

## 초음파를 이용한 $^{14}\text{C}$ 연대측정 토양시료의 부식산 추출법 개발

박지연 · 홍 완\* · 박중헌

한국지질자원연구원 지질자원특성분석센터  
(2008. 8. 19. 접수, 2009. 3. 2. 승인)

### Development of humic acid extraction method in soil and sediment using ultrasonic for $^{14}\text{C}$ dating

Jiyoun Park, Wan Hong\* and Junghun Park

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

(Received August 19, 2008; Accepted March 2, 2009)

**요 약:** AMS (Accelerator Mass Spectrometry)를 이용한 방사성 탄소연대측정법으로 퇴적물 및 토양시료를 측정하기 위한 화학적 전처리법의 유기물 회수율을 개선하기 위하여, 초음파를 이용한 방법을 개발하였다. 일반적으로 널리 쓰이는 부식산 전처리법 중 단계 마다 사용되는 스테어링법을 대신하여, 초음파 (ultrasonic)를 사용하고 초음파 출력, 반응 온도, 반응 시간 등 실험조건을 결정하였다. 유기물 함유량이 적어 연대측정이 불가능했던 시료에 대한 탄소 회수율이 6배 향상되어 다량의 시료를 얻기 힘든 연대측정 분야에서는 매우 중요한 개선이 이루어졌다. 또한 동일 시료에 대해 초음파법과 스테어링법으로 처리한 시료의 연대측정결과를 비교하여 초음파법이 회수율 향상 이외에는 연대측정결과에 영향을 미치지 않음을 확인하여 실용성이 있음을 증명하였다.

**Abstract:** To improve the carbon recovery yield of chemical pretreatment in soil and sediment for  $^{14}\text{C}$  age dating using AMS (Accelerator Mass Spectrometry), we have developed ultrasonic method in chemical pretreatment to replace with stirring method which has been generally used in each step of humic acid extraction for soil and sediment samples. Extraction conditions such as ultrasonic power, temperature and reaction time have been optimized. Six times higher carbon recovery yield could be obtained from low carbon content samples using ultrasonic method. We also compared the dating results by AMS obtained using ultrasonic method with the ages of samples treated by the stirring method. It was found that this new method could be applied to the pretreatment process of low carbon content samples for AMS age dating without effects on the dated ages, and with highly improved carbon recovery yields.

**Key words :** AMS, humic acid, soil and sediment pretreatment, ultrasonic

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3666 Fax : +82-(0)42-868-3393

E-mail : whong@kigam.re.kr

## 1. 서 론

연대 측정을 위한 가속기 질량분석 장치(AMS, Accelerator Mass Spectrometry)는 시료의 원자를 이온화 시켜 가속시키고, 에너지와 운동량 그리고 전하상태를 이용하여 최종 얻고자 하는 원자핵의 동위원소 수, 예를 들면 방사성탄소( $^{14}\text{C}$ )의 수를 정확하게 측정하는 질량분석 장비이다.  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  비율의 검출하한은 일반적으로  $10^{-15}$ 이며 이 장비를 이용하여  $^{14}\text{C}$ 와  $^{12}\text{C}$ 의 비율 측정을 통해 연대를 산출할 수 있다.<sup>1</sup> 이러한 방사성탄소 연대측정은 현재까지 알려진 중 가장 정밀하고 정확한 연대측정법으로 전세계적으로 널리 사용되고 있는 대표적인 연대측정법이다.<sup>2</sup>

AMS를 이용한 방사성탄소 연대측정에서 시료의 정확한 연대측정을 위한 시료 전처리법은, Fig. 2에 나타난 바와 같이 크게 물리적 처리, 화학적 처리, 환원 과정, 그리고 표적제작과정으로 나뉜다. 이러한 전처리 과정에서는 적은 양의 시료로도 전처리 단계에서의 시료 손실과 외부 오염 가능성을 줄이고, 다음 단계까지의 중간산물의 양이 충분히 나오는 것이 중요

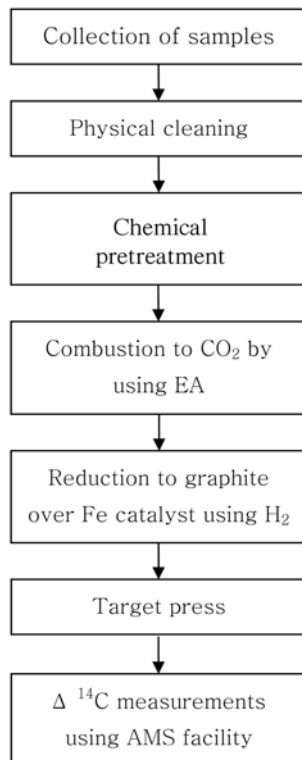


Fig. 1. A pretreatment flowchart for radiocarbon measurement by AMS.

하다. 토양시료의 경우 화학처리 과정은 토양유기물 중 연대오차를 유발하는 펄빅산(fulvic acid), 휴민산(humin acid) 등을 제거하고 부식산(humic acid)을 선별적으로 추출하는 부식산 추출법을 많이 사용하고 있다.<sup>3</sup> 부식산 처리법은 나무를 포함한 보편적 유기물 시료 처리법인 AAA (Acid-Alkali-Acid) 처리과정의 변형 방법이며 이 과정에서 시료에 함유된 탄소 중 많은 부분이 제거된다.<sup>4</sup> 그러므로 탄소함량이 적은 시료는 기존의 전처리법(stirring)에서, 다음 단계인 환원반응에 필요한 충분한 양의 탄소를 얻어 낼 수 없는 경우도 있다. 탄소의 양이 적으면 연대측정 정밀도가 저하되며, 또한 측정에 소요되는 시간도 상대적으로 길어진다. 탄소 회수율이 100  $\mu\text{g}$  보다 적은 경우는 전처리를 생략한 채 이산화탄소를 직접 측정하기도 하며 측정이 아예 불가능한 경우도 생긴다. 따라서 부식산 추출단계에서 회수율을 높이는 것은 다음 과정을 원활히 수행하기 위한 조건이 될 뿐 아니라 측정자체의 신뢰도 향상에 매우 중요한 요소가 된다.

본 연구에서는 탄소 함량이 적은 토양시료의 탄소 회수율을 높이기 위하여 기존의 추출 과정의 각 단계마다 사용했던 스테어링(stirring)법을 대신하여 초음파(ultrasonic)를 적용하였다. 초음파 법은 토양 시료 전처리법<sup>6</sup>으로 사용되고 있으나 대부분 입도, 밀도, 화학 특성측정을 위한 연구에 활용되고<sup>7,8</sup> 있으며, 아직 이 방법으로 추출된 부식산 성분의 방사성탄소 연대와 스테어링법으로 추출된 부식산의 탄소연대를 직접 비교한 연구는 없다. 회수율 극대화를 위한 최적 조건을 찾기 위하여 서로 다른 탄소 함량을 갖는 시료들을 이용하여 여러 가지 추출조건하에서 부식산을 추출하였으며, 높은 회수율을 보인 시료에 대해 연대측정을 실시하여 기존방식으로 처리한 시료의 연대 결과와 비교하였다.

## 2. 실험

탄소 함유량에 따른 회수율 변화를 관찰하기 위하여 탄소함량이 적은 시료(TOC 0.35%)와 탄소함량이 많은 시료(TOC 1.29%)를 각각 8 g과 2.5 g씩 준비하였다. 이들 토양시료에서 이물질(잔뿌리 등)을 골라내는 물리적 처리를 거친 후, 부식산 처리법으로 처리하였다. 토양시료에 0.5M HCl을 넣고 80  $^{\circ}\text{C}$ 로 30분간 반응시킨 후 시료를 증류수로 중성이 될 때까지 충분히 세척하였다. 그 다음 0.5M NaOH를 넣고 80  $^{\circ}\text{C}$ 로 120분간 반응시키고, 이 때 녹아 나온 용액에 12M

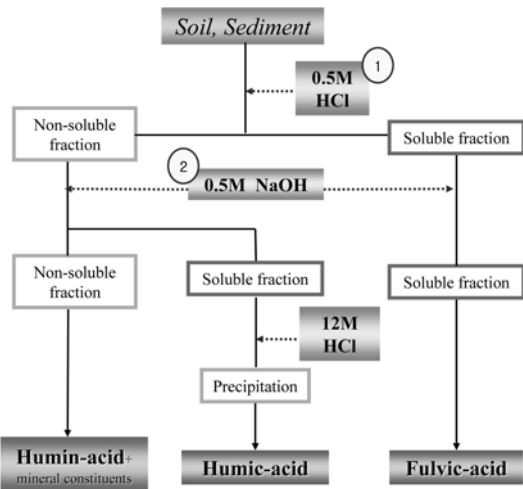


Fig. 2. A typical chemical pretreatment method for soil and sediment.

HCl을 가하여 얻어지는 침전물을 건조시켜 부식산을 얻었다.

Fig. 2에 나타난 처리과정 중 1, 2 단계에서 스티러를 이용하여 용액과 시료의 반응을 촉진시키는 기존 방법과, 초음파장치(28 kHz)를 이용하여 반응시키는 방법을 비교하였다. 두 방법을 비교하기 위한 조건을 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서 나타낸

바와 같이 초음파법의 최적 조건을 찾기 위하여 초음파법에 대해서는 여러 가지 조건을 적용하였다. 또한 이렇게 여러 가지 조건으로 얻어진 시료들을 Table 2에 정리하였다. 이들 시료에 대해 부식산 추출 단계인 NaOH와의 반응에서 시간, 온도, 그리고 초음파 출력 변화에 따른 회수율 변화를 관찰하였다.

전처리법의 조건변화가 연대측정 결과에 미치는 영향을 평가하기 위하여 서로 다른 조건의 몇 개의 시료에 대해, 연대를 본 연구실의 AMS장비(4110Bo-AMS Model, HVVE)를 이용하여 측정하였다. 한편 연대측정 결과의 정확성을 확인하기 위하여 같은 방법으로 준비된 시료에 대해 외부 AMS기관에서도 연대 측정을 실시하였다. 스티어링법을 적용한 시료는 같은 방법을 쓰는 서울대 AMS 연구실에 시료처리 및 연대 측정을 의뢰하였고,<sup>5</sup> 초음파 방법을 적용한 시료의 화학적 전처리는 본 연구실에서 실시하고 연대측정만 서울대에 의뢰하였다.

### 3. 결과 및 토의

초음파를 이용한 조건 별 탄소 회수율 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 탄소함량이 낮은 토양시료의 탄소회수율은 초음파 출력이 200 W 일 때 0.4~0.5, 300 W 및 400 W 일 때 1.6~2.1로 초음파 출력 300 W 이

Table 1. Reaction conditions of two pretreatment methods for soil and sediment

Method	Reaction time by HCl (min)	Reaction time by NaOH (min)	Temperature (°C)	Ultrasonic power (W)
Stirring	30	120	80	-
Ultrasonic	30	60, 120	60, 70, 80	200, 300, 400

Table 2. Sample numbers treated by ultrasonic method

Conditions	Low carbon content sample		High carbon content sample		
	60 min	120 min	60 min	120 min	
200 W	60 °C	1	2	19	20
	70 °C	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
	80 °C	5	6	23	24
300 W	60 °C	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
	70 °C	9	10	27	28
	80 °C	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
400 W	60 °C	13	14	31	32
	70 °C	15	16	33	34
	80 °C	17	18	35	36

\*Bold letter: age dated samples

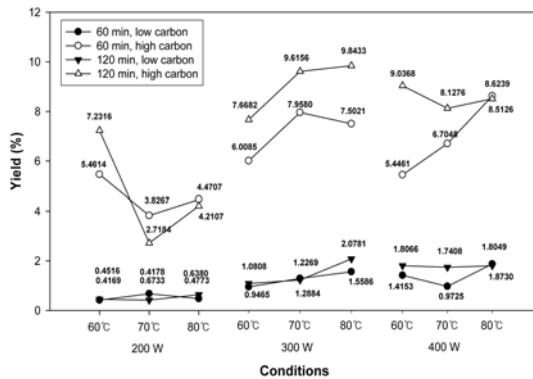


Fig. 3. Carbon recovery yields of various conditions under ultrasonic method.

상에서 3배가량 증가했다. 한편 탄소 함량이 높은 시료의 회수율 역시 60 °C인 경우를 제외하면 고출력에 서 약 2배의 증가를 보였다. 그러나 반응온도를 60 °C로 한 경우는 회수율의 변화가 작았다. 초음파 출력에 따른 회수율의 증가는 탄소함량이 적은 시료에서 더 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 탄소 함유량에 관계 없이 초음파 출력은 300 W 이상이 되어야 안정된 회수율을 보였다.

반응온도에 따른 회수율 변화를 살펴보면 대체로 60 °C에서 80 °C로 갈수록 상승경향을 보이나 초음파 출력에 비해 뚜렷한 증가는 관찰되지 않았다. 한편, 반응시간에 따른 회수율 변화는 탄소 함유량 차이에 관계 없이 초음파 출력이 200 W 일 때는 거의 눈에 띄지 않다가 300 W 이상에서는 60분 보다 120분 일 때의 회수율이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 300 W 이하에서는 분해가 잘 일어나지 않기 때문에 반응 시간 시간에 따른 차이가 적은 것으로 생각된다. 이로써 초음파의 출력이 300 W 이상일 때 효과적인 분해가 일어남을 다시 확인 할 수 있었다. 탄소 함량에 따른 변화를 살펴보면, 양쪽에서 비슷한 경향을 보이나 높은 탄소함유량의 시료가 탄소함량이 낮은 토양시료에 비해 상대적으로 큰 변화를 보였다. 이상의 결과를 종합해보면 초음파법에서 초음파의 출력은 온도에 비해 중요한 인자임을 알 수 있고 300 W 이상의 출력을 사용해야 하며 시간은 120분이 효율적임을 알 수 있다.

새로 개발한 방법의 연대측정 적용 시 신뢰도 확인을 위하여, Table 2에 표시한 36개의 시료 중 12개 시료(3, 4, 7, 8, 11, 12, 21, 22, 25, 26, 29, 30)에 대해 연대측정을 실시하였으며 그 결과는 Table 3에 정리하

Table 3. Carbon dating results in various ultrasonic conditions

Low carbon content sample (yrBP*)		High carbon content sample (yrBP*)	
3	9740 +- 400	21	16930 +- 200
4	11370 +- 300	22	16850 +- 200
7	11050 +- 150	25	16850 +- 150
8	11790 +- 150	26	17270 +- 200
11	11150 +- 150	29	17180 +- 200
12	10890 +- 150	30	17290 +- 200

\*yrBP: year before 'present'. 'Present' means 1950 for radiocarbon age dating.

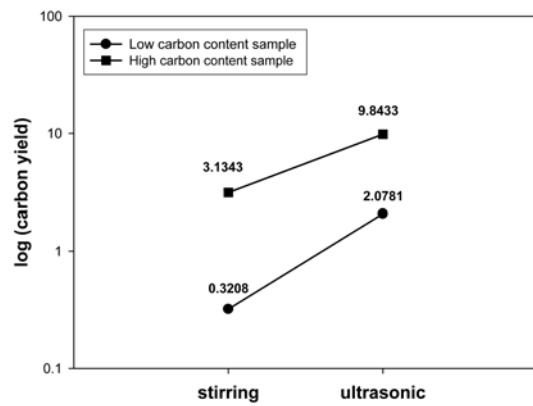


Fig. 4. Comparison of carbon recovery yields obtained by stirring and ultrasonic method.

였다. 연대측정 결과는 거의 동일하여 같은 시료에서 조건에 의한 연대 차이는 없었다. 이 사실은 이 방법이 실제 연대측정에 적용되었을 때, 연대측정 결과의 신뢰도에 영향을 미치지 않는다는 점에서 매우 중요하다.

스터링법과 반응온도, 반응시간이 같은 조건으로 처리된 초음파법의 12번과 30번 시료의 탄소 회수율을 스테링법과 비교하였다. 탄소 회수율은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 탄소함유량이 높은 시료는 3배, 탄소함유량이 낮은 시료는 6배 가량 증가하였다. 따라서 시료의 양이 적고 탄소함유량이 낮은 시료일수록 초음파법이 효율적임을 알 수 있다. 한편 연대측정 결과를 비교하기 위해 같은 조건으로 처리된 같은 시료에 대해서 본 연구원과 서울대에서 각각 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 연대측정 결과로부터 초음파법도 스테링법도 모두 예상 연대 안에서 일치함을 알 수 있다. 이로서 탄소 함유량이 적은 시료의 연대측정을 위해 새로 개발된 초음파법이 기존의 방법과 비교하여 시료의 측정연대에 미치는 영

Table 4. Comparison of radiocarbon age of high carbon content samples treated by ultrasonic and stirring methods from two laboratories

Method	Conditions	Our Institute	Seoul National Univ.
Ultrasonic	300 W, 80 °C, 120 min	17290 ± 180 yr	17300 ± 150 yr
Stirring	80 °C, 120 min	16970 ± 160 yr	16200 ± 200 yr

향이 없음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

방사성탄소 연대측정을 위한 토양시료 처리법의 탄소회수율 개선을 위하여 초음파처리법을 개발하였다. 초음파법을 사용하면 종래의 스테어링법으로 처리한 경우보다 높은 탄소회수율을 얻을 수 있어, 시료 전처리의 다음 과정인 환원반응을 수행하는데 충분한 양의 부식산을 얻을 수 있었다. 특히 탄소 함유량이 낮은 시료에 대해 회수율 증가효과가 크게 나타나, 토양시료의 양이 적거나 탄소 함유량이 낮아서 측정이 불가능 했던 시료의 연대측정 가능성 증가에 크게 기여할 것으로 기대된다. 한편, 새로운 방법을 적용한 시료의 연대측정 결과는 종래의 방법으로 처리된 시료와 큰 차이를 나타내지 않아 별도의 보정 없이 적용이 가능할 것으로 생각되어, 실용성이 높다.

방사성탄소 연대측정법에서 가속기 질량분석법과 거의 같은 비중을 차지할 정도로 중요한 시료전처리 과정은 연대측정법의 대상시료가 다양한 만큼, 다양한 과정이 포함되어 있으며 또한 정확한 연대측정을 위해서는 그 모든 과정이 정확히 수행되어야 한다. 본 연구에서 얻어진 결과는 지질시료가 많은 지질자원연구원의 연대측정 수요 충족에 활용될 예정이다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 산하 산업기술연구회의 지원으로 수행된 ‘가속기 질량분석기 구축사업’의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. C. Tuniz, J. R. Bird, D. Fink and G. F. Herzog, ‘Accelerator Mass Spectrometry’, 3rd Ed., CRC Press, USA, 1998.
2. S. Bowman, ‘Radiocarbon Dating’, 2nd Ed., British Museum Press, London, United Kingdom, 1990.
3. S. M. Kristiansen, K. Dalsgaard, M. K. Holst, B. Aaby and J. Heinemeier, *Radiocarbon*, **45**(1), 101-112(2003).
4. S. T. Hoper, F. G. McCormac, A. G. Hogg, T. F. G. Higham and M. J. Head, *Radiocarbon*, **40**(1), 45-50(1998).
5. J. C. Kim, C. H. Lee, I. C. Kim, J. H. Park, J. Kang, M. K. Cheoun, Y. D. Kim and C. B. Moon, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B172**, 13-17(2000).
6. A. U. Ramunni and F. Palmieri, *Org. Geochem.*, **8**(4), 241-246(1985).
7. C. Rumpel, L. J. Janik, J. O. Skjemstad and I. Kogel-Knabner, *Org. Geochem.*, **32**(6), 831-839(2001).
8. M. Mecozzi, P. Dragone, M. Amici and E. Pietrantonio, *Org. Geochem.*, **31**(12), 1797-1803(2000).