

Review

## 방사성탄소동위원소비 분석을 적용한 우리나라 환경과학 연구

오능환<sup>1,2,\*</sup> · 차지연<sup>2</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 환경대학원 환경계획학과, <sup>2</sup>서울대학교 환경계획연구소

**Applications of Radiocarbon Isotope Ratios in Environmental Sciences in South Korea.** Neung-Hwan Oh<sup>1,2</sup> (0000-0002-7096-7554) and Ji-Yeon Cha<sup>2</sup> (0000-0001-9389-6368) (<sup>1</sup>Department of Environmental Planning, Graduate School of Environmental Studies, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea; <sup>2</sup>Environmental Planning Institute, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea)

**Abstract** Carbon is not only an essential element for life but also a key player in climate change. The radiocarbon (<sup>14</sup>C) analysis using accelerator mass spectrometry (AMS) is a powerful tool not only to understand the carbon cycle but also to track pollutants derived from fossil carbon, which have a distinct radiocarbon isotope ratio ( $\Delta^{14}\text{C}$ ). Many studies have reported  $\Delta^{14}\text{C}$  of carbon compounds in streams, rivers, rain, snow, throughfall, fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>), and wastewater treatment plant effluents in South Korea, which are reviewed in this manuscript. In summary, (1) stream and river carbon in South Korea are largely derived from the chemical weathering of soils and rocks, and organic compounds in plants and soils, strongly influenced by precipitation, wastewater treatment effluents, agricultural land use, soil water, and groundwater. (2) Unprecedentedly high  $\Delta^{14}\text{C}$  of precipitation during winter has been reported, which can directly and indirectly influence stream and river carbon. Although we cannot exclude the possibility of local contamination sources of high  $\Delta^{14}\text{C}$ , the results suggest that stream dissolved organic carbon could be older than previously thought, warranting future studies. (3) The <sup>14</sup>C analysis has also been applied to quantify the sources of forest throughfall and PM<sub>2.5</sub>, providing new insights. The <sup>14</sup>C data on a variety of ecosystems will be valuable not only to track the pollutants derived from fossil carbon but also to improve our understanding of climate change and provide solutions.

**Key words:** <sup>14</sup>C, river, throughfall, PM<sub>2.5</sub>, wastewater treatment plant

### 서론

탄소는 생명체를 구성하는 핵심원소이다. 대기 중 이산화탄소는 광합성에 의해 생명체를 구성하는 유기탄소로 변환

되고, 생명체가 죽으면 다시 이산화탄소(즉, 무기탄소)로 돌아가며, 이처럼 무기탄소와 유기탄소 사이를 오가는 과정, 탄소순환이 자연계에서 끊임없이 일어난다. 탄소는 98.9%의 <sup>12</sup>C, 1.1%의 <sup>13</sup>C, 약 10<sup>-12</sup> 정도의 비율을 차지하는 <sup>14</sup>C 동위원소로 구성된다. 이 중 <sup>13</sup>C는 시간이 지나도 그 양이 거의 변하지 않는 안정탄소동위원소(stable carbon isotope)인 반면, <sup>14</sup>C는 5,730년의 반감기(half-life)를 가지는 방사성탄소 동위원소(radiocarbon isotope)이다. 생태계 내 탄소화합물의

Manuscript received 25 September 2023, revised 6 October 2023, revision accepted 6 October 2023  
\* Corresponding author: Tel: +82-2-880-5653, Fax: +82-2-871-8847  
E-mail: onh@snu.ac.kr

기원을 밝히기 위해 시료 중  $^{13}\text{C}$ 와  $^{12}\text{C}$ 의 비율,  $^{14}\text{C}$ 와  $^{12}\text{C}$ 의 비율을 측정하고, 이를 표준물질의 해당 비율과 비교하여 안정탄소동위원소비( $\delta^{13}\text{C}$ )와 방사성탄소동위원소비( $\Delta^{14}\text{C}$ )를 구한다(Eqs. 1, 2). 이 식들이 어떻게 정의되고 유도되는지와 탄소연대를 나타내는 다른 방법(예: fraction modern ( $F_m$ ) 등)과 나이 보정에 대해서는 다음 참고문헌에 자세히 설명되어 있다(Broecker and Olson, 1959; Stuiver and Polach, 1977; Donahue *et al.*, 1990; McNichol and Aluwihare, 2007; Hwang, 2012; Broecker, 2014).

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1,000 (\%) \quad (\text{Eq. 1})$$

표준물질(standard)로 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)가 사용된다(Coplen *et al.*, 2006).

$$\begin{aligned} \Delta^{14}\text{C} &= \left( \frac{R_{SN}}{R_{ON} \cdot e^{\lambda(y-1950)}} - 1 \right) \times 1,000 (\%) \\ &= [ F_m \cdot e^{\lambda(1950-y)} - 1 ] \times 1,000 (\%) \quad (\text{Eq. 2}) \end{aligned}$$

여기서  $R_{SN}$ 은 시료의 보정된 동위원소비( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ),  $R_{ON}$ 은  $^{14}\text{C}$  표준물질인 oxalic acid의 보정된 동위원소비( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )이다.  $\lambda$ 는  $^{14}\text{C}$ 의 붕괴상수로  $1.209 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ 이며,  $y$ 는 측정이 이루어진 연도이다.  $F_m$ 은  $R_{SN}/R_{ON}$ 이며, 이를 이용하여  $^{14}\text{C}$  나이를 계산할 수 있다(Eqs. 3, 4).

$$R_{SN} = R_{ON} \cdot e^{\lambda t} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$^{14}\text{C age} = -8033 \cdot \ln(F_m) \quad (\text{Eq. 4})$$

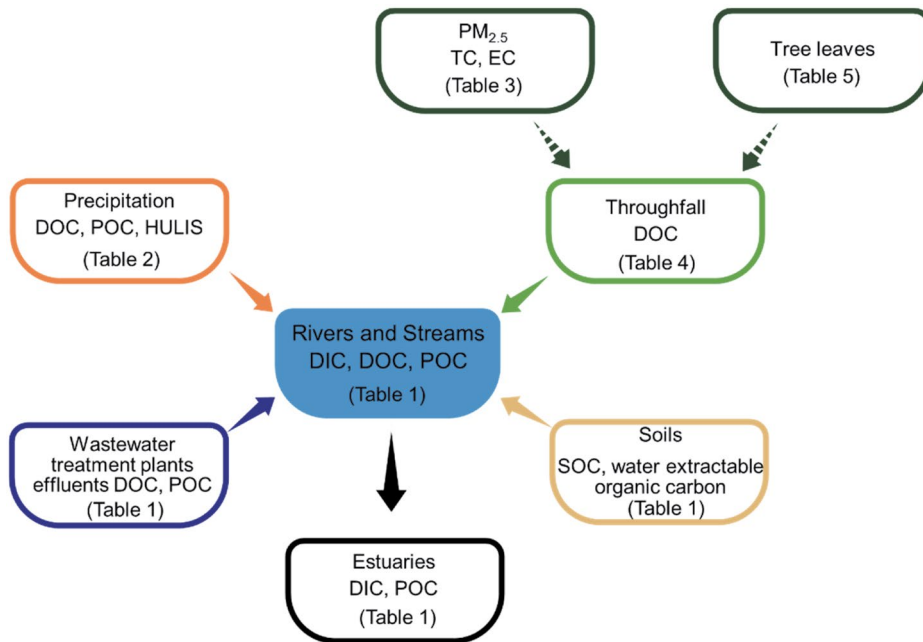
여기서  $t$ 는  $^{14}\text{C}$  나이로, 이렇게 계산된 시료의 방사성탄소 연대는 1950년을 “현재(present)”로 기준점을 잡고, years before present (ybp)로 표시하며 1950년 이후의 탄소연대로 측정되는 시료를 “modern”으로 나타낸다.

방사성탄소동위원소비( $\Delta^{14}\text{C}$ )를 측정하기 위해서는 시료를 이산화탄소로 산화시킨 다음, 이를 흑연화하는 과정이 널리 쓰인다. 전처리와 측정 방법에 대해서는 이미 자세히 소개되어 있어서(Williams and Gordon, 1970; Hwang, 2012; Xu *et al.*, 2021), 여기에서는 기본적인 전처리 방법만 간단히 설명하면, 첫 번째 필요한 과정은 시료를 산화시킨 후, 외부기체와 차단된 진공라인 안에서  $\text{CO}_2$ 만 액체질을 이용하여 분리 포집하는 것이다. 예를 들어, 토양 같은 고체에 포함된 유기탄소의  $\Delta^{14}\text{C}$  측정이 목적이라면, 시료에 산을 가해 무기탄소를 먼저 제거한 후, 석영관 안에 시료, 산화구리( $\text{CuO}$ ), 은사(silver wire)를 함께 넣고, 석영관을 진공라인에 연결하여 외부공기와는 차단시킨 상태에서 화염을 이용해

석영관을 녹여 밀봉한다. 이후, 약  $850^\circ\text{C}$ 에서 4시간 이상 연소시켜 시료 내 유기탄소를  $\text{CO}_2$ 로 산화시킨다. 물시료에 포함된 용존유기탄소(dissolved organic carbon: DOC)의 경우에는, 시료를 넣은 석영관을 진공라인에 연결하여 외부 공기와 차단시킨 상태에서, 시료에 인산을 넣어 우선 용존무기탄소(dissolved inorganic carbon: DIC)를  $\text{CO}_2$ 로 변환시키고 헬륨 기체를 주입하여 제거한다. 이 석영관에 UV를 4시간 이상 쬐어 주어 DOC를  $\text{CO}_2$ 로 산화시킨 다음, 진공라인에서 액체질을 이용하여  $\text{CO}_2$ 를 분리 포집한다. 이때 일부  $\text{CO}_2$  시료를 분리하여 안정동위원소 질량분석기(isotope ratio mass spectrometry, IRMS)를 이용하여 안정탄소동위원소비( $\delta^{13}\text{C}$ )도 분석할 수 있도록 준비한다. 이렇게 고체나 액체 시료를 산화시켜 포집된  $\text{CO}_2$ 는 가속질량분석기(accelerator mass spectrometry, AMS)의 이온 소스(ion source)로 사용될 수 있도록 흑연(graphite)으로 환원시킨다. 방사성탄소동위원소비 분석을 위해서는 최소한 약 0.2~1 mg 정도의 탄소량이 있어야 신뢰성 있는 분석 결과를 얻을 수 있다.

안정탄소동위원소비( $\delta^{13}\text{C}$ )는 식생 기원을 구분할 때 주로 활용된다. 광합성 과정 중 잎 안에 있는 효소인 ribulose biphosphate carboxylase (RuBisCo)에 의해  $^{12}\text{C}$ 와  $^{13}\text{C}$ 의 분별작용(fractionation)이 일어나 더 가벼운  $^{12}\text{C}$ 가 광합성에 상대적으로 많이 사용된다. 이때 탄소가 3개인 중간 단계 물질(3-phosphoglycerate)을 거치는지, 아니면 4개인 중간 단계 물질(oxaloacetate)을 거치는지에 따라,  $\text{C}_3$  식물과  $\text{C}_4$  식물로 구분할 수 있다.  $\text{C}_3$  식물의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 약  $-28\%$ ,  $\text{C}_4$  식물의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 약  $-14\%$ 로, 이 차이를 이용하면 자연계에 존재하는 유기물질이  $\text{C}_3$  식물에서, 또는  $\text{C}_4$  식물에서 기원한 것인지를 알 수 있다(Troughton, 1979; O’Leary, 1981; Cerling *et al.*, 1997; Marwick *et al.*, 2015).

방사성탄소동위원소비( $\Delta^{14}\text{C}$ )는, 생명체가 죽은 후 더 이상 외부로부터  $^{14}\text{C}$ 가 생명체로 들어올 수 없을 때 그 양이 시간이 지남에 따라 줄어드는 정도를 표현한 식으로, 약 50,000년 이상이 지난 시료에는 남아 있는  $^{14}\text{C}$ 의 양이 거의 없으므로 Eq. 2에 의해  $\Delta^{14}\text{C}$ 가 가질 수 있는 최저값은  $-1,000\%$ 이 된다. 그러므로, 유기물 기원, 특히 오랜 시간을 거치며  $^{14}\text{C}$ 이 사라진 화석탄소(예: 석유나 석탄을 원료로 생산된 화합물) 추적에  $\Delta^{14}\text{C}$ 가 흔히 이용된다(Cha *et al.*, 2023a; Lee *et al.*, 2023a). 따라서, 이중탄소동위원소비(dual carbon isotope ratios), 즉, 시료의  $\Delta^{14}\text{C}$ 와  $\delta^{13}\text{C}$ 를 모두 측정하고 이를 그래프로 그리면, 육상생태계의 대표적인 기원 물질을 세분화할 수 있으며, end member mixing analysis를 사용하여 어떤 유기탄소화합물 안에 각 기원 물질이 어느 정도를 차지하는지, 그 기여도를 추정할 수 있다(Cha *et al.*, 2023a; Lee *et al.*, 2023a). 하지만, 시료의  $\delta^{13}\text{C}$  범위가 대체로 수십  $\%$ 인 반면,



**Fig. 1.** Schematic diagram of ecosystem components, whose radiocarbon isotope ratios were compiled in Tables 1 to 5. Solid arrows represent the sources of riverine carbon, except for the black arrow, which represents estuaries downstream of the rivers. Dashed arrows represent the sources of throughfall organic carbon.

$\Delta^{14}\text{C}$  범위는 수백 %을 넘을 수 있기 때문에 화석탄소와 최근 광합성된 탄소를 구분하는 것이 목적인 연구에서는 방사성탄소동위원소비만을 측정해도 충분히 각 기여도를 추정할 수 있다(Szidat *et al.*, 2009; Zotter *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2016).

세계 여러 나라에서 대기, 육상, 하천, 해양에 걸쳐 방사성탄소동위원소비를 측정하고 탄소순환을 정량적으로 이해하려는 여러 연구 결과가 이미 발표되었고, 방사성탄소에 대해 잘 정리한 총설도 여럿이다(예: McNichol and Aluwihare, 2007; Trumbore, 2009; Broeker, 2014; Heaton *et al.*, 2021). 반면, 국내 한국학술정보(Korean studies Information Service System: <https://kiss.kstudy.com/>)에서 “radio-carbon”을 키워드로 ‘자연과학’, ‘공학’, ‘농수해양’, ‘복합학’ 분야로 검색한 결과 총 63건이 검색되었다(2023-08-20 검색). 우리나라에서  $^{14}\text{C}$ 를 활용한 연구는 크게 보아 문화재와 해양에 대한 연구가 대부분이며(예: 보존과학회지) 육상생태계에 대한 내용은 드물다. 해양학 분야에서는  $^{14}\text{C}$ 를 활용한 연구를 잘 정리한 총설이 두 편이 있으나(Hwang, 2012; Kim, 2022), 우리나라 하천생태계와 유입 물질을 대상으로  $^{14}\text{C}$  연구 결과를 정리한 총설은 없어서 이 원고에서는 문화재나 해양 연구를 제외하고, 우리나라의 주요 하천에 포함된 탄소와 이들의 유입원이 될 수 있는 강수, 수관통과우, 폐수

또는 하수처리장 유출수를 대상으로 진행된  $^{14}\text{C}$  연구 결과에 초점을 맞춰 그 내용을 설명하고, 누구든 쉽게  $^{14}\text{C}$  자료를 찾고 다운로드 받을 수 있도록 정리하였다(Fig. 1, Tables 1, 2, 3, 4 and 5).

## 국내 환경과학 분야에서의 방사성탄소동위원소비 적용 예

### 1. 우리나라 하천의 방사성탄소동위원소비

우리나라 5대강, 즉, 한강, 낙동강, 금강, 영산강, 섬진강을 대상으로 2013년에 계절별로 채수하여 하천수 DIC, DOC, POC의 방사성탄소동위원소비( $\Delta^{14}\text{C}$ )를 측정하였다(Table 1; Lee *et al.*, 2021a; POC는 여름과 겨울 시료에 대해서만 분석). 이 연구에서는 연구지를 선정하기 전에 미리 수질측정 지점의 전기전도도 자료를 확인하였고, 바다물의 영향이 없는 곳 중 접근이 쉬운 최하류 지점을 채수지점으로 잡았다(Lee *et al.*, 2021a). 우리나라 5대강의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DIC는  $-88.7\sim 26.9\%$ (평균:  $-33.4\%$ )로 이는 탄소연대로 685 ybp~modern에 해당하며, 세계 여러 강들 평균  $\Delta^{14}\text{C}$ -DIC인  $-32.2\%$ 과(Marwick *et al.*, 2015) 비슷한 값을 보였다(Lee *et al.*, 2021a). 반면, 우리나라 5대강의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC는

**Table 1.** Concentrations and carbon isotopic ratios of carbon in streams, rivers, estuaries, extracted soil solutions, and wastewater treatment effluents. Abbreviations: HR, Han River; GR, Geum River; YR, Youngsan River; NR, Nakdong River; SR, Sumjin (or Seonjin) River; GHR, Geumho River; BW, Baekwoon Mountain (Gwangyang, Jeollanam-do); WWTP, wastewater treatment plants.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DIC			DOC			POC			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
<b>Stream/River</b>											
2012-07-19	HR headwater (agriculture)				1.2	-27.1	-86.0				Lee <i>et al.</i> , 2021b
2012-08-15	HR headwater (agriculture)				1.5	-28.6	-138.9				
2012-08-30	HR headwater (agriculture)				1.4	-25.8	-22.8				
2012-09-16	HR headwater (agriculture)				1.6	-29.4	-149.4				
2012-08-15	HR headwater (forest)				3.6	-28.7	67.6				
2012-08-30	HR headwater (forest)				2.5		55.7				
2013-02-23	HR mainstream	10.4	-8.3	-51.4	1.2	-27.4	-36.3	0.6			
2013-05-25	HR mainstream	10.9	-4.3	-88.7	1.3	-26.6	0.8	0.7			
2013-08-30	HR mainstream	10.3	-11.4	-37.8	1.7	-27.2	-26.1	0.2	-30.0	-125.5	
2013-11-29	HR mainstream	18.0	-9.5	-78.8	1.3	-26.6	-10.5	0.4			
2013-02-22	GR mainstream	12.7	-5.0	-51.2	1.9	-27.4	-109.0	0.6	-28.5	-64.9	
2013-05-24	GR mainstream	11.2	-7.9	-36.0	3.4	-26.7	-69.0				
2013-08-30	GR mainstream	7.0	-11.8	-11.9	2.6	-27.7	-100.5	0.6	-28.6	-43.8	
2013-11-29	GR mainstream	22.5	-9.3	-36.7	2.5	-26.3	-123.6	1.3			
2013-02-22	YR mainstream	14.2	-10.0	-25.1	2.2	-24.3	-118.2	0.7	-28.7	-44.1	
2013-05-24	YR mainstream	16.0	-8.2	-25.5	4.5	-26.0	-78.0	1.6			
2013-08-30	YR mainstream	5.2	-14.4	-18.1	3.6	-27.2	-24.3	1.9	-25.6	35.1	
2013-11-29	YR mainstream	21.0	-10.1	-31.8	2.9	-26.8	-102.9	1.2			
2013-02-21	NR mainstream	12.3	-7.9	-60.8	1.9	-22.0	-124.3	0.3	-29.9	-75.4	
2013-05-24	NR mainstream	12.8	-8.7	-58.2	2.3	-21.9	-68.9	1.9			
2013-08-30	NR mainstream	6.4	-12.5	-18.8	2.7	-27.1	-16.0	0.9	-29.5	-73.9	
2013-11-29	NR mainstream	19.5	-10.1	-62.3	2.3		-89.1	0.3			
2013-02-21	SR mainstream	7.1	-9.7	-1.2	1.1	-23.1	-61.0	0.3	-21.2	-22.6	
2013-05-24	SR mainstream	5.1	-10.1	1.9	1.9	-22.0	-24.7	1.9			
2013-08-30	SR mainstream	5.7	-12.8	26.9	2.0	-27.4	-1.0	0.9	-26.4	-2.4	
2013-11-29	SR mainstream	10.7	-9.9	-1.9	1.7		-23.8	0.3			

Table 1. Continued.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DIC			DOC			POC			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
2013-02-26	BW forest stream				0.3	-29.4	20.7				Lee <i>et al.</i> , 2023b
2013-05-20	BW forest stream				0.5	-27.8	-24.8				
2013-07-03	BW forest stream (storm)				0.5	-27.8	-24.5				
2013-07-03	BW forest stream (storm)				2.7	-28.0	-6.2				
2013-07-07	BW forest stream (storm)				1.9	-28.0	-0.5				
2013-11-26	BW forest stream				0.5	-23.7	-81.5				
2014-01*	BW forest stream				0.3	-13.4	-68.1				
2014-05*	BW forest stream				0.8	-25.9	-18.3				
2014-08*	BW forest stream				0.9	-18.4	-31.2				
2014-08-02	BW forest stream (storm)				1.9	-27.9	45.5				
2014-11*	BW forest stream				0.5	-18.2	-32.8				
2015-02*	BW forest stream				0.4	-14.6	-48.1				
2015-04*	BW forest stream				0.6	-21.8	-58.0				
2014-07	HR headwater (forest)				2.5	-28.2	58.9				
2014-07	HR headwater (Soyang River)				1.8	-26.1	-22.1				
2014-07	HR middle (North Han River)				1.7	-21.5	-43.9				
2014-07	HR middle (Amsa)				1.8	-26.4	66.8				
2014-07	HR lower (Joongnang River)				4.4	-25.0	-129.1				
2014-07	HR lower (urban)				2.2	-20.6	-78.2				
2015-05	HR headwater (forest)				1.0	-28.2	-29.6				
2015-05	HR headwater (Soyang River)				1.0	-20.3	-83.2				
2015-05	HR middle (North Han River)				1.4	-26.9	-49.9				
2015-05	HR middle (Amsa)				1.6	-26.8	-72.3				
2015-05	HR lower (Joongnang River)				5.1	-23.6	-107.6				
2015-05	HR lower stream (urban)				2.3	-23.2	-87.9				
2016-04*	HR headwater (Dorim stream)				0.9		271.0				
2016-08*	HR headwater (Dorim stream)					-24.2	139.4				
2016-09*	HR headwater (Dorim stream)				0.8		285.1				
2016-12*	HR headwater (Dorim stream)				0.9	-25.7	283.2				

Cha *et al.*, 2020

Jin *et al.*, 2018

Table 1. Continued.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DIC			DOC			POC			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
2021-04-08	GHR headwater (forest)				1.9	-24.6	-1.6	0.2	-25.5	-98.9	Lee <i>et al.</i> , 2023a
2021-04-08	GHR headwater (forest)				1.3	-27.0	26.4	0.0			
2021-07-12	GHR headwater (forest)				2.7	-28.6	33.2	0.6	-25.3	-21.6	
2021-07-12	GHR headwater (forest)				2.3	-28.1	29.1	0.1	-25.2	-325.9	
2021-09-28	GHR headwater (forest)				2.0	-24.9	-0.4	2.3	-28.6	-23.0	
2021-09-28	GHR headwater (forest)				1.2	-26.2	29.7	0.5	-24.7	-15.9	
2021-04-08	GHR mainstream				3.8	-23.8	-34.2	0.6	-23.2	-108.5	
2021-04-08	GHR mainstream				3.9	-21.7	-85.1	0.8			
2021-04-08	GHR mainstream				4.4	-26.9	-76.4	1.0	-27.3	-123.0	
2021-07-12	GHR mainstream				5.3	-26.5	-2.0	0.4	-25.6	-93.9	
2021-07-12	GHR mainstream				5.7	-27.5	-8.6	0.8	-25.0	-75.8	
2021-07-12	GHR mainstream				6.1	-25.9	-24.1	1.1	-25.2	-98.5	
2021-09-28	GHR mainstream				3.8	-26.3	-6.7	0.6	-25.4	-91.0	
2021-09-28	GHR mainstream				3.8	-22.2	-90.0	0.5	-26.1	-160.8	
2021-09-28	GHR mainstream				3.8	-25.3	-117.9	0.4	-28.2	-130.3	
<b>Estuary</b>											
2016-08-17	GR1 inside an estuary dam	11.1						12.7	-19.4	-51.1	Kang <i>et al.</i> , 2020a
2016-08-17	GR2 inside an estuary dam	12.8						4.2	-22.9	-81.7	
2016-08-17	GR3 outside an estuary dam	23.9						4.8	-21.0	-98.2	
2016-08-17	GR4 outside an estuary dam	26.9						2.3	-23.9	-82.4	
2016-08-17	GR5 outside an estuary dam	26.8						1.7	-21.4	-74.5	
2016-08-17	GR6 outside an estuary dam	27.1						0.2	-23.5	-48.1	
2016-12-22	GR1 inside an estuary dam	17.2						2.7	-28.7	-87.0	Kang <i>et al.</i> , 2020b
2016-12-22	GR2 inside an estuary dam	18.0						2.2	-32.5	-101.8	
2016-12-22	GR3 outside an estuary dam	21.7						1.1	-30.7	-221.8	
2016-12-22	GR4 outside an estuary dam	27.7						1.0	-26.3	-298.0	
2016-12-22	GR5 outside an estuary dam	28.1						0.4	-26.4	-351.0	
2016-12-22	GR6 outside an estuary dam	28.2						0.3	-25.3	-202.3	

Table 1. Continued.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DIC			DOC			POC			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
2016-08-20	SR1 (no estuary dam)	9.9						0.8	-29.1	-188.3	Kang <i>et al.</i> , 2020a
2016-08-20	SR2 (no estuary dam)	22.3					1.0	-23.0	-105.0		
2016-08-20	SR3 (no estuary dam)	27.1					0.8	-22.3	-51.4		
2016-08-20	SR4 (no estuary dam)	27.0					0.9	-21.1	-81.6		
2016-08-20	SR5 (no estuary dam)	26.4					0.9	-21.8	-103.4		
2016-12-19	SR1 (no estuary dam)	9.7					0.3	-26.6	-187.3	Kang <i>et al.</i> , 2020b	
2016-12-19	SR2 (no estuary dam)	17.0					0.5	-29.0	-302.2		
2016-12-19	SR3 (no estuary dam)	25.2					0.5	-26.6	-241.1		
2016-12-19	SR4 (no estuary dam)	27.2					0.3	-26.6	-261.5		
2016-12-19	SR5 (no estuary dam)	27.1					0.3	-26.6	-263.4		
<b>Extracted soil solution/Soil (C: <i>Cryptomeria japonica</i>; Q: <i>Quercus acutissima</i>; 0~10, 10~30, 30~50 cm soil depth)</b>											
2019-03-15	BW soil extract (C, 0-10)				15.7	-25.1				70.5	Lee <i>et al.</i> , 2023b
2019-03-15	BW soil extract (C, 10-30)				4.9	-24.2				35.1	
2019-03-15	BW soil extract (C, 30-50)				2.9	-23.3				4.2	
2019-03-15	BW soil extract (Q, 0-10)				7.8	-27.1				44.9	
2019-03-15	BW soil extract (Q, 10-30)				2.0	-26.1				41.3	
2019-03-15	BW soil extract (Q, 30-50)				1.6	-23.8				-53.3	
2019-03-15	BW soil (C, 0-10)									54.3	
2019-03-15	BW soil (C, 10-30)									-14.9	
2019-03-15	BW soil (C, 30-50)									-87.0	
2019-03-15	BW soil (Q, 0-10)									78.6	
2019-03-15	BW soil (Q, 10-30)									33.8	
2019-03-15	BW soil (Q, 30-50)									-24.8	
<b>Wastewater treatment plants (WWTP) effluents</b>											
2014. 07	HR WWTP				5.0	-25.8				-97.9	Jin <i>et al.</i> , 2018
2015. 05	HR WWTP				4.6	-25.8				-113.5	

Table 1. Continued.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DIC			DOC			POC			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
2021-04-08	GHR WWTP (Industrial)				3.1	-16.0	-282.4	0.5	-23.2	-297.8	
2021-04-08	GHR WWTP (Industrial)				8.5	-25.9	-333.7	0.1			
2021-04-08	GHR WWTP (Industrial)				7.6	-27.9	-274.3	2.1	-24.8	-172.9	
2021-07-12	GHR WWTP (Industrial)				2.4	-21.6	-350.0	0.3	-25.1	-418.0	
2021-07-12	GHR WWTP (Industrial)				4.0	-23.0	-130.0	0.5	-24.6	-178.0	
2021-07-12	GHR WWTP (Industrial)				7.1	-26.0	-314.2	0.1	-22.1	-428.9	
2021-09-28	GHR WWTP (Industrial)				1.5	-17.1	-359.4	0.2	-24.0	-386.7	
2021-09-28	GHR WWTP (Industrial)				5.3	-24.7	-232.3	3.6	-25.0	-241.9	
2021-09-28	GHR WWTP (Industrial)				11.2	-26.0	-270.3	0.2	-21.9	-311.1	
2021-04-08	GHR WWTP (Livestock)				287.8	-19.1	-69.1	69.2	-19.5	-131.8	
2021-07-12	GHR WWTP (Livestock)				322.5	-19.4	-46.2	89.1	-18.4	-52.1	Lee <i>et al.</i> , 2023a
2021-09-28	GHR WWTP (Livestock)				408.1	-19.7	-26.8	126.0	-16.6	-13.9	
2021-04-08	GHR WWTP (Residential)				6.0	-24.9	-162.5	0.4	-23.7	-155.0	
2021-04-08	GHR WWTP (Residential)				3.3	-27.0	-160.1	0.4	-23.7	-233.7	
2021-04-08	GHR WWTP (Residential)				8.9	-21.5	-490.5	0.4		-445.7	
2021-07-12	GHR WWTP (Residential)				4.7	-18.4	-93.6	0.8	-23.2	-96.5	
2021-07-12	GHR WWTP (Residential)				2.9	-23.1	-149.4	0.6	-24.4	-307.3	
2021-07-12	GHR WWTP (Residential)				5.9	-25.8	-448.9	0.1	-23.8	-340.7	
2021-09-28	GHR WWTP (Residential)				5.4	-22.8	-87.7	0.3	-23.5	-87.0	
2021-09-28	GHR WWTP (Residential)				3.4	-25.7	-140.6	0.2	-25.7	-352.6	
2021-09-28	GHR WWTP (Residential)				10.5	-27.0	-504.3	0.7	-26.7	-684.7	

\*Monthly composite samples.



-124.3~0.8‰ (평균: -60.3‰)로 여름철 한강을 제외하고는 모든 강에서 음수 값이 측정되었고, 세계 다른 강들 평균  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ 이 22.5‰로 (Marwick *et al.*, 2015) 양의 값인 것에 비해 상대적으로 낮았다 (Lee *et al.*, 2021a). 이는 우리나라 5대강을 통해 흘러나오는 DOC의 탄소연대가 최대 약 1,000 ybp로 다른 나라 강들에 비해 오래됐으며, 계절 중에서는 생명 활동이 가장 활발한 여름철에 비교적 최근 광합성된 유기탄소가 다른 계절에 비해 하천으로 더 많이 유입됨을 의미한다. 우리나라 5대강의  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 는 -125.5~35.1‰ (평균: -46.4‰)로  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ 와 비슷하긴 하지만, 다른 나라 강 평균  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 인 -203.8‰ (Marwick *et al.*, 2015)과 비교하면 높은 값을 보였다.

강의 최하류, 즉 염분이 높아지기 시작하는 강어귀와 연안에 이르는 범위에 대해서  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 를 측정된 결과도 보고되었다 (Table 1; Kang *et al.*, 2020a, 2020b). 강어귀에서는 민물과 바닷물이 섞이므로, 탄소동위원소비에 바다물의 영향이 있을 수 있어서 위에 설명한 5대강 하천탄소  $\Delta^{14}\text{C}$  결과와 직접적인 비교는 어렵지만, 우리나라 연안의  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 가 어느 정도인지 파악할 수 있다. 금강 유역과 섬진강 유역에서 2016년 8월, 각 강어귀부터 연안에 이르기까지 만조 무렵 채수하고 유리섬유 여과지(공극: 0.45  $\mu\text{m}$ )로 걸러진 POC에 대해  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하였다 (Kang *et al.*, 2020a). 금강어귀와 연안에서는  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 가 -98.2~-48.1‰의 범위를 보였고, 특히, 금강하구둑을 경계로 육지와 가까운 염도가 거의 0‰로 낮은 안쪽과 염도가 35‰로 높은 바깥쪽에서  $\Delta^{14}\text{C-POC}$  평균값은 각각 -66.4‰ ( $n=2$ )과 -75.8‰ ( $n=4$ )이었다 (Kang *et al.*, 2020a). 반면, 하구둑이 없는, 즉, 염도가 점진적으로 증가하는 섬진강어귀와 연안에서는  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 가 -188.3~-51.4‰ (평균: -106.0‰,  $n=5$ )의 범위를 보여, 물이 정체되어 있는 금강어귀에서 섬진강어귀에 비교하여 보다 최근에 광합성된 유기탄소의 상대적인 기여도가 높다고 해석되었다 (Kang *et al.*, 2020a). 2016년 12월에도 같은 장소에서 채수한 뒤  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 를 분석하였고, 육지와 가까운 금강하구둑 안쪽의  $\Delta^{14}\text{C-POC}$ 는 평균 -94.4‰였던 ( $n=2$ ) 반면 바깥쪽에서는 -268.3‰까지 내려갔고, 섬진강어귀에서도 -302.2~-187.3‰의 범위로, 겨울철에는 오래된 유기물이 저토에서 재부유할 가능성을 보고하였다 (Kang *et al.*, 2020b).

## 2. 하천 유기탄소의 $\Delta^{14}\text{C}$ 를 감소시키는 요인

하천탄소 성상 중 유기탄소(DOC와 POC)에 대해 여러  $\Delta^{14}\text{C}$  분석 결과가 보고되었고, 어떤 원인에 의해 우리나라 주요 하천 유기탄소의  $\Delta^{14}\text{C}$ 가 낮아질 수 있는지 (1) 한강 유

역 상류부터 하류까지 공간적인 분석 결과, (2) 토지 이용 차이 분석 결과, (3) 토양수 분석 결과, (4) 하수/폐수처리장 방류수의 분석 결과를 아래에 차례로 정리하였다.

한강 유역만을 대상으로 공간에 따른 하천 DOC 기원 변화를 추적하기 위해 한강 상류에 위치한 강원도 양구군 해안면부터 소양강을 거쳐 하류인 밤섬에 이르기까지 2014년부터 2015년에 걸쳐 한강 유역 내 하천수와 하수처리장(wastewater treatment plant: WWTP) 유출수를 채취하고, 갈수기와 풍수기의  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ 를 비교하였다 (Table 1; Jin *et al.*, 2018). 한강 최상류인 강원도 양구군 해안면부터 소양강을 거쳐 한강 본류(암사)에 이르기까지는  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ 의 범위가 2014년 7월(풍수기)에 -78.2~66.8‰, 2015년 5월(갈수기)에는 -87.9~-29.6‰인 반면, WTP 유출수와 이 유출수가 유입되는 지천인 중랑천의  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ 의 범위는 -129.1~-97.9‰로 높아 생활 하수에 포함된 화석탄소 기원 물질(예: 석유로부터 합성된 세제 등)이 한강으로 유입될 수 있음을 보였다 (Jin *et al.*, 2018).

강우 시에는 식생과 토양 표면의 유기물이 하천으로 다량 유입될 수 있어서 기저유량일 때와는 다른 하천 유기탄소의 특성이 나타난다. 한강 최상류인 강원도 양구군 해안면 내 농지하천과 산림하천을 대상으로 2012년 7월부터 9월까지 네 차례의 강우 시 하천수를 채수하고  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ 를 측정된 연구에서는, 산림하천으로부터는 최근 광합성된 DOC( $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ : 약 60‰)가 유출되는 반면 농지하천에서는 탄소연대가 1,236 ybp에 이를 정도로 오래된(최소  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ : -149.4‰) DOC가 유출되었다 (Table 1; Lee *et al.*, 2021b). 이는 세계 다른 강들에 비해 우리나라 5대강으로부터 유출되는 오래된 DOC (Lee *et al.*, 2021a)의 기원으로, 농업 활동에 의해(예: 경운 등) 농지에 저장되었던 토양유기탄소가 하천으로 유실될 가능성을 보여준다 (Lee *et al.*, 2021b).

토양이 깊어짐에 따라 토양유기탄소의 탄소연대가 올라가는 것은 세계 여러 토양유기탄소(soil organic carbon: SOC)의  $\Delta^{14}\text{C}$  분석 결과로부터 잘 알려져 있고 (Shi *et al.*, 2020), 전라남도 광양시 백운산 서울대학교 학슬림에서 측정한 토양유기탄소의  $\Delta^{14}\text{C-SOC}$ 도 0~10 cm 깊이의 토양에서는 약 60‰(즉, 탄소연대로는 “modern”) 정도로 높은 반면, 30~50 cm 깊이의 토양에서는 -87.0‰로 낮았고, 이는 탄소연대로는 665 ybp에 해당한다 (Table 1; Lee *et al.*, 2023b). 초순수(deionized water)를 이용하여 토양유기탄소를 추출하고, 추출수의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 분석한 결과 토양 깊이가 깊어질수록  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$ (정확히는 water extractable organic carbon: WEOC)가 70.5~-53.3‰의 범위를 보이며 낮아졌다 (Table 1; Lee *et al.*, 2023b). 이 결과를 2013년 2월부터 2014년 11월까지 채수한, 같은 지역 산림 계류수의  $\Delta^{14}\text{C-DOC}$  측정 결과(범

위: 45.5~ -81.5‰)와 비교하면, 깊은 토양수나 지하수에 포함된 오래된 DOC가 갈수기에 하천으로 유입될 때,  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC가 낮아질 가능성을 유추할 수 있다(Lee *et al.*, 2023b).

폐수 또는 하수처리장 방류수도 하천의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC를 낮출 수 있다. 미국 동부 허드슨 강(the Hudson River)과 코네티컷 강(the Connecticut River)으로 유입되는 하수처리장 방류수의 방사성탄소동위원소비를 2005년 12월부터 2006년 8월까지 측정하였고, 하수처리장 방류수 DOC의 평균 탄소연대가 1,630 ybp이며, 하수처리장 방류수 DOC의 약 25%가 화석탄소(예: 가정용 세제나 약품 등) 기원일 것으로 추정하였다(Griffith *et al.*, 2009). 이후 호주, 캐나다, 일본, 한국에서도 하수처리장 방류수를 대상으로 방사성탄소동위원소비를 측정한 결과가 보고되었다(Nara *et al.*, 2010; Law *et al.*, 2013; Tseng *et al.*, 2016; Jin *et al.*, 2018). 위 다섯 나라의 연구 결과를 종합하면, 하수처리장 방류수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC는 각각 -286~111‰과 -655~591‰의 범위를 보였고(Griffith *et al.*, 2009; Nara *et al.*, 2010; Law *et al.*, 2013; Tseng *et al.*, 2016; Jin *et al.*, 2018), 최대 값인 591‰은 의료산업에서 활용되는  $^{14}\text{C}$  때문일 것으로 추정되었다(Griffith *et al.*, 2009).

화석탄소를 유출시킬 수 있는 점오염원으로는 하수처리장 방류수 외에도 산업단지의 폐수처리장 방류수가 있다. 우리나라 금호강 유역에서 2021년 4월, 7월, 9월에 산업단지의 폐수처리장 방류수, 생활하수처리장 방류수를 채취하였고, 같은 시기 금호강 본류 하천수도 채취하여 이들의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC를 비교하였다(Table 1; Lee *et al.*, 2023a). 산업단지 폐수처리장 방류수의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC가 각각, 평균 -282.9‰ ( $n=9$ )과 -304.4‰ ( $n=8$ )로 가장 낮았고, 하수처리장 방류수의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC는 평균 -248.6‰ ( $n=9$ )과 -300.4‰ ( $n=9$ ), 금호강 본류에서는 -49.4‰ ( $n=9$ )과 -110.2‰ ( $n=8$ )이었으며, 금호강 최상류 산림유역 하천수는 평균 19.4‰ ( $n=6$ )과 -97.0‰ ( $n=5$ ) 정도로 비교 대상 중 가장 높았다(Lee *et al.*, 2023a). 우리나라 산업단지 폐수처리장에서는 주변 생활하수도 받아 함께 처리한다는 것을 고려하면, 산업단지 방류수만의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC 값이 더 낮아질 수 있다.

### 3. 강수 유기탄소의 방사성탄소동위원소비

비와 눈은 하천으로 직접 내리기도 하고, 육상 생태계를 먼저 적시고 유출수가 하천으로 유입되어 하천탄소의 양과 특성에 영향을 끼친다. 강수(비와 눈)에도 유기탄소가 포함되어 있으나 보고된 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC 분석 결과는 하천  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC 분석 결과에 비교하면 매

우 적고, 보고한 지역도 미국 동부, 중국, 우리나라뿐이다(Raymond, 2005; Avery *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2016, 2018; Wang *et al.*, 2016; Cha *et al.*, 2020, 2023b).

우리나라에서는 2012년 3월 16일부터 2013년 2월 5일까지 강수시료를 모으고, 강수 DOC 중 일부 성분인 humic-like substance (HULIS)의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 계절별로 측정( $n=4$ )하였다(Yan and Kim, 2017). 봄, 여름, 가을, 겨울의 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -HULIS는 각각 -226.2, -246.0, -17.9, -246.0‰이었고(Table 2; Yan and Kim, 2017), 이로부터 강수 HULIS의 약 30% 미만이 화석탄소 기원이며, 나머지 약 70%는 바이오매스 연소 또는 생물성기원인 것으로 추정되었다(Yan and Kim, 2017). 한국과 중국에서 농업잔재물의 소각으로 인한 유기탄소 배출이 증가하고, 2012년 시베리아 산불의 영향권에 있었던 가을철에 특히 바이오매스 연소가 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -HULIS에 미치는 영향이 늘어난 것으로 해석되었다(Yan and Kim, 2017).

아시아 계절풍 기후 지역에서는 바람의 방향에 따라 강수 유기탄소의 기원이 달라질 수 있다(Li *et al.*, 2016, 2018; Wang *et al.*, 2016; Cha *et al.*, 2020). 우리나라 서울에서 2015년 12월 30일부터 2017년 2월까지 내린 강수를 채취하여 총강수(bulk) 시료를 분석한 결과,  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC는 -321.2~30,632.9‰로( $n=16$ ), 이는 탄소연대로 3,047 ybp~modern에 해당하며(Table 2; Cha *et al.*, 2020), 미국 동부와 중국에서 보고된 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC (-653~108‰)에 비해(Raymond, 2005; Avery *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2016, 2018; Wang *et al.*, 2016) 계절에 따른 변동성이 매우 컸고, 겨울철에  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC가 높아지는 경향을 보였다. 특히, 30,633‰에 이르는  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC 측정치는, 육상생태계에서 지금까지 보고되지 않은 매우 이례적인 값으로, 강수 채수지에서 약 1 km 지점에 위치한 산림계류수(관악산 도립천)의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC 값도 최대 285.1‰로(Cha *et al.*, 2020) 우리나라 5대강 평균  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC인 -60.3‰(Lee *et al.*, 2021a)보다 훨씬 높았다.

이렇게 높은  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC 값을 갖는 강수가 육상생태계로 들어온다는 것은 탄소순환 측면에서 중요한 의미를 가진다. 왜냐하면, 세계 여러 곳에서 보고된(Marwick *et al.*, 2015), 상대적으로 높은 하천탄소의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC(예:  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC > 0)가, 최근 광합성된 유기탄소가 하천 DOC의 주요 성분이기 때문이어서가 아니라, 실제로는 낮은  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC를 갖는, 즉, 오래된 DOC임에도 불구하고, 그것이 높은 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC에 의해 가려져 우리가 지금까지 하천 DOC의 실제 탄소연대를 잘못 이해하고 있을 가능성을 내포하기 때문이다(Cha *et al.*, 2020). 따라서 만약 이렇게 높은  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC 값을 갖는 강수가 세계 여러 곳에서 관측된다면, 이는 탄소순환의 각 저

**Table 2.** Concentrations and carbon isotopic ratios of organic carbon in precipitation. Humic-like substances (HULIS) were isolated by solid-phase extraction from the bulk precipitation samples (Yan and Kim, 2017).

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DOC			POC			HULIS			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
2012-03-16	Seoul (urban)	1.6						0.5			
2012-03-23	Seoul (urban)	1.5						0.7	-24.4		
2012-04-02	Seoul (urban)	2.1						0.5	-23.9	-226.2*	
2012-04-10	Seoul (urban)	1.9						0.8	-27.4		
2012-05-14	Seoul (urban)	3.3						0.8	-26.6		
2012-05-17	Seoul (urban)	5.2									
2012-06-29	Seoul (urban)	0.7						0.3	-27.1		
2012-07-05	Seoul (urban)	0.7						0.2	-21.2		
2012-07-10	Seoul (urban)	1.8						0.3	-27.3		
2012-07-13	Seoul (urban)	2.8						0.7	-24.9		
2012-07-14	Seoul (urban)	0.8						0.2	-23.1		
2012-07-18	Seoul (urban)	1.5						0.2	-27.5		
2012-07-22	Seoul (urban)	1.3						0.3		-246.0*	
2012-08-12	Seoul (urban)	0.5						0.2	-26.1		
2012-08-14	Seoul (urban)	0.7						0.4	-26.9		
2012-08-18	Seoul (urban)	0.4						0.4	-23.8		
2012-08-20	Seoul (urban)	0.3						0.2	-25.5		
2012-08-24	Seoul (urban)	0.5						0.2	-26.2		
2012-08-30	Seoul (urban)	0.9						0.2	-28.1		
2012-09-04	Seoul (urban)	0.8						0.4	-23.1		
2012-09-07	Seoul (urban)	1.1						0.4	-26.8		
2012-09-16	Seoul (urban)	1.1						0.4	-23.6		
2012-10-17	Seoul (urban)	2.0								-17.9*	
2012-10-22	Seoul (urban)	1.6						0.6	-25.1		
2012-10-27	Seoul (urban)	0.9						0.4	-25.7		
2012-11-04	Seoul (urban)	2.0						0.4	-23.7		
2012-11-11	Seoul (urban)	0.5						0.4	-23.2		
2012-11-16	Seoul (urban)	1.6						0.8	-26.7		
2012-11-25	Seoul (urban)	2.1								-246.0*	
2012-12-05	Seoul (urban)	1.4						0.4	-27.0		
2012-12-14	Seoul (urban)	0.7						0.4	-24.0		
2012-12-29	Seoul (urban)	2.9						1.0	-25.2		

Yan and Kim, 2017

Table 2. Continued.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DOC			POC			HULIS			References
		Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
2013-01-21	Seoul (urban)	1.1			0.6	-26.1		0.6	-26.1		
2013-02-01	Seoul (urban)	1.9			0.4	-26.3		0.4	-26.3		Yan and Kim, 2017
2013-02-03	Seoul (urban)	1.7			0.4	-24.4		0.4	-24.4		
2013-02-05	Seoul (urban)	1.9			0.5	-26.2		0.5	-26.2		
2015-12-30	Seoul (urban)	3.1	-24.2	30632.9	1.6		-8.1				
2016-02-11	Seoul (urban)	1.2		892.3	0.4		-85.7				
2016-03-04	Seoul (urban)	0.7		6478.8	0.3		-107.6				
2016-04-06	Seoul (urban)	0.6		502.0	0.3						
2016-04-13	Seoul (urban)	2.6	-22.6	10394.1	0.7		-44.9				
2016-04-16	Seoul (urban)	0.6		971.0	0.2		-56.5				
2016-05-02	Seoul (urban)	0.7		1376.4	2.5		-12.7				
2016-06-11	Seoul (urban)	0.7		-321.2	0.2		-305.6				
2016-06-15	Seoul (urban)	0.9			0.4		-159.2				
2016-07-04	Seoul (urban)	0.4		-275.0	0.1		-179.3				
2016-08-31	Seoul (urban)	0.9		-105.8	0.4		-61.2				Cha <i>et al.</i> , 2020
2016-09-08	Seoul (urban)	2.5			1.0		-316.2				
2016-09-27	Seoul (urban)	1.1	-25.0	-169.4	0.2		-296.6				
2016-11-07	Seoul (urban)	4.6	-19.5	1353.0	0.8		-285.9				
2016-11-11	Seoul (urban)	4.0	-27.2	2283.7	1.1		-303.4				
2016-12-08	Seoul (urban)	1.9			0.7		-376.9				
2017-01-20	Seoul (urban)	1.0		799.0	0.7		-359.5				
2017-01-26	Seoul (urban)	4.4			1.9		-268.3				
2017-02-19	Seoul (urban)	8.2	-21.1	316.0	1.9		-235.9				
2017-02-21	Seoul (urban)	2.0		-178.1	0.4		-409.7				
2021-03-01	Gyeonggi (suburban)**	0.5	-25.8	-238.0							
2021-03-27	Gyeonggi (suburban)**	3.4	-24.2	-238.6							
2021-08-17	Gyeonggi (suburban)**	0.9	-25.8	-203.0							Cha <i>et al.</i> , 2023b
2021-11-08	Gyeonggi (suburban)**	0.6	-28.1	-228.2							

\*Composite samples: spring (March to May), summer (June to August), fall (September to November), and winter (December to February). The  $\Delta^{14}\text{C}$  values were calculated from the fraction of modern.

\*\*The sampling site, "Seoul (urban)" was located approximately 37 kilometers distant from the site, "Gyeonggi (suburban)". Precipitation samples were filtered using pre-baked GF/D filters with a pore size of 2.7  $\mu\text{m}$  (Cha *et al.*, 2023b).

장고에 탄소가 얼마나 오래 머무르는지에 대한 정보와, 현재 사용되고 있는 탄소순환 모형이 대폭 수정되어야 함을 의미한다. 이례적으로 높은 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC는 국지적인 오염에 의한 것일 수도 있으나 아직 그 원인을 명확히 알 수 없다. 그 원인을 밝히는 추가 후속 연구가 필요하고, 지금까지 측정된 미국 동부, 중국, 한국 외에도 다른 나라와 지역으로 연구의 공간적 범위를 확대할 필요가 있다.

강수 유기탄소에는 공극지름  $0.7\ \mu\text{m}$ 를 통과하는 DOC 외에 여과되는 POC도 포함되며, 강수 POC는 DOC와 기원이 다를 수 있다. 우리나라에서 2015년 12월 30일부터 2017년 2월까지 내린 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC의 범위는  $-409.7\sim-8.1\%$  (평균:  $-203.9\%$ ,  $n=19$ )로, 이는 탄소연대로 4,170~0 ybp에 해당하며,  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와 비교하여 상대적으로 낮았다 (Table 2; Cha *et al.*, 2020). 이로부터 강수 POC와 DOC의 기원 물질이 같지 않고, 강수 POC에는 화석연료 연소에서 발생하는 탄소의 기여도가 강수 DOC에 비해 높음을 유추할 수 있다.

#### 4. 수관통과우 (throughfall) DOC와 초미세먼지 (PM<sub>2.5</sub>)의 방사성탄소동위원소비

숲에 비가 내릴 때, 비는 직접 땅에 떨어지거나, 또는 나뭇잎과 가지를 먼저 적시고 아래로 흘러 다시 땅으로 떨어질 수 있는데, 이렇게 수관 (tree canopy 또는 crown)을 통과하는 물 (throughfall)은 하천으로 유입되어 하천탄소의 양과 특성에 영향을 끼칠 수 있다. 수관통과우 DOC 성분을, 식물 세포로부터 용출되는 유기물과 앞으로 침적된 대기 중 (초)미세먼지로 나눌 수 있는데, (초)미세먼지에 유기탄소화합물이 포함될 수 있다.

지름  $2.5\ \mu\text{m}$  이하의 초미세먼지 (fine particulate matter: PM<sub>2.5</sub>)는 화석연료 연소, 산불이나 농업잔재물의 연소 등 생물성 연소 (biomass burning), 이차유기 에어로졸 (secondary organic aerosol)로부터의 중합 과정 등 다양한 경로를 통해 만들어진다 (Ehn *et al.*, 2014; Pöschl, 2005; McFiggans *et al.*, 2019). 대기 중 총부유물질 (bulk aerosol)의  $\delta^{13}\text{C}$ 이나 PM<sub>2.5</sub>의  $\delta^{13}\text{C}$ 에 대해서는 제주도 고산, 서울, 백령도에서 채취한 시료를 대상으로 2003년부터 시료를 채취하고 분석한 결과가 보고되었다 (Kundu and Kawamura, 2014; Park *et al.*, 2018).  $^{14}\text{C}$ 에 대해서는 2014년 6월에 제주도 고산에서, 또한 2014년 8월과 9월에 경기도 광주시 태화산에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료를 대상으로, 원소탄소 (elemental carbon: EC)의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 최초로 분석하였고 (Table 3;  $F_m$  결과를  $\Delta^{14}\text{C}$ 로 환산함) EC의 78%가 화석탄소 기원임을 밝혔다 (Table 3; Lim *et al.*, 2019). 2018년 4월부터 2019년 12월까지 서울 고려대

학교 캠퍼스에서 채취한 92개의 PM<sub>2.5</sub> 시료 중 63개에 대해서는 총탄소 (total carbon: TC = elemental carbon + organic carbon)의  $F_m$  (TC)를 측정하여 약 37%의 TC가 화석탄소 기원임을 알아냈다 (Table 3; Lim *et al.*, 2022).

2019년부터 2020년까지 서울지역 (서울대 건물 옥상, 홍릉숲, 청량리역 앞)과 경기도 광주 태화산 잣나무림 및 활엽혼효림 안에서 PM<sub>2.5</sub>를 채취하여  $\Delta^{14}\text{C}$ -TC를 분석하였고 (총 60개; Table 3),  $\delta^{13}\text{C}$ -TC와 생물성연소의 부산물인 레보글루코산 (levoglucosan) 농도도 함께 분석한 뒤, 탄소 기원을 화석탄소, C<sub>3</sub> 식물, C<sub>4</sub> 식물, 세 가지로 나누고 각각의 기여도를 계산하였다 (Cha *et al.*, 2023a). 도시와 숲 내부에서 모두 상대적으로 낮은  $\Delta^{14}\text{C}$ -TC (약  $-400\%$ )가 측정되었고, PM<sub>2.5</sub>에 포함된 탄소 중 약 50%는 화석연료에서, 약 20%는 C<sub>4</sub> 식물 (옥수수 등이 포함된 농업잔재물을 소각하는 과정 포함)에서, 나머지 약 30%가 C<sub>3</sub> 식물로부터 유래한 것으로 추정되었다.

대기 중 PM<sub>2.5</sub>는 숲에 침적된 후 비가 올 때 수관통과우에 포함되어 땅에 떨어진 후 하천으로까지 연결될 수 있다. 경기도 광주시 태화산 서울대학교 학술림에서 2021년 2월부터 11월에 걸쳐 빗물 ( $n=4$ ; Table 2), PM<sub>2.5</sub> ( $n=12$ , Table 3), 수관통과우 ( $n=6$ ; Table 4) 시료를 모으고 이들의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하였다 (Cha *et al.*, 2023b). 앞에 침적됐던 PM<sub>2.5</sub>가 강수 시 수관통과우 DOC에 포함될 수 있도록 공극 지름이  $2.7\ \mu\text{m}$ 인 유리섬유필터를 사용하여 수관통과우를 여과시켰고, 세 가지 종류의 시료 (빗물, PM<sub>2.5</sub>, 수관통과우 DOC)에 대한  $\Delta^{14}\text{C}$  측정 결과를 이용하여 수관통과우 DOC에 빗물, PM<sub>2.5</sub>, 식생으로부터 유출되는 DOC가 각각 얼마나 차지하는지 물질수지식을 이용하여 계산하였다 (Cha *et al.*, 2023b). 수관통과우 DOC의  $\Delta^{14}\text{C}$ 는  $-51.6\sim-24.6\%$  (평균:  $-38.2\%$ )로, 독일의 독일가문비나무 (*Picea abies*) 숲에서 측정된  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC ( $-52\sim-41\%$ , Schulze *et al.*, 2011)와 비슷한 값을 보였다. 이러한 결과는 같은 시기에 채취한 강수나 PM<sub>2.5</sub>의  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC보다 약 200% 이상 월등히 높아 최근 광합성된 유기탄소가 DOC의 주요 성분임을 시사하였고, 계산을 통해 수관통과우 DOC의 약 83%는 강수에 의해 생물체로부터 (즉, 나뭇잎, 가지 등) 유출되어 산림생태계로 재유입되는 DOC이며, 약 14%는 강수 자체에 포함된 DOC, 그리고 나머지 3%만이 잎과 가지에 침적된 PM<sub>2.5</sub>에 포함된 DOC가 강수에 의해 씻겨 내려오는 양임을 유추하였다 (Cha *et al.*, 2023b).

나뭇잎의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하여 대기 CO<sub>2</sub>의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 추정하는 연구도 보고되었다 (Table 5; Park *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2023c). 2009년 6월 우리나라의 주요 도시 (서울, 부산, 대구, 대전, 광주)와 도시의 영향이 적은 지역 (예: 산에 위치한 여러 절과 CO<sub>2</sub> 배경농도를 측정하는 안면도 등)에서 은행

**Table 3.** Concentrations and carbon isotopic ratios of total carbon in PM<sub>2.5</sub>.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	TC-Conc. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\delta^{13}\text{C-TC}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C-TC}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C-EC}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C-EC}$ (‰)	References
2014-06-11	Gosan, Jeju (rural)	5.4	-24.2			-862.4	
2014-08-13	Gyeonggi (suburban)	2.3	-25.4				
2014-08-15	Gyeonggi (suburban)	3.8	-25.3			-746.2	
2014-08-22	Gyeonggi (suburban)	3.4	-24.9			-893.9	
2014-08-26	Gyeonggi (suburban)	1.2	-26.4				
2014-08-28	Gyeonggi (suburban)	2.5	-26.0			-799.0	
2014-09-01	Gyeonggi (suburban)	3.3	-26.0				
2014-09-12	Gyeonggi (suburban)	2.3	-26.0			-789.9	
2014-09-15	Gyeonggi (suburban)	4.3	-25.7			-760.7	Lim <i>et al.</i> , 2019
2014-09-17	Gyeonggi (suburban)	2.4	-26.3			-679.3	
2014-09-19	Gyeonggi (suburban)	3.0	-25.7				
2014-09-22	Gyeonggi (suburban)	2.6					
2014-09-25	Gyeonggi (suburban)	2.1	-26.0				
2014-09-27	Gyeonggi (suburban)	2.2	-24.0				
2014-09-30	Gyeonggi (suburban)	2.2	-24.3				
2014-10-04	Gyeonggi (suburban)	1.6	-25.8				
2014-10-06	Gyeonggi (suburban)	3.4	-24.7				
2014-10-13	Gyeonggi (suburban)	2.5	-24.8				
2018-04~2018-09*	Seoul (urban)	6.9	-25.1	-352.3			Lim <i>et al.</i> , 2022
2018-10~2019-03*	Seoul (urban)	13.0	-24.2	-398.5			
2019-01-14	Seoul (urban)	25.6	-23.7	589.7			Cha <i>et al.</i> , 2023a**
2019-02-22	Seoul (urban)	23.9	-23.6	-313.7			
2019-03-05	Seoul (urban)	10.4	-23.7	-503.6			
2019-04-22	Seoul (urban)	10.0	-25.9	-239.3			
2019-05-24	Seoul (urban)	14.7	-26.0	-430.1			
2019-06-05	Seoul (urban)	9.2	-25.8	-561.9			
2019-07-17	Seoul (urban)	7.4	-25.5	-370.6			
2019-08-08	Seoul (urban)	5.5	-26.1	-459.4			
2020-02-07	Seoul (urban)	16.6	-23.6	-352.5			
2020-02-13	Seoul (urban)	7.0	-25.2	-370.1			
2020-04-10	Seoul (urban)	16.4	-22.2	-284.9			
2020-04-13	Seoul (urban)	7.0	-24.1	-290.5			
2020-05-04	Seoul (urban)	11.0	-25.3	-400.0			
2020-05-21	Seoul (urban)	5.5	-26.2	-415.6			
2020-07-08	Seoul (urban)	5.3	-25.7	-543.7			
2020-08-18	Seoul (urban)	2.8	-27.3	-635.9			
2020-09-14	Seoul (urban)	3.4	-26.1	-503.6			
2020-11-13	Seoul (urban)	5.6	-25.3	-481.6			
2020-12-11	Seoul (urban)	12.3	-24.6	-439.1			
2020-02-20	Seoul (urban forest)	8.6	-25.7	-417.2			
2020-10-13	Seoul (urban forest)	5.4	-25.7	-370.0			
2020-02-21	Seoul (urban green space)	8.2	-24.8	-433.8			
2020-02-22	Seoul (urban green space)	5.8	-25.1	-426.4			
2020-02-24	Seoul (urban green space)	6.9	-26.0	-451.3			
2020-10-14	Seoul (urban green space)	5.4	-25.0	-421.3			

Table 3. Continued.

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	TC-Conc. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\delta^{13}\text{C-TC}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C-TC}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C-EC}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C-EC}$ (‰)	References
2020-10-15	Seoul (urban green space)	8.6	-25.9	-465.6			
2020-10-16	Seoul (urban green space)	10.4	-26.0	-467.5			
2019-08-02	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.5	-26.6	-489.9			
2019-08-05	Gyeonggi (suburban pine forest)	5.3	-26.7	-250.3			
2020-01-24	Gyeonggi (suburban pine forest)	7.0	-25.6	-323.0			
2020-02-07	Gyeonggi (suburban pine forest)	5.3	-24.5	-382.9			
2020-02-13	Gyeonggi (suburban pine forest)	5.3	-26.0	-441.2			
2020-02-20	Gyeonggi (suburban pine forest)	8.7	-26.1	-360.2			
2020-02-21	Gyeonggi (suburban pine forest)	6.4	-25.5	-349.6			
2020-02-22	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.5	-25.0	-357.3			
2020-04-10	Gyeonggi (suburban pine forest)	6.6	-23.2	-227.8			
2020-04-13	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.9	-25.0	-204.5			Cha <i>et al.</i> , 2023a**
2020-05-04	Gyeonggi (suburban pine forest)	5.6	-25.5	-273.9			
2020-05-21	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.8	-26.1	-381.8			
2020-07-08	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.9	-26.3	-536.2			
2020-08-18	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.4	-26.6	-576.4			
2020-09-14	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.2	-25.7	-514.0			
2020-10-13	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.1	-26.0	-373.2			
2020-10-14	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.3	-26.0	-311.4			
2020-10-15	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.1	-26.6	-360.3			
2020-10-16	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.7	-26.8	-410.3			
2020-11-14	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.0	-26.4	-375.0			
2020-12-11	Gyeonggi (suburban pine forest)	7.3	-24.6	-494.9			
2021-02-27	Gyeonggi (suburban pine forest)	2.4	-26.6	-222.0			
2021-03-23	Gyeonggi (suburban pine forest)	5.8	-25.1	-411.0			
2021-03-24	Gyeonggi (suburban pine forest)	3.4	-25.5	-432.6			
2021-05-18	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.2	-26.0	-392.5			
2021-05-19	Gyeonggi (suburban pine forest)	5.7	-26.1	-398.0			
2021-11-06	Gyeonggi (suburban pine forest)	4.0	-26.3	-304.4			
2021-03-23	Gyeonggi (suburban oak forest)	6.2	-24.8	-438.8			Cha <i>et al.</i> , 2023b**
2021-03-24	Gyeonggi (suburban oak forest)	3.4	-25.1	-483.0			
2021-03-29	Gyeonggi (suburban oak forest)	6.5	-23.4	-229.7			
2021-05-18	Gyeonggi (suburban oak forest)	4.7	-26.5	-371.4			
2021-05-19	Gyeonggi (suburban oak forest)	5.3	-26.0	-434.4			
2021-11-06	Gyeonggi (suburban oak forest)	4.2	-26.3	-302.5			

\*The mean values in the warm and cold seasons, as indicated in Table 1 in Lim *et al.* (2002).

\*\*Cha *et al.* (2023a, 2023b) collected PM<sub>2.5</sub> samples within forests.

나무 잎을 채취하여 ( $n=87$ )  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하였다(Park *et al.*, 2013). 도시에 위치한 은행나무 잎의  $\Delta^{14}\text{C}$ 는 평균  $-30.3\%$ 로 ( $n=74$ ), 배출원이 없는 배경농도 지역에 위치한 은행나무 잎의 평균  $\Delta^{14}\text{C}$ ,  $33.4\%$  ( $n=13$ )보다 낮았고, 교통량이 많은 서울 사직터널에서는 화석탄소 기원  $\text{CO}_2$ 가 총  $\text{CO}_2$  농도의  $13.9\%$ 일 것으로 추정하였다(Park *et al.*, 2013). 경주에

서도 2018년 9월, 2020년 7월, 2021년 7월에 5개 지점(도심지, 농경지, 관광지)에서 뱃나무 잎을 채취하고,  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정한 결과( $n=15$ ), 도시에 위치한 뱃나무 잎의  $\Delta^{14}\text{C}$ 는 평균  $-26.4\%$  ( $n=9$ )로 농경지와 관광지에 위치한 뱃나무 잎의 평균  $\Delta^{14}\text{C}$ ,  $-11.1\%$  ( $n=3$ )과  $-16.6\%$  ( $n=3$ )보다 낮았다(Lee *et al.*, 2023c).

**Table 4.** Concentrations and carbon isotopic ratios of DOC<sub>2.7</sub> in throughfall. All throughfall samples were filtered using pre-baked GF/D filters with a pore size of 2.7  $\mu\text{m}$  (Cha *et al.*, 2023b).

Collection date (yyyy-mm-dd)	Sampling location	DOC <sub>2.7</sub> Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ -DOC <sub>2.7</sub> (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ -DOC <sub>2.7</sub> (‰)	References
2021-03-01	Gyeonggi (suburban pine forest)	6.5	-27.5	-47.9	Cha <i>et al.</i> , 2023b
2021-03-27	Gyeonggi (suburban pine forest)	14.3	-27.6	-24.6	
2021-08-17	Gyeonggi (suburban pine forest)	8.0	-28.2	-32.9	
2021-11-08	Gyeonggi (suburban pine forest)	8.0	-28.6	-27.0	
2021-08-17	Gyeonggi (suburban oak forest)	5.9	-29.4	-51.6	
2021-11-08	Gyeonggi (suburban oak forest)	5.0	-30.1	-45.3	

**Table 5.** Radiocarbon isotopic ratios of leaves.

Collection date (yyyy-mm)	Tree species	Sampling location	$\Delta^{14}\text{C}$ -leaves (‰)	References
2009-06	<i>Ginkgo biloba</i>	Yeongwon temple (background site)	41.2	Park <i>et al.</i> , 2013
		Guryong temple (background site)	13.5	
		Anmyeon Island (background site)	30.6	
		Sinwon temple (background site)	31.9	
		Gap temple (background site)	33.3	
		Donghak temple (background site)	33.7	
		Chilbul Temple (background site)	34.6	
		Ssanggye temple (background site)	30.3	
		Yanjeong town (background site)	22.7	
		Namkukseonwon (background site)	41.7	
		Wolseong temple (background site)	39.6	
		Munwha hall (background site)	38.1	
		Gosung (background site)	42.7	
		Seoul (Sajik Tunnel)	-112.3	
		Seoul (Wolgok-dong)	-89.5	
		Seoul (Hongje station)	-79.6	
		Seoul (Second Tunnel)	-78.4	
		Seoul (Jongro third street)	-59.9	
		Seoul (Sinseol-dong)	-56.9	
		Seoul (Seocho-dong)	-56.6	
		Seoul (Jamwon-dong)	-56.3	
		Seoul (Sincheon)	-55.4	
		Seoul (Yeongdeungpo)	-42.5	
		Seoul (Third tunnel)	-41.7	
		Seoul (Jangchung-dong)	-38.4	
		Seoul (Nanhyeon-dong)	-38.3	
		Seoul (Seoul city hall)	-38.0	
		Seoul (Mok-dong)	-37.0	
		Seoul (Anguk-dong)	-34.8	
		Seoul (Wolgye first bridge)	-34.3	
		Seoul (Sanggye-dong)	-29.6	
		Seoul (Bongcheon-dong)	-29.3	
		Seoul (Mapo)	-28.4	
Seoul (Sadang-dong)	-23.5			
Seoul (Jamsil)	-23.0			
Seoul (Daehangno)	-22.7			
Seoul (Seobu terminal)	-20.9			



Table 5. Continued.

Collection date (yyyy-mm)	Tree species	Sampling location	$\Delta^{14}\text{C}$ -leaves (‰)	References
		Seoul (Jungnang Bridge)	-20.0	
		Seoul (Seongsan Bridge)	-18.3	
		Seoul (Guro-dong)	-12.4	
		Busan (Choryang)	-79.5	
		Busan (Yeonsan-dong)	-71.0	
		Busan (Seomyun)	-60.0	
		Busan (Dangae)	-56.1	
		Busan (Nampo-dong)	-44.4	
		Busan (Namsan-dong)	-39.2	
		Busan (Jungang-dong)	-37.8	
		Busan (Gamman-dong)	-19.1	
		Busan (Jangsan station)	-5.2	
		Busan (Gubong mountain)	15.9	
		Busan (Jangsan)	24.1	
		Busan (Geumnyeon mountain)	40.5	
		Busan (Dongae mountain fortress)	43.8	
		Daegu (Seongdang cross road)	-69.3	
		Daegu (Yeongdae hospital cross road)	-56.6	
		Daegu (Dong-Daegu station)	-43.0	
		Daegu (Hwanggeum cross road)	-27.9	
		Daegu (Manchon cross road)	-24.6	
		Daegu (Jukjeon cross road)	-24.2	
		Daegu (Manpyeong cross road)	-23.6	
		Daegu (Banwol dang cross road)	-17.0	
2009-06	<i>Ginkgo biloba</i>	Daegu (Bonri cross road)	-16.2	Park <i>et al.</i> , 2013
		Daegu (Duryu cross road)	-15.9	
		Daegu (Dusan five way crossing)	-14.3	
		Daegu (Beomeo cross road)	-13.7	
		Daegu (Donghwa temple)	28.1	
		Daejeon (Gyeryong cross road)	-53.4	
		Daejeon (Tanbang cross road)	-51.3	
		Daejeon (Daejeon station)	-49.8	
		Daejeon (Seodaejeon cross road)	-45.6	
		Daejeon (Yongjeon cross road)	-40.2	
		Daejeon (Dongbu cross road)	-27.4	
		Daejeon (Suchim Bridge)	-27.3	
		Daejeon (Jungni cross road)	-25.8	
		Daejeon (Gapcheon Bridge cross road)	-25.0	
		Daejeon (Dongseo cross road)	-23.5	
		Daejeon (Ojeong cross road)	-13.9	
		Daejeon (Jungchon cross road)	-10.7	
		Daejeon (Mannyeon cross road)	-5.0	
		Daejeon (Daejeon boundary)	-4.5	
		Daejeon (Gasuwon cross road)	-2.0	
		Gwangju (Gwangcheon cross road)	-41.7	
		Gwangju (Woosuk cross road)	-28.4	
		Gwangju (Uncheon reservoir)	-5.6	
		Gwangju (Entrance of Hanam complex)	1.0	
		Gwangju (Bu-il)	4.0	
		Gwangju (Gyesu cross road)	19.2	

Table 5. Continued.

Collection date (yyyy-mm)	Tree species	Sampling location	$\Delta^{14}\text{C}$ -leaves (‰)	References
2018-09		Gyeongju (rural)	-12.7	
		Gyeongju (tourist attraction)	-26.3	
		Gyeongju (downtown1)	-32.0	
		Gyeongju (downtown2)	-27.3	
		Gyeongju (downtown3)	-27.3	
2020-07	<i>Prunus subg. Cerasus</i>	Gyeongju (rural)	-9.2	Lee <i>et al.</i> , 2023c
		Gyeongju (tourist attraction)	-16.7	
		Gyeongju (downtown1)	-28.7	
		Gyeongju (downtown2)	-26.0	
		Gyeongju (downtown3)	-23.1	
2021-07		Gyeongju (tourist attraction)	-11.6	
		Gyeongju (tourist)	-6.9	
		Gyeongju (downtown1)	-28.9	
		Gyeongju (downtown2)	-25.7	
		Gyeongju (downtown3)	-19.3	

## 결론과 제언

탄소는 기체상, 액체상, 고체상의 다양한 화합물이 존재하며, 이들은 탄소저장고(즉, 대기, 식생, 토양, 하천, 해양) 사이를 옮겨다니며, 광합성에 의해 무기탄소가 생명체를 구성하는 유기탄소로 변환되고, 생명체가 죽은 후에 다시 무기탄소가 되는 순환 과정을 거친다. 이 총설에서는 우리나라 하천탄소, 폐수/하수처리장 유출수, 강수 유기탄소, 수관통과우 DOC, 초미세먼지, 토양탄소를 대상으로  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정하고 지금까지 논문으로 게재된 결과를 모아 정리하였다(Tables 1, 2, 3, 4 and 5). 아래에 지금까지의 연구 결과를 종합하고, 앞으로 필요한 연구에 대해 제언한다.

### 1. 하천탄소

우리나라 하천탄소의 주요 기원은 거시적인 측면에서는, DIC는 암석과 토양의 풍화, DOC와 POC는 육상생태계 식생과 토양에서 유출되는 것으로 이해할 수 있으나, 지역적으로는 산업단지의 폐수나 도시의 하수처리장 방류수 유입, 농업 등 토지 이용, 깊은 토양으로부터의 유출수와 지하수 유입 등 여러 요인에 의해 크게 달라질 수 있다. 하천탄소 성장(DIC, DOC, POC) 중에서도  $\Delta^{14}\text{C}$ -DIC 분석 결과의 값수는  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC와  $\Delta^{14}\text{C}$ -POC 분석과 비교하면 적은 편이고(Table 1), DIC에는  $\text{CO}_2$ 도 포함되며, 하천수에 과포화된  $\text{CO}_2$ 가 대기 중으로 빠져나가(Raymond *et al.*, 2013; Jin *et al.*, 2018) 지역적, 또한 전 지구적 탄소순환에 영향을 줄 수 있으므로 하천수  $\text{CO}_2$ 의 기원을 추적하는  $\Delta^{14}\text{C}$ -DIC와  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  연구

가 필요하다. 하천  $\text{CH}_4$  역시 하천  $\text{CO}_2$ 와 마찬가지로 대기로 이동한다(Dean *et al.*, 2017; Jin *et al.*, 2018; Zazzeri *et al.*, 2021). 산업단지 폐수처리장 유출수에는 화석탄소가 많이 포함되어 있을 수 있고, 만약 이들이 하천 저토에 축적되어  $\text{CH}_4$ 을 발생시키게 되면, 이들이 갖는  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$ 는 자연유기물에 의해 발생하는  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$ 와는 다를 것이다. 하천  $\text{CH}_4$ 의 기원을 밝히는  $\Delta^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  연구 결과도 축적되기를 기대한다.

### 2. 강수 유기탄소

강수 유기탄소의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정함으로써 강수 DOC와 POC의 기원을 파악할 수 있고, 이는 화석탄소 등 강수 유기탄소의 기원 물질을 추적하는 데 유용하다. 지금까지 강수 유기탄소의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정해서 논문으로 보고한 곳은 미국 동부, 중국, 우리나라뿐이며, 이 중 서울에서 이례적으로 높은 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC가 측정되었다. 국지적 오염 가능성을 배제할 수는 없으나, 이 연구 결과가 갖는 함의는 우리가 지금까지 생태계 탄소순환을 잘못 이해하고 있을 가능성을 내포한다. 따라서 높은 강수  $\Delta^{14}\text{C}$ -DOC가 얼마나 자주, 또한 얼마나 넓은 지역에서 관측되는지와, 그 원인을 파악하기 위한 후속 연구가 필요하다.

### 3. 수관통과우와 초미세먼지

수관통과우 DOC에는 빗물 DOC, 나무로부터 용출되는 DOC, 나뭇잎과 가지에 침적되어 있던 대기 중  $\text{PM}_{2.5}$ 에 포함된 탄소가 포함된다. 수관통과우와 초미세먼지의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 분석함으로써 위 세 가지 중 나무로부터 용출되는 DOC의 기

여도가 약 83% 정도로 가장 우세한 것을 알아냈다. 그러나, 이 연구는 2021년 3월부터 2021년 11월까지 채취한 수관통과우 시료를 대상으로 얻어진 결과이다. PM<sub>2.5</sub> 농도가 높은 겨울철에 나뭇잎이 있는 침엽수와 나뭇잎이 없는 활엽수 아래 수관통과우의 DOC 구성 성분은 기존 연구 결과와 얼마나 다를지 비교하는 후속 연구를 기대한다.

#### 4. 토양탄소

지금까지 보고된 우리나라 하천, 강수, 초미세먼지, 폐수/하수 처리장 유출수의  $\Delta^{14}\text{C}$  연구 결과와 비교하면, 우리나라 토양  $\Delta^{14}\text{C}$ -SOC에 대한 연구 결과는 거의 없다. 육상생태계에 존재하는 탄소저장고(carbon pool) 중 토양이 가장 큰 탄소저장고임을 고려하면 이는 의외이다. 산림토양의 유기탄소량은 식생별, 깊이별로 다를 수 있고(Cha *et al.*, 2019), 우리나라 면적의 약 64%를 차지하는 산림생태계의 토양이 앞으로의 기후변화 하에서 어떻게 변화할지, 즉, 기온 상승, 깊이별 토양온도 상승, 강수량과 빈도 변화 등에 따라 얼마나 오랫동안 토양에 저장되었던 탄소가 대기 중으로 이동할 수 있는지를 예측하기 위해서도 토양 SOC, DOC, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등 다양한 성상의 탄소  $\Delta^{14}\text{C}$  연구 결과가 축적되기를 기대한다.

생태계 탄소순환의 큰 그림을 정량적으로 이해하기 위해서는, 탄소연대를 측정하는 강력한 도구인 가속질량분석 외에도 동위원소비질량분석, 초고분해능질량분석, 핵자기공명 분광법 등 다양한 분석 방법을 상보적으로 활용하고, 기존의 총시료(bulk sample) 분석을 넘어 각 성분별로  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 측정할(compound specific  $^{14}\text{C}$  analysis) 필요가 있다. 원소분석기와 연결하여 자동화된 빠른 분석이 가능해진 소형 AMS, 예를 들면, mini radiocarbon dating system (MICADAS)가 개발되어(Synal *et al.*, 2007) 이미 해외 여러 연구기관에서 활용하고 있고, 국내에도 도입되어 운용 중이며, 자동화된 시스템으로 인해 낮아진  $^{14}\text{C}$  분석료 만큼, 앞으로 방사성탄소 동위원소를 활용한 생태학과 환경과학 연구가 활발히 이뤄지길 기대한다.

## 적 요

탄소는 생명체의 구성 요소이자 기후변화에 중요한 역할을 하는 원소로, 생태계에서 다양한 형태로 순환한다. 기후변화가 생태계에 미치는 영향을 예측하고 대응하기 위해서는 탄소순환에 대한 정량적 이해가 필수적이다. 가속질량분석기를 이용한 생태계 탄소화합물의 방사성탄소동위원소비( $\Delta^{14}\text{C}$ ) 분석은 탄소순환 연구뿐만 아니라, 화석탄소 기원 오

염원을 추적하는 환경과학, 환경공학 연구에도 세계적으로 널리 활용되고 있다. 우리나라에서도 여러 연구진에 의해 하천탄소, 강수, 수관통과우, 초미세먼지, 폐수처리장 또는 하수처리장 유출수에 포함된 탄소화합물의  $\Delta^{14}\text{C}$ 가 보고되었다. 연구 결과를 종합하면, (1) 우리나라 하천탄소의 양과 성분은, 크게 보면 암석과 토양의 풍화, 육상생태계 식생과 토양에 포함된 유기물의 유출 등 다양한 기원의 탄소화합물을 포함하며, 강수량에 따른 계절적 영향을 받는 것으로 이해할 수 있으나, 지역적으로는 산업단지의 폐수나 도시의 하수처리장 방류수 유입, 농업 등 토지 이용, 깊은 토양으로부터의 유출수와 지하수 유입 등 여러 요인에 의해 크게 달라질 수 있다. (2) 하천탄소에 영향을 줄 수 있는 우리나라 강수 용존유기탄소의  $\Delta^{14}\text{C}$ 도 보고되었고, 특히 겨울철에 이례적으로  $\Delta^{14}\text{C}$ 가 높았다. 국지적 오염 가능성을 배제할 수는 없으나, 이 연구 결과는 우리가 지금까지 생태계 탄소순환을 잘못 이해하고 있을 가능성을 내포하므로, 그 원인과 범위를 추적하는 후속 연구가 필요하다. (3) 우리나라 산림의 수관통과우, 초미세먼지에 포함된 탄소화합물의  $\Delta^{14}\text{C}$ 를 분석하고 화석탄소의 기여도를 파악한 연구도 보고되는 등  $^{14}\text{C}$  분석 방법은 생태학과 환경과학 분야에서 새로운 시사점을 제시하는 데 활용되고 있다. 시료량과 성상에 따라 다르긴 하지만, 원소분석기와 연결된 소형 가속질량분석기를 이용하면 상대적으로 빠르고 저렴하게 시료 분석이 가능하므로, 앞으로  $^{14}\text{C}$  분석을 활용한 생태학과 환경과학 연구가 활발히 이뤄지길 기대한다. 성상별  $^{14}\text{C}$  분석 자료는 화석탄소 오염원을 추적하고 제거하는 방법을 제시하는 데 활용될 수 있을 뿐만 아니라 기후변화에 취약한 영역을 식별하고 적절한 대응 전략을 마련하기 위해서도 필요할 것이다.

**저자정보** 오능환(서울대학교 환경대학원 교수), 차지연(서울대학교 환경계획연구소 박사후연구원)

**저자기여도** 연구설계: N.H. Oh & J.Y. Cha, 자료 수집 및 분석: N.H. Oh & J.Y. Cha, 원고 초안작성: N.H. Oh & J.Y. Cha, 원고 교정 및 최종검토: N.H. Oh & J.Y. Cha, 과제관리: N.H. Oh, 연구비 수주: N.H. Oh.

**이해관계** 이 논문에는 이해관계 충돌의 여지가 없습니다.

**연구비** 이 논문은 2020년도 서울대학교 융복합 연구과제 지원사업(No. 940-20200004)과 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2021R1A2C1006783; 2021R1A4A1025553)입니다.

**사사** 서울대학교 환경대학원 생지화학 실험실에  $^{14}\text{C}$  분석을 위한 시료 전처리 진공라인을 설치하고 개선키는 데 많

이 기여한 이은주 박사와 이승철 연구원에게 고마움을 전합니다.

## REFERENCES

- Avery Jr, G.B., J.D. Willey and R.J. Kieber. 2006. Carbon isotopic characterization of dissolved organic carbon in rainwater: Terrestrial and marine influences. *Atmospheric Environment* **40**(39): 7539-7545.
- Broecker, W.S. 2014. Radiocarbon. p. 257-271. In: Treatise on Geochemistry (2nd ed.) (Holland, H.D. and K.K. Turekian, eds.). Elsevier, Amsterdam.
- Broecker, W.S. and E.A. Olson. 1959. Lamont Radiocarbon Measurements VI. *Radiocarbon* **1**: 111-132.
- Cerling, T.E., J.M. Harris, B.J. MacFadden, M.G. Leakey, J. Quade, V. Eisenmann and J.R. Ehleringer. 1997. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary. *Nature* **389**(6647): 153-158.
- Cha, J.Y., K. Lee, S.C. Lee, E.J. Lee, K.J. Yim, I. Ryoo, M. Kim, J. Ahn, S.M. Yi, C.R. Park and N.H. Oh. 2023a. Fossil and non-fossil sources of the carbonaceous component of PM<sub>2.5</sub> in forest and urban areas. *Scientific Reports* **13**(1): 5486.
- Cha, J.Y., S.C. Lee, E.J. Lee, K. Lee, H. Lee, H.S. Kim, J. Ahn and N.H. Oh. 2023b. Canopy leaching rather than desorption of PM<sub>2.5</sub> from leaves is the dominant source of through-fall dissolved organic carbon in forest. *Geophysical Research Letters* **50**(17): e2023GL103731.
- Cha, J.Y., S.C. Lee, E.J. Lee, M. Go, K.B. Dasari, Y.H. Yim and N.H. Oh. 2020. High dissolved organic radiocarbon in precipitation during winter and its implication on the carbon cycle. *Science of The Total Environment* **742**: 140246.
- Cha, J.Y., Y. Cha and N.H. Oh. 2019. The effects of tree species on soil organic carbon content in South Korea. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **124**(3): 708-716.
- Coplen, T.B., W.A. Brand, M. Gehre, M. Groning, H.A. Meijer, B. Toman and R.M. Verkouteren. 2006. Guest Editorial After two decades a second anchor for the VPDB delta C-13 scale. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **20**: 3165-3166.
- Dean, J.F., M.F. Billett, C. Murray and N.H. Garnett. 2017. Ancient dissolved methane in inland waters revealed by a new collection method at low field concentrations for radiocarbon (<sup>14</sup>C) analysis. *Water Research* **115**: 236-244.
- Donahue, D.J., T.W. Linick and A.T. Jull. 1990. Isotope-ratio and background corrections for accelerator mass spectrometry radiocarbon measurements. *Radiocarbon* **32**(2): 135-142.
- Ehn, M., J.A. Thornton, E. Kleist, M. Sipilä, H. Junninen, I. Pullinen, M. Springer, F. Rubach, R. Tillmann, B. Lee, F. Lopez-Hilfiker, S. Andres, I.-H. Acir, M. Rissanen, T. Jokinen, S. Schobesberger, J. Kangasluoma, J. Kontkanen, T. Nieminen, T. Kurtén, L.B. Nielsen, S. Jørgensen, H.G. Kjaergaard, M. Canagaratna, M. Dal Maso, T. Berndt, T. Petäjä, A. Wahner, V.-M. Kerminen, M. Kulmala, D.R. Worsnop, J. Wildt and T.F. Mentel. 2014. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* **506**(7489): 476-479.
- Griffith, D.R., R.T. Barnes and P.A. Raymond. 2009. Inputs of fossil carbon from wastewater treatment plants to US rivers and oceans. *Environmental Science & Technology* **43**(15): 5647-5651.
- Heaton, T.J., E. Bard, C. Bronk Ramsey, M. Butzin, P. Köhler, R. Muscheler, P.J. Reimer and L. Wacker. 2021. Radiocarbon: A key tracer for studying Earth's dynamo, climate system, carbon cycle, and Sun. *Science* **374**(6568): eabd7096.
- Hwang, J. 2012. Radiocarbon for studies of organic matter cycling in the Ocean. *The Sea: Journal of the Korean Society of Oceanography* **17**(3): 189-201. (in Korean)
- Jin, H., T.K. Yoon, M.S. Begum, E.J. Lee, N.H. Oh, N. Kang and J.H. Park. 2018. Longitudinal discontinuities in riverine greenhouse gas dynamics generated by dams and urban wastewater. *Biogeosciences* **15**(20): 6349-6369.
- Kang, S., J.H. Kim, J.H. Hwang, Y.S. Bong, J.S. Ryu and K.H. Shin. 2020b. Seasonal contrast of particulate organic carbon (POC) characteristics in the Geum and Seomjin estuary systems (South Korea) revealed by carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$ ) analyses. *Water Research* **187**: 116442.
- Kang, S., J.H. Kim, J.S. Ryu and K.H. Shin. 2020a. Dual carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$ ) characterization of particulate organic carbon in the Geum and Seomjin estuaries, South Korea. *Marine Pollution Bulletin* **150**: 110719.
- Kim, M. 2022. Current Status and Prospects Regarding Radiocarbon Studies in the East Sea. *Ocean and Polar Research* **44**(1): 99-111. (in Korean)
- Kundu, S. and K. Kawamura. 2014. Seasonal variations of stable carbon isotopic composition of bulk aerosol carbon from Gosan site, Jeju Island in the East China Sea. *Atmospheric Environment* **94**: 316-322.
- Law, Y., G.E. Jacobsen, A.M. Smith, Z. Yuan and P. Lant. 2013. Fossil organic carbon in wastewater and its fate in treatment plants. *Water Research* **47**(14): 5270-5281.
- Lee, E.J., S.C. Lee, K. Lee, J.Y. Cha, Y.N. Han, S.G. Kim and N.H. Oh. 2023a. Properties of river organic carbon affected by wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* **858**: 159761.
- Lee, E.J., Y. Shin, G.Y. Yoo, E.B. Ko, D. Butman, P.A. Raymond and N.H. Oh. 2021a. Loads and ages of carbon from the five largest rivers in South Korea under Asian monsoon climates. *Journal of Hydrology* **599**: 126363.
- Lee, E.J., Y. Shin, K. Lee, S.C. Lee, J.Y. Cha and N.H. Oh. 2023b. Comparison of DOC properties in extracted soil solutions obtained underneath *Cryptomeria japonica* and *Quercus acutissima* and its implication on stream DOC. *Forest Science and Technology* **19**(4): 296-308. <https://doi.org/10.1080/21580103.2023.2265966>
- Lee, S.C., Y. Shin, Y.J. Jeon, E.J. Lee, J.S. Eom, B. Kim and N.H.

- Oh. 2021b. Optical properties and  $^{14}\text{C}$  ages of stream DOM from agricultural and forest watersheds during storms. *Environmental Pollution* **272**: 116412.
- Lee, S.H., M.J. Kong, S.G. Lee, S.H. Park and Y.S. Kim. 2023c. Recent Spatial Distribution of Radiocarbon in Urban Tree Leaves at Gyeongju, South Korea. *Radiocarbon* **65**(1): 201-207.
- Li, C., P. Chen, S. Kang, F. Yan, L. Tripathee, G. Wu, B. Qu, M. Sillanpää, D. Yang, T. Dittmar, A. Stubbins and P.A. Raymond. 2018. Fossil fuel combustion emission from South Asia influences precipitation dissolved organic carbon reaching the remote Tibetan Plateau: Isotopic and molecular evidence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **123**(11): 6248-6258.
- Li, C., P. Chen, S. Kang, F. Yan, X. Li, B. Qu and M. Sillanpää. 2016. Carbonaceous matter deposition in the high glacial regions of the Tibetan Plateau. *Atmospheric Environment* **141**: 203-208.
- Lim, S., J. Hwang, M. Lee, C.I. Czimeczik, X.M. Xu and J. Savarino. 2022. Robust evidence of  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  analyses indicating fossil fuel sources for total carbon and ammonium in fine aerosols in Seoul Megacity. *Environmental Science & Technology* **56**(11): 6894-6904.
- Lim, S., M. Lee, C.I. Czimeczik, T. Joo, S. Holden, G. Mouteva, G.M. Santos, X. Xu, J. Walker, S. Kim, H.S. Kim, S. Kim and S. Lee. 2019. Source signatures from combined isotopic analyses of  $\text{PM}_{2.5}$  carbonaceous and nitrogen aerosols at the peri-urban Taehwa Research Forest, South Korea in summer and fall. *Science of the Total Environment* **655**: 1505-1514.
- Marwick, T.R., F. Tamooh, C.R. Teodoru, A.V. Borges, F. Dar-chambeau and S. Bouillon. 2015. The age of river-transported carbon: A global perspective. *Global Biogeochemical Cycles* **29**(2): 122-137.
- McFiggans, G., T.F. Mentel, J. Wildt, I. Pullinen, S. Kang, E. Kleist, S. Schmitt, M. Springer, R. Tillmann, C. Wu, D. Zhao, M. Hallquist, C. Faxon, M. Le Breton, Å.M. Hallquist, D. Simpson, R. Bergström, M.E. Jenkin, M. Ehn, J.A. Thornton, M.R. Alfarra, T.J. Bannan, C.J. Percival, M. Priestley, D. Topping and A. Kiendler-Scharr. 2019. Secondary organic aerosol reduced by mixture of atmospheric vapours. *Nature* **565**(7741): 587-593.
- 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). *Chemical Reviews* **107**(2): 443-466.
- Nara, F.W., A. Imai, K. Matsushige, K. Komatsu, N. Kawasaki and Y. Shibata. 2010. Radiocarbon measurements of dissolved organic carbon in sewage-treatment-plant effluent and domestic sewage. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268**(7-8): 1142-1145.
- O'Leary, M.H. 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* **20**(4): 553-567.
- Park, J.H., W. Hong, G. Park, K.S. Sung, K.H. Lee, Y.E. Kim, J.K. Kim, H.W. Choi, G.D. Kim and H.J. Woo. 2013. Distributions of fossil fuel originated  $\text{CO}_2$  in five metropolitan areas of Korea (Seoul, Busan, Daegu, Daejeon, and Gwangju) according to the  $\Delta^{14}\text{C}$  in ginkgo leaves. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **294**: 508-514.
- Park, Y.M., K.S. Park, H. Kim, S.M. Yu, S. Noh, M.S. Kim, J.Y. Kim, J.Y. Ahn, M.D. Lee, K.S. Seok and Y.H. Kim. 2018. Characterizing isotopic compositions of TC-C,  $\text{NO}_3^-$ -N, and  $\text{NH}_4^+$ -N in  $\text{PM}_{2.5}$  in South Korea: impact of China's winter heating. *Environmental Pollution* **233**: 735-744.
- Pöschl, U. 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition* **44**(46): 7520-7540.
- Raymond, P.A. 2005. The composition and transport of organic carbon in rainfall: Insights from the natural ( $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ ) isotopes of carbon. *Geophysical Research Letters* **32**(14).
- Raymond, P.A., J. Hartmann, R. Lauerwald, S. Sobek, C. McDonald, M. Hoover, D. Butman, R. Striegl, E. Mayorga, C. Humborg, P. Kortelainen, H. Dürr, M. Meybeck, P. Ciais and P. Guth. 2013. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* **503**(7476): 355-359.
- Schulze, K., W. Borken and E. Matzner. 2011. Dynamics of dissolved organic  $^{14}\text{C}$  in throughfall and soil solution of a Norway spruce forest. *Biogeochemistry* **106**: 461-473.
- Shi, Z., S.D. Allison, Y. He, P.A. Levine, A.M. Hoyt, J. Beem-Miller, Q. Zhu, W.R. Wieder, S. Trumbore and J.T. Randerson. 2020. The age distribution of global soil carbon inferred from radiocarbon measurements. *Nature Geoscience* **13**(8): 555-559.
- Stuiver, M. and H.A. Polach. 1977. Discussion reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon* **19**(3): 355-363.
- Synal, H.A., M. Stocker and M. Suter. 2007. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **259**(1): 7-13.
- Szidat, S., M. Ruff, N. Perron, L. Wacker, H.A. Synal, M. Hallquist, A.S. Shannigrahi, K.E. Yttri, C. Dye and D. Simpson. 2009. Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(5): 1521-1535.
- Troughton, J.H. 1979.  $\delta^{13}\text{C}$  as indicator of carboxylation reactions. 140 p. In: Encyclopedia of Plant Physiology New Series, 6 (Gibbs, M. and E. Latzkoed, eds.). Springer, New York.
- Trumbore, S. 2009. Radiocarbon and soil carbon dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **37**: 47-66.
- Tseng, L.Y., A.K. Robinson, X. Zhang, X. Xu, J. Southon, A.J. Hamilton, R. Sobhani, M.K. Stenstrom and D. Rosso. 2016. Identification of preferential paths of fossil carbon within water resource recovery facilities via radiocarbon

- analysis. *Environmental Science & Technology* **50**(22): 12166-12178.
- Wang, X., T. Ge, C. Xu, Y. Xue and C. Luo. 2016. Carbon isotopic ( $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ ) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China. *Journal of Atmospheric Chemistry* **73**: 207-221.
- Williams, P.M. and L.I. Gordon. 1970. Carbon-13: carbon-12 ratios in dissolved and particulate organic matter in the sea. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **17**(1): 19-27.
- Xu, L., M.L. Roberts, K.L. Elder, M.D. Kurz, A.P. McNichol, C.M. Reddy, P.W. Collin and U.M. Hanke. 2021. Radiocarbon in dissolved organic carbon by UV oxidation: procedures and blank characterization at NOSAMS. *Radiocarbon* **63**(1): 357-374.
- Yan, G. and G. Kim. 2017. Speciation and sources of brown carbon in precipitation at Seoul, Korea: insights from excitation-emission matrix spectroscopy and carbon isotopic analysis. *Environmental Science & Technology* **51**(20): 11580-11587.
- Zazzeri, G., X. Xu and H. Graven. 2021. Efficient sampling of atmospheric methane for radiocarbon analysis and quantification of fossil methane. *Environmental Science & Technology* **55**(13): 8535-8541.
- Zhang, Y.L., K. Kawamura, K. Agrios, M. Lee, G. Salazar and S. Szidat. 2016. Fossil and nonfossil sources of organic and elemental carbon aerosols in the outflow from Northeast China. *Environmental Science & Technology* **50**(12): 6284-6292.
- Zotter, P., I. El-Haddad, Y. Zhang, P.L. Hayes, X. Zhang, Y.H. Lin, L. Wacker, J. Schnelle-Kreis, G. Abbaszade, R. Zimmermann, J.D. Surratt, R. Weber, J.L. Jimenez, S. Szidat, U. Baltensperger and A.S.H. Prévôt. 2014. Diurnal cycle of fossil and nonfossil carbon using radiocarbon analyses during CalNex. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **119**(11): 6818-6835.