Clean Technol., Vol. 22, No. 2, June 2016, pp. 122-131

청정환경기술

환경토양에서 몰리브도인산 암모늄을 이용한 세슘 동위원소 평가방법

최영훈[1,2], 서양곤[3,*]

[1]경상대학교 대학원 환경보전학과
52828 경남 진주시 진주대로 501
[2]신고리원전환경감시센터
45014 울산광역시 울주군 서생면 해맞이로 894
[3]경상대학교 화학공학과/공학연구원
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2016년 3월 4일 접수; 2016년 4월 19일 수정본 접수; 2016년 4월 19일 채택)

Cesium Radioisotope Measurement Method for Environmental Soil by Ammonium Molybdophosphate

Yeong-hun Choe[1,2], and Yang Gon Seo[3,*]

[1]Department of Environment Protection, Graduate School, Gyeongsang National University
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea
[2]Environment Radiation Private Supervisory Center/SIN Kori Nuclear Power Plant
894 Haemaji-ro, Seosaeng-myeon, Ulju-gun, Ulsan 45014, Korea
[3]Department of Chemical Engineering/ERI, Gyeongsang National University
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea

(Received for review March 4, 2016; Revision received April 19, 2016; Accepted April 19, 2016)

요 약

세슘 동위원소, ^{134}Cs와 ^{137}Cs는 대기 핵실험 및 원자력발전소의 배출물로부터 기인하는 인공방사성 핵종 연구에 매우 중요하다. 본 연구에서는 최소검출방사능(minimum detection activity, MDA)을 낮추기 위해 ^{137}Cs 및 화학적, 환경적 거동이 동일한 ^{134}Cs를 이용하여 환경측정실험실 절차서에 따른 일반적인 환경방사능 분석을 수행하였다. 원자력발전소 주변 고산지대 환경토양을 채취하였고, 세슘 동위원소를 화학적으로 추출・농축하기 위한 방법으로 세슘동위원소와 흡착특성이 높은 Ammonium Molybdophosphate (AMP) 공침법을 토양 전처리 과정에 도입하였다. 방사능 농도는 감마선 분광광도법을 이용하여 분석하였다. 감마 에너지 스펙트럼에서 ^{40}K 방사능 농도가 증가함에 따라 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs의 MDA가 증가하였다. 따라서 토양으로부터 자연방사성 핵종이 제거된다면 세슘의 MDA가 줄어들 것이고, 환경토양에서 ^{137}Cs의 농도를 효과적으로 측정할 수 있다. 한국원자력안전기술원의 표준 토양 실험에서는 ^{40}K의 방사능 농도가 평균 84% 이상 제거되었고, ^{134}Cs의 MDA는 2배 줄어들었다. ^{137}Cs의 방사능 농도는 82% 이상 회수되었다. 한편 환경토양을 이용한 시료에서는 AMP 공침법이 직접법에 비해 ^{40}K는 최대 180배 제거되었고, 또한 ^{134}Cs의 MDA는 5배 감소하였다. ^{137}Cs의 회수율은 54.54%에서 70.26%를 나타내었다. MDA와 회수율을 고려할 때 AMP 공침법은 매우 낮은 농도의 세슘분석에 효과적이다.

주제어 : 환경토양, 세슘 동위원소, 최소검출방사능, 몰리브도인산 암모늄, 감마선 분광분석

Abstract : Caesium radioisotopes, ^{134}Cs and ^{137}Cs which come from the atmospheric nuclear tests and discharges from nuclear power plants, are very important to study artificial radioactivity. In this work, in order to lower the minimum detection activity (MDA) we investigated environmental radioactivity according to the Environment Measurement Laboratory procedure by ^{137}Cs and ^{134}Cs which is similar to chemical and environmental behaviors of ^{137}Cs. The environmental soils in high mountain areas near nuclear power plant were collected, and an Ammonium Molybdophosphate (AMP) precipitation method, which showed high selectivity toward Cs^{+} ions, was applied to chemically extract and concentrate Caesium radioisotopes. Radioactivity was estimated

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ygseo@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1785; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2016.22.2.122 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

by a gamma-ray spectrometry. In gamma energy spectrum, with an increasing of ^{40}K radioactivity, it increased the MDA of ^{134}Cs and ^{137}Cs. Therefore, if the natural radionuclides were removed from the soil samples, the MDA of Caesium may be reduced, and the contents of ^{137}Cs of in the environmental soils can effectively be estimated. In the standard soil sample of Korea Institute of Nuclear Safety, radioactivity of ^{40}K was removed more than 84% on average, and the MDA of ^{134}Cs was reduced 2 times. The content of ^{137}Cs was recovered over 84%. On the other hand, in environmental soils, AMP precipitation method showed removal ratio of ^{40}K up to 180 times, which reduced the MDA about 5 times smaller than those of Direct method. ^{137}Cs recovery ratio showed from 54.54% to 70.06%. When considering the MDA and recovery ratio, AMP precipitation method is effective for detection of Caesium radioisotopes in low concentration.

Keywords : Environmental soil, Caesium radioisotope, Minimum detection activity, Ammonium molybdophosphate, Gamma-ray spectrometry

1. 서 론

자연계에 존재하는 물질은 그 물질의 원자핵이 불안정하게 되면, 스스로 안정한 상태로 변환하려는 성질을 갖고 있다. 이 과정에서 물질의 원자핵이 저절로 붕괴되어 방사선을 방출하게 된다. 방사선을 방출하는 이른바 방사성 물질은 자연적 또는 인위적으로 발생하여 우리 환경에 존재하게 된다. 자연방사성 핵종은 붕괴계열을 이루는 것과 그렇지 않은 것으로 나눌 수 있다. 붕괴계열을 이루는 것으로는 ^{238}U을 기원으로 하는 우라늄계열, ^{232}Th을 기원으로 하는 토륨계열 그리고 ^{235}U를 기원으로 하는 악티늄계열이 있다. 또한 ^{241}Pu를 모체로 한 넵티늄계열은 한 때 존재했었지만 짧은 반감기 때문에 현재는 존재하지 않는다. 넵티늄계열 중 현재까지 남아 있는 핵종은 반감기가 2×10^{18}년인 ^{209}Bi 뿐이다. 계열을 이루지 않는 방사성 핵종으로는 우주선 기원과 지각 기원이 있다[1,2]. 한편 인공방사성 핵종은 원자로 내에서는 약 40가지의 이분분열이 일어나고 결과로써 80종의 1차 방사능이 생긴다. 이 분열 생성물이 붕괴 경로를 거쳐 다양한 방사능이 생성되므로 원자로 운전경과에 따라서 생성될 수 있는 방사능은 약 300종 이상이다. ^{235}U의 핵분열 시 발생되는 인공방사성 핵종 중 ^{137}Cs와 ^{90}Sr은 수율이 각각 6.34%와 4.51%로써 다른 핵종에 상대적으로 큰 값을 가진다[3,4].

최근 원자력발전소의 상업가동과 각종 연구기관, 의료기관 및 산업체 등에서 방사성물질의 사용증가에 따라 자연환경의 방사성 오염 가능성이 증대되고 있다. 원자력이용시설 주변에서의 환경방사선/능 조사 및 평가는 원자력이용시설로부터의 방출물이 우리나라의 원자력관계법령에서 정한 규제치를 충분히 하회함을 확인함과 동시에 시설주변 환경에서의 방사성물질의 축적경향을 파악하여 지역주민 및 일반국민의 건강과 안전이 지켜지고 있는지 또한 청정 환경보존이 이루어지고 있는지를 지속적으로 평가하는 데 그 목적이 있다. 이러한 목적을 위해서 원자력사업자는 시설주변 환경보전에 대한 일차적인 책임을 지고 원자력이용시설 주변 환경방사선/능을 조사・평가하고 있으며, 한국원자력안전기술원에서는 정부(원자력안전위원회) 규제차원에서 사업자와는 별도로 원자력이용시설주변의 환경방사능을 확인감시・평가하고 있다[5]. 또한 원자력발전소를 관할하는 지방자치단체는 발전소주변지역지원에 관한 법률 제10조 및 동 시행령 제25조에 따라 환경 및 방사선안전에 대한 감시기구를 설치・운영할 수 있으며, 지방자치단체의 원전환경감시업무는 정부 및 사업자와는 별도로 독립된 조례에 의거 원전주변지역의 각종 환경시료를 주기적으로 채취・분석・평가하여 원전으로 인한 방사능 오염 유무상태를 지속적으로 확인하고 있다[6,7].

토양 또는 수중의 방사성물질 농도 조사는 원전시설로부터 동・식물 또는 인간에의 이동경로의 일부로서 환경 중에 축적되는 장반감기 핵종의 동향을 알기 위한 것이다. 방사성물질 농도 측정은 원전시설로부터의 정상적인 방사성물질의 배출을 감시한다는 관점에서는 유효한 측정대상이라고 말하기는 어렵지만, 만일의 사고 시 방출 상황 파악과 같은 특수한 상황 아래 있어서는 유효한 정보를 주기 때문에 중요하다고 할 수 있다. 일반적으로 환경토양에서 발견되는 세슘동위원소는 핵분열생성 시 그 생성 및 방출비가 다른 인공핵종들에 비해 높아 환경방사선 감시에서 주요한 목적핵종으로 여겨지고 있다. 한편 일부 원전주변 고산지대의 환경토양 중 인공방사성 핵종인 ^{137}Cs의 농도가 일반 평야지대보다 높게 측정되었음을 보고되었으며[6], 정부 및 원전사업자는 이에 대한 다각적인 정밀 조사로서 바람장 평가, 타 지역 고산지대 토양과의 비교・평가, 토양 ^{137}Cs 농도와 이끼 ^{137}Cs 농도와의 상관관계 분석, 토양에서의 ^{90}Sr과 ^{137}Cs 농도를 이용한 핵종간의 상관관계 분석, 토양 중 $^{239+240}$Pu 농도와의 비교・평가, 총유기탄소(total organic carbon) 분석, 토양의 pH, 토양 입자의 X-ray 회절 분광실험 등이 다양한 분석이 진행되었으나 그 원인에 대한 명확한 판단근거는 정확하게 제시되지 않고 있는 실정이다[7].

이는 토양 속에는 지각기원 자연방사성 핵종인 ^{238}U-계열, ^{232}Th-계열, ^{235}U계열 및 ^{40}K 등이 있어서, 극미량의 세슘동위원소를 정량화하는 것에 그 한계가 있기 때문으로 생각된다. 일반적으로 토양에서의 세슘 동위원소 분석은 시료채취 후 빠르고 간단한 직접법을 주로 사용한다. 직접법은 시료를 전처리를 한 다음 적당한 용기에 충진하여 고순도 게르마늄검출기(high purity Ge, HPGe)를 이용한 감마선 분광분석법(spectrometry)으로, 토양 시료 중에 극미량의 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs 방사능 농도는 지각기원 자연방사성 핵종들에 의한 백그라운드(background)의 영향 및 피크간의 중첩 및 간섭으로 직접법에 의한 전처리 방법에서는 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs 감마선 스펙트럼에서의 최소검출방사능(minimum detection activity, MDA) 농도가 증가하여 그 양을 정밀하게 정량화 하는 것이 쉽지가 않기 때문이다[8].

따라서 본 연구에서는 MDA를 낮추기 위해 ^{137}Cs 및 동위원소이면서 화학적, 환경적 거동이 동일한 ^{134}Cs 핵종을 그 대상으로 하였다. 이를 위해 먼저 원자력발전소 주변 고산지대 환경토양을 채취하였고, 환경측정실험실(environment measurement laboratory) 절차서에 따른 일반적 환경방사능 분석을 수행하였다. 또한 동일 시료로부터 세슘 동위원소를 화학적으로 추출 · 농축하기 위한 방법으로 해수 전처리 방법에서 일반적으로 적용되고 있는 ammonium molybdophosphate (AMP) 공침법을 토양 전처리 방법에 도입하여 방사능 분석을 수행하였다. 즉, 토양 중 세슘 동위원소를 AMP 전처리를 통해 농축시키고, AMP에 농축된 세슘 침전물을 HPGe 검출기로 측정, 감마선 분광분석법에 따라서 ^{134}Cs와 ^{137}Cs 농도를 분석하였다. 이로부터 세슘동위원소에 대한 각각의 MDA 농도를 계산하고, 환경토양에서의 전처리 방법에 따른 MDA를 평가하였다. 그리고 AMP 시약을 이용한 화학적 전처리 과정에서 발생될 수 있는 세슘 동위원소의 손실, 이를 고려한 회수율 보정은 채취된 환경토양으로부터 직접적으로 평가한 ^{137}Cs 농도와 비교함으로서 토양 중 극미량의 ^{134}Cs 농도를 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 환경토양의 시료채취 및 전처리

2.1.1. 직접법

본 연구에서는 고리원자력발전소 근처(동경 129도, 북위 35도) 고산지대에 대한 15개 지점을 선정하여 환경토양을 채취하였다. 대표성을 유지하기 위해 지점당 반경 5 m 내에서 일정한 간격으로 5개 지점 이상을 선정하였다. 토양 채취기는 지표면에서 5 cm 깊이까지 채취하며 특정 대상에 따라서 그 이상 깊이 까지 채취 가능하며, 준비된 폴리에틸렌 봉지에 넣고 밀봉한다. 채취량은 지점별 약 2 kg 이상으로 하였다. 전처리는 채취한 시료를 실험실로 가져와 스텐리스 강판에 펼쳐 놓는다. 시료를 골고루 섞어 돌덩이 등의 이물질을 제거하고 105 ℃로 열풍건조기로 48시간 이상 건조하여 상온에서 식힌다. 건조한 시료를 분쇄기로 잘 부순 다음 2 mm 체로 친다. 분말이 된 토양을 깨끗한 시트 펼쳐서 균일한 시료를 얻기 위해 충분히 혼합한 후 9등 분할한다. 준비된 표준용기 450 mL Marinelli 비이커(M.B)에 시료를 균일하게 충진한 후 중간 뚜껑과 상부 뚜껑을 닫아 압축한 후 무게를 측정하고 완전 밀봉하였다.

2.1.2. AMP 공침법

AMP 공침법은 일반적으로 환경시료 중 물시료(해수, 지표수)에 포함된 세슘동위원소를 추출하기 위한 것으로 산성 범위(pH 1 ~ 2) 분위기에서 AMP는 세슘동위원소에 대한 선택적 흡착특성이 강한 것으로 알려져 있다[9]. AMP는 heteropoly acid이라고 총칭되는 다염기산으로서 $Z^{+}{}_{3}[XM_{12}O_{40}]^{-3}\cdot nH_2O$의 일반적인 화학식으로 표시할 수 있으며, 여기서 Z^{+}는 H^{+} 혹은 알카리 금속이온과 치환될 수 있다. X는 hetero 원자라고 말할 수 있으며 P, As, Ge, Si, B 등의 원소를 예로 들 수 있다. 그 외에 I - VII족 원소도 hetero 원자로 사용이 가능하다. M은 음이온 구조의 중심이 되는 배위원자로서 Mo, W, Nb, V 등이 이에 속하며 산소와 hetero 원자로 둘러싸여 있다[10]. AMP의 중성염은 $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$의 형태이며, 산성염은 조제시 pH에 따라 약간의 차이가 있으나 $(NH_4)_2HPMo_{12}O_{40}$의 형태이다. 세슘동위원소에 대한 흡착능력은 산성염이 중성염보다 크며 세슘이 흡착되면 $Cs_2NH_4PMo_{12}O_{40}$의 형태가 된다. 3개의 암모니아 이온 중 1개의 암모니아 이온은 치환이 용이하나 그 외에 2개의 암모니아 이온은 치환되기 어려우며 이론상의 치환용량은 1.5 mEq g^{-1} 이다. 그러나 대부분의 화합물의 입체효과 때문에 약 1 mEq g^{-1} 정도가 유효한 치환용량으로 알려져 있다[11].

본 연구에서는 AMP 시약을 환경토양 전처리에 적용하였다. 환경토양의 유기물을 완전히 제거하기 위해 450 ℃에서 12시간 이상 회화(calcination)시킨다. 그 이유는 토양 속에 포함된 원소(Fe, Al, Ca, Ba, Sr, Ra, U, Mg, Si, Na, K, 등)들은 원래 지각구성원소로서 토양입자의 silica 격자 내에 결합되어 있거나, 풍화 등의 작용을 거치면서 부서진 암석으로부터 유리되어 토양 표면에 흡착되어 존재한다. 또한 유리된 이들 원소들은 토양 유기물에 흡착되어 있거나 유기물과 복합체(complex)를 형성하고 있다. 이러한 원소들을 분석하기 위해서는 토양입자 속에 결합되어있는 원소들까지 추출해야 되므로 토양을 완전히 분해하는 과정이 필요하다. 이에 반해서, ^{137}Cs은 지구상에 원래부터 존재하는 원소가 아니고 인간의 핵실험이나 원자력시설에 의해서 생성되어 대기 중으로 확산된 후 토양에 떨어진 원소이므로 토양입자 속에 화학 결합되어 있지 않고 토양 입자표면에만 존재한다. 또한, 토양 유기물에 흡착되어 있거나 이 유기물과 강하게 복합체를 이루고 있다. 이런 이유로 토양을 완전히 분해하지 않고 염산 추출과정만으로 쉽게 ^{137}Cs을 토양으로부터 추출해낼 수 있다. 그러나 토양유기물에 흡착되어있거나 복합체를 형성하고 있는 ^{137}Cs은 염산으로 쉽게 추출할 수 없으므로 염산처리 전에 토양을 회화하여 유기물을 모두 제거해야만 된다.

유기물이 제거된 회화 시료는 3 L 비이커에 옮기고 진한 염산 1 L를 잘 저으면서 조금씩 첨가하고, 증발접시로 덮은 다음 가열판 위에서 3시간 이상 자석교반기(magnetic stirrer)로 교반하면서 가열 비등시킨다. 비이커를 가열판에서 내린 후 일반 여과지(5C, 11 cm)와 유리섬유 여과지(GF/C, 18.5 cm)를 2겹으로 하여 Bühner 여과기에 넣고, 흡인여과 한다. 잔사는 뜨거운 물 500 mL로 세척한다. 여과액과 세척액은 3 L 비커에 옮기고, 물을 가하여 2.2 L가 되게 한다. AMP 시약 30 g 천천히 첨가하고, 2시간 이상 자석교반기로 교반한 후 24시간 방치한다. AMP 시약 30 g은 원통형 표준용기 20 mL을 고려한 것으로 실험적 경험에 의하여 산출된 것이다. 상등액과 침전물을 분리하기 위하여 분리형 진공 여과장치를 이용하며 여과지로 47 mm 멤브레인 여과지(기공 크기 0.45 μm)를 사용한다. 침전물 세척은 염산(1 : 100)을 이용하여 3회 이상 세척한다. 여과장치로부터 침전물을 조심스럽게 분리하고 적외선 등으로 건조하고 막자사발을 이용하여 곱게 분쇄한 후

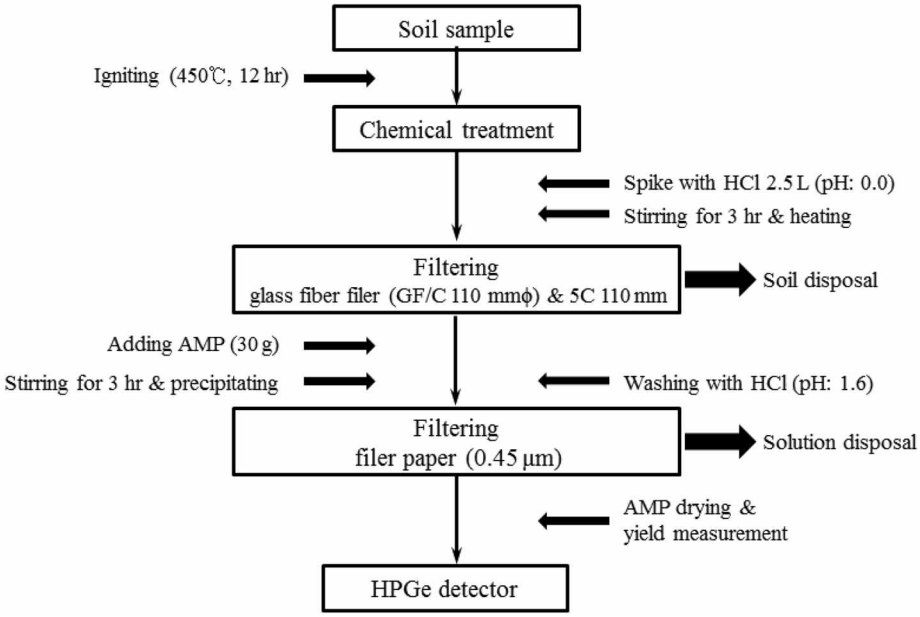

Figure 1. Flow chart about AMP prepreatment of a soil.

원통형(cylindrical beaker, C.B) 표준용기 20 mL에 충진 한다. Figure 1에 환경토양에 대한 AMP 전처리 과정을 나타내었다.

2.2. HPGe 검출기를 이용한 감마선 분광분석법 및 방사능 농도 측정

환경토양 시료를 측정하고 얻어진 감마선 스펙트럼은 피크를 검색한 후 핵종을 판별하고 전체 에너지에 걸쳐 피크의 면적으로부터 방사능을 계산하게 된다. 이를 감마선 분광분석법이라 하며, 이라한 일련의 모든 과정은 컴퓨터에서 수행할 수 있도록 프로그램으로 상용화 되어있다. 본 연구에 사용된 검출기는 CANBERRA 사의 동축형 HPGe 검출기(Model GC-3018)이다. Ge 결정은 직경 61 mm이고 길이 40 mm이며 ^{60}Co의 1332.5 keV 감마선으로부터 3" × 3" NaI (Tl) 검출기에 대한 상대 효율은 40%, 분해능 1.8 keV, 그리고 peak-to-compton 비는 62이다. 스펙트럼 분석은 CANBERRA 사에서 상용 제작한 휴대용 다중파고분석기(Genie 2000)를 이용하였다. 검출기의 특성은 Table 1에 정리하였으며 Figure 2 및 3에 검출기의

Table 1. Specifications of the HPGe detector

- Detector : HPGe (GC 4018)	- Crystal diameter : 61 mm
- Resolution : 1.8 keV at 1.33 MeV	- Peak/Compton ratio : 62/1
- Relative effect : 40%	

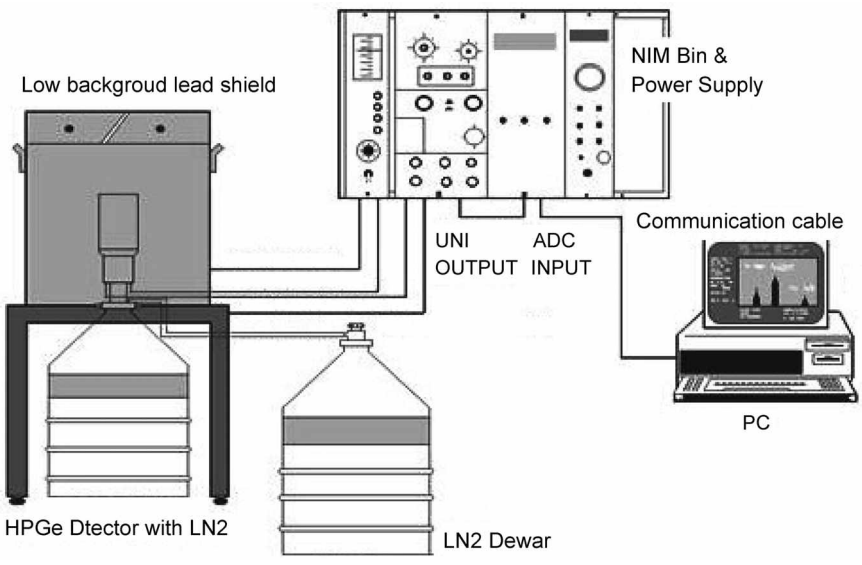

Figure 2. High purity germanium (HPGe) gamma-ray spectroscopy system.

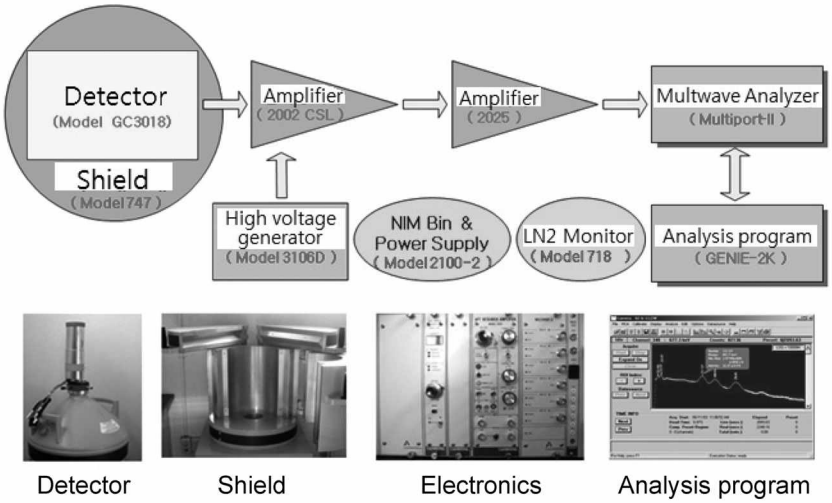

Figure 3. Flow chart of a signal processing and spectrum collection about HPGe detector.

Table 2. Characteristics of standard gamma-ray sources as a geometry

Nuclide	Half-life (day)	Energy (keV)	Yield	Activity (Bq)				
				20 mL	40 mL	450 mL	1000 mL	2000 mL
^{241}Am	158004±219	59.54	35.78±0.09	4657±4.1%	4442±4.1%	6233±4.0%	10941±4.0%	14331±4.0%
^{109}Cd	461.4±1.2	88.03	3.626±0.026	13029±4.1%	12430±4.0%	17440±4.0%	30614±4.2%	40100±4.0%
^{57}Co	271.80±0.003	122.06 136.47	85.51±0.06 10.71±0.15	403±4.2%	385±4.2%	540±4.1%	948±4.0%	1242±4.0%
^{139}Ce	137.641±0.020	165.86	79.90±0.04	442±4.1%	421±4.0%	591±4.1%	1038±4.0%	1360±4.0%
^{51}Cr	27.703±0.003	320.08	9.87±0.05	11793±4.1%	11251±4.0%	15785±4.1%	27709±4.0%	36295±4.1%
^{113}Sn	115.09±0.03	255.13 391.70	2.11±0.08 64.97±0.17	951±4.0%	907±4.1%	1273±4.0%	2234±4.0%	2926±4.1%
^{85}Sr	64.850±0.007	514.00	98.5±0.4	958±4.1%	914±4.0%	1283±4.1%	2252±4.0%	2950±4.1%
^{137}Cs	10976±29	661.66	84.99±0.20	879±4.1%	838±4.1%	1176±4.0%	2064±4.0%	2704±4.1%
^{60}Co	1925.19±0.29	1173.23 1332.49	99.85±0.03 99.9826±0.0006	1386±4.0%	1322±4.0%	1855±4.0%	3256±4.0%	4264±4.0%
^{88}Y	106.626±0.021	898.04 1836.05	93.90±0.23 99.32±0.03	2135±4.0%	2037±4.0%	2858±4.2%	5017±4.0%	6572±4.1%

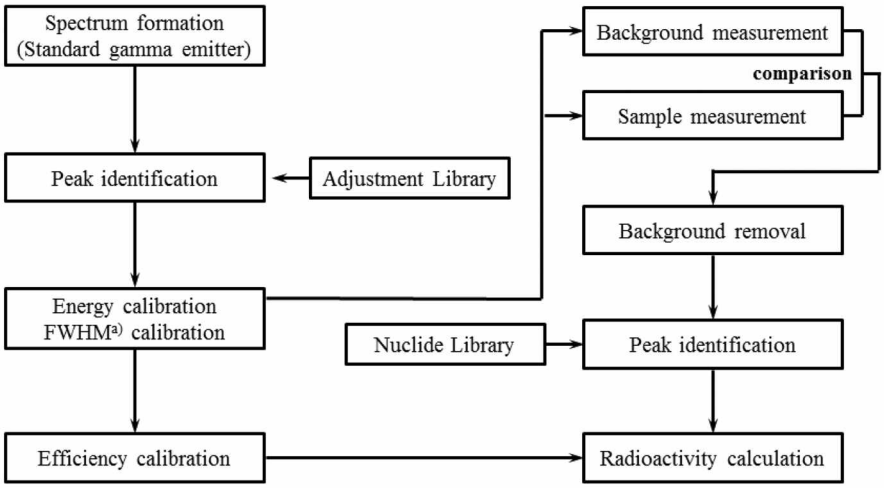

Figure 4. Flow chart about gamma-ray spectrometry method.

신호처리 및 스펙트럼 수집 흐름도를 나타내었다. 본 연구에서 사용된 HPGe 검출기의 교정선원은 한국표준과학연구원(KRISS)에서 인증, 제작 보급하고 있는 원통형과 Marinelli 비이커 체적선원을 사용하였으며, 사용된 동위원소의 에너지 및 방사능 농도는 Table 2에 정리하였다. Figure 4에 HPGe 감마선 분광분석 방법으로서 검출기의 검・교정에서부터 시료분석까지 그 일련의 분석방법을 도식화하였다.

HPGe 검출기에 의하여 측정된 선원의 방사능은 Equation (1)과 같이 주어진다[8].

$$A(Bq) = \frac{(N - B) - (N' - B')}{T\theta\eta} \quad (1)$$

여기서 A는 측정시료의 방사능이고, N은 (E1 - E2)인 에너지 영역(E1 < E < E2)에서 계수 치이며, B는 같은 에너지 영역에서 연속 백그라운드 계수치를 나타낸다. 그리고 N'와 B'는 시료가 없을 때, 같은 시간동안의 N과 B이며, T는 측정시간, θ는 붕괴광자의 방출률을 나타내며, η는 광자 에너지에 대한 검출기 효율을 나타낸다.

실험적으로 HPGe 검출기의 효율을 결정하고자할 때에는 측정하고자 하는 전체 에너지 영역을 포함하는 단일 감마선 방출 핵종으로 이루어진 표준선원으로 결정할 수 있다[12]. 표준선원에서 방출된 감마선 당 검출기에 기록된 광전 피크의 계수인 절대 효율의 항목으로 감마선 분광분석 검출기를 교정하는 것이 가장 일반적인 효율교정 방법이다. 이들 표준선원의 방사능은 불감시간 보정과 펄스중첩 및 우연동시계수에 기인하는 오차를 줄이기 위하여 대략 계수율이 초당 2000인 것을 선택한다. 가장 일반적으로 사용되고 있는 측정용기들은 원통형과 Marinelli 비이커이다. 그러나 실제 측정에 이용할 경우 가장 적합한 용기는 사용 가능한 시료량, 시료 밀도, 관심 에너지 그리고 시료를 계측하는데 사용될 HPGe 검출기의 크기와 모양 등 여러 가지를 고려하여야 한다. 또한 HPGe 검출기도 다양한 크기와 모양이 있다. 심지어 같은 상대효율을 가지는 검출기라고 하여도 실제적인 모양은 다르다. 상대효율은 ANSI/IEEE Std. 325-1986에 따라 모든 HPGe 검출기 제작사에 의해 계산된다[8].

토양 중에 포함된 방사능 농도를 측정하기 위해서는 환경 중에 존재하는 수많은 자연방사성핵종과 인공방사성핵종을 반드시 구분되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 환경토양 중의 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs 감마 스펙트럼 측정에 있어서 원치 않는 자연방사성핵종으로 인해 스펙트럼 상의 백그라운드 증가를 제거하였다. 이에 따른 MDA 농도를 평가를 위해 표준용기 450 mL에 증류수와 KCl 시약을 질량별로 혼합하였으며 자연방사성핵종 ^{40}K 농도를 변화시켜가며 MDA 변화를 측정하였다.

2.3. HPGe 검출기의 검・교정

방사선 계측시스템은 자연방사선 환경 속에서 운용되므로 필연적으로 백그라운드의 영향을 받는다. 그런데 시료의 방사능이 극히 미미할 때는 그 신호를 백그라운드와 구분하기 어려워지므로 측정할 수 있는 방사능의 한계 문제가 발생한다. 실제로 얻은 계수가 백그라운드와 구분될 수 있는 있는 한계를 검출한계치(low limit of detection, LLD)이라 부르고 [13, 14] 이로부터 계수효율 등을 반영하여 방사능으로 환산한 값을 MDA라 부른다[15-17]. γ-선 분광학에서 참 피크의 식별은 피크의 모양이 대체로 Gaussian임을 고려하여 부드러운 데이터 처리(smoothing)에 의해 통계적 요동을 감소시켜 보거나, 피크의 폭이나 솟아오름이 정도를 검사함으로써 어느 정도 가능하다. 그러나 이 방법은 큰 피크에 대해서는 유용하나, 면적이 아주 작은 참 피크와 우연에 의해 Gaussian모양을 띄게 되는 백그라운드의 통계적 요동으로 형성된 가짜 피크를 구별하지는 못한다. 따라서 분석자가 주관적 판단을 하든 수식적 기준에 근거하여 계산을 하든 어떤 경우에도 아주 작은 피크의 식별은 오차를 필연적으로 수반하게 된다. 환경방사능 시료에 대한 방사능 측정에서 대부분의 경우에 백그라운드에 의한 계수들이 공존하게 되므로 실제 방사능 농도는 측정된 시료방사능 농도에서 백그라운드 농도 차이가 클 경우 즉 시료방사능 농도가 충분히 높을 경우 별 문제가 없지만, 시료방사능농도가 백그라운드 농도와 유사할 경우 중복되는 지역이 발생하여 실제 방사능 농도를 정확하게 계산하기 어렵다. 따라서 농도분포가 중복되는 지역은 통계적 요동이 있으므로 통계학을 기초로 검출한계를 정의한다. 실제 저준위 환경방사능 분석에서 편리하고 의미 있는 MDA 값을 산출하기 위해서 신뢰도를 95%로 설정하여($k_\alpha = k_\beta = k = 1.645$) 최소 검출 방사능 농도를 계산한다. 환경시료 중 최소검출 방사능 농도의 의미인 MDA는 LLD에서 사용된 백그라운드 수치뿐만 아니라 계수시간, 계수효율, 화학수율 및 시료양에 의존한다. 즉, Currie [18]에 의하여 백그라운드 계측시간과 시료 계측시간이 같을 때 MDA는 Equation (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{N_b}}{\varepsilon YST} \quad (2)$$

여기서 N_b는 백그라운드 계수치, T는 시료 계측시간, ε는 계수효율, Y는 화학수율, S는 보정인자로 시료양과 측정 중 반감기를 보정하는 인자다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KCl 질량 변화에 따른 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs의 MDA 평가

방사성핵종이 불명인 시료에 대한 방사능 절대치를 Bq 단위로 정확하게 구하는 것은 원리적으로 불가능하다. 그러나 시료 상호비교를 통한 검출기의 검출효율을 결정하는 일은 가능하기 때문에 ^{40}K 방사능과 비교하는 방법으로 Table 2의 표준선원에 대한 HPGe 검출기 교정결과를 확인할 수 있다. MDA는 통계적 고찰로 방사능이 어떤 신뢰도(95% 수준)를 가지고 확인할 수 있는 한계, 즉 검출치가 MDA 이상일 때만 의미를 지닌다. 따라서 시료의 방사능의 농도가 극히 낮을 때

Table 3. MDA relation of ^{134}Cs and ^{137}Cs as variation of KCl mass

Nuclide (Bq) Energy (keV) Emission yield (%)		^{134}Cs 604.66 97.60	^{137}Cs 661.66 84.62	^{40}K 1460.75 10.70	^{40}K (Theoretical value)
KCl (g)	0	< 0.0609[a)]	< 0.0741	9.52 ± 0.70	0
	10	< 0.0786	< 0.101	185.40 ± 3.89	166.22
	30	< 0.105	< 0.122	533.46 ± 10.32	498.65
	50	< 0.125	< 0.142	880.14 ± 16.81	831.08
	100	< 0.168	< 0.210	1750.20 ± 32.95	1662.16

[a)] Below value of MDA concentration

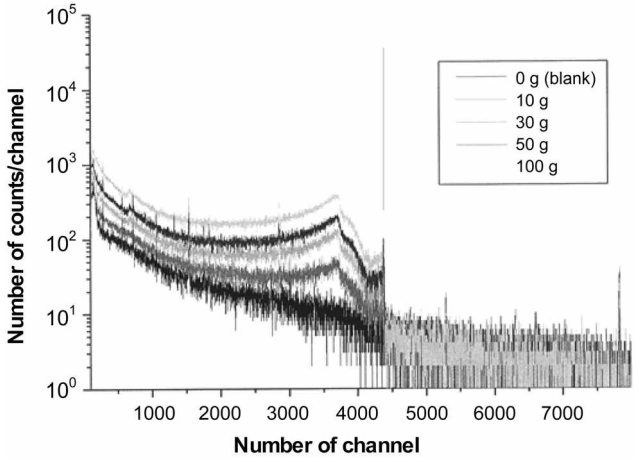

Figure 5. Characteristic gamma spectrum as variation of KCl mass in 450 mL Marinelli beaker.

는 MDA가 가장 낮은 조건에서 계측기를 이용하여 방사능 농도를 측정하는 것이 효과적이다. 450 mL M.B 표준용기에 KCl의 질량을 증가 변화시켜 측정하고, 이에 대한 감마선 분광분석으로부터 ^{40}K 방사능 농도에 따른 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs의 MDA를 평가하였다. 그 결과 Table 3과 같이 감마 에너지 스펙트럼으로부터 ^{40}K 방사능 농도가 증가함에 따라 ^{134}Cs 감마선 에너지 영역에서 MDA가 0.0609에서 0.168까지 증가하였고, ^{137}Cs 감마선 에너지 영역에서는 MDA가 0.0741에서 0.210까지 증가하였다. Figure 5는 450 mL M.B 표준용기로부터 증류수에 KCl 질량을 달리하면서 HPGe로 측정한 감마선 스펙트럼을 나타낸다. ^{40}K의 농도가 증가하면 ^{40}K의 고유에너지에 해당하는 1460.75 keV에 의한 컴프턴 영향으로 ^{134}Cs의 604.66 keV 및 ^{137}Cs의 661.66 keV의 백그라운드가 증가하는 것을 알 수 있다. 컴프턴 산란(compton scattering)은 높은 에너지의 광자가 전자와 상호 작용하여 에너지를 잃는 비탄성 산란과정이고, 방사성 동위원소 선원에서 전형적인 감마선 에너지에 대해서 일어나는 주요한 상호작용이다. 따라서 토양으로부터 ^{40}K 및 ^{238}U, ^{232}Th, ^{235}U 계열의 자연방사성핵종이

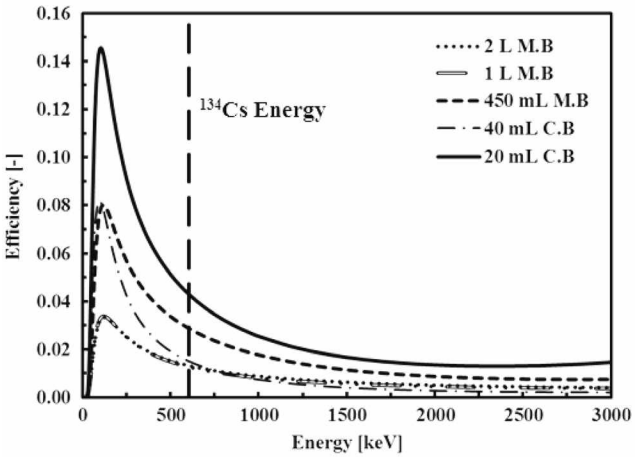

Figure 6. Energy-efficiency calibration curve about HPGe detector.

제거된다면 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs의 MDA가 효과적으로 줄어들 것이고, 환경토양에서 ^{134}Cs 농도를 측정할 기회가 증가할 것으로 판단된다.

본 연구에서 직접법에서 주로 사용하는 표준용기 2 L, 1 L 및 450 mL의 M.B와 해수 측정에 주로 사용하는 표준용기 40 mL 및 20 mL의 C.B 다섯 종류의 용기를 이용하여 HPGe 검출기로 Table 2의 표준선원을 2000초씩 측정하였으며, 검출기 계수효율 및 Equation (1)을 이용하여 검출기에 대한 감마선 계측 효율을 계산하고 교정결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 표준용기 20 mL가 모든 에너지 영역에서 가장 높은 효율을 나타내었고, ^{134}Cs의 고유에너지인 604.66 keV에서는 표준용기 450 mL M.B 보다 상대적으로 30% 이상 효율이 높은 것으로 나타났었다. 검출기의 효율이 높다는 것은 Equation (2)에 따라서 상대적으로 MDA는 낮은 결과로 계산되어 진다는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 이후 실험에서는 표준용기 20 mL C.B를 이용하였다.

3.2. 표준토양 시료에 대한 AMP 공침법 적용

한국원자력안전기술원에서는 매년 국내 방사능 분석기관에서 생산하고 있는 방사능 분석 자료에 대한 품질관리 증진 차원에서 검증된 표준시료를 기관별로 분배하여 교차분석을

Table 4. Ratio of AMP to Direct processing of ^{137}Cs activity in the standard soil

Classification	Pretreatment	^{134}Cs	^{137}Cs	^{40}K	Recovery ratio of ^{137}Cs (%)	Removal ratio of ^{40}K (%)
Sample 1	Direct	< 0.151	29.52 ± 2.96	291.86 ± 29.52	94.3	93.7
	AMP	< 0.073	27.83 ± 0.54	18.50 ± 0.75		
Sample 2	Direct	< 0.127	55.23 ± 1.05	108.64 ± 2.51	82.1	84.9
	AMP	< 0.0783	45.36 ± 0.87	16.45 ± 0.64		

수행하고 있다. 본 연구에서는 AMP 공침 방법에 대한 현장 적용성 평가를 위해 두 종류의 표준토양 시료을 이용하여 실험하여 직접법과 비교하였다. 그 결과 Table 4와 같이 ^{40}K의 방사능 농도가 84.9 ~ 93.7% 제거된 반면, ^{137}Cs의 방사능 농도는 82.1 ~ 94.3% 회수되는 결과를 보였으며 ^{134}Cs의 MDA는 2배 정도 줄어드는 결과를 보였다. 따라서 표준 토양 시료에 대한 실험 결과 AMP 공침 방법은 방사능 물질의 큰 손실없이 낮은 MDA로 적용이 가능함을 보여준다.

3.3. 환경토양 시료에 환경 방사능 분석

Figure 7은 HPGe로 측정한 환경토양에서의 전형적인 감마선 스펙트럼이다. 바탕시험은 납 차폐된 HPGe 검출기에서의 기저방사선에 의한 스펙트럼으로 511 keV, 1460.75 keV, 2614.7 keV가 뚜렷이 보인다. 특히 토양을 직접법으로 전처리한 감마선 스펙트럼에서는 지각기원 자연방사성 핵종 모두가 검출됨에 따라 인공방사성 핵종인 ^{137}Cs 피크가 높은 백그라운드 위에 있는 반면에 이를 AMP 공침 전처리한 감마선 스펙트럼에서는 대부분의 자연방사성핵종이 제거됨에 따라 ^{137}Cs 피크만이 뚜렷이 나타나는 모습을 확인할 수 있다. 고산지대에 대한 환경토양의 직접법 및 AMP 전처리 측정결과 일부를 Table 5에 나타내었다. 고산지점 환경토양의 직접법에 의한 방사능 분석 결과 우라늄계열(^{238}U)의 대표적 딸핵종인 ^{214}Bi가 16.41 ~ 43.74 Bqkg-dry^{-1} 검출되었고, 토륨계열(^{232}Th)의 대표적 딸핵종인 ^{208}Tl이 8.39 ~ 18.77 Bqkg-dry^{-1}로 검출되었다. 또한 붕괴계열이 없는 ^{40}K이 160.13 ~ 580.45 Bqkg-dry^{-1}로 검출되었다. 인공방사성 핵종은 ^{137}Cs은 86.82 ~ 139.96 Bqkg-dry^{-1} 범위로 검출되었으며, 이는 한국원자력안전기술원의 '원자력이용시설 주변 방사선 환경 조사 및 평가보고서'의 일반 평지 토양과 비교하여 평균 10배 이상 높게 검출된 값이다[19]. 15개 지점의 동일 토양에 대한 AMP 전처리 방사능 분석결과는 자연방사성 핵종은 대부분 제거되어 MDA 농도로 검출되었으며 ^{40}K 핵종만이 2.51 ~ 11.61 Bqkg-dry^{-1}로 최대 181배 감소하였다. AMP 전처리한 ^{137}Cs은 55.88 ~ 89.35 Bqkg-dry^{-1} 검출되었으며, ^{134}Cs는 직접법 및 AMP 모두 MDA보다 낮은 농도로 측정되었다. 그러나 일부 지점은 ^{134}Cs MDA가 최대 5배 정도 감소된 결과를 보였다. Ahn et al. [20]은 유사한 연구에서 AMP 방법에 의해 ^{40}K를 제거했을 경우 MDA가 약 10배 감소한 결과를 보고하였다.

이 결과는 향후 토양 AMP 전처리에서 시료량을 2배 증가시켰을 때 ^{134}Cs의 MDA를 10배 이상 낮출 수 있을 것으로 기대되며 본 연구에서는 모든 시료에 대해 계측시간을 80,000초로 동일 계측한 결과임을 고려할 때, Equation (2)에 따라서 향후 계측시간을 늘릴 경우 그 만큼 MDA가 낮아진다는 이론적 계산결과로터 토양에서의 AMP로 전처리한 ^{134}Cs의 MDA는 더욱더 낮아질 것으로 예상된다. 한편 ^{134}Cs의 반감기는 2.06년이고 ^{137}Cs는 30.17년으로 두 핵종간 화학적, 환경적 거

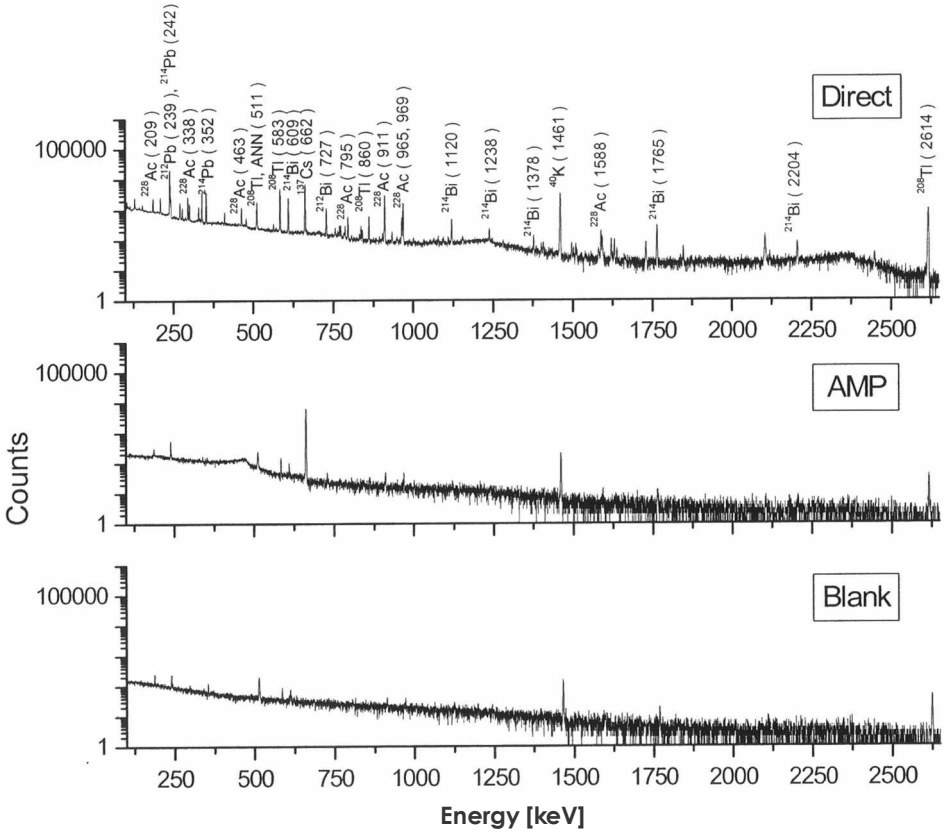

Figure 7. Measured gamma-ray energy spectrum of the AMP pretreatment soil sample overlaid with the spectrum for direct measurement.

Table 5. Environment radiation activity as pretreatment method of high mountain site soil

Site #.	Nuclide	Radioactivity (Bq)		Yield[a] (%)
		Direct	AMP	
#1	^{238}U (^{214}Bi)	32.93 ± 0.54	< 0.302	60.79
	^{232}Th (^{208}Tl)	15.46 ± 0.33	< 0.172	
	^{40}K	474.73 ± 13.99	2.51 ± 0.62	
	^{137}Cs	91.93 ± 2.24	55.88 ± 1.49	
	^{134}Cs	< 0.541	< 0.176	
#2	^{238}U (^{214}Bi)	21.41 ± 0.47	< 0.418	70.26
	^{232}Th (^{208}Tl)	14.46 ± 0.34	< 0.215	
	^{40}K	362.30 ± 11.05	7.97 ± 0.95	
	^{137}Cs	122.94 ± 3.01	86.38 ± 2.31	
	^{134}Cs	< 0.624	< 0.264	
#3	^{238}U (^{214}Bi)	38.29 ± 0.75	< 0.285	64.30
	^{232}Th (^{208}Tl)	18.77 ± 0.43	< 0.150	
	^{40}K	566.64 ± 17.07	11.50 ± 0.79	
	^{137}Cs	88.42 ± 2.20	56.85 ± 1.52	
	^{134}Cs	< 0.839	< 0.169	
#4	^{238}U (^{214}Bi)	21.64 ± 0.53	< 0.328	54.77
	^{232}Th (^{208}Tl)	15.24 ± 0.32	< 0.180	
	^{40}K	396.19 ± 12.04	8.88 ± 0.81	
	^{137}Cs	116.70 ± 2.80	63.92 ± 1.71	
	^{134}Cs	< 0.629	< 0.310	
#5	^{238}U (^{214}Bi)	43.74 ± 0.69	< 0.322	63.84
	^{232}Th (^{208}Tl)	15.82 ± 0.32	< 0.179	
	^{40}K	521.24 ± 15.26	10.33 ± 0.79	
	^{137}Cs	139.96 ± 3.38	89.35 ± 2.38	
	^{134}Cs	< 0.537	< 0.166	

[a] AMP/Direct ratio of ^{137}Cs activity

동은 동일하나 그 반감기 차이로부터 원자력발전소 주변의 환경토양에서 ^{137}Cs 방사능 농도의 기원을 추적할 수 있다. 그 응용으로 만일의 방사능 사고 시 환경토양으로부터 방출된 방사성 물질 중 기존 환경에서 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs 농도와 혼재되었을 경우 그 각각의 기여분을 별도 평가할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

HPGe 검출기에 대한 에너지-효율 교정은 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제공받은 표준 용기별 방사선원을 이용하였으며, 그 결과 일반적으로 환경토양 방사능 분석에 사용하는 표준용기 450 mL M.B에 비해 AMP 전처리에 이용되는 표준용기 20 mL C.B가 ^{134}Cs의 604.66 keV에서 상대적으로 30% 이상 높은 것으로 나타났다. ^{40}K의 1460.75 keV의 감마선 에너지에 의한 감마선 스펙트럼으로부터 검출기의 에너지-효율 교정에 대한 ^{40}K 농도는 자연 상태의 백그라운드를 고려할 때 오차범위 내에서 잘 일치하였으며 ^{40}K의 농도가 증가할 때 ^{134}Cs 및 ^{137}Cs의 감마선 에너지 스펙트럼 MDA도 같이 증가하였다. 표준토양 실험에서는 화학적 전처리 과정에서 발생될 수 있는 세슘동위원소의 손실, 이를 고려한 회수율 보정은 환경토양으로부터 직접적으로 평가한 ^{137}Cs 농도와 비교한 결과 ^{137}Cs 방사능 농도에 대한 AMP와 직접법에 대한 비가 82% 이상으로 만족할 만한 결과를 얻었다.

원자력발전소 주변 고산지대에 대한 직접법 전처리 측정결과는 대부분의 자연방사성 핵종(^{238}U-계열, ^{232}Th-계열, ^{40}K 등)이 검출되었으며, 인공방사성 핵종인 ^{137}Cs은 86.82 ~ 139.96 Bqkg-dry^{-1} 범위로 검출되어 일반 토양보다 평균 10배 이상 높은 것으로 평가되었다. 동일 시료에 대한 AMP 공침 전처리 방법에 의한 측정결과는 ^{137}Cs 회수율에서도 54.54 ~ 70.26%로 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었으며, 특히 ^{134}Cs는 AMP 공침법의 경우 직접법에 비해 최대 5배 정도 감소된 MDA 결과를 보였다.

References

1. Perkins, R. W., and Nielsen, J. M., "Cosmic-Ray Produced Radionuclides in the Environment," *Health Phys*., **11**(12), 1297-1304 (1965).
2. Lenerer, C. M., and Shirley, V. S., Table of Isotopes, 7th ed., John Wiley and Sons, New York (1978).
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_fission_product (Accessed Mar. 2016).
4. http://global.britanica.com/science/nuclear-fission (Accessed Mar. 2016).
5. Regulations on Radioactive Rays Environment Investigation and Environmental Impact Assessment of Radioactive Rays Around Nuclear Use Facilities, Korea (Nov. 2014).
6. Environment Radiation Private Supervisory Center, Report No. 15 (Dec. 2004).
7. Pusan National University, "Results of Service on Cesium Concentration Assessment ai Alpine Region Around Kori Nuclear Power Plant," Report (Jun. 2008).
8. EG&G ORTEC, "Modular Pulse-Processing Electronics and Semiconductor Radiation Detectors," Oak Ridge (1998).
9. Mimura, H., Saito, M., Akiba, K., and Onodera, Y., "Selective Uptake of Cesium by Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Calcium Alginate Composites," *J. Nuclear Sci. Technol*., **38**, 872-878 (2001).
10. Senoh, M., Abe, M., and Suzuki, T., Ion Exchange, Kodansha, Tokyo (1991).
11. Abe, M., "Application to Analytical Chemistry II Acid Salts, Heteropolyacid Salts and Insoluble Ferrocyanide," *Japan Anal*., **23**, 1561-1598 (1974).
12. Moens, L., and Hoste, L., "Calculation of the Peak Efficiency

of High-Purity Germanium Detectors," *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **34**, 1085-1095 (1983).
13. Friedmann, H., "Limits and Uncertainties-With Special Regard to Radon Measurements," *Health Phys.*, **77**(3), 309-312 (1999).
14. Brodsky, A., and Gallagher, R. G., "Statistical Considerations in Preactical Contamination Monitoring," *Radiat. Prot. Manag.*, **8**, 64-78 (1991).
15. Seymour, R., Sergent, F., Knight, K., and Kyker, B., "Impact of Sensitivity and Throughtput on Optimum Selection of a Low-Background Alpha/Beta Gross Counting System," *Radioactivity Radiochem.*, **3**, 14-27 (1992).
16. Cox, F. M., and Guenther, C. F., "An Industry Survey of Current Low Limits of Detection for Various Radionuclides," *Health Phys.*, **69**(1), 121-129 (1995).
17. Jang, E., "A Study on Minimum Detection Limit of Environmental Radioactivity in HPGe Detector," *J. Korean Soc. Radiol.*, **5**(1), 5-10 (2011).
18. Currie, L. A., "Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radioactivity," *Anal. Chem.*, **40**, 586-593 (1968).
19. Korea Institute of Nuclear Safety, "The Annual Report on the Environmental Radiological Surveillance and Assessment around the Nuclear Facilities," p. 46 (2008).
20. Ahn, J. K., Kim, J. S., Lee, H. M., Kim, H., Kim, T. H., Park, J. N., Kang, Y. S., Lee, H. S., Kim, S. J., Park, J. Y., Ryu, S. Y., Kim, H.-Ch., Kang, W. G., and Kim, S. K., "Measurement limits to ^{134}Cs Concentration in Soil," *Appl. Radiat. Isot.*, **69**, 1294-1298 (2011).