

# SOP 1

## 해양 이산화탄소계 인자 측정용 해수시료채취

### 1. 대상 및 적용 분야

이 SOP는 네 가지 측정 가능한 무기탄소 인자- 총용존무기탄소, 총알칼리도, pH, CO<sub>2</sub> fugacity를 분석하는데 적절한 Niskin 채수병이나 다른 채수기에서 해수 시료를 따라내는 방법을 다루고 있다.

### 2. 원리

해수 시료를 대기와의 기체 교환을 최소화 시키면서 깨끗한 유리병에 담는다 (주: CO<sub>2</sub> 교환은 탄소 매개인자에 각기 다른 영향을 줌. CO<sub>2</sub> fugacity 는 매우 민감하고 총알칼리도는 영향을 받지 않음). 시료는 생물의 활동을 억제하기 위해 염화수은 용액으로 처리해도 되며 그리고 나서 용기는 대기와의 이산화탄소 또는 수증기의 교환을 차단시킬 목적으로 밀봉한다.

### 3. 기구

시료 용기는 어느 인자를 채집하느냐에 따라 약간 다를 수도 있지만 기본적인 개념은 동일하다. 일반적으로 물을 따라내는 말랑한 플라스틱 관, 마개가 있는

청결한 유리 시료 용기<sup>1</sup>, 염화수은 용액 (쓸 경우에만)의 용기와 분주기 그리고 각 시료가 언제 어디서 채취되었는지를 적을 기록지가 필요하다.

### 3.1 인출관

Niskin 채수병에서 시료 용기로 시료를 옮기는 데에는 통상 Tygon® 튜브를 쓰는데, 만약 같은 채수병에서 총유기탄소 시료도 덜고자 한다면 Tygon 관에서 비롯되는 오염을 피하기 위해 실리콘제 관을 사용하기 바란다. 인출관은 최소한 사용 하루 전날에 깨끗한 해수에 담가두어 사전 처리를 시켜두도록 한다. 이 처리는 시료를 따를 때 기포가 생기는 것을 최소로 줄여준다.

### 3.2 시료 용기

시료 용기는 측정하고자 하는 인자에 따라 다르다. 특히  $\text{CO}_2$  fugacity( $f(\text{CO}_2)$ )는 용기에 담긴 시료에서 바로 측정하므로 사전에 부피를 보정한 500  $\text{cm}^3$  부피 플라스크에 따른 다음 안쪽에 원뿔꼴 플라스틱을 덧댄 병마개를 돌려 닫는다. pH 시료들도 시료 용기에서 바로 재는 경우가 전형적이다. 분광분석기로 pH 를 잰 경우에는 시료는 광투과 거리가 10 cm 인 광학 셀에 직접 따르고 polytetrafluoroethylene (Teflon®) 소재의 마개를 빈 공간이 전혀 없게 하여 닫는다. 총용존무기탄소( $C_T$ )나 총알칼리도( $A_T$ ) 용기로는 고급 붕규산(borosilicate) 유리병, 이를테면 Scott Duran (l.c.e  $32 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )이 잠시 또는 장기 보관에 권장된다. 병은 곱게 연마한 유리 병마개에 그리스(grease)를 바른 다음에 닫아주어야 하며 약간 압력을 가하거나 다른 방법을 써서 기체 교환을 막아 주어야 한다<sup>2</sup>.

### 3.3 수은 분주기

$f(\text{CO}_2)$ 와  $C_T$  시료는 받자마자 즉시 염화수은 용액을 독으로 첨가해 주어야 한다.  $A_T$  시료에도 관례적으로 독을 주입했었으나 시험 결과에 따르면 실온인 암실에 보관하고 12 시간 이내에 분석할 경우에는 독을 주입하지 않는 것이 권장된다. pH

<sup>1</sup> 시료보관병을 muffle furnace 에서 미리 연소시키면 유기탄소와 한데 붙어 있는 미생물을 제거할 수 있다. 일부 연구자는 병을 1 N 염산용액에 담가 두었다 쓰는 데, 이 경우엔 산을 깨끗이 씻어내는데 주의를 기울여야 한다.

<sup>2</sup> 돌려 잠그는 병마개를 문제가 없어 보이게 잘 쓰는 연구진도 있으나 이런 방법은 철저히 검증되지 않았으며 특히 시료를 장기간 보관할 예정이라면 피하도록 한다.

측정용 시료는 시료의 부피가 상대적으로 작고 통상 시료 준비 직후에 측정하기 때문에 독을 주입하지 않는다. 염화수은 주입에는 용량이 적절한 Eppendorf 피펫을 써도 무방하지만 시료를 받는 장소 가까이에 설치한 반복 분주기(repipetter)가 더욱 편리하다.

## 4. 시약

### 4.1 염화 수은 (mercuric chloride) 용액

$f(\text{CO}_2)$ 와  $C_T$ 는 반드시, 그리고  $A_T$ 는 경우에 따라 분석하기 전에 생물의 활동에 의해 시료의 탄소 분포가 달라지지 않도록 염화수은 용액을 독으로 첨가해야 한다. 가장 널리 쓰이는 용액은 탈이온수에 염화수은을 포화시킨 것이다. 하지만 날씨가 추울 때 포화 용액은 피펫을 막아버리므로 연구자에 따라서는 50% 포화 용액을 두 배 넣어주기도 한다. 포화용액을 쓸 때 넣어주는 표준 용량은 총시료 부피의 0.05-0.02%이다.

### 4.2 병마개 그리스

$C_T$ 와  $A_T$  시료는 봉규산 유리병에 담고 곱게 연마한 병마개를 닫는 것이 널리 쓰이는 방법이다. 공기가 드나들지 못하게 하려면 그리즈를 발라 주어야 한다. Apiezon<sup>®</sup> L grease가 이런 목적을 잘 충족시키는 것으로 알려져 있으며 다른 그리즈도 아마 무방할 것이다. Niskin 채수병에 그리즈가 묻어서 다른 분석을 방해하지 않도록 주의한다.

## 5. 분석 절차

### 5.1 머리말

바다에서 Niskin 채수병에서 해수를 따라내는 작업은 채수병을 열고나서 바로 하되 해수가 병에 충분히 남아 있을 때 해야 한다. 이는 채수병의  $A_T$ 를 제외한 모든 탄소 인자에 영향을 주는 상부공간과 해수 사이의  $\text{CO}_2$  교환을 최소화하는데 필요하기 때문이다. 다른 기체들 예를 들면 He, CFCs,  $\text{O}_2$ 는 모두  $\text{CO}_2$  보다 기체교환 속도가 빠르므로 대개 이들 시료를 먼저 받는다. 여하튼 Niskin 병에 해수가 반이 넘게

남아있을 때 그리고 병을 연지 10분 이내에 탄소 시료를 받아야 한다. 탄소 시료를 받는 전형적인 순서는  $f(\text{CO}_2)$ , pH,  $C_T$ ,  $A_T$  순이다.

## 5.2 채우는 절차

**병 씻기** – 만일 병이 미리 깨끗하게 준비되지 않았다면 이전 시료의 흔적을 지우기 위해 30-50 cm<sup>3</sup> 분량의 해수 시료로 두 차례 행군다.

**시료로 병을 채우기** – Niskin에 연결한 인출관을 유리병의 바닥에 닿게 하고 바닥부터 천천히 병을 시료로 채운다.  $f(\text{CO}_2)$ , pH,  $C_T$  시료를 받을 때에는 관에 붙어 있는 공기 방울을 미리 모두 제거하는 것이 매우 중요하다. 최소한 병 용량의 반만큼, 가능한 한 배만큼 물을 흘려버리도록 한다<sup>3</sup>.

**빈 공간 조절하기** – 물의 팽창을 허용할 수 있도록 병 부피의 1%를 비워둔다 (이 절차는 별첨참조). 즉 250 cm<sup>3</sup> 병에는 2.5 cm<sup>3</sup>를 남겨둔다. 이렇게 하려면 인출관을 시료 병에서 뽑아내기 전에 눌러 막거나 남은 시료를 플라스틱 피펫으로 뽑아버리면 된다. pH 측정용 시료엔 빈 공간이 있어서는 안 된다.

**염화수은 첨가** – 시료에 독을 첨가하기 위해 염화수은을 넣어준다; 권장 최소량은 포화된 수용액을 병부피의 0.02%만큼 넣어주는 것이다. 따라서 250 cm<sup>3</sup> 시료에는 0.05 cm<sup>3</sup> (50 μl)의 포화 염화수은 용액이나 0.1 cm<sup>3</sup> (100 μl)의 50% 염화수은 용액이 필요하다. 최대허용량은 병부피의 0.1%이거나  $f(\text{CO}_2)$ 와  $C_T$ 의 분석 정밀도보다 작은 %이다.

**병 닫기** – 기체가 통하지 못하도록 조심스럽게 마개를 닫는다. 갈아낸 유리마개에 그리스를 바르고 닫을 경우에는<sup>4</sup> 먼저 병목의 갈아낸 부분에 묻어 있는 물기를 닦아낸 다음에 마개를 꼭 눌러 막고 마지막으로 마개를 돌려서 그리즈 사이사이의 공기가 빠져나오도록 해서 확실하게 밀봉한다.

**마지막으로 마개 고정하기** – 고무줄이나 다른 것으로 압력을 가해 마개를 눌러주고 병을 서너 차례 위아래로 뒤집으며 흔들어서 염화수은 용액이 고무 퍼지도록 한다.

<sup>3</sup> 흘려버리는 물의 부피를 가늠하려면 병을 채우는데 걸린 시간을 대충하고 그 시간의 1.5 배만큼 흘려버리면 된다.

<sup>4</sup> 병마개에 다시 (혹은 처음) 그리스를 바르는 데에는 다음과 같은 순서를 따르도록 권장한다: (가) 종이로 가능한 많이 그리스를 제거한다. (나) 마개에 네 줄로 그리스를 바르되 각 줄은 마개 위 끝에서 아래로 2/3 까지만 발라준다. 이렇게 해서 마개를 병목에 끼울 때 공기가 빠져나갈 길을 열어 준다.

### 5.3 시료 보관

시료는 사용 전까지 반드시 냉암소에 (냉장은 권장되나 얼리지 말 것) 보관해야 한다.

### 5.4 시료 기록

아래의 정보는 시료 기록지(야장)에 시료 채취시에 바로 기재해두어야 한다.

- 시료를 채취한 일자와 시간
- 시료를 채취한 사람의 성명
- 장소: 명확한 정점명, 시료를 채취한 채수기를 내린 연번(cast)와 채수병 번호
- 용기 이름: 용기에 독특한 번호 또는 영문 숫자 조합
- 소견: 시료 채취시의 상황, 문제점 등등과 같은 부차적인 정보

## 6. 정도 보증

시료 채취의 품질을 평가하려면 몇 차례에 걸친 반복 시료 채취가 장려된다. 같은 채수병에서 (즉, 한 Niskin 채수병) 두 번 따르는 것과 가능하면 같은 깊이에서 담은 두 개의 채수병에서 시료를 받도록 한다.

## 별첨

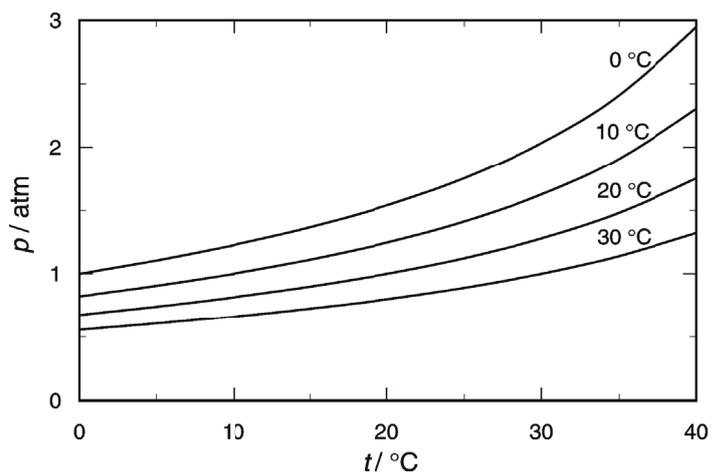
### 시료 병에 공간을 얼마나 비워 두어야 할까?

비워둔 공간의 부피는 해수가 데워질 때 팽창할 여지를 남겨두기 위해 선택하되 공기와 시료 사이에 기체 교환을 최소화하도록 충분히 작게 선택되어야 한다. 병을 막는 장치는 팽창하며 가해지는 압력을 견디기에 충분해야 한다.

일정 질량의 해수의 겉보기 부피 변화는 해수의 밀도 변화와 유리 용기가 팽창하는 것을 고려해서 계산할 수 있다. 온도 0-40°C 범위에서 변하는 정도는 1% 가량이다 (이 온도 범위에서 붕규산 유리 병의 부피 변화가 기여하는 정도는 0.04%임). 0°C 인 해수를 20°C로 가열하면 전체의 1/3 정도 팽창이 일어나고 나머지 2/3만큼은 20°C에서 40°C까지 가열할 때 일어난다.

용기가 온도  $t_1$ 에서  $t_2$ 로 가열될 때 빈 공간의 압력은 다음 사항을 고려해서 계산 될 수 있다.

- 병 속의 해수의 팽창
- N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar 기체의 용해도 변화
- 기체상의 열팽창
- 기체상 수증기압의 변화



**그림 4-1** 여러 초기 온도에서 온도의 함수로 나타낸  $r = 0.01$  인 병 속 빈 공간의 압력. 계산 할 때 기체 (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar과 수증기)가 초기 온도에서 해수와 평형상태에 놓여 있었으며, 이상 기체처럼 거동하고, 그 온도에서 병에 가해지는 압력은 1 기압이었다고 가정하였다.

초기 빈 공간 비율은 다음과 같이 정의하면,

$$r = \frac{V(\text{headspace})}{V(\text{sea water})} \quad (1)$$

밀폐된 용기 내의 대략적인 압력을 온도의 함수로서 계산 할 수 있다. 만약 차가운 (< 10°C) 시료를 30°C가 넘게 가열될 때 빈공간의 비율이 1%가 안 된다면 거의 확실하게 해수가 새게 될 것이다. 최적의 빈 공간을 결정하는 데 고려해야 할 부차적인 요인으로 빈 공간과의 기체 교환이 있다. 기체 교환 때문에 빚어지는 총용존무기탄소의 변동량( $\Delta C_T$ )은 질량보존을 따져서 유도해 낼 수 있다:

$$\Delta C_T = \frac{\left( \frac{p(\text{CO}_2)V}{T} \right)_{\text{initial}} - \left( \frac{p(\text{CO}_2)V}{T} \right)_{\text{final}}}{R \cdot m(\text{sample})} \quad (2)$$

식에서  $p(\text{CO}_2)$ 는 온도가  $T$ , 부피가  $V$ 인 빈 공간에서  $\text{CO}_2$ 의 분압으로 각각 초기조건(병마개를 닫았을 당시)과 최종조건(시료가 분석 되었을 때)이었을 때에 해당되는 값이고,  $R$ 은 기체 상수,  $m_{\text{sample}}$ 은 시료의 질량이다.

빈 공간의 부피는 내용물의 온도가 올라가면서 줄어드는데 (해수의 팽창에 따라) 이는 여러 기체의 용해도가 줄어드는 것을 일부 상쇄시키게 되므로  $p(\text{CO}_2)$ 가 높은 시료가 데워지지 않았을 때  $\text{CO}_2$ 를 잃는 양이 가장 크게 된다. 그런 경우라 하더라도 빈 공간의 비율이 0.01 이하라면  $\Delta C_T$ 는  $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  이하가 될 것이다.

알칼리도 측정용으로 시료를 받을 때  $\text{CO}_2$ 를 잃거나 얻는 것은 문제가 되지 않는다. 그러나  $p(\text{CO}_2)$ 를 썰 경우라면 소위 “완충 효과”로 인해  $p(\text{CO}_2)$ 의 최종 상대 오차는  $C_T$ 의 열 배나 되어서  $\Delta C_T$ 가  $-0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  만큼 달라지면  $p(\text{CO}_2)$ 의 변동은 약 -0.25%에 이른다. 이 정도면 pH 변화 약 +0.001에 해당한다.

여러 모로 볼 때 온도 변화가 30°C를 넘지 않는 한도에서는 빈 공간을 1% 남겨두는 것이  $\text{CO}_2$  시료 채집에 최적이다. 만일 이를 지키는 것이 불확실하다면 빈 공간을 더 남겨 두도록 하고 이에 맞게 보정하는 방안을 마련해야 할 것이다.