

## 방사성탄소를 이용한 해양 유기탄소 순환 연구 동향

황 점 식\*

포항공과대학교 해양대학원

### Radiocarbon for Studies of Organic Matter Cycling in the Ocean

JEOMSHIK HWANG\*

Ocean Science and Technology Institute, POSTECH

방사성탄소동위원소는 해양의 탄소순환을 이해하는 데 유용한 도구이다. 현재 가속질량분석기를 이용한 분석 기술의 발달로 유기물전체 뿐만 아니라 특정 유기화합물에서도 방사성탄소 분석이 이루어지고 있다. 이 리뷰 논문에서는 방사성탄소의 측정 방법과 농도 표현에 대하여 간단히 소개하고 방사성탄소를 해양의 유기탄소 순환 연구에 이용한 예들을 살펴보았다. 입자유기탄소와 용존유기탄소의 기원 물질 및 순환, 저서생물의 선택적 섭식, 입자유기물의 생화학적 화합물군의 거동, 분자크기에 따라 분류한 용존유기물군의 거동, 퇴적물의 수평 이동, 퇴적물의 연대 측정, 육상기원 유기물의 거동, 미생물 유기물의 기원 물질, 할로겐화 유기물의 기원을 이해하기 위한 연구의 예들을 통하여 유기물전체, 유기물군, 특정 유기화합물의 방사성탄소 측정이 어떻게 해양 유기탄소 순환 연구에 활용될 수 있는지 기술하였다.

Radiocarbon is a powerful tool for studies of carbon cycling in the ocean. Development of measurement technology of accelerator mass spectrometry has enabled researchers to measure radiocarbon even in specific compounds. In this paper, a brief introduction on radiocarbon measurement and reporting of radiocarbon data is provided. Researches that used radiocarbon measurements on bulk organic matter, organic compound classes, and specific organic compounds are reviewed. Examples include works to understand the cycling of particulate and dissolved organic matter, biochemical composition of particulate organic matter, post-depositional transport of sedimentary organic matter, selective incorporation of fresh organic matter by benthic organisms, chemoautotrophy by archaea, and sources of halogenated chemical compounds found in marine mammals.

**Key words:** Radiocarbon, Organic matter, Carbon cycling

### 소 개

방사성탄소동위원소(이하 C-14)는 유기물의 가장 큰 부분을 차지하는 탄소의 동위원소이므로 유기물(이 논문에서 유기물과 유기탄소는 동일한 의미로 사용됨)의 순환을 이해하는데 좋은 도구이다. C-14는 반감기가 5730(±30) 년으로(Godwin, 1962) 현재로부터 약 수만 년 정도의 시간 내에 일어나는 현상을 이해하는 데 적합하다. C-14는 자연적으로 우주선에 의하여 성층권에서 생성된 후 이산화탄소로 산화되어 다양한 탄소 저장고로 퍼져나간다. 그러나 20세기 중반에 대대적으로 진행된 핵실험으로 인하여 대기중의 C-14 농도가 거의 두 배까지 급격히 증가하였다가 수십 년

에 걸쳐 다시 원래의 값으로 회복되고 있는 중이기 때문에 C-14는 50여 년보다 짧은 시간 단위의 현상을 이해하는 도구로도 사용될 수 있다. C-14를 이용한 연구는 과거에는 소수의 전문가 그룹에서만 가능하였지만 현재는 C-14 측정 서비스가 존재하여 일반 연구자들도 비교적 쉽게 C-14를 연구에 이용할 수 있게 되었다. 이 논문에서는 C-14와 이를 이용한 연구 현황을 간단히 소개하여 많은 연구자들이 C-14의 이용 가능성에 대하여 고찰해 볼 수 있는 기회를 제공하고자 하였다. 특히 유기탄소 순환 연구에 초점을 맞추었는데 무기탄소 순환 연구에의 이용은 Kang *et al.*(2001)을 참고하기 바란다. C-14를 이용한 해양 유기물 순환 연구에 대한 또 다른 리뷰로는 주로 용존유기탄소[DOC(dissolved organic carbon)]에 중점을 둔 McNichol and Aluwihare(2007)와 특정 유기화합물의 C-14 측정에 중점을 둔 Ingalls and Pearson(2005) 등이 있다.

\*Corresponding author: jhwang@postech.ac.kr

## C-14 측정 방법 및 농도 표현

### C-14 측정 방법

전통적인 C-14 농도 측정 방법은 시료를 이산화탄소로 변환하고 C-14가 N-14로 붕괴될 때 방출되는 전자를 계수하는 것이다. C-14는 비교적 반감기가 길어서 베타붕괴로부터 나오는 전자의 양이 많지 않기 때문에 탄소 1g 이상의 시료가 필요하며 수일 이상의 긴 측정시간이 요구되었다(Arnold and Libby, 1949). 그러나 최근 들어 가속질량분석기[AMS(Accelerator Mass Spectrometer 또는 분석방법을 일컫는 경우 Accelerator Mass Spectrometry)]를 이용한 측정 기술이 발전하면서 시료량과 측정시간이 현저히 줄어들었다(Bennett *et al.*, 1977; Nelson *et al.*, 1977). 일반적인 질량분석기로 C-14를 측정하기 어려웠던 이유 중 하나는 C-14의 농도가  $10^{12}$  개의 탄소 중 1 개 정도로 극히 낮아서 아무리 뛰어난 진공 상태라도 그 속에 존재하는 C-14와 질량이 동일한 질소의 방해로 제거할 수 없었기 때문이다. AMS의 이온화장치는 탄소를 음이온화 시키는데 이 방법은 효율은 떨어지지만 질소를 음이온화시키지 않으므로(Bennett *et al.*, 1977), AMS로 음이온만을 유도시키면 질소의 방해로 제거할 수 있다. 두번째는  $^{12}\text{CH}_2^-$ ,  $^{13}\text{CH}^-$  등 C-14와 동일한 질량을 가지는 분자이온들의 방해인데 이들 분자이온은 가속기를 이용하여 제거할 수 있다. 아르곤과 같은 기체를 가속기 내에 분사해 주어 가속된 분자이온이 기체 입자에 부딪혀 분해되면서 원자이온으로 변환되도록 한다. 이온빔이 가속기를 지난 후부터는 일반 질량분석기와 유사한 과정을 거쳐 C-12, C-13, C-14의 비율이 측정된다. AMS 측정 기술의 발달로 필요한 시료의 양이 탄소 1 mg 이하로 줄어들었으며, 측정 시간도 수십 분으로 현저히 줄어들었다. 특히 최근에는 정밀도는 30%( $\Delta^{14}\text{C}$ 로 나타내었을 경우의 단위이며 이에 대해서는 C-14 농도 표현 방법을 참조) 정도로 다소 나쁘지만 2  $\mu\text{gC}$  정도의 시료에서도 C-14 측정이 가능하게 되었다(Santos *et al.*, 2007). 현저히 줄어든 시료의 양은 후에 기술할 특정 유기화합물의 C-14 분석을 가능하게 하였다.

현재 AMS의 발전은 크게 두가지 방향으로 진행되고 있다. 첫번째는 가속기의 에너지를 낮추는 것이다(Jull and Burr, 2006). 현재 0.5-1 MV( $10^6$  V)의 가속기가 주로 상용화 되어 있는데 약 200 kV 까지 전압을 낮추어서 가속기 탱크 자체의 필요성을 없앤 콤팩트 AMS가 개발되고 있다(Jull and Burr, 2006). 두번째는 이산화탄소 기체를 곧바로 이온화 시키는 장치의 개발이다(Ramsey and Hedges, 1994; Roberts *et al.*, 2007; Roberts *et al.*, in press). 이 경우 GC, 원소 분석기 등 다양한 기기를 AMS에 연결할 수 있으므로 시료 처리의 중간 단계를 현저히 단축시킬 수 있다. 현재 스위스의 취리히 연방 공과대학교에서는 원소 분석기와 AMS를 연결하여 고체시료로부터 곧바로 C-14를 측정하고 있다.

현재 대부분의 AMS로 C-14를 측정하기 위해서는 어떤 시료이든 이산화탄소 기체로 변환시켜야 한다. 전처리 과정을 잠깐 살펴보면 용존무기탄소[DIC(dissolved inorganic carbon)]의 경우 염산이나 인산을 넣어 pH를 2-3으로 낮춘 후 질소 기체를 퍼지하여 이산화탄소를 포집하면 되지만 DOC 시료의 경우 먼저 DIC를 제거하고 DOC를 이산화탄소 기체로 변환시켜야 한다(McNichol *et al.*, 1994). 바다에서 DOC 시료 채취 시 채수병이 표층수를 통과

할 때 발생하는 오염을 최소로 줄이기 위하여 일반 니스킨 채수병 보다는 Go-flow 채수병을 사용하는 것이 좋다. 해수는 미리 450 °C에서 태운 GF/F 혹은 석영 필터를 사용하여 입자를 걸러내고 곧바로 갈색 유리병에 얼려서 보관한다. 보통 500 mL~1 L 정도의 시료면 충분한 양의 탄소를 얻을 수 있다. DIC를 제거하기 위하여 염산이나 인산을 넣어 pH를 2-3 정도로 낮추고 산소기체를 퍼지한 후 수은 아크 램프의 강한 자외선을 쬐어 DOC를 이산화탄소 기체로 변환시킨다. Ellen Druffel(University of California, Irvine, USA), WHOI NOSAMS(Woods Hole Oceanographic Institution, National Ocean Sciences AMS Facility, USA), James Bauer(Ohio State University, USA), Peter Raymond(Yale University, USA), Masao Uchida(National Institute for Environmental Studies, Japan) 등 세계적으로 단지 몇 개의 실험실 만이 이런 수은 아크 램프와 진공라인을 결합한 전처리 장치를 가지고 있으며, 시료 처리도 하루 1-2 개 정도로 제한되는 등 DOC의 전처리는 아직도 쉽지 않은 실험이다. 이와 비교할 때 입자유기탄소[POC(particulate organic carbon)] 시료는 전처리가 훨씬 수월한 편이다. 먼저 무기탄소를 제거하여야 하는데 보통 산-염기-산으로 시료를 세척하는 방법(McNichol *et al.*, 1994), 진한 염산이 들어 있는 데시케이터에 시료를 넣어두는 방법(Hedges and Stern, 1984; Komada *et al.*, 2008), 아황산을 첨가하는 방법(Verardo *et al.*, 1989), 시료를 석영 튜브에 넣은 후 1-3%의 인산을 첨가하는 방법(Druffel *et al.*, 1992) 등을 사용한다. 무기탄소를 제거한 시료는 은, 산화구리와 함께 석영 튜브에 넣고 진공하에서 불꽃으로 썰링하고 850 °C의 노에서 태워 이산화탄소 기체로 변환시킨다. 이산화탄소 기체는 수소 기체 하에서 코발트나 철 촉매 위에 흑연 상태로 환원시킨다(Vogel *et al.*, 1987). 현재 운영되는 대부분의 AMS는 흑연 상태의 시료를 홀더에 다져 넣은 뒤 이온화장치에 장착한다.

시료량이 적어질수록, 시료의 전처리 과정이 복잡해질수록 블랭크 탄소의 유입에 의한 오차가 커질 수 있다. 예를 들면 5  $\mu\text{gC}$  양의 시료를 분석할 경우 적절한 블랭크 보정을 하지 않으면 오차가 수백 %에 달할 수도 있다(McNichol and Aluwihare, 2007). 블랭크 보정을 위해서는 블랭크 탄소의 양과 C-14 값을 동시에 알아야 하는데 보통 블랭크 탄소의 양은 시료의 양보다 훨씬 적으므로 C-14 값을 측정하기가 쉽지 않은 경우가 대부분이다. 이런 경우 유사한 실험을 여러 번 반복하여 블랭크 탄소를 모아서 C-14 값을 측정할 수 있다. 또다른 방법은 블랭크의 영향이 드러날 만큼 작은 양의 표준물질(혹은 시료)을 양을 달리하여 동일한 과정으로 처리한 후 C-14 값을 측정하는 것이다. 사용한 양과 C-14 값과의 상관관계를 그래프로 나타내면 블랭크의 양과 C-14 값을 동시에 알 수 있다(Hwang and Druffel, 2005). 블랭크 보정은 힘든 실험과 비교적 높은 비용을 수반하지만 보다 정확한 시료의 C-14 값을 얻기 위해서는 꼭 필요하다. 좀 더 자세한 내용은 Pearson *et al.* (1998)과 Hwang and Druffel(2005)을 참고하기 바란다.

### C-14 농도의 표현

질량분석기는 일반적으로 무거운 동위원소와 가장 다량으로 존재하는 가벼운 동위원소 간의 비율을 전기적으로 측정하므로 이들 간의 비율을 이용한 농도 표현 방식이 각 동위원소의 절대량을 측정하는 것보다 훨씬 수월하다. 예를 들면 C-13의 경우 일반

적으로  $\delta^{13}\text{C}$ 을 사용하고 단위는 퍼밀(‰)로 표시하는데 아래의 식과 같이 표현된다.

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

C-14를 보고하는 방법으로 일반적으로 쓰이는 것은 fraction modern ( $f_m$ ) 혹은 percent modern ( $\text{pM}=100 \times f_m$ ), C-14 나이( $^{14}\text{C}$  age),  $\Delta^{14}\text{C}$  인데(Stuiver and Polach, 1977), 복잡하고 혼돈스러울 수 있다.  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (혹은  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) 비율이 실제로 AMS를 이용하여 측정되는 값인데 아래의 수식에서  $R_0$ 로 표시하였다. 측정된 시료의  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  값( $R_s$ )은 수식 (2)를 사용하여  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -25‰ 값으로 보정하여  $R_{sn}$ 으로 나타낸다(McNichol and Aluwihare, 2007).

$$R_{sn} = R_s \left[ \frac{1 + 0.001 \times (-25)}{1 + 0.001 \times \delta^{13}\text{C}_s} \right]^2 \quad (2)$$

여기서  $\delta^{13}\text{C}_s$ 는 시료의  $\delta^{13}\text{C}$  값이다. 이렇게 동위원소 분별(isotopic fractionation)을 보정하는 이유는 C-14가 주로 사용되는 목적 때문이다.  $\delta^{13}\text{C}$ 의 경우에는 동위원소 분별의 정도가 중요한 정보를 제공한다. 예를 들어 광합성 시 동위원소 분별 정도가 다르기 때문에 육상식물과 해양의 식물플랑크톤의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 차이가 나는데 이런 정보는 육상기원의 유기물과 해양기원 유기물을 구분하는 데 이용된다. 하지만 C-14는 방사성 동위원소이므로 주로 “경과한 시간”의 정보가 중요하다. 동위원소 분별은 C-14의 농도를 변화시킴으로써 시간의 정보를 혼란시킨다. 이런 영향을 제거하기 위하여  $R_s$ 를 항상  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -25‰일 때의 값으로 보정하는 것이다. 예를 들어 식물플랑크톤이 광합성에 의하여 유기물을 생성할 경우  $\delta^{13}\text{C}$  값은 20‰ 정도 감소하며  $R_s$ 가 변하지만  $R_{sn}$ 은 변하지 않는다. 보정의 기준값으로 -25‰이 지정된 이유는 이 값이 육상식물이 일반적으로 가지는 값이기 때문이다. 보정한  $R_{sn}$  값은 표준물질의  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  값과 비교하게 되는데 초기에는 표준물질로 옥살산(NIST SRM 4990B, Oxalic Acid)을 사용하였다. “절대국제 표준활동도(Absolute International Standard Activity; 여기서  $A_{abs}$ 는 동위원소의 비율인  $R_{abs}$ 로 대신 사용해도 된다)”는  $\delta^{13}\text{C}$  값을 -19‰로 보정한 이 표준물질이 1950년에 가졌을 활동도의 95%로 정의한다(Stuiver, 1983).  $A_{abs}$  값은 1890년 나무 시료가 1950년에 가졌을 활동도와 동일한데 산업활동 이전의 대기중의 C-14 농도를 대표하는 값이다. WHOI NOSAMS를 비롯한 AMS 분석센터에서는 주로  $f_m$  값을 보고하는데 다음과 같이 정의된다.

$$f_m = R_{sn}/R_m \quad (3)$$

여기서  $R_m$ 은 표준물질의 동위원소비를  $\delta^{13}\text{C}$ 이 -19‰일 때로 보정한 값이지만 “절대국제표준활동도”와는 달리 1950년의 값으로 보정한 값이 아니라 측정이 이루어진 해의 표준물질이 가지는 동위원소비이다.  $f_m$  값을 주로 보고하는 이유는 시간이 경과하면서 시료와 표준물질 모두 C-14가 방사성 붕괴로 감소하므로  $f_m$  값은 측정할 연도와 무관하기 때문이다.  $f_m$  값을 이용하여 C-14 나이를 계산할 수 있는데 이렇게 계산된 시료의 C-14 나이는 1950년을 기준으로 한 나이이다.

$$\text{C-14 나이} = -8033 \ln(f_m) \quad (4)$$

여기서 8033년은 Libby가 애초에 사용하였던 반감기인 5568년에 근거한 값이므로 이렇게 계산한 C-14 나이는 시료의 실제 나이와는 차이가 있다. 물론 과거 대기중의 C-14 농도 역시 표준물질의 값과 항상 동일하지 않으므로 정확한 시료의 나이(Calendar Age)를 알고자 할 경우 나이 보정곡선을 이용하여 보정해 주어야 한다(보정 곡선에 대한 최신 자료는 2009년 *Radiocarbon* 저널의 Vol. 51, No4를 참고하기 바란다; Reimer *et al.*, 2009). 해양학자들이 주로 사용하는 용어는  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 퍼밀단위로 나타내는 것이다(Broecker and Olson, 1959; Stuiver and Polach, 1977).

$$\begin{aligned} \Delta^{14}\text{C} &= \left[ \left( \frac{R_{sn}}{R_{abs}} \right) - 1 \right] \times 1000 = \left[ \left( \frac{R_{sn}}{R_m e^{\lambda(y-1950)}} \right) - 1 \right] \times 1000 \\ &= [f_m e^{-\lambda(y-1950)} - 1] \times 1000 \quad (5) \end{aligned}$$

여기서  $y$ 는 측정이 이루어진 연도

$$\lambda = \text{붕괴상수} = 1.201 \times 10^{-4}$$

수식을 살펴보면  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 시료의  $R_{sn}$  값을 측정 연도에 상관없이 일정한  $R_{abs}$  값에 비교한 것임을 알 수 있다. 원래 Stuiver and Polach(1977)는 시료의 값  $R_{sn}$  역시 시료가 생성된 연도와 C-14 측정이 이루어진 연대를 고려하여 보정하도록 제시하였다. 즉  $R_{sn}$  대신  $R_{sn} \times e^{\lambda(y-x)}$  값을 사용하도록 제시하고 있는데 여기서  $x$ 는 시료가 생성된 연도,  $y$ 는 측정이 이루어진 연도이다. 그러나 해양학의 경우 시료가 생성된 시기를 정확히 알기 어려운 경우가 대부분이기 때문에 특별히 이런 보정을 하지 않고 수식 (5)와 같은 정의를 사용한다. 따라서  $\Delta^{14}\text{C}$ 의 정의 자체가 혼돈스러울 수 있으므로 연구자들은 반드시  $\Delta^{14}\text{C}$  값의 보정 여부를 함께 보고하는 것이 바람직하다. 또한  $\Delta^{14}\text{C}$  값이  $\delta^{13}\text{C}$  값을 이용하여 보정한 값이기 때문에  $\delta^{13}\text{C}$  값도 반드시 함께 보고하여야 한다. 정의에 따라 1950년에 생성된 나무 시료의 경우  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 0‰이 된다. 한 번의 반감기인 약 5730년 전에 생성된 시료의 경우  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 -500‰, C-14가 모두 고갈된 화석연료의 경우에는 -1000‰이 된다.  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 C-14를 이용하여 질량 발란스 계산을 할 경우에 동위원소비로 전환하지 않고 바로 사용할 수 있다는 장점도 있다.

## $\Delta^{14}\text{C}$ 값의 해양 유기탄소 순환 연구에의 응용

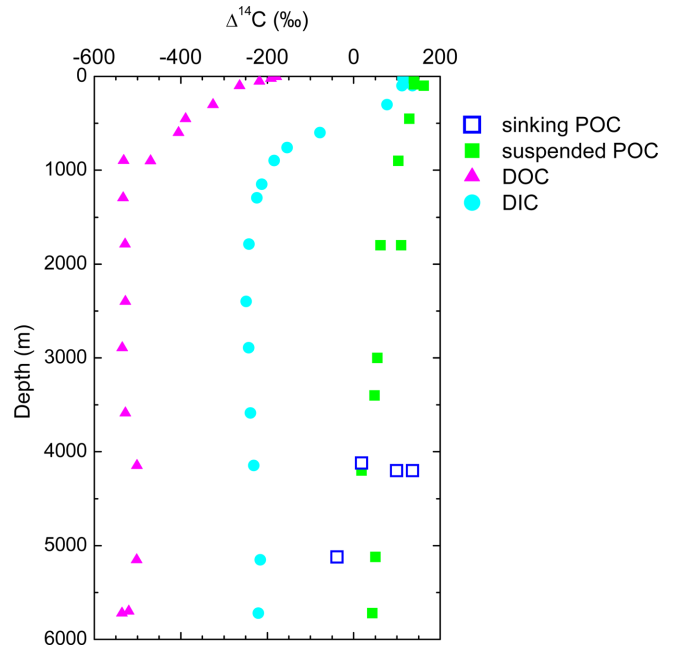
해양 유기물 순환을 이해하는 데  $\Delta^{14}\text{C}$ 의 유용성은 크게 유기물의 나이에 대한 정보 제공과 유기물의 기원 물질에 대한 정보 제공의 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저 시간 정보의 경우 C-14 측정으로 현재에서 약 5만 년 사이의 유기물 나이를 알 수 있다. 물론 이 C-14 나이는 유기물이 그 저장고에서 이 만큼의 시간을 보냈음을 의미하는 것은 아니므로 C-14 나이의 해석에 주의하여야 한다. 약 5만 년 정도의 시간이 경과하면 AMS로 측정 가능한 한계에 도달하게 되어  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 -1000‰에 근접하게 된다. 두번째의 이용, 즉  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 이용하여 한 저장고에서 다른 저장고로의 탄소의 흐름을 추적할 수 있는 바탕이 되는 것은 각 탄소의 저장고들이 각각 서로 다른 생지화학적 순환으로 인하여 상이한  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 가진다는 것이다. 예를 들면 생물과 이들의 먹이원은 동일한  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 가지므로 이를 이용하여 수층의 박테리아가 유출된 원유를 섭취하는지, 석유세일에 부착된 박테리아가 세일에 함유된 유기물

을 주 먹이원으로 하는지 등을 박테리아 유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 조사함으로써 알 수 있다. 해양에서 입자유기물이 재부유된 퇴적물을 포함하고 있다면 나이가 많은 퇴적물이 가지는  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 입자유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$  값에 반영될 것이다. 또 심해의 고세균(archaea)이 입자유기물을 이용한 종속영양과 DIC를 이용한 자가영양 중 어느쪽을 주 영양원으로 하는지도 고세균 유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하면 알 수 있다.

C-14를 이용한 연구의 초기 단계에는 주로 측정에 필요한 시료량이 제한 조건으로 작용하여 유기물전체(bulk organic matter)의 C-14를 측정하였다. 후에 AMS 기술이 발전하면서 필요한 시료량이 현저히 줄고 분취 장치(Fraction Collector)를 장착한 PCGC (Preparative Capillary Gas Chromatograph)와 HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) 등 분석기기의 발달에 힘입어 특정 유기화합물만을 분리하여 C-14를 측정하는 것이 가능하게 되었다. 이 리뷰에서는 C-14를 이용한 연구를 크게 유기물전체, 유기물군, 분자단위의 특정 유기화합물의 세 단계로 나누어 살펴보았다. 각 경우마다 장단점이 존재한다. 유기물전체의 C-14 측정의 경우에는 큰 그림을 볼 수 있으나 시료가 균일 물질이 아닐 경우 각 구성물질들의 거동을 알기 어렵다. 또한 표층수의 식물플랑크톤의 사체와 같이 유기물의 각 부분들이 모두 동일한 나이를 가지는 경우를 제외하면 일반적으로 해양에서의 유기물은 나이가 서로 다른 다양한 부분들의 집합체라고 할 수 있다. 따라서 유기물전체에 대하여 어떤  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 얻었을 때 그 값을 가지는 이유에 대한 보다 정확한 해석을 위해서는 가능한 한 많은 세부 부분들의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 알 필요가 있다. 특정 유기화합물의 C-14 정보는 그 화합물의 거동을 보여준다는 장점이 있지만 전체 유기물 중에서 극히 작은 부분을 차지하기 때문에(예를 들어 해양 미세조류의 대표적인 포화지방산인  $n\text{-C}_{16:0}$ 의 경우 농도가 수 mg/gPOC; Wakeham and Canel, 1988) 이로부터 전체 유기물의 거동을 유추하려 할 경우에는 주의하여야 한다. 유기물군의 C-14 측정은 이 두 경우의 절충단계라고 할 수 있을 것이다.

**유기물전체의 C-14 분석**

**용존유기탄소:** C-14를 이용한 획기적인 연구 결과 중 하나는 심해의 DOC의 C-14 나이가 수천 년에 이른다는 것이다(Williams and Druffel, 1987). 북대서양 심해에서  $\Delta^{14}\text{C}$ 는 -394‰, 북태평양 심해에서 약 -524‰의 값을 보여 C-14 나이로 환산하면 각각 약 4000년에서 6000년 정도가 된다(Druffel et al., 1992; Fig. 1). 북대서양과 북태평양에서의 값의 차이는 대양순환에 걸리는 시간의 차이로 이해된다. 심해의 DOC 농도는 북대서양에서 북태평양까지 48  $\mu\text{M}$ 에서 34  $\mu\text{M}$ 로 약 30% 정도 감소하는데(Hansell and Carlson, 1998), 이는 DOC가 모두 소모되는 데에는 약 3년 정도의 대양 순환에 필요한 시간(약 1500년 정도, Williams and Druffel, 1987)이 소요된다는 것을 의미하며 C-14가 밝혀준 DOC의 평균 나이와 잘 일치한다. 후에 계속된 연구에서 물론 DOC가 다양한 연속적인 나이를 가진 유기물들의 집합체라는 것이 밝혀지기는 하지만(예를 들어 Loh et al., 2004; Repeta and Aluwihare, 2006) DOC의 평균적인 나이가 매우 오래 되었다는 것은 몇가지 중요한 질문을 던져준다. 심해에는 DOC가 40-50  $\mu\text{M}$ 이나 존재하는데 왜 미생물들이 이를 쉽게 이용하지 못하는가? DOC의 주요 기원물질



**Fig. 1.**  $\Delta^{14}\text{C}$  values of various carbon pools in the North Central Pacific (redrawn from Druffel et al., 1992).

과 제거 기작은 무엇인가?

**입자유기탄소:** 입자유기물은 채취하는 방법에 따라 입자의 크기가 커서 가라앉는 속도가 퇴적물 트랩으로 채취할 수 있을 만큼 빠른 침강입자와 입자의 크기가 작아서 필터로 여과해야만 채취가 가능한 부유입자로 나뉜다. 침강입자는 침강속도가 약 하루에 수백 미터 정도로 빨라서(Honjo, 1982; Conte et al., 2001; Berelson, 2002) 수십 일에서 수 개월 이내에 해저에 도달하는 것으로 알려져 있다. 따라서 침강 POC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 표층수의 POC, 또는 그 기원물질인 DIC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값과 같아야 한다. 하지만 이보다 낮은  $\Delta^{14}\text{C}$  값들이 관측되는데(Fig. 1) 그 원인으로 제안된 기작으로는 DOC의 흡착(Druffel and Williams, 1990; Hwang et al., 2006a), 심해에서 미생물에 의한 DIC의 흡수(Rau et al., 1986), 퇴적물로부터 재부유된 입자들의 침강입자로 유입(Honda et al., 2000; Hwang et al., 2010), 나이가 오래된 육상유기물의 바람(Eglinton et al., 2002) 또는 강(Kao and Liu, 1996; Masiello and Druffel, 2001; Goni et al., 2005)을 통한 유입 등이 있다. 심해 고세균에 의한 화학합성으로 DIC가 POC로 변환되는 과정(Ingalls et al., 2006; Pearson et al., 2001)은 특정 유기화합물의 C-14 측정에서 좀 더 자세히 다루었다. DOC의 흡착은 DOC의 제거 기작이 될 수 있어 흥미로운데 침강입자는 탄수화물로 구성된 물질인 TEP (Transparent Exopolymer Particles; Passow et al., 2001) 등 점성 물질을 함유하고 있어 DOC가 흡착될 가능성이 크다(Hwang et al., 2006a). Hwang et al.(2010)은 지금까지 측정된 침강 POC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값들을 각각 해당되는 표층수의 DIC 혹은 표층수의 POC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값과 비교한 결과 플럭스를 고려한 POC  $\Delta^{14}\text{C}$ 의 평균값이 DIC 값보다 약 95% 정도 낮은 것을 발견하였다. 이렇게 POC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 낮추는 원인을 알아보기 위하여  $\Delta^{14}\text{C}$ 와 침강입자의 알루미늄 농도와와의 상관관계를 살펴보았는데 알루미늄이 거의 존재

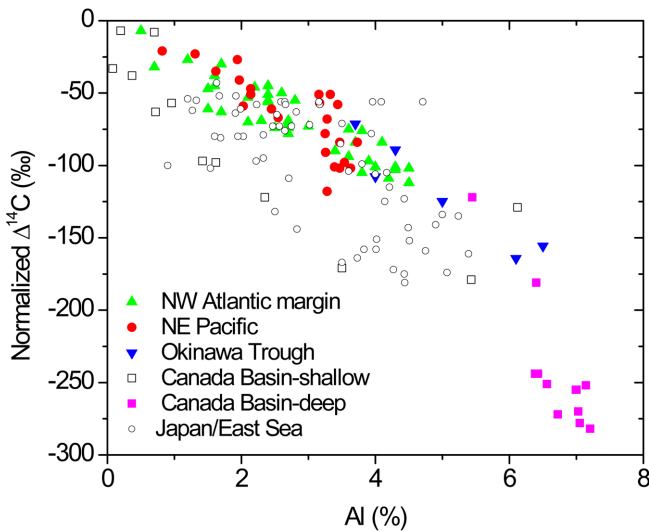


Fig. 2. Correlation between normalized  $\Delta^{14}\text{C}$  values of sinking POC and aluminum contents in sinking particles (redrawn from Hwang *et al.*, 2010).

하지 않는 침강입자의 경우 POC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 표층수의 값과 동일하지만 알루미늄 농도가 증가함에 따라  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 표층수 값에 비하여 점점 낮아지는 음의 상관관계를 나타내었다(Fig. 2). DOC 나 DIC의 영향이 POC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 낮추는 주요 원인일 경우 알루미늄 농도가 0일 경우에도 POC가 표층수보다 더 낮은  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 나타내어야 하므로 이들은 주요 원인은 아닌 것으로 판단되었다. 수층의 알루미늄은 대기를 통해서도 공급되지만 주요 공급원은 재부유된 퇴적물이다. 따라서 Hwang *et al.*(2010)은  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 낮추는 주요 원인이 재부유된 퇴적물 입자가 침강입자로 유입되기 때문인 것으로 보고 동위원소 질량 밸런스 계산을 통하여 침강 POC의 약 35% 정도가 재부유된 퇴적물로부터 기원하는 것이라고 제시하였다.

강을 통하여 매년 0.4 Pg( $\text{Pg}=10^{15}$  g) 정도의 유기탄소가 해양으로 유입된다(Hedges, 1992). 강을 통한 유기물의 유입과 관련된 탄소순환 양상에 대한 이해는 대기중의 이산화탄소 농도를 조절하는 요인들을 이해하는 데 중요하다. 강을 통한 유기물의 해양으로의 유입에서 흥미로운 현상 중 한가지는 퇴적암의 풍화에서 기원된 지질학적으로 매우 오래된 유기물의 유입이다. 지질학적 시간 동안 속성작용을 통해 변성된 유기물은 케로젠(kerogen)이나 흑연 등 쉽게 분해되지 않는 성분으로 구성되어 있어 해양환경으로 유입되었을 때 활발한 탄소순환 과정을 우회하여 다시 퇴적됨으로써 다른 유기물들과는 다른 순환 양상을 보인다(Blair *et al.*, 2003; Dickens *et al.*, 2004). Kao and Liu(1996), Masiello and Druffel(2001), Komada *et al.*(2004) 등은 강을 통하여 유입되는 유기물 중 상당 부분이 현생 육상식물 기원의 유기물이 아니라 퇴적암의 풍화에서 기원한 나이가 매우 오래된 해양 유기물임을 보였다. 캘리포니아 연안은 강우가 겨울에 집중되어 불과 수 일 동안 유출되는 강물의 양이 연중 유출량의 대부분을 차지한다(Masiello and Druffel, 2001). 이 때 유입되는 입자유기물은 퇴적암으로부터 풍화된 케로젠이 큰 부분을 차지하는데 이는 낮은  $\Delta^{14}\text{C}$  값(-428‰; 이 값은 유기물의 약 50%는 케로젠임을 보여준다)이

명확하게 보여준다. Blair *et al.*(2003)은 북캘리포니아의 Eel 강으로부터 특정한 해의 홍수에 의하여 바다로 유입된 오래된 유기물이 대륙붕에 어떤 분포로 퇴적되어 있는지를  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 이용하여 보여주었다. 또한 만약 Eel 강이 바다로 수송하는 유기물의 양과 특성에서 산악형 강들의 대표성을 갖는다면 0.04 PgC(전체 입자유기물 유입의 약 10%)정도의 오래된 유기물이 Eel 강과 같은 산악형 강으로부터 해양으로 유입된다고 제시하였다.

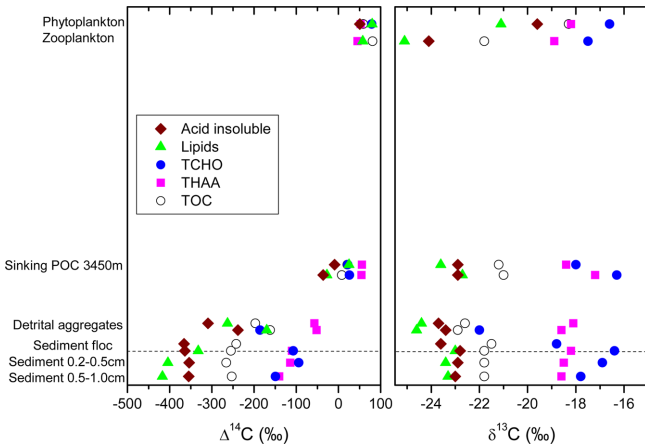
**생물의 선택적 섭식:** 저서생물 중 특히 퇴적물식자가 수층에서 침강하는 신선한 유기물을 먹이원으로 선택적으로 이용하는지 아니면 퇴적물 내의 오래되고 잘 분해되지 않는 유기물을 함께 이용하는지에 대한 정보는 저서생태계를 이해하는 데, 또 표층생태계와 저서생태계의 연결과정을 이해하는 데 중요하다. 해양환경에서 침강 POC와 표층 퇴적유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 쉽게 구분 되므로  $\Delta^{14}\text{C}$ 는 이 질문에 답하는 데 효과적인 추적자로 사용될 수 있다. Purinton *et al.*(2008)은 남극해의 남극반도 서쪽 사면에서 몇 종의 표층 퇴적물식자 무척추동물들의 조직, 앞창자와 전체창자 내용물, 침강 POC, 표층 퇴적유기물, 표층수 DIC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 비교한 결과 표층 퇴적물식자가 침강 POC에서 기원한 신선한 유기물을 선택적으로 섭식함을 밝혔다. 또한 선택적 섭식 방법은 중에 따라 선택적 섭취와 선택적 소화/동화로 나눌 수 있었다. 일반적으로 먹이망에서 유기물 흐름의 추적은  $\delta^{13}\text{C}$ 이나  $\delta^{15}\text{N}$ 를 이용하지만 먹이원들의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 크게 차별되는 환경에서는  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 탄소흐름의 추적자로 사용할 수도 있다. 한 예로 해양환경은 아니지만 강에서 무척추동물과 물고기들이 기착조류로 대표되는 강에서 생산된 유기물과 육상식물의 쇠설물 중 어느 쪽을 이용하는지를 두 유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 약 100% 정도 차이가 나는 것을 이용하여 밝힌 연구가 있다(Ishikawa *et al.*, 2010). 또한 해저열수계에서 탄소의 흐름을  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 이용하여 추적한 연구(Pearson *et al.*, 2005)는 특정 유기화합물의 C-14 측정 단원에서 조금 더 설명하였다.

### 유기물군의 C-14 분석

유기물군의 C-14 분석은 크게 생화학적/화학적 특성에 따른 구분과 용존유기물의 분자량 크기에 따른 구분의 두 가지 경우로 나눌 수 있다.

**POC의 생화학적 유기물군:** 유기물을 대표적인 몇 개의 생화학적 그룹(지방, 아미노산, 탄수화물, 산으로 추출되지 않는 산불용성 유기물)으로 나누어 C-14를 측정하기 위한 분석방법은 Ellen Druffel, Stuart Wakeham, Cindy Lee 등에 의하여 개발되었고 Wang *et al.*(1996, 1998)이 처음으로 자료를 보고하였다. 먼저 시료에서 유기용매(Dichloromethane: Methanol 혼합액)로 지방을 추출한 후 남은 시료를 반으로 나누어 아미노산 추출을 위한 시료는 염산으로(6N에서 19 시간), 탄수화물 추출을 위한 시료는 황산으로(72%에서 2 시간 후 0.6 M에서 3 시간) 가수분해한다. 아미노산의 경우 전하를 띠므로 음이온 교환수지 칼럼을 이용하여 분리하고 탄수화물은 전하를 띠지 않으므로 양이온과 음이온 교환수지를 혼합한 칼럼을 통과시켜 분리한다. 분리된 부분들은 용매를 모두 제거한 후 C-14 분석을 위하여 유기물전체의 경우와 동일한 방법으로 전처리 한다. 캘리포니아 해안에서 약 220 km 떨어져 있는 북동태평양의 정점 M(34°50'N, 123°00'W)에서 채취한 플랑크톤, 침강 POC, 쇠설성 혼합물(detrital aggregates), 퇴적물



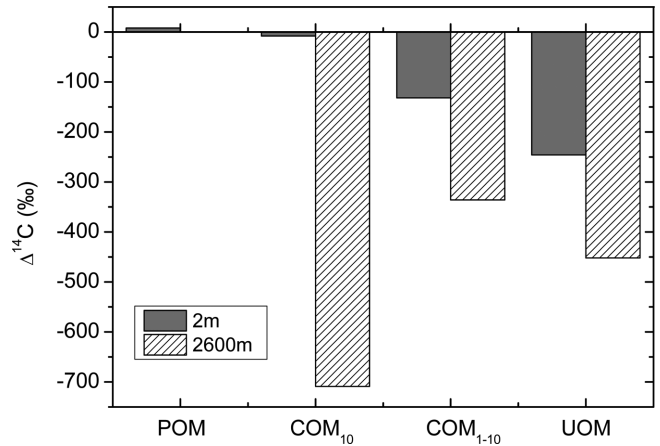


**Fig. 3.**  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values of TOC (total organic carbon) and the corresponding organic compound fractions (lipids, amino acid-like material, carbohydrate-like material, and acid insoluble fraction) at Station M in the Northeast Pacific (redrawn from Wang *et al.*, 1996, 1998. Note that y-axis is not in scale).

상부의 영킴물(sediment floc), 표층퇴적물 시료를 분석한 결과는 지방과 산불용성유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 아미노산이나 탄수화물의 값과 상이하여 이들 화합물군의 생지화학적 순환과정이 서로 다를 것을 보여주었다(Wang *et al.*, 1996, 1998; Fig. 3).

Hwang and Druffel (2003)은 각 유기화합물군의  $\Delta^{14}\text{C}$  값과  $\delta^{13}\text{C}$  값을 이용하여 침강 POC의 50% 이상을 차지하는 산불용성 유기물의 생화학적 조성을 유추하였다. 북동태평양 정점 M에서 채취한 침강 POC에서 유기물전체의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 낮아짐에 따라 산불용성유기물의 비율이 증가하며 산불용성유기물의  $\Delta^{14}\text{C}$  값과  $\delta^{13}\text{C}$  값이 지방의 값과 유사하다는 사실을 이용하여(Fig. 3에서도 볼 수 있음) 산불용성유기물이 선택적으로 축적된, 지방과 유사한 물질일 가능성을 제시하였다. 심해의 침강 POC의 생화학적 조성은 기존의 추출을 전제로 하는 분석방법으로는 20-30% 정도 밖에 정성/정량할 수 없으며 나머지의 성분은 아직 확실히 밝혀지지 않고 있다(Wakeham *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2004). 이 성분이 밝혀지지 않은 유기물(molecular uncharacterized fraction)의 성분을 밝히기 위하여 추출에 의존하지 않는 고체  $^{13}\text{C}$  NMR(Nuclear Magnetic Resonance; 예를 들면 Hedges *et al.*, 2001; Hwang *et al.*, 2006b; Liu *et al.*, 2009), pyrolysis-GC(예를 들면 Peulv *et al.*, 1996; Hwang *et al.*, 2006b), 특수한 X-ray 기법(scanning transmission X-ray microscopy and carbon X-ray absorption near edge structure spectroscopy; Brandes *et al.*, 2004) 등의 분석법이 시도되고 있다(Lee *et al.*, 2004). 후에 Roland *et al.*(2008)은 캘리포니아 연안의 Santa Barbara 분지, 대서양의 Cariaco 분지, 동대서양에서 획득한 침강 POC 시료의 유기화합물군의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 분석하여 산불용성 유기물의 조성과 기원이 각 해역의 환경에 따라 달라진다고 제시하였다. 해양 입자유기물의 생화학적 조성, 특히 산불용성 유기물의 기원과 생성과정은 다양한 연구기법을 이용하여 밝혀야 할 숙제이다.

**DOC의 유기물군:** DOC는 DIC에 비하여 농도가 낮아서 염을 제거하고 순수한 유기물로 분리하는 것이 쉽지 않다.  $\Delta^{14}\text{C}$  측정이나 분자 수준의 분석을 위하여 염을 제거하고 DOC를 농축시키는



**Fig. 4.**  $\Delta^{14}\text{C}$  values of POM (particulate organic matter),  $\text{COM}_{10}$  (DOC>10 kDa),  $\text{COM}_{1-10}$  (1<DOC<10 kDa), UOM (DOC<1 kDa) in the surface and deep water in the Middle Atlantic Bight (redrawn from Guo *et al.*, 1996).

방법으로는 합성수지 등의 흡착제를 이용하여 칼럼 크로마토그래피(Solid Phase Extraction)로 분리하는 방법(Druffel *et al.*, 1992; Benner *et al.*, 2004)과 탄젠셜 플로우 방식의 여과(Guo and Santschi, 1996)가 있다. XAD 2, 4, 8과 같은 합성수지로는 부식(Humic) 물질을 분리할 수 있는데(Druffel *et al.*, 1992) 최근에는 PPL (Styrene divinyl benzene polymer, 공극 크기=150Å)을 흡착제로 이용하여 표층수 DOC의 60% 이상, 심층수 DOC의 40% 이상을 회수할 수 있게 되었다(Dittmar *et al.*, 2008). DOC는 전통적으로 0.7  $\mu\text{m}$  (GF/F) 혹은 0.2  $\mu\text{m}$ (막 필터) 공극 크기의 필터를 통과하는 유기물로 정의하지만 막 필터를 사용하여 분자량에 따라 더 세분할 수 있다. 사용하는 막 필터에 따라 분자량이 10 kDa, 1 kDa 이상인 유기물을 여과할 수 있는데 이렇게 여과된 부분을 HMW DOC(high molecular weight dissolved organic carbon)라고 정의한다. 이보다 작은 분자량을 가진 유기물을 진정한 용존 상태라고 정의한다. HMW DOC는 전체 DOC에 비하여  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 높아서(Aluwihare *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 1996) 해양에서 DOC의 체류 시간이 길어지면서 점점 고분자 물질이 분해되고 분자량이 작은 물질의 상대적 기여도가 증가하는 것으로 해석된다. 특히 Guo *et al.*(1996)은 미국 동부 해안의 Middle Atlantic Bight의 표층수에서 POM, 10 kDa보다 큰 DOC, 1 kDa과 10 kDa 사이의 DOC, 1 kDa 보다 작은 DOC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값들을 비교하고 입자의 크기가 C-14 나이와 상관관계가 있음을 보였다(Fig. 4). 그러나 수심 2600 m의 심층에서는 오히려 10 kDa보다 큰 DOC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값(-709‰)이 1 kDa 보다 작은 DOC의 값(-452‰)보다도 더 낮아서 퇴적물로부터 유출된 DOC가 콜로이드 상의 DOC에 크게 기여하는 것으로 유추되었다(Guo *et al.*, 1996).

DOC의 나이가 수천 년에 이르는 이유와 DOC 순환을 이해하기 위하여 Loh *et al.*(2004)은 HMW DOC를 유기화합물군으로 분리하고  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하였다. HMW DOC 중에서 지방은 매우 작은 부분(0.3% 이하)을 차지하지만  $\Delta^{14}\text{C}$  값은 다른 화합물군에 비하여 훨씬 낮은 것으로 밝혀졌다. 예로 북태평양의 1800 m 수심에서 -881‰인데 C-14 나이로는 약 17000 년이 된다. 산불용성유

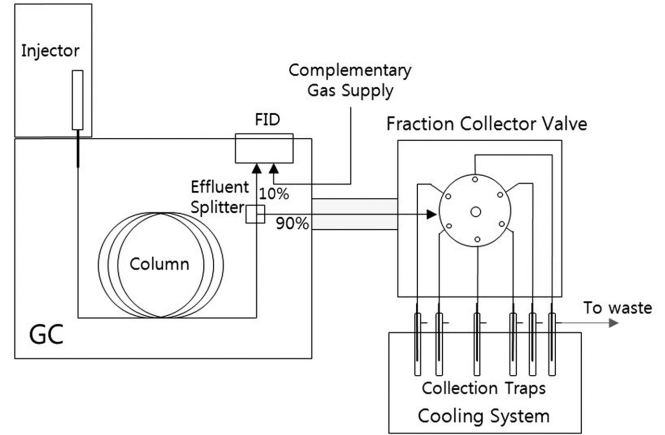
기물은 40-57%를 차지하였는데 전체 HMW DOC에 비하여 조금 낮은  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 보였다. 아미노산이나 탄수화물과 유사한 성질을 가지는(amino acid-like material and carbohydrate-like material) 화합물군은 전반적으로 가장 높은  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 보였다.

**블랙카본(BC):** BC는 화석연료나 생체(biomass)의 불완전한 연소로 생성된 검댕(soot)이나 숯(char)을 의미한다. BC는 중크롬산염과 황산으로 처리하는 화학적인 방법(Masiello and Druffel, 1998) 또는 375 °C로 열을 가하여 불안정하고 약한(labile) 유기물을 제거하는 방법(Gustafsson *et al.*, 1997)으로 분리한다. Masiello and Druffel(1998)은 화석연료 사용 이전의 BC의 순환을  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 이용하여 연구하였다. 대륙에서 수백 km 이상 떨어진 두 정점에서 BC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 퇴적유기물의 값보다 낮아서 BC가 퇴적되기 전에 이미 DOC나 육상의 토양과 같은 다른 탄소 저장고에서 오랜 시간을 보냈다는 것을 의미한다. Dickens *et al.*(2004)은 산업혁명 이전에 퇴적된 해양퇴적물에서 아마도 가장 분해되기 어려운 유기물인 흑연 BC를 광물질제거, 가수분해, 열산화를 거쳐 분리하고  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하여 이들이 암석으로부터 풍화된 흑연 BC임을 보였다. 흑연 BC는 미국 워싱턴주 연안에서 퇴적물 유기탄소의 상당부분(8%까지)을 차지하였다. 이 결과는 C-14가 고갈된 BC 중의 상당 부분이 화석연료에서 기원한 것이 아니라 암석의 풍화에서 기인한 것일 수 있으므로 단순히 BC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 이용하여 화석연료의 불완전 연소에서 기원한 BC의 비율을 추정할 경우 이 값이 과대평가 될 수 있음을 보여준 것이다.

최근의 BC의 해양환경으로의 유입을 살펴본 연구에서는 주로 BC의 기원 물질을 화석연료의 연소와 생체물질 연소로 구분하는데  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 이용하였다. Flores-Cervantes *et al.*(2009)은 미국 북동부의 산업화된 지역으로부터 대기를 통하여 공급되는 BC의 영향을 알아보기 위하여 Maine 만의 부유입자 중 BC의 농도와  $\Delta^{14}\text{C}$  값을 측정하였다. 보스톤 연안에 가까운 정점들에서는 BC의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 -800‰보다도 낮게 측정되어 화석연료에 기인한 BC가 주를 이루었으나 해안에서 멀어질수록 화석연료의 기여도가 최소 15%로 줄어드는 것을 보여주었다. 이와 유사한 연구로 C-14를 이용하여 남아시아와 인도양에서 겨울 계절풍의 에어로졸(Atmospheric Brown Cloud)에 포함된 BC의 기원을 밝힌 연구가 있다(Gustafsson *et al.*, 2009).

**분자수준의 특정 유기화합물의 C-14 분석**

이론상 GC나 HPLC로 바탕선 분리가 가능한 화합물의 경우 분취 장치를 장착하면 분리가 가능하지만 해양 시료의 경우 C-14 측



**Fig. 5.** Schematics of a PCGC (Preparative Capillary Gas Chromatograph) system with a fraction collector.

정이 가능한 양의 시료를 획득할 수 있는지가 함께 고려되어야 한다. 각 분리 방법에 따라 분리 가능한 화합물을 Table 1에 정리하였다. 유기화합물 중에서 생물학적 기원을 비교적 확실히 구분할 수 있거나 알케논과 같이 서식환경에 대한 정보를 제공할 수 있는 것들이 특히 더 유용하게 쓰일 수 있다. 생지구화학에서 이런 유기화합물들을 바이오마커라고 부르는데 바이오마커와 C-14를 결합한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

PCGC의 경우 칼럼 크로마토그래피로 일차 정제한 시료를 주입하는데 고용량의 칼럼을 사용하여 주입할 수 있는 시료량을 극대화 한다. 칼럼을 통과한 시료의 10% 이하만 검출기로 보내지고 나머지는 분취 장치로 보내진다(Fig. 5; Eglinton *et al.*, 1996, 1997). 분취 장치는 보통 6개의 트랩이 장착되어 있는데 원하는 화합물이 용리되는 시간 동안만 운반기체의 흐름이 특정 트랩으로 향하도록 컴퓨터로 밸브를 조작하여 준다. 충분한 시료를 얻는 것이 관건이며 일 주일 정도까지도 시료를 연속해서 주입해 주어야 겨우 100 µgC 정도를 얻는 경우도 있다. 시료량이 부족하면 가령 짧은 사슬 길이의 포화지방산들을 한꺼번에 모으는 경우처럼 유사한 생지구화학적 성질을 가진 몇 개의 화합물들을 하나의 트랩에 모을 수도 있다. HPLC를 이용한 분리도 유사한 과정으로 이루어진다. 필요한 경우 순수한 화합물을 얻기 위하여 몇 가지 과정을 접목할 수 있다. 예를 들면 PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)의 근원을 화석연료 연소와 생체의 소각으로 구분하기 위하여 C-14를 사용할 수 있는데 이 때 PAHs는 칼럼 크로마토그래피로 대

**Table 1.** Examples of organic compounds that are being used for C-14 measurements (Ingalls and Pearson, 2005)

Purified by Bulk Separation Techniques		Purified by Preparative Capillary GC		Purified by HPLC	
Biomarker	Primary Source	Biomarker	Primary Source	Biomarker	Primary Source
Alkenones	Coccolithophorids	<i>n</i> -alkanes	Higher Plants	Ether-linked Isoprenoids	Archaea
DNA	Ubiquitous	<i>n</i> -alkanols	Zooplankton, Higher Plants	Amino Acids	Ubiquitous
Collagen	Animals	C:40 isoprenoids	Archaea	Sugars	Ubiquitous
Cellulose	Higher Plants	Sterols	Eukaryotes	Nucleic Acids	Ubiquitous
Lignin	Higher Plants	Hopanoids	Bacteria	Pigments	Plants, Algae
Black carbon	Fossil Fuel, Biomass Burning	Lignin phenols	Higher Plants	Sterols	Eukaryotes
		PAHs, PCBs	Combustion, Industry	phospholipids	Ubiquitous

략적인 분리 후 HPLC를 이용하여 미분리혼합물(unresolved complex mixture)을 추가로 제거하고 마지막으로 PCGC로 개별 유기화합물로 분리하면 된다(Reddy *et al.*, 2002).

어떤 유기화합물들은 고가의 분리 기기를 이용하지 않고 화학적인 방법을 통하여 분리할 수 있는데 알케논이 이 경우에 해당된다. 알케논은 탄소가 36, 37, 38개 사슬로 구성되어 있으며 트랜스 이중결합을 2-4개 포함한 케톤을 일컫는다. 알케논은 분자량이 커서 PCGC로 분리하기 힘들지만 트랜스 이중결합으로 인한 직선구조, 이중결합의 존재 등의 특징을 이용하여 화학적 방법으로 분리할 수 있다(Ohkouchi *et al.*, 2005). 간단히 설명하면 먼저 용매로 추출한 지방을 염기하에 가수분해한 후 중성의 화합물들을 노멀핵산을 이용하여 액체-액체 추출법으로 추출한다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 중성 화합물들 중 케톤과 유사한 극성을 가진 물질들을 분리한다. 다음 단계로 유레아 결정 생성 시 격자에 일직선 구조의 화합물들이 갇히는 것을 이용하여 일직선 구조의 케톤을 분리한다. 이로부터 질산은으로 코팅된 실리카겔 칼럼을 이용하여 불포화 화합물들을 분리하면 순수한 알케논을 얻을 수 있다.

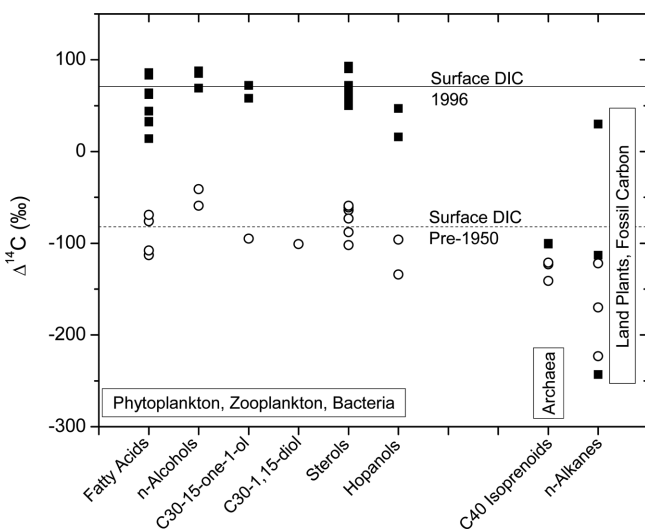
특정 유기화합물의 C-14 자료의 해양연구에의 활용 예는 POC와 DOC의 순환 연구, 퇴적물의 수평 이동 추적, 퇴적물의 연대 측정, 육상기원 유기물의 거동 이해, 미생물 유기물의 기원 물질 추적, 할로젠화 유기물의 기원 추적 등으로 나누어서 기술하였다.

**POC의 기원 연구:** POC로부터 특정 유기화합물을 분리하여  $\Delta^{14}C$ 를 측정한 연구는 대부분 충분한 시료량을 얻기 용이한 퇴적물의 연구에 집중되어 왔다. 특히 PCGC로 비교적 쉽게 분리 가능한 포화지방산, *n*-alkane, *n*-alkanol 등이 유기물의 기원을 밝히는 연구에 주로 사용되어 왔다. Pearson *et al.*(2001)은 캘리포니아 연안의 Santa Monica 만과 Santa Barbara 만 퇴적물에서 유기물의 기원을 밝히기 위하여 식물플랑크톤, 동물플랑크톤, 박테리아, 고세균, 육상고등식물, 화석기원 유기물들을 대표하도록 선택

된 지방산, *n*-alkane, *n*-alcohol, sterol, hopanol, diol, 고세균의 isoprenoid 지방 화합물의  $\Delta^{14}C$ 를 측정하였다(Fig. 6). 그 결과 플랑크톤을 대표하는 화합물의  $\Delta^{14}C$  값은 표층수 DIC의 값과 잘 일치하였으나, 박테리아를 대표하는 hopanol의 경우 심층에서  $\Delta^{14}C$  값이 표층수 DIC보다 낮아서 심층에서 DIC를 이용한 합성이 소량 이루어지는 것으로 밝혀졌다. 특히 *n*-alkane의 경우 화석 기원의 탄소와 육상고등식물 기원의 탄소가 섞여있는 것으로 나타났다. 고세균의 isoprenoids의  $\Delta^{14}C$  값은 이들이 화학합성을 함을 보여주었다. Drenzek *et al.*(2007)은 포화지방산과 *n*-alkane의 농도 분포와  $\Delta^{14}C$  값을 이용하여 북극해 Beaufort 해에서 퇴적유기물의 기원을 육상식물, 해양생물, 퇴적암에서 풍화된 유기물로 나누고 각각의 기여도를 동위원소 질량 밸런스를 통하여 추정하였다.

**DOC 순환 연구:** DOC의 경우 특정 당당류를 분리하여  $\Delta^{14}C$ 를 측정한 연구들은 표층수 DOC의 당당류(glucose, galactose, mannose, xylose, rhamnose, fucose, arabinose)들의  $\Delta^{14}C$  값이 표층수 DIC의 값과 동일하여 이들이 새롭게 생산되고 있음을 보여주었다(Aluwihare *et al.*, 2002; Repeta and Aluwihare, 2006). 이 결과는 표층수의 DOC가 적어도 두 개의 성분(오래된 잘 분해되지 않는 성분과 근래에 생성된 신선한 유기물 성분)으로 구성되어 있다는 단순한 가정(Williams and Druffel, 1987)이 의미가 있음을 알려준다(Aluwihare *et al.*, 2002; Repeta and Aluwihare, 2006). 심층수 DOC의 당당류들 역시  $\Delta^{14}C$  값이 DIC 값보다는 조금 높으며 HMW DOC의 값보다는 훨씬 높아서 이들이 표층수에서 생산된 후 심층수 순환에 의하여 심해로 이동된 것이 아니라 POC의 침강 등 비교적 빠른 과정에 의하여 이동된 것임을 보여주었다. 또한 심해에서 DIC의 값과 유사한  $\Delta^{14}C$  값은 이들 당당류가 심해에서 DIC로부터 합성되었을 가능성도 암시한다.

**알케논을 이용한 퇴적물 이동 연구:** 알케논은 해양의 표층에서 석회비늘편모류(coccolithophores)에 의하여 생산되므로(호수에서도 생산되기는 하지만) 해양유기물을 대표할 수 있는 화합물이다. 또한 서로 다른 개수의 이중결합을 가진 알케논의 분포는 생산될 당시의 해수의 온도 정보를 가지고 있어서(Prahl and Wakeham, 1987)  $\Delta^{14}C$  자료와 함께 이용하면 해양유기물이 생산된 후 최종적으로 퇴적되기까지 겪는 과정에 대한 이해를 높일 수 있다. 좋은 예가 해양유기물이 생산된 곳에서 수백 km 떨어진 곳까지 이동된 후 퇴적될 수 있음을 보인 Ohkouchi *et al.*(2002)의 연구이다. Bermuda 해양대는 지난 23000 년 동안 퇴적 속도가 12-160 cm/kyr로 매우 빨라서 고해양학의 고해양학 자료를 얻을 수 있는 곳으로 많은 고해양학 연구가 이루어진 곳이다(예로 Sachs and Lehman, 1999). 그러나 이곳에 퇴적되는 유기물이 지리학적으로 다른 해역에서 생산된 후 이동되어 퇴적된 것이라면 복원된 고환경이 이 해역이 아닌 다른 해역의 것일 수 있으므로 퇴적물의 지리적 기원을 정확히 파악하는 것은 매우 중요한 일이다. Ohkouchi *et al.*(2002)은 동일 퇴적물 층의 알케논과 유공충의 C-14 나이를 비교해 본 결과 알케논의 나이가 평균 4000 년 이상 더 많다는 것을 발견하였다. 유공충은 모래 입자 크기라 생산된 해역에서 침강하여 퇴적되며 해류가 특이하게 강하지 않는 한 다른 해역으로 이동되기 어렵다. 따라서 알케논과 유공충의 나이 차이에 대한 가장 논리적인 해석은 알케논으로 대표되는 유기물이 다른 해역에서 생산된 후 오랜 시간에 걸쳐 퇴적된 해역까지 이동되어 왔다는 것



**Fig. 6.**  $\Delta^{14}C$  values of lipid biomarkers in the Santa Monica Basin (redrawn from Pearson *et al.*, 2001). Postbomb samples are from 0-2.5 cm horizons (solid symbols) and prebomb samples are from 2.5-7.5 cm horizons (open symbols).



이다. 이 논문의 저자들은 이 위치에서 퇴적물 내의 알케논 분포로부터 추정된 온도가 과거 1000년 동안 수온이 7°C 가량 감소한 것처럼 보이는 이유가 실제 수온 감소에 기인한 것이 아니라 알케논이 훨씬 북쪽의 Lorentian Fan에서 생산된 후 이동되어 왔기 때문이라고 해석하였다. Lorentian Fan 해역은 강한 심층서안류(Deep Western Boundary Current)가 지나가는 곳으로 강한 해류의 흐름이 퇴적물을 재부유시키기로 유명한 곳이다(Hollister and Nowell, 1991). 이렇게 재부유된 입자들이 심층해류를 타고 남하한 후 Northern Recirculation Gyre나 Worthington Gyre를 타고 Bermuda 해양대로 이동되었을 가능성이 제시되었다. 알케논을 이용한 퇴적물 이동에 관한 보다 많은 정보는 Mollenhauer *et al.*(2005)을 참고하기 바란다.

**퇴적물 연대측정에 이용:** Pearson *et al.*(2000)은 Santa Monica 분지에서 스테롤의  $\Delta^{14}C$  값이 표층수 DIC의 값을 잘 반영한다는 것을 보인 바 있다. 이에 근거하여 퇴적물의 연대측정에 특정 유기화합물의  $\Delta^{14}C$  값이 이용되기도 한다. 특히 남극대륙사면과 같이 수온이 낮아서 유공충이 서식하기 어렵고, 나이가 다른 육상기원 유기물이 해양기원 유기물과 함께 퇴적될 수 있는 환경에서 유기물전체의 C-14 자료를 이용할 경우 오차가 발생할 수 있는데 이 경우에 특정 유기화합물의 연대측정이 유용할 수 있다. Ohkouchi *et al.*(2003)은 Ross 해 대륙사면의 네 정점에서  $n-C_{14:0} \sim n-C_{28:0}$  포화지방산의  $\Delta^{14}C$  값을 측정하고 그동안 퇴적물의 연대측정에 이용되어 왔던 산불용성유기물의  $\Delta^{14}C$  값과 비교해 보았다. 코어 표층 0-2 cm 층에서 특히 탄소 사슬 길이가 짧은  $n-C_{14:0}$ 와  $n-C_{16:0}$ 은 핵실험 이후(1960년 이후)의 표층수 DIC의  $\Delta^{14}C$  값과 동일하였으나 산불용성유기물의  $\Delta^{14}C$  값은 이보다 유의미하게 낮게 나타났다. 이 결과는  $n-C_{14:0}$ 와  $n-C_{16:0}$ 의  $\Delta^{14}C$  값이 퇴적물 연대측정에 유용하게 사용될 가능성을 제시한 것이다.  $n-C_{16:0}$ 과 산불용성유기물의  $\Delta^{14}C$  값을 이용하여 계산한 퇴적 속도는 각각 7.5 cm/yr와 15 cm/yr로 큰 차이를 보여 유기물을 이용한 연대측정 및 퇴적 속도 계산 시 주의가 필요함을 보여주었다. 이들 짧은 사슬 길이의 포화지방산은 해양환경에서 비교적 풍부하게 존재하므로  $\Delta^{14}C$  측정에 충분한 시료량을 얻기에 비교적 용이하다는 장점이 있다. 포화지방산과 더불어 스테롤이나 isoprenoid alkenes 역시 식물플랑크톤에 의하여 생산되므로 해양퇴적물의 연대측정에 이용될 수 있는 가능성이 있다(Pearson and Eglinton, 2000).

**미생물의 먹이원 추적:** 미생물의 먹이원 추적에 미생물의 특징적인 화합물의  $\Delta^{14}C$  값을 이용할 수 있다. 특히 석유 또는 화석연료에 근거한 화합물, 케로젠 등 이미 C-14가 모두 고갈된 유기물은  $\Delta^{14}C$  값이 -1000% 이어서 비교적 최근에 생성된 유기화합물들과 쉽게 구분된다. 따라서 이들을 먹이원으로 하는 미생물의 바이오마커(예를 들어 가지가 달린 포화지방산 또는 고세균의 막 지방 화합물)의 C-14를 분석하면 미생물이 이들을 먹이원으로 하는지 판단할 수 있다. 또한 심해에서 고세균이 화학합성을 하는지 여부도 자가영양의 경우 탄소의 기원이 되는 DIC의  $\Delta^{14}C$  값과 종속영양일 경우 먹이원이 되는 POC의  $\Delta^{14}C$  값이 확연히 차이가 나므로 고세균 바이오마커의 C-14 분석을 통하여 확인할 수 있다. 적절한 끝성분(end member) 값을 사용하면 두 근원 물질의 상대적인 기여도를 유추할 수도 있다.

해저 열수계에서 퇴적물 위에 매트를 형성하며 서식하는 미생

물의 경우 환원된 황을 이용한 화학합성을 주요 에너지원으로 하는 경우가 있다. Guaymas 분지의 경우 특이하게 높은 퇴적물로 인하여 현생퇴적물이 석유로 변환되는 곳이다. 이렇게 생성된 석유는 퇴적물에서 수직 이동하여 열수공을 통하여 분출되거나 공극수를 통한 느린 흐름을 따라 해수로 유출된다. 박테리아가 화학합성을 하는지 아니면 유출되는 석유를 섭취하는지 박테리아의 바이오마커인 가지가 달린 포화지방산의  $\Delta^{14}C$  값을 두 기원 물질의 값과 비교함으로써 알 수 있다. Pearson *et al.*(2005)은 박테리아가 석유를 섭취한다는 것을 anteiso-C<sub>15:0</sub>의  $\Delta^{14}C$  값을 측정하여 밝히고 이렇게 생산된 유기물이 상위 종속영양생물에 의하여 이용되는 것을 진핵생물 스테롤의  $\Delta^{14}C$  값을 측정하여 보였다.

해양 표층의 미생물은 대부분 박테리아가 우점하지만 심해로 가면서 고세균의 중요성이 점점 커진다(Karner *et al.*, 2001). 이들 고세균이 화학합성으로 유기물을 합성하는지 아니면 POC를 섭취하는지 밝히기 위하여 Ingalls *et al.*(2006)은 고세균의 특징적인 막 지방 화합물들을 분리하여  $\Delta^{14}C$ 를 측정하였다. 고세균은 박테리아와 달리 막 지방이 한 층으로 되어 있으며 triglycerol과 긴 탄소사슬이 에스테르 결합이 아닌 에테르 결합으로 이어져 있다. 이런 특징 때문에 이 화합물들은 GDGTs (Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers)로 불리는데 몇몇 GDGT들의 비율이 서식 온도의 지시자로 이용되기 시작하였다(TEX<sub>86</sub>; Schouten *et al.*, 2002). 하와이 섬의 Natural Energy Laboratory of Hawaii Authority의 취수 장치를 이용하여 다량의 표층수와 심층수를 여과하여 얻은 입자 시료의 GDGT들의  $\Delta^{14}C$ 를 측정한 결과 표층수 시료의 경우는 표층수 DIC와 동일한 값을 보였지만 심층수 시료의 경우 예상 먹이원인 POC의  $\Delta^{14}C$  값(표층수 DIC의  $\Delta^{14}C$  값과 동일)보다 훨씬 낮으며 오히려 해당 수심에서 DIC의 값에 가까워 DIC를 이용한 화학합성이 고세균의 주된 영양원인 것으로 밝혀졌다. 저자들은 POC와 해당 수심의 DIC의  $\Delta^{14}C$  값을 끝성분으로 하여 질량 균형을 계산한 결과 약 83% 정도의 고세균 유기물이 화학합성으로 생산되었음을 제시하였다(Ingalls *et al.*, 2006). 이후 동일한 장소에서 표층, 670 m, 915 m의 해수 시료를 여과하여 얻어진 서로 다른 크기의 입자(입자에 붙어 사는 미생물을 대표하는 0.5  $\mu\text{m}$ 보다 큰 입자와 수층에 떠다니는 미생물을 대표하는 0.2-0.5  $\mu\text{m}$  입자)로부터 DNA를 추출하여  $\Delta^{14}C$ 를 측정한 실험 역시 이와 유사한 결과를 보였다(Hansman *et al.*, 2009). 이 경우 DNA는 박테리아와 고세균을 모두 포함하였는데 670 m에서는 표층수 POC의  $\Delta^{14}C$  값보다 현저히 낮고 오히려 동일 수심의 DIC의 값과 유사한  $\Delta^{14}C$  값을 가져 화학합성에 의한 유기물 생성이 POC를 이용한 종속영양보다 우세함을 보였다. 그러나 915 m에서는 오히려 DIC 값보다 표층수 POC 값에 가까운 결과를 보여 미생물의 자가영양과 종속영양 정도가 수심에 따라서 큰 차이가 날 수도 있음을 암시하였다.

**오염물질의 기원:** C-14를 이용하여 해양생물 체내에 축적된 유기화합물의 기원이 인간활동에 의한 오염물질인지를 밝히는 연구의 한 예로 Teuten *et al.*(2005)을 들 수 있다. PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)는 내연제로 사용되는 오염물질이다. 해양의 포유류에 축적되는 methoxylated PBDEs(MeOPBDEs)의 경우 해면이나 조류 등에서 자연적으로 관측되기도 하지만 인공적으로 합성된 PBDEs가 이들의 주요 전구물질일 가능성도 존재한다. 저자

들은 한 부리고래의 지방층 10 kg으로부터 MeOPBDEs를 분리해서  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하였는데 MeO-BDE-47, MeO-BDE-68의  $\Delta^{14}\text{C}$  값이 대서양 표층수의 DIC  $\Delta^{14}\text{C}$  값인 +100-120%과 동일하였다. 이는 이 화합물들이 인공 화합물이 아니라 해양생물에 의하여 합성된 물질임을 나타낸다. 이 연구결과는 어떤 생물이 이들 유기화합물들을 생산하는지, 어떤 경로를 통하여 해양 포유류에게 축적되는지 등 새로운 질문을 던져 주었다.

### 맺음말

이상에서 C-14의 측정 방법과 농도 표현에 대하여 간단히 소개하고 C-14를 이용한 유기물 순환 연구의 예들을 살펴보았다. 덧붙여서 자연상태의 C-14를 이용할 때 심각하게 주의하여야 하는 것은 바로 시료의 오염 문제이다. 기술한 바와 같이 자연상태의 C-14 농도는 약 1조 개의 탄소 중 한 개 정도이다. 따라서 일차생산 측정 등에 주로 사용되는 C-14로 레이블된 시약들은 자연상태의 C-14를 이용하는 연구자들에게는 중대한 위협이 된다. 일단 C-14로 오염되었던 실험실은 오염제거가 매우 힘들다. 따라서 C-14 시료 채취시에는 각별한 주의가 요구되며 C-14로 레이블된 시약을 사용하는 연구자들 역시 실험실이나 연구선 자체를 오염시키지 않도록 각별히 주의하여야 한다. 미국, 일본 등에서는 오염의 소지가 있는 동위원소를 사용하고자 할 경우 동위원소 전용 밴(컨테이너)을 선적하고 여기서만 실험을 할 수 있도록 제한하는 등 안전 조치를 취하고 있다. 실험실이나 연구선이 C-14에 오염되었는지를 미리 알아야 하는데 사전에 의심지역을 비눗물을 묻힌 스펀지로 닦아서 분석센터에 보내면 비교적 빠른 시일(수주일) 이내에 결과를 알려주는 서비스가 존재한다. 여기에 소요되는 비용은 C-14 시료 1개 분석 비용의 절반에 못미치므로 이런 과정을 거치는 노력은 꼭 필요하다.

이제 C-14는 실험실에서 특별한 전처리를 거치지 않고도 바로 시료를 분석센터에 보내어 결과를 얻는 것이 가능하게 되었다. 분석 비용이 비교적 크다는 문제점은 여전히 존재한다. WHOI NOSAMS의 경우 이산화탄소 상태로 변환된 시료의 경우  $\delta^{13}\text{C}$  분석을 포함하여 시료 당 약 400 미국달러, 아무 처리도 하지 않은 퇴적유기물이나 용존무기탄소 분석을 위한 해수 시료 등은 약 700-800 미국달러 정도의 비용이 소요된다(논문 작성 당시 기준). 국내에도 서울대학교 기초과학공동기기원에 4130-Tandetron AMS/MPS, 한국지질자원연구원에 1 MV HVEE/4110Bo-AMS-3가 갖추어져 있으며 NOSAMS 보다 작은 비용으로 분석이 가능하다. 이런 분석 서비스 덕분에 C-14를 이용한 연구의 진입장벽은 크게 낮아졌다. 앞으로 국내의 많은 연구자들이 활발하게 C-14를 해양 연구에 활용하게 되기를 기대한다.

### 사 사

이 논문 작성에 도움을 주신 김민경, 이인직, 장가람 씨, 그리고 원고를 읽고 유익한 조언을 주신 강동진, 정희수 심사위원께 감사사를 드린다. 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임을 밝힌다(No. 2010-0026520).

### 참고문헌

- Aluwihare, L.I., D.J. Repeta, and R.F. Chen, 2002. Chemical composition and cycling of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight. *Deep-Sea Res. II*, **49**: 4421-4437.
- Arnold, J.R. and W.F. Libby, 1949. Age determinations by radiocarbon content: Checks with samples of known age. *Science*, **110**: 678-680.
- Benner, R., B. Benitez-Nelson, K. Kaiser, and R.M.W. Amon, 2004. Export of young terrigenous dissolved organic carbon from rivers to the Arctic Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **31**: L05305, doi:05310.01029/02003GL019251.
- Bennett, C.L., R.P. Beukens, M.R. Clover, H.E. Gove, R.B. Liebert, A.E. Litherland, K.H. Purser, and W.H. Sondheim, 1977. Radiocarbon dating using electrostatic accelerators-negative ions provide the key, *Science*. **198**: 508-510.
- Berelson, W.M., 2002. Particle settling rates increase with depth in the ocean. *Deep-Sea Res. II*, **49**: 237-251.
- Blair, N.E., E.L. Leithold, S.T. Ford, K.A. Peeler, J.C. Holmes, and D.W. Perkey, 2003. The persistence of memory: The fate of ancient sedimentary organic carbon in a modern sedimentary system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 63-73.
- Brandes, J.A., C. Lee, S. Wakeham, M. Peterson, C. Jacobsen, S. Wirick, and G. Cody, 2004. Examining marine particulate organic matter at sub-micron scales using scanning transmission X-ray microscopy and carbon X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Mar. Chem.*, **92**: 107-121.
- Broecker, W.S. and E.A. Olson, 1959. Lamont radiocarbon measurements VI. *Radiocarbon*, **1**: 111-132.
- Conte, M.H., N. Ralph, and E.H. Ross, 2001. Seasonal and interannual variability in deep ocean particle fluxes at the Oceanic Flux Program (OFP)/Bermuda Atlantic Time Series (BATS) site in the western Sargasso Sea near Bermuda. *Deep-Sea Res. II*, **48**: 1471-1505.
- Dickens, A.F., Y. Glinas, C.A. Masiello, S. Wakeham, and J.I. Hedges, 2004. Reburial of fossil organic carbon in marine sediments. *Nature*, **427**: 336-339.
- Dittmar, T., B. Koch, N. Hertkorn, and G. Kattner, 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods*, **6**: 230-235.
- Drenzek, N.J., D.B. Montlucon, M.B. Yunker, R.W. Macdonald, and T.I. Eglinton, 2007. Constraints on the origin of sedimentary organic carbon in the Beaufort Sea from coupled molecular  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  measurements. *Mar. Chem.*, **103**: 146-162.
- Druffel, E.R.M. and P.M. Williams, 1990. Identification of a deep marine source of particulate organic carbon using bomb  $^{14}\text{C}$ . *Nature*, **347**: 172-174.
- Druffel, E.R.M., P.M. Williams, J.E. Bauer, and J.R. Ertel, 1992. Cycling of Dissolved and Particulate Organic Matter in the Open Ocean. *J. Geophys. Res.*, **97**: 15639-15659.
- Eglinton, T.I., L.I. Aluwihare, J.E. Bauer, E.R. M. Druffel, A.P. McNichol, 1996. Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrices for radiocarbon dating. *Anal. Chem.*, **68**: 904-912.

- Eglinton, T.I., B.C. Benitez-Nelson, A. Pearson, A.P. McNichol, J.E. Bauer, and E.R.M. Druffel, 1997. Variability in Radiocarbon Ages of Individual Organic Compounds from Marine Sediments. *Science*, **277**: 796–799.
- Eglinton, T.I., G. Eglinton, L. Dupont, E.R. Sholkovitz, D. Montlucan, and C.M. Reddy, 2002. Composition, age, and provenance of organic matter in NW African dust over the Atlantic Ocean. *Geochem., Geophys., Geosyst.*, **3**: 10.1029/2001GC000269.
- Flores-Cervantes, D.X., D.L. Plata, J.K. MacFarlane, C.M. Reddy, and P.M. Gschwend, 2009. Black carbon in marine particulate organic carbon: Inputs and cycling of highly recalcitrant organic carbon in the Gulf of Maine. *Mar. Chem.*, **113**: 172–181.
- Godwin, H., 1962. Radiocarbon dating. *Nature*, **195**: 943–945.
- Goni, M.A., M.B. Yunker, R.W. Macdonald, and T.I. Eglinton, 2005. The supply and preservation of ancient and modern components of organic carbon in the Canadian Beaufort Shelf of the Arctic Ocean. *Mar. Chem.*, **93**: 53–73.
- Guo, L. and P.H. Santschi, 1996. A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Mar. Chem.*, **55**: 113–127.
- Guo, L., P.H. Santschi, L.A. Cifuentes, S.E. Trumbore, and J. Southon, 1996. Cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the Middle Atlantic Bight as revealed by carbon isotopic ( $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ ) signatures. *Limnol. Oceanogr.*, **41**: 1242–1252.
- Gustafsson, O., F. Haghseta, C. Chan, J.K. MacFarlane, and P.M. Gschwend, 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 203–209.
- Gustafsson, O., M. Krusa, Z. Zencak, R.J. Sheesley, L. Granat, E. Engstrom, P.S. Praveen, P.S. Rao, C. Leck, and H. Rodhe, 2009. Brown clouds over south Asia: Biomass or fossil fuel combustion?. *Science*, **323**: 495–498.
- Hansell, D.A. and C.A. Carlson, 1998. Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon. *Nature*, **395**: 263–266.
- Hansman, R., S. Griffin, J.T. Watson, E.R.M. Druffel, A.E. Ingalls, A. Pearson, and L.I. Aluwihare, 2009. The radiocarbon signature of microorganisms in the mesopelagic ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**: 6513–6518.
- Hedges, J.I. and J.H. Stern, 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanogr.*, **29**: 657–663.
- Hedges, J.I., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. Chem.*, **39**: 67–39.
- Hedges, J.I., J.A. Baldock, Y. Gelinas, C. Lee, M. Peterson, and S.G. Wakeham, 2001. Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature*, **409**: 801–804.
- Hollister, C.D. and A.R.M. Nowell, 1991. Prologue: Abyssal storms as a global geologic process. *Mar. Geol.*, **99**: 275–280.
- Honda, M.C., M. Kusakabe, S. Nakabayashi, and M. Katagiri, 2000. Radiocarbon of sediment trap samples from the Okinawa trough: lateral transport of  $^{14}\text{C}$ -poor sediment from the continental shelf. *Mar. Chem.*, **68**: 231–247.
- Honjo, S., 1982. Seasonality and interaction of biogenic and lithogenic particulate flux at the Panama Basin. *Science*, **218**: 883–884.
- Hwang, J. and E.R.M. Druffel, 2003. Lipid-like material as the source of the uncharacterized organic carbon in the ocean?. *Science*, **299**: 881–884.
- Hwang, J. and E.R.M. Druffel, 2005. Blank correction for  $\Delta^{14}\text{C}$  measurements in organic compound classes of oceanic particulate matter. *Radiocarbon*, **47**: 75–87.
- Hwang, J., E.R.M. Druffel, and J.E. Bauer, 2006a. Incorporation of aged dissolved organic carbon (DOC) by oceanic particulate organic carbon (POC): An experimental approach using natural carbon isotopes. *Mar. Chem.*, **98**: 315–322.
- Hwang, J., E.R.M. Druffel, T.I. Eglinton, and D.J. Repeta, 2006b. Source(s) and cycling of the nonhydrolyzable organic fraction of oceanic particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**: 5162–5168.
- Hwang, J., E.R.M. Druffel, and T.I. Eglinton, 2010. Widespread influence of resuspended sediments on oceanic particulate organic carbon: Insights from radiocarbon and aluminum contents in sinking particles. *Global Biogeochem. Cycles*, **24**: GB4016, doi:4010.1029/2010GB003802.
- Ingalls, A.E. and A. Pearson, 2005. Ten years of compound-specific radiocarbon analysis. *Oceanography*, **18**: 18–31.
- Ingalls, A.E., S.R. Shah, R.L. Hansman, L.I. Aluwihare, G.M. Santos, E.R.M. Druffel, and A. Pearson, 2006. Quantifying archaeal community autotrophy in the mesopelagic ocean using natural radiocarbon. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**: 6442–6447.
- Ishikawa, N., M. Uchida, Y. Shibata, and I. Tayasu, 2010. A new application of radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) concentrations to stream food web analysis. *Nucl. Instr. Meth. B*, **268**: 1175–1178.
- Jull, A.J.T. and G.S. Burr, 2006. Accelerator mass spectrometry: Is the future bigger or smaller?. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **243**: 305–325.
- Kang, D.-J. M.-K. Park and K.-R. Kim, 2001. Application of AMS Radiocarbon in Earth system Science Studies. *J. of Korean Physical Society*, **39**: 755–761.
- Kao, S.-J. and K.-K. Liu, 1996. Particulate organic carbon export from a subtropical mountainous river (Lanyang Hsi) in Taiwan. *Limnol. Oceanogr.*, **41**: 1749–1757.
- Karner, M.B., E.F. DeLong, and D.M. Karl, 2001. Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean. *Nature*, **409**: 507–510.
- Komada, T., E.R.M. Druffel, and S.E. Trumbore, 2004. Oceanic export of relict carbon by small mountainous rivers. *Geophys. Res. Lett.*, **31**: L07054, doi:07010.01029/02004GL019512.
- Komada, T., M.R. Anderson, and C.L. Dorfmeier, 2008. Carbonate removal from coastal sediments for the determination of organic carbon and its isotopic signatures,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$ : comparison of fumigation and direct acidification by hydrochloric acid. *Limnol. Oceanogr. Methods*, **6**: 254–262.
- Lee, C., S. Wakeham, and C. Arnosti, 2004. Particulate organic matter in the sea: the composition conundrum. *Ambio*, **33**: 565–575.
- Liu, Z., J. Mao, M.L. Peterson, C. Lee, S.G. Wakeham, and P.G. Hatcher, 2009. Characterization of sinking particles from the northwest Mediterranean Sea using advanced solid-state NMR. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**: 1014–1026.
- Loh, A.N., J.E. Bauer, and E.R.M. Druffel, 2004. Variable ageing and storage of dissolved organic components in the open ocean. *Nature*, **430**: 877–881.

- Masiello, C.A. and E.R.M. Druffel, 1998. Black Carbon in Deep-Sea Sediments. *Science*, **280**: 1911–1913.
- Masiello, C.A. and E.R.M. Druffel, 2001. Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **15**: 407–416.
- McNichol, A.P. and L.I. Aluwihare, 2007. The power of radiocarbon in biogeochemical studies of the marine carbon cycle: Insights from studies of dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC). *Chem. Rev.*, **107**: 443–466.
- McNichol, A.P., E.A. Osborne, A.R. Gagnon, B. Fry, and G.A. Jones, 1994. TIC, TOC, DIC, DOC, PIC, POC-unique aspects in the preparation of oceanographic samples for  $^{14}\text{C}$ -AMS. *Nucl. Instr. and Meth. B*, **92**: 162–165.
- Mollenhauer, G., M. Kienast, F. Lamy, H. Meggers, R.R. Schneider, J.M. Hayes, and T.I. Eglinton, 2005. An evaluation of  $^{14}\text{C}$  age relationships between co-occurring foraminifera, alkenones, and total organic carbon in continental margin sediments. *Paleoceanography*, **20**: PA1016.
- Nelson, D.E., R.G. Korteling, and W.R. Stott, 1977.  $^{14}\text{C}$  detection at natural concentrations. *Science*, **198**: 507–508.
- Ohkouchi, N., T.I. Eglinton, and J.M. Hayes, 2003. Radiocarbon dating of individual fatty acids as a tool for refining Antarctic margin sediment chronologies. *Radiocarbon*, **45**: 17–24.
- Ohkouchi, N., T.I. Eglinton, L.D. Keigwin, and J.M. Hayes, 2002. Spatial and temporal offsets between proxy records in a sediment drift. *Science*, **298**: 1224–1227.
- Ohkouchi, N., L. Xu, C.M. Reddy, D. Montlucon, T.I. Eglinton, 2005. Radiocarbon dating of alkenones from marine sediments: I. Isolation protocol. *Radiocarbon*, **47**: 401–412.
- Passow, U., R.F. Shipe, A. Murray, D.K. Pak, M.A. Brzezinski, and A.L. Allredge, 2001. The origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in the sedimentation of particulate matter. *Cont. Shelf Res.*, **21**: 327–346.
- Pearson, A. and T.I. Eglinton, 2000. The origin of n-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: a model based on compound-specific  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  data. *Org. Geochem.*, **31**: 1103–1116.
- Pearson, A., T.I. Eglinton, A.P. McNichol, 2000. An organic tracer for surface ocean radiocarbon. *Paleoceanography*, **15**: 541–550.
- Pearson, A., J.S. Seewald, and T.I. Eglinton, 2005. Bacterial incorporation of relict carbon in the hydrothermal environment of Guaymas Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**: 5477–5486.
- Pearson, A., A.P. McNichol, R.J. Schneider, K.F.V. Reden, and Y. Zheng, 1998. Microscale AMS  $^{14}\text{C}$  measurement at NOSAMS. *Radiocarbon*, **40**: 61–75.
- Pearson, A., A.P. McNichol, B.C. Benitez-Nelson, J.M. Hayes, and T.I. Eglinton, 2001. Origin of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: A case study using compound-specific  $\Delta^{14}\text{C}$  analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 3123–3137.
- Peulv, S., J.W. de Leeuw, M.-A. Sicre, M. Baas, and A. Saliot, 1996. Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 1239–1259.
- Prahl, F.G. and S.G. Wakeham, 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature*, **330**: 367–369.
- Purinton, B.L., D.J. DeMaster, C.J. Thomas, and C.R. Smith, 2008.  $^{14}\text{C}$  as a tracer of labile organic matter in Antarctic benthic food webs. *Deep-Sea Res. II*, **55**: 2438–2450.
- Ramsey, C.B. and R.E.M. Hedges, 1994. Carbon dioxide sputter source development at Oxford. *Nucl. Instr. Meth. B*, **92**: 100–104.
- Rau, G.H., D.M. Karl, and R.S. Carney, 1986. Does inorganic carbon assimilation cause  $^{14}\text{C}$  depletion in deep-sea organisms?. *Deep-Sea Res.*, **33**: 349–357.
- Reddy, C.M., A. Pearson, L. Xu, A.P. McNichol, B.A. Benner Jr., S.A. Wise, G.A. Klouda, L.A. Currie, and T.I. Eglinton, 2002. Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycycling aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 1774–1782.
- Reimer, P.J., *et al.*, 2009. Intcal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, **51**: 1111–1150.
- Repeta, D.J. and L.I. Aluwihare, 2006. Radiocarbon analysis of neutral sugars in high-molecular-weight dissolved organic carbon: Implications for organic carbon cycling. *Limnol. Oceanogr.*, **51**: 1045–1053.
- Roberts, M.L., K.F. von Reden, J.R. Burton, C.P. McIntyre, and S.R. Beaupre, in press. A gas-accepting ion source for accelerator mass spectrometry: Progress and applications. *Nucl. Instr. Meth. B*.
- Roberts, M.L., R.J. Schneider, K.F. von Reden, J.S.C. Wills, B.X. Han, J.M. Hayes, B.E. Rosenheim, and W.J. Jenkin, 2007. Progress on a gas-accepting ion source for continuous-flow accelerator mass spectrometry. *Nucl. Instr. Meth. B*, **259**: 83–87.
- Roland, L.A., M.D. McCarthy, and T. Guilderson, 2008. Sources of molecularly uncharacterized organic carbon in sinking particles from three ocean basins: A coupled  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  approach. *Mar. Chem.*, **111**: 199–213.
- Sachs, J.P. and S.J. Lehman, 1999. Subtropical North Atlantic temperatures 60,000 to 30,000 years ago. *Science*, **286**: 756–759.
- Santos, G.M., J.R. Southon, S. Griffin, S.R. Beaupre, and E.R.M. Druffel, 2007. Ultra small-mass AMS  $^{14}\text{C}$  sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. *Nucl. Instr. Meth. B*, **259**: 293–302.
- Schouten, S., E.C. Hopmans, E. Shefus, and J.S. Sinninghe Damste, 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures?. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **204**: 265–274.
- Stuiver, M., 1983. International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*, **25**: 793–795.
- Stuiver, M. and H.A. Polach, 1977. Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon*, **19**: 355–363.
- Teuten, E.L., L. Xu, and C.M. Reddy, 2005. Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products. *Science*, **307**: 917–920.
- Verardo, D.J., P.N. Froelich, and A. McIntyre, 1989. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Res.*, **37**: 157–165.
- Vogel, J.S., D.E. Nelson, and J.R. Southon, 1987.  $^{14}\text{C}$  Background Levels in an accelerator mass spectrometry system. *Radiocarbon*, **29**: 323–333.
- Wakeham, S.G. and E.A. Canuel, 1988. Organic geochemistry of par-

- ticulate matter in the eastern tropical North Pacific Ocean: Implications for particle dynamics. *J. Mar. Res.*, **46**: 183–213.
- Wakeham, S.G., C. Lee, J.I. Hedges, P.J. Hernes, and M.L. Peterson, 1997. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 5363–5369.
- Wang, X.-C., E. Druffel, and C. Lee, 1996. Radiocarbon in organic compound classes in particular organic matter and sediment in the deep northeast Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **23**: 3583–3586.
- Wang, X.-C., E.R.M. Druffel, S. Griffin, C. Lee, and M. Kashgarian, 1998. Radiocarbon studies of organic compound classes in plankton and sediment of the northeastern Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 1365–1378.
- Williams, P.M. and E.R.M. Druffel, 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*, **330**: 246–248.
- 

2012년 4월 10일 원고접수

2012년 5월 24일 수정본 접수

2012년 5월 29일 수정본 채택

담당편집위원: 최만식