

1       **동해-베링해 횡단구간 식물플랑크톤 기원의 유기분자생체지표 분포: PIP<sub>25</sub>**  
2               **인덱스에 사용 시 대양 환경 지시자로서의 적합성 검토**

3  
4       갈종구<sup>1,2</sup>, 김정현<sup>1,\*</sup>, Lukas Smik<sup>3</sup>, 하선용<sup>4</sup>, Simon T. Belt<sup>3</sup>, 남승일<sup>1</sup>, 신경훈<sup>2,\*</sup>

5  
6                               <sup>1</sup>극지연구소 극지고환경연구부

7                               <sup>2</sup>한양대학교 해양융합과학과

8       <sup>3</sup>School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Plymouth

9                               <sup>4</sup>극지연구소 극지해양과학연구부

10  
11       **Distribution of phytoplankton-derived lipid biomarkers along a transect from the**  
12       **East Sea to the Bering Sea: insights into their suitability as open-water indicators**  
13               **for use with the PIP<sub>25</sub> index**

14  
15       Jong-Ku Gal<sup>1,2</sup>, Jung-Hyun Kim<sup>1,\*</sup>, Lukas Smik<sup>3</sup>, Sun Yong Ha<sup>4</sup>, Simon T. Belt<sup>3</sup>, Seung-  
16               Il Nam<sup>1</sup>, Kyung-Hoon Shin<sup>2,\*</sup>

17  
18       <sup>1</sup>Division of Polar Paleoenvironment, Korea Polar Research Institute, Incheon 21990,  
19       South Korea

20       <sup>2</sup>Department of Marine Science and Convergence Technology, Hanyang University,  
21       Ansan 15588, South Korea

22       <sup>3</sup>School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Plymouth,  
23       Plymouth, PL4 8AA, UK

24       <sup>4</sup>Division of Polar Ocean Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon 21990, South  
25       Korea

26  
27  
28       1<sup>st</sup> author

29       Tel: +10-3164-3423

30       jkgal@hanyang.ac.kr

31  
32       \*Corresponding author:

33       Tel.: +82-32-760-5377

34       jhkim123@kopri.re.kr

35  
36       Tel.: +82-31-400-5536

37       shinkh@hanyang.ac.kr

38  
39       To be submitted to “지질학회지, Journal of the geological society of Korea”

40       원고의 종류: 논문 (극지연구 특별호)

41    **요약**

42        본 연구에서는 서북극해 지역에서 과거 해빙 변화 복원에 사용되고 있는  
43    프록시들 중 하나인 PIP<sub>25</sub> 인덱스에 대한 기초정보를 획득하기 위해 수층  
44    입자 시료를 동해-베링해 횡단구간에서 2015년 7월 18일에서 28일 사이에  
45    채취하였고, 북극 해빙 프록시 IP<sub>25</sub> 및 식물플랑크톤 기원의  
46    유기분자생체지표인 삼중-불포화 highly branched isoprenoid (HBI triene)와 두  
47    개의 sterol (brassicasterol 및 dinosterol)을 분석하였다. 또한 일반적으로  
48    보고되고 있는 다른 sterol (cholesterol and 24-methylene cholesterol)도 분석하였다.  
49    샘플링 위치 및 계절의 특성과 일치하게 모든 분석시료에서 IP<sub>25</sub>은 검출되지  
50    않았으나, HBI triene은 북서태평양과 베링해의 다섯 정점에서 검출되었다.  
51    한편 sterol 화합물들은 모든 시료에서 검출되었다. 주목할 점은 brassicasterol  
52    농도와 cholesterol 농도가 높은 양의 상관관계를 보이나, chlorophyll *a*와는  
53    상관관계를 보이지 않는다는 점이다. 이러한 결과를 고려할 때, 본 연구  
54    해역에서 brassicasterol은 식물플랑크톤 기원뿐만 아니라 동물 플랑크톤과  
55    같은 다른 기원에 의한 영향을 받았을 것으로 보인다. 한편 dinosterol과 HBI  
56    triene 농도가 chl. *a*나 brassicasterol과 상관관계를 보이지 않는 것은 이들의  
57    기원이 식물플랑크톤 이외의 다른 기원의 영향을 받았을 수 있음을  
58    지시한다. 본 연구 결과는 brassicasterol, dinosterol, 또는 HBI triene를 PIP<sub>25</sub>  
59    인덱스에 식물플랑크톤 지시자로서 사용할 경우 서로 다른 경향성을 보일  
60    수 있음을 시사하였다. 따라서 본 연구는 서북극해 지역에서의 PIP<sub>25</sub> 인덱스

61 사용과 관련해 이들 화합물의 해양 식물플랑크톤 지시자로서의 역할을 좀  
62 더 명확하게 밝혀야 할 필요성을 보여 준다.

63

64 **주요어:** 해빙 프록시, 유기분자생체지표, highly branched isoprenoid, brassicasterol,

65 dinosterol

66

67

68 **Abstract**

69         In this study we collected suspended particulate matter (SPM) along a transect from  
70 the East Sea to the Bering Sea from 18 to 28 July in 2015. We then analyzed the samples  
71 for the Arctic sea ice proxy IP<sub>25</sub> together with various phytoplankton-derived lipids  
72 including a tri-unsaturated highly branched isoprenoid (HBI triene) and two sterols  
73 (brassicasterol and dinosterol) to assess the suitability of these compounds for the so-  
74 called PIP<sub>25</sub> index in the western Arctic region as a proxy for sea ice change in the past.  
75 The distributions of some other commonly reported sterols (cholesterol and 24-methylene  
76 cholesterol) were also investigated. IP<sub>25</sub> could not be detected in any of the samples  
77 analyzed, consistent with the nature of the sampling location and season, while the HBI  
78 triene was only detected at five sampling sites in the Northwest Pacific and the Bering  
79 Sea. In contrast, each of the sterols were detected at each sampling site. Interestingly,  
80 brassicasterol concentration showed a strong, positive relationship with cholesterol  
81 concentration, but no relationship with chlorophyll *a*, suggesting that the former might  
82 have been associated with not only marine phytoplankton but other sources in the study  
83 area, such as zooplankton. Dinosterol and HBI triene concentrations also showed no clear  
84 relationship with chl. *a* or with brassicasterol, indicating likely different and diverse  
85 sources of these lipids in addition to marine phytoplankton. Our study suggests that the  
86 use of brassicasterol, dinosterol, or HBI triene, as strict phytoplankton markers for use  
87 with the PIP<sub>25</sub> index, might result in misleading outcomes. Hence, it is clear that more  
88 work is needed to better constrain the use of these lipids as ice-free, open ocean  
89 biomarkers when using the PIP<sub>25</sub> index in the western Arctic region.

90

91 **Keywords:** ice proxy, biomarkers, highly branched isoprenoid, brassicasterol, dinosterol

92

93 **1. 서론**

94 기후 시스템에서 해빙은 태양 복사열 반사(알베도), 해양과 대기  
95 사이의 열수지교환, 그리고 해양 순환 시스템에 영향을 미침으로써 전  
96 지구적인 기후 변화를 제어하는 중요한 구성 요소이다(IPCC, 2013).  
97 1978년부터 획득된 위성 수동 마이크로웨이브 자료에 따르면 북극 해빙의  
98 범위는 전반적으로 감소 추세를 보이고 있다(e.g. Parkinson *et al.*, 1999; Comiso  
99 *et al.*, 2008). 하지만 이러한 해빙 변화의 관측 기록은 약 40년에 불과하여,  
100 장기간 자연적 기후 변화에 따른 해빙 변화 복원은 불가능하다. 따라서 극지  
101 해빙 변화의 패턴을 이해하고 해빙의 감소 원인을 규명을 위해서는 좀 더  
102 긴 과거 해빙 복원 기록이 필요하다(e.g. de Vernal *et al.*, 2013). 극지 해양에서  
103 복원된 장기간의 해빙 기록들은 현재 진행되고 있는 기후 변화 뿐만 아니라  
104 미래의 기후 변화 예측에 사용되는 기후 모델들의 신뢰성을 높이기 위한  
105 자료로 이용되기 때문에 매우 중요한 핵심 요소이다.

106 과거 해빙 변화를 복원하는 전형적인 방법들 중의 하나는 퇴적물 내에  
107 존재하는 해빙 부착 미세조류의 화석을 현미경으로 관찰하여 종을 동정하는  
108 방법이다(e.g. Gersonde and Zielinski, 2000). 해빙 조류는 빛이 투과되는 곳에서

109 서식하며 동물플랑크톤에 의해 섭식 되거나, 수층과 퇴적물에서의 분해 및  
110 속성 과정을 통해 해저에 퇴적된다. 이러한 퇴적 과정에서 해빙 조류가  
111 온전히 화석으로 보존되지 않을 경우 현미경 분석이 어렵게 된다. 또한  
112 현미경 분석 방법은 시간이 많이 걸리는 관계로 고해상도의 해빙 복원에  
113 많은 시간이 소요된다.

114         과거 해빙 기록을 복원하는 또 다른 방법은 Belt 등(2007)이 제안한  
115 단일-불포화 화합물인 highly branched isoprenoid alkene (HBI)을 토대로 한  
116 유기지화학적 방법이다. 단일-불포화 HBI는 봄철 동안 특정 해빙 규조류에  
117 의해 생산되고, 해빙 용융 시 해저에 퇴적된다. Belt 등(2007)은 이 단일-  
118 불포화 HBI를 다른 HBI들과 구별하기 위해 IP<sub>25</sub> (Ice Proxy with 25 carbon  
119 atoms)라는 프록시로 명시하였다. 그 후, IP<sub>25</sub>는 해빙 규조류의  
120 유기분자생체지표로서, 북극해역에서 과거 해빙 변화 복원을 위한 프록시로  
121 널리 사용되고 있다(e.g. Massé *et al.*, 2008; Fahl and Stein, 2012; Stein *et al.*, 2012;  
122 Belt *et al.*, 2010, 2013).

123         IP<sub>25</sub>의 생산은 주로 해빙의 가장자리에서 활발하며 영구해빙구역이나  
124 해빙이 없는 대양에서는 생산이 아주 미미하거나 없는 것으로 알려져

125 있다(e.g. Müller *et al.*, 2011). 따라서 IP<sub>25</sub>로는 이 두 지역을 구분하여 해빙  
 126 변화를 복원하기가 힘들다. 이러한 부분을 보완하기 위한 방법으로 해빙이  
 127 없는 대양에서 사는 부유성 식물플랑크톤의 유기분자생체지표와 IP<sub>25</sub>의 비,  
 128 즉 phytoplankton marker-IP<sub>25</sub>를 활용한 PIP<sub>25</sub> 인덱스가 새로운 프록시로 Müller  
 129 등(2011)에 의해 다음과 같이 제시되었다:

130

$$131 \quad PIP_{25} = \frac{IP_{25}}{IP_{25} + (\text{phytoplankton biomarker} \times c)}$$

132

$$133 \quad c = \frac{\text{mean IP}_{25} \text{ concentration}}{\text{mean phytoplankton biomarker concentration}}$$

134

135 현재 PIP<sub>25</sub> 인덱스의 식물플랑크톤 유기분자생체지표 부분에는  
 136 brassicasterol (또는 epi-brassicasterol, e.g. Müller *et al.*, 2011), dinosterol (e.g.  
 137 Stoyanova *et al.*, 2013; Xing *et al.*, 2014), 그리고 삼중 불포화 HBI triene (e.g. Belt *et*  
 138 *al.*, 2000, 2015; Massé *et al.*, 2011)이 사용되고 있다. 하지만 PIP<sub>25</sub> 인덱스에 대양  
 139 식물플랑크톤의 지시자로서 이 세 유기분자생체지표 중 어떤 인자를 사용할  
 140 때 가장 정확하게 과거 해빙 변화를 복원 할 수 있는 지는 아직 명확하지  
 141 않다. 따라서 다양한 지역에서 이들 식물플랑크톤 유기분자생체지표의



142 분포도를 상호 비교하는 연구가 수행 될 필요가 있다.

143           본 연구에서는 동해-베링해 횡단구간에서 부유성 입자 물질을 채집하고  
144 PIP<sub>25</sub> 인덱스 계산에 필요한 HBIs와 sterols을 분석하였다. 본 연구는  
145 북서태평양 지역에서는 처음으로 PIP<sub>25</sub> 인덱스에 활용되고 있는  
146 식물플랑크톤 유기분자생체지표들의 수층 분포도를 상호 비교하는데 목적이  
147 있다. 결과적으로 본 연구는 베링해 및 서북극해에서 과거 해빙 복원의 한  
148 방법으로써 PIP<sub>25</sub> 인덱스가 어떻게 활용 될 수 있는 지에 대한 좋은 기초  
149 정보를 제시한다.

150

## 151 2. 시료 및 실험방법

### 152 2.1. 부유성 입자 시료 채집

153           수층에서의 부유성 입자 시료 채집은 2015년 7월 18일부터 28일까지  
154 극지연구소의 아라온호 이동 항해 구간(대한민국-알래스카) 중에  
155 실시되었다(Fig. 1). 남-북 방향의 이동 항해 구간 동안 위도 약 2도 간격으로  
156 시료를 채집하였으며, 약 5 m 깊이에 장착된 채수 펌프를 통해 50-100 L의  
157 해수를 폴리프로필렌 용기에 담은 후 GF/F (Whatman, 공극 0.7  $\mu$ m, 직경 142

158 mm)를 이용하여 여과하였다. 여과된 시료는 알루미늄 호일에 싼 후  
159 실험실로 운반되기 전까지 -80°C에 보관하였다.

160

## 161 2.2. 지질 추출 및 분리

162 지질 추출 및 분리는 Belt 등(2012)에 의해 발표된 방법을 따랐다.

163 간단히 요약하면, 동결 건조한 GF/F 시료에 정량 분석을 위한

164 내부표준물질(9-octylhepadec-8-ene: 9-OHD, 7-hexylnonadecane: 7-HND, 5- $\alpha$ -

165 androstan-3 $\beta$ -ol) 100 ng을 주입하였다. 그 후 유기용매(dichloromethane

166 (DCM):methanol (MeOH); 2:1, v:v)를 사용하여 15분 간 초음파 파쇄기로 지질을

167 추출하였고, 원심분리(2500 rpm, 2 min)하여 상등액을 취하였다. 추출된 지질은

168 실리카 컬럼을 이용하여 극성에 따라 3개의 fraction으로 분리하였다. Fraction

169 1은 hexane으로 분리하였고, Fraction 2는 hexane:DCM (1:1, v:v), 그리고 Fraction

170 3은 DCM:MeOH (1:1, v:v)을 사용하여 분리하였다. Sterol 분석을 위해서는

171 Fraction 3에 100  $\mu$ l N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) 주입한 후

172 70°C에서 1시간 동안 반응을 시키고, DCM을 이용하여 2 ml 유리 용기에

173 옮겨 담았다.

174

### 175 2.3. 유기분자생체지표 분석

176 HBIs (Fraction 1) 및 sterols (Fraction 3) 분석은 영국 플리머스대학에서

177 Agilent 7890A gas chromatography (GC)와 연결된 5975C mass spectrometer (MS)를

178 사용하여 기존에 보고된 방식(e.g. Belt *et al.*, 2012; 2013)에 따라 진행하였다.

179 GC-MS 분석은 Agilent HP-5ms (30 m × 0.25 μm × 0.25 mm) 컬럼을 사용하여

180 진행하였다. GC 분석에 적용된 온도 조건은 40°C에서 300°C까지 분당

181 10°C의 비율로 온도를 증가시킨 후, 10분간 300°C에서 같은 온도를

182 유지하였다. 이동상 가스는 헬륨(1 ml/min)을 사용하였다. HBIs와 sterols 모두

183 total ion current (TIC) 방식과 selected ion monitoring (SIM) 방식으로 동시에

184 분석하였으며, 정성 분석은 TIC 결과를, 정량 분석은 SIM 결과를 사용하였다.

185 IP<sub>25</sub> 그리고 HBI triene의 SIM 분석은 각각 m/z 350과 m/z 346을 사용하였고,

186 cholesterol은 m/z 458, brassicasterol과 24-methylene-cholesterol은 m/z 470, 그리고

187 dinosterol은 m/z 500을 사용하였다(Fig. 2). HBIs는 Belt 등(2012)의 방법에 따라

188 상대적인 반응계수(Relative Response Factor, RRF)를 고려하여 정량화하였다.  
189 Cholesterol, brassicasterol, 24-methylene-cholesterol은 Belt 등(2013)의 방법에  
190 따라 각각의 단일표준물질과 내부표준물질( $5\alpha$ -androstan- $3\beta$ -ol)의 RRF를  
191 고려하여 정량화하였다. 반면 dinosterol 정량분석은 이 화합물의  
192 단일표준물질이 없는 관계로, 한양대학교 표준퇴적물 시료에서 획득한  
193 dinosterol의 single ion (m/z 500) 값과 total ion 값의 상대비, 즉 보정계수만  
194 고려하여 반-정량적으로 수행하였다.

195

### 196 3. 결과

197 IP<sub>25</sub>는 동해-베링해 전 구간에서 검출되지 않았다. 하지만 HBI triene은  
198 북서태평양 세 정점(T-7, T-10, T-13) 그리고 베링해 두 정점(T-28, T-30)에서 0.2  
199 ng/L 이하의 낮은 농도로 검출 되었다(Table 1, Fig. 3). Sterol 중 본 연구에서  
200 표적 화합물로 삼은 cholesterol, brassicasterol, 24-methylene-cholesterol, 그리고  
201 dinosterol은 모든 분석 시료에서 검출 되었다(Table 1). 이 중 brassicasterol (14-  
202 349 ng/L)이 sterol 화합물들 중에서 가장 높은 농도를 보였다(Table1, Fig. 3).  
203 한 편 cholesterol 농도(24-223 ng/L)는, brassicasterol 농도 보다는 낮으나

204 dinosterol (2-28 ng/L)과 24-methylene-cholesterol (3-25 ng/L) 농도에 비해 높음을  
205 보였다(Table1, Fig. 3).

206

#### 207 4. 토의

208       본 연구 지역 중 베링해 정점 T-28과 T-30은 겨울철 및 봄철에 해빙이  
209 분포하는 해역에 위치한다(Fig. 1). 이 정점 주변의 표층 퇴적물에서 IP<sub>25</sub>의  
210 검출이 확인된 바 있다(Stoynova *et al.*, 2013). 주로 해빙 용융이 일어나는  
211 봄철에 특정 해빙 부착 조류에 의해 해빙 밑바닥에서 생성되는 IP<sub>25</sub>는  
212 해빙의 용융과 함께 해저에 퇴적된다(e.g. Brown *et al.*, 2011). 일반적으로  
213 수층에서 생성된 유기물들은 국지적으로 용승이나 성층화 등에 의해  
214 수주에서 수개월 동안 수층에 머물 수도 있다(e.g. Stuhldreier *et al.*, 2015).  
215 하지만 베링해역에서 해빙의 용융이 수층의 성층화에 기여할 수 있음에도  
216 불구하고, IP<sub>25</sub>는 베링해 정점에서 채집한 부유성 입자 시료에서 검출 되지  
217 않았다. 이러한 결과는 본 연구에 사용한 분석 시료가 채집될 당시에는  
218 해빙이 후퇴한 3개월 후여서 해빙 용융에 의한 수층 성층화가 이미 사라진  
219 다음이라 IP<sub>25</sub>가 더 이상 표층 해수에 존재 하지 않고, 좀 더 깊은 수층으로

220 가라 앉은 후이기 때문인 듯 하다. 본 연구는 또한 IP<sub>25</sub>가 동해와  
221 북서태평양에서도 검출되지 않음을 보여줌으로써, IP<sub>25</sub>가 해빙이 없는 대양  
222 환경에서는 생산되고 있지 않음을 시사한 기존의 다른 연구 결과들(Belt *et al.*,  
223 2007; Brown *et al.*, 2011; Belt and Müller, 2013)을 뒷받침한다. 하지만 IP<sub>25</sub>가  
224 계절에 상관없이 해빙 분포에만 관계가 있는지, 즉 해빙의 분포해역에서  
225 IP<sub>25</sub>가 봄철에만 생산되는지 혹은 봄철과 여름철에 모두 생산되는지를  
226 명확히 밝히기 위해서는 서북극 해빙지역에서의 추가 연구가 필요하다.

227 한편 HBI triene은 IP<sub>25</sub>와는 달리 일부 북서태평양 정점과 베링해  
228 정점에서 소량으로 검출되었다(Fig. 3A). HBI triene의 기원은 아직 명확하게  
229 밝혀 지지 않은 상태이다(e.g. Belt *et al.*, 2015). 하지만 지금까지 HBI triene은  
230 *Pleurosigma* 속과 *Rhizosoleia* 속에 속하는 해양 규조류 종들에서만 검출(Belt  
231 *et al.*, 2000; Rowland *et al.*, 2001) 되었는데, 이 두 속들은 식물플랑크톤 종들을  
232 포함하고 있다. 따라서 HBI triene은 후퇴하는 해빙 주변의 해양환경에서  
233 식물플랑크톤에 의해 생산될 것으로 추정된다(e.g. Collins *et al.*, 2013). 이를  
234 뒷받침하는 증거로는 수층 및 퇴적물에서 추출된 HBI triene의 탄소  
235 안정동위원소 값이 -35에서 -40 ‰로 대양 식물플랑크톤 기원에 상응하는

236 값을 보인다는 점이다(Belt *et al.*, 2008). 또한 본 연구에서 HBI triene이 해빙이  
237 없는 시기에 북서태평양과 베링해 정점 들에서 검출된 점은 HBI triene이  
238 대양 식물플랑크톤에 의해 생산될 것이라는 기존의 주장과 일관되는 것이다.  
239 하지만 100 L에 가까운 해수 여과량에도 검출된 HBI triene 농도가  
240 전반적으로 낮았으며, 일부 정점에서만 검출되었다. 따라서 앞으로의  
241 연구에서는 해수 여과량을 증가시킬 필요가 있으며, 서북극 해빙 지역을  
242 포함한 연구를 수행할 필요가 있다.

243       본 연구에서는 식물플랑크톤 기원의 유기분자생체지표로서 HBI triene  
244 뿐만 아니라 sterol 중 brassicasterol과 dinosterol도 함께 고려하였다.  
245 Brassicasterol은 규조류, 와편모조류 및 은편모조류 등 다수의  
246 식물플랑크톤에서 검출되며, 식물플랑크톤이 생산하는 sterol 들 중에서도  
247 높은 함량을 보인다(e.g. Volkman, 1986; Rampen *et al.*, 2010). 한편 dinosterol은  
248 특히 와편모조류 기원의 지시자로 사용되고 있다(e.g. Volkman, 1986). 따라서  
249 해양 퇴적물에서 관측되는 brassicasterol과 dinosterol은 해양에서 생산된  
250 유기물, 즉 식물플랑크톤 기원의 지시자로 사용되고 있다(e.g. Xing *et al.*, 2014;  
251 Dong *et al.*, 2015; Hörner *et al.*, 2016). 본 연구에서 brassicasterol의 농도( $124 \pm 105$

252 ng/L, n=13, Fig. 3B)는 dinosterol ( $9\pm 8$  ng/L, n=13, Fig. 3C)에 비해 10배 이상  
253 높았다. 동해에서 brassicasterol( $38\pm 9$  ng/L, n=2)은 북서태평양( $213\pm 92$  ng/L,  
254 n=5)과 베링해( $78\pm 79$  ng/L, n=6)에 비해 낮은 농도를 보인 반면, dinosterol의  
255 농도는 동해( $18\pm 9$  ng/L, n=2)에서 북서태평양( $11\pm 9$  ng/L, n=2)과 베링해( $5\pm 2$  ng/L,  
256 n=2)에 비해 높은 경향을 나타냈다(Figs. 3B and 3C). 이러한 결과는 시료 채집  
257 기간(2015년 7월 18일 - 28일)인 여름철 동안에 동해가 다른 해역에 비해  
258 와편모조류의 성장에 적합한 환경이었음을 시사한다. 한편 본 연구의  
259 brassicasterol과 dinosterol 결과는 베링해에서 규조류가 와편모조류 보다  
260 우점종임을 보여 준 기존의 연구 결과와 일치한다(Pleuthner *et al.*, 2016). 본  
261 연구에서 얻은 brassicasterol, cholesterol, 24-methylene-cholesterol 농도 값은  
262 베링해에서 보고된 초여름 시기의 이들 농도 범위와 유사하다(Pleuthner *et al.*,  
263 2016). 그러나 본 연구 해역 중 dinosterol 농도가 가장 낮았던 베링해는  
264 기존에 발표된 결과에 비해서는 높게 나타났다(Stoynova *et al.*, 2013). 여기서  
265 한가지 고려해야 할 점은, dinosterol 농도는 현재 다른 sterol과는 달리  
266 단일표준물질이 없기 때문에 반-정량적으로 얻은 값이라는 것이다. 따라서  
267 dinosterol과 다른 sterol들과의 정확한 농도 비교는 어렵다.



268           본 연구 결과 중 주목 할 만한 점은 brassicasterol이 cholesterol(Fig. 4A)  
269   그리고 24-mehtylene-cholesterol(Figs. 4B)과 높은 양의 상관관계를 보인다는  
270   점이다. 이로 인해 cholesterol과 24-mehtylene-cholesterol 또한 높은 양의  
271   상관관계를 보인다(Fig. 4C). Cholesterol은 해양의 식물플랑크톤과  
272   동물플랑크톤, 균류 등 다양한 생물에 의해 생성된다(e.g. Volkman, 1986).  
273   이러한 특성 때문에 cholesterol은 해양환경에서 특정 생물군에 대한 생체  
274   지표로 사용되기 어렵다(e.g. Rampen *et al.*, 2010). 또한 cholesterol은  
275   육상으로부터 유기물 유입이 많은 해양환경에서도 널리 관측된다(e.g. Kim *et*  
276   *al.*, 2016). Brassicasterol 또한 해양 식물플랑크톤의 생산력 변화뿐만 아니라  
277   해빙 및 육상 기원의 유입에 의해서도 영향을 받을 수 있다(e.g. Belt *et al.*,  
278   2015). 동해 및 베링해는 육상으로부터 강을 통해 연안해역으로 유입된  
279   유기물이 수층 부유성 입자의 유기물 조성에 영향을 미칠 수 있는  
280   해역이다(e.g. Park *et al.*, 2014). 이러한 육상 기원의 유기물은 강을 통한 유입  
281   뿐만 아니라 대기중에서 바람에 의해 서도 유입될 수 있기 때문에(e.g. Huang  
282   *et al.*, 2000) 동해-베링해 횡단구간에서 측정된 brassicasterol, 24-mehtylene-  
283   cholesterol 그리고 cholesterol은 해양 식물플랑크톤 생산력 뿐만 아니라, 육상

284 기원의 유기물 유입에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 한 예로 항공기를  
285 이용하여 채집된 에어로졸 내의 유기 화합물의 분포를 살펴보면, 비록  
286 채집된 시료의 계절적 차이가 있으나 중국 내륙에 비해 중국 동쪽 연안  
287 지역에서 상대적으로 높은 sterol 농도를 보였다(Wang et al., 2007). 또한 봄철  
288 황사의 유입 시기에 제주도 고산에서 관측된 에어로졸에서도 cholesterol 등이  
289 검출되었다(Wang et al., 2009). 따라서 북서태평양지역의 정점들은 육지에서  
290 멀리 떨어져 있지만 육상 기원 유기물의 유입 또한 고려 되어야 한다.  
291 더욱이 연구 해역에서 brassicasterol, 4-methylene-cholesterol, 그리고  
292 cholesterol이 chlorophyll *a*와 상관관계를 보이지 않는 점은 해양 식물플랑크톤  
293 뿐만 아니라 해양 동물플랑크톤 또는 육상 기원과 같은 다양한 기원의  
294 영향을 받았을 수 있음을 지시한다(Fig. 5B).

295 Brassicasterol 처럼 dinosterol도 chl. *a*와 상관관계를 보이지 않았다(Fig.  
296 5C). 그러나 HBI triene은 brassicasterol과 dinosterol에 비해서 chl. *a*와 높은  
297 양의 상관관계를 보였다(Fig. 5A). 하지만 HBI triene은 다섯정점에서만 검출  
298 되었고 그 농도 또한 매우 낮으므로 이러한 관계는 차 후 연구를 통해  
299 검증되어야 할 것이다. 주목할 만한 점은 동해-베링해 횡단구간에서

300 brassicasterol과 dinosterol이 매우 낮은 상관관계를 보인다는 것이다(Fig. 4D).  
301 또한 dinosterol과 HBI triene (Fig. 4E) 그리고 brassicasterol과 HBI triene (Fig.  
302 4F)도 유사한 낮은 상관관계를 보였다. 이러한 결과들은 이들 화합물의  
303 기원이 서로 다르며, 해양 식물플랑크톤 생산성 이외의 다른 영향을 받았을  
304 가능성을 시사한다. 이전 연구들(Stoyanova et al., 2013; Polyak et al., 2016)에서  
305 PIP<sub>25</sub> 인덱스에 dinosterol을 사용했을 때가 brassicasterol를 사용하였을 때  
306 보다 해빙 조건을 더 잘 반영하는 것으로 보고된 바 있다. 하지만 본 연구  
307 결과는 brassicasterol, dinosterol, HBI triene을 PIP<sub>25</sub> 인덱스에 사용할 경우 해빙  
308 조건과는 상관없이 서로 다른 경향성을 보일 수 있음을 시사한다. 따라서  
309 서북극해 지역에서의 PIP<sub>25</sub> 인덱스 사용과 관련하여 brassicasterol, dinosterol,  
310 그리고 HBI triene의 해양 식물플랑크톤 지시자로서의 역할을 좀 더 명확하게  
311 규명할 필요가 있다.

312

## 313 5. 결론

314 본 연구에서는 동해-베링해 횡단구간에서 채집한 수층 입자 시료를

315 사용하여 과거 해빙 분포 복원에 사용되고 있는 PIP<sub>25</sub> 인덱스에 필요한  
316 HBIs와 sterols을 분석하였다. 본 연구에서 표적으로 선택한  
317 유기분자생체지표 중 IP<sub>25</sub>는 동해-베링해 전 구간에서 검출되지 않았지만,  
318 HBI triene은 일부 북서태평양과 베링해 정점에서 검출되었다. 반면  
319 brassicasterol과 dinosterol은 모든 구간에서 검출되었다. 본 연구 결과는  
320 brassicasterol이 cholesterol과는 강한 양의 상관관계를 보이거나, dinosterol 및  
321 HBI triene과는 상관관계가 거의 없음을 나타냈다. Dinosterol과 HBI triene의  
322 상관관계도 보이지 않았다. 또한 이들 sterol들은 Chl. *a*와도 뚜렷한  
323 상관관계를 보이지 않았다. 이러한 결과들은 brassicasterol이나 dinosterol이  
324 해양 식물플랑크톤뿐만 아니라 다른 기원의 영향을 받았을 가능성을  
325 시사한다. 주목할 점은 brassicasterol, dinosterol, HBI triene을 PIP<sub>25</sub> 인덱스에  
326 사용할 경우 같은 해빙 조건 하에서 서로 다른 경향성을 보일 수 있다는  
327 것이다. 따라서 서북극해 지역에서의 PIP<sub>25</sub> 인덱스 사용과 관련해  
328 brassicasterol, dinosterol, 그리고 HBI triene의 식물플랑크톤 지시자로서의  
329 역할에 관한 좀 더 많은 연구가 수행되어야 할 필요성이 있다.

330

331 **사사**

332           본 연구는 2017년 극지연구소에서 수행하는 연구정책·지원과제  
333 "척치해 및 로스해에서 활용 가능한 고해빙 프록시 개발 및 검증(PE16490)",  
334 2016년 미래창조과학부의 재원으로 수행되는 한국연구재단  
335 해양극지기초원천기술사업과제(2015M1A5A1037243), 그리고 2016년  
336 해양수산부 재원으로 수행되는 한국해양과학기술진흥원(동해 심층해수 및  
337 물질 순환 기작 규명, 20160400)의 연구비로 수행하였다.

338

339 **참고문헌**

340 Belt, S.T., Allard, W.G., Massé, G., Robert, J.M., Rowland, S.J., 2000, Highly branched  
341 isoprenoids (HBIs): Identification of the most common and abundant sedimentary  
342 isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3839–3851.  
343 Belt, S.T., Massé, G., Rowland, S.J., Poulin, M., Michel, C., LeBlanc, B., 2007, A novel  
344 chemical fossil of palaeo sea ice: IP25. *Organic Geochemistry*, 38, 16–27.  
345 Belt, S.T., Massé, G., Vare, L.L., Rowland, S.J., Poulin, M., Sicre, M.A., Sampei, M.,  
346 Fortier, L., 2008, Distinctive <sup>13</sup>C isotopic signature distinguishes a novel sea ice  
347 biomarker in Arctic sediments and sediment traps. *Marine Chemistry*, 112, 158–  
348 167.

349 Belt, S.T., Vare, L.L., Massé, G., Manners, H.R., Price, J.C., MacLachlan, S.E., Andrews,  
350 J.T., Schmidt, S., 2010, Striking similarities in temporal changes to spring sea ice  
351 occurrence across the central Canadian Arctic Archipelago over the last 7000 years.  
352 *Quaternary Science Reviews*, 29, 3489–3504.

353 Belt, S.T., Brown, T.A., Rodriguez, A.N., Sanz, P.C., Tonkin, A., Ingle, R., 2012, A  
354 reproducible method for the extraction, identification and quantification of the  
355 Arctic sea ice proxy IP25 from marine sediments. *Analytical Methods*, 4, 705.

356 Belt, S.T., Brown, T.A., Ringrose, A.E., Cabedo-Sanz, P., Mundy, C.J., Gosselin, M.,  
357 Poulin, M., 2013, Quantitative measurement of the sea ice diatom biomarker IP25  
358 and sterols in Arctic sea ice and underlying sediments: Further considerations for  
359 palaeo sea ice reconstruction. *Organic Geochemistry*, 62, 33–45.

360 Belt, S.T., Müller, J., 2013, The Arctic sea ice biomarker IP25: A review of current  
361 understanding, recommendations for future research and applications in palaeo sea  
362 ice reconstructions. *Quaternary Science Reviews*, 79, 9–25.

363 Belt, S.T., Cabedo-Sanz, P., Smik, L., Navarro-Rodriguez, A., Berben, S.M.P., Knies, J.,  
364 Husum, K., 2015, Identification of paleo Arctic winter sea ice limits and the  
365 marginal ice zone: Optimised biomarker-based reconstructions of late Quaternary  
366 Arctic sea ice. *Earth and Planetary Science Letters*, 431, 127–139.

367 Brown, T. A., Belt, S.T., Philippe, B., Mundy, C.J., Massé, G., Poulin, M., Gosselin, M.,  
368 2011, Temporal and vertical variations of lipid biomarkers during a bottom ice  
369 diatom bloom in the Canadian Beaufort Sea: Further evidence for the use of the  
370 IP25 biomarker as a proxy for spring Arctic sea ice. *Polar Biology*, 34, 1857–1868.

371 Collins, L.G., Allen, C.S., Pike, J., Hodgson, D.A., Weckström, K., Massé, G., 2013,  
372 Evaluating highly branched isoprenoid (HBI) biomarkers as a novel Antarctic sea-  
373 ice proxy in deep ocean glacial age sediments. *Quaternary Science Reviews*, 79,  
374 87–98.

375 Comiso, J.C., Parkinson, C.L., Gersten, R., Stock, L., 2008. Accelerated decline in the  
376 Arctic sea ice cover. *Geophysical Research Letters*, 35, 1–6.

377 de Vernal, A., Gersonde, R., Goosse, H., Seidenkrantz, M., Wolff, E.W., 2013, Sea ice in  
378 the paleoclimate system : the challenge of reconstructing sea ice from proxies e an  
379 introduction. *Quaternary Science Reviews*, 79, 1–8.

380 Dong, L., Li, L., Li, Q., Liu, J., Chen, Y., He, J., Wang, H., 2015, Basin-wide distribution  
381 of phytoplankton lipids in the South China Sea during intermonsoon seasons:  
382 Influence by nutrient and physical dynamics. *Deep-Sea Research Part II: Topical  
383 Studies in Oceanography*, 122, 52–63.

384 Fahl, K., Stein, R., 2012. Modern seasonal variability and deglacial/Holocene change of  
385 central Arctic Ocean sea-ice cover: New insights from biomarker proxy records.  
386 *Earth and Planetary Science Letters*, 351–352, 123–133.

387 Gersonde, R., Zielinski, U., 2000, The reconstruction of late Quaternary Antarctic sea-ice  
388 distribution — the use of diatoms as a proxy for sea-ice. *Palaeogeography,  
389 Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 162, 263–286.

390 Hörner, T., Stein, R., Fahl, K., Birgel, D., 2016, Post-glacial variability of sea ice cover,  
391 river run-off and biological production in the western Laptev Sea (Arctic Ocean) -  
392 A high-resolution biomarker study. *Quaternary Science Reviews*, 143, 133–149.

393 Huang, Y., Dupont, L., Sarnthein, M., Hayes, J. M., Eglinton, G., 2000, Mapping of C4  
394 plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica*  
395 *et Cosmochimica Acta*, 64, 3505–3513.

396 IPCC in *Climate Change, 2013, The Physical science basis. Contribution of Working*  
397 *Group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate*  
398 *changes* (eds. Stocker, T. F. *et al.*), Cambridge Univ. Press, p. 1535.

399 Kim, M., Jung, J. hyun, Jin, Y., Han, G.M., Lee, T., Hong, S.H., Yim, U.H., Shim, W.J.,  
400 Choi, D.L., Kannan, N., 2016, Origins of suspended particulate matter based on  
401 sterol distribution in low salinity water mass observed in the offshore East China  
402 Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 108, 281–288.

403 Massé, G., Rowland, S.J., Sicre, M.-A., Jacob, J., Jansen, E., Belt, S.T., 2008, Abrupt  
404 climate changes for Iceland during the last millennium: Evidence from high  
405 resolution sea ice reconstructions. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 565–  
406 569.

407 Massé, G., Belt, S.T., Crosta, X., Schmidt, S., Snape, I., Thomas, D.N., Rowland, S.J.,  
408 2011, Highly branched isoprenoids as proxies for variable sea ice conditions in the  
409 Southern Ocean. *Antarctic Science*, 23, 487–498.

410 Müller, J., Wagner, A., Fahl, K., Stein, R., Prange, M., Lohmann, G., 2011, Towards  
411 quantitative sea ice reconstructions in the northern North Atlantic: A combined  
412 biomarker and numerical modelling approach. *Earth and Planetary Science Letters*,  
413 306, 137–148.

414 Park, Y.H., Yamamoto, M., Nam, S. Il, Irino, T., Polyak, L., Harada, N., Nagashima, K.,  
415 Khim, B.K., Chikita, K., Saitoh, S.I., 2014, Distribution, source and transportation



416 of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments from the western Arctic  
417 Ocean and the northern Bering Sea. *Marine Chemistry*, 165, 10–24.

418 Parkinson, C.L., Cavalieri, D.J., Gloersen, P., Zwally, H.J., Comiso, J.C., 1999, Arctic  
419 sea ice extents, areas, and trends, 1978-1996. *Journal of Geophysical Research*, 104,  
420 20837–20856.

421 Polyak L., Belt, S. T., Cabedo-Sanz, P., Yamamoto, M., Park, Y.-H., 2016, Holocene sea-  
422 ice conditions and circulation at the Chukchi-Alaskan margin, Arctic Ocean,  
423 inferred from biomarker proxies. *The Holocene*, 26, 1810–1821.

424 Pleuthner, R.L., Shaw, C.T., Schatz, M.J., Lessard, E.J., Harvey, H.R., 2016, Lipid  
425 markers of diet history and their retention during experimental starvation in the  
426 Bering Sea euphausiid *Thysanoessa raschii*. *Deep-Sea Research Part II: Topical  
427 Studies in Oceanography*, 134, 190–203.

428 Rampen, S.W., Abbas, B. a., Schouten, S., Damsté, J.S.S., 2010, A comprehensive study  
429 of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers  
430 for diatom productivity. *Limnology and Oceanography*, 55, 91–105.

431 Rowland, S.J., Belt, S.T., Wraige, E.J., Roussakis, C., Robert, J., Masse, G., 2001, Effects  
432 of temperature on polyunsaturation in cytosolic lipids of *Haslea ostrearia*.  
433 *Phytochemistry*, 56, 597–602.

434 Stein, R., Fahl, K., Müller, J., 2012, Proxy reconstruction of Cenozoic Arctic Ocean sea-  
435 ice history - From IRD to IP25-. *Polarforschung*, 82, 37–71.

436 Stoyanova, V., Shanahan, T.M., Hughen, K.A., de Vernal, A., 2013, Insights into Circum-  
437 Arctic sea ice variability from molecular geochemistry. *Quaternary Science  
438 Reviews*, 79, 63–73.

439 Stuhldreier, I., Sánchez-Noguera, C., Rixen, T., Cortés, J., Morales, A., Wild, C., 2015,  
440 Effects of seasonal upwelling on inorganic and organic matter dynamics in the  
441 water column of eastern Pacific coral reefs. *PLOS ONE*, 10, 1–16.

442 Volkman, J.K., 1986, A review of sterol markers for marine and terrigenous organic  
443 matter. *Organic Geochemistry*, 9, 83–99.

444 Wang, G., Kawamura, K., Hatakeyama, S., Takami, A., Li, H., Wang, W., 2007. Aircraft  
445 measurement of organic aerosols over China. *Environmental Science and*  
446 *Technology*, 41, 3115–3120.

447 Wang, G., Kawamura, K., Lee, M., 2009. Comparison of organic compositions in dust  
448 storm and normal aerosol samples collected at Gosan, Jeju Island, during spring  
449 2005. *Atmospheric Environment*, 43, 219–227.

450 Xing, L., Zhao, M., Gao, W., Wang, F., Zhang, H., Li, L., Liu, J., Liu, Y., 2014, Multiple  
451 proxy estimates of source and spatial variation in organic matter in surface  
452 sediments from the southern Yellow Sea. *Organic Geochemistry*, 76, 72–81.

453

454

455 **Table legend**

456

457 Table 1. Information on the sampling sites and biomarker results obtained from this study.

458 The chl. *a* data are obtained from the WOA01 (chl. *a*) for the summer months (July to  
459 September).

460

461 **Figure captions**

462

463 Fig. 1. A map showing the sampling sites along a South-North transect from the East Sea  
464 to the Bering Sea. Dashed lines indicate the sea ice extent in April 2015 (data from NOAA,  
465 <http://polar.ncep.noaa.gov/seaice/Historical.html>).

466

467 Fig. 2. GC-MS chromatograms of (A) m/z 458, (B) m/z 470, and (C) m/z 500 obtained  
468 from Site T-28 with the chemical structures of the targeted sterol compounds.

469

470 Fig. 3. Histograms of the concentrations of (A) HBI triene, (B) brassicasterol, and (C)  
471 dinosterol in ng/L.

472

473 Fig. 4. Scatter plots of phytoplankton-derived lipid biomarkers: (A) brassicasterol vs.  
474 cholesterol, (B) brassicasterol vs. 24-Methylene-cholesterol, (C) 24-Methylene-  
475 cholesterol vs. cholesterol, (D) brassicasterol vs. dinosterol, (E) dinosterol vs. HBI triene,  
476 and (F) brassicasterol vs. HBI triene.

477

478 Fig. 5. Scatter plots of phytoplankton-derived lipid biomarkers in comparison to chl. *a*:

479 (A) chl. *a* vs. HBI triene, (B) chl. *a* vs. brassicasterol, and (C) chl. *a* vs. dinosterol.

480

481

482 Table 1.

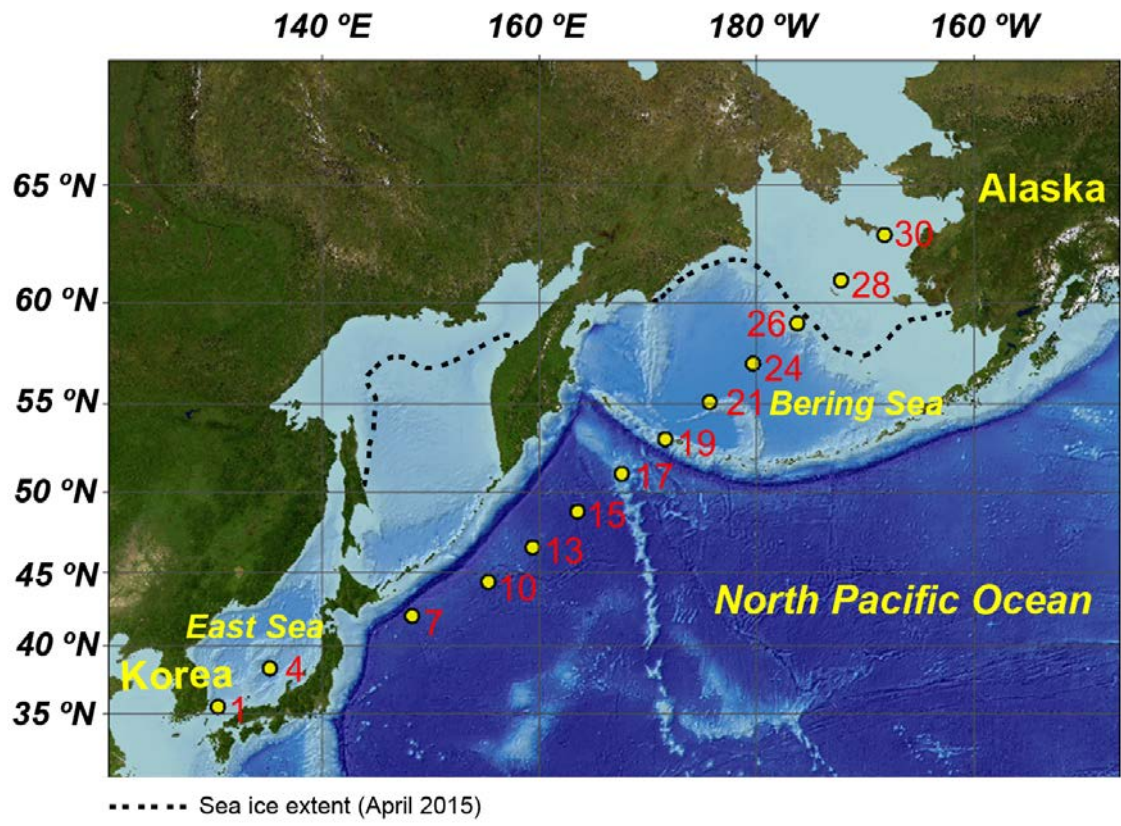
Station	Latitude (N)	Longitude (E)	Chlorophyll. a ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>1</sup>	HBI triene (ng/L)	Brassicasterol (ng/L)	24- methylene- cholesterol (ng/L)	Cholesterol (ng/L)	Dinosterol (ng/L)
T-1	35° 33.49'	130° 24.99'	0.27	LD	44	3	24	25
T-4	38° 24.04'	135° 10.90'	0.15	LD	32	6	37	11
T-7	42° 06.12'	148° 17.96'	0.53	0.08	247	25	113	28
T-10	44° 22.84'	155° 21.07'	0.42	0.08	349	14	223	5
T-13	46° 37.20'	159° 25.77'	0.51	0.05	211	21	107	10
T-15	48° 51.66'	163° 31.30'	0.52	LD	114	14	72	6
T-17	51° 06.00'	167° 36.03'	0.78	LD	146	13	117	8
T-19	53° 04.82'	171° 38.37'	0.29	LD	38	7	49	4
T-21	55° 04.19'	175° 40.82'	0.64	LD	234	22	127	6
T-24	57° 03.05'	179° 43.84'	0.74	LD	83	11	57	9
T-26	59° 01.80'	-176° 13.76'	0.48	LD	53	5	39	5
T-28	61° 01.29'	-172° 11.40'	0.32	0.004	14	3	25	2
T-30	63° 00.01'	-168° 08.96'	0.50	0.13	47	9	92	5

<sup>1</sup>Wold Ocean Atlas 2001, LD: limit of detection

483

484

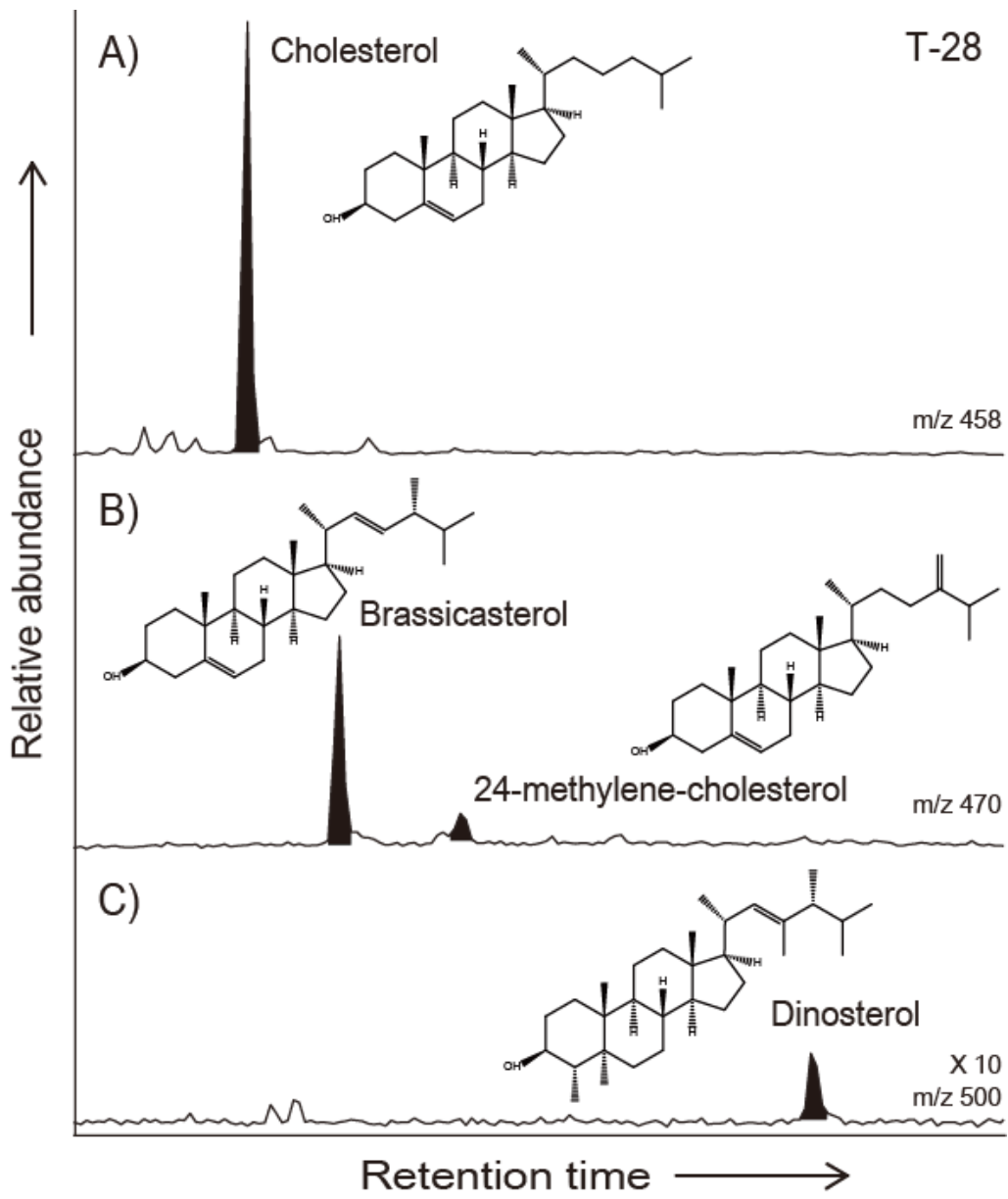
485 Fig. 1.



486

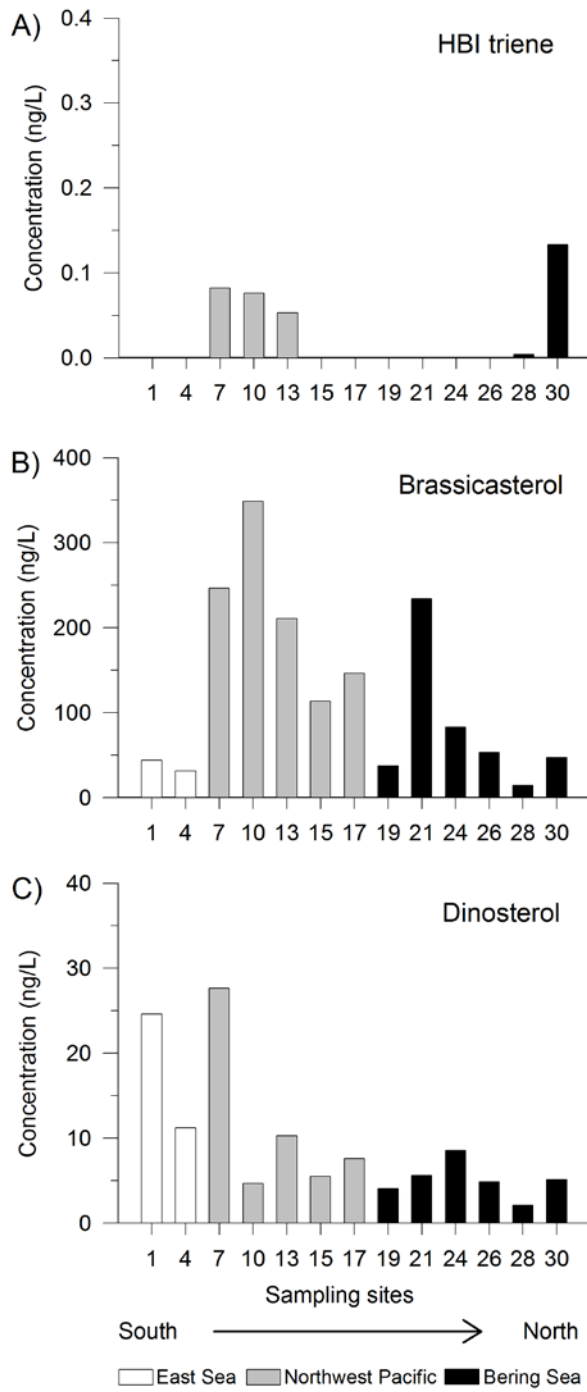
487

488 Fig. 2.



489

490 Fig. 3.

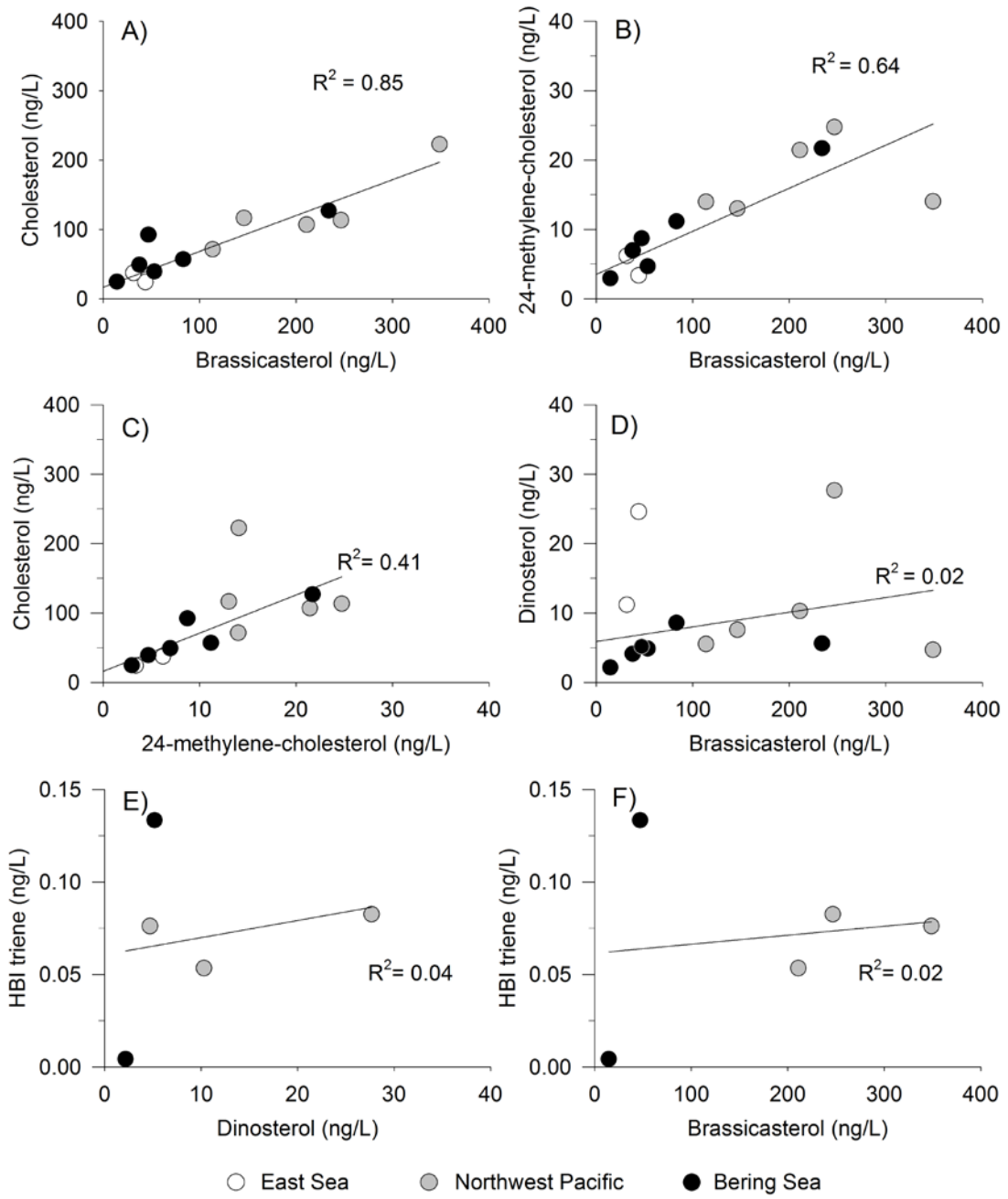


491

492



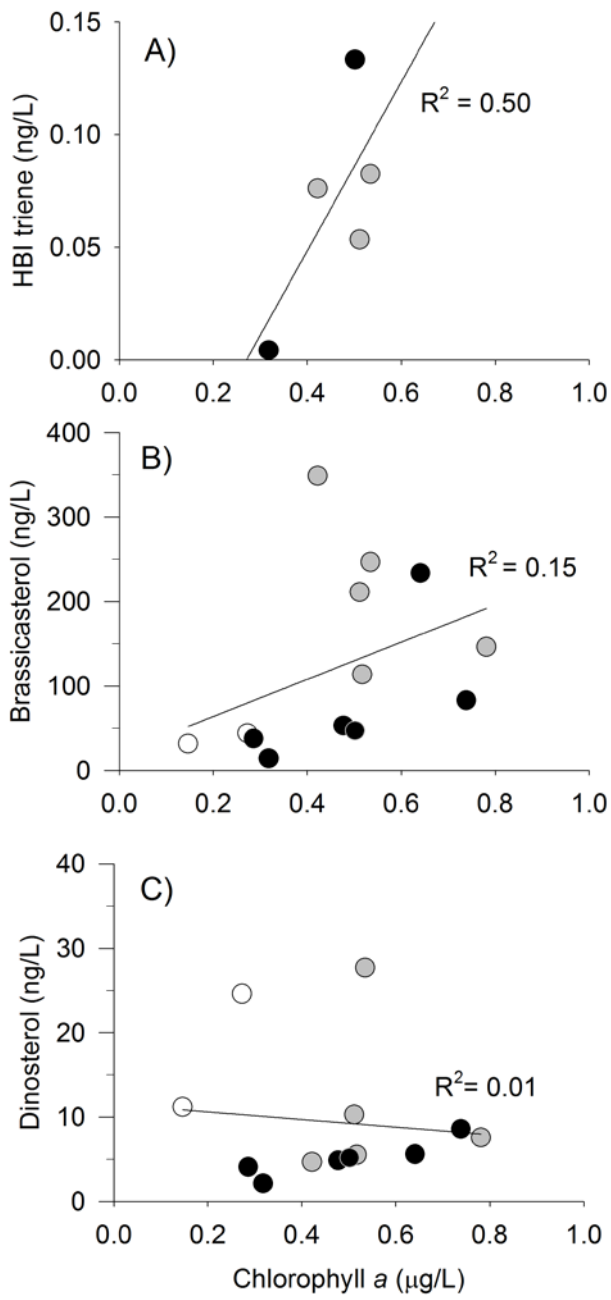
493 Fig. 4.



494

495

496 Fig. 5.



○ East Sea    ● Northwest Pacific    ● Bering Sea

497

498