 생성 / 이차적 광화학 반응을 동시에 반영할 수 있는 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 설계 (그림 55)
- 6) 본 과제에서 설계된 PMAS 챔버를 실제 극지 해양의 온도와 대기 온도를 반영해 -

10°C 까지 챔버 내 온도 조절이 가능하며, Bubble busting에 의하여 생성되는 일차적 해양에어로졸과 광화학 반응에 의하여 생성되는 이차적 해양 에어로졸 생성을 동시에 시뮬레이션이 가능함.

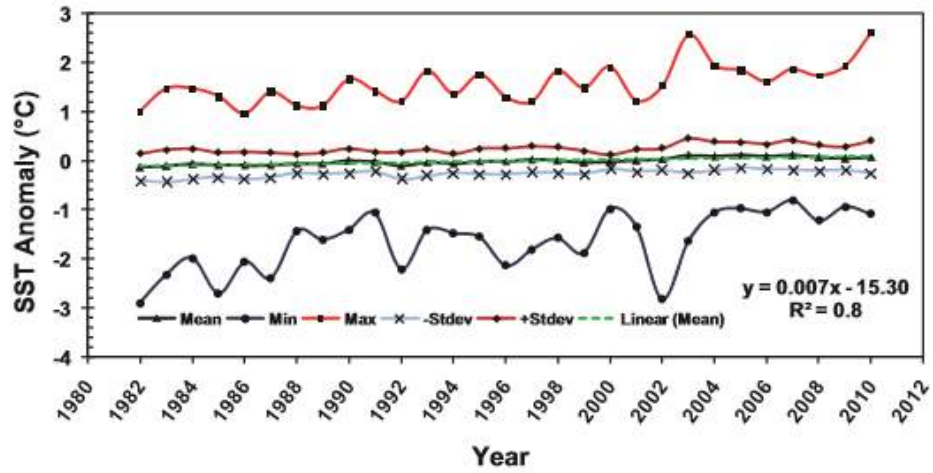


그림 53. 북극 해양 표면 온도 연 평균값 (Singh et al., 2013)

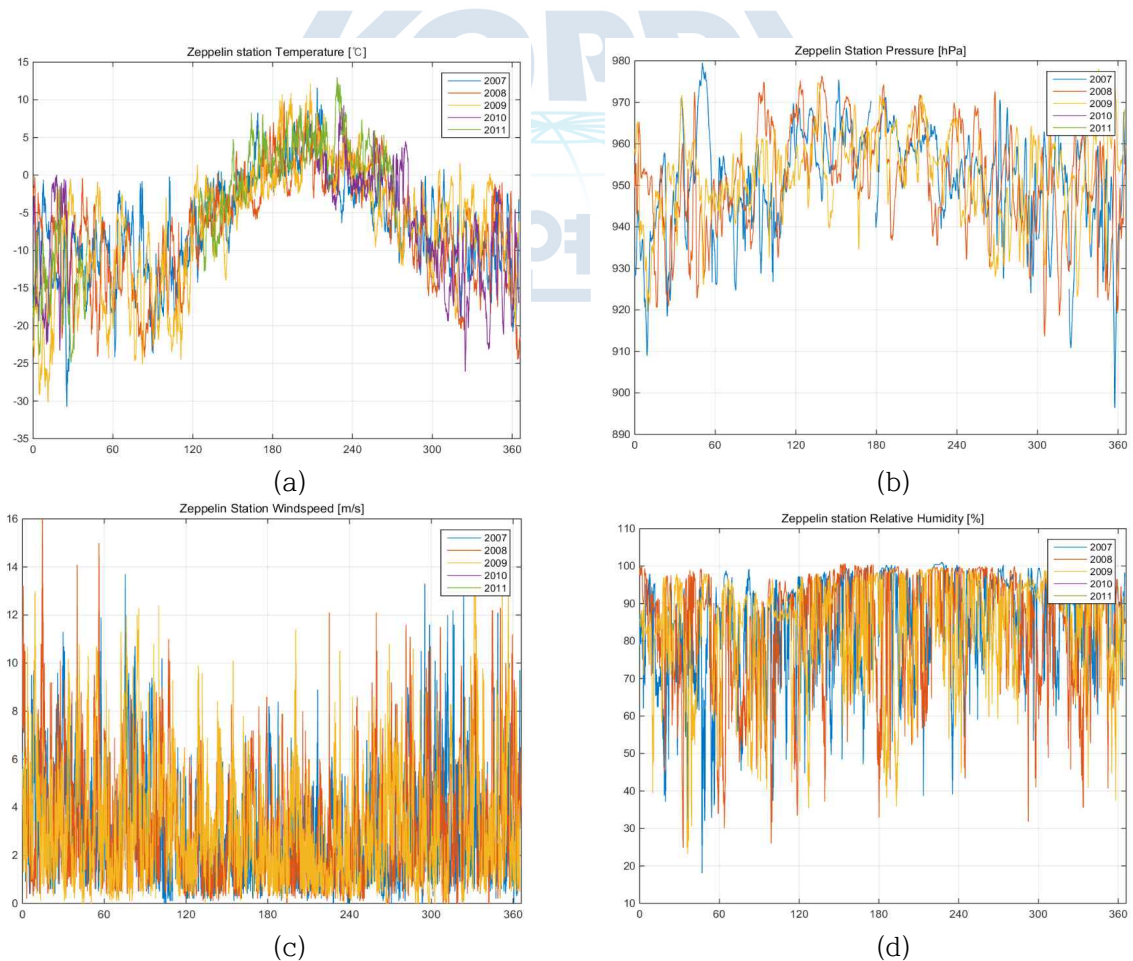


그림 54. 북극 제플린 관측소에서 대기 온도, 압력, 풍속, 습도

표5. 2007년부터 2012년동안 북극 제플린 관측소에서 관측된 대기 온도, 압력, 풍속, 습도 연평균 값

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
압력 [hPa]	951.116	951.1618	952.7014	NaN	NaN	NaN
풍향 [m/s]	3.014597	3.210005	3.152748	NaN	NaN	NaN
습도 [%]	84.24327	83.41502	83.92474	NaN	NaN	NaN
온도 [°C]	-6.72372	-7.23829	-6.80732	-6.89817	-2.16709	-4.60818
풍향 [°]	195.2762	201.4464	209.1288	204.0097	199.0089	198.673

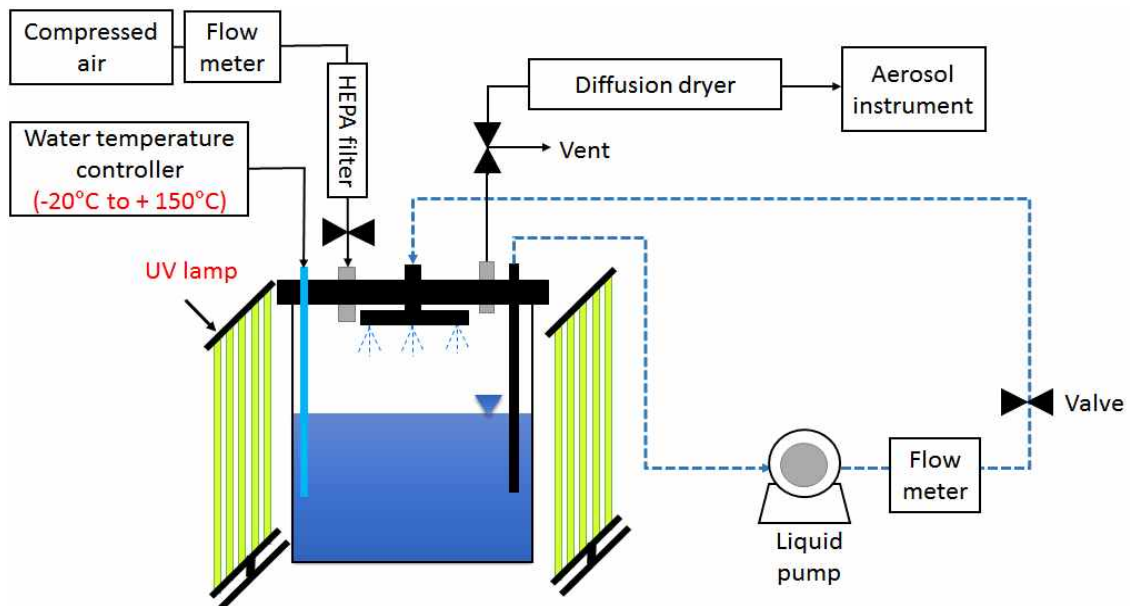


그림 55. Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 설계

○ 해양생물 기원 입자 형성 과정 모사를 위한 배양 챔버 개발

해양 생물 기원 가스상 물질 및 입자상 물질은 대기 중 미세입자의 주요 공급원으로 작용한다. 해양 생물의 성장에 영향을 미치는 다양한 수중 환경 (특히, 이산화탄소 분압 온도 등)을 인위적으로 제어 할 수 있는 배양 챔버 개발하였다. 해양 생물 활동은 극지역의 대기 입자 형성에 중요한 영향을 미치지만, 해양 생물에 의한 유기물 입자 발생이 대기 입자 형성에 미치는 영향에 대한 관측적 증거는 부족하다. 본 연구를 통해 개발된 해양 생물 배양 챔버는 극지대기모사 챔버와 결합하여 해양 생물 기원 유기물 성분의 입자화 과정 연구에 기여 할 수 있다 (본 연구를 통해 개발된 배양 챔버 개발 기술을 특허 출원하였음)

○ Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 성능 평가

일차적으로 생성되는 해양 에어로졸과 이차적으로 생성되는 해양에어로졸을 동시에 모사할 수 있는 Polar Marine Aerosol Simulation (PMAS) 챔버 제작 완료하였다 (그림 56). 바닷물을 수직으로 떨어뜨리는 워터젯 방법을 이용하여 일차적으로 생성되는 해양 에어로졸을 모사하며, 챔버 내에 설치된 UV램프 조사를 통하여 이차적으로 생성되는 해양 에어로졸을 발생을 모사하였다. 개발된 PMAS의 주요 특징은 아래와 같다.

- 1) 실제 극지 해양의 온도와 대기 온도를 반영해 최대 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 해수온도 조절이 가능함.
- 2) 강함 바람이 존재할 때 물방울 파괴 메커니즘에 의하여 생성되는 일차적 해양에어로졸과 광화학 반응에 의하여 생성되는 이차적 해양 에어로졸 생성 (낮과 밤 대기 조건 모사)을 동시에 시뮬레이션이 가능함.

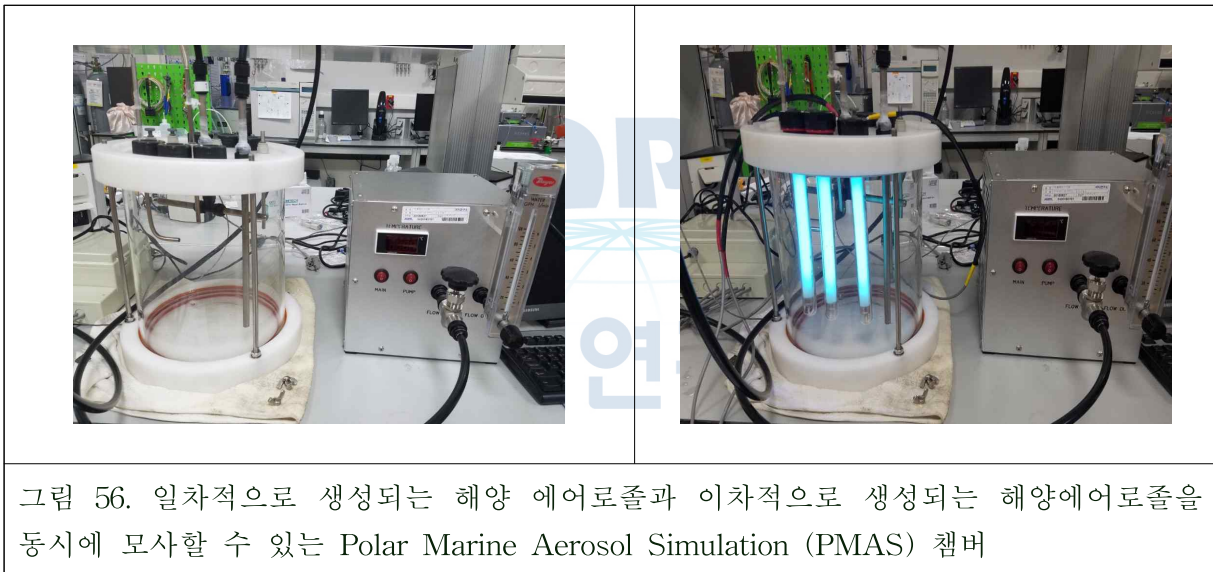


그림 56. 일차적으로 생성되는 해양 에어로졸과 이차적으로 생성되는 해양에어로졸을 동시에 모사할 수 있는 Polar Marine Aerosol Simulation (PMAS) 챔버

본 기술 개발을 통해 제작한 챔버 시스템에 북극에서 확보한 해수 시료를 주입한 후, 입자의 수농도 크기분포를 관측할 수 있는 nano-SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), normal-SMPS 및 OPC (Optical Particle Counter)와 연결하여, 각각 3-60 nm, 300 nm-1 μm 및 1 μm 이상의 크기 분포를 보이는 에어로졸의 수농도 변화를 측정하였다. 북극 아라온 현장 연구를 통해 확보한 북극 바닷물을 이용하여 물방울 파괴 메커니즘에 의해서 생성되는 일차 해양 에어로졸의 입자의 크기에 따른 수농도 분포곡선을 측정하였고, 총 4개의 에어로졸 수농도 Peak (26 nm, 68 nm, 188 nm, 337 nm) 가 관찰되었다 (그림 57).

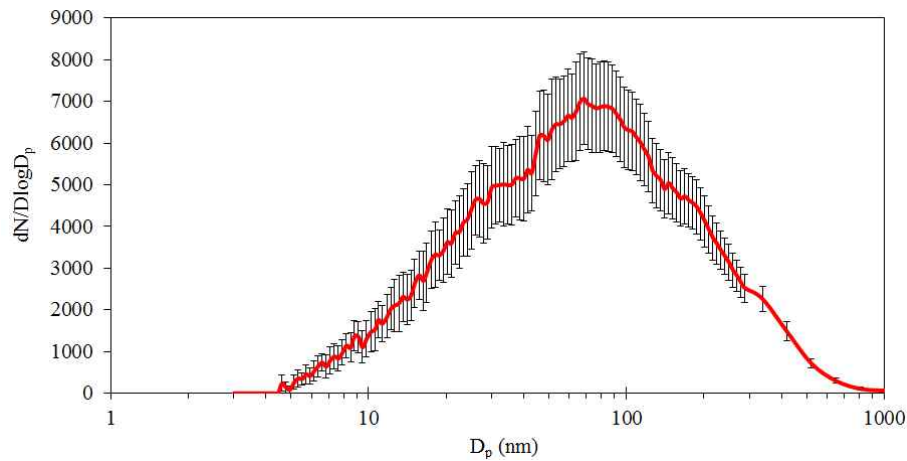


그림 57. Polar Marine Aerosol Simulation에서 발생한 해양 에어로졸 수농도 분포 곡선

물방울 파괴 메커니즘에 의하여 생성되는 에어로졸의 수농도 분포 곡선을 파악함으로써 마이크론 크기의 Jet drop과 서브마이크론 크기의 film drop이 생성되는 것을 확인하였으며, 이는 PMAS 챔버가 일차적으로 생성되는 에어로졸의 생성을 시뮬레이션 할 수 있다는 것을 의미한다. 향후 챔버 실험과 함께 다양한 생화학적 요인들을 분석함으로써, 극지해양의 생물학적 요인 또는 화학적 요인에 의한 입자형성 프로세스 변화에 대한 연구를 수행하고자 한다.

○ Polar Marine Aerosol Simulation Chamber(PMAS)를 활용한 북극해 입자 형성 기작 연구

본 연구사업을 통해 2017년도에 PMAS 제작을 위한 사전 조사 및 설계 작업을 마쳤으며, 2018년도에 극지 현장 활용이 가능한 PMAS 제작을 완료하였다. 일차 해양 미세입자는 물방울 파괴(bubble bursting) 메커니즘을 통해 생성되며, 이를 모사하기 위하여 PMAS 상단에 복수의 수직 워터젯을 설치 하였다. 수직 워터젯을 통한 해수 분사 방법을 적용하면 일차 해양 미세입자의 수농도 분포 곡선이 실제 대기 중 일차적으로 생성된 해양 미세입자의 수농도 분포 곡선과 바닷물에서의 젯 물방울(Jet drop)과 필름 물방울(Film drop)의 생성 과정을 더 유사하게 모사할 수 있다.



그림 58. 일차 해양 미세입자 모사 실험을 위한 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber (PMAS) 시스템

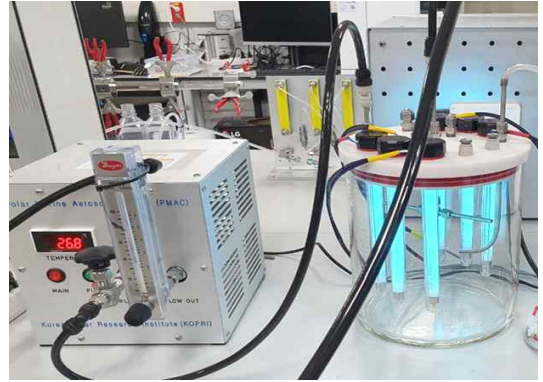


그림 59. 이차 해양 미세입자 모사 실험을 위한 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber (PMAS) 시스템

선행연구를 통해 제작한 PMAS의 현장 활용도를 평가하였다. 해양기원 미세입자 형성 기작에 관한 현장 연구를 수행하기 위하여, 2018/2019 시즌에 아라온을 활용한 북극 해양 현장 조사(8개 관측 지점), 세종과학기지 인근 현장 조사(6개 관측 지점) 및 국내 연안(섬진강, 금강 및 인근 해양) 현장 조사(11개 관측 지점)를 수행하였다. 각각의 남북극 관측 지점에서 표층 해수시료를 채취한 후, PMAS를 활용한 미세입자 형성 모사에 관한 현장 실험을 수행하였다. 국내연안 시료의 경우, 해당 시료를 극지연구소 내 연구실로 옮긴 후 미세입자 형성에 관한 모사 실험을 수행하였다.

극지연구소

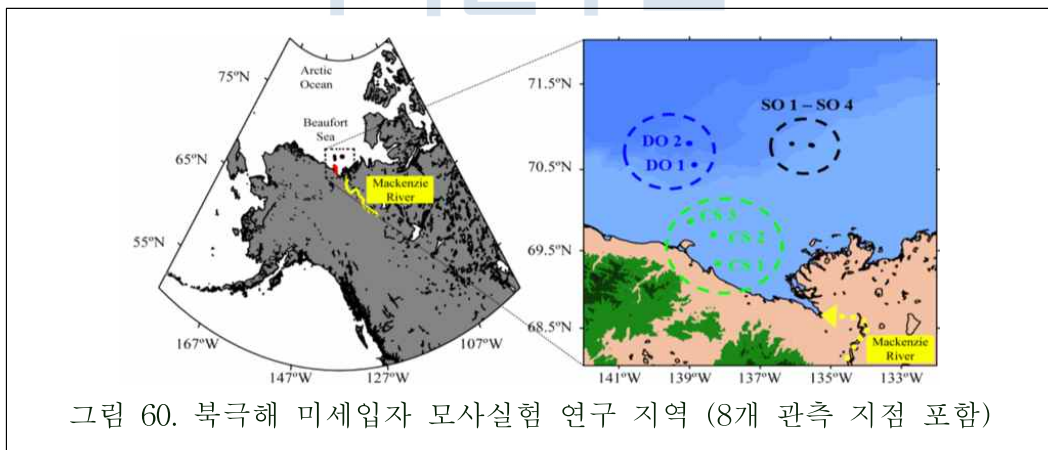


그림 60. 북극해 미세입자 모사실험 연구 지역 (8개 관측 지점 포함)

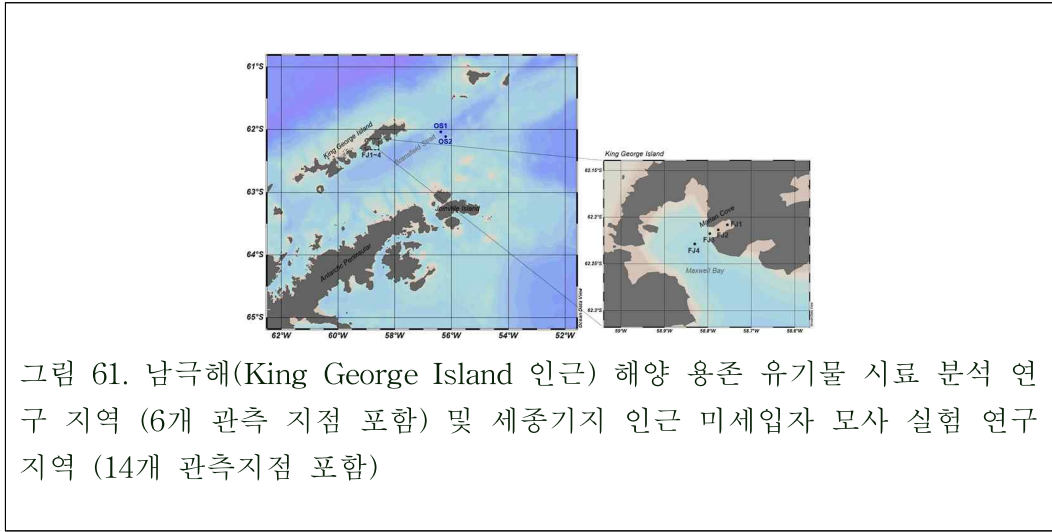


그림 61. 남극해(King George Island 인근) 해양 용존 유기물 시료 분석 연구 지역 (6개 관측 지점 포함) 및 세종기지 인근 미세입자 모사 실험 연구 지역 (14개 관측지점 포함)

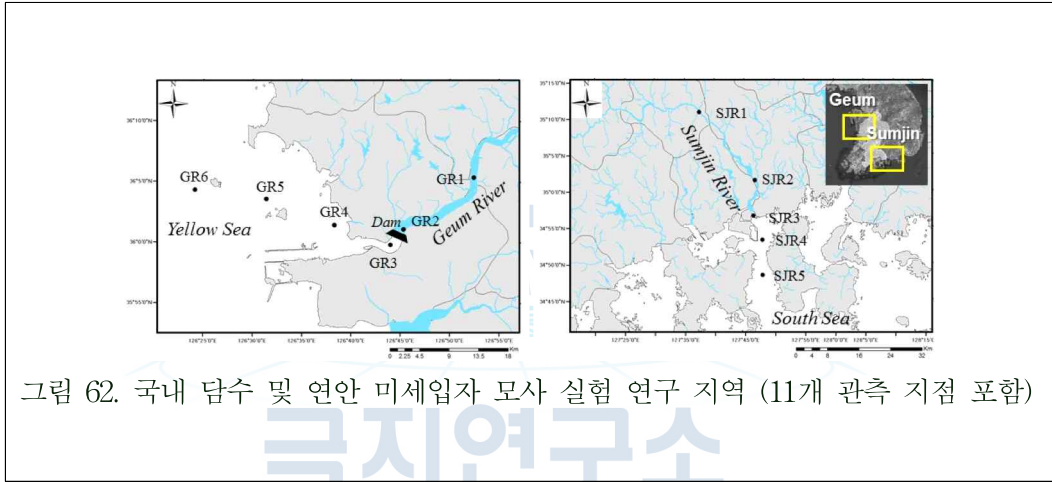
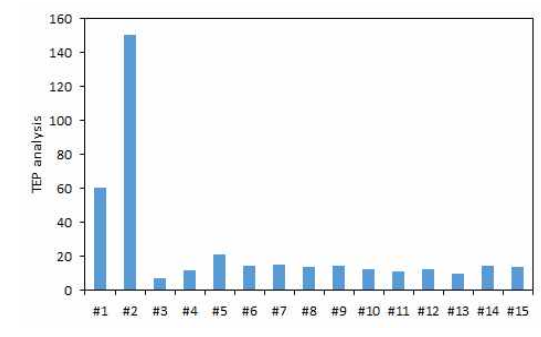
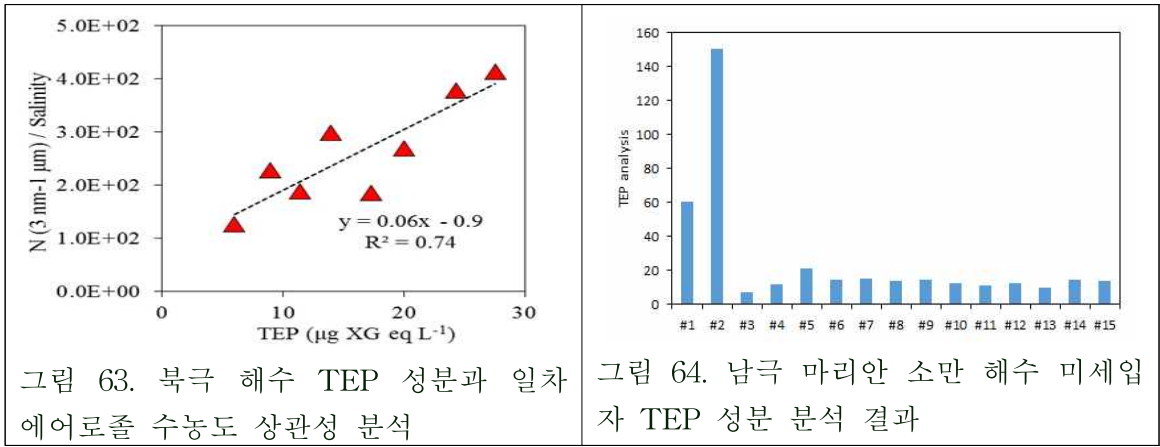
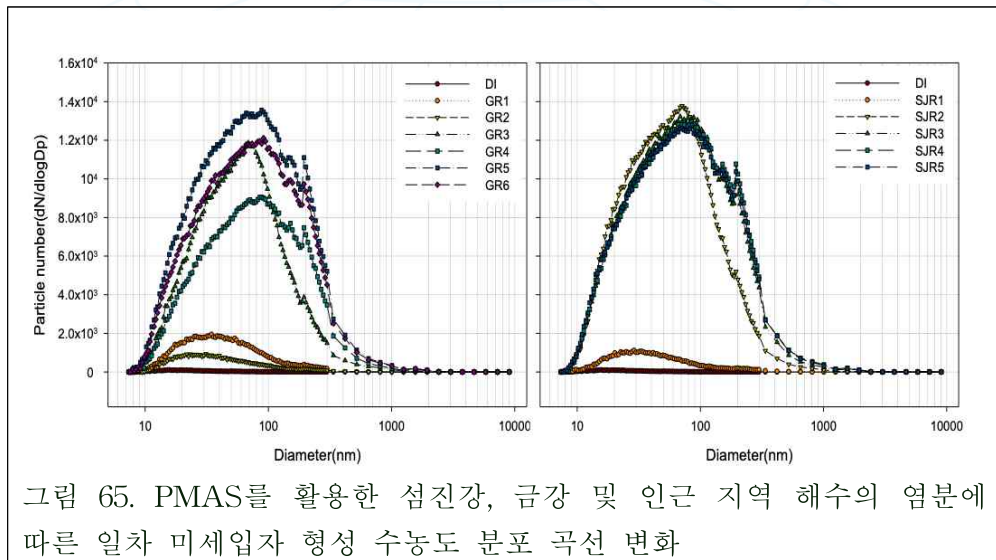


그림 62. 국내 담수 및 연안 미세입자 모사 실험 연구 지역 (11개 관측 지점 포함)

아래의 기반 북극 항차 기간 동안 8개 관측 지점에서 PMAS를 활용한 극지 대기 미세입자 모사 실험을 수행하였으며, 육상생물기원 transparent exopolymer particles (TEP) 농도 변화가 북극해 미세입자 형성에 크게 기여하는 것을 최초로 규명하였다. 또한, 남극 세종과학기지 인근 마리아나 소만의 다양한 해수 시료 14건을 확보하여 PMAS를 통한 남극해 미세입자 모사 실험을 수행하였으며, 해당 연구기간 동안 육상 생물기원 유기물 중 미세입자 형성에 중요하게 기여할 것으로 추정되는 TEP 농도 변화를 관측 하였다. 남극 마리아나 소만의 TEP 농도는 빙벽 인근에서 가장 높은 농도를 보였으며, TEP에 의한 남극 미세입자 형성 기작을 정확히 파악하기 위해서는 추가적인 미세입자 물리 특성 자료 분석이 필요하다.



PMAS가 일차적으로 생성된 해양 미세입자를 정확히 모사할 수 있는지를 평가하기 위해서 섬진강과 금강 담수 및 인근 지역 해수를 이용하여 일차적으로 생성된 미세입자의 수농도 분포곡선을 측정하였고, 그 결과 젓 물방울과 필름 물방울 생성을 잘 모사할 수 있는 것을 확인하였다. 해수에 존재하는 염분은 일차 해양 미세입자의 주요 성분으로 작용하며, 서로 다른 염분 수치를 보이는 담수(섬진강 및 금강 하구) 및 인근 지역 해수를 활용하여 PMAS를 통한 미세입자 모사 실험을 수행한 결과, 염분의 증가(0.1~35.2%)에 따라 수십~수백 nm 크기의 입자 수농도가 증가하는 것을 확인하였다.



본 연구사업을 통해 개발한 PMAS 시스템은 이광화학 반응에 의해 생성되는 이차 해양 미세입자 생성 메커니즘을 모사하기 위하여 광원을 포함하고 있다. 이차 해양 미세입자 생성 모사는 UV 램프를 이용하는 실내 광화학 챔버와 실제 대기 중 태양광 조건에서 실험을 할

수 있는 실외 스모그 광화학 챔버로 분류되며, 본 시스템에서는 극지 현장 활용성(남·북극 기지 및 승선관측)을 고려하여 실내 광화학 챔버 방법을 적용하였다. UVA와 UVB 램프를 사용하여 실제 자연환경에서 관측 가능한 파장대의 광원을 구성하였으며, 이를 통해 낮/밤 조건을 모사하였으며, 총 6개의 UV 램프를 챔버 내부에 설치하여 동일 파장 스펙트럼에서 빛의 강도를 3단계로 조절 가능하게 함으로써, 광량 강도에 따른 입자 생성 비교가 가능하다. UV-Visible spectrometer를 이용하여 실제 햇빛과 챔버에서 사용된 UVA와 UVB 램프의 스펙트럼을 측정하였고, PMAS 시스템에 사용된 UVA와 UVB 램프의 스펙트럼의 경우 280-400 nm의 UV범위에서는 넓은 곡선을 나타냈고, 350 nm에서 가장 높은 값이 나타남을 확인하였다. 또한, Visible 범위에서는 좁은 피크가 여러 개 나타나는 경향이 보였다. 이를 통해, PMAS 시스템 장치에 사용된 UVA와 UVB 광원이 실제 대기 중 햇빛의 일사량을 잘 모사할 수 있음을 확인하였다. 본 시스템은 1단계 (UVA 1개, UVB 1개), 2단계 (UVA 2개, UVB 2개) 및 3단계 (UVA 3개, UVB 3개)로 빛의 강도가 조절되도록 설계되었으며, 각 단계별 빛의 강도 변화를 확인하였다. 램프의 개수가 증가할 때 빛의 강도가 증가하고, 이를 통해 빛의 강도에 따른 입자 생성을 비교할 수 있음을 확인하였다.

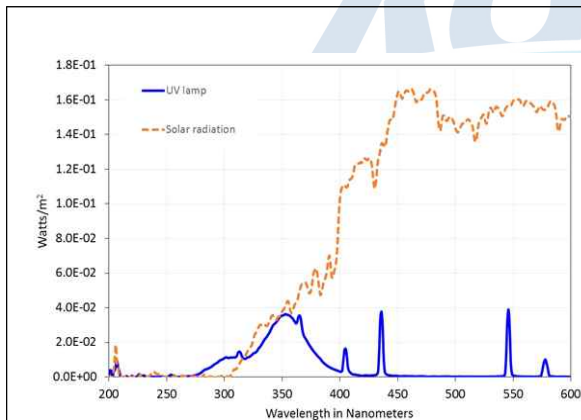


그림 66. 실제 대기 중 햇빛의 강도와 챔버에 사용된 UV 램프의 스펙트럼에 따른 강도 비교

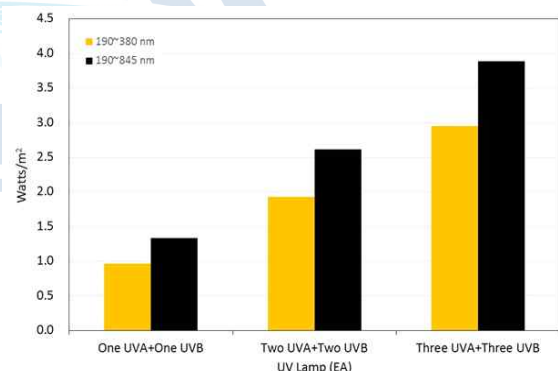


그림 67. 각 광원의 개수에 따른 빛의 강도 비교

극지 해양에 존재하는 용존유기물에 의한 대기 미세입자 형성과정을 이해하기 위하여, 아라온 남극 항해 중 6개의 해수시료(피오르드 연안 4개, 해양 2개)를 샘플링하여 해수 용존 유기물 정밀 분자 특성 및 광학 특성을 비교 분석하였다. 초고분해능 질량분석기(Obitrap mass spectrometry)를 활용하여 6개 남극 해수 시료의 용존 유기물 정밀 화학 특성 분석을 완료하였다. Obitrap mass spectrometry (Obitrap MS)는 FT ICR-MS에 버금가는 초고사양

초고분해능 질량분석기로서, 다양한 환경시료의 원소비율, 화학구조, molecular class 분석에 활용할 수 있다. Orbitrap MS를 활용한 남극해 용존 유기물 분자구조 분석 결과, 해양 시료(OS1, OS2)에서는 lipids와 Proteins의 비율이 높게 나타난 반면 피오르드 지역 시료(FJ1, FJ2, FJ3, FJ4)에서는 Tannins와 condensed aromatic structures(CAS)의 비율이 상대적으로 높게 나타나는 것을 확인하였다. 남극해의 용존 유기물은 외생성(특히, 남극 이끼) 기원 유기물의 기여율이 타 지역에 비해 높게 나타났으며, 이러한 외생성 유기물은 남극 육상의 얼음 또는 빙하 유실수와 함께 남극해로 유입되었을 것으로 추정된다. 기후 변화에 따라 남극 육빙의 해양 유입이 더욱 가속화 될 것이며, 이에 따른 남극 이끼 기원 유기물의 남극해 유입이 더욱 가속화 될 수 있다. 남극이끼 기원 유기물이 남극해 일차 미세입자 생성에 미치는 영향 규명을 위한 추가적인 연구가 필요하다.

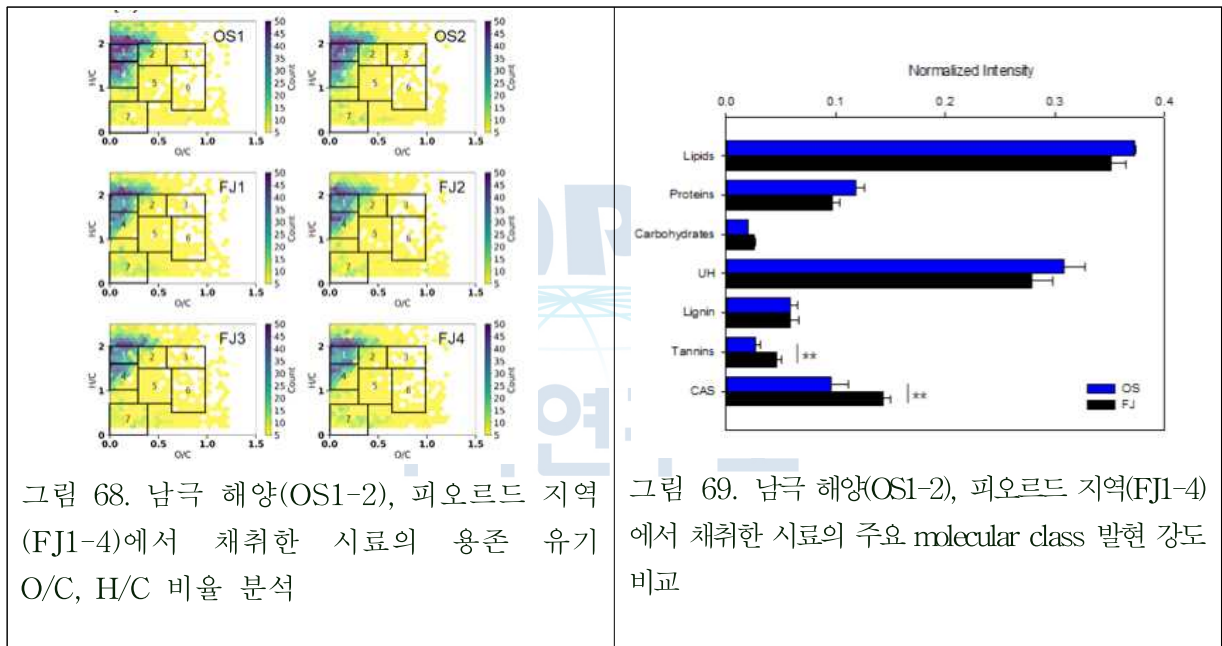


그림 68. 남극 해양(OS1-2), 피오르드 지역(FJ1-4)에서 채취한 시료의 용존 유기물 O/C, H/C 비율 분석

그림 69. 남극 해양(OS1-2), 피오르드 지역(FJ1-4)에서 채취한 시료의 주요 molecular class 발현 강도 비교

3.3 개발된 분석 기술을 활용한 현장 관측

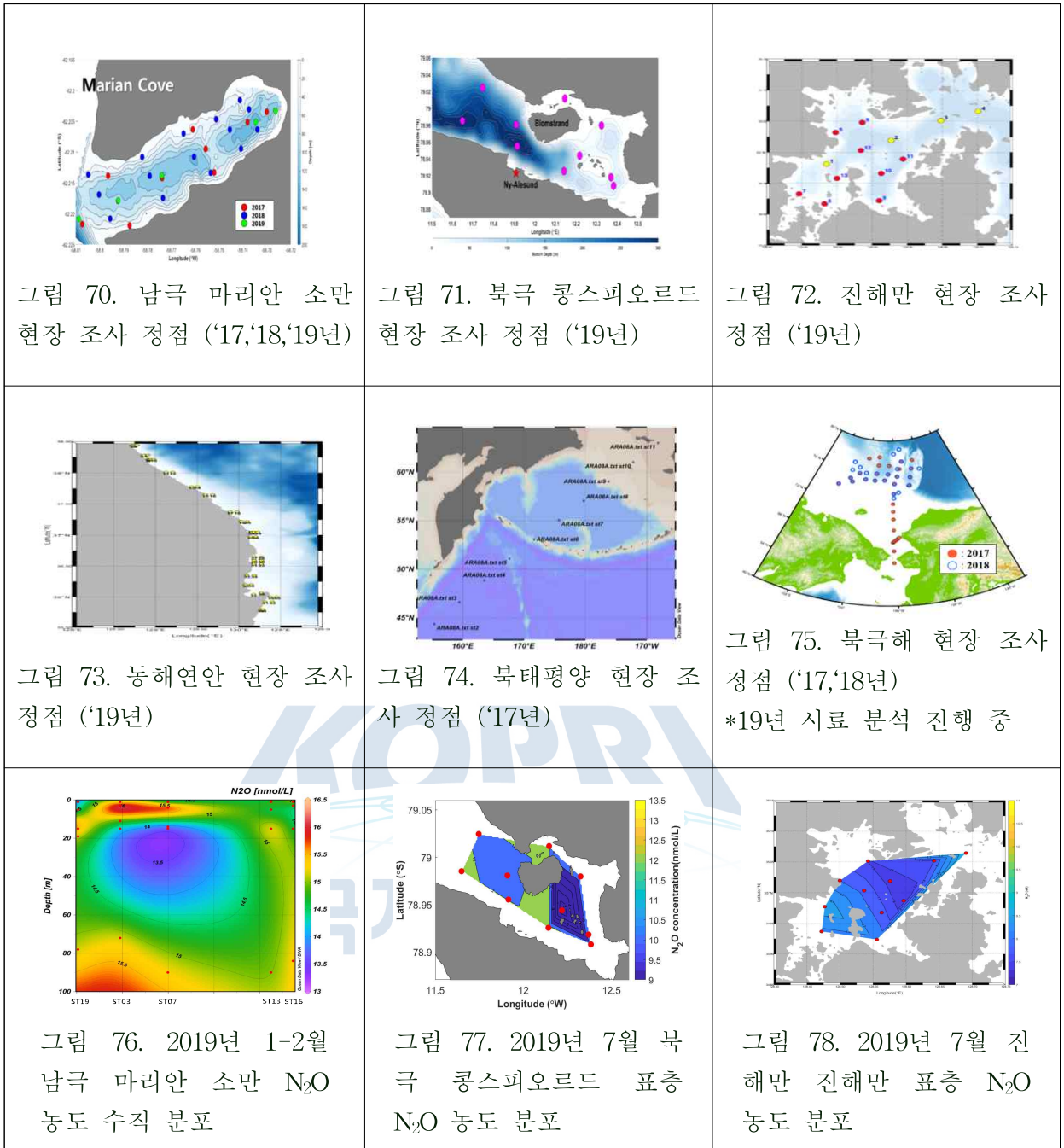
3.3.1 N₂O 관측 기기를 통한 남북극 현장시료 분석 및 개발 장비 활용성 평가

○ 남북극 및 국내 연안 해양 시료 분석

본 연구사업을 통해 용존성 저농도 N₂O 분석기술 개발을 완료하였으며, 개발된 기술의 효율성 및 현장 시료 분석 적합성을 파악하기 위하여 남극, 북극 및 국내 연안에서 확보한

다양한 해수시료의 N₂O 농도 관측을 실시하였다 (위탁과제 및 타 연구사업과의 공조를 통해 다양한 해양 시료 확보). 주요 분석 지역 및 시료에 대한 정보는 아래와 같다.

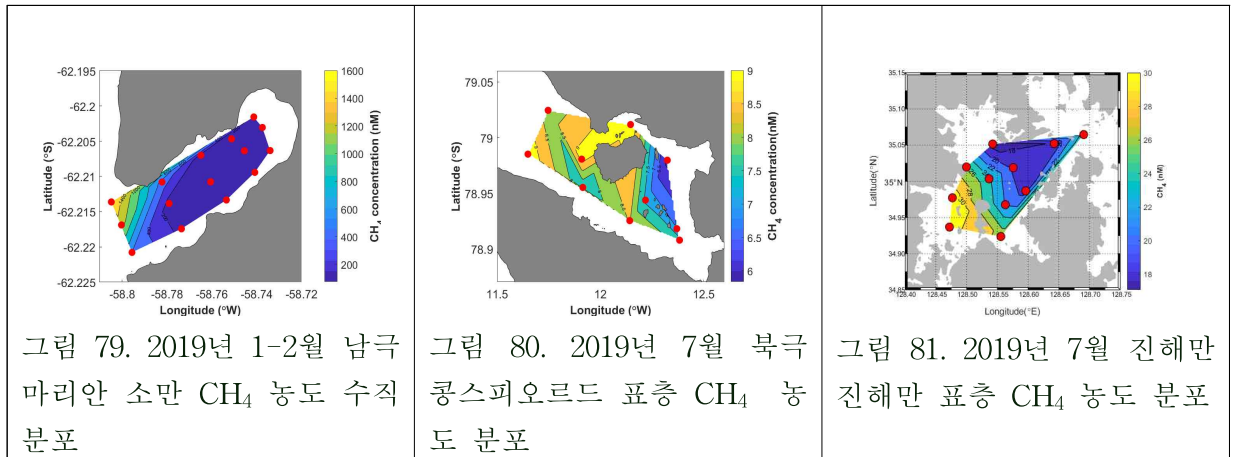
- 1) 2019년 남극 세종과학기지 현장 조사를 통해 마리안 소만 일대 표층 및 깊이별 해수 시료 96개를 확보하였으며, 신규 개발 장비를 활용하여 N₂O 농도 분석을 완료함 (농도 범위: 8.5~16.5 nM)
- 2) 2019년 북극 다산과학기지 현장 조사를 통해 콩스피오르드 일대 표층 및 깊이별 해수 시료 44개를 확보하였으며, 신규 개발 장비를 활용하여 N₂O 농도 분석을 완료함 (농도 범위: 4.3~13.2 nM)
- 3) 2019년 국내 연안 현장 조사를 통해 진해만, 동해 일대 표층 및 깊이별 해수 시료 223개를 확보하였으며, 신규 개발 장비를 활용하여 N₂O 농도 분석을 완료함 (농도 범위: 2.4~20.9 nM)
- 4) 타 연구과제를 통해 확보한 북극해(베링해, 척치해, 동시베리아해: 2017, 2018, 2019 현장조사) 해수시료 1030개 및 북태평양 해수시료('17년) 101개를 확보하였으며, N₂O 농도 분석을 완료함 (*2018년도 평가위원의 의견을 적극 반영하여, 타 과제에서의 신규 개발 장비 활용도를 높임)
- 5) 본 연구를 통해 개발한 '다기능성 용존가스 추출장치-Cavity Ring Down Spectroscopy' 조합을 통해 당해연도 연구기간 동안 1100건 이상의 시료 분석에 성공하였으며, 용존성 N₂O를 빠르고 정밀하게 분석 가능함을 확인함



3.3.2 용존가스 추출 장치 및 CRDS를 활용한 해수 CH₄ 분석

해양은 중요 온실 가스 중 하나인 CH₄의 발생원으로 작용하기도 하며, 특히 연근해 및 피오르드의 빈산소층 발달은 과량의 CH₄ 발생을 유발할 수 있다. 선행 연구를 통해 개발된 가스 추출 기술 및 CRDS 분석기기를 활용하여 해수 중 용존 N₂O 뿐만 아니라 CH₄ 분석이 가능하다. 용존성 N₂O 분석과 동일한 절차를 통해 추출 및 검출이 가능하기 때문에 별도의 시료 준비 없이 동일한 해수시료에서 N₂O와 CH₄ 동시 분석이 가능하다. 남북극 및 국내연

안 해수 시료에서 용존 N_2O 분석과 함께 용존 CH_4 분석도 함께 진행하였으며, 그 결과는 아래 그림과 같다.



3.3.3 DMS 관측 기기를 통한 남북극 현장시료 분석 및 개발 장비 활용성 평가

○ 북극 제플린 기지 및 남극 세종과학기지 기반 대기 관측

2017-2018년도 연구를 통해 제작 완료한 대기 DMS 분석용 전처리 장치를 남극세종과학기지 (최초 설치일자: 2017년 12월, 재설치 일자: 2018년 12월) 및 북극 다산과학기지 인근 제플린 대기관측소 (2019년 3월)에 설치 완료하였다. 대기 DMS 관측 시스템은 ‘전처리 장치’와 ‘분석기기(**GC-PFPD)’의 조합으로 이루어져 있으며, ‘전처리 장치’는 본 연구사업의 지원을 통해 개발되었고, 세종과학기지 및 제플린관측소에 설치되어 있는 ‘GC-PFPD’는 각각 ‘남극 기후변화의 지역적 차이 원인 규명 (기관고유사업)’ 및 ‘북극권 동토 관측 거점을 활용한 환경변화 감시와 예측 (국가연구개발사업)’의 지원을 통해 구축하였다.

**GC-PFPD: Gas Chromatography-Pulsed Flame Photometric Detector



그림 82. 세종과학기지 대기빙하관측동에 설치한 대기 DMS 분석용 전처리 장치 (최초 설치일자: 2017년 12월, 시스템 보완 및 재설치 일자: 2018년 12월)

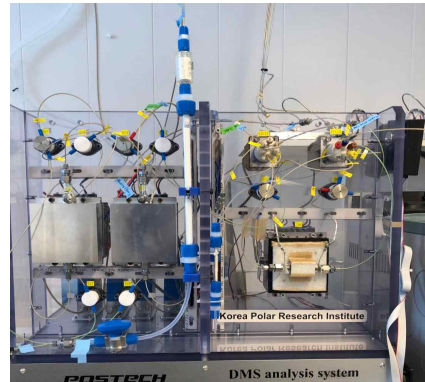
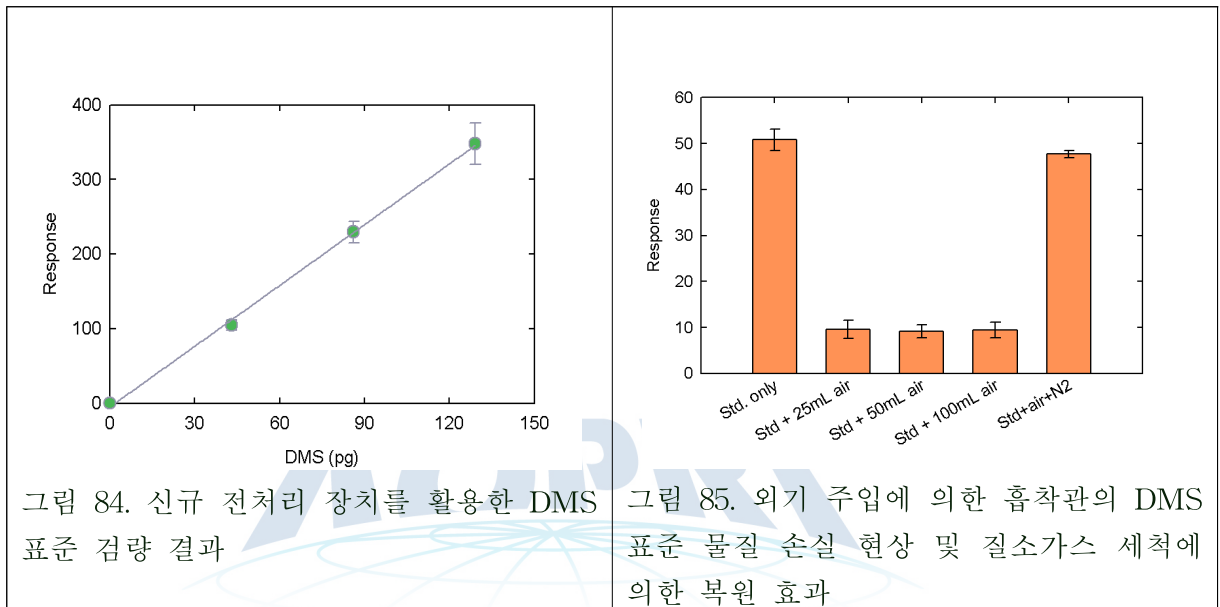


그림 83. 북극다산과학기지 인근 제플린 관측소에 설치한 대기 DMS 분석용 전처리 장치 (설치일자: 2019년 3월)

위 개발 장비를 활용하여 남극 및 북극의 대기 중 DMS 농도 변화를 실시간 연속 관측하였다. 남극 세종과학기지 기반 대기 DMS 관측 장비는 2017년 12월 대기빙하 관측동에 최초로 설치하였으며, 2018년 12월 남극 현장조사를 통해 본격적인 관측을 시작하였다. 일반적으로, 대기 DMS 농도는 급격한 일변화를 보이며 봄-여름철 최고 농도는 수백 ppt 수준을 보인다. 하지만, 2017년 12월, 2018년 1월 대기 DMS 관측 결과의 경우, 다년간의 북극 관측 결과에 비해 농도가 낮고, 일변화의 강도가 상대적으로 낮게 나타났다. 이에, 남극 대기에 존재하는 다양한 산화성 물질(특히, BrO) 또는 대기빙하관측동의 고농도 유기물(부탄올)의 영향에 의한 DMS 손실 효과를 의심하였으며, 이를 해결하기 위한 다양한 현장 테스트를 실시하였다. 남극 대기에서 자연적으로 존재하는 다양한 산화제 성분의 유입을 막기 위하여, Potassium iodide를 포함하는 scrubber을 외기 유입부에 설치하였으며, 외기 시료가 DMS 흡착관에 포집된 이후에 pure N₂ gas (99.999%)로 흡착관을 세척하는 과정을 추가하여 관측동 내부의 고농도 유기물에 의한 관측 장비 오염 효과를 제거하였다. DMS 표준 가스를 활용하여 “1) DMS 표준 가스만 흡착관에 주입한 경우, 2) DMS 표준가스를 외기와 함께 흡착관에 주입한 경우 (외기 주입량 25, 50, 100mL), 3) DMS 표준가스를 외기와 함께 흡착관에 주입하고 pure N₂ gas로 세척한 경우”로 나누어 실험을 수행하였다. 그 결과, DMS 표준가스와 외기를 함께 주입한 경우, 80% 이상의 DMS 성분이 손실되었으며 DMS 손실률은 외기 주입량 (25, 50, 100 mL)에 무관하게 일정하였다. 반면, DMS 표준 가스를 외기와 함께 주입한 이후, pure N₂ gas로 흡착관을 세척한 후 탈착과정을 거쳐 DMS 농도를 관측한 경우, DMS 표준 가스만 분석한 경우와 거의 동일한 회수율(97%)을 보였다. 이와 같은 현장

테스트를 통해, 남극 세종과학기지 대기빙하관측동에 누적되어 있는 고농도의 휘발성 유기물질(부탄올)이 대기 DMS 전처리 장치에 일부 유입되며 (전처리 장치에 활용되는 각종 가스 이송용 tube의 gas permeation에 의해 유입될 것으로 추정), 이러한 유기 성분이 DMS 탈착 과정 중 DMS와 반응하여 DMS 손실을 야기시키는 것으로 추정할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로, 외기 관측 시 흡착관의 세척과정을 추가하였으며 이후 관측 결과에서는 기존의 연구에서 발표된 농도값도 유사한 대기 DMS 변화를 보이는 것을 확인하였다.



2018년 12월 16일부터 2019년 4월 3일까지 약 20~30분 간격으로 대기 DMS 농도 변화를 관측하였으며, 관측기간 동안 최고 농도 400 pptv, 최저 농도 3 ppt, 평균 농도 40 ppt 수준을 보였으며, 총 관측 횟수는 5851회를 기록하였다. 남극 세종과학기지에 설치한 대기 DMS 분석용 전처리 장치와 동일한 구성의 장치를 추가 제작 완료하였으며 (2019년 2월), 해당 전처리 장치를 북극 다산과학기지 인근 제플린 관측소에 설치 완료하였다 (설치 일자: 2019년 3월).

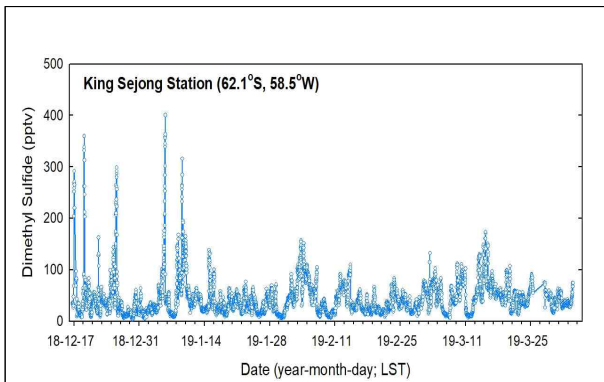


그림 86. 세종과학기지 기반 대기 DMS 연속 관측 자료 (관측기간: 2018년 12월 ~ 2019년 4월, 총 관측건수: 5851건)

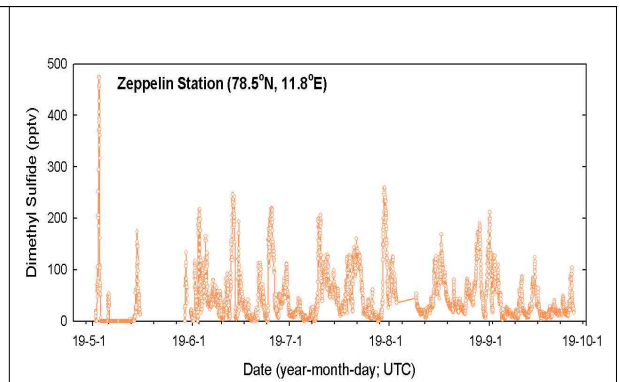



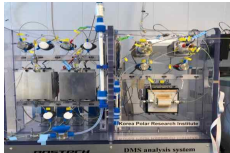



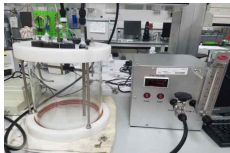


그림 87. 다산기지(제플린관측소) 기반 대기 DMS 연속 관측 자료 (관측기간: 2019년 5월 ~ 2019년 9월, 총 관측건수: 5722건)



제 4 장 연구개발 목표 달성도

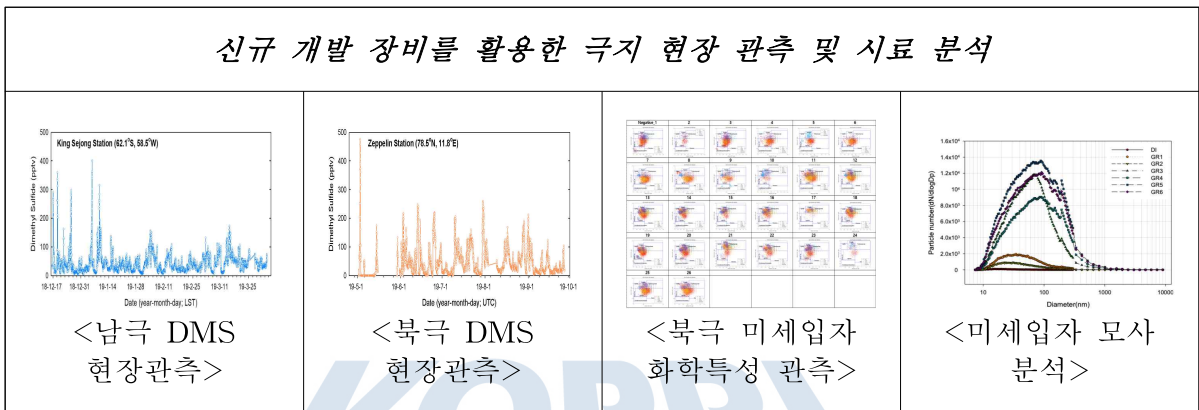
4.1 총괄목표 달성 내용

- 극지 유래 기후변화물질에 관한 독창적 연구 수행을 위한 분석기술 개발 (설계-제작-현장관측)
 - 극지 연구 활용성 극대화를 위한 다양한 분석기술 개발에 성공
 - 기술장비의 “설계-제작-현장관측”의 전과정을 직접 수행함으로써 선도적 기술력 확보
 - 3개년 연구사업을 통한 개발 기술 리스트
 - 1) 저농도 대기 DMS 분석용 자동화 전처리 장치 개발 (2건: 세종과학기지, 제플린 관측소 설치)
 - 2) 용존 가스 추출용 자동화 전처리 장치 개발
 - 3) 오존화학발광법을 활용한 Isoprene/DMS 분석기기 개발
 - 4) 용존 N₂O, CH₄ 분석 기술 개발
 - 5) 해양생물 배양 수조 개발
 - 6) 해양기원 미세입자 형성 연구를 위한 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 개발
 - 7) 용존 유기물 전자동 추출 장치 개발
 - 8) 초고분해능 질량분석기 활용을 위한 대기 미세입자 추출 및 농축 기술 개발

신규 개발 장비 (2017-2019)			
 <p>남극 DMS 관측장비</p>	 <p>북극 DMS 관측장비</p>	 <p>Isoprene/ DMS sensor</p>	 <p>N₂O, CH₄ 분석장비</p>
 <p>용존가스추출장치</p>	 <p>Aerosol Chamber</p>	 <p>용존유기물추출장치</p>	 <p>전용 자동화 소프트웨어</p>

○ 현장 조사를 통한 신규 개발 장비의 극지 활용성 평가

- 남·북극 대기 DMS 농도 변화 실시간 관측 (관측 건수 >12,000건) (세계 최장기간 자료 확보)
- 남·북극 해양 및 국내연안 N₂O CH₄ 농도 관측 및 플럭스 평가 (관측 건수 >1,500건)
- 남·북극 해양기원 미세입자 모사 실험을 통한 육상 생물 기여도 평가 (세계 최초)
- 초고분해능 질량분석기를 활용한 북극 대기 미세입자 및 남극 해양 유기물의 정밀 화학 특성 분석 (세계 최초) (YTN 방영 및 언론 보도)



○ 현장 관측 자료 기반 우수 논문 게재 및 특허 출원

- 신규 개발 장비의 현장 활용 및 자료 분석을 통한 논문 게재 (총 발표 논문: 7건, mrmIF 95% 이상 논문 5건)
- 신규 개발 장비를 통한 국내 특허 출원 및 등록 (등록 1건, 출원 2건)

[2017-2019 논문 실적]

- 논문 1: Observational evidence for the formation of DMS-derived aerosols during Arctic phytoplankton blooms
 - 저자: 박기태¹저자, 장세현¹저자, 이기택^{교신저자}, 윤영준^{교신저자}, 등
 - 게재지: Atmospheric Chemistry and Physics (mrnIF: >95%)
 - 게재 일시: 2017년 8월 10일

Atmos. Chem. Phys., 17, 9665–9675, 2017
<https://doi.org/10.5194/acp-17-9665-2017>
© Author(s) 2017. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access
EGU

Observational evidence for the formation of DMS-derived aerosols during Arctic phytoplankton blooms

Ki-Tae Park^{1,*}, Sehyun Jang^{2,*}, Kitack Lee², Young Jun Yoon¹, Min-Seob Kim³, Kihong Park⁴, Hee-Joo Cho⁴, Jung-Ho Kang¹, Roberto Udisti⁵, Bang-Yong Lee¹, and Kyung-Hoon Shin⁶

¹Korea Polar Research Institute, Incheon, 21990, South Korea

²Division of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, 37673, South Korea

³Environment Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, South Korea

⁴School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, 61005, South Korea

⁵Department of Chemistry, University of Florence, Florence, 50016, Italy

⁶Department of Marine Sciences and Convergent Technology, Hanyang University, Ansan, 1588, South Korea



*These authors contributed equally to this work.

Correspondence to: Kitack Lee (ktl@postech.ac.kr) and Young Jun Yoon (yjyoon@kopri.re.kr)

Received: 23 December 2016 – Discussion started: 18 January 2017

Revised: 10 July 2017 – Accepted: 11 July 2017 – Published: 10 August 2017

- 논문 2: Atmospheric DMS in the Arctic Ocean and its relation to phytoplankton biomass
 - 저자: 이지영, 박기태^{교신저자}, 김일남^{교신저자} 등
 - 게재지: Global Biogeochemical Cycles (mrnIF: >95%)
 - 게재 일시: 2018년 3월 7일

RESEARCH ARTICLE
10.1002/2017GB005805

Key Points:



- We found regionally and temporally varying relationships between atmospheric DMS and air mass exposure to phytoplankton in the Arctic Ocean
- The DMS production capacity of the Greenland Sea was 3 times greater than that of the Barents Sea
- There is a higher abundance of DMS-producing phytoplankton in the Greenland Sea than in the Barents Sea during the phytoplankton bloom period

Supporting Information:

- Supporting Information S1
- Data Set S1

Correspondence to:
K. Lee,
ktl@postech.ac.kr

Atmospheric DMS in the Arctic Ocean and Its Relation to Phytoplankton Biomass

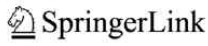
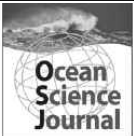
Ki-Tae Park^{1,2}, Kitack Lee¹ , Tae-Wook Kim^{3,4} , Young Jun Yoon², Eun-Ho Jang², Sehyun Jang¹, Bang-Yong Lee², and Ove Hermansen⁵

¹Division of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, South Korea, ²Korea Polar Research Institute, Incheon, South Korea, ³Department of Marine Science, Incheon National University, Incheon, South Korea, ⁴Now at Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul, South Korea, ⁵Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway



Abstract We recorded and analyzed the atmospheric dimethyl sulfide (DMS) mixing ratios at a remote Arctic location (Svalbard; 78.5°N, 11.8°E) during phytoplankton bloom periods in the years 2010, 2014, and 2015 and found varying regional relationships between the atmospheric DMS and the extent of exposure of the air mass to the phytoplankton biomass in the ocean surrounding the observation site. The DMS production capacity of the Greenland Sea was estimated to be a factor of 3 greater than that of the Barents Sea, whereas the phytoplankton biomass in the Barents Sea was more than twofold than that in the Greenland Sea. These apparently contradictory results may be induced by the occurrence of a greater abundance of DMS-producing phytoplankton in the Greenland Sea than in the Barents Sea during the phytoplankton bloom periods.

극지연구소

- 논문 3 : First Investigation of Microbial Community Composition in the Bridge (Gadeok Channel) between the Jinhae-Masan Bay and the South Sea of Korea
- 저자: 박기태¹저자, 이기택^{교신저자}, 윤영준, 장세현
- 게재지: Ocean Science Journal
- 게재 일시: 2018년 6월 23일




<p>Ocean Sci. J. (2018) 53(2):251–260 http://dx.doi.org/10.1007/s12601-018-0006-2</p> <p style="background-color: black; color: white; text-align: center; padding: 2px;">Article</p>	<p>Available online at http://link.springer.com</p> 	 <p>pISSN 1738-5261 eISSN 2005-7172</p>
<h2 style="margin: 0;">First Investigation of Microbial Community Composition in the Bridge (Gadeok Channel) between the Jinhae-Masan Bay and the South Sea of Korea</h2> <p style="margin: 5px 0 0 0;">Jiyoung Lee^{1,2}, Jae-Hyun Lim³, Junhyung Park⁴, Seok-Hyun Youn⁵, Hyun-Ju Oh⁵, Ju-Hyoung Kim⁶, Myung Kyum Kim⁷, Hyeyoun Cho⁸, Joo-Eun Yoon¹, Soyeon Kim¹, Kesavan Markkandan⁹, Ki-Tae Park¹⁰, and Il-Nam Kim^{1*}</p> <p style="font-size: small; margin: 5px 0 0 0;">¹Department of Marine Science, Incheon National University, Incheon 22012, Korea ²Research Institute of Basic Sciences, Incheon National University, Incheon 22012, Korea ³Marine Environmental Impact Assessment Center, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea ⁴3BIGS, Hwaseong 18454, Korea ⁵Oceanic Climate & Ecology Research Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea ⁶Faculty of Marine Applied Biosciences, Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea ⁷Department of Bio and Environmental Technology, College of Natural Science, Seoul Women's University, Seoul 01797, Korea ⁸Department of Marine Science and Convergence Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea ⁹TheragenEtex CO., Suwon 16229, Korea ¹⁰Division of Polar Climate Sciences, Korea Polar Research Institute, KIOST, Incheon 21990, Korea</p> <p style="font-size: x-small; margin: 5px 0 0 0;">Received 20 September 2017; Revised 26 November 2017; Accepted 12 December 2017 © KSO, KIOST and Springer 2018</p>		

- 논문 4 : Size-segregated chemical compositions of HULISs in ambient aerosols collected during the winter season in Songdo, South Korea
- 저자: 장경순¹저자,교신저자, 박기태^{교신저자} 등
- 게재지: Atmosphere
- 게재 일시: 2019년 4월 25일

Article

Size-Segregated Chemical Compositions of HULISs in Ambient Aerosols Collected during the Winter Season in Songdo, South Korea

Kyoung-Soon Jang ^{1,2,*}, A Young Choi ¹, Mira Choi ¹, Hyunju Kang ¹, Tae-Wook Kim ³
and Ki-Tae Park ^{4,*}

¹ Biomedical Omics Center, Korea Basic Science Institute, Cheongju 28119, Korea; ayoung3132@kbsi.re.kr (A.Y.C.); alfk6346@kbsi.re.kr (M.C.); hied1235@kbsi.re.kr (H.K.)

² Division of Bio-Analytical Science, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

³ Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea; kintwk@korea.ac.kr

⁴ Korea Polar Research Institute, Incheon 21990, Korea

* Correspondence: ksjang@kbsi.re.kr (K.-S.J.); ktpark@kopri.re.kr (K.-T.P.); Tel.: +82-43-240-5196 (K.-S.J.); +82-32-760-5608 (K.-T.P.)

극지연구소

- 논문 5: New particle formation event observed at King Sejong Station, Antarctic Peninsular - Part 2: Link with the oceanic biological activities
 - 저자: 장은호¹저자, 박기태¹저자, 교신저자 윤영준, 김연태 외 5인
 - 게재지: Atmospheric Chemistry and Physics (mnIF: >95%)
 - 게재 일시: 2019년 6월 6일

Atmos. Chem. Phys., 19, 7595–7608, 2019
<https://doi.org/10.5194/acp-19-7595-2019>
 © Author(s) 2019. This work is distributed under
 the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Atmospheric
 Chemistry
 and Physics
 Open Access
 EGU

New particle formation events observed at the King Sejong Station, Antarctic Peninsula – Part 2: Link with the oceanic biological activities

Eunho Jang^{1,2}, Ki-Tae Park¹, Young Jun Yoon¹, Tae-Wook Kim³, Sang-Bum Hong¹, Silvia Becagli⁴, Rita Traversi⁴, Jaeseok Kim⁵, and Yeontae Gim¹

¹Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21990, South Korea

²University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, South Korea

³Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul, South Korea

⁴Department of Chemistry “Ugo Schiff”, University of Florence, via della Lastruccia, 3, Sesto Fiorentino (FI), 50019, Italy

⁵Korea Research Institute of Standards and Science, 267 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, South Korea

Correspondence: Ki-Tae Park (ktpark@kopri.re.kr)

Received: 9 November 2018 – Discussion started: 14 December 2018

Revised: 26 April 2019 – Accepted: 6 May 2019 – Published: 6 June 2019

- 논문 6: Arctic primary aerosol production strongly influenced by riverine organic matter
 - 저자: 박지연¹저자,교신저자, 윤영준, 박기태, 김연태 외 7인
 - 게재지: Environmental Science and Technology (mrnIF: >95%)
 - 게재 일시: 2019년 7월 16일



Article
pubs.acs.org/est

[Cite This: Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 8621–8630](#)

Arctic Primary Aerosol Production Strongly Influenced by Riverine Organic Matter

Jiyeon Park,^{*,†,∇} Manuel Dall’Osto,^{‡,∇} Kihong Park,[§] Jung-Hyun Kim,[†] Jongkwan Park,^{||}
 Ki-Tae Park,[†] Chung Yeon Hwang,[†] Gwang Il Jang,[†] Yeontae Gim,[†] Sujin Kang,[⊥] Sanghun Park,^{||}
 Yong Keun Jin,[†] Seong Soo Yum,[#] Rafel Simó,[‡] and Young Jun Yoon[†]

[†]Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21990, South Korea
[‡]Institut de Ciències del Mar, CSIC, Pg. Maritim de la Barceloneta 37-49, 08003, Barcelona, Catalonia, Spain
[§]Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), 123 Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, South Korea
^{||}School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, 50, UNIST-gil, Ulsan 44919, South Korea
[⊥]Department of Marine Science and Convergent Technology, Hanyang University, 55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 15588, South Korea
[#]Department of Atmospheric Sciences, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, 03722, Seoul, South Korea



극지연구소

- 논문 7: Influence of biogenic organics on the chemical composition of Arctic aerosols
 - 저자: 장은호¹저자, 박기태^{교신저자} 운영준, 박지연 외 7인
 - 게재지: Global Biogeochemical Cycles (mrnIF: >95%)
 - 승인 일시: 2019년 9월 4일

Global Biogeochemical Cycles

RESEARCH ARTICLE
10.1029/2019GB006226

Jung Hoon Choi and Eunho Jang contributed to this research equally.

Key Points:

- The molecular compositions of Arctic organic aerosols were identified using an ultrahigh-resolution mass spectrometer (15T FT-ICR MS)
- The molecular characteristics of Arctic organic aerosols showed distinct differences depending on their potential source origin
- The accumulation of biogenic organics in Arctic surface water could significantly influence the chemical properties of Arctic aerosols


Supporting Information:

- Supporting Information S1
- Data Set S1

Correspondence to:
K.-T. Park and K. S. Jang,
ktpark@kopri.re.kr;
ksjang@kbsi.re.kr

Citation:
Choi, J. H., Jang, E., Yoon, Y. J., Park, J. Y., Kim, T.-W., Becagli, S., et al. (2019). Influence of biogenic organics on the chemical composition of Arctic aerosols. *Global Biogeochemical Cycles*, 33, 1238–1250. <https://doi.org/10.1029/2019GB006226>

Received 15 MAR 2019
Accepted 2 SEP 2019
Accepted article online 4 SEP 2019
Published online 15 OCT 2019



Influence of Biogenic Organics on the Chemical Composition of Arctic Aerosols

J. H. Choi¹, E. Jang^{2,3}, Y. J. Yoon², J. Y. Park², T.-W. Kim⁴, S. Becagli⁵, L. Caiazzo⁵, D. Cappelletti⁶, R. Krejci⁷, K. Eleftheriadis⁸, K.-T. Park², and K. S. Jang^{1,9}

¹Biomedical Omics Center, Korea Basic Science Institute, Cheongju, South Korea, ²Division of Polar Climate Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon, South Korea, ³Department of Polar Science, University of Science and Technology, Daejeon, South Korea, ⁴Department of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul, South Korea, ⁵Department of Chemistry "Ugo Schiff", University of Florence, Florence, Italy, ⁶Department of Chemistry, Biology and Biotechnology, University of Perugia, Perugia, Italy, ⁷Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University, Stockholm, Sweden, ⁸N.C.S.R. "Demokritos," Environmental Radioactivity Laboratory, Attiki, Greece, ⁹Division of Bio-Analytical Science, University of Science and Technology, Daejeon, South Korea

Abstract We use an ultrahigh-resolution 15-T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer to elucidate the compositional changes in Arctic organic aerosols collected at Ny-Ålesund, Svalbard, in May 2015. The Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer analysis of airborne organic matter provided information on the molecular compositions of aerosol particles collected during the Arctic spring period. The air mass transport history, combined with satellite-derived geographical information and chlorophyll concentration data, revealed that the molecular compositions of organic aerosols drastically differed depending on the origin of the potential source region. The protein and lignin compound populations contributed more than 70% of the total intensity of assigned molecules when the air masses mainly passed over the ocean region. Interestingly, the intensity of microbe-derived organics (protein and carbohydrate compounds) was positively correlated with the air mass exposure to phytoplankton biomass proxied as chlorophyll. Furthermore, the intensities of lignin and unsaturated hydrocarbon compounds, typically derived from terrestrial vegetation, increased with an increase in the advection time of the air mass over the ocean domain. These results suggest that the accumulation of dissolved biogenic organics in the Arctic Ocean possibly derived from both phytoplankton and terrestrial vegetation could significantly influence the chemical properties of Arctic organic aerosols during a productive spring period. The interpretation of molecular changes in organic aerosols using an ultrahigh-resolution mass spectrometer could provide deep insight for understanding organic aerosols in the atmosphere over the Arctic and the relationship of organic aerosols with biogeochemical processes in terms of aerosol formation and environmental changes.

1. Introduction

[2017-2019 특허 실적]

- 특허 1: 수중생물 배양수조 (Culture tank for cultivation of aquatic organisms)
 - 출원번호: 10-2017-0068632
 - 특허 출원 일자: 2017년 6월 1일
 - 특허 등록 일자: 2019년 5월 9일
 - 발명자: 김주형, 이숙연, 박기태, 민주희

- 특허 2: 극지 대기 중 해양 에어로졸 생성 모사 챔버 장치
 - 출원번호: 10-2018-0098111
 - 특허 출원 일자: 2018년
 - 발명자: 박지연, 윤영준

- 특허 3: '용존 유기물 추출 장치'에 관한 특허 출원을 완료
 - 출원번호: 10-2019-0086366
 - 특허 출원 일자: 2019년 7월 17일
 - 발명자: 박기태, 윤영준, 박지연, 김기태

[2017-2019 KPDC 자료 등록 실적]

- 1) 2017 하계 세종기지 해양 아산화질소 농도 자료 (KPDC_2018_0177)
- 2) 2017 하계 세종기지 해양 아산화질소 플럭스 (KPDC_2018_0175)
- 3) 2018 하계 세종기지 해양 아산화질소 농도 자료 (KPDC_2018_0178)
- 4) 2018 하계 세종기지 해양 아산화질소 플럭스 (KPDC_2018_0175)
- 5) 북극 다산기지 기반 미세입자 유기물 복합 구조 분석 (KPDC_2018_0183)
- 6) 북극 다산기지 기반 미세입자 유기황성분 복합 구조 분석 (KPDC_2018_0182)
- 7) 2019 다산과학기지 해양 메탄 농도 자료 (KPDC-00001235)
- 8) 2019 세종과학기지 해양 메탄 농도 자료 (KPDC-00001238)
- 9) 2019 다산과학기지 해양 아산화질소 농도 자료 (KPDC-00001237)
- 10) 2019 세종과학기지 해양 아산화질소 농도 자료 (KPDC-00001239)
- 11) 2019 다산과학기지 해양 아산화질소 플럭스 (KPDC-00001236)
- 12) 2019 세종과학기지 해양 아산화질소 플럭스 (KPDC-00001240)

4.2 연차별 목표 달성 내용

가. 1차년도

○ 해양 기원 기후조절가스 분석을 위한 자동화 장치 설계 완료

- Purge and Trap 기반 용존 가스(DMS, halogen gas 등) 전처리 기술 설계 및 자동화 장치 제작 완료
- Membrane contactor 기반 용존 가스(N_2O , CH_4) 전처리 기술 설계 완료
- Syringe equilibrator 기반 용존 가스(N_2O , CH_4) 전처리 기술 설계 완료
- Trap and Desorption 기반 대기 DMS 가스 전처리 기술 설계 완료

○ Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 제작을 위한 설계 작업 완료

- 해수에 존재하는 해염, 용존 유기물 및 생물기원 가스 성분이 극지 대기 미세입자 형성에 미치는 영향 조사
- 일차 및 이차적으로 생성되는 해양 미세입자를 동시에 모사할 수 있는 Polar Marine Aerosol Simulation Chamber (PMAS) 설계 완료

○ 남·북극 기지 기반 대기 미세입자 및 해양 용존 유기물 시료 확보

- 차년도에 제작 완료 될 다양한 분석기기 활용을 위한 극지 기후조절물질(미세입자, 용존 유기물, 해수 N_2O) 현장 시료 확보 (시료 확보 지역: 북극 다산과학기지, 남극 세종과학기지)

○ 북극 DMS 현장 관측을 통한 해양생물기원 미세입자 형성 기작에 관한 연구 논문 발표

- 봄철 해양생물기원 DMS 성분이 북극 대기 황화염의 70% 이상을 차지하며, DMS기원 황화염의 증가가 북극 미세입자의 생성 및 성장에 중요한 영향을 미치고 있음에 대한 관측적 증거 제시
- Atmospheric Chemistry and Physics 게재 (게재 일시: 2017년 8월, mrrIF: 96.5%)

[2017년도 목표 대비 달성도]

년도 (과제연차)	성과목표	성과지표	평가기준	가중치 (A)	목표 (B)	달성 (C)	달성도(%)	
							(D=C/B)	(A×D)
2017 (1차년도)	저농도 기후변화가스 분석 기술 개발	Purge and Trap/Membrane contactor 기반 전처리 기술 개발	장비 개발 건수 장비 개발 건수	0.4	자동화 전처리 장치 개발 1건	1건 달성	1.0	0.4
	대기 미세먼지 및 해양 용존 유기물의 분자 특성 분석 기술 개발	대기 미세입자 시료 확보	극지 대기미세입자 (PM2.5) 시료 확보 건수	0.15	극지 대기 입자 시료 확보 5건	27건 확보	1.0	0.15
		해양 용존 유기물 시료 확보	해양 용존 유기물 시료 확보 건수	0.15	극지 해양 용존 유기물 시료 확보 5건	0*	0.0	0 ('17 남극 하계 출장 통해 달성 예정)
	개발된 분석 기술을 활용한 현장 관측	GC 기반 남북극 N ₂ O 현장 시료 분석 DB 자료 확보	남·북극 연안 기반 N ₂ O 공간분포 및 플럭스 DB 구축 여부	0.12	DB 구축도 100% (2건)	0*	0.0	0 ('17 남극 하계 출장 통해 달성 예정)
		관련 논문 게재	SCI(E)논문 mrnIF 80% 이상 논문 편수	0.18	SCI(E)논문 mrnIF 80% 이상 1편	1	100%	0.18
계				1.0	-			0.73
합 계				1.0	-			0.73

나. 2차년도

○ 해양 기원 기후조절가스 분석을 위한 자동화 장치 제작 완료

- 용존 가스 정밀 추출 장치 제작 완료 및 Cavity Ring Down Spectroscopy 연계 활용을 통한 ppb 수준의 N_2O 및 CH_4 정밀 분석 기술 개발
- Trap and Desorption 기반 대기 DMS 분석용 자동화 전처리 장치 제작 완료 및 남극 세종과학기지 설치
- 오존화학발광 방식을 활용한 DMS 관측 장비 개발 완료 (미국 Hills-Scientific 협업)
- 전자동 정밀 유기물 추출 장치 제작 완료

○ 대기 미세입자 및 해양 용존 유기물 분자 특성 분석 기술 개발

- 해양 용존 유기물의 ‘분리-추출-농축’을 위한 전자동 정밀 유기물 추출 장치 제작 완료
- 초고분해능 질량분석기(15T FT-ICR MS) 활용을 위한 미세입자 분석 기술 개발 완료
- 초고분해능 질량분석기를 활용한 북극 대기 미세입자의 정밀 화학 특성 최초 분석 완료

○ Polar Marine Aerosol Simulation Chamber 평가 및 활용

- 1차년도에 수행한 설계를 바탕으로 PMAS 제작 완료 및 특허 출원
- 신규 제작 PMAS를 활용하여 남·북극 해수의 일차 해양 에어로졸 생성 기작 연구 모의 수행

○ 북극 DMS 관측을 통한 해양생물 생산력 변화와 DMS 발생 상관성 규명에 관한 논문 게재

- 북극 대기 DMS는 해양생물의 일차생산량 뿐만 아니라, 인근 해양의 종조성 변화에 더욱 민감하게 변화한다는 사실을 최초로 규명함
- Global Biogeochemical Cycles 게재 (게재 일시: 2018년 3월, Featured article 선정, mrrIF: 94.7%)

[2018년도 목표 대비 달성도]

년도 (과제연차)	성과목표	성과지표	평가기준	가중치 (A)	목표 (B)	달성 (C)	달성도(%)	
							(D=C/B)	(A×D)
2018 (2차년도)	저농도 기후변화가스 분석 기술 개발	다기능성 저농도 용존 N ₂ O 분석 기술 개발	대기, 해수의 nM 수준 시료 분석 기술 개발	0.20	대기, 해수의 nM 수준 시료 분석 기술 1건	1건 개발 완료	100	20
		광학분석기술 을 활용한 저농도 DMS 분석 기술 개발	기술력 달성	0.20	최고 기술 대비 200%이상 기술력 확보	400%	100	20
	대기 미세입자 및 해양 용존 유기물의 분자 특성 분석 기술 개발	초고분해능 질량분석기 활용을 위한 용존 유기물 전처리 기술 개발	기술개발	0.06	극미량 용존 유기물 농축 기술 개발 1건	1건 개발 완료	100	9
		초고분해능 질량분석기 활용을 위한 극지 대기 미세입자 및 인근해양 용존 유기물 시료 확보	극지 현장 시료 확보 건수	0.12	PM 2.5 입자 시료 확보 5건 및 용존 유기물 시료 확보 5건	40건	100	12
		미세입자 발생 인공 챔버 개발	극지 해양-대기 상호작용에 의한 입자 모사 챔버 개발	0.12	챔버 개발 1건	1건	100	9
		광학기술 기반 남북극 N ₂ O 현장 시료 분석 DB 자료 확보	신규 개발 기술을 활용한 남·북극 연안 기반 N ₂ O 공간분포 및 플럭스 DB 구축	0.12	DB 구축도 100% (2건)	100% (2건)	100	12
	관련 논문 게재	mrnIF 80% 이상 논문 편수	0.18	SCI(E)논문 mrnIF 80% 이상 1편	1편	100	18	
	계			1.0	-			100
	합계			1.0	-			100

다. 3차년도

○ 1, 2차년도 연구를 통해 개발된 기술의 우수성 및 활용성 평가

- Trap and Desorption 기반 대기 DMS 분석용 자동화 장치 추가 제작 완료 및 북극 제플린 관측소 신규 설치
- 남극 세종과학기지 및 북극 제플린 기지 기반 대기 DMS 농도 변화 실시간 장기 연속 관측 (총 관측 건수 >10,000건)
- 남극 마리안 소만 (96건), 북극 콩스피오르드 (44건), 북극해 (베링해, 척치해, 동시베리아해; 765건), 북태평양 (101건), 진해만 (78건), 동해연안 (145건)에서 확보한 해수 시료의 N_2O 및 CH_4 농도 분석 완료 (총 분석 건수 >1,000건)
- 북극 다산기지 인근 그루바멧 관측소 기반 대기 미세입자의 계절별 초정밀 화학 특성 (예: 요오드 결합 유기물 정밀구조) 변화 세계 최초 관측 성공
- Polar Marine Aerosol Simulation Chamber를 활용한 남극 마리안 소만 및 북극해 해수의 유기물 특성 및 미세입자 형성 기작에 관한 현장 실험 성공적 수행

○ 기후조절물질 현장 관측 및 극지 시료 분석 자료를 활용한 논문 게재

- 남극 미세입자 형성 특성과 해양 생산력 상관성에 관한 논문 게재 (Atmospheric Chemistry and Physics, 게재 일시: 2019년 6월, mnrIF 96.5%)
- 북극 육상 유기물 기원 대기 미세입자 형성 기작에 관한 논문 게재 (Environmental Science and Technology, 게재 일시: 2019년 7월, mnrIF 95.9%)
- 북극 대기 미세입자의 정밀 화학특성 분석을 통한 해양기원 유기물 발생 규명에 관한 논문 게재 (Global Biogeochemical Cycles, 게재 승인: 2019년 9월, mnrIF 95.2%)
- 겨울철 인천 송도 대기 미세입자의 입자 크기별 정밀 화학특성 변화 분석 (Atmosphere, 게재 일시: 2019년 4월, mnrIF 34.1%)

○ 개발 장비 특허 출원 및 등록

- '용존유기물 추출장치' 개발에 대한 국내 특허 출원 완료 (출원 일자: 2019년 7월)
- '수중생물 배양수조' 개발에 관한 국내 특허 등록 완료 (등록 일자: 2019년 5월, 출원일자: 2017년 6월)

[2019년도 목표 대비 달성도]

년도 (과제연차)	성과목표	성과지표	평가기준	가중치 (A)	목표 (B)	달성 (C)	달성도(%)		
							(D=C/B)	(A×D)	
2019 (3차년도)	저농도 기후변화가스 분석 기술 개발 및 극지시료 분석	개발 장비를 활용한 극지 대기 DMS 관측	시료 분석 건수	0.2	2,000건	11,573건	100	20	
		개발 장비를 활용한 해수 N ₂ O 분석	시료 분석 건수	0.2	200건	1,229건	100	20	
	대기 미세입자 및 해양 용존 유기물의 분자 특성 분석 기술 개발	초고분해능 질량분석기 활용을 위한 극지 대기 미세입자 및 인근해양 용존 유기물 시료 확보 및 분석	극지 현장 시료 확보 및 분석 건수	0.15	PM 2.5 시료 5건 및 분석 및 용존 유기물 시료 5건 및 분석	32건	100	15	
		극지해양입자 발생 모사 챔버를 통한 미세입자 시료 확보 및 분석	챔버 연구를 통한 미세입자 시료 확보 및 분석건수	0.15	챔버 연구를 통한 미세입자 시료 10건 및 분석	25건	100	15	
	개발된 분석기술 활용한 논문 작성 및 특허 출원	관련 논문 게재	SCI(E)논문 mrnIF 70% 이상 논문 편수	0.15	SCI(E)논 문 mrnIF 70% 이상 2편	3	100	15	
		관련 특허 출원	특허 출원 건수	0.15	국내 특허 출원 1건	1	100	15	
	합 계				1.0	-			100

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

5.1 향후 연구 방향

- 신규 개발 기술을 활용한 극지 현장관측 강화 및 선행 연구와의 융합을 통한 시너지 효과 창출
 - 선행 연구를 통해 다산과학기지 및 세종과학기지, 아라온 등에서 수행 중인 미세입자 물리특성 및 기상관측 연구에 신규 개발 장비를 활용한 관측자료(유기물 특성, 주요기후가스 농도 변화 등)를 융합
 - 선행 연구를 통해 확보한 중요 대기구성물질의 장기 변화 자료 및 신규 기술을 통한 자연기원 기후조절물질 기원추적 기술을 병합하여 독창적 극지 연구 수행

- 극지 자연 유래 기후변화물질 발생 변화에 의한 기후피드백 기능 평가
 - 본 연구를 통해 확보한 기후변화물질 관측 기술의 극지 현장 관측 활용도 제고
 - 본 연구를 통해 남·북극 해양·육상생물 유래 유기물의 미세입자 형성 기작을 확인하였으며, 추가적인 현장 연구를 통해 해양생산력 및 해빙·육빙감소가 극지 미세입자 형성에 미치는 영향 파악
 - 중요 기후변화물질의 장기적 발생 변화 관측자료 확보와 인공위성을 통한 극지 해양, 해빙 및 육상 환경 변화 자료 비교 분석을 통한 극지 자연 유래 기후변화물질의 기후 피드백 기능 평가

- 극지 플랫폼을 활용한 국제 공동 연구 강화 및 극지 기후변화물질 발생 연구 선도
 - 신규 관측 장비 및 신규 세종과학기지 대기구성물질 관측동 인프라를 활용한 기후변화물질 현장 관측 연구 프로그램 강화
 - 대기구성물질의 화학·물리 특성 관측에 관한 국제 공동 연구팀(아일랜드, 이탈리아, 스웨덴 등)과의 캠페인 연구 강화
 - 독자적 분석 기술 활용을 통한 극지 기후변화물질 변화에 관한 선도적 연구 수행

5.2 성과 활용계획

- 신규 개발 저농도 기후변화물질 분석기기를 활용한 극지 현장 관측 연구 지속 수행
 - 남극 세종과학기지 및 북극 다산과학기지 기반 대기 기후냉각가스 농도 변화 관측

- 초고분해능 질량분석기를 통한 극지 대기 미세입자 및 용존 유기물의 정밀 화학특성 변화 관측
- 남·북극 해양의 주요 온실가스(N_2O , CH_4) 발생 변화 관측
- 세종과학기지 지역급 GAW 운영 관련 대기구성물질 관측 자료 추가 제공

○ 세종과학기지 신규 대기구성물질 관측동을 활용한 기후변화물질 관측 연구 심화

- 신규 관측동 기반 대기 미세입자 포집 활동 강화 및 이를 통한 대기구성물질의 다양한 화학 특성(유기물 복합구조, 할로젠 성분, 기후가스, 황동위원소 등) 추가 관측
- 해양, 해빙, 장거리 수송에 의해 남극으로 유입되는 유기물의 시계열 변화 관측
- 자연기원 남극 대기구성물질의 기후적 기능 평가

○ 극지 자연 유래 미세입자 생성 기작 연구 및 기후적 기능 평가

- Polar Marine Aerosol Simulation Chamber를 활용한 다양한 극지 시료(해수, 육상 담수, 생물배설물, 해빙 등)의 미세입자 발생 모사 실험 수행
- 세종기지, 장보고기지 및 아라온 플랫폼을 활용한 미세입자 생성 모사 실험 수행
- 극지역의 해양 및 육상 기원 미세입자 생성 메커니즘 규명
- 장기 대기 미세입자 물리화학 특성과 미세입자 발생 모사 실험 결과 병합을 통한 극지 대기 미세입자 형성의 핵심적 역할을 하는 기후시스템 규명

극지연구소

제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외 과학기술정보

○ 북극 ‘에어로졸-구름-기후’ 연구 프로젝트

- 최근 북극권 국가들의 주도하에 ‘에어로졸-구름-기후’에 관한 대규모 북극 현장 관측 연구가 활발히 수행되고 있음.
- 대표적으로, ACCACIA(Aerosol-Cloud Coupling and Climate Interactios in the Arctic; <https://arcticaccacia.wordpress.com/>) 프로젝트를 통해 영국 British Antarctic Survey(BAS)를 중심으로 여러 유럽 국가들이 연합하여 지상거점 및 항공기를 활용한 대기 관측 연구를 활발히 진행함

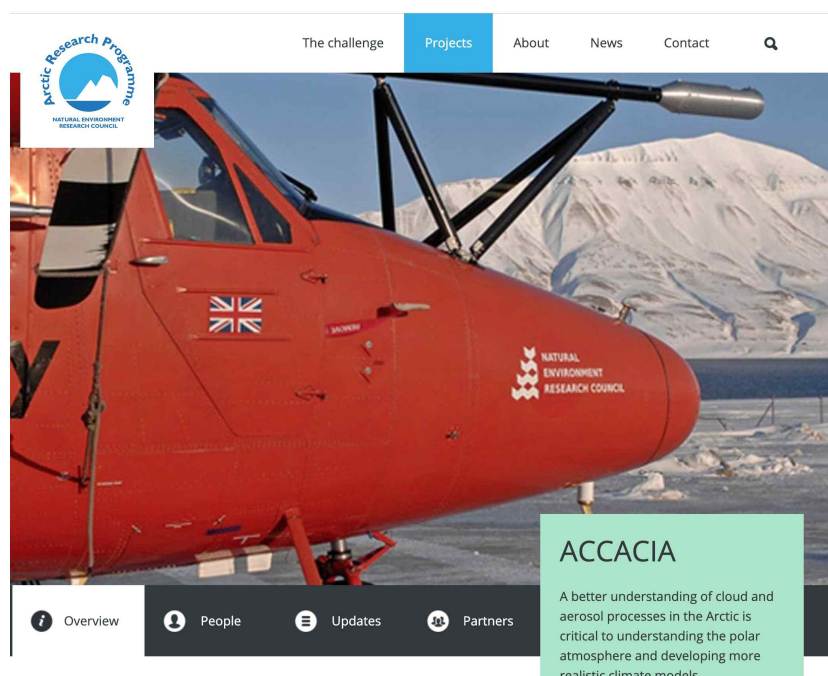


그림 89. ACCACIA 프로젝트 소개 홈페이지

- NETCARE (Network on Climate and Aerosols: Addressing Key Uncertainties in Remote Canadian Environments; <https://www.netcare-project.ca/>) 프로그램을 통해 연구선 및 항공기를 활용한 북극해 대기 에어로졸 특성 집중 관측 연구를 수행함

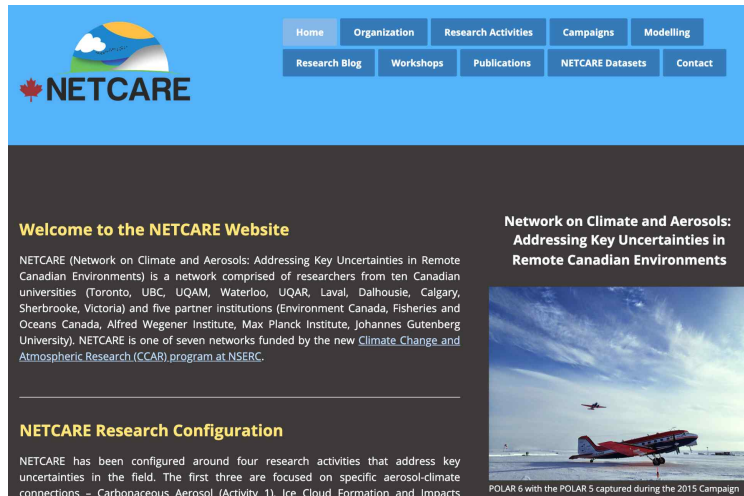


그림 90. NETCARE 프로그램 홈페이지

○ 남극 지구급 지구대기 관측 프로그램

- 세계기상기구는 남극 대륙기지에서 3개의 지구급 지구대기 관측프로그램을 (Global Atmosphere Watch, GAW) 운영하고 있으며, 에어로졸의 물리·화학 특성 연속관측 연구를 수행하고 있음
- 영국 British Antarctic Survey에서 운영하는 지구급 Global Atmospheric Watch Station인 Halley 기지에서는 청정대기 관측소 (clean air sector laboratory)를 상시 운영함으로써, 기지 오염원의 영향을 최소화한 남극 배경 대기의 에어로졸 물리화학 특성 연구를 수행하고 있음
- 독일 Alfred Wegener Institute에서 운영하는 지구급 Global Atmospheric Watch Station인 Neumayer기지에서는 기지 오염원이 영향이 적은 Air chemistry laboratory를 운영하고 있으며, 특히 에어로졸 특성 관측 연구를 1980년대부터 지속적으로 수행하고 있음
- 남극 지역에서는 북극에 비해 대규모 국제 공동 현장 관측에 관한 연구 활동이 미미함



그림 91. 독일 남극 Neumayer (Alfred-Wegener-Institut, 독일)기지의 Air chemistry laboratory



그림 92. 남극 Halley 기지(British Antarctic Survey, 영국)의 청정대기 관측소

○ 극지 해양 생물기원 에어로졸 모사 실험

- 스페인 CSIC와 아일랜드 Galway 연구팀이 공동연구를 수행하여 남극 향해 중 일차 에어로졸 모사 시스템을 이용하여 바닷물 속 Sea ice에서 기원한 해양기원 유기물이 남극 대기 중 일차 에어로졸 생성에 영향을 준다는 것을 규명하였으나, 남극 바닷물 속 육상기원 유기물이 일차 에어로졸의 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 진행된 바가 없음

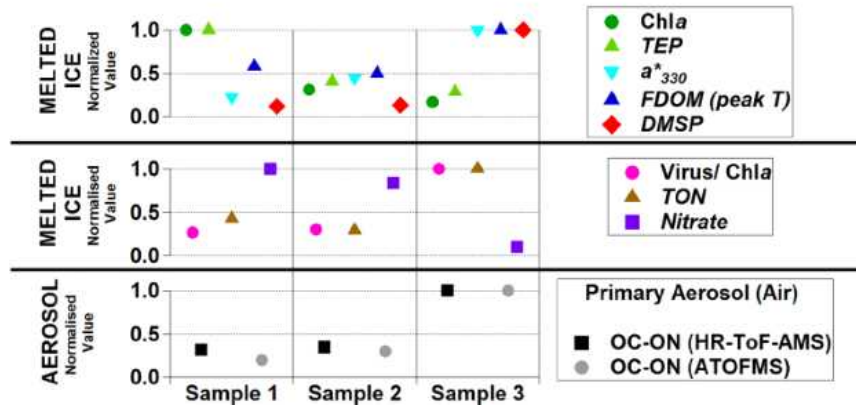


그림 93. Sea ice에서 분석된 생물학적 물질들의 특성과 에어로졸 챔버에서 생성된 일차 에어로졸의 상관성 연구 결과 (Dall'osto et al., 2018)



제 7 장 참고문헌

- Anthony, K. W.; Daanen, R.; Anthony, P.; von Deimling, T. S.; Ping, C. L.; Chanton, J. P.; Grosse, G., Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s. *Nat Geosci* 2016, 9, (9), 679-+.
- 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.; Arnold, F., Sulphuric acid closure and contribution to nucleation mode particle growth. *Atmos Chem Phys* 2005, 5, 863-878.
- Charlson, R. J.; Schwartz, S. E.; Hales, J. M.; Cess, R. D.; Coakley, J. A.; Hansen, J. E.; Hofmann, D. J., Aerosols and Global Warming - Response. *Science* 1992, 256, (5057), 598-599.
- Dall'Osto, M.; Geels, C.; Beddows, D. C. S.; Boertmann, D.; Lange, R.; Nojgaard, J. K.; Harrison, R. M.; Simo, R.; Skov, H.; Massling, A., Regions of open water and melting sea ice drive new particle formation in North East Greenland. *Sci Rep-Uk* 2018, 8.
- DeConto, R. M.; Pollard, D., Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise. *Nature* 2016, 531, (7596), 591-597.
- Elberling, B.; Christiansen, H. H.; Hansen, B. U., High nitrous oxide production from thawing permafrost (vol 3, pg 332, 2010). *Nat Geosci* 2010, 3, (7), 506-506.
- Haywood, J.; Boucher, O., Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Rev Geophys* 2000, 38, (4), 513-543.
- Jungkunst, H. F., SOIL SCIENCE Arctic thaw. *Nat Geosci* 2010, 3, (5), 306-307.
- Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environ Sci Technol* 2006, 40, (6), 1869-1877.
- Levasseur, M., Impact of Arctic meltdown on the microbial cycling of sulphur. *Nat Geosci* 2013, 6, (9), 691-700.
- Quinn, P. K.; Bates, T. S.; Schulz, K. S.; Coffman, D. J.; Frossard, A. A.; Russell, L. M.; Keene, W. C.; Kieber, D. J., Contribution of sea surface carbon pool to organic matter enrichment in sea spray aerosol. *Nat Geosci* 2014, 7, (3), 228-232.
- Repo, M. E.; Susiluoto, S.; Lind, S. E.; Jokinen, S.; Elsakov, V.; Biasi, C.; Virtanen, T.; Martikainen, P. J., Large N₂O emissions from cryoturbated peat soil in tundra. *Nat Geosci* 2009, 2, (3), 189-192.

- Rinaldi, M.; Decesari, S.; Finessi, E.; Giulianelli, L.; Carbone, C.; Fuzzi, S.; O'Dowd, C. D.; Ceburnis, D.; Facchini, M. C., Primary and Secondary Organic Marine Aerosol and Oceanic Biological Activity: Recent Results and New Perspectives for Future Studies. *Adv Meteorol* 2010.
- Schuur, E. A. G.; McGuire, A. D.; Schadel, 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.; Vonk, J. E., Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature* 2015, 520, (7546), 171-179.
- Stocker, T.; Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group 1., Climate change 2013 : the physical science basis : Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. p xi, 1535 pages.
- Thompson, D. W. J.; Solomon, S., Interpretation of recent Southern Hemisphere climate change. *Science* 2002, 296, (5569), 895-899.



주 의

1. 이 보고서는 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

KOPRI
극지연구소