

해양 퇴적물내 총탄소 및 유기탄소의 분석기법 고찰

김경홍[†] · 손승규 · 손주원 · 주세종
한국해양연구원 해양자원연구본부

Methodological Comparison of the Quantification of Total Carbon and Organic Carbon in Marine Sediment

Kyeong-Hong Kim[†], Seung-Kyu Son, Ju-Won Son and Se-Jong Ju

¹Marine Resources Research Department
Korea Ocean Research & Development Institute, P.O. Box 29, Ansan 425-600, Korea

요 약

해양의 퇴적물내 함유된 총탄소와 유기탄소의 정확한 정량적 이해는 저서환경해석을 위한 기본적인 자료이다. 원소 분석기(CHN Analyzer)는 정량적인 탄소분석을 위해 개발되었고 현재 퇴적물내의 탄소성분 분석에 가장 흔히 사용되고 있는 기기이다. 원소분석기의 정확도와 정밀도는 Acetanilide(C₈H₉NO), Sulfanilamide(C₆H₈N₂O₂S)와 표준하구 퇴적물내 BCSS-1를 이용하여 점검하였다. 이러한 분석결과, 원소분석기는 탄소 및 질소 분석 시 오차백분율이 3.28% 이하의 높은 정밀도를 가지고 있으며 상대표준편차가 1.26% 이하의 높은 정확도를 가지는 것으로 나타났다. 무기탄소분석에 많이 이용되는 탄소분석기(Coulometric Carbon Analyzer)와 원소분석기 사이의 탄소분석 비교에서 다양한 퇴적물내에서 측정된 총탄소량 사이에 높은 상관관계를 보이는 것으로 나타났다(R²=0.9993, n=84). 두 기기로부터 얻어진 값은 서로 중요한 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다(paired t-test, p=0.0003). 이러한 두 기기 사이의 높은 상관관계는 유기탄소 분석 비교 실험에서도 유사하게 나타났다(R²=0.8867, n=84, p<0.0001; paired t-test, p=0.0006). 탄산염 연니 같은 무기 탄소량이 높은 퇴적물 분석시 오차가 크게 나타날 가능성도 있지만, 일반적인 해양퇴적물의 유기탄소 분석 시에는 원소분석기를 이용하여 정확한 값을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 이와 같은 결과로부터 얻어진 유기탄소분석 방법은 일반적인 퇴적물의 유기탄소분석에 적용될 수 있으며, 분석 소요시간의 단축과 높은 정밀도 및 정확도로 반복적인 유기탄소분석에 유용할 것으로 사료된다.

Abstract – The precise estimation of total and organic carbon contents in sediments is fundamental to understand the benthic environment. To test the precision and accuracy of CHN analyzer and the procedure to quantify total and organic carbon contents(using in-situ acidification with sulfurous acid(H₂SO₃)) in the sediment, the reference materials such as Acetanilide(C₈H₉NO), Sulfanilamide(C₆H₈N₂O₂S), and BCSS-1(standard estuary sediment) were used. The results indicate that CHN analyzer to quantify carbon and nitrogen content has high precision(percent error=3.29%) and accuracy(relative standard deviation=1.26%). Additionally, we conducted the instrumental comparison of carbon values analyzed using CHN analyzer and Coulometric Carbon Analyzer. Total carbon contents measured from two different instruments were highly correlated(R²=0.9993, n=84, p<0.0001) with a linear relationship and show no significant differences(paired t-test, p=0.0003). The organic carbon contents from two instruments also showed the similar results with a significant linear relationship(R²=0.8867, n=84, p<0.0001) and no significant differences(paired t-test, p<0.0001). Although it is possible to overestimate organic carbon contents for some sediment types having high inorganic carbon contents(such as calcareous ooze) due to procedural and analytical errors, analysis of organic carbon contents in sediments using CHN Analyzer and current procedures seems to provide the best estimates. Therefore, we recommend that this method can be applied to measure the carbon content in normal any sediment samples and are considered to be one of the best procedure for routine analysis of total and organic carbon.

[†]Corresponding author: khkim@kordi.re.kr

Keywords: Total carbon(총탄소), Organic carbon(유기탄소), Inorganic carbon(무기탄소), Marine sediment(해양 퇴적물), High temperature combustion method(고온연소법), In-situ acidification method(현장 산처리법)

1. 서 론

해양의 여러 환경에서 총탄소(TC)와 그 구성성분인 유기탄소(OC)과 무기탄소(IC)의 분석은 많은 생지화학적 연구들에 있어 필수적인 분석항목이다(King *et al.*[1998]). 예로 JGOFS(Jonit Global Ocean Flux Study)와 같은 전 지구적 규모의 탄소순환연구에는 유기 및 무기탄소의 정확한 정량적인 자료가 필수적이다(King *et al.*[1998]). 해양에서 퇴적물로 유입된 유기물은 퇴적물내 서식하는 저서생물 및 미생물의 먹이로 대부분이 재순환되고 일부가 지하각으로 영원히 묻히게 된다. 예를 들어, 외양에서는 일차생산의 0.03% 정도, 연안에서는 일차생산의 0.8% 정도만이 퇴적물에 축적된다(Balzer[1984]; Berger[1989]). 이렇게 퇴적층으로 유입되는 유기물은 대기중의 이산화탄소를 제거할 뿐만 아니라 저서생태계에 먹이 및 에너지를 공급한다는 측면에서 매우 중요하다. 또한 퇴적층에 존재하는 유기물은 초기속성 작용을 유도하고 생지화학적 환경조건을 결정하여 생물과 무기금속들의 재 분포에 큰 영향을 준다(Berner[1980]). 따라서 유기물 연구는 저서생태환경 및 지화학적 성분들의 순환과정을 밝히는데 중요한 정보를 제공한다. 그리고 유기물중 탄소의 함량이 전체 유기물의 약 48~60%를 차지하기 때문에(Bisutti *et al.*[2004]) 해양의 물질순환과 저서생태 연구에 있어 퇴적층내의 유기탄소 성분의 정확한 정량분석은 아주 중요하다. 이러한 이유에서 해양 퇴적물내 유기탄소 함량을 분석하기 위한 다양한 분석기법들이 개발되어 왔다. 이들 방법들은 일반적으로 크게 두 가지 방법인 직접측정법과 간접측정법으로 나눌 수 있다. 직접측정법은 시료에서 직접 유기탄소량을 측정하며 이 측정법에는 두 가지 방법이 있다. 첫 번째가 산을 이용해 무기탄소를 제거한 후 유기탄소를 분석하는 고온연소법(high temperature combustion)이 이에 속한다. 두 번째는 산을 이용한 무기탄소의 제거 없이 직접 유기탄소를 분석하는 습산화법(wet oxidation)과 연소법(loss-on ignition)이 이에 속한다. 간접측정법은 산처리를 통해 이산화탄소로 전환된 무기탄소를 분석하고 총탄소량에서 무기탄소량을 감하여 유기탄소량을 간접적으로 측정하는 전기량 분석법(coulometric method)이 있다.

직접측정법중 Walkley-Black 측정법을 이용한 습산화법(wet oxidation)은 분석이 쉽고 비용이 저렴하기 때문에 유기퇴적물, 토양, 그리고 폐기물등의 유기물 정량 분석에 많이 이용되고 있다(Bisutti *et al.*[2004]). 하지만 환원환경의 퇴적물에서는 유기물량이 과대평가되고, 산화환경의 퇴적물이나 humic 물질과 같은 난분해성 유기물이 함유된 경우 유기물량이 과소평가되는 경향이 있다(Froelich[1980]). 따라서 이 측정법은 CHN analyzer가 없는 경우에 많이 이용되고 있지만(Monedero, *et al.*[1996]), 퇴적물의 유

기탄소 분석에 있어서는 측정값의 신뢰도가 많이 떨어지는 편이다(Leong and Tanner[1999]). 고온에서 시료를 태우고 난 후 고온 처리전과의 무게 차를 이용하여 유기탄소량을 분석하는 연소법(loss-on ignition)은 일반적으로 이 분석시 사용하는 온도(450-600)에서는 무기탄산질에 영향을 주지 않고 점토물질 내 함유된 물(bound water)의 손실 역시 미약하다는 가정 하에서 사용되고 있다. 그러나 이러한 온도 범위에서 탄산질 물질의 분해가 일어나고 유기물의 양이 적은 점토질의 퇴적물에서는 물의 손실이 나타나 측정치에 큰 오차가 발생된다(Bisutti *et al.*[2004]). 따라서 이 방법 역시 해양 퇴적물내 유기탄소 분석 방법으로는 부적절하다(Leong and Tanner[1999]).

하지만 고온연소법(High temperature combustion)은 산으로 무기탄소를 제거한 후 1000-1100 이상의 고온에서 산소를 이용하여 퇴적물내 유기탄소를 산화시키기 때문에 퇴적물 시료에 포함된 모든 유기탄소를 산화시킬 수 있으므로 유기탄소를 분석하는 방법 중 가장 빠르고 신뢰성 있는 방법으로 여겨지고 있다(Bisutti *et al.*[2004]). 따라서 원소분석기(CHN analyzer)는 이 원리를 이용한 분석기기로써 이미 많은 연구에서 퇴적물중 총탄소 및 유기탄소량 분석에 사용되었고, 현재에도 퇴적물의 유기물 분석시 가장 적합한 방법으로 알려져 있다(Froelich[1980]; Mackinnon[1981]; Van Iperen and Helder[1985]; Verardo *et al.*[1990]; Nieuwenhuize *et al.*[1994]; Monedero, *et al.*[1996]; Richelle *et al.*[1997]; King *et al.*[1998]).

간접측정법인 전기량분석법은 탄소분석기(Coulometric Carbon Analyzer)를 이용하며 시료를 산 처리함으로써 탄산염의 용해에 의해 발생한 이산화탄소를 전기적으로 적정하여 무기탄소를 측정 한 후 총탄소량에서 무기탄소량을 감하는 방법으로 유기탄소량을 간접적으로 측정한다. 탄소분석기의 측정 범위는 1~10,000°C이며 탄산염 정량방법은 동일 시료를 분석할 때의 상대 오차가 $\pm 2.5\%$ 미만의 값을 보일 정도로 정확하다. 특히 탄산염 함량이 1% 이하인 시료에서는 더 좋은 결과를 얻을 수 있어 수층 및 퇴적층내의 탄산염 분석에 많이 이용되고 있다(Caughey *et al.*[1995]; Heron *et al.*[1997]; Richelle *et al.*[1997]; King *et al.*[1998]).

한편 신뢰도가 높은 원소분석기를 이용한 유기탄소분석에서는 무기탄소와 유기탄소의 분리과정은 필수적이다. 이 과정에서는 주로 산을 이용하여 무기탄소를 제거하는 방법을 사용하고 있다. 일반적으로 사용되는 산은 염산(HCl; Nieuwenhuize *et al.*[1994]), 인산(H_3PO_4 ; Froelich[1980]), 그리고 아황산(H_2SO_3 ; Verardo *et al.*[1990], Heron *et al.*[1997])등이 있다.

그러나 무기탄소를 제거하기 위한 산처리 과정에서 주의해야할 점은 1) 산에 의해 추출되거나 휘발성이 강한 유기물의 손실을 피해야하며, 2) 산 처리시 산의 순도가 낮아 탄소불순물이 함유되어

있는 산의 사용을 피해야하며, 3) 탄산염을 완전히 제거해야 하며, 4) 산 처리 후 생기는 무게변화에 따른 오차를 최소화해야 한다는 점등이다. 이러한 어려움을 극복하기 위하여 여러 방법들이 개발되었고, 그 중 한 가지가 현장 산처리법이다. 이 방법은 은 용기에 퇴적물 시료를 넣고 산을 첨가하여 무기탄소를 완전히 제거한 후 은 용기에 남아있는 잔유물을 고온연소법으로 측정하여 유기탄소량을 분석하는 방법으로 순도가 높은 아황산을 사용한다면 유기물의 손실과 오염을 최소화 할 수 있다는 장점이 있다. 아황산은 일반적으로 퇴적물 처리에 사용되며 탄산염물질의 제거에 효과적이고 산 처리시 유기물의 손실이 2%이하로 낮아서 불안정한 유기물의 손실이 거의 없는 것으로 보고된다(Gibbs[1977]; Caughey *et al.*[1995]). 또한 반복적인 산처리 과정을 통해 무기탄소의 완전한 제거가 가능하며 재차 무게를 재는 단계를 생략할 수 있어서 산 처리 후 생기는 무게변화에 따른 오차를 줄일 수 있으며, 산에 용해되는 유기물의 손실을 막는 장점도 있다. 이러한 이유로 이 방법은 거의 모든 퇴적물의 탄소 함량 분석에 적용이 가능하고 짧은 분석시간과 높은 정밀도 및 정확도로 반복적인 유기탄소 분석에도 유용하다(Nieuwenhuize *et al.*[1994]).

본 연구는 총탄소와 유기탄소분석에 널리 이용되고 있는 원소분석기의 정밀도와 정확도를 탄소 및 질소함량이 다른 표준물질들을 이용해 검증하였다. 또한 다양한 퇴적물의 총탄소 및 유기탄소량을 현재 널리 사용되고 있는 두 가지 분석기기인 원소분석기와 탄소분석기로 분석하여 이들 분석기기사이의 상호 신뢰도를 비교, 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 원소분석기의 정밀도와 정확도

원소분석기(CHNS Analyzer, CE Instrument, EA1110)의 정밀도와 정확도를 알아보기 위해 일반적으로 탄소, 질소성분 분석에 표준물질로 많이 이용되는 Acetanilide(C₈H₉NO, CE Instrument, Cat. No. 338 25100), Sulfanilamide(C₆H₈N₂O₂S, CE Instrument, Cat. No. 338 36700)와 표준 하구퇴적물로 알려진 BCSS-1(National Research Council Canada)을 반복 분석하였다.

2.2 시료채취

탄소 함량 분석기기들의 상호 신뢰도를 비교, 분석하기 위한 시

료는 북동태평양 클라리온-클리퍼톤 균열대(Clarion-Cliperton Fracture Zone)내 서경 131.5도 선상에 설정한 남북방향의 연구측 선중 북위 5도, 7도, 8도, 그리고 10도에서 1998년과 1999년에 표층 퇴적물의 교란이 적은(현 등[1998]) 다중주상 퇴적물 채취기를 이용해 채취된 퇴적물과 서해 영종도 근처의 간석지에서 채취된 퇴적물을 이용하였다(Table 1).

2.3 총탄소량 및 총질소량

채집된 퇴적물은 세척된 60 ml 플라스틱병(Nalgene, PP)에 담아 냉동건조기(일신랩, PVTED10R)로 이틀 동안 건조시킨다. 건조된 시료는 마노유발(agate mortar)에서 곱게 간 다음 40 건조기에 하루이상 보관하였다. Superbalance(Mettler, AT21, 10⁻⁶g)를 이용해 주석용기(Tin cup)에 시료를 10~15 mg 정도를 담아서 원소분석기를 이용해 분석하였다. 분석기기의 작동원리 및 자세한 기술은 Verardo *et al.*[1990]에 나타나 있다. 이때 퇴적물내 함유된 탄소량과 질소량을 정량화하기 위한 표준물질로 Sulfanilamide를 이용하였다. 그리고 Coulometric Carbon Analyzer(UIC INC., Coulometrics)를 이용해 시료내 총탄소량을 측정하여 원소분석기를 이용해 얻은 측정치와 비교하였다.

2.4 유기탄소량

유기탄소함량의 분석을 위해 아황산을 이용한 현장 산처리법을 이용하였다. 분석을 위해서 건조된 퇴적물시료 5~10 mg 정도를 450°C에서 4 시간 동안 태운 은 용기(silver cup)에 담는다. 퇴적물이 담긴 은 용기에 3차 증류수 30 µl를 첨가한 다음 6% 아황산(Junsei Chemical Co. Ltd.)을 30 µl 첨가한다. 이 과정에서 탄산염 함량이 높은 퇴적물의 경우, 반응이 격렬하여 거품의 영향으로 퇴적물이 은 용기밖으로 넘칠 수 있으므로 주의해서 산을 첨가하고 건조기에서 40°C로 건조시킨다. 탄산칼슘의 완전한 제거를 위해 아황산의 양을 40 µl, 50 µl, 60 µl, 70 µl 까지 점차 증가시키며 산처리를 반복한다. 퇴적물과의 반응을 살펴 반응이 나타나지 않으면 용기를 밀봉 후 원소분석기로 탄소량을 분석한다(Verardo *et al.*[1990]; Nieuwenhuize *et al.*[1994]). 이때 탄소량의 정량적인 계산을 위해 Sulfanilamide를 이용하였으며, 빈 은 용기를 시료와 동일하게 전처리하여 분석시의 바탕시료(blank)로 사용하였다. 그리고 탄소분석기(Coulometric Carbon Analyzer)를 이용해 무기탄소량을 분석하고, 총탄소함량에서 무기탄소함량을 제외하여

Table 1. Locations and sedimentary environments of the study area.

Area	Station	Location	Water Depth (m)	Sediment characteristics
KODOS Area	99-N5	5°00'N; 131°30'W	3,955	Carbonate Sand and Mud
	98-N5	5°00'N; 131°30'W	4,200	Carbonate Sand and Mud
	99-N7	7°00'N; 131°30'W	4,697	Carbonate Sand and Mud
	98-N8	8°00'N; 131°30'W	5,022	Siliceous Mud
	99-N10	10°00'N; 131°30'W	5,008	Siliceous Mud
	98-N10	10°00'N; 131°30'W	4,968	Siliceous Mud
Youngjong tidal flat	YJ01	37°28'N; 126°35'W	0	Sandy Silt

유기탄소량을 분석하고 원소분석기의 자료와 비교하였다(Honjo *et al.*[1995]).

3. 결과 및 토의

3.1 원소분석기(CHN analyzer)의 정밀도 및 정확도

분석에 이용된 표준물질인 Sulfanilamide의 탄소 및 질소의 함유율은 각각 41.84%, 16.27%이며 Acetanilide의 탄소 및 질소의 함유율은 각각 71.09%, 10.36%이다. 이 두 물질을 각각 10회,

소분석기와 탄소분석기)를 이용해 퇴적물내 총, 유기 및 무기탄소를 분석하였다. 총탄소량의 분석값에 대한 비교는 Fig. 1에 나타내었다. 총탄소량이 10% 이상이 되는 탄산염 연니에서 두 기기로부터 얻어진 분석치는 회귀분석 결과, 기울기가 1.0253인 직선형 관계($R^2=0.7577$, $n=27$, $p<0.0001$)로 나타났다(Fig. 1B). 총탄소량이 1%이하 되는 자료의 회귀분석에서도 기울기가 1.0785인 직선형 관계($R^2=0.9799$, $n=45$, $p<0.0001$)를 보이며 두 기기를 이용해 얻은 결과치들은 서로 중요한 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다(*paired t-test*, $p<0.001$)(Fig. 1C). Fig. 1D는 총탄소량이 4-7%

Table 2. Total carbon and total nitrogen contents in sulfanilamide, acetanilide and BCSS-1.

Sulfanilamide			Acetanilide			BCSS-1		
Run	C (%)	N (%)	Run	C (%)	N (%)	Run	C (%)	N (%)
1	43.2	16.45	1	73.1	10.68	1	2.216	0.186
2	43.13	16.59	2	73.06	10.79	2	2.211	0.183
3	43.24	16.63	3	73.46	10.64	3	2.157	0.183
4	43.21	16.52	4	72.83	10.77	4	2.178	0.179
5	43.25	16.54	5	72.57	10.77	5	2.159	0.180
6	43.22	16.47	6	72.91	10.78	6	2.201	0.183
7	43.19	16.51	7	73.29	10.64	7	2.229	0.182
8	43.23	16.51	8	73.3	10.63	8	2.219	0.180
9	43.23	16.54	9	73.51	10.61	9	2.158	0.182
10	43.24	16.58				10	2.202	0.184
Ave.	43.21	16.53	Ave.	73.11	10.70	Ave.	2.193	0.182
SD	0.033	0.052	SD	0.29	0.071	SD	0.028	0.002

9회 반복 측정된 결과(Table 2) Sulfanilamide의 경우, 탄소함량은 평균 43.21%로 나왔고 질소함량은 평균 16.53%로 나왔다. 표준편차가 각각 0.03%과 0.05%를 보이며 상대표준편차(RSD)가 각각 0.07%, 0.31%로서 아주 높은 정밀도를 나타내고 있다. 표준물질의 원함량과 측정값들의 오차백분율은 탄소와 질소에서 각각 3.28%, 1.62%으로 나왔다. 그리고 Acetanilide의 결과는 평균탄소함량이 73.11%이고 평균질소함량이 10.70%를 보였다. 이때 표준편차는 탄소와 질소에서 각각 0.29%, 0.07%를 보였으며 상대표준편차가 각각 0.40%, 0.66%로 나타나 높은 정밀도를 나타내고 있다. Acetanilide가 가지는 원함량과 측정된 값과의 오차백분율이 탄소량에서 2.84%이고 질소량에서는 3.29%로 정확도면에서도 아주 높게 나타나고 있다. 표준 하구퇴적물인 BCSS-1의 10회 반복 측정결과, 탄소량은 $2.19 \pm 0.03\%$ 이고 질소량은 $0.18 \pm 0.01\%$ 로 나타났다(Table 2). 이 값들은 탄소가 1.26% RSD, 질소가 1.15% RSD의 정밀도를 나타내었다. 이 분석결과는 BCSS-1의 원탄소량인 2.19%에 0.13%의 오차백분율을 나타내 높은 정확도를 보였다. 다양한 표준물질을 이용하여 살펴본 탄소 및 질소량 측정시 원소분석기의 정밀도 및 정확도는 위 결과에서 나타난 것처럼 높은 정밀도와 신빙성이 아주 높은 정확도를 가지고 있음을 확인하였다.

3.2 원소분석기와 탄소분석기의 비교

탄소 및 질소 분석시 현재 가장 흔히 사용되고 있는 두 기기(원

사이에 있는 자료를 이용한 것이며 이 구간 역시 기울기가 1.1601로 나타나는 직선형 관계($R^2=0.9736$, $n=12$, $p<0.0001$)를 보이고 있다. 이러한 회귀분석 결과 대체로 원소분석기로 분석한 값이 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있다. 두 기기로부터 얻어진 전체 자료에 대해 회귀분석을 한 결과 기울기는 0.9935인 직선형 관계($R^2=0.9993$, $n=84$, $p<0.0001$)를 보이며, 이들 측정값사이에는 중요한 차이를 보이지 않았다(*paired t-test*, $p<0.001$)(Fig. 1A). 이와 같은 결과는 총탄소량 측정에서 두 기기 모두 유용한 분석기기를 시사한다.

유기탄소량의 분석 결과에 대한 비교는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2A는 전 시료에 대해서 분석한 것으로 두 기기로부터 얻어진 결과는 직선형 관계($R^2=0.8867$, $n=84$, $p<0.0001$)를 보이고 있으며 결과 값들 간의 중요한 차이는 나타나지 않는다(*paired t-test*, $p<0.001$). 기울기가 0.8997로 원소분석기의 결과치가 낮게 나옴을 알 수 있다. Fig. 2C는 총탄소량이 1%이하의 시료를 분석한 것으로 적합계수인 R^2 값이 0.9257 ($n=45$, $p<0.0001$)로 높은 직선형 관계를 나타냈고, 총탄소량이 1% 이하의 시료에서는 두 기기의 측정치가 거의 같은 값을 나타냈다(*paired t-test*, $p<0.0001$). 그리고 기울기가 1.0628로 거의 1에 가까운 값을 나타내었다. 반면 총탄소량이 4-7%인 시료의 유기탄소 측정치의 비교 결과 총탄소량이 1%이하의 시료보다는 낮은 적합계수를 가진 직선형 관계($R^2=0.6989$, $n=12$, $p<0.001$)를 보이며 특이하게도 두 분석기기의

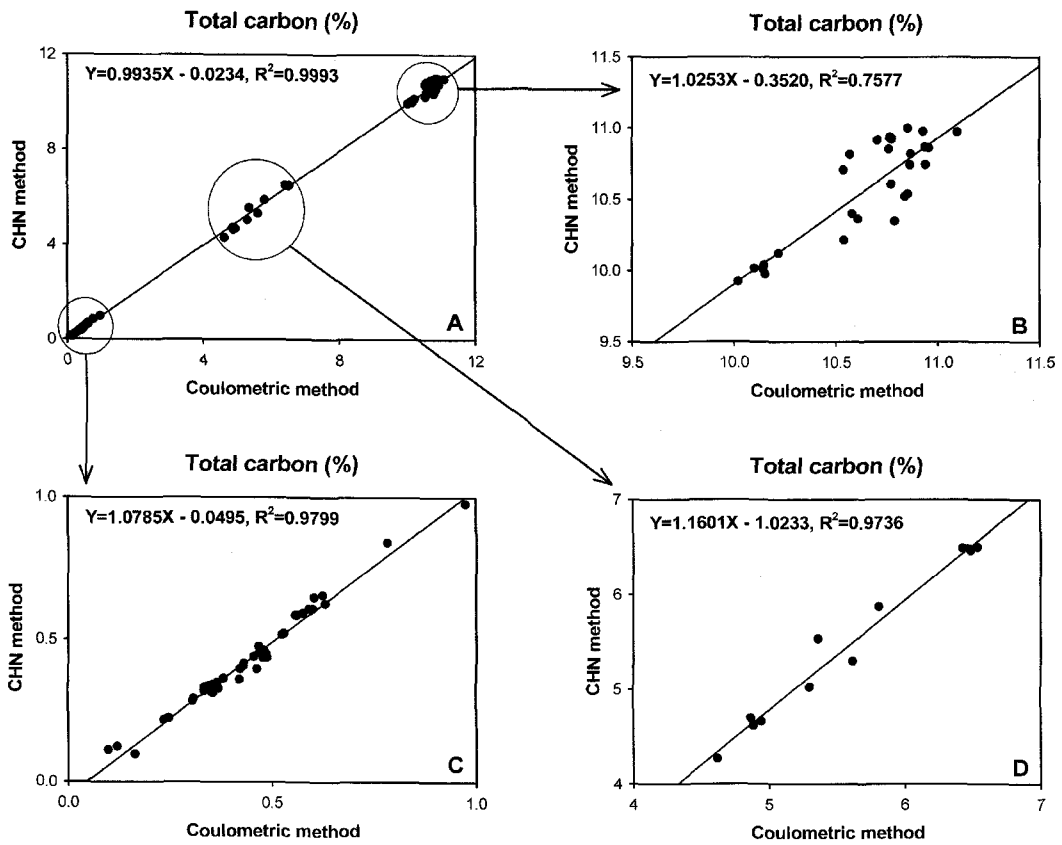


Fig. 1. The relationship between total carbon results measured using CHN analyzer and Coulometric carbon analyzer.

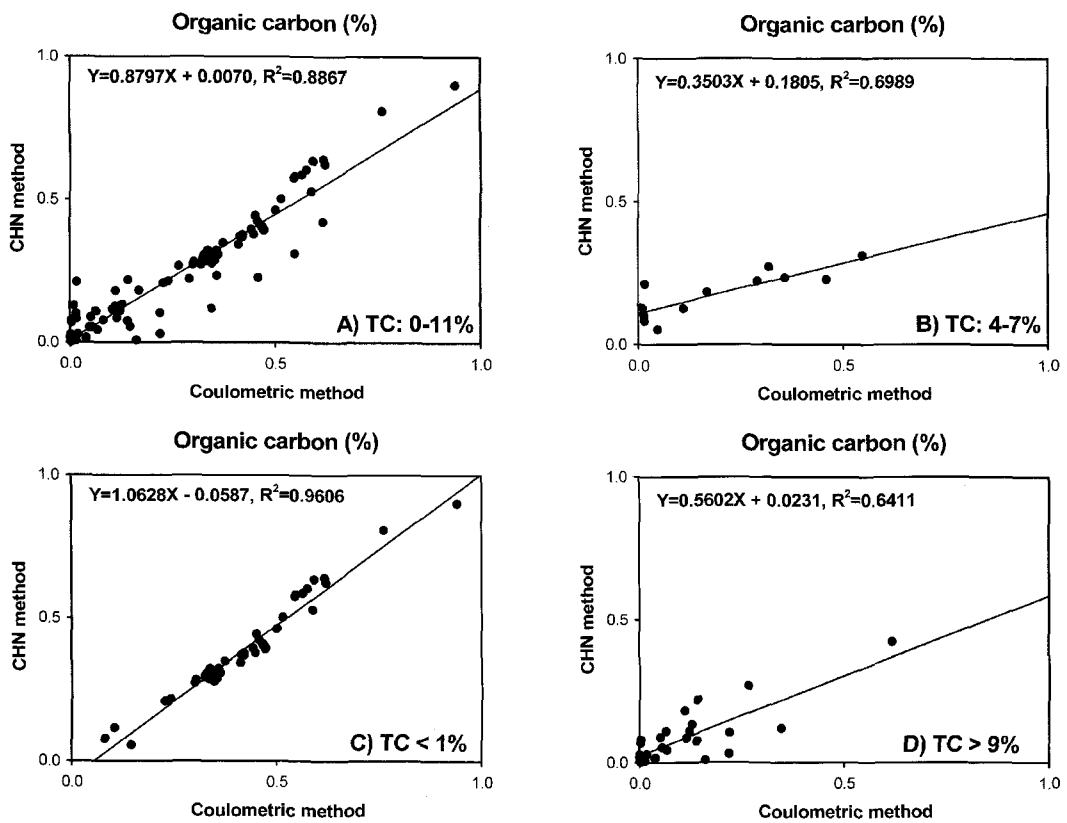


Fig. 2. The relationship between organic carbon results measured using CHN analyzer and Coulometric carbon analyzer.

측정치 사이에 중요한 차이를 보이고 있는 것으로 나타났다(paired t-test, $p=0.6165$; Fig. 2-B). 그리고 총탄소량이 9%이상의 시료(Fig. 2D)의 회귀분석 결과는 기울기가 0.5602인 직선형 관계 ($R^2=0.6411$, $n=27$, $p<0.0001$)를 보이며 두 기기로부터 얻어진 측정치가 서로 유의하지 않은 것으로 나타났다(paired t-test, $p=0.1266$). 이러한 이유는 두 분석기기 결과 비교에서 기울기가 총탄소량이 4-7%인 시료는 0.3503, 9% 이상인 시료는 0.5602로 상대적으로 낮은 것은 원소분석기로부터 측정된 값이 탄소분석기로 분석된 결과값보다 낮은 값을 보이고 있기 때문이다. 이 차이는 산 처리과정에서 무기탄산염의 양이 많을 경우, 실험 및 처리과정의 오차가 나타날 가능성이 크기 때문인 것으로 생각된다. 탄소분석기의 경우, 무기탄소가 풍부하고 유기탄소량이 적은 시료를 분석할 때 총탄소량과 무기탄소량이 높은 값을 나타내고 이들 값의 차이가 매우 작아서 두 분석치의 차이로 구해지는 유기탄소량의 결과에는 오차가 생길 수 있다(Froelich[1980]; Nieuwenhuize *et al.*[1994]; Heron *et al.*[1997]; Bisutti *et al.*[2004]). 원소분석기의 경우도 산을 시료에 첨가할 때 반응이 격렬하여 거품에 의한 물리적인 손실이 있을 수도 있다. 이러한 오차를 줄이기 위해서는 분석기기의 발달과 더불어 분석 전처리 과정에서의 세심한 주의가 요구된다(Urbansky[2001]). 따라서 현장 산처리법으로 무기탄소의 함량이 높은 시료를 처리할 때 세심한 주의만 기울인다면 실험적 오차는 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 현장 산처리법을 사용하여 원소분

석기로 분석한 유기탄소량은 총탄소량이 적은 일반적인 해양의 퇴적물에서 정확하고 신빙성있는 측정치를 얻을 수 있다. 그러나 석회질 연니와 같이 무기탄산염의 함량이 높은 경우, 좀 더 정확한 자료의 획득을 위해서는 표준물질로 기기를 검증하는 단계와 탄소분석기와 같은 다른 분석기기를 통한 검증과정이 필요하다.

무기탄소 분석값 비교는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3-A는 전체 시료를 대상으로 비교를 한 것으로 회귀분석에서 두 기기의 분석값은 강한 직선형 관계($R^2=0.9993$, $n=84$, $p<0.0001$)를 보이고 있으며 기울기가 0.9906으로 거의 1에 가깝게 나타났다. 무기탄소가 9% 이상인 시료간의 비교에서도 적합계수 R^2 값이 0.9958($n=27$, $p<0.0001$)으로 나타나 강한 직선형관계를 나타내었고 기울기 역시 1에 가까운 1.0111로 나타났다(Fig. 3B). 무기탄소량이 4-7%사이의 시료에서도 직선형 관계($R^2=0.9823$, $n=12$, $p<0.0001$)를 보이고 기울기 역시 1에 가까운 1.0426을 보였다(Fig. 3D). Fig. 3C는 무기탄소량이 1% 이하의 시료를 비교하였고 이 구간의 회귀 분석 결과에 따르면 직선형적인 관계를 나타내고 매우 낮은 적합계수를 가지고 있음을 알 수 있다($R^2=0.2243$, $n=45$, $p=0.001$). 그러나 paired t-test에 따르면 두 측정치가 중요한 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었다($p<0.0001$). 무기탄소분석시 잊점이 있는 탄소분석기는 특히 탄산염 함량이 1% 이하인 시료 분석시 좋은 결과를 얻을 수 있기 때문에 수층 및 퇴적층내의 탄산염 분석에 매우 유용한 것으로 제시된다. 그리고 위의 기기비교 결과로부터 원

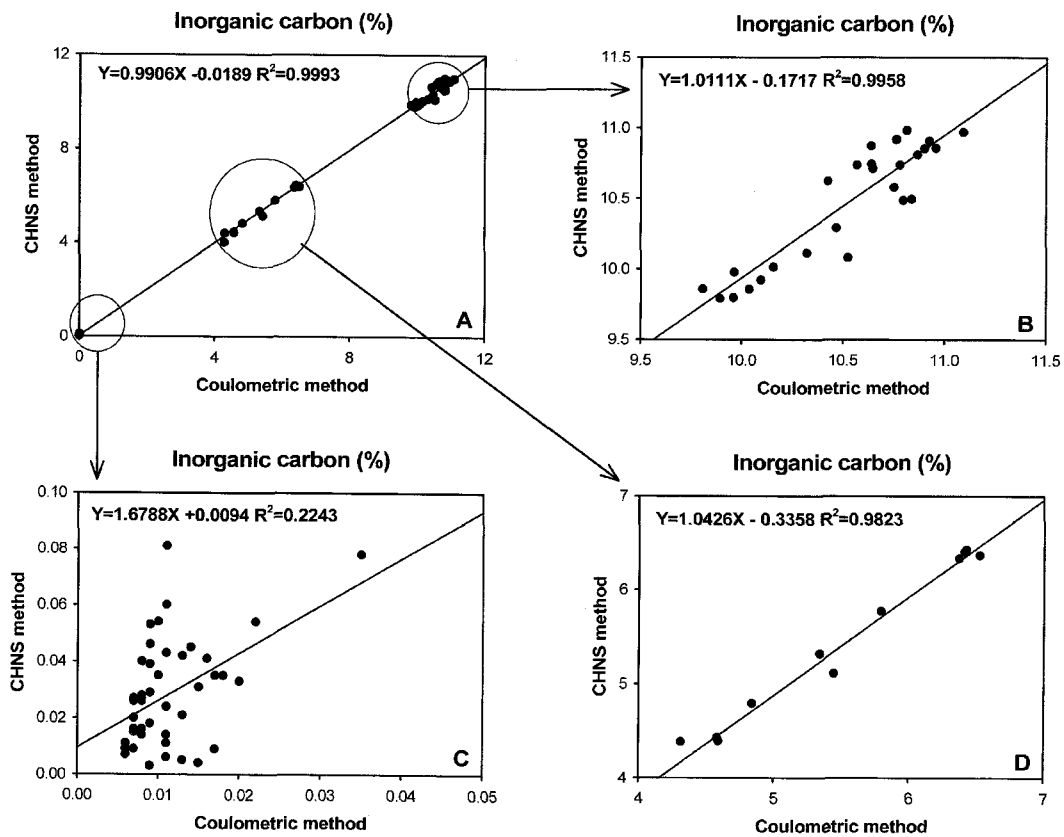


Fig. 3. The relationship between inorganic carbon results measured using CHN analyzer and Coulometric carbon analyzer.

소분석기 역시 탄소분석기와 같은 신뢰성있는 무기탄소량을 얻을 수 있어 일반적인 퇴적물의 무기탄소분석에 유용한 도구임을 확인할 수 있다.

결 론

퇴적물내의 탄소, 질소함량을 분석하는 기기중 원소분석기는 표준물질인 Acetanilide Sulfanilamide, 그리고 BCSS-1의 분석결과 높은 정확성과 정밀성을 지니고 있음을 알 수 있었다. 원소분석기와 탄소분석기는 검출방법은 다르지만 많은 실험실에서 채택하고 있는 고온연소법을 이용해 총탄소량을 분석하기 때문에 총탄소량 분석결과에 중요한 차이를 보이지 않는 것으로 나타났으며, 총탄소량 분석시 두 기기 모두 유용한 분석기기임이 확인되었다. 특히 원소분석기는 총탄소량과 더불어 질소성분도 같이 분석되기 때문에 퇴적물의 생지화학적 연구나 저서생태 연구 등에 좀 더 유용할 것으로 사료된다. 현장 산처리법을 사용하여 원소분석기로 분석한 유기탄소함량과 탄소분석기로 측정된 유기탄소함량사이의 비교에서 무기탄소함량이 높은 지역에서의 측정값이 중요한 차이를 보이지만 총탄소량이 1% 이하인 시료에서는 두 기기로 측정된 값들 사이에는 중요한 차이를 보이지 않으며 거의 동일한 값을 나타냈다. 따라서 두 기기 모두 일반적인 퇴적물의 탄소함량 분석시 유용한 분석기기로 여겨지며 석회질 연니와 같이 무기탄산염의 함량이 높은 퇴적물인 경우, 좀 더 정확한 자료의 획득을 위해서는 분석자의 세심한 주의를 통해 오차를 줄이고 표준물질로 기기를 검정하는 단계와 다른 분석기기를 통한 확인과정이 필요하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서 채택한 분석방법과 분석기기는 일반적인 퇴적물의 반복적인 총탄소, 유기탄소 및 무기탄소 분석에 매우 적절한 것으로 여겨진다.

사 사

본 연구는 해양수산부 R&D 연구과제인 “태평양 심해저 광물 자원 개발(PM38201, PM38204)”과 공공기술이사회 기본과제인 “북서태평양이 한반도 주변해(대한해협)에 미치는 영향연구(PP06401)”과 “산·학·연 우수인력 출연(연) 유치·활용사업”의 연구비 지원에 의해 수행되었다.

참고문헌

[1] 현정호, 김경홍, 지상범, 문재운, 1998, “북동적도 태평양 KODOS 97-2 해역 심해저 퇴적물내의 ATP 분포양상”, 한국해양학회지, Vol. 3, No. 3, 142-148.
 [2] Balzer, W., 1984. “Organic matter degradation and biogenic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight)”, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 29, 1231-1246.
 [3] Berger, W.H., Smetacek, V.S. and Wefer, G., 1989, Ocean productivity and paleoproductivity-An Overview In: *Productivity*

of the Ocean: Present and Past. Eds by Berger, W.H., V.S. Smetacek and G. Wefer, John Wiley & Sons, New York, 1-34.
 [4] Berman, S., 1987, Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals Other Constituents. *Mar. Anal. Chem. Stand. Progr., Div. Chem., Nat. Res. Council, Ottawa. Ont., KIAOR6. 2.*
 [5] Berner, R.A., 1980, Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton University Press, Princeton, 241pp.
 [6] Bisutti, I., Hilke, I. and Raessler, M., 2004, “Determination of total organic carbon - an overview of current methods”, *Trends in Analy. Chem.*, Vol. 23, No. 10-11, 716-726.
 [7] Caughey, M.E., Barcelona, M.J., Powell, R.M., Cahill, R.A., Gron, C., Lawrenz, D. and Meschi, P.L., 1995, “Interlaboratory study of a method for determining nonvolatile organic carbon in aquifer materials”, *Environ. Sci., Vol. 26. No. 4, 211-219.*
 [8] Froelich, P.N., 1980, “Analysis of organic carbon in marine sediments”, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 25 No. 3, 564-572.
 [9] Gibbs, R.J., 1977, “Effects of combustion temperature and time, and of the oxidation agent used in organic carbon and nitrogen analysis of sediments and dissolved organic material”, *J. Sediment. Petrol.*, Vol. 47, 547-550.
 [10] Heron, G., Barcelona, M.J., Anderson, M.L. and Christensen, T.H., 1997, “Determination of nonvolatile organic carbon in aquifer solids after carbonate removal by sulfurous acid”, *Ground Water*, Vol. 35, No. 1, 6-11.
 [11] Honjo, S., Dymond, J., Collier R. and Manganini, S.J., 1995, “Export production of particles to the interior of the quatorial Pacific Ocean during the 1992 EqPac experiment”, *Deep-Sea Research II*, Vol. 42, 831-870.
 [12] King, P., Kennedy, H., Newton, P.P., Jinkells, T.D., Brand, T., Calvert, S., Cauwet, G., Etcheber, H., Head, B., Khripounoff, A., Manighetti, B. and Miquel, J.C., 1998, “Analysis of total and organic particles and marine sediment: an interlaboratory comparison”, *Mar. Chem.*, Vol. 60, 203-216.
 [13] Leong, L.S. and Tanner, P.A., 1999, “Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment”, *Mar. Pollu. Bull.*, Vol. 38, No. 10, 875-879.
 [14] Mackinnon, M.D., 1981, The measurement of organic carbon in sea water In: *Marine organic chemistry* edited by Duursma, E.K. and R. Dawson, Elsevier scientific Publishing Company, Amsterdam, 415-443.
 [15] Monedero, M.A.S., Roig, A., Pardo, C.M., Cegarra, J. and Paredes, C., 1996, “A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationships between total organic carbon and oxidable carbon”, *Bioresource Technology*, Vol. 57, 291-295.
 [16] Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M. and Middelburg, J.J., 1994, “Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials”, *Mar. Chem.*, Vol. 45, 217-224.
 [17] Richelle, M., King, A., Albanese, C.L. and Martin, J.P., 1997, “Discussion of Papers”, *Ground Water*, Vol. 35, No. 6, 1107-1109.

- [18] Urbansky, E.T., 2001, "Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters", *J. Environ. Monit.*, Vol. 3, 103-112.
- [19] Van Iperen, J. and Helder, W., 1985, "A method for the determination of organic carbon in calcareous marine sediments", *Mar. Geol.*, Vol. 64, 179-187.
- [20] Verardo, D. J., Froelich P. N., and McIntyre, A., 1990, "Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba Na-1500 Analyzer", *Deep-Sea Res.*, Vol. 37, 157-165.

2006년 9월 21일 원고접수

2006년 11월 20일 수정본 채택