

## PS39(GE16) 남극 Snow Pit 중에 존재하는 주요 이온종에 관한 연구 Major Ionic Species in An Antarctic Snow Pit

박주열 · 홍성민<sup>1)</sup> · 이강응

한국의국어대학교, <sup>1)</sup>한국해양연구소

### 1. 서 론

남극은 인위적인 오염원에서 멀리 떨어져 있고 가장 깨끗한 환경을 유지하고 있기 때문에 배경환경으로써 평가되어져 왔다. 따라서 ice core 안에서, 시간에 따른 용해성 이온종들의 조성 변화는 지구 대기 조성 변화를 나타내는 것으로 알려져있다. 특히 ice cores나 눈 속에 존재하는 황산염과 MSA(Methan Sulfonic Acid)는 해양생물의 활동도 변화를 연구하는데 있어 유용한 도구를 제공해주며, 그것은 과거 기상적 변화와 관련이 있다. 대기 중 MSA는 DMS(Dimethylsulphid)의 산화로부터 얻어지며, DMS는 해양의 식물성플랑크톤의 생물학적 기작에 의해 생성된다. 남극의 ice cores나 눈 속에 존재하는 nss-sulfate(non sea salt-sulfate)와 MSA를 측정하는 방법들은 해양 DMS 방출의 시간적 변화를 유훈하거나, 해양 생산성과 기후의 역사적 상관관계를 연구할 수 있도록 폭넓게 수행되어져 왔다.

중위도와 저위도의 해양에서 관찰된(Saltzman et al., 1983; 1986) MSA와 nss-sulfate의 몰비가 0.1 이 하인 반면, 고위도에서는 증가하는 것처럼 보인다. 이러한 위도에 따른 몰비의 증가는 MSA의 형성이나 이동 경향의 변화들을 쉽게 해주는 차가운 온도에 의한 것이라고 할 수 있다(Legrand et al., 1992). 그러나 MSA와 nss-sulfate의 비율을 해석하고자 했던 몇몇 연구들에서는 이러한 화학종이 다양한 발생원(인위적인 발생, 화산, 성층권 기원등)에서 유래된 황에 의해 종종 방해받을 받았음이 밝혀졌다. 따라서 주요 황의 모든 영향들이 공존할 가능성이 있는 장소에서 황화합물인 DMS에 대한 우리의 이해를 넓히는 것이 중요하다. 이 연구의 목적은 청정지역인 Livingston 섬의 deposition중에 존재하는 주요 이온종들의 조성을 조사하는데 있다.

### 2. 연구 방법

1998년 11월, Livingston 섬(60° 37'W, 62° 37'30"S) 해안가 5km 지점의 snow pit에서 시료를 채취하였다. snow pit에서 수직으로 1.4m까지, 약 5cm 간격으로 각 층의 눈시료를 채취하였다. 분석에는 ion chromatograph(IC)을 사용하였으며, 주요 음이온(MSA, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)과 양이온(Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)을 분석하였다(음이온:Dionex column AS11, 양이온:Dionex column CS14). 시료의 채취, 보관, 운송 및 분석을 하는 동안에 시료가 오염된 정도를 조사하기 위해, 별도로 3개의 field blank 시료를 준비하여 분석하였다. 비록 MSA의 검출한계는 약 0.001µg/g(snow)이었으나, 나머지 대부분의 이온들의 검출한계는 약 0.01µg/g(snow)이었다. 주요 이온들에 대해 분석 정밀도는 약 5-10% 수준이었다. Na<sup>+</sup>의 농도자료를 기준으로, 다음 식에 따라 nss-sulfate의 농도를 계산하였다(Wilson, 1975).

$$\text{nss sulfate} = [\text{sulfate}] - 0.24 \times [\text{Na}]$$

### 3. 결과 및 고찰

해안 가까운 지역에서 포집된 이온종들의 상대적 구성 정도는 해수의 구성 성분들을 반영한다. 표 1에서 보여지듯, 채취 지점의 눈시료 속에 포함되어 있는 주요 이온들의 구성은 고농도 해수의 이온비와 매우 유사하게 나타났다. MSA와 nss-sulfate의 평균 농도는 각각 0.019µg/g와 0.201µg/g이었고, 이것에 대한 질량비는 0.09이었다. 채취된 MSA와 nss-sulfate의 질량비는 Prospero(1991)(표 2)등이 포집한 에어로졸에서의 질량비(0.07; American Samoa, 0.06; Cape Grim)보다 다소 높았다. 반면에, 남극에서의 질량비(0.22; Mawson)에 비해서는 낮게 나타났다. OH 기에 의한 대기중 DMS의 산화는 온도에 크게

Table 1. Simple Statistics of Major Ionic Species

Species	Min	Max	Mean	σ
Na <sup>+</sup>	0.1347	13.856	2.670	2.986
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	0.065	0.007	0.014
K <sup>+</sup>	0	0.314	0.077	0.866
Mg <sup>2+</sup>	0.006	1.809	0.321	0.394
Ca <sup>2+</sup>	0	0.479	0.061	1.105
Formate	0.037	0.019	0.026	0.021
MSA	0.003	0.066	0.019	0.015
Cl <sup>-</sup>	0.173	26.942	5.962	6.799
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.007	0.245	0.033	0.045
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.033	4.877	0.862	1.069
nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	1.388	0.201	0.326

unit:ug/g(snow)

의존하며, 특히 차가운 온도에서 진행되는 OH 첨가작은 nss-sulfate보다는 주로 MSA를 생성하는 경향이 있음이 알려져 있다. 따라서, Livingston 섬의 여름철 MSA와 nss-sulfate의 질량비는, 따뜻한 위도(American Samoa)에서부터 추운 남극 사이의 과도적인 온도 조건이 반영되고 있음을 알 수 있었다. 그림 1은 주요 이온종들의 농도가 깊이 20cm, 60cm, 90cm 그리고 130cm에서 가시적으로 증가되었음을 보여준다. 만일 이러한 peak들이 deposition의 계절적 변동을 나타낸다면, 산소동위원소비는 이온종 농도들의 변동과 일치하는 모습을 나타낼 것이다. 그러나 산소동위원소비는 온도의 계절적 변화에 대해 일관된 모습을 보여주지 못했다. 그림 2는 snow pit에서 깊이에 따른 MSA와 nss-sulfate의 평균 몰비(R)를 나타낸다. 비록 깊이에 따른 변화가 매우 크게 보이지만, 지표면에 접근할 수록 몰비는 증가하는 경향을 나타낸다. 만일 DMS 산화경로에서 온도가 몰비를 조절하는 핵심 요인이라고 한다면, 깊이에 따른 몰비의 일반적인 감소는 온도가 따뜻해짐을 말하는 것이다. 그러나 시료는 남극의 11월에 채취되었으므로, 상층의 눈이 따뜻한 온도에서 침강했음이 분명하다. 따라서 지표면 근처에서 몰비가 증가된 사실은 몰비가 단지 DMS 산화 경로에 의존한다는 가정과 상충된다. dry deposition이 큰 기간의 깊이에서 주목할 만한 몰비(R)의 감소가 외형상 확인하게 관찰되었다. 이 때, 몰비(R)의 감소는 MSA의 감소 보다는 nss-sulfate의 큰 증가에 의한 것으로 보인다. 이때, nss-sulfate의 추가적인 발생원으로는 가까운 대륙에서 인위적으로 방출된 황이 장거리 이동을 한 경우와, 건기와 눈이 올 때의 온도차가 될 수 있다. 그러나 깊이에 따른 산소동위원소비는 몰비(R)가 온도에 좌우된다는 생각을 확실하게 뒷받침하지 못했다. 비록, 우리는 이렇게 깨끗하다고 예상되는 청정 대기 중에 존재하는 dry 에어로졸 종들에 대한 인위적인 영향을 정량화 하지는 못 했지만, 그것이 에어로졸의 화학적 조성에 있어 중요한 역할을 수행할 것이라는 것은 분명하다. 앞으로 연구에서 에어로졸과 강설 사이의 화학적 조성의 비교는 이러한 의문에 대한 답을 이끌어 낼 수 있을 것이다.

Table 2. Mean concentrations of nss-sulfate and MSA measured in aerosols

Constituent	Mawson	Neumayer	South Pole	Cape Grim	American Samoa
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	90	71	83	280	360
MSA	20	-	-	18	26

unit : ng/m<sup>3</sup>  
Prospero et al, 1991

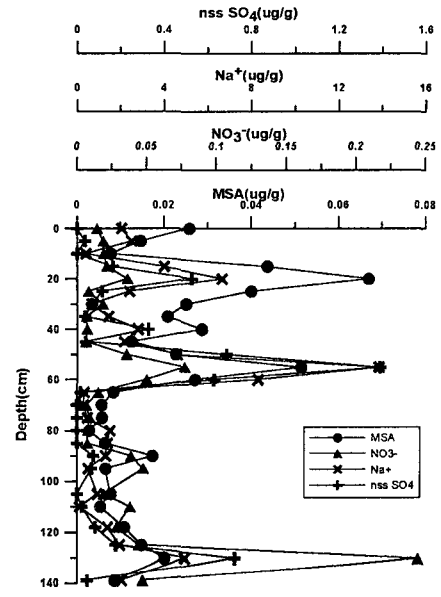


Fig 1. Vertical variations of Major ion species in snow pit in Livingston Island

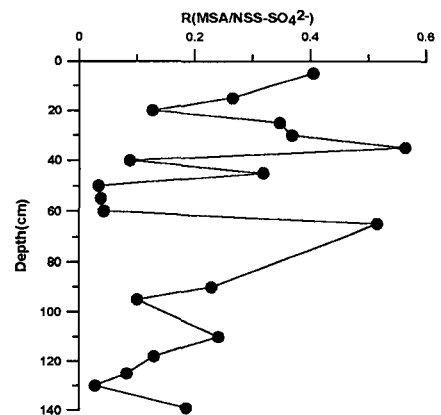


Fig 2. The ratio(R) of MSA to nss-sulfate

### 참고 문헌

- Artaxo P., Marta L. C. Rabello, Willy Maenhaut (1992) Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic peninsula. *Tellus* 44B, 318-334.
- Legrand M., C. Feniet-Saigne, E.S. Saltzman and C. Germain (1992) Spatial and temporal variations of Methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice. *J. of Atmospheric Chemistry* 14, 245-260.
- Mulvaney R., Elizabeth C. Pasteur and David A. Peel, Eric S. Saltzman and Pai-Yei Whung (1992) The ratio of MSA to non-sea-salt sulphate in Antarctic Peninsula ice cores. *Tellus* 44B, 295-303.