

바이오유래 물질 확인을 위한 방사성탄소(¹⁴C) 분석법 개발 동향 리뷰

신은호^{*†} · 이은애* · 이아진* · 박수정*

Review of Development Trends in Radioactive Carbon(¹⁴C) Analysis Methods for Biobased Materials Identification

Eunho Shin^{*†}, Eunae Lee*, Ahjin Lee*, Soojeong Park*

ABSTRACT: It is not possible to determine whether the materials used in composite materials are biobased through conventional structural or instrumental analysis. Radiocarbon (¹⁴C) analysis is the only method that can confirm the presence of biobased content. This paper introduces standardized radiocarbon analysis methods and reviews recent developments in analytical techniques to support the identification of biobased materials.

초 록: 복합재료에 사용된 재료가 바이오유래인지 확인하는 방법은 기존의 구조분석 및 기기분석으로는 불가능 하며, 방사성탄소(¹⁴C) 분석을 통해서만 바이오유래 물질이 함유되었는지 확인이 가능하다. 본 논문에서는 바이오유래물질 함유 여부를 파악하는데 도움이 되도록, 표준화된 방사성탄소 분석과 방사성탄소 분석법 개발 동향을 소개하고 있다.

Key Words: 바이오유래 플라스틱(Biobased plastics), 방사성탄소(Radioactive carbon), 가속질량분석법(Accelerated mass spectrometry), 포화 흡수 공동 감쇠 분광법(Saturated-absorption cavity ring-down spectroscopy), 양이온 질량 분석법(Positive ion mass spectrometry)

1. 바이오유래 고분자 소재 및 복합재료

지구온난화 때문에 석유자원을 대신해 대기 중 탄소 배출을 감소시키고, ESG 달성을 도움이 되는 바이오유래 고분자에 대한 관심이 증가하고 있다. 최근에는 다양한 바이오유래 고분자 및 복합재료에 대한 연구를 넘어 상용화가 상당부분 진행되었다.

과거에는 상업적으로 생산하여 사용한 바이오유래 고분자가 옥수수 기반으로 만든 폴리락틱애시드(PLA) 밖에 없었지만, 최근에는 Bio based ethylene이 개발되어, 바이오 PE로 제품화되었다[1]. PET는 ethylene glycol(EG)과 terephthalic acid(TPA)를 중합하여 제조하는데, EG를 바이

오유래로 제조하여 Bio PET로 상품화되었다. 최근에는 TPA도 Bio PX(Bio Paraxylene)를 변환하여 Bio TPA를 만드는 등의 방법으로 100% 바이오유래 PET를 만들어서 생산하고 있다[2,3]. 바이오유래 폴리아마이드(Bio PA), 바이오유래 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트(Bio PEF) 그리고 바이오플리올을 사용하여 바이오유래 폴리우레탄(Bio PU)도 상용화 되었다.

바이오 복합재료의 주성분인 에폭시도 식물성 오일, 당 등을 원료로 하여 바이오 에폭시 수지를 제조하고 있으며 [4], 보강용 섬유의 대명사인 탄소섬유도 Bio ACN을 중합하여 Bio PAN을 제조한 후 이를 활용하여 Bio 탄소섬유를 제조하고 있다[5].

2. 바이오유래 확인을 위한 방사성탄소(¹⁴C)

국내의 경우, 2020년경부터 다시 천연물을 화학적 처리(발효, 약품처리 등) 및 물리적 처리(열처리 등) 등을 통해 바이오유래 화학소재, 제품 및 복합재료를 만들어 탄소중립, 지속가능성장(sustainability)을 이루기 위한 연구 및 기술개발이 많이 진행되고 있고, 우리 생활에서도 다양한 제품으로 접하고 있다. 하지만, 외관상으로는 석유화학원료를 사용한 것인지, 천연원료를 사용한 것인지 확인할 수 없으며, 제품에 표시된 문구 만을 보고 소비자들은 천연원료를 이용해 만든 바이오화학제품인지 확인하고 있다. 반면, 다양한 분석기기를 보유한 기업들은 바이오유래 화학소재인지 확인할 수 있을까?

물질의 성분 및 구조분석에 사용되는 FT-IR, NMR, EA 등의 전통적인 분석장비를 통해서 원료 분석이 가능할 것 같지만, 사실 이런 전통적인 분석장비를 이용해서는 바이오유래 화학소재인지 확인이 불가능하다.

이런 확인이 불가능하면 석유화학 제품을 바이오유래 제품인줄 알고 더 높은 가격에 구입하는 문제가 발생하기 때문에, 반드시 바이오유래 성분을 사용한 것인지 확인이 필요하다.

석유화학원료를 이용해서 화학제품을 만드는 경우와 바이오유래 원료를 이용해 화학제품을 만드는 경우 모두 화학적 구조 차이가 없어, 구조 및 성분 분석을 통해서 확인할 수가 없다. 유일한 차이는 바이오유래 원료는 구성 탄소 원소 중 극미량의 방사성탄소(radioactive carbon)를 함유하고 있다는 것이다. 방사성탄소는 8개의 중성자, 6개의 양성자 및 6개의 전자로 구성되어 있으며 화학기호로는 탄소의 동위원소이기 때문에 C-14 또는 ¹⁴C로 표기하고 있다. 또한 바이오유래 물질에 포함된 방사성탄소(¹⁴C)를 바이오탄소(¹⁴C)라고도 부르고 있다.

바이오탄소(¹⁴C)는 질량이 12인 탄소(¹²C) 대비 $1.2 \times 10^{-10}\%$ 수준으로 극미량 존재하며, 바이오탄소 역시 일반적인 탄소와 같이 산소와 쉽게 결합하여 이산화탄소(¹⁴CO₂)가 되기 때문에, 이런 이산화탄소를 흡수한 천연물질을 이용하여 만든 바이오유래 물질에도 바이오탄소(¹⁴C)가 존재한다.

방사성탄소(¹⁴C)는 원래 중성자 7개와 양성자가 7개인 질소(¹⁴N) 원소가 대기 중의 중성자 1개를 흡수하고 양성자 1개를 방출하여 양성자 6개와 중성자 8개의 상태로 존재하게 된 것이다. 하지만, 이렇게 변환된 방사성탄소는 원래의 질소로 돌아가려는 성질이 있어, 5,730년이 지나면 최초 양의 반(반감기)이 된다. 석유의 경우 수백만 년에서 수억 년 전에 유기물이 땅 속 깊은 곳에 묻힌 후 생성되었기 때문에 석유 원료인 유기물에 존재했던 방사성탄소는 모두 질소로 변하여 방사성탄소가 없는 상태에 이른 것이다. 이런 이유 때문에 방사성탄소의 유무 확인을 통해 바이오유래 소재 및 제품인지를 확인할 수 있다.

본 논문에서는 개발이 완료되어 표준화된 바이오탄소(¹⁴C) 분석법과 새롭게 개발되고 있는 분석법에 대해 소개하고자 한다.

3. 표준화된 방사성탄소(¹⁴C) 분석 방법

국제표준화 기구인 ISO와 사실상표준화 기구인 ASTM의 표준화된 분석법을 살펴보면, 방사성탄소 분석은 크게 3가지로 나누어져 있는데, 베타이온화 분석법, 액체섬광계수 분석법, 그리고 가속질량 분석법이 있다.

3.1 베타이온화 분석법(BI)

베타이온화(Beta-ionization) 분석법은 분석하고자 하는 물질을 연소하여 얻은 이산화탄소(CO₂)를 지하 같이 우주선(cosmic radiation)의 영향을 받지 않는 저준위 분석실에서 비례기체계수기로 분석하여 방사성탄소의 함량을 측정하는 방법이다. 하지만 이 방법은 측정시간이 8시간에서 24시간 정도 걸리며, 최대 5% 정도의 편차가 발생하는 단점이 있다. 하지만, 분석장비가 저가인 장점도 존재한다.

3.2 액체섬광계수기를 이용한 분석법(LSC)

Fig. 1과 같은 액체섬광계수기(Liquid scintillation counter; LSC)를 이용한 분석법은 이산화탄소 흡수 전처리법과 벤젠 합성 전처리법을 이용한 두 가지 방식으로 나눌 수 있다.

이산화탄소 흡수 전처리법은 분석하고자 하는 물질을 연소시켜 발생한 CO₂를 흡수제에 흡수시킨 후 이것을 분석용 카테일과 혼합하여 LSC로 ¹⁴C의 함량을 분석하는 방법이다. 이 방법의 분석시간은 4시간에서 12시간 사이로 알려져 있으며, 전처리가 간단하여 준비시간이 짧지만, 분석 편차가 최대 10%에 이를 정도로 오차가 큰 것으로 알려져 있다.

다른 방법인 벤젠 합성 전처리법은 분석하고자 하는 물질을 연소시켜 발생한 CO₂를 리튬(Li)과 반응시킨 후 여러 가지 반응공정을 거쳐 벤젠(C₆H₆)으로 합성하고, 이를 분석용 카테일과 혼합하여 LSC로 ¹⁴C의 함량을 분석할 수 있다. 이 방법은 전처리가 복잡하고 오래 걸리며, 특히 리튬



Fig. 1. Low-level liquid scintillation counter [6]

의 비용이 많이 상승하여 전처리 비용도 높은 편이다. 분석 시간은 대략 10시간 정도 걸리지만 분석 편자는 3% 이하로 정확한 분석이 가능한 장점이 있다.

하지만, ^{14}C 의 정확한 양을 측정하기 위해 안정탄소동위원소(^{13}C)의 보정이 필요한데, LSC는 ^{14}C 만을 측정할 수 있어 동위원소비 질량분석기(isotope ratio mass spectrometer; IRMS)가 별도로 필요하며, 이 장비는 3억원에서 4억원 정도 하기 때문에 LSC 비용까지 포함하면 전체 분석장비 구입 비용이 높은 편이다.

3.3 가속질량분석기를 이용한 분석법(AMS)

가속질량분석기(accelerated mass spectrometer; AMS)를 이용한 분석법은 분석하고자 하는 물질을 연소한 CO_2 를 획득한 후 철(Fe) 촉매와 반응을 통해 흑연으로 만드는 전처리를 거쳐 가속질량분석기로 방사성탄소를 측정하는 방법이다.

가속질량분석기에서 분석하는 과정은 Fig. 2(a)를 통해 확인할 수 있다. 전처리를 통해 얻은 흑연을 가속질량분석기에 넣고, 가열된 세슘을 흑연과 충돌시켜 흑연을 음이온화 시킨 후 1차 질량필터(자석)를 통해 질량을 분류한 후, 헬륨이 충진된 가속기에 음이온화 된 입자를 넣어 탄소에 붙

은 수소들을 분리하여 순수한 양이온 탄소($^{12}\text{C}^+$, $^{13}\text{C}^+$, $^{14}\text{C}^+$)로 얻은 후 2차 질량필터(자석)를 통해 질량별로 입자를 분리한 후 검출기를 통해 각 질량별 양이온 탄소의 수를 측정한다.

전처리 과정이 복잡한 편이지만 최근 자동화 기술이 많이 개발되어, 전처리 시간이 줄어들고 있는 추세이다. 흑연화 처리된 분석 시료에 대한 AMS의 분석시간은 10분 이내로 매우 짧지만, 분석 정확도는 베타이온화 및 액체섬광계 수법 보다 높다.

가속질량분석기는 초기에 4,000 kV의 대형 분석기였으나, 1,000 kV, 500 kV, 250 kV, 200 kV로 점점 가속전압을 낮추면서, 분석기 자체의 크기도 줄어 들고 있는 추세이다. 국내에서는 KATRI시험연구원이 Fig. 2(b)의 200 kV AMS(모델명: MICADAS)를 도입하여 바이오유래 물질 함유 확인을 위한 바이오 탄소 함량(^{14}C)을 측정하고 있다. 최근에는 50 kV까지 가속전압을 낮춘 AMS 개발이 완료되어 상용화되었다.

AMS는 가속전압을 낮추면서 장비 크기는 줄어들지만, 고전압 가속기와 같은 분석 정확도를 유지할 수 있도록 기술개발이 진행되고 있다.

4. 신규 방사성탄소(^{14}C) 분석법 개발 동향

앞에서 설명한 표준화된 분석법 이외에 새로운 방사성탄소 분석법 및 개선된 방사성탄소 분석법 개발 동향을 소개하겠다.

4.1 포화 흡수 공동 광자 감쇠 분광법(SCAR)

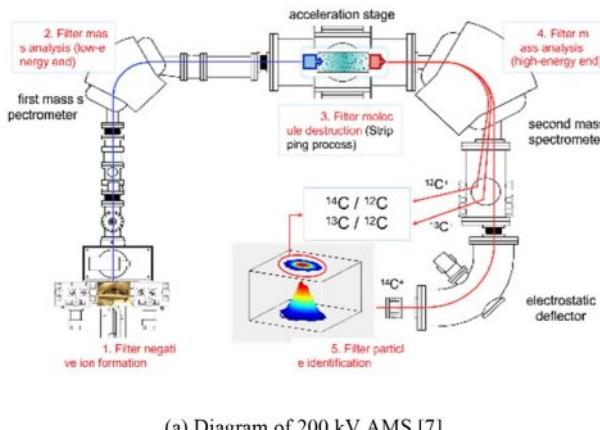
포화 흡수 공동 감쇠 분광법(Saturated-absorption cavity ring-down spectroscopy; SCAR)은 공동 감쇠 분광법(Cavity ring-down spectroscopy; CRDS)을 개선한 방법이다.

먼저 SCAR을 이해하기 위해 CRDS를 이해해야 한다. CRDS는 Fig. 3과 같이 빛이 통과하는 두 거울 사이에 만들어진 공간(cavity) 안에서, 빛이 감쇠(ring-down)하는 과정에서 발생하는 스펙트럼을 측정하여 물질의 특성을 분석하는 방법이다. 포화 흡수(saturated-absorption)는 강한 레이저로 분석 대상물질의 분자가 더 이상 광자를 흡수할 수 없도록 포화시켜, 흡수 신호를 측정하는 방법이다.

CRDS는 다양한 물질을 분석할 수 있으며, 방사성탄소(^{14}C) 역시 분석이 가능하나, 감도 및 검출한계를 개선하기 위해 포화 흡수를 적용한 SCAR 방법이 개발되었고, 이와 관련된 다양한 연구들을 하고 있다.

Fig. 4는 분석 대상 물질을 연소해 얻은 CO_2 를 SCAR를 이용하여 분석한 결과이다. 분석 대상 물질을 연소해 얻은 CO_2 를 분석하기 때문에 ^{14}C 가 $^{14}\text{CO}_2$ 의 형태로 분석된 것을 볼 수 있으며, ^{14}C 의 계산결과 보정에 필요한 안정탄소동위원소(^{13}C)의 정보가 $^{13}\text{CO}_2$ 로 같이 측정되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 IAEA C1, C7, C8 및 NIST OXII 표준 물질을 연소



(a) Diagram of 200 kV AMS [7]



(b) 200 kV AMS of KATRI testing and research institute

Fig. 2. Diagram and 200 kV AMS picture

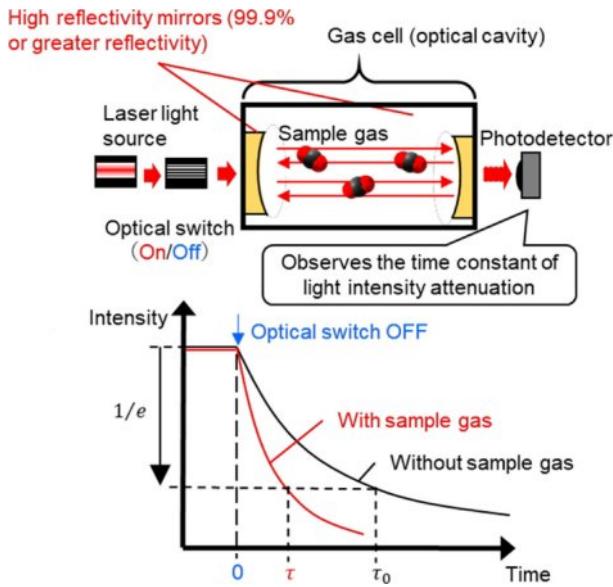


Fig. 3. Diagram of the general structure of CRDS (top) and the form of the attenuated (ring-down) signal (bottom) [8]

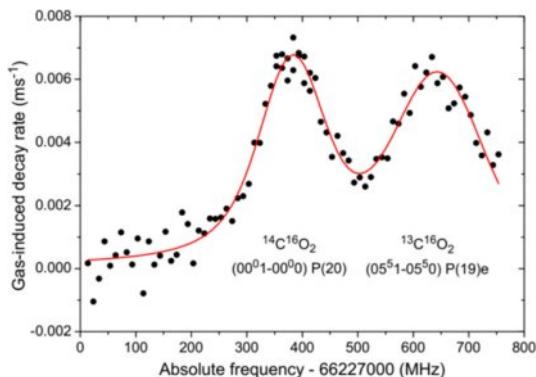


Fig. 4. The results of measuring CO_2 obtained by burning the target substance using SCAR [9]

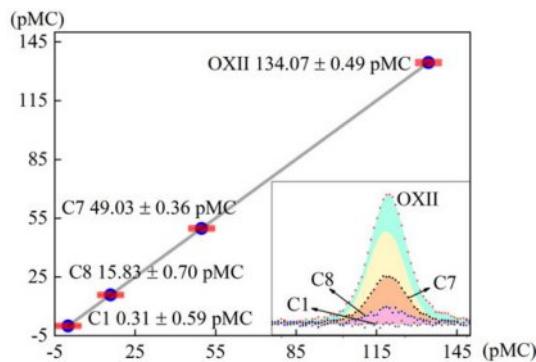


Fig. 5. Results of measurements of IAEA C1, C7, C8 and NIST OXII using SCAR [10]

해 얻은 CO_2 를 SCAR로 분석한 결과들과 표준물질이 가지는 값(pMC)과 비교한 결과이다. 그 결과가 상당히 정확하며, 적은 편차를 가지는 것을 알 수 있다.

SCAR방법의 장점은 액체섬광계수기 보다 더 정확한 결과를 얻을 수 있고, 더 적은 시료로 분석이 가능하다는 것이다. AMS보다 조금 정확도가 떨어지고, 더 많은 양의 시료가 필요하며, 시료 전처리 자동화 등의 개선이 필요하지만, SCAR 장비가격이 AMS 대비 6분의 1 정도이기 때문에 정확도와 장비가격을 비교하면 충분히 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 보인다.

4.2 양이온 질량 분석법(PIMS)

양이온 질량 분석법(Positive Ion Mass Spectrometry; PIMS)도 매우 많은 공정과 처리시간을 필요로 하는 시료 전처리(흑연화) 없이, 분석하고자 하는 물질을 연소 후 얻는 CO_2 가스를 직접 공급해서 분석기에서 분석하는 방법이다. PIMS는 Fig. 6과 같이 전자 사이클로트론 공명(Electron Cyclotron Resonance; ECR) 이온원을 사용하여 공급된 CO_2 에서 직접 양이온 탄소 빔(positive carbon beams)을 생성한 후 양이온화된 탄소 빔이 1차 질량필터(자석)를 통해 질량이 분류된 후, 가스로 충진된 가속기 부분을 가속된 상태로 통과하면서 탄소에 결합된 원소들이 제거된 후 탄소가 음이온화 된다. 음이온화 된 탄소가 2차 질량필터(자석)를 통해 질량별로 분리된 후 검출기를 통해 방사성탄소(¹⁴C)의 양을 측정한다. 이 과정은 흑연화된 샘플로부터 음이온 빔을 만드는 AMS 방식과 반대이다[11].

PIMS는 저에너지로 AMS 등등 이상의 성능을 낼 수 있을 것으로 예상되어 개발이 진행 중인 기술이다. 또한 AMS의 경우 이온화를 위해 예열 시간이 필요하나, PIMS의 경우 소스 예열 시간이 필요 없어 더 효율적인 분석이 가능하다[11].

하지만, 이 기술은 아직 개발 초기 단계로, PIMS 장비 개선 및 PIMS에 분석하고자 하는 물질을 연소시킨 후 CO_2 만 공급하는 자동화 장치에 대한 연구도 진행 중이어서 완성된 기술이 나오기까지는 시간이 조금 더 필요한 상황이다.

Fig. 6과 Fig. 7은 PIMS 시스템 다이어그램과 프로토타입 장비 사진이며, Fig. 8은 개발중인 PIMS와 AMS를 이용하여 바이오연료 중 ¹⁴C를 percent Modern Carbon(pMC)로 계산

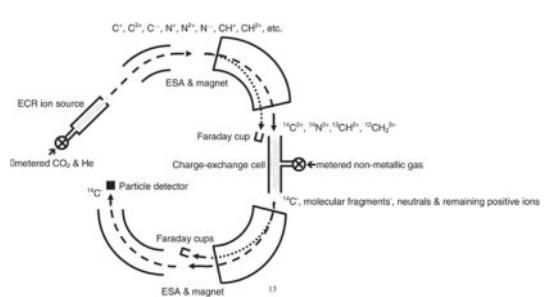


Fig. 6. A schematic of radiocarbon measurement by the PIMS on an adapted single-stage accelerator mass spectrometer (SSAMS) [12]

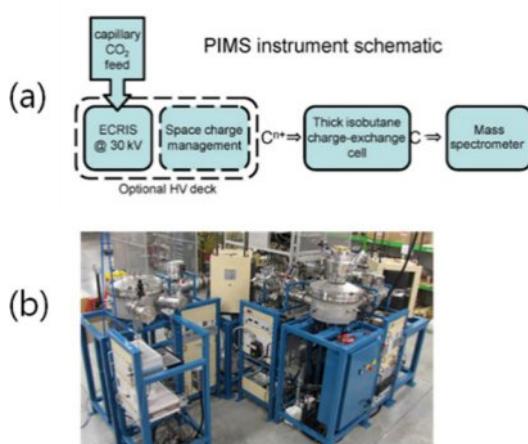


Fig. 7. (a) PIMS system diagram and (b) PIMS prototype [11]

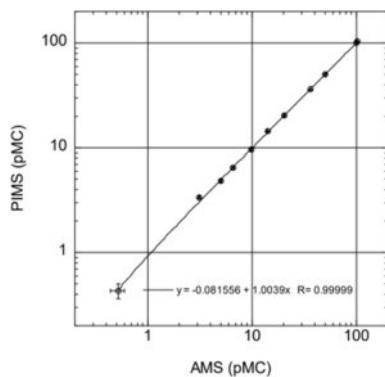


Fig. 8. Comparison of ¹⁴C results of biofuels by AMS and PIMS [11]

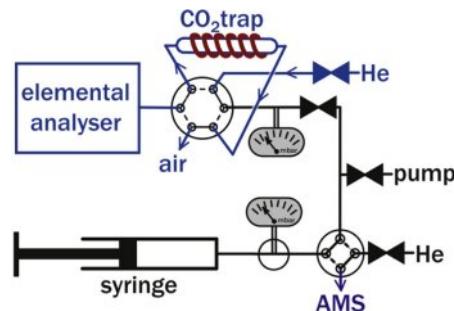
하여 비교한 결과로 두 장비 간의 분석결과가 거의 일치함을 확인할 수 있다.

4.3 CO₂를 이용한 AMS 분석법(Online AMS)

가속질량분석기(AMS)는 분석하고자 하는 물질을 연소시킨 후 여러 단계를 거쳐 흑연화 시켜야만 분석이 가능했다. AMS에서 분석하는 시간은 10분 이내인 반면, 흑연화 처리 과정이 복잡하고 시간이 매우 오래 걸린다. AMS 장비는 전처리가 완료될 때까지 계속 기다릴 수밖에 없고 이 때문에 AMS 가동률 하락의 원인이 되고 있다.

SCAR 및 PIMS의 경우, 분석하고자 하는 물질을 연소하여 CO₂를 얻고 이를 이용해 분석하기 때문에, 흑연화 과정 생략을 통해 전처리 시간을 줄여 전체 분석시간을 줄일 수 있었다.

AMS 장비를 연구하는 기관들도 흑연화 전처리를 생략하고, 분석 대상 물질을 연소한 CO₂를 이용하여 ¹⁴C의 함량을 얻기 위한 연구들을 진행하였으며, 그 결과 online AMS 방법이 개발되었다. AMS와 원소분석기(EA) 사이에 Fig. 9의 가스 공급장치(gas interface system; GIS)을 연결하고



(a) The direct measurement of samples combusted in an elemental analyzer [13]



Fig. 9. The gas interface system diagram for AMS and the picture

AMS의 음극(cathode) 소켓에 측매인 티타늄(Ti)을 코팅하여 흑연화 없이 CO₂를 공급 해 ¹⁴C의 함량 분석이 가능하게 되었다. EA-GIS-AMS로 결합된 시스템을 온라인(online) AMS라고 부르고 있다. 국내 전문분석기관인 KATRI시험 연구원은 스위스연방공대(ETH Zürich) 및 AMS 제작사인 Ionplus사와 협력하여 국제표준화기구인 ISO에서 표준화를 준비 중에 있다.

5. 바이오유래 물질 확인 분석 기술의 미래

탄소중립 및 지속가능성장을 뒷받침 하기 위해, 국내 사용 소재, 제품, 복합재료 및 해외 수출 소재, 제품, 복합재료의 바이오유래물질 확인을 위한 분석기술 적용이 어려웠으나, 더 적은 비용으로 더 신속하게 분석할 수 있는 방사성탄소 분석법이 계속 개발되면서, 기업의 바이오유래 화학소재, 제품 및 복합재료 기술개발에 대한 분석지원이 더욱 효율화 되고 빨라질 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부 국가기술표준원의 예산 지원을 받아 한국산업기술기획평가원(KEIT)의 국가표준기술개발 및 보급사업(No. RS-2025-13932968)의 일환으로 수행하였으며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. <https://www.braskem.com.br/imgreen/home-en>
2. https://www.toyobo-global.com/sustainability/environment/bio_pet.pdf
3. <https://www.neste.com/news/neste-to-enable-pet-bottles-produced-with-bio-based-materials-with-suntory-eneos-and-mitsubishi-corporation>
4. <https://kukdo.tistory.com/1>
5. <https://www.economidaily.com/view/20250422105252962>
6. <https://www.hidex.com/products/liquid-scintillation-counters/hidex-300-sl>
7. Hans-Arno Synal, *Latest Developments in AMS Measurement Technologies*, Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, 2014.
8. Mano, K., Kawashima, Y., Furihata, Y., Sakamoto, J., Ikehara, T., Tateno, R., and Tomita, H., "Development of a cavity ring-down spectrometer system for radiocarbon (¹⁴C) analyses," *Shimadzu Hyoron*, Vol. 78, 2021, pp. 255-263.
9. Galli, I., Bartalini, S., Cancio, P., De Natale, P., Mazzotti, D., Giusfredi, G., and Fedi, M.E., "Optical detection of radiocarbon dioxide: first results and AMS intercomparison," *Radiocarbon*, Vol. 55, 2013, pp. 213-223.
10. Guan, Z., Zhou, Y., Ling, Q., Varricchio, L., Detti, A., Bartalini, S., and Chen, D., "Laser spectroscopy: A potential versatile solution for radiocarbon analyses," *Radiocarbon*, Vol. 67, 2025, pp. 565-571.
11. <https://www.pelletron.com/products/positive-ion-mass-spectrometry-pims-systems/>
12. Freeman, S.P.H.T., Shanks, R.P., Donzel, X., and Gaubert, G., "Radiocarbon positive-ion mass spectrometry," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 361, 2015, pp. 229-232.
13. Wacker, L., Fahrni, S.M., Hajdas, I., Molnar, M., Synal, H.-A., Szidat, S., and Zhang, Y.L., "A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 294, 2013, pp. 315-319.
14. <https://www.ionplus.ch/gis>.