

Determination of ^{14}C in Environmental Samples Using CO_2 Absorption Method

Sang-Kuk Lee, Chang-Kyu Kim, Cheol-Su Kim, Yong-Jae Kim and Byung-Hwan, Rho
Korea Institute of Nuclear Safety 19 Gusung-dong Yusung-gu, Taejon 305-338

CO_2 흡수법에 의한 환경시료중 ^{14}C 정량

이상국 · 김창규 · 김철수 · 김용재 · 노병환
한국원자력안전기술원

Abstract—A simple and precise method of ^{14}C was developed to analyze ^{14}C in the environment samples using a commercially available $^{14}\text{CO}_2$ absorbent and a liquid scintillation counter. An air sampler and a combustion system were developed to collect HTO and $^{14}\text{CO}_2$ in the air and the biological samples simultaneously. The collection yield of $^{14}\text{CO}_2$ by the air sampler was in the range of 73–89%. The yield of the combustion system was 97%.

In preparing samples for counting, the optimum ratio of CO_2 absorbent to the scintillator for mixing was 1 : 1. No variation of the specific activity of ^{14}C in the counting sample was observed up to 70 days after preparation of the samples. The detection limit for ^{14}C was 0.025 Bq/gC, which is the level applicable to the natural level of ^{14}C . The analytical result of ^{14}C obtained by the present method were within $\pm 6\%$ of the relative error from the one by the benzene synthesis.

The specific activity of ^{14}C in the air collected at Taejon during the period of October 1996 ranged from 0.26 to 0.27 Bq/gC. The specific activity of ^{14}C in the air collected at 1km from the Wolsong nuclear power plant, a 679 MWe PHWR, was 0.54 ± 0.03 Bq/gC. The ranges of specific activities of ^{14}C in the pine needles and the vegetations from the areas around the Wolsong nuclear power plant were 0.56–0.67 Bq/gC and 0.23–1.41 Bq/gC, respectively.

Key words : CO_2 absorption method, Specific activity of ^{14}C , Liquid scintillation counter, Heavy water reactor (PHWR)

요약— CO_2 흡수제와 액체섬광계수기를 이용하여 간단하고 정밀한 ^{14}C 정량법을 개발하였다. 또한, 대기 및 생물시료중 ^3H 및 ^{14}C 동시포집을 위한 대기시료 포집장치 및 연소장치를 개발하였다. 본 연구에서 개발한

대기중 CO₂ 포집장치의 포집율은 73-89%였으며 연소장치의 연소율은 97%를 나타내었다. 측정시료 조제시 흡수제와 섬광체의 최적 혼합비는 1:1였으며 측정시료중 ¹⁴C의 비방사능 농도는 시료조제후 70일까지 변화하지 않고 매우 안정한 상태를 유지하였고 검출하한치는 0.025 Bq/g으로써 자연준위의 ¹⁴C 분석에도 활용 가능하였다. 또한, 본 분석법에 의한 ¹⁴C 분석결과는 벤젠합성법에 의한 결과와 ±6% 오차범위내에서 상호간 잘 일치하였다.

본 연구에서 검토한 방법을 이용하여 1996년 10월 대전지역 대기중 ¹⁴C의 비방사능을 측정한 결과 0.26-0.27 Bq/gC의 범위로써 전형적인 자연준위를 나타내었다. 한편, 월성 원자력발전소로부터 1km 떨어진 지점에서의 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.54±0.03 Bq/gC였으며, 솔잎 및 채소류중 ¹⁴C의 비방사능은 각각 0.56-0.67 Bq/gC 및 0.23-1.41 Bq/gC의 농도범위를 나타내었다.

중심어: CO₂ 흡수법, ¹⁴C의 비방사능, 액체섬광계수기, 중수로(PHWR)

서 론

환경중 ¹⁴C의 방출원은 상층 대기중에서 우주선에 의한 ¹⁴N(n, p)¹⁴C 반응에 의해 자연적으로 생성되는 것과 대기 핵실험 및 원자력발전 등에 의해 인위적으로 생성되는 것으로 구분할 수 있다. 대기중에 존재하는 ¹⁴N과 우주선의 핵반응에 의해 생성되는 ¹⁴C의 자연 생성률은 1,406 TBq/y로 평가되고 있으며[1], 우주선에 의해 생성된 대기중 ¹⁴C의 비방사능 농도는 대기중 CO₂ 농도를 475 ml/m³으로 가정할 때 약 0.15 Bq/gC에 해당한다. 한편, 1960년대 대기 핵실험에 의해 지구상에 방출된 ¹⁴C의 방사능량[2]은 3.55×10⁶ TBq에 달하며, 이러한 ¹⁴C의 방사능량은 현재 현저히 감소하여 대기 중에 약 0.11 Bq/gC 농도로 존재하고 있다. 그러나 대기 핵실험이 중단된 현시점에서 ¹⁴C의 인공적인 방출원으로 주목되는 것은 역시 원자력 관련시설이 아닐 수 없다.

UNSCEAR 보고서[1]에 의하면 ¹⁴C은 원자력발전소, 핵연료재처리시설, 방사성폐기물 저장시설 등 원자력 관련시설로부터 환경중에 방출되고 있으며, 1970년부터 1990년까지 원자력발전소로부터 환경중에 방출된 ¹⁴C의 누적방출량은 8,695 TBq이며, 1981년부터 1990년까지 원자력발전소로부터 환경으로의 연평균 방출율은 555 TBq로써 우주선에 의한 연평균 자연생성율의 15% 수준이다. 또한, NCRP 보고서[3]에 의하면 원자로형에 따라 ¹⁴C의 방출량은 차이가 있으나, ¹⁴C 총 방출량중

중수로로부터의 ¹⁴C 방출량이 40%, 경수로 30%, 흑연감속로가 30%를 차지하고 있으며, 중수로의 방출량이 경수로에 비해 약 10% 정도 높다. 중수로에서 ¹⁴C의 주요 생성과정을 보면 감속재인 중수중의 ¹⁷O(n, α)¹⁴C반응에 의한 생성과 Annulus 가스로서 N₂ 가스를 사용하는 경우 N₂ 가스중에 존재하는 ¹⁴N(n, p)¹⁴C 반응에 의한 생성 등 두가지 경우를 생각할 수 있다. 1976년 Koehl[4]의 보고에 의하면 Annulus 가스로 N₂ 가스를 사용하는 경우 ¹⁴C의 연간 생성량이 430 Ci/Gw(e)y인 반면 CO₂ 가스를 사용하는 경우 ¹⁴C의 연간 생성량은 0.02 Ci/Gw(e)y로 현저히 낮은 것으로 나타나 있다.

¹⁴C는 반감기(5,730년)가 길고 최대에너지 155keV의 베타선을 방출하는 장반감기 핵종으로서 일단 환경중에 방출되면 안정탄소와 동일한 거동을 하며 광합성에 의해 식물에 흡수된 후 결국 음식물로 인체내에 흡입되게 된다. 특히, ¹⁴C는 인체 구성요소인 탄소의 동위원소라는 점에서 장기적인 환경영향평가 측면에서 매우 중요한 핵종이다. 따라서, 원자력발전소 주변 환경에서 ¹⁴C 거동에 대한 감시는 주민에 대한 피폭선량 평가 및 환경보전 측면에서 매우 중요하다고 판단된다. 더욱이 현재 월성에 1호기의 중수로가 가동중에 있으며 2호기 가동을 눈앞에 둔 시점에서, 중수로가 경수로에 비해 ¹⁴C의 방출량이 다소 높다는 점을 감안할 때 월성 원자력발전소를 비롯한 모든 원자력발전소의 주변 환경중 ¹⁴C에 대한 환경감시가 시급한 실정이다. 그러나,

현재 국내에서는 ¹⁴C의 자연준위에 대한 자료 뿐만아
나라 원자력발전소 주변 환경중 ¹⁴C에 대한 자료가
전무한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 원자력발전소
주변 환경중 ¹⁴C에 대한 환경감시에 적합한 신속하고
간편한 ¹⁴C의 측정방법 확립과 ¹⁴C의 국내 환경시료에
대한 농도 준위를 파악하고자 하였다.

현재, 환경시료중 ¹⁴C의 정량법으로는 CO₂ 흡수법
및 벤젠합성에 의한 액체섬광계수법[5]이 일반적이며,
그 외에 가스 계수관법[6, 7] 및 가속기 질량분석법[8,
9]등이 있다. 이들 방법중 벤젠합성법, 가스비례계수
관법 및 가속기 질량분석법은 측정의 정밀도가 높다는
장점을 가지고 있으나 분석절차가 복잡하고 숙련된
기술과 고가의 장비가 필요하다는 단점이 있어 원자
력시설 주변에 대한 통상적인 환경감시에 있어 적합한
방법이라고 할 수 없다. 한편, 기존의 CO₂ 흡수법[5]
에서는 CO₂의 흡수량이 많은 경우 시료의 색깔이 황
색으로 변하여 색소광을 유발하거나 시료가 이증층으로
분리되는 현상을 나타낸다. 따라서, 본 연구에서는 기
존의 CO₂ 흡수법의 문제점을 개선하고, 원자력발전소
주변의 환경감시 관점에서 비교적 ¹⁴C을 간단히 측정할
수 있는 방법을 검토하였다. 또한, 경수로에 비해 중
수로로부터 ³H와 ¹⁴C의 방출량이 비교적 많은 점을
고려하여 대기중 ³H와 ¹⁴C을 동시에 포집할 수 있는
방법을 검토하였으며, 본 연구에서 확립된 정량법을
실제 월성 원자력발전소 주변 솔잎시료 및 대기시료중
¹⁴C 정량에 응용하였다.

재료 및 방법

1. 시 약

¹⁴C 표준시료로는 기지농도의 ¹⁴C이 표식되어 있는
NIST(National Institute of Science and Technology)의
옥살산(SRM 4990C; 이하 NIST 옥살산으로 약칭)을
사용하였으며, 이산화탄소의 흡수제 및 섬광체는 Lu-
masorbTMI(Lumac · LSC B.V.)과 CarbolumaTM(Lu-
mac · LSC B.V.)를 각각 사용하였다.

과산화나트륨(Na₂O₂), 과망간산칼륨(KMnO₄), 산화
동(CuO) 및 암모니아수는 분석용 특급시약을 사용하
였으며, 시약 조제시에는 초순수(18MΩ cm)를 사용

하였다.

2. 시료채취 및 ³H, ¹⁴C 포집방법

가. 시료채취

1) 대기시료

그림 1에 나타난 것처럼 월성 원자력발전소를 중
심으로 북북동 방향으로 2km 지점(N-2)과 남남서
방향으로 2km 떨어진 지점(S-2)에 설치되어 있는
한전 환경방사능 감시소에 대기시료 포집장치를 각각
설치하여 '96년 10월 21일부터 25일까지 5일간 약 1
ℓ/min 유속으로 약 6m³의 대기를 포집하였다. 한편,
원자력발전소와 무관한 지역에서의 ¹⁴C의 자연준위를
파악하기 위하여 한국원자력안전기술원 기술평가동 3
층에 대기시료포집장치를 설치하여 '96년 10월 1일부
터 6일까지 5일간 약 5m³의 대기를 포집하였다.

2) 솔 잎

그림 1의 N-1 및 S-2지점에서 '92년 11월말부터
'93년 9월에 걸쳐 2년생 솔잎을 채취하였다.

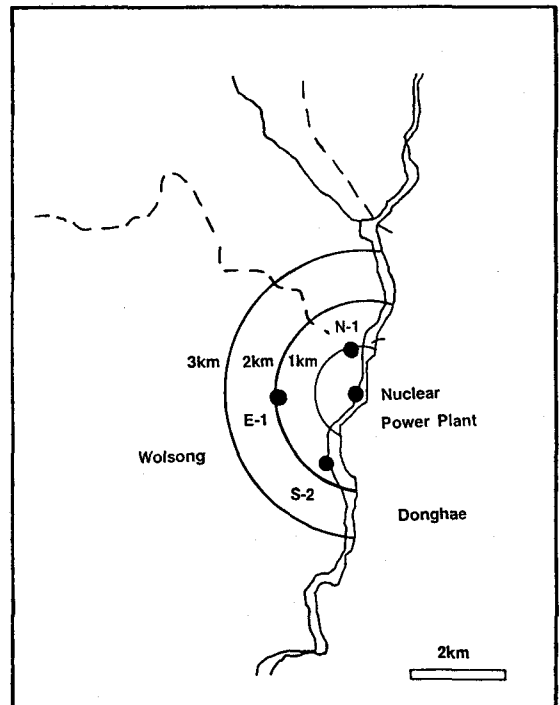


Fig. 1. Sampling locations around Wolsung nuclear power plant.

나. ^3H 및 CO_2 동시포집법

1) 대기시료

대기중 ^3H 및 CO_2 는 그림 2에 나타낸 포집장치를 이용하여 대기를 1ℓ/min 유속으로 약 5일간 포집하였다. ^3H 는 그림 2의 앞쪽에 설치되어 있는 Molecular sieve(3A) 컬럼에 포집하고 CO_2 는 공기펌프 후단에 NaOH 용액(12 w/v%) 800ml이 담긴 CO_2 트랩 3개를 직렬로 연결하여 포집하였다. Molecular sieve 컬럼에 포집된 수분은 관상로를 이용하여 수분을 추출한 후 ^3H 측정에 이용하였으며 CO_2 가 포집되어 있는 NaOH 용액(12 w/v%)은 NH_4Cl 을 이용하여 pH를 10.5로 조절한 후 CaCl_2 를 첨가하여 CaCO_3 침전형태로 CO_2 를 회수하였다.

한편, 대기시료 포집시 ^3H 및 CO_2 의 동시 포집장치와 ^3H 포집부분을 제외한 CO_2 단독 포집장치를 동시에 가동하여 대기중 ^3H 및 CO_2 의 동시 포집장치의 실용 가능성을 검토하였다.

2) 생물시료 연소법

솔잎 및 쌀 등과 같은 생물시료의 전처리는 그림 3과 같은 연소장치[10]를 이용하여 시료로부터 ^3H 분석을 위한 조직결합수와 CO_2 를 동시에 포집하였다. 연소장치는 연소관내에 주입하는 산소 및 질소가스중에 포함되어 있는 소량의 수분을 제거하기 위한 가스 정제부분, 연소관 및 냉각 트랩의 3부분으로 구성되어 있다. 연소에 앞서 동결건조기(Model: LABCONCO Freeze dry system)를 사용하여 시료중의 수분을 완

전히 제거한 다음, 연소장치의 내관에 건조시료(약 40 g)를 넣었다. 먼저 CuO 및 석영울에 포함되어 있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 질소가스를 50ml/min의 유속으로 주입하면서 제2연소로의 온도를 서서히 상승시켜 700℃정도가 되게 한 후 5-10분간 공연소시켰다. 그 다음, 산소와 질소를 각각 50ml/min와 80 ml/min의 유속으로 내관에 주입하고, 외관에도 산소를 50ml/min 속도로 동시에 주입하면서 제1연소로 온도를 650℃까지 서서히 상승시켰다.

제1연소로의 온도가 650℃가 되면 연소로를 약 15분에 1cm씩 제2연소로 쪽으로 서서히 움직이면서 시료를 연소시켰다. 급격한 연소에 의한 불완전 연소현상을 방지하기 위하여, 연소상태를 확인하면서 연소로의 이동속도와 산소 및 질소의 유속을 적절히 조절하였다. 시료를 연소시켜 생성된 H_2O 와 CO_2 가스중 H_2O 는 제1 냉각 트랩과 제2 냉각 트랩에서 회수하여 조직결합수중 ^3H 을 분석하는데 사용하였다. 한편, CO_2 가스는 냉각 트랩후단에 KMnO_4 (4 w/v %)용액 800 ml를 넣은 가스세척병 1개와 암모니아수 용액(1+1) 800ml를 넣은 2개의 CO_2 트랩을 일렬로 연결하여 암모니아수 용액에 CO_2 가스를 포집한 다음 포화 CaCl_2 용액을 첨가하여 CaCO_3 침전형태로 회수하였다.

3. 측정시료의 조제

가. 공시료 조제

시료조제시 시료성분의 조성이 다르면 시료의 소광 계수 차이에 의해 계측효율이 달라지기 때문에 공시료

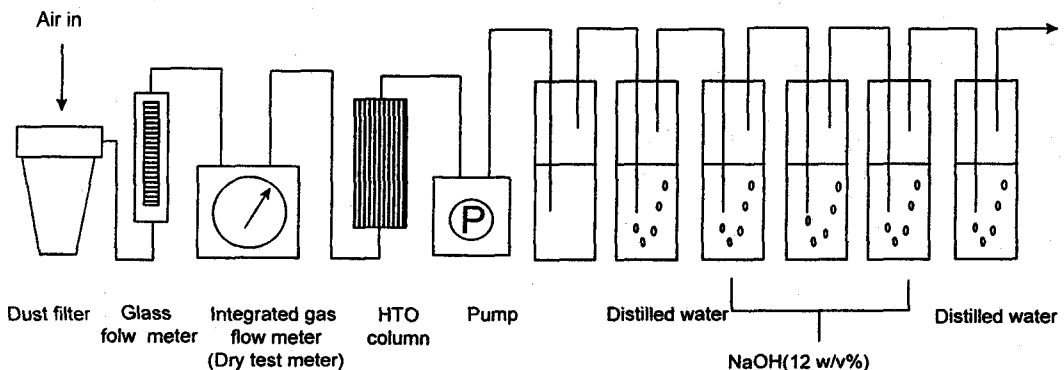


Fig. 2. Air sampler for collection of HTO and CO_2 in air.

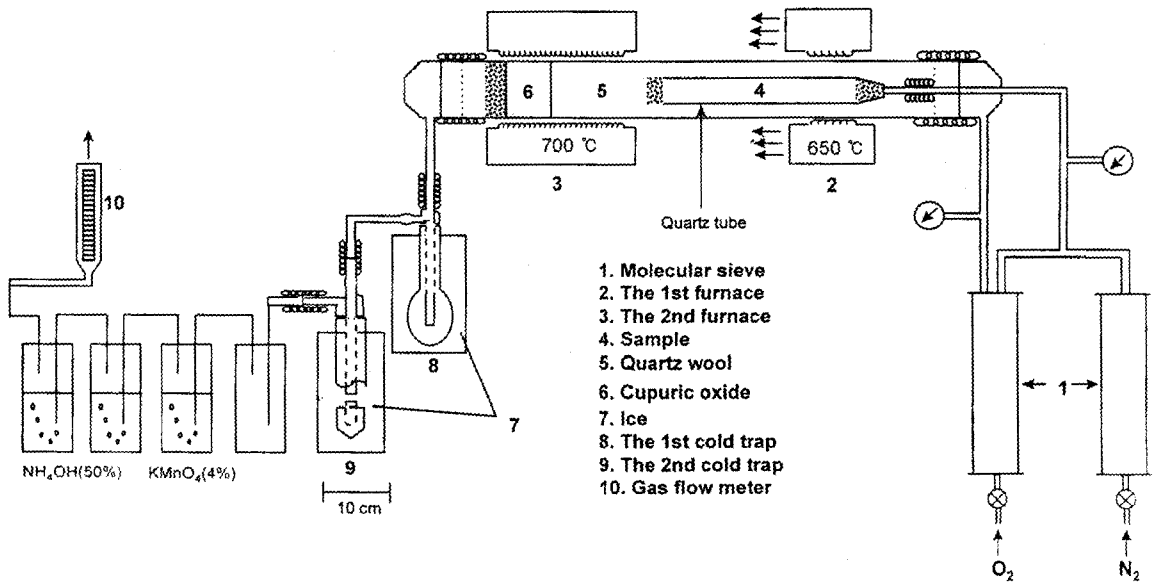


Fig. 3. Combustion system for ³H and ¹⁴C analysis in biological samples.

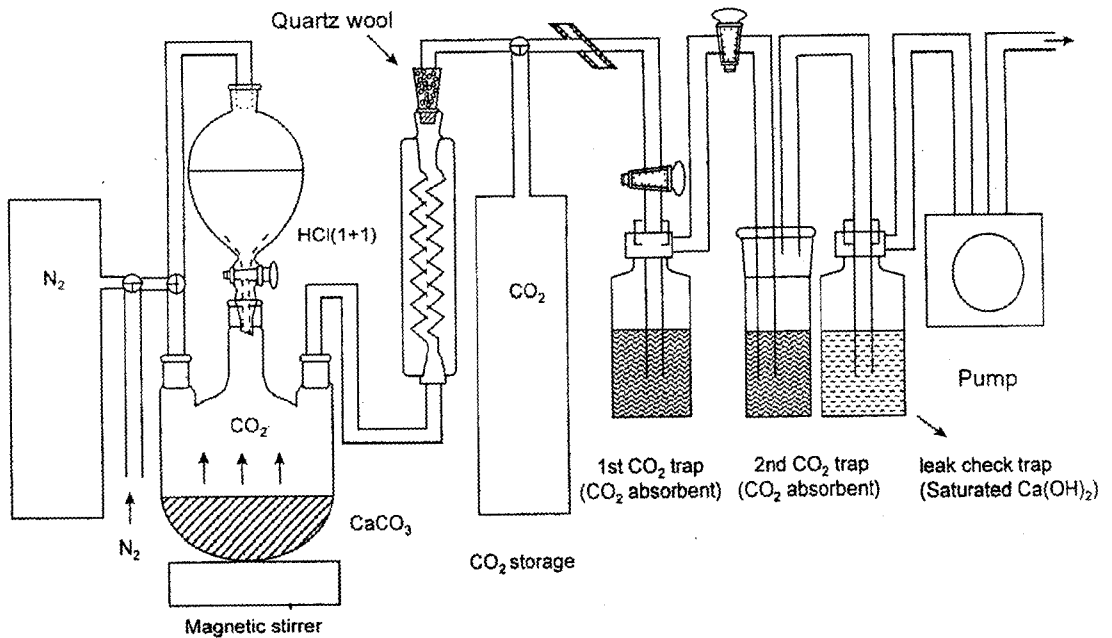


Fig. 4. Absorption apparatus of CO₂ from CaCO₃.

및 표준시료는 측정시료와 동일한 조성으로 조제하지 않으면 안된다.

공시료는 대리석에 염산(1+1)을 떨어뜨려 발생한 CO₂를 암모니아수에 포집한 다음 암모니아수에 CaCl₂를 첨가하여 CaCO₃ 침전을 우선 조제하였다. CaCO₃ 침전 8.33g(탄소 1g에 해당)을 그림 4에 나타난 CO₂ 포집장치의 등근 플라스크에 넣고 질소가스를 80ml/min 유속으로 흘려주면서 염산(1+1)을 서서히 떨어뜨려 CaCO₃를 분해시켜 발생한 CO₂ 가스를 실리카겔을 통과시켜 가스중의 수분을 제거한 후 알루미늄 팩에 포집하였다. 알루미늄 팩에 포집된 CO₂ 가스는 소형 펌프(Sibata Co. Model MP-2N)를 이용하여 40ml/min 유속으로 약 3시간에 걸쳐 서서히 흡수제(LumasorbTM I, Lumac · LSC B.V.)가 담긴 2개의 CO₂ 트랩에 통과시켜 흡수되게 하였다. 또한, 흡수과정에서 CO₂ 가스 손실여부를 확인하기 위하여 포화 Ca(OH)₂ 용액을 넣은 1개의 가스세척병을 CO₂ 흡수용 트랩 후미에 연결하였다. 본 실험에서 CO₂ 흡수제로 사용한 LumasorbTM I 8ml는 CO₂ 35mmol(CO₂ 중량으로 0.128 g에 해당)를 흡수할 수 있다. 따라서 CaCO₃ 8.33 g중에 존재하는 CO₂ 3.66g을 흡수시키는데는 29ml의 흡수제가 필요하게 된다. 이와 같은 흡수제의 흡수능력을 감안하여 흡수제를 35ml씩 사용하였다. 흡수제 35ml중 첫 번째 트랩에는 30ml, 두 번째 트랩에는 5ml를 각각 넣어 CO₂를 흡수시켰다. 흡수가 완료된 후 20ml 용량의 Teflon 측정용기에 CO₂가 흡수되어 있는 흡수제 35ml중 10ml를 분취한 다음 액체 섬광체 10ml를 넣고 잘 혼합하여 공시료로 하였다.

나. 표준시료 및 측정시료 조제

표준시료는 공시료와 동일한 방법으로 조제한 용액(흡수제 10ml와 액체 섬광체 10ml 혼합용액)에 Pellet 형태의 ¹⁴C 내부 표준선원(Internal standard source; Wallac Co. No. 1210-122)을 넣어 표준시료로 사용하였다. 또한, 측정시료도 대기시료 또는 생물시료로부터 회수한 CaCO₃ 침전 8.33g을 그림 4의 등근 플라스크에 넣고 공시료 조제방법과 동일한 방법으로 조제하였다.

4. 측 정

조제된 측정시료는 극저준위 액체섬광계수기(Ultra low-level liquid scintillation counter)를 이용하여 50분씩 10회 반복 측정하였다. 계측기의 계측효율은 앞서 측정시료 조제법에서 언급한 표준시료중의 ¹⁴C을 계측하여 결정하였다. 본 연구에서 얻어진 시료의 계측효율은 50.75%였다.

결과 및 고찰

1. ³H 및 CO₂ 동시포집

가. 대기시료

대기중 ³H 및 CO₂의 동시포집 방법을 검토하기 위하여 그림 2에 나타난 포집장치를 한국원자력안전기술원 기술평가동 3층에 설치하여 ³H 및 CO₂를 일주일간 동시에 포집하는 한편 같은 채취기간동안 CO₂를 단독으로 포집하였다. 표 1은 ³H 및 CO₂ 동시포집과 CO₂ 단독포집의 경우 각 CO₂ 트랩에서의 CO₂ 포집량을 나타낸 것이다.

Table 1. Amount of CO₂ trapped from atmosphere

포집 장소	포집 방법	포집량 (m ³)	Trap별 CaCO ₃ 중량(g)			Total CaCO ₃ 중량(g)	포집된 CO ₂ 농도 (ppm)
			1st	2nd	3rd		
대전	직접	5.0	4.49 (79.6)	0.57 (10.2)	0.57 (10.2)	5.63 (100)	270
대전	동시 ○ (3A)	5.0	4.05 (74.1)	0.65 (11.9)	0.76 (14.0)	5.46 (100)	262
월성 N-1	직접	6.4	5.80 (83.7)	0.63 (9.1)	0.50 (7.2)	6.93 (100)	260
월성 S-2	직접	6.6	7.86 (90.2)	0.85 (9.8)		8.71 (100)	316

() : CaCO₃의 중량 퍼센트

CO₂ 포집량은 각 트랩에서 회수된 CaCO₃량으로부터 계산하였다. 각 CO₂ 트랩에서 포집된 CO₂의 중량 퍼센트 분포를 보면 총 CO₂ 포집량중 70% 이상이 첫

번째 트랩에서 포집되었으며 나머지 두 번째 및 세 번째 트랩에서는 각각 약 10% 정도가 포집되는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 ³H 및 CO₂ 동시포집 및 CO₂ 단독포집의 경우 모두 유사하였으며, 대기중 CO₂ 농도는 260-316 ppm의 값으로써 Inoue[11]가 보고한 1987년부터 1988년까지의 대기중 CO₂ 농도 355 ppm을 평균농도라 가정한다면 CO₂ 포집율은 73-89% 정도이다. 대기중 ¹⁴C의 비방사능 측정에서는 CO₂ 포집율이 반듯이 100%가 될 필요는 없다. 그 이유는 포집된 CO₂로부터 CaCO₃ 8.33g(탄소 1g에 해당)만 만들면 ¹⁴C의 비방사능 측정이 가능하기 때문이다. 그러나 가능한 한 포집장치의 CO₂ 포집율을 100%까지 증가시키기 위해서는 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

나. 연소장치의 연소율

표준시료인 NIST의 옥살산을 이용하여 본 연구에서 제작한 연소장치의 재현성 및 연소효율을 확인하였다. 건조된 NIST 옥살산 일정량을 연소장치에 넣고 앞서 설명한 연소방법에 따라 NIST 옥살산을 연소하여 발생한 CO₂를 CO₂ Trap에 포집한 후 CaCO₃ 침전을 만들었으며, 회수된 CaCO₃ 침전량으로부터 연소장치의 연소율을 구하였다(표 2). 연소장치의 연소율은 97% 이상으로서 매우 높은 연소율과 재현성을 나타내었다.

Table 2. Combustion yield of combustion system for NIST standard sample(SRM 4990C)

횟수	NIST 표준시료 중량(g)	회수된 CaCO ₃ 중량(g)	CO ₂ 회수율(%)
1	12.269	18.791	96.5
2	12.145	19.305	100.1
3	12.093	19.441	101.2
4	25.701	39.694	97.3
평균	-	-	98.8

2. 측정시료 조제의 최적조건

측정시료 조제시 흡수제와 섬광체의 최적 혼합비를 검토하기 위하여 각각의 혼합비를 변화시키면서 각

조건에 대한 계측효율, FM(Figure of merit : E2/B ; E : 계측효율, B : 백그라운드 계수율(cpm))값 및 검출하한치를 비교 평가하였다. 흡수제의 용량이 적을 수록 소광효과(Quenching effect)가 작아 계측효율 및 FM값이 높으나, 흡수제의 용량이 적어 검출하한치는 높아지게 된다. 환경시료를 분석하는 경우는 시료중의 방사능 농도가 매우 낮기 때문에 가능하면 검출하한치가 낮은 측정조건을 선택하지 않으면 안된다. 표 3에 나타낸 바와 같이 흡수제와 섬광체의 혼합비가 1 : 1인 경우가 가장 낮은 검출하한치를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 모든 측정시료는 흡수제와 섬광체를 각각 10ml씩 혼합하여 조제하였다.

Table 3. Variation of MDA on cocktail composition

Cocktail조성(ml)		최적	계측 B.K.G.**	검출		
흡수제	Scintillator	Window	FM*	효율	계수율	하한치
(Lumasorb I)	(Carbohuma)	(Channel)	(%)	(%)	(cpm)	(Bq/gC)
1	19	142-519	4587	84.23	1.55	0.192
3	17	136-477	4337	80.61	1.50	0.066
5	15	280-460	2139	51.06	1.22	0.057
7	13	100-393	3605	68.13	1.29	0.031
8	12	100-371	3146	62.99	1.26	0.029
10	10	100-333	2790	50.75	0.92	0.025
12	8	100-247	1268	25.93	0.53	0.032

* : Figure of Merit

** : Background

3. 흡수제의 CO₂ 흡수율

CO₂의 흡수율은 NIST 옥살산을 사용하여 앞서 언급한 시료조제 방법과 동일한 방법으로 표준시료를 조제한 후 시료의 방사능농도를 측정하는 방법과 CO₂를 흡수시킨 후 흡수제의 중량증가분을 측정하는 두 가지 방법으로 구할 수 있다. 그런데 본 연구에서 사용한 CO₂ 흡수제(LumasorbTM I)는 아민(Amine)계통의 화합물로서 매우 휘발성이 강하여 CO₂를 흡수시키는 동안(약 3시간) 흡수제 자체 또는 흡수제에 CO₂가 결합된 상태로 휘발해 버릴 가능성이 매우

높으며, 휘발의 정도도 흡수장치 주변 온도 등에 의해 크게 좌우될 수 있다. 따라서 흡수가 완료된 후 흡수제의 중량 증가분을 이용하여 흡수율을 계산하는 방법은 측정결과에 오차를 유발할 가능성이 매우 높다. 따라서 본 연구에서는 NIST 옥살산으로부터 회수된 ^{14}C 의 방사능을 계측하여 흡수율을 계산하였다. 흡수율은 표 4에 나타낸 것처럼 67.4-68.7% 범위였으며 이 흡수율을 이용하여 시료중 ^{14}C 의 비방사능을 계산하였다.

Table 4. Absorption yield of CO_2 in absorption apparatus

횟 수	흡수율(%)
1	68.2
2	68.6
3	67.4
4	68.7
평 균	68.2

4. 측정조건

가. 최적 측정영역(Window) 결정

대리석으로부터 CO_2 를 회수하여 만든 공시료와 NIST 옥살산을 사용하여 만든 표준시료를 동시에 계측한 다음 액체섬광계수에 내장되어 있는 프로그램에 이용하여 FM값이 최대가 되는 영역을 최적 측정영역으로 결정하였으며, 이 영역에서 ^{14}C 의 비방사능을 정량하였다.

나. 소광효과의 보정

계측시료의 소광효과(Quenching effect)를 보정하기 위한 방법으로 다음의 두가지를 고려할 수 있다. 첫 번째는 ^{14}C 방사능 농도가 동일하면서 소광정도가 다른 일련의 표준시료를 만들어 그림 5에 나타낸 것처럼 소광계수(Quenching parameter)와 계측효율간의 상관관계곡선(소광 보정곡선; Quenching correction curve)을 작성한 다음 그 상관곡선을 이용하여 실제시료의 소광계수로부터 계측효율을 구하여 시료의 비방사능을 계산하는 방법(ESCR법: External

Standard Channel Ratio, 이하 ESCR법으로 약칭)이다. 두 번째 방법은 계측하고자 하는 시료와 동일한 조성으로 공시료와 표준시료를 만들어 세가지 시료를 동시에 계측한 후 표준시료의 계수율을 기준으로 하여 시료의 방사능을 계산하는 방법(이하 표준시료 대비법으로 약칭)이다. 전자의 경우는 소광계수와 계측효율간의 상관곡선을 한 번 작성하면 매번 시료측정시 표준시료를 만들지 않아도 된다는 장점이 있는 반면에 소광정도가 다른 표준시료를 여러개 만들어야 하며 소광계수와 계측효율간의 상관곡선 작성시 오차가 발생할 우려가 있다. 또한, 계측시 최적 측정영역은 계측기에 내장되어 있는 프로그램에 의해 자동적으로 결정되기 때문에 후자의 경우에 비해 백그라운드 가 약간 높다는 단점이 있다. 한편, 후자의 경우는 계측후 FM값이 가장 높은 최적 측정영역을 인위적으로 설정할 수 있어 전자에 비해 검출하한치가 낮다는 장점이 있다. 그러나 후자의 방법은 계측시료, 백그라운드시료 및 표준시료의 소광정도가 동일하다는 가정하에 적용되는 방법으로서 만약 세 시료의 소광정도가 다른 경우는 측정결과에 오차를 유발할 가능성이 매우 크다는 것과 시료를 계측할 때마다 매번 표준시료를 만들어야 한다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 동일시료에 대해 두가지 방법을 이용하여 얻어진 분석결과를 상호 비교 검토하였다(표 5).

Table 5. Comparison of ^{14}C analytical results obtained by ESCR and standard reference material methods

시 료 명	ESCR법	표준시료 대비법
NIST 표준시료	0.204 ± 0.010	0.208 ± 0.015
〃	0.216 ± 0.013	0.209 ± 0.015
〃	0.222 ± 0.014	0.210 ± 0.015
〃	0.080 ± 0.005	0.088 ± 0.003
〃	0.069 ± 0.004	0.069 ± 0.003
〃	0.056 ± 0.004	0.050 ± 0.003

이 결과에서 보는 것처럼 두가지 방법에 의한 분석결과는 서로 잘 일치하였다. 따라서, 방사능 농도가 매우 낮고 높은 분석정밀도가 요구되는 시료의 경우에는 검출하한치가 낮은 후자의 방법을 사용하는 것이

적절하나, 방사능 농도가 다소 높고 환경모니터링과 같이 다량의 시료를 단순 반복적으로 신속히 측정해야 하는 경우에는 전자의 방법이 적절하다고 판단된다.

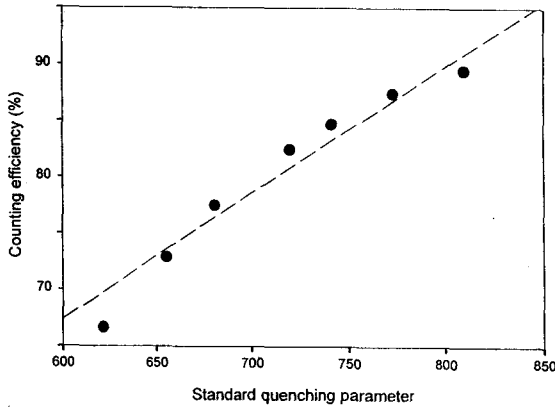


Fig. 5. Quenching correction curve for ¹⁴C analysis.

다. 검출하한치

흡수제와 섬광체의 혼합비가 1 : 1인 최적조건에서 ¹⁴C의 검출하한치는 백그라운드 : 0.923cpm, 계측효율 : 50.75%, 계측시간 : 500분의 조건에서 0.025 Bq/gC이었다. 또한, 동일시료에 대해 10회 반복 측정된 결과 그 변동계수는 ±10% 이내였다.

5. 시간경과에 따른 측정시료의 안정성

CO₂가 흡수제에 흡수되는 과정 또는 흡수제와 액체 섬광체를 혼합하는 경우 이들 물질간의 화학반응에

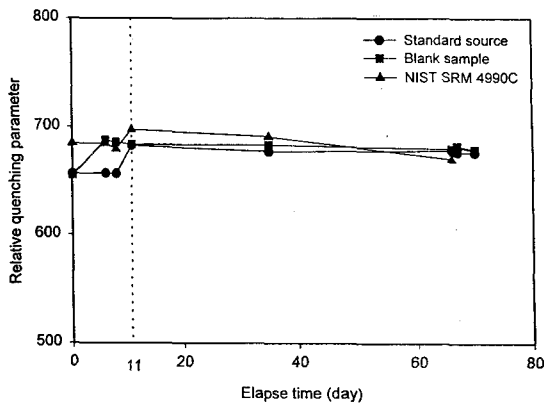


Fig. 6. Variation of quenching parameters of sample with the elapse time after preparation of sample.

의한 화학소광 현상(Chemical quenching)과 화학반응과정에서 측정시료의 변색에 따른 색소광 현상(Color quenching)등으로 인하여 계측효율에 변화가 생길 수 있다. 따라서 정확한 측정결과를 얻기 위해서 측정시료의 계측효율을 안정하게 유지하는 것은 매우 중요하다. 그림 6은 시간경과에 따른 측정시료의 소광계수 변화를 나타낸 것이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 측정시료의 소광계수는 시료조제후 11일까지는 약간의 변동이 있으나 11일부터 70일까지는 큰 변동은 나타내지 않았으며, 따라서 시료조제후 약 10일간 냉암소에 방치한 후 시료를 계측하였다.

6. 흡수법을 이용한 ¹⁴C 정량법의 신뢰성

본 연구에서 검토된 흡수법에 의한 ¹⁴C 분석방법의 신뢰성을 검증하기 위하여 벤젠합성법으로 분석하여 ¹⁴C의 농도를 정확히 알고 있는 쌀 및 광어를 흡수법을 이용하여 분석한 결과를 상호 비교 검토하였다(표 6).

Table 6. Comparison of ¹⁴C analytical results obtained by absorption and benzene synthesis methods

시 료 명	분석방법	¹⁴ C 농도(Bq/gC)
쌀	벤젠합성법	0.249±0.002*
	흡수법	0.234±0.017
광어	벤젠합성법	0.245±0.002
	흡수법	0.231±0.016

* : Counting error : 1σ

그 결과 본 연구에서 검토한 흡수법에 의해 얻어진 결과와 벤젠합성법을 이용하여 얻은 분석결과가 6% 오차범위내에서 잘 일치하였다. 따라서, 본 연구에서 검토된 흡수법을 이용한 ¹⁴C 분석방법은 원자력 시설 주변 환경중 ¹⁴C에 대한 환경감시에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

7. 환경시료중 ¹⁴C 분석결과

가. 대기시료중 ¹⁴C의 비방사능 농도

대전지역 및 월성 원전 주변 지역의 대기시료중 ¹⁴C 분석결과를 표 7에 수록하였다.

Table 7. Specific activities of ¹⁴C in some atmosphere collected from Taejon and the vicinity of Wolsong nuclear power plant

포 집	포 집	포 집	포 집량	¹⁴ C농도
대전	'96.10.1-10.5	직접	5.0	0.27±0.03*
대전	〃	동시	5.0	0.26±0.03
월성(N-1)	'96.10.21-10.25	직접	6.4	0.54±0.03
월성(S-2)	〃	직접	6.6	0.27±0.02

* : Counting error : 1σ

대전지역 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.26-0.27 Bq/gC였다. 이러한 농도는 Δ¹⁴C(자연상태에서 ¹⁴C의 평형상태 농도, 0.227 Bq/gC에 대한 비율)으로 15-19% 증가를 나타낸다. 이러한 결과는 1960년대 대기 핵실험에 의한 영향이 미약하나마 아직도 잔존해 있다는 것을 의미한다. 본 연구에서 얻어진 Δ¹⁴C의 15% 내지 19% 증가는 다른 연구자들[12]이 발표한 Δ¹⁴C 15-20%와 잘 일치하고 있다. 한편, 월성 원전 Stack으로부터 북북동방향으로 1km 떨어진 N-1지점에서 채취된 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.54±0.03 Bq/gC(Δ¹⁴C 138%)로써 대전지역에 비해 약 2배 정도 높은 값을 나타내고 있으나, 1983년 Levin[13]이 독일 Philippsburg 주변에서 관측한 결과 Δ¹⁴C 300%에 비해 1/2 정도 낮은 값이다. 한편, 월성 원자력 발전소 Stack으로부터 남남서 방향으로 2km 떨어진 S-2지점에서는 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.27±0.02 Bq/gC로서 대전지역에서의 농도범위와 유사한 값을 나타내었다. 이와 같이 월성 원자력발전소 주변 두 지점에서 관측된 대기중 ¹⁴C의 농도차이는 월성 원자력발전소 Stack으로부터의 거리, 각 시료채취지점에서의 풍향 및 풍속등 기상조건과 여러 가지 주변 환경여건의 차이에 의한 것으로 추측된다.

나. 생물시료중 ¹⁴C의 비방사능 농도

'92 연말부터 '93 연초에 걸쳐 월성 원자력발전소 주변에 위치한 N-1지점과 S-2지점 주변에서 채취한 솔잎중 ¹⁴C의 분석결과를 표 8에 나타내었다.

Table 8. Specific activities of ¹⁴C in pine needles around Wolsong nuclear power plant

채취장소	채취일시	Bq/gC
N-1	'92.11.30	0.62±0.03*
	'92.12.29	0.56±0.03
	'93.01.29	0.59±0.03
	'93.04.27	0.56±0.03
	'93.09.01	0.67±0.03
S-2	'92.11.30	0.36±0.03
	'92.12.29	0.36±0.03
	'93.01.29	0.26±0.02
	'93.04.27	0.31±0.02
	'93.09.01	0.39±0.03

* : Counting error : 1σ

¹⁴C의 비방사능은 N-1지점에서는 0.56-0.67 Bq/gC, S-2지점에서는 0.26-0.39 Bq/gC의 범위를 나타내었으며, 월성 원자력발전소로부터 비교적 거리가 가까운 N-1지점이 S-2지점에 비해 다소 높은 농도분포를 나타내었다. 이러한 농도범위는 1976년 Moore 등[14]이 미국 Farley 원자력시설 주변의 목초에서 얻은 ¹⁴C의 비방사능인 0.33-0.40 Bq/gC와 잘 비교된다.

Table 9. Specific activities of ¹⁴C in some environmental samples around Wolsong nuclear power plant

시료명	채취장소	채취일시	Bq/gC
무	E-1	'92.12.29	0.29±0.03*
고 추	S-2	'93.09.01	0.54±0.03
옥수수	〃	'93.09.01	0.57±0.03
대 파	E-1	'92.12.20	0.29±0.02
	N-1	'92.12.29	0.23±0.02
우 유	N-1	'92.12.29	0.36±0.03
갯 잎	S-2	'93.09.01	0.52±0.03
쭈	S-2	'93.09.01	0.51±0.03
	N-1	'93.09.01	1.41±0.04

* : Counting error : 1σ

한편, 표 9는 월성의 N-1지점 및 S-2지점에서 채취한 각종 채소류중 ¹⁴C의 농도를 나타낸 것이다.

채소류중 ¹⁴C의 비방사능은 0.23-1.41 Bq/gC 범위의 값을 나타내었다. 특히 '93년 9월 N-1 지점에서 채취한 쪽중 ¹⁴C의 비방사능은 1.41 Bq/gC로서 자연준위인 0.25 Bq/gC에 비해 약 6배 정도 높은 농도를 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 대기 및 생물시료중 ³H 및 ¹⁴C 동시분석을 위한 대기시료 포집장치 및 생물시료 연소장치를 개발하였다. 대기중 CO₂ 농도를 355 ppm으로 가정할 때 대기중 CO₂ 포집효율은 73-89%였으며, 연소장치는 97% 이상의 높은 연소효율과 좋은 재현성을 나타내었다. 측정시료 조제시 흡수제와 섬광체와의 최적 혼합비는 1:1였으며, 시료조제후 70일까지 시료는 매우 안정한 상태를 유지하였고 검출하한치는 0.025 Bq/gC이었다. 또한, 본 연구에서 검토한 흡수법을 이용한 ¹⁴C 분석법을 벤젠합성법을 이용한 분석법과 비교 검토한 결과 $\pm 6\%$ 오차 범위내에서 상호간 잘 일치하는 결과를 나타내었다.

대전지역 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.26-0.27 Bq/gC로서 전형적인 자연준위를 나타내었다. 한편, 월성 원자력발전소 주변의 N-1지점에서 채취된 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.54 ± 0.03 Bq/gC로서 대전지역에 비해 약 2배 정도 높은 값을 나타내고 있는 반면, S-2 지점에서의 대기중 ¹⁴C의 비방사능은 0.27 ± 0.02 Bq/gC로서 대전지역 농도범위와 유사한 값을 나타내었다. 또한, 월성 원자력발전소 주변 숲잎중 ¹⁴C의 비방사능은 자연준위에 비해 보편적으로 높았으며, 특히 월성 원자력발전소 Stack으로부터 가까운 지역에 위치하고 있는 N-1지점이 S-2지점에 비해 높은 농도를 나타내었다. 특히, '93년 9월 N-1지점에서 채취한 쪽중의 ¹⁴C 농도는 1.41 Bq/gC로서 자연준위인 0.25 Bq/gC에 비해 약 6배 정도 높은 농도를 나타내었다.

본 연구를 통하여 확립한 ¹⁴C 분석법은 월성 원자력발전소에 대한 통상적인 환경감시에 유용하게 활용될 것으로 판단된다. 또한, ¹⁴C의 비방사능 농도에

대한 자료는 비록 일부지역에 국한된 자료이지만 월성 원자력발전소 주변 환경에서 ¹⁴C의 이동경향 파악과 ¹⁴C에 의한 주민 피폭선량 평가 등 앞으로 가동될 제2호기 및 추가호기 가동에 따른 환경영향 평가에 매우 중요한 기초자료로서 활용될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. UNSCEAR ; *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Source and Effects of Ionizing Radiation*, New York : United Nations(1977).
2. L. Machta, R. J. List and K. Telegadas, "Meteorology of fallout from 1961-1962 Nuclear Tests", in : *Congress of the United States. Hearing before the Subcommittee on Research, Development and Radiation of the Joint Committee on Atomic Energy*, 88th Congress, 46-61, June(1963).
3. NCRP Report No. 81, *Carbon-14 in the Environment*, National Council on Radiation Protection and Measurement, 1985.
4. I. S. Koehl, Personal communication, Carbon-14 production in CANDU reactors.
5. H.Watanabe, S.Sumiya, Y.Maruo and Y.Shinohara, *Development of technology on environmental monitoring (1) Study on analytical method of ¹⁴C in environmental samples*, 日本動燃技報, 81 (1993).
6. H. Oeschger and H. Loosli, "New developments in sampling and low-level counting of natural radioactivity", in : *Pro. Int. Conf. on Low-level Radioactivity Measurements and Applications*, Tatraska Lommica, CSSR.
7. G. Harbottle, E. V. Sayre and R. W. Stoenner, "Carbon-14 dating of small samples by proportional counting", *Science*, 202, 104(1979).
8. R. A. Muller, E. J. Stephenson and T. S. Wast, "Radioisotope dating with an accelerator, "A blind measurement", *Science* 201, 347 (1978).

9. C. L. Bennett, "Radiocarbon dating with accelerators", *Am. Sci.* 67, 450(1979).
10. C. K. Kim, Y. W. Cho, M. J. Han and C. K. Park, "Tritium distribution in some environmental samples—rices, Chinese cabbages and pine needles in Korea", *J. Korean Asso. Radiat. Prot.*, 17(2), 25—35(1992).
11. Y. Inoue, "대기중 이산화탄소 농도와 탄소동위 체비에 관하여", 일본지구학회 년회강연 초록집 (1989).
12. T. Iwakura, "원자력시설로부터의 ^{14}C : 그의 환경학적 의미", 일본원자력학회지, 35(10), 99—103 (1993)
13. I. Levin, B. Kromer, M. Barabas and K. O. Munnich, "Environmental distribution and long-term dispersion of reactor $^{14}\text{CO}_2$ around two German nuclear power plants", *Health Phys.*, 54(2) 149—156(1988).
14. J. Moore, J. E. Noakes and J. D. Spaulding, "Environmental monitoring of ^{14}C in milk and agricultural samples", in: *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, J.E. Noakes, F. Schonhofer and H.A. Polach eds., pp. 447—453, Radiocarbon, University of Arizona, USA(1993).