

Review

<https://doi.org/10.7850/jkso.2018.23.1.049>  
pISSN : 1226-2978

## O<sub>2</sub>/Ar 관측에 기반한 순군집생산량 추정 연구 동향

함도식\* · 이인희

<sup>1</sup>부산대학교 해양학과

# Estimation of Net Community Production Based on O<sub>2</sub>/Ar Measurements

DOSHIK HAHM\* AND INHEE LEE

<sup>1</sup>Department of Oceanography, Pusan National University, Busan 46241, Korea\*Corresponding author: [hahm@pusan.ac.kr](mailto:hahm@pusan.ac.kr)

Editor Kim Dong-Sun

Received 17 December 2017; Revised 20 January 2018; Accepted 22 January 2018

### ABSTRACT

순일차생산량과 종속 영양 생물의 호흡량의 차이로 정의되는 순군집생산량(net community production; NCP)은 해양 생물펌프의 척도로 활용되고 있다. 이 논문에서 소개하는 O<sub>2</sub>/Ar 관측에 기반한 NCP 추정법(O<sub>2</sub>/Ar-NCP)은 연구선의 이동 중에도 1분 미만의 고빈도로 O<sub>2</sub>/Ar를 연속적으로 측정할 수 있어, 신생산량 혹은 방출생산량 등 전통적인 생물펌프 척도가 갖는 시간 혹은 공간 해상도의 제한을 혁신적으로 개선한 것이다. 논문에서는 O<sub>2</sub>/Ar-NCP 방법의 이론적 배경과 실험 장치의 구성에 대해 설명하였다. 또한 기존 생물펌프 척도와 O<sub>2</sub>/Ar-NCP의 비교, 대양의 해역별 NCP 분포, 현장 관측 결과와 기계학습을 결합한 전 대양 NCP의 추정, 식물 플랑크톤 군집 구조와 NCP 연관성 등에 관한 주요 연구 사례들을 소개하였다.

Net community production (NCP), defined as the difference between net primary production and respiration of heterotrophs, has been used as a measure of oceanic biological carbon pump. This paper summarizes the theoretical background and experimental methods for the estimation of NCP based on O<sub>2</sub>/Ar measurements (O<sub>2</sub>/Ar-NCP). The high frequency measurements of O<sub>2</sub>/Ar-NCP (<1 min) is a significant enhancement over the conventional measures of biological pump, such as new production and export production. This paper also introduces some of important works as to the comparison between O<sub>2</sub>/Ar-NCP and other measures of biological pump, the distributions of O<sub>2</sub>/Ar-NCP in the oceans, and the correlation of O<sub>2</sub>/Ar-NCP with various oceanic parameters, including community structures.

**Keywords:** O<sub>2</sub>/Ar, Net community production, Biological pump

## 1. 서론

해양에서 자가 영양 박테리아나 식물플랑크톤에 의한 일차생산량은 연간 약 50 Pg C (1Pg = 10<sup>15</sup> g)으로 육상 식물에 의한 생산량과 대등한 수준이다(Field *et al.*, 1998). 이 중 13 Pg C yr<sup>-1</sup>이 해양 표층을 떠나 심층으로 제거되는 것으로 알려져 있다(IPCC, 2013). 이 같이 해양 생물에 의해 유광대에서 탄소가 고정되고 심층으로 제거되는 과정을 생물학적 탄소 펌프(biological carbon pump: 이하 생물펌프)라고 부른다(Volk and Hoffert, 1988). 용해도펌프(solubility pump)와 더불어 생물 펌프는 대기 중 이산화탄소를 해양 내부로 장기간(수백 년에서 수천 년 규모) 제거하여 전 지구 기후 변화를 조절할 수 있는 해양 과정으로, 지난 수십 년간 다양한 화학적 기법을 통해 생물펌프의 효율을 추정하기 위한 연구가 이루어지고 있다.

해양의 생물펌프를 추정하기 위한 전통적인 측정법은 표층에서 심층으로 침강하는 입자상 유기물을 침강입자 포집기(sediment trap)를 이용하여 특정 수심에 수개월에서 수년 간 장기 계류하여 포집하는 것이다(Martin *et al.*, 1987). 이 방법은

계류 수심에 도달하는 유기물 양의 시계열 변동성을 살펴볼 수 있는 장점이 있다. 반면에 관측점이 한 곳으로 고정되어 있고, 특정 수심의 유기물 유동량만을 관측한다는 한계가 있다. 방사성 동위원소를 이용하여 표층에서 고정된 탄소의 심층 이동량을 추정하는 방법도 있다.  $^{238}\text{U}$ 의 딸핵종인  $^{234}\text{Th}$ 은 입자에 쉽게 흡착되고 입자의 침강과 함께 해양 표층에서 제거되는 특성이 있다. 이런 특성 때문에 해양 표층으로부터 제거되는 탄소화합물을 포함한 입자상 물질의 총량에 비례하여  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{Th}$ 의 비평형 상태가 유발된다(Coale and Bruland, 1985).  $^{234}\text{Th}$ 을 이용한 방법 역시 채수에 이어 장시간  $^{234}\text{Th}$ 의 방사성붕괴를 측정해야 하므로 넓은 해역에서 일어나는 공간적인 변화를 이해하는데 제한적이다.

‘유광대로 새로 유입된 질소에 의한 생산량’으로 정의되는 신생산량(new production) 또한 생물펌프의 척도로 여겨지고 있다(Dugdale and Goering, 1967). 강물의 유입이나 대기를 통한 물질 유입이 매우 제한적인 대양에서는 신생산량은 거의 대부분 유광대 하부로부터 수직 혼합에 의해 유광대로 공급된 질산염에 의해 일어난다. Dugdale and Goering (1967)은 해수 시료에  $^{15}\text{N}$ 으로 표시된 질산염과 암모늄을 첨가한 후 식물플랑크톤을 배양하여 각 질소화합물이 입자 유기물로 전환되는 양으로부터 신생산량과 재생산량을 분리하는 방법을 제시하였다. 적절한 시공간 규모에서 정상상태를 가정하면, 앞서 침강입자 포집기나  $^{234}\text{Th}$  추적자를 이용하여 추정한 방출생산량과 신생산량은 같아지게 된다.

용존  $\text{O}_2$ 와 Ar의 비율( $\text{O}_2/\text{Ar}$ )에 기반한 생물펌프 측정법은 일차생산 과정에서 고정된 탄소의 양에 비례하여 산소가 부산물로 생성된다는 사실에 근거한 것이다. 물리 현상(기체의 용해, 확산, 수온의 변화 등)에 따른 산소 농도 변화를 제외하면, 해양 표층에서 산소 농도의 변화는 일차생산에 의한 생산과 자가 및 종속 영양 생물들의 호흡에 의한 소비의 차로 표현될 수 있다. 이와 같은 산소의 순 농도변화는 순군집생산량(net community production)에 해당하는 것으로 이 또한 표층 산소 농도의 정상 상태를 가정했을 때, 앞서 살펴본 방출생산량, 신생산량과 동일하다. 연구선 내 실험실에 비교적 쉽게 운반하여 설치할 수 있는 사중극자 질량분석기가 용존  $\text{O}_2$ 와 Ar의 동시, 고빈도 관측에 활용되고 있다. 2000년대 후반 개발된 질량분석법에 의한  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 의 선상 연속 관측법(Tortell, 2005; Cassar *et al.*, 2009)은 연구선이 이동하는 중에도 1분 미만의 짧은 시간에  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 를 연속적으로 관측할 수 있다. 이는 연구선의 운항 속도를 시속 12 해리로 가정하였을 때, 400 m 미만의 공간 해상도로 순군집생산량을 산출할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 의 선상질량분석법은, 침강입자 포집기,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{15}\text{N}$ -배양법 등 기존 분석 방법이 가지고 있던 시간 혹은 공간 해상도의 제한을 혁신적으로 개선한 것이다.

## 2. $\text{O}_2/\text{Ar}$ 을 이용한 순군집생산량 추정법의 이론적 배경

생물 활동에 의한 산소 농도( $[\text{O}_2]_{\text{bio}}$ )를 정확히 계량하기 위해서는 물리 현상(기체 용해, 기포 주입, 수온과 기압의 변화 등)에 따른 산소 농도( $[\text{O}_2]_{\text{phys}}$ )를 관측 산소 농도( $[\text{O}_2]$ )에서 빼주어야 한다. Ar은 물 속에서의 확산계수, 용해도가 산소와 매우 유사하여 해양 표층에서 물리 현상에 따른 산소의 농도 변화를 매우 잘 반영한다(Fig. 1; Craig and Hayward, 1987). Ar은 화학적 반응성이 없는 불활성기체(18족 원소)로, Ar의 농도 변화는 생물 혹은 화학 과정과 무관하게 전적으로 물리현상에 따라 일어난다. 따라서  $\text{O}_2$ 와 Ar을 동시에 관측하여 얻어진  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 의 증감은 물리 현상을 제외하고, 일차생산에 의한  $\text{O}_2$  생산량과 호흡에 의한  $\text{O}_2$  소모량의 차이에서 기인한다. 염분 33-35, 수온 20-25°C 범위에서,  $\text{O}_2$ 와 Ar의 용해도와 확산계수 비의 변화는 각각 0.07%, 0.01%에 불과하다.

$$\begin{aligned} [\text{O}_2]_{\text{bio}} &= [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_{\text{phys}} \\ &= [\text{O}_2] - [\text{Ar}] * ([\text{O}_2]_{\text{sat}}/[\text{Ar}]_{\text{sat}}) \\ &= ([\text{Ar}]/[\text{Ar}]_{\text{sat}}) * [\text{O}_2]_{\text{sat}} * \Delta(\text{O}_2/\text{Ar}) \end{aligned} \quad (1)$$

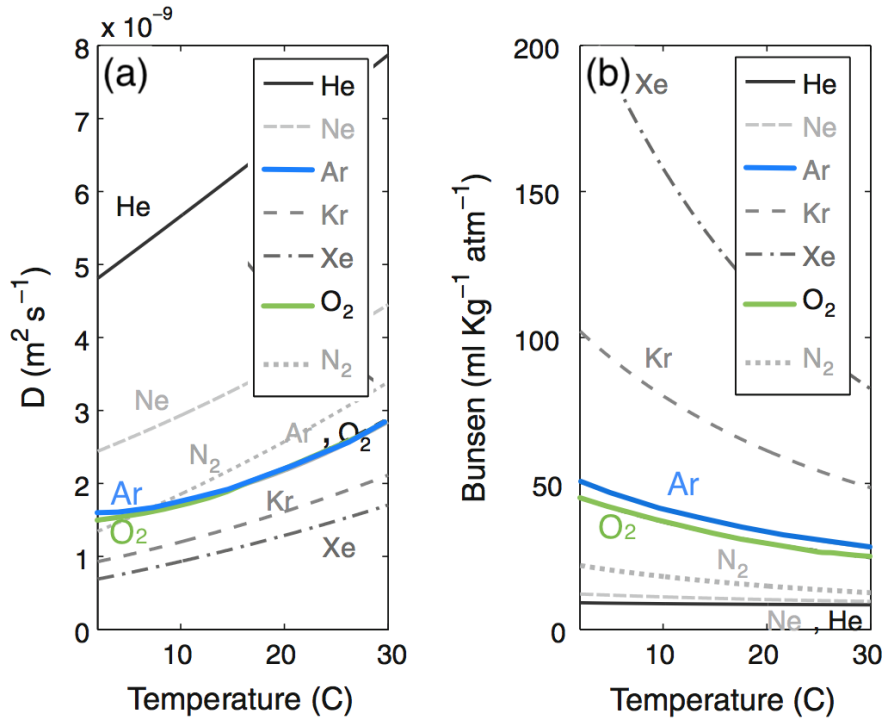


Fig. 1. (a) Molecular diffusivities of the noble gases, oxygen and nitrogen as a function of temperature. (b) solubilities of the gases in seawater. Modified from Stanley and Jenkins (2013).

여기서,  $\Delta(\text{O}_2/\text{Ar}) = ([\text{O}_2]/[\text{Ar}]) / ([\text{O}_2]_{\text{sat}}/[\text{Ar}]_{\text{sat}}) - 1$ 로 생물 활동에 의한 산소 과포화도(biological oxygen supersaturation)를 나타낸다(Cassar *et al.*, 2011).

해양 심층과의 수직적인 혼합을 무시하면, 해양 혼합층에서  $[\text{O}_2]_{\text{bio}}$ 의 변동은 일차생산에 의한 산소의 순생산량(NCP; Net community oxygen production)과  $[\text{O}_2]_{\text{bio}}$ 가 대기로 기체 교환을 통해 빠져 나가는 양의 차이와 같다.

$$\text{MLD} * d[\text{O}_2]_{\text{bio}}/dt = \text{NCP} - k_{\text{O}_2} [\text{O}_2]_{\text{bio}} \quad (2)$$

여기서 MLD는 혼합층 깊이,  $k_{\text{O}_2}$ 는 산소의 기체교환속도이다. 정상상태, 즉  $d[\text{O}_2]_{\text{bio}}/dt = 0$ 일 때는, NCP가  $k_{\text{O}_2}[\text{O}_2]_{\text{bio}}$ 와 같게 되고, 위 식 (1)을 (2)에 대입하면,

$$\begin{aligned} \text{NCP} &= k_{\text{O}_2} * ([\text{Ar}]/[\text{Ar}]_{\text{sat}}) * [\text{O}_2]_{\text{sat}} * \Delta(\text{O}_2/\text{Ar}) \\ &= k_{\text{O}_2} * [\text{O}_2]_{\text{sat}} * \Delta(\text{O}_2/\text{Ar}) \end{aligned} \quad (3)$$

위 식 (3)에서는  $[\text{Ar}]/[\text{Ar}]_{\text{sat}}$ 을 1로 가정하였다. 대부분의 해양에서  $[\text{Ar}]$ 은 용해도 평형에서 1% 이내의 차이를 보이는데 (Hamme and Severinghaus, 2007), 이 가정에 따라 NCP 추정에도 같은 수준의 오차가 생긴다. 단, 해빙의 용해와 생성이 활발히 일어나는 해역에서는 Ar의 과포화도가 -7에서 3%까지 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다(Eveleth *et al.*, 2014). 일반적으로 대양에서 O<sub>2</sub>와 Ar의 해양-대기 기체 교환이 1 - 2주에 걸쳐 일어나기 때문에,  $k_{\text{O}_2}$ 에는 관측 직전 수십 일까지의 풍속

변화에 따른 기체 교환을 고려하여 일별로 가중치를 둔 기체 교환 속도(“weighted gas transfer velocity; Reuer *et al.*, 2007)를 적용하여 NCP를 계산한다. 앞서 가정한 정상상태에서는 NCP에 비례하는 탄소의 방출이 일어나기에, 순산소생산량( $\text{mmol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )에 적절한  $\text{O}_2:\text{C}$  비례계수(예를들면, 1.4; Laws *et al.*, 1991)를 곱하여 탄소 방출생산량( $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )으로 변환할 수 있다.

### 3. 분석 방법

$\text{O}_2/\text{Ar}$ -NCP 추정 연구에 사용되고 있는 선상질량분석기(shipboard mass spectrometer)는 사중극자 질량분석기를 검출기로 채택하고 있다. 사중극자 질량분석기는 magnetic sector field 형식의 질량분석기에 비해 훨씬 크기가 작아서 이동이 용이하며 연구선의 제한된 공간에도 설치가 가능하다. 액체 시료에서 용존기체를 질량분석기의 진공실(vacuum chamber)로 주입하는 방식에 따라 선상 질량분석기는 크게 평형기 주입식(equilibrating inlet mass spectrometer; EIMS)과 박막 주입식(membrane inlet mass spectrometer; MIMS)으로 나뉜다(Cassar *et al.*, 2009; Kana *et al.*, 1994; Tortell *et al.*, 2005). EIMS는 액체 표준 시료를 따로 준비할 필요없이 공기펌프로 연구선 선수 돛대 주변의 청정 공기를 실내로 끌어들여 표준 기체로 활용할 수 있고, 시료 선택 밸브를 자동화함으로써 표준기체 및 해수 내 용존기체의 연속 관측에 필요한 인력을 최소화할 수 있다. 그러나 많은 시료가 필요한 까닭에 해수 중 용존 기체의 수직 분포를 측정하기에는 어려움이 있다. MIMS는 액체 표준 시료를 따로 준비해야 하고, 시료 온도를 일정하게 유지하기 위해 항온 장치가 필요한 점 등 EIMS에 비해 기기 관리에 좀 더 많은 노력이 필요한 단점이 있다. 하지만 수십 mL의 적은 시료로도 측정이 가능하여 용존 기체의 수직 분포를 정밀하게 측정할 수 있는 장점이 있다. 본 연구실에서는 관측 여건에 따라 주입 방식을 전환하여 사용할 수 있는 질량분석기를 운영하고 있다.

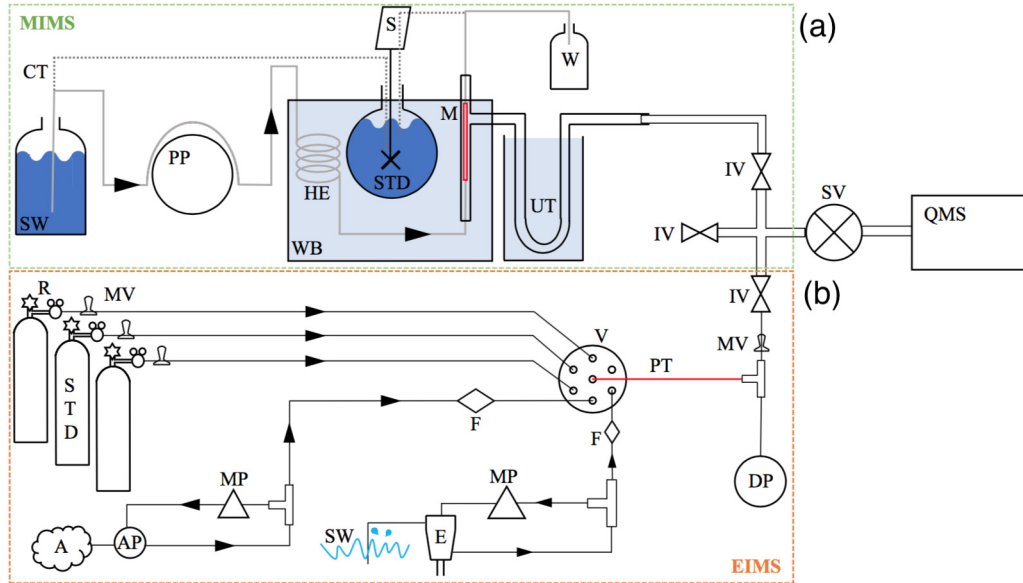
#### 3.1 시료주입부

##### 3.1.1 박막 주입식

박막 주입식 질량분석기(MIMS)에서는 용존기체들이 반투과성의 박막을 통과하여 질량분석기의 진공실로 이동한다. 질량분석기 내에서 기체는 전자 충격에 의해 이온화되고, 사중극자를 통과하며 질량과 전하의 비에 따라 분리되어 검출된다. MIMS는 대체로 시료주입장치, 열교환장치, 박막으로 구성되어 있다(Fig. 2(a)). 시료주입부에서는 기어펌프 혹은 연동펌프를 이용하여 해수 시료가 박막을 지나가도록 한다. 박막을 투과하여 진공실로 이동하는 용존기체의 양은 액체 시료의 유량뿐만 아니라 온도에 따라서도 달라진다. 펌프를 통해 시료의 유량이 일정하게 유지되도록 하는 것과 함께 시료가 열교환부를 통과하도록 하여 박막을 통과하는 시료의 온도를 일정하게 유지하는 것이 필요하다. 열교환부는 항온수조와 수조에 담겨진 열교환기로 구성되어 있다. 액체 시료는 코일 형태의 가는 금속관을 통과하면서 수조 내의 물과 열평형을 이루게 된다.

시료의 유량은 박막의 크기에 따라 달라질 수 있다. 흔히 사용되는 실리콘 재질(Polydimethylsiloxane)의 가는 관(내경 0.5 mm) 형태의 박막인 경우에는 수 mL/min의 작은 유량의 시료를 흘린다. 통상 수분 내에 분석이 완료되는 점을 고려하면, 수십 mL의 적은 시료 양으로도  $\text{O}_2$ , Ar 등 주요 기체의 상대비를 정밀( $< 0.1\%$ )하게 측정할 수 있다. 이렇게 작은 관 형태의 박막을 이용하는 경우에는 액체가 박막 표면을 따라 층상의 안정된 흐름을 유지하게 되어 질량분석기에서 정밀한 검출 신호를 얻을 수 있다(Kana *et al.*, 1994). 미량 기체를 분석하기 위해서는 면적이 큰 박막을 이용하여 박막을 투과하는 기체의 양을 늘릴 필요가 있다. Tortell (2005)은 용존기체가 디스크 형태(표면적  $\sim 8 \text{ cm}^2$ )의 실리콘 박막을 통해 진공실로 이동하도록 하여 nmol/L 수준의 표층 dimethyl sulfide를 연속 측정하였다. 이 경우 상대적으로 큰 박막의 부피로 인해 관상 박막에 비해 더 높

은 유량이 필요하였다(200 - 300 mL/min). 박막의 표면적 크기, 진공실의 부피, 진공펌프 등의 다양한 요소에 따라 다소 변화가 있긴 하지만, 질량분석은 대개 10<sup>-6</sup> Torr 수준의 진공 상태에서 이루어진다.



**Fig. 2.** Schematic diagrams of (a) membrane and (b) equilibrator inlets for a shipboard mass spectrometer. Letters in (a) denote SW: bottle of seawater sample, CT: capillary tubing, PP: peristaltic pump, HE: heat exchanger, WB: water bath, STD: standard solution, S: stirrer, M: tubular membrane, W: waste bottle, UT: U-trap (optional), IV: bellows valve, SV: solenoid valve, QMS: quadrupole mass spectrometer. Letters in (b) denote STD: cylinders of standard gases, MV: metering valve, A: clean air from bow mast, AP: clean air reservoir, MP: mini-pump for air recirculation, F: sea salt filter, SW: surface seawater, E: air-sea equilibrator, V: sample selection valve, PT: PEEK capillary tubing, DP: diaphragm pump.

### 3.1.2 평형기 주입식

Cassar *et al.* (2009)가 처음 소개한 EIMS는 기체가 투과하는 미세구멍을 가진 박막 카트리지(MicroModule 0.75×1)를 해수-대기 평형기로 이용하였다. 이 카트리지는 작은 크기(3 cm × 7 cm)의 폴리카보네이트 용기 안에 기체가 투과하는 속이 빈 섬유 형태의 박막을 채운 것이다. 카트리지의 상부 공간(headspace)에는 해수와 평형을 이룬 기체가 존재한다. 박막 카트리지는 평형기는 약 10%까지 평형기 상부 공간의 압력이 변하는 것으로 알려져 있다(Cassar *et al.*, 2009). Hahm *et al.* (2014)는 박막 카트리지 대신에 샤워기 형태(“Weiss-type”)의 평형기를 사용하였다(Fig. 2(b)). 이 평형기는 박막 카트리지에 비해 크기는 다소 크지만, 평형기 상부 공간의 압력이 대기압으로 일정하게 유지되는 장점이 있어 질량분석기 내 압력 변화에 따른 O<sub>2</sub>/Ar의 변화를 최소화 할 수 있다.

평형기 상부공간의 기체 시료는 대기압 상태이기 때문에, 질량분석기 내 이온화와 검출이 효율적으로 이루어지는 적정 압력(~10<sup>-6</sup> Torr)을 유지하기 위한 감압 장치가 필요하다. 일반적인 사중극자 질량분석 시스템은 터보펌프와 이를 보조하는 격막펌프로 약 10<sup>-8</sup> Torr 수준의 압력이 유지된다. 수 미터 길이의 모세관(내경 < 0.1 mm)을 진공실 앞에 부착하여 질량분석기로 유입되는 기체의 흐름을 제한함으로써, 10<sup>-6</sup> Torr 수준의 적정 압력을 만들어낸다(Cassar *et al.* 2009; Brennwald *et al.*, 2016). 보다 정밀한 압력 조절을 위해 metering valve를 모세관과 진공실 사이에 추가할 수도 있다(Machler *et al.*, 2012).

### 3.2 표준화

액체 시료가 박막을 통과하는 MIMS에서는 용존 기체의 농도를 정확히 알고 있는 표준 용액이 필요하다. 염분을 알고 있는 해수를 일정한 온도로 유지되는 수조에 담근 후 잘 저어서 용해도 평형에 이르게 하여 표준화에 사용한다(Kana *et al.*, 2006; Nemcek *et al.*, 2008). 해수를 교반기로 저어줌으로써 대기와 용해도 평형을 촉진시킬 수 있는데, 대략 수 시간 이내에  $O_2/Ar$ 이 평형에 이른다. 앞서 언급한 것처럼 박막을 통한 기체의 투과 정도는 온도에 민감하게 반응하기 때문에, 표준용액 용기는 열교환기와 함께 같은 수조에 두어 동일한 온도에서 분석이 이루어지도록 한다(Fig. 2(a)의 S).

액상의 표준 물질을 준비해야 하는 MIMS에 비해, 해수 - 대기 평형기에서 평형을 이룬 기체를 분석하게 되는 EIMS에서는 선수 돛대로부터 끌어들이는 청정 대기를 바로 표준기체로 사용할 수 있다. 청정 대기(표준기체)와 해수 농도를 대변하는 평형기 상부공간 기체(시료)를 시료 선택 밸브(예를들면, VICI C5-1306EMH2Y)를 이용하여 주기적으로 번갈아가며 분석하여  $O_2/Ar$ 를 표준화한다(Fig. 2(b)의 V).

## 4. 주요 연구 결과 소개

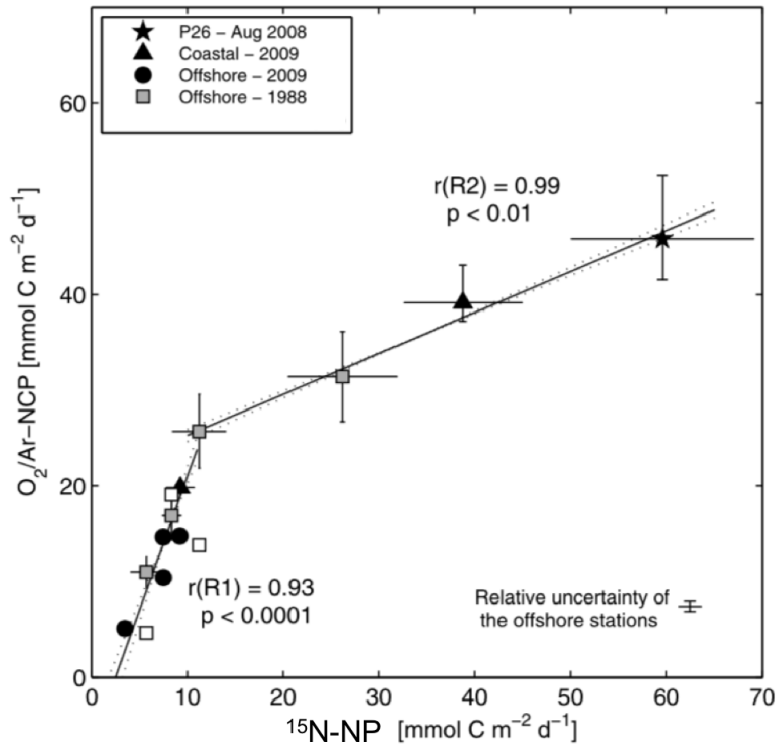
앞서 언급한 대로 EIMS와 MIMS를 통한  $O_2/Ar$ 의 선상 연속 관측 방법은 생물펌프 측정을 위한 기존의 실험방법에 비해 시공간 해상도를 혁신적으로 개선한 것이다. 연구선의 운항 중에 연속 관측을 통해 단시간에 넓은 해역의 순군집생산량을 추정할 수 있고, 공간해상도도 높아져 수 km 규모의 상대적으로 작은 공간 규모에서 일어나는 물리, 생물 환경 변화에 따른 순군집생산량의 변화, 다른 해양 변수와의 상관 관계를 효과적으로 살펴볼 수 있는 도구로 활용되고 있다. 다음에 소개하는 연구 사례들을 통해, (1)  $O_2/Ar$ -NCP가 생물펌프 추정 척도로 활용되는 다른 실험방법들과 대체로 일관된 결과들을 제시함을 보이고, (2) 주요 해역별  $O_2/Ar$ -NCP 추정 결과를 종합하고, (3) 큰 식물 플랑크톤 군집이 작은 플랑크톤 군집보다 더 효율적으로 탄소를 심해로 이송하리라는 기존 가설과 일치하는  $O_2/Ar$ -NCP와 식물 플랑크톤의 군집 구조가 발견되지 않았음을 소개하고자 한다.

### 4.1 전통적인 생물펌프 추정 기법과의 비교

적정 시공간 규모에서 평균을 했을 때,  $O_2/Ar$ -NCP는 신생산량이나 방출생산량과 이론적으로 같아야 한다(Falkowski *et al.*, 2003). 그간 다른 화학추적자에 기반한 생산량 추정법 간의 비교 연구가 상당수 진행되었지만, 최근에 도입된  $O_2/Ar$ -NCP 추정법과 다른 추정법과의 비교 연구는 매우 제한적으로 존재한다(Hamme *et al.*, 2012; Giesbrecht *et al.*, 2012; Ulfsbo *et al.* 2015; Manning *et al.*, 2017).

Giesbrecht *et al.* (2012)은 북동 태평양의 아한대 해역에서  $O_2/Ar$ -NCP와  $^{15}N$ -배양법에 의한 신생산량( $^{15}N$ -NP)을 비교하였다. 저자들은 생산량이 큰 환경( $>20 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  혹은  $>28 \text{ mmol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )에서는 두 방법에 의한 생산량이 비슷하였지만, 생산량이 작은 환경에서는  $O_2/Ar$  방법이 2배 가량 큰 것은 관측하였다(Fig. 3). 저자들은 낮은 생산량 환경에서  $^{15}N$ -NP가 상대적으로 작게 나타나는 까닭을 철부족 환경에서 찾았다. 식물 플랑크톤들이 철 부족이나 섭식압 등으로 인해 생리적 스트레스를 많이 받을 때는 많은 양의 용존 유기 질소를 배출하는데, 이때  $^{15}N$ 도 함께 배출되어  $^{15}N$ -NP는 실제 생산량을 과소평가할 수 있다는 결과가 보고되었다(Bronk and Ward, 2000).

Hamme *et al.* (2012)은 남극해 탐사(SO GasEx)에서  $^3\text{He}/\text{SF}_6$  추적자로 표지한 수괴를 따라가며  $O_2/Ar$ -NCP를 포함한 다양한 일차생산량 측정 실험을 진행하였다. 저자들은 동일한 수괴를 약 4일간 추적 관측함으로써, 시간에 따른 생산량의 변화



**Fig. 3.** Comparison between O<sub>2</sub>/Ar-NCP versus mixed layer integrated 24 h <sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> based new production (15 N-NP) at Line P in northeast Pacific (48-50°N). Modified from Giesbrecht *et al.* (2012).

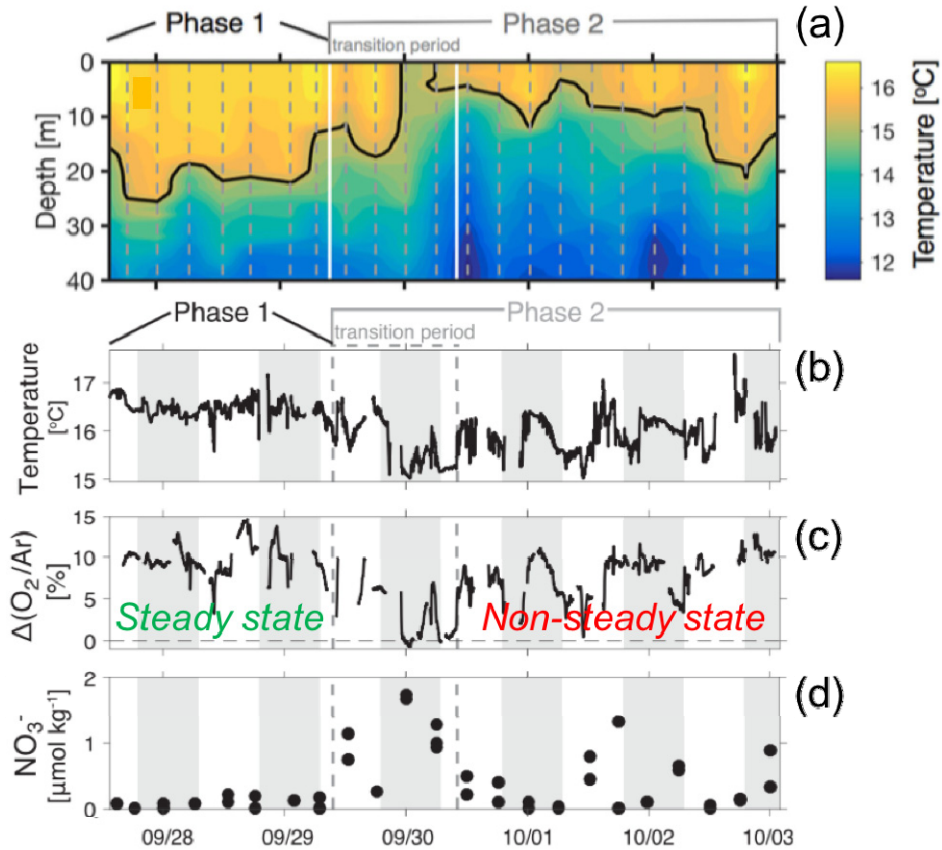
를 측정하였다. ΔO<sub>2</sub>/Ar이 1% 내외의 일변화를 보이고, 이와 함께 2.3에서 1.7%(약 -0.15% d<sup>-1</sup>)로 미세하지만 점진적으로 감소하였다. 일반적으로 연구선의 항해 중에 표층수를 연속 관측하여 얻는 혼합층 NCP의 계산은 관측 순간과 관측 전 일정 기간 동안의 순군집생산량(“Prior O<sub>2</sub>/Ar-NCP”)을 반영하는 것이다. 앞서 언급한 대로 식 (3)에서 “weighted gas transfer velocity”를 적용한 것에 반하여, 저자들은 ΔO<sub>2</sub>/Ar 변화에 따른 단기 변동성을 고려하기 위하여 관측 시점의 풍속만을 반영한 기체 교환 속도와 혼합층 내 ΔO<sub>2</sub>/Ar의 시간에 따른 변화를 고려하여 순군집생산량(“Real-time O<sub>2</sub>/Ar-NCP”)을 계산하였다(식 (4)).

$$NCP = k_{O_2} * [O_2]_{sat} * \Delta(O_2/Ar) + h * d(\Delta(O_2/Ar))/dt * [O_2]_{sat} \tag{4}$$

여기서, h는 혼합층 수심이다. 저자들은 “Real-time O<sub>2</sub>/Ar-NCP”가 <sup>15</sup>N-NP와 잘 일치하는 것(NCP/NP = 1.0 ± 0.5)을 발견하였다. 이런 결과는 추적 관찰한 수괴가 완만하지만 점진적인 순군집생산량의 감소가 일어나는 비정상상태(non-steady state)의 것이었기 때문에, 배양 실험을 진행한 짧은 시간(< 1일)의 신생산량을 반영하는 <sup>15</sup>N-NP 방법의 특성을 “Prior O<sub>2</sub>/Ar-NCP”보다는 “Real-time O<sub>2</sub>/Ar-NCP”가 보다 잘 반영한 것으로 보인다.

Manning *et al.* (2017)는 Monterey Bay에서 6일간 하루에 4회씩 CTD 관측을 수행하였고, 이를 통해 O<sub>2</sub>/Ar-NCP와 <sup>15</sup>N-NP를 비교하였다. MBARI에서 운영하는 M1 계류 관측 장비 반경 5 km 내에서 수행한 관측 동안, 초기 이틀에는 ΔO<sub>2</sub>/Ar이 시간에 따라 뚜렷한 증감을 보이지 않았다(Phase 1; Fig. 4). 이후에는 용승에 의해 표층 영양염 농도에 상당한 변화가 있었다(Phase 2). 정상상태가 나타나는 Phase 1에서는 O<sub>2</sub>/Ar-NCP와 <sup>15</sup>N-NP가 각각 35±10, 35±8 mmol C m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>로 매우 잘 일치

하였다. Phase 2에서는 용승에 의해  $^{15}\text{N-NP}$ 가 증가하였지만,  $\Delta\text{O}_2/\text{Ar}$ 에는 지속적인 증가 현상이 관측되어 정상상태를 가정한 NCP 추정은 불가능하였다.



**Fig. 4.** (a) Profiles of temperature. Surface measurements of (b) temperature, (c)  $\Delta\text{O}_2/\text{Ar}$ , and (d) nitrate in the Monterey Bay. Phase 1 and 2 indicate the transition from steady state to non-steady state condition by an upwelling event. Modified from Manning *et al.* (2017).

Ulfso *et al.* (2014)는 늦여름 북극해에서  $\text{O}_2/\text{Ar-NCP}$ 를 용존 무기탄소 및 용존 무기 영양염의 총량 변화를 통해 추정된 순군집생산량과 비교하는 연구를 수행하였다. 무기탄소와 영양염에 기반한 순군집생산량은 겨울철의 수직 농도 분포와 관측시기(여름)의 수직 농도 분포를 비교하여 무기탄소 혹은 영양염의 총감소량을 추정하고, 이에 비례하는 값으로 순군집생산량을 추정한다. 따라서, 이 추정법은 지난 겨울부터 관측시기까지 누적된 순군집생산량을 나타낸다. 대양에서는 일반적으로 혼합층에서  $\text{O}_2$ 의 체류시간이 1-2주(Emerson and Hedges, 2008)로 상대적으로 짧은 점을 고려하면,  $\text{O}_2/\text{Ar-NCP}$ 가 무기탄소나 영양염에 기반한 순군집생산량보다 작을 수 있다. 하지만, 저자들은 무기 영양염으로 추정한 순군집생산량이  $\text{O}_2/\text{Ar-NCP}$ 와 유사한 결과를 얻었다. 이런 결과는 해빙역에서 기체교환이 매우 제한적으로 일어나 실질적인  $\text{O}_2$ 의 혼합층 체류시간이 70일 정도로 길었기 때문으로 해석할 수 있다.

위 주요 결과들을 요약하면,  $\text{O}_2/\text{Ar-NCP}$ 는 연구 해역이 정상 상태에 있을 때는  $^{15}\text{N-NP}$ 에 의한 신생산량, 무기 탄소 및 영양염을 이용한 순군집생산량과 유사함을 알 수 있다. 용승 현상등에 의해 수직 이류에 의한 물질 수송이 상당할 때에는 정상 상태를 가정한  $\text{O}_2/\text{Ar-NCP}$ 는 오차를 유발할 수 있기에 주의가 필요하다.



## 4.2 해역별 O<sub>2</sub>/Ar-NCP 분포 특성

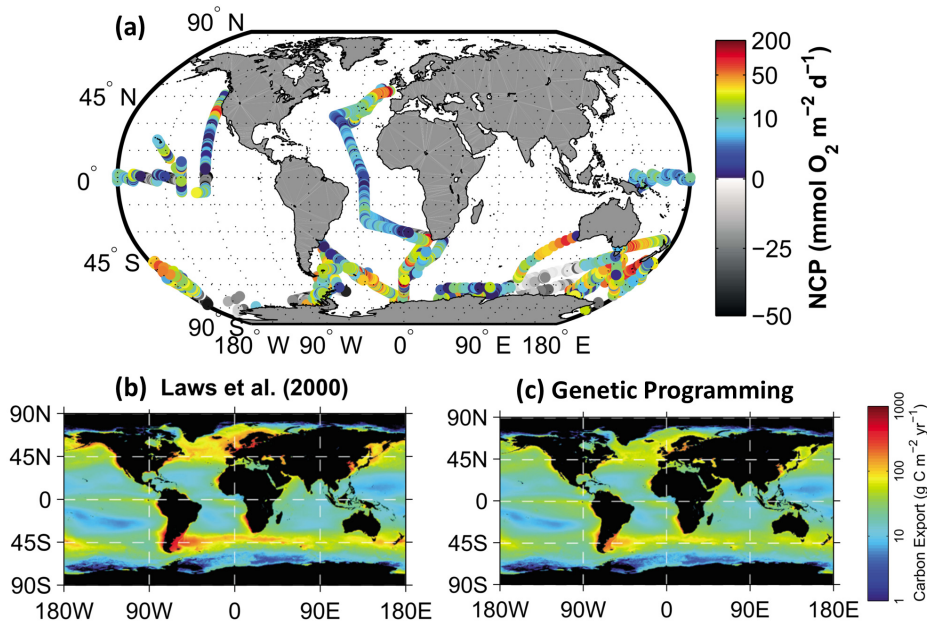
Table 1은 2000년 중반 이래로 최근까지 얻어진 주요 O<sub>2</sub>/Ar-NCP를 정리한 것이다. 인간활동에 의해 배출된 탄소를 가장 많이 저장하고 있고, 기후 변화에 따라 잠재적으로 생물펌프에 큰 변화가 생길 수 있는 남빙양(Takahashi *et al.*, 2012; Sabine *et al.*, 2004; Boyd *et al.*, 2000)에서 상대적으로 많은 관측이 이루어졌다. 태평양에서는 열대(Kaiser *et al.*, 2005; Stanley *et al.*, 2010; Ferron *et al.*, 2015), 아열대(Lockwood *et al.*, 2012), 아한대(Lockwood *et al.*, 2012; Palevsky *et al.*, 2013) 등 해역별로 관측이 이루어졌다. 아직까지 인도양은 거의 관측이 이루어지지 않았다(Fig. 5(a)). 북극해에는 일부 O<sub>2</sub>/Ar에 관한 관측이 이루어지긴 했지만, 해빙의 생성 및 소멸 등에 의해 Ar이 -7에서 3%까지 불포화 혹은 과포화(Eveleth *et al.*, 2014)될 수 있기 때문에, 일반 대양처럼 Ar의 용해도 평형을 가정한 O<sub>2</sub>/Ar-NCP 추정에 어려운 점이 있다.

**Table 1.** NCP estimates in the oceans based on continuous or discrete O<sub>2</sub>/Ar measurements.

Region	$\Delta O_2/Ar$ (%)	NCP (mmol O <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Month Year	References
<b>Pacific</b>				
E. equatorial (8°N)	-	0 - 5	Oct - Nov 2003	Kaiser et al. (2005)
E. equatorial (8°S)	-	5 - 20	Oct - Nov 2003	
W. equatorial	-	5.9 ± 0.9	Aug - Sep 2006	Stanley et al. (2010)
ALOHA	0.2 - 1.0	9.2 ± 9.3	March 2014	Ferron et al. (2015)
SW East Sea	0 - 5	26 ± 16	July 2013	Hahm et al. (unpublished)
SW East Sea (upwelled waters)	0 - 25	48 ± 28	July 2013	Hahm et al. (unpublished)
northeast subtropic		11 ± 3	Aug - Sep 2008	Lockwood et al. (2012)
northeast subarctic		36 ± 6	Aug - Sep 2008	Lockwood et al. (2012)
Alaskan Gyre (AG)	0 - 2	49 ± 12		Palevsky et al. (2013)
Transition zone (AG - coastal waters)	0 - 22	349 ± 56		Palevsky et al. (2013)
<b>Atlantic</b>				
Amazon River plume		4 ± 4	Mar - May 2013	Howard et al. (2017)
W. tropical		11 ± 9	Mar - May 2013	Howard et al. (2017)
South Atlantic Gyre		7 ± 4	Mar - May 2013	Howard et al. (2017)
subtropical transition		33 ± 31	Mar - May 2013	Howard et al. (2017)
<b>Southern Ocean</b>				
Australian subarctic	0 - 10	43	Jan - Feb 2007	Cassar et al. (2011)
Amundsen Sea (bloom)	-10 - 30	119 ± 79	Jan, 2011	Hahm et al. (2014)
Amudsen Sea (post-bloom)	-10 - 10	23 ± 14	Feb, 2012	Hahm et al. (2014)
W. Ant. Peninsula		54 ± 48	Jan - Feb 2012	Eveleth et al. (2017)
		45 ± 40	Jan - Feb 2013	Eveleth et al. (2017)
		86 ± 76	Jan - Feb 2014	Eveleth et al. (2017)

열대 및 아열대 태평양과 대서양에서는 대체로 ~10 mmol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>의 작은 값이, 아한대 해역에서는 30 - 50 mmol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 남빙양에서는 식물플랑크톤 번성 시기에 40 - 120 mmol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>으로, 위도가 높아짐에 따라 점차 O<sub>2</sub>/Ar-NCP가 증가

하는 경향이 있다. 지금까지 관측된  $O_2/Ar$ -NCP 중 가장 큰  $349 \pm 56 \text{ mmol } O_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $250 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  혹은  $3.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) 은 Alaskan Gyre와 연안수의 경계 해역에서 얻어졌다(Palevsky *et al.*, 2013). 남빙양에서는  $O_2/Ar$ -NCP의 계절 및 연변화도 크게 나타났다. Hahm *et al.* (2014)는 서남극 아문센해 폴리니아에서 식물플랑크톤 번성기(1월)에서 쇠퇴기(2월)로 변하면서 평균  $O_2/Ar$ -NCP가 119에서  $23 \text{ mmol } O_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 로 크게 감소한 것을 관측하였다. Eveleth *et al.* (2017)은 2013년에  $45 \text{ mmol } O_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 이었던 서남극 반도의 1 - 2월 평균  $O_2/Ar$ -NCP가 2014년에는  $86 \text{ mmol } O_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 로 2배나 증가한 것을 보고하였다.



**Fig. 5.** (a) Distribution of  $O_2/Ar$ -NCP observations. Most of the sources of the observations can be found in Table 1. Comparison between global carbon export estimates by (b) Laws *et al.* (2000) and (c) genetic programming. Modified from Li and Cassar (2016).

선상질량분석기를 이용한  $O_2/Ar$  관측으로 순군집생산량을 추정하는 방법은 넓은 해역에 대한 관측 자료를 짧은 시간에 효율적으로 획득할 수 있다. 이를 통해 얻어진 방대한 순군집생산량 현장 관측 자료와 위성 관측 변수들과의 상관관계를 기계학습기법을 통해 밝힘으로써, 위성 자료를 토대로 전 대양의 순군집생산량을 추정하고자 하는 시도가 이어지고 있다. Chang *et al.* (2014)는 인공신경망의 일종인 self-organizing map (SOM) 기법을 이용하여 남빙양의 순군집생산량을 위성 자료로 추정하였다. 저자들은 위성 및 수치 모형을 통해 얻은 광합성에 활용가능한 복사량(PAR), 입자 유기 탄소(POC), 엽록소(CHL), 표층 수온(SST), 해수면 고도(SSh), 혼합층 수심(MLD) 등의 잠재 예측 인자 중에서 CHL, PAR, MLD가 남빙양의 순군집생산량 추정에 중요함을 보고하였다. Li and Cassar (2016)은 genetic programming (GP)을 적용하여 전 대양의 순군집생산량을 추정한 결과를 발표하였다. SOM을 포함한 많은 기계학습기법들이 예측 인자와 예측 결과와의 명확한 인과 관계를 드러내지 못하는 단점이 있는 반면, GP는 예측 인자와 예측 결과의 관계를 명백히 밝히는 수식을 찾아내는 장점이 있다. 이 연구에서는  $NCP = (8.57 * NPP) / (17.9 + SST)$ 의 관계식을 유의한 결과로 제시하였다. 이같은 결과는 NCP가 NPP(순일차생산량)와 양의 상관관계가 있고, SST와는 음의 상관관계가 있다는 기존 연구 결과들과 일관된 것이다(Dunne *et al.*, 2005; Laws *et al.*, 2011). Li and Cassar (2016)은 기계학습기법을 이용하여 처음으로  $O_2/Ar$ -NCP 관측 자료에 기반한 전 대

양 NCP 추정량 10.1 Pg C yr<sup>-1</sup>을 제시하였다(Fig. 5). 이는 독립적인 방법으로 얻어진 선행 연구 결과 7 - 13 Pg C yr<sup>-1</sup>(예를 들면, Laws, 2000; Dunne *et al.*, 2005; Laws *et al.*, 2011)와도 유사한 것이다.

### 4.3 O<sub>2</sub>/Ar-NCP와 군집구조의 연관성

해양의 생물펌프는 다양한 인자와 관계를 맺고 있고, 주요 조절 인자도 해역별로 상이한 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 아남극 해역에서는 O<sub>2</sub>/Ar-NCP는 철 농도와 밀접한 양의 상관 관계를 맺고 있다. 혼합층 수심과는 음의 상관관계가 있어 이 해역에서 이용가능한 광량 또한 중요한 생물펌프의 조절 인자임을 알 수 있다(Cassar *et al.*, 2011). 여름철 남극 연안의 폴리니아에서는 O<sub>2</sub>/Ar-NCP가 수온에 비례하고, 혼합층 수심에 반비례하는 관계를 보이고 있다. 하지만 광합성에 이용 가능한 철 농도의 지표가 되는 F<sub>v</sub>/F<sub>m</sub>(광합성에 활용되는 빛 에너지의 효율)와는 뚜렷한 상관관계가 없어 이 해역에서 철 농도가 주요한 생물펌프 인자가 되지 않는 것으로 여겨진다(Hahm *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2017).

식물 플랑크톤의 군집 구조 또한 생물펌프의 효율을 결정하는 주요 인자로 여겨지고 있다. 일반적으로 받아들여지고 있는 가설은 규조류와 같이 크기와 밀도가 큰 식물 플랑크톤이 작은 플랑크톤에 비해 빨리 침강할 뿐만 아니라 섭식압으로부터 벗어나기 유리하기 때문에 보다 효율적으로 탄소를 심해로 이송한다는 것이다(Boyd and Newton, 1995). 반면에, 작은 플랑크톤은 침강 속도가 느리고, 작은 섭식자에 의해 쉽게 섭식되며, 보다 많은 숫자의 상위 영양 단계가 존재하는 까닭에 탄소 이송 효율이 낮은 것으로 알려져 있다(Laws *et al.*, 2000). 이 같이 일반적으로 받아들여지고 있는 가설과는 달리, 표층 O<sub>2</sub>/Ar-NCP, 총일차생산(GPP) 혹은 NPP와 식물 플랑크톤 군집 구조와의 상관 관계를 살펴본 연구들에서는 두 요소간에 뚜렷한 상관관계가 발견되지 않고 있다(Palevsky *et al.*, 2013; Cassar *et al.*, 2015; Howard *et al.*, 2017).

Palevsky *et al.* (2013)은 Gulf of Alaska에서 O<sub>2</sub>/Ar-NCP와 함께 표층의 생물 군집을 flow cytometry로 관측하였다. 이들은 high-nitrate low-chlorophyll의 특성을 갖는 Alaskan Gyre와 Aleutian Islands에서 기원한 연안수가 만나는 전이 해역에서 높은 NCP와 CO<sub>2</sub> 소모를 관측하였다. 놀랍게도 이 전이 해역의 생물군집은 대부분 작은 세포(< 20 μm)로 구성되어 있음을 발견하였다. Cassar *et al.* (2015)은 아남극 해역에서 현미경 및 색소 분석을 통해 얻은 군집구조와 O<sub>2</sub>/Ar-NCP/GPP(방출 효율) 상관 관계 분석을 수행하였으나, 일반적으로 알려진 큰 식물플랑크톤의 존재가 높은 방출생산량으로 연결된다는 증거를 찾을 수 없었다. Howard *et al.* (2017)도 남대서양에서 총 연장 8000 km에 이르는 다양한 해역에서 관측을 하였음에도 불구하고 식물 플랑크톤의 군집구조와 O<sub>2</sub>/Ar-NCP/GPP의 연관성을 찾지 못했다.

현재까지 O<sub>2</sub>/Ar-NCP와 식물 플랑크톤 군집 구조를 살펴본 연구들은, 규조류와 같이 크고 밀도가 큰 식물 플랑크톤들이 좀 더 효과적인 탄소 방출로 이어질 것이라는 일반적인 믿음과는 달리 작은 식물플랑크톤 군집들과 큰 식물플랑크톤 군집들이 비슷한 정도로 탄소를 심해로 이송할 수 있음을 제시하고 있다. 이런 결과들은 작은 식물 플랑크톤도 물리적 응고나 섭식 과정을 통해 큰 입자로 전환 되어 침강률이 증가할 수 있고, 그에 따라 일차생산량에 비례하는 탄소 방출에 기여할 수 있다는 가설과 일치하는 것이다(Richardson and Jackson, 2007; Stukel and Landry., 2010).

## 5. 요약

2000년 중반에 도입된 질량분석기(EIMS 혹은 MIMS)를 이용한 O<sub>2</sub>/Ar의 선상 연속 관측법은 해양 생물펌프의 척도가 되는 순군집생산량을 매우 효율적으로 측정할 수 있는 방법으로 각광을 받고 있다. 연구선의 이동 중에도 1분 미만의 짧은 시간에 O<sub>2</sub>/Ar를 연속적으로 측정할 수 있어, 기존 분석 방법이 갖고 있던 시간 혹은 공간 해상도의 제한을 혁신적으로 개선하였

다. 이 같은 효율성으로 인해 10년 남짓의 상대적으로 짧은 자료 축적 기간에도 불구하고, O<sub>2</sub>/Ar 관측을 통해 주요 대양에서 NCP와 해양 인자의 상관 관계에 대한 이해를 돕고, 전 대양의 NCP 분포를 가늠해볼 수 있는 단계에 이르렀다. 하지만 아직 한반도 주변 바다와 북서 태평양, 인도양에서는 O<sub>2</sub>/Ar-NCP 추정 연구가 본격적으로 이루어지지 않고 있다. 이사부호를 활용한 대양 연구를 통해 국내 연구진들이 이 해역들의 O<sub>2</sub>/Ar-NCP 및 생물펌프 추정 연구에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 작성되었다.

## 참고문헌(References)

- Boyd, P. and P. Newton, 1995. Evidence of the potential influence of planktonic community structure on the interannual variability of particulate organic carbon flux. *Deep-Sea Research Part I*, **42**: 619-639.
- Boyd, P.W., A.J. Watson, C.S. Law, E.R. Abraham, T. Trull, R. Murdoch, et al., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, **407**: 695-702.
- Brennwald, M.S., M. Schmidt, J. Oser, and R. Kipfer, 2016. A portable and autonomous mass spectrometric system for on-site environmental gas analysis. *Environmental Science & Technology*, **50**: 13455-13463.
- Bronk, D.A. and B.B. Ward, (2000). Magnitude of dissolved organic nitrogen release relative to gross nitrogen uptake in marine systems. *Limnol. Oceanogr*, **45**: 1879-1883.
- C.H. Chang, N.C. Johnson, and N. Cassar, 2014. Neural network-based estimates of Southern Ocean net community production from in-situ O<sub>2</sub>/Ar and satellite observation: a methodological study. *Biogeosciences*, **11**: 3279-3297.
- Cassar, N., B.A. Barnett, M.L. Bender, J. Kaiser, R.C. Hamme, and B. Tilbrook, 2009. Continuous high-frequency dissolved O<sub>2</sub>/Ar measurements by equilibrator inlet mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **81**: 1855-1864.
- Cassar, N., P.J. DiFiore, B.A. Barnett, M.L. Bender, A.R. Bowie, B. Tilbrook, et al., 2011. The influence of iron and light on net community production in the Subantarctic and Polar Frontal Zones. *Biogeosciences*, **8**: 227-237.
- Coale, K.H. and K.W. Bruland, 1985. <sup>234</sup>Th-<sup>238</sup>U disequilibria within the California Current. *Limnol. Oceanogr*, **30**: 22-33.
- Craig, H., and T. Hayward, 1987. Oxygen supersaturation in the ocean: Biological versus physical contributions. *Science*, **235**: 199-202.
- Dugdale, R.C. and J.J. Goering, 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. Oceanogr*, **12**: 196-206.
- Dunne, J., R. Armstrong, A. Gnanadesikan, J. Sarmiento, and R. Slater, 2005. Empirical and mechanistic models for the particle export ratio. *Global Biogeochemical Cycles*, **19**.
- Eveleth, R., M.-L. Timmermans, and N. Cassar, 2014. Physical and biological controls on oxygen saturation variability in the upper Arctic Ocean. *J. of Geophysical Research*, **119**: 7420-7432.
- Eveleth, R., N. Cassar, R.M. Sherrell, H. Ducklow, M.P. Meredith, H.J. Venables, et al., 2017. Ice melt influence on summertime net community production along the Western Antarctic Peninsula. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, **139**: 89-102.
- Falkowski, P.G., E.A. Laws, R.T. Barber, and J.W. Murray, 2003. Phytoplankton and their role in primary, new, and export production. In M. J. R. Fasham (Ed.), *Ocean Biogeochemistry. Global Change - The IGBP Series* (99-121 pp.). Springer Berlin Heidelberg.
- Ferrón, S., S.T. Wilson, S. Martínez-García, Quay, P.D., and D.M. Karl, 2015. Metabolic balance in the mixed layer of the

- oligotrophic North Pacific Ocean from diel changes in O<sub>2</sub>/Ar saturation ratios. *Geophysical Research Letters*, **42**: 3421-3430.
- Field, C.B., 1998. Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, **281**, 237-240.
- Giesbrecht, K.E., R.C. Hamme, and S.R. Emerson, 2012. Biological productivity along Line P in the subarctic northeast Pacific: In situ versus incubation-based methods. *Global Biogeochemical Cycles*, **26**: GB3028.
- Hahm, D., T.S. Rhee, H.C. Kim, J. Park, Y.N. Kim, H.C. Shin, and S. Lee, 2014. Spatial and temporal variation of net community production and its regulating factors in the Amundsen Sea, Antarctica. *J. of Geophysical Research*, **119**: 2815-2826.
- Hamme, R., N. Cassar, V. Lance, R. Vaillancourt, M. Bender, P. Strutton, et al. 2012. Dissolved O<sub>2</sub>/Ar and other methods reveal rapid changes in productivity during a Lagrangian experiment in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.*, **117**: C00F12.
- Hamme, R.C., and J.P. Severinghaus, 2007. Trace gas disequilibria during deep-water formation, **54**: 939-950.
- Howard, E.M., C.A. Durkin, G.M.M. Hennon, F. Ribalet, and R.H.R. Stanley, 2017. Biological production, export efficiency, and phytoplankton communities across 8,000 km of the South Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, **31**: 1066-1088.
- IPCC, W., 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. (T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, et al., Eds.) (1-1552 pp.).
- Kaiser, J., M.K. Reuer, B. Barnett, and M.L. Bender, 2005. Marine productivity estimates from continuous O<sub>2</sub>/Ar ratio measurements by membrane inlet mass spectrometry. *Geophysical Research Letters*, **32**.
- Kana, T., C. Darkangelo, M. Hunt, J. Oldham, G. Bennett, and J. Cornwell, 1994. Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in environmental water samples. *Anal. Chem.*, **66**: 4166-4170.
- Kana, T.M., J.C. Cornwell, and L. Zhong, 2006. Determination of denitrification in the Chesapeake Bay from measurements of N<sub>2</sub> accumulation in bottom water. *Estuaries and Coasts*, **29**: 222-231.
- Laws, E., P. Falkowski, W. Smith, H. Ducklow, and J. McCarthy, 2000. Temperature effects on export production in the open ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, **14**: 1231-1246.
- Laws, E.A., 1991. Photosynthetic quotients, new production and net community production in the open ocean. *Deep-Sea Research*, **38**: 143-167.
- Laws, E.A., E. D'Sa, and P. Naik, 2011. Simple equations to estimate ratios of new or export production to total production from satellite-derived estimates of sea surface temperature and primary production. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, **9**: 593-601.
- Li, Z. and N. Cassar, 2016. Satellite estimates of net community production based on O<sub>2</sub>/Ar observations and comparison to other estimates. *Global Biogeochemical Cycles*, **30**: 735-752.
- Lockwood, D., P.D. Quay, M.T. Kavanaugh, L.W. Juranek, and R.A. Feely, 2012. High-resolution estimates of net community production and air-sea CO<sub>2</sub> flux in the northeast Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*, **26**: GB4010.
- Mächler, L., M.S. Brennwald, and R. Kipfer, 2012. Membrane inlet mass spectrometer for the quasi-continuous on-site analysis of dissolved gases in groundwater. *Environmental Science & Technology*, **46**: 8288-8296.
- Manning, C.C., R.H.R. Stanley, D.P. Nicholson, J.M. Smith, J. Timothy Pennington, M.R. Fewings, et al., 2017. Impact of recently upwelled water on productivity investigated using in situ and incubation-based methods in Monterey Bay. *J. of Geophysical Research*, **122**: 1901-1926.
- Martin, J.H., G.A. Knauer, D.M. Karl, and W.W. Broenkow, 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research Part a. Oceanographic Research Papers*, **34**: 267-285.
- Nemcek, N., D. Ianson, and P.D. Tortell, 2008. A high-resolution survey of DMS, CO<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>/Ar distributions in productive coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles*, **22**: GB2009.
- Palevsky, H.I., F. Ribalet, and J.E. Swalwell, 2013. The influence of net community production and phytoplankton

- community structure on CO<sub>2</sub> uptake in the Gulf of Alaska. *Global Biogeochemical Cycles*, **27**: 664-676.
- Park, J., F.I. Kuzminov, B. Bailleul, E.J. Yang, S. Lee, P.G. Falkowski, and M.Y. Gorbunov, 2017. Light availability rather than Fe controls the magnitude of massive phytoplankton bloom in the Amundsen Sea polynyas, Antarctica. *Limnol. Oceanogr*, **48**: 2260-2276.
- Reuer, M., B. Barnett, M. Bender, P. Falkowski, and M. Hendricks, 2007. New estimates of Southern Ocean biological production rates from O<sub>2</sub>/Ar ratios and the triple isotope composition of O<sub>2</sub>. *Deep-Sea Research Part I*, **54**: 951-974.
- Richardson, T.L. and J. GA, 2007. Small phytoplankton and carbon export from the surface ocean. *Science*, **315**: 838-840.
- Sabine, C., R. Feely, N. Gruber, R. Key, K. Lee, J. Bullister, et al., 2004. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, **305**: 367-371.
- Stanley, R.H.R. and W.J. Jenkins, 2013. Noble Gases in Seawater as Tracers for Physical and Biogeochemical Ocean Processes. In P. Burnard (Ed.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers* (55-79 pp.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Stanley, R.H.R., J. Kirkpatrick, N. Cassar, B. Barnett, and M. Bender, 2010. Net community production and gross primary production rates in the western equatorial Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*, **24**.
- Stukel, M.R. and M.R. Landry, 2010. Contribution of picophytoplankton to carbon export in the equatorial Pacific: A reassessment of food web flux inferences from inverse models. *Limnol. Oceanogr*, **55**: 2669-2685.
- Takahashi, T., C. Sweeney, B. Hales, D. Chipman, T. Newberger, J. Goddard, et al., 2012. The changing carbon cycle in the Southern Ocean. *Oceanography*, **25**: 26-37.
- Tortell, P.D., 2005. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry, **3**: 24-37.
- Ulfso, A., N. Cassar, M. Korhonen, S. van Heuven, M. Hoppema, G. Kattner, and L.G. Anderson, 2014. Late summer net community production in the central Arctic Ocean using multiple approaches. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014GB004833.
- Volk, T. and M.I. Hoffert, 1985. Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO<sub>2</sub> Changes. In *The Carbon Cycle and Atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural Variations Archean to Present* (99-110 pp.). Washington, D. C.: American Geophysical Union.