



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

碩士學位論文

Sr-specific resin 과
액체섬광분광법을 이용한
제주도내 환경시료중의 ^{90}Sr 분석

濟州大學校 大學院

에너지공학부

金原植

2013年 2月

Sr-specific resin 과
액체섬광분광법을 이용한
제주도내 환경시료중의 ^{90}Sr 분석

指導教授 朴 在 雨

金 原 植

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2012 年 12 月

金原植의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 金 信 (인)

委員 韓 忠 勳 (인)

委員 朴 在 雨 (인)

濟州大學校 大學院

2012 年 12 月

An Analysis of ^{90}Sr activity in environmental samples of Jeju
island by a Sr-specific resin and liquid scintillation
spectrometry

Won Jik Kim
(Supervised by professor Jae-Woo Park)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Engineering.

2012. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Sin Kim, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
Chung-Hun Han, Researcher of Institute for Nuclear science and Technology

.....
Jae-Woo Park, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
Date

Department of Nuclear & Energy Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	3
LIST OF TABLES	4
SUMMARY	6
I. 서 론	7
II. 이론적 배경	9
1. 환경 중 방사성 핵종의 거동	9
2. ⁹⁰ Sr 방사능 분석 방법	26
3. ⁹⁰ Sr 방사능 측정 장비	43
III. 분석방법	54
1. 시료 채취 및 전처리	54
2. 화학처리과정	59
3. 측정조건 확립	60
4. 방사능 및 스펙트럼 측정	63
5. 회수율 측정	63
IV. 결과 및 고찰	65
1. 측정조건 결정	65

2. 제주지역 토양의 ^{90}Sr 분석 결과.....	71
3. 제주지역 이끼의 ^{90}Sr 분석 결과.....	74
4. 분석 결과의 해석 및 고찰.....	76
V. 결 론	77
VI. 참고문헌	79

LIST OF FIGURES

Fig. 1. ^{238}U decay series.	11
Fig. 2. Fission-product yields for thermal and 14-MeV fission neutrons in ^{235}U	15
Fig. 3. Interfluent aspect of troposphere air.	21
Fig. 4. Decay scheme of ^{90}Sr	29
Fig. 5. Structure of Sr-spec resin	40
Fig. 6. Acid dependency of k' for various ions at 23-25 °C Sr-spec resin (1).	41
Fig. 7. Acid dependency of k' for various ions at 23-25 °C Sr-spec resin (2).	41
Fig. 8. A comparison of method in using cation exchange resin and fuming nitric acid method and using Extraction Chromatography.	43
Fig. 9. Sampling sites of Jeju island.	54
Fig. 10. Moss sample and soil sample in sampling site of S3.	58
Fig. 11. Chemical separation procedure.	60
Fig. 12. Quenching correlation curve of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	65
Fig. 13. Spectra of ^{90}Sr and ^{90}Y in the various PAC.	66
Fig. 14. Counting efficiency values for the ^{90}Sr and ^{90}Y in the various PAC.	67
Fig. 15. Spectra of ^{90}Sr in full spectrum DPM counting mode after column separation (0day).	68
Fig. 16. Spectra of ^{90}Sr in full spectrum DPM counting mode after column separation (2day).	68
Fig. 17. Spectra of ^{90}Sr quenching correlation with Sr-spec resin column.	69
Fig. 18. Quenching correlation curve of ^{90}Sr for LSC.	69
Fig. 19. Liquid scintillation counting spectra of ^{90}Sr in the soil samples; a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5, f) S6, g) S7 and h) S8 sites	73
Fig. 20. Liquid scintillation counting spectra of ^{90}Sr and ^{90}Y in the moss samples; a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 and f) S6 sites	75

LIST OF TABLES

Table 1. The origin and number of natural radionuclides	9
Table 2. Non-decay series radionuclides	10
Table 3. Uranium concentration distribution extant in ecosystem	12
Table 4. Radionuclides originated from cosmic ray	13
Table 5. Inventory of fission products in Reactor	16
Table 6. Major neutron activation products	17
Table 7. Estimated Radioactivity released during the Chernobyl nuclear accident	18
Table 8. Radioactivity ratio of released nuclide during the Chernobyl nuclear accident	19
Table 9. Fraction of major radionuclide added to the soil (%)	24
Table 10. Major radionuclides that were detected in the environment	25
Table 11. Baseline activity levels of radionuclides in the environment	26
Table 12. Isotopes of Strontium	28
Table 13. Sr and Ca content of precipitate according to Nitric acid content of sample solution	35
Table 14. Ca and Sr contents in samples	38
Table 15. Elution behavior of common elements and fission products on Sr-specific resin	42
Table 16. Information of mosses sampling sites and weight of samples	55
Table 17. Information of soil sampling sites and weight of samples	55
Table 18. Measuring condition of quenching correlation	61
Table 19. Measuring condition of ^{90}Sr quenching correlation with Sr-specific resin	63
Table 20. Result of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ Quenching correlation	65
Table 21. Result of measuring PAC(Pulse Amplitude Comparison)	66
Table 22. Result of ^{90}Sr recovery, 0.05M HNO_3 were added sequentially eluted ^{90}Sr adsorbed Sr-specific resin	67
Table 23. Result of measuring ^{90}Sr quenching correlation	69

Table 24. Recovery condition of stable Sr carrier determined using Sr-spec resin(0.5 g).....	70
Table 25. ^{90}Sr activity measured with liquid scintillation counting in soil samples from Jeju island	71
Table 26. ^{90}Sr activity measured with liquid scintillation counting in moss samples from jeju island	74

SUMMARY

A large amount of airborne radioactive species had been released following the Fukushima Daiichi nuclear reactor accident. They included such radionuclides as ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{131}I and ^{90}Sr . Among them, ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{131}I were identified as having reached to Korea including Jeju Island around the end of March, 2011. It was not known, however, whether ^{90}Sr had also reached to Korea or not, since ^{90}Sr and its daughter ^{90}Y are pure beta emitters and thus cannot be easily distinguished from other natural beta emitters. Conventional measurement of ^{90}Sr in environmental samples involves a lengthy chemical process. We present an efficient method of measuring the ^{90}Sr activity in environmental samples, which is based on using ion exchange columns loaded with a Sr-Spec resin (4',4''(5'')-di-*t*-butylcyclohexane-18-crown-6 from Eichrom Industries, Inc.) and beta ray spectroscopy. This process is much faster than the conventional method which is based on dissolving the sample with the fuming nitric acid and measuring the total beta activity after a series of tedious chemical processes of isolating Sr. In our procedure, Sr is directly separated from other hindrance elements with the Sr-Spec resin after a few chemically conditioning processes. After the column separation, the solution containing ^{90}Sr is mixed with the scintillation cocktail Ultima Gold, and beta ray spectroscopy is conducted by liquid scintillation counting to measure the activity. Using this method, we measured the activity concentrations of strontium-90 in moss samples and in soil samples gathered from Jeju Island. The activity concentration of moss samples measured was in the range of 62.06 ± 0.63 - 325.5 ± 2.43 Bq/kg and the activity concentration of soil samples was in the range of 48.13 ± 0.61 - 272.1 ± 1.97 Bq/kg.

I. 서 론

과거 강대국들이 실시한 핵실험 및 원자력발전소 폭발사고 등에 의해 환경으로 수 많은 인공방사능 핵종들이 방출되었다. 이로 인해 인공방사능 핵종들이 전 지구로 확산되고 침적되어 환경의 백그라운드 준위를 형성하였다. 체르노빌 원전 사고 이후, 측정된 이 백그라운드 준위와 핵종들의 분포는 여러 국가에서 많은 연구를 통해 다양한 데이터가 축적되었다. 이후 환경 방사능 측정 기술은 국내외 원자력발전소 및 방사성 폐기물 처분장 등 원자력 시설으로부터 환경으로 유출 또는 방출될 수 있는 방사성 물질을 주변의 각종 환경시료를 분석하여 그 준위를 평가함으로써 원자력 시설의 안정성 여부 확인 및 환경영향평가를 통해 사고 발생시 이를 판단할 수 있는 근거 확보하고, 이를 조기에 탐지하는 데 필요하다.

2011 년 3 월 후쿠시마 원자력 발전소 사고로 인하여 대량의 방사성 핵종이 공기 중에 방출 되었다. 이 방출된 방사성 핵종 중에는 ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr 이 포함되어있으며 한반도로 유입된 핵종 가운데 감마방출 핵종인 ^{131}I , ^{134}Cs 과 ^{137}Cs 은 감마선 분광법으로 쉽게 확인을 할 수 있었고, 제주도에도 도달한 것으로 검출되었다.(Chang-kyu Kim. et al., 2012) ^{90}Sr 또한 도달했을 것으로 예상하나, ^{90}Sr 과 그 딸핵종인 ^{90}Y 은 순수 베타방출 핵종으로 쉽게 다른 자연 베타 핵종들에서 분리할 수 없기 때문에 확인하지 못하였다.

현재 지방 방사능 측정소에서 알파 및 베타방출 핵종은 전체 방사능 측정이 이루어지고 있으나 개별 핵종 분석은 실시하지 있지 않아, 인공 방사성 핵종에 의한 방사능 측정이 필요하다.

베타방출 핵종의 경우에는 에너지 분광법, 질량/방사능 비가 높은 알파방출 핵종의 경우 질량분석법 등 첨단 측정법을 활용하면 핵종 분석이 가능하고 또한 시료에서 특정 핵종을 용이하게 분리하는 기능성 이온교환 수지가 개발되어 기존의 복잡한 분리 농축 과정을 간편화 시킬 수 있는 여지가 있다.

현재 국내에서 사용되고 있는 시료채취 방법은 사고 발생시 적합하지 않고, 전처리 방법과 방사선 계측법은 오래 전부터 사용하던 방법으로 최근에 개발된 방법에 비하여 전처리 과정이 복잡하고 번거로워서 데이터를 얻는 데 불편하고

시간이 오래 걸리는 단점이 있기 때문에, 기존 방법을 최근에 개발되고 있는 방법으로 최적화 할 필요가 있다.

^{90}Sr 은 국내외 많은 연구가 진행되었으나 제주지역의 Sr 분석은 과거 체르노빌 사고, 강대국들의 대기권 핵실험 등에 의해 환경으로 방출된 이후 지속적으로 모니터링이 이루어지지 않고 있어 후쿠시마 원전 사고 전/후를 비교할 수 있는 기초자료 또한 존재하지 않는 실정이다.

환경시료중의 ^{90}Sr 을 측정하는 전통적인 방법은 발연질산으로 시료를 녹여야 하고 긴 화학처리과정을 포함하기 때문에(HASL, EML., 1990), 본 연구에서는 Sr-specific resin 을 충전한 이온교환 컬럼 사용을 기반으로 하고 베타분광을 통한 환경시료중의 ^{90}Sr 의 방사능을 측정하는 효율적인 방법을 제시하고자 한다.

기존 연구들에서는 보통 토양 중의 ^{90}Sr 을 분석 하였고 기존 토양시료의 채취방법 또한 사고 발생 직후의 긴급상황에 적합하지 않은 방법으로 판단되어, 본 연구에서는 토양뿐만 아니라 방사성 핵종의 흡착 및 흡수율이 높은 것으로 알려져 있는 이끼류의 ^{90}Sr 을 함량을 분석하였고, 사고발생시에 적절한 토양채취방법을 택하여 시료를 채취하였다.

본 연구에서는 ^{90}Sr 을 분석하기 위하여 토양시료는 8 개 지점, 이끼시료는 6 개 지점에서 채취하였다. 채취한 시료는 전처리 과정을 거쳐 몇 단계의 화학적 분리 과정만을 거친 후 Sr-specific resin 을 이용하여 Sr 을 바로 다른 원소들로부터 분리한다. 순수하게 분리해낸 ^{90}Sr 의 방사능 측정은 시료를 섬광체 cocktail 과 혼합한 후 액체섬광계수기 (LSC; Liquid scintillation Counter)를 이용하여 측정하였다. 안정 Sr 의 회수율은 유도 결합 플라즈마 분광광도계 (ICP; Inductively Coupled Plasma Spectrometer)를 이용하여 측정함으로써 본 연구에서 사용한 화학분리과정의 정확성을 평가 하였다.

II. 이론적 배경

1. 환경 중 방사성 핵종의 거동

1.1. 자연방사성 핵종

자연방사성 핵종으로는 지구기원 방사성 핵종과 우주선기원 방사성 핵종의 2가지로 나눌수 있다.

지구기원 방사성 핵종은 지구가 생성될 무렵에 핵융합 활동에 의해 모든 종류의 방사성 핵종이 생성되었으며, 생성된 후 냉각되어 가면서 45억년의 시간이 흐르는 동안 단반감기의 핵종은 점차 소멸하고 현재 남아있는 지구기원 핵종은 반감기가 10억년 이상의 것들과 이들의 붕괴 산물인 딸핵종들이다. 현재까지 발견된 자연 방사성 핵종의 기원과 그 수는 Table 1에 나타난 바와 같다.

Table 1. The origin and number of natural radionuclides

Origin of natural radionuclides	Number of nuclides
Radionuclide originated from Earth	55
Non-decay series radionuclides	20
Decay series radionuclides (Uranium series, Actinium series, Thorium series)	41
Radionuclides originated from cosmic ray	20

이들 중 붕괴 계열을 이루지 않는 핵종은 약 20여종으로 Table 2에 표시되었다. 이 핵종들은 반감기가 길고 대부분이 알파 또는 베타선을 내며 붕괴하기 때문에

검출하기 어렵다. 환경 측면에서 생물학적으로 중요한 핵종은 ^{40}K 과 ^{87}Rb 이며 ^{40}K 는 감마방출 핵종으로 쉽게 검출할 수 있다.

Table 2. Non-decay series radionuclides

Nuclide	Half-Life(yr)	Abundance (%)	Decay Mode	Energy (MeV)
^{40}K	1.3×10^9	0.0118	Beta	1.32
^{50}V	6×10^{14}	0.25	Beta	-
^{87}Rb	4.7×10^{10}	27.83	Beta	0.273
^{113}Cd	9×10^{15}	95.7	Beta	-
^{115}In	5×10^{14}	0.87	Beta	0.49
^{123}Te	1.2×10^{13}	0.9	EC*	-
^{138}La	1.1×10^{11}	0.1	Beta	0.27
^{142}Ce	$>5 \times 10^{16}$	11.1	Alpha	1.5
^{144}Nd	2.1×10^{15}	23.9	Alpha	1.83
^{147}Sm	1.1×10^{11}	15.0	Alpha	2.23
^{148}Sm	8×10^{15}	11.2	Alpha	1.95
^{149}Sm	1×10^{16}	13.8	Alpha	<2.0
^{152}Gd	1.1×10^{14}	0.20	Alpha	2.14
^{156}Dy	2×10^{14}	0.06	Alpha	3
^{176}Lu	7×10^{10}	2.6	Beta	0.57, 0.31
^{174}Hf	2×10^{15}	0.17	Alpha	2.50
^{180}Ta	1.6×10^{13}	0.012	Beta	-
^{187}Re	2×10^{10}	62.5	Beta	0.0026
^{190}Pt	7×10^{11}	0.013	Alpha	3.16
^{204}Pb	1.4×10^{17}	1.48	Alpha	2.6

* EC: Electron Capture, [Emitted Auger electron or characteristic X-ray]

칼륨은 지각 구성 물질이고 자연에서 널리 분포되어 있다. 질량수 39, 40, 41인 칼륨 원소 중에서 ^{40}K 의 존재비는 0.00118%이다. 칼륨은 또한 생체의 필수 물질이므로 인체 내에 고루 분포하고 특히 근육에 많이 존재하므로 내부 피폭원으로 작용한다. 인체가 체내·외에서 ^{40}K 으로부터 받는 방사선량은 전 자연선량의 최대 25%에 이른다.

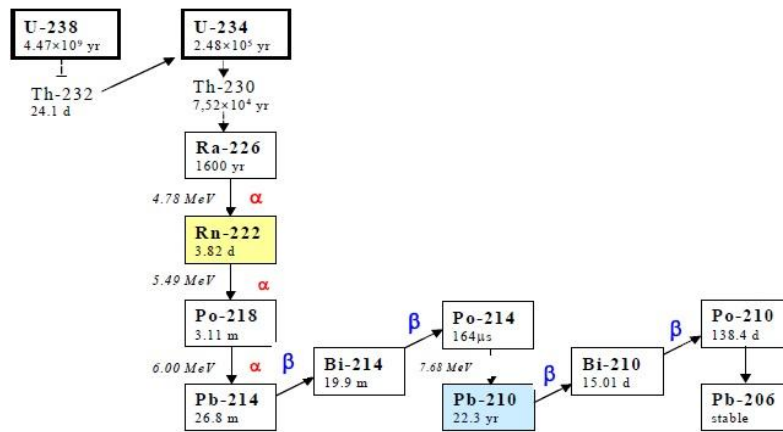


Fig. 1. ^{238}U decay series.

붕괴계열을 이루는 방사능은 모핵종에 따라 ^{238}U 의 우라늄 계열($4n+2$), ^{235}U 의 악티늄 계열($4n+3$) 및 ^{232}Th 의 토륨 계열($4n+0$)이 있으며 ^{241}Pu 넵튬 계열($4n+1$)은 이미 거의 붕괴소멸하고 ^{209}Bi 만이 존재한다. 이들은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 알파붕괴와 베타붕괴를 반복하며 안정원소 납으로 변해간다. 이때 알파붕괴시 질량수가 4씩 감소하므로 4의 배수와 나머지의 질량수 변화로 나타낸다. ^{238}U 은 가장 무거운 자연원소이며 붕괴산물인 ^{234}U 와 함께 거의 방사평형을 이루고 있다. ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U 의 자연 존재비는 99.27%, 0.0057%, 0.72%이다. 우라늄은 보통 방사능의 세기보다는 질량농도로 표시되는데 이것은 붕괴에 따른 방사능 변동을 고려할 필요가 없고 질량분석법으로 쉽게 측정할 수 있기 때문이다.

우라늄의 농도 분포는 Table 3에서 보여주는 바와 같으나 지역에 따라서는 수 천 ppm의 고농도 지역이 있다. 한국의 지질에서는 충주에서 괴산, 옥천, 금산에 걸쳐있는 옥천계 지층이 평균 250 ppm의 우라늄을 포함하고 있으며, 괴산 지역 석탄층의 경우 400 ppm에 이른다. 많은 한국 토양의 모암인 화강암은 우라늄 함량이 높기 때문에 심층지하수에는 용출된 우라늄의 함량이 높을 수 있다. ^{238}U 붕괴계열에서 딸핵종인 ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po 등이 대표적인 자연방사성 핵종으로

존재한다. 이중 라듐의 붕괴산물인 ^{222}Rn 은 기체상으로 변함으로써 대기 중으로 방출 이동할 수 있다. 자연 상태에서 ^{238}U 은 반감기가 길어서 이들 딸핵종과 이론적으로 방사평형에 있으리라 예측할 수 있으나 그렇지 않은 이유는 이 라돈 때문이다. 교란이 없는 자연상태에서 모핵종인 ^{238}U 에서 ^{226}Ra 까지는 방사평형 상태가 유지되는 편이다. 가스상 ^{222}Rn 은 붕괴 후 입자상으로 변하면서 반감기가 비교적 긴 ^{210}Po 까지 방사평형을 이룰 수 있다. 근래 라돈이 폐암 발생원으로 지목되면서 라돈의 거동 해석과 규제지침 등이 논란이 되고 있다.

지구기원 방사성 핵종은 지각과 토양에 주로 존재하고, 일부는 부유물 또는 가스상으로 방출되어 대기 중에 존재한다. 또한 이들은 빗물이나 지하수에 용출 및 용해되어 지표수, 지하수 및 해수에 분포하게 된다. 자연 방사능은 자연 상태에 존재해 왔으므로 이에 의한 영향은 인간 생활에서 피할 수 없다.

Table 3. Uranium concentration distribution extant in ecosystem

Uranium concentration distribution extant in ecosystem	
Soil	1 ppm ~ (average 4 ppm)
Plants	10~30 ppb
Ground water	0.3~200 ppb
Sea water	3 ppb
Underground water	~ thousands of ppb
Phosphate rock	~ 120 ppb
Coal	average 1.8 ppb

그러나 산업발전과 인간의 활동에 의해 자연 상태보다 높은 준위로 농축된 자연방사능에 대한 관심이 높아지고 있다. 라돈 가스는 건축자재에서 방출되어 밀

폐된 공간에 축적되거나 또는 지하공간에서 스며 나와 지하실에 농축될 수 있다. 석탄 중의 우라늄은 연소 시 비산하는 재와 함께 축적될 수 있으며 인산 비료 중의 우라늄은 경작지의 우라늄 농도를 증가시킬 가능성이 있다. 따라서 이에 대한 관심과 더불어 이의 규제치를 설정하고자 하는 논의가 진행 중이나 확실한 규제 지침을 정하는데 어려움이 있다.

우주선기원 방사성 핵종은 고에너지의 우주선이 지구의 외각으로부터 대기권으로 입사해 들어옴으로 이 1차 우주선이 대기에 부딪쳐 대기 중의 물질과 작용하여 2차 우주선을 생성하면서 만들어낸 방사성물질이다. 우주선과 대기의 작용은 주로 파쇄반응(spallation)이다. 대기의 주성분인 질소와 산소가 파쇄될 때 $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ 등의 반응을 일으키며 파쇄반응 생성물로는 ^{14}C , ^7Be , ^3H 등을 들 수 있다. 우주선의 작용에 의하여 생성된 방사성 핵종의 종류는 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Radionuclides originated from cosmic ray

Nuclide	Half-life	Nuclide	Half-life
^3H	12.3y	^{32}P	14.3d
^7Be	53d	^{33}P	25d
^{10}Be	$2.5 \times 10^6\text{y}$	^{35}S	8d
^{14}C	5,730y	^{38}S	2.9h
^{22}Na	2.6y	$^{34\text{m}}\text{Cl}$	32.0m
^{24}Na	15h	^{36}Cl	$3.1 \times 10^5\text{y}$
^{28}Mg	21.2h	^{38}Cl	37.3m
^{26}Al	$7.4 \times 10^5\text{y}$	^{37}Cl	55.5m
^{31}Si	2.6h	^{39}Ar	270y
^{32}Si	700y	^{81}Kr	$2.1 \times 10^5\text{y}$

위 표에서 보는 바와 같이 우주선 기원 핵종은 대부분 가벼운 원소들이며 반감기는 32분에서 250만년에 이른다. 단반감기 핵종은 지상에 침적하여 생태계에 들어가기 전에 소멸한다. 이들의 붕괴 및 침적 경로의 영향으로 지상의 고도에 따라 핵종 농도는 큰 폭으로 변한다. 또한 대류권과 성층권의 높이 변화 때문에

위도에 따라 생성률도 달라진다. ^{14}C 과 ^3H 은 대표적인 우주선기원 핵종으로 방사선 생태학적인 측면에서 중요하다. ^7Be 은 성층권과 대기권 상부에서 생성되어 입자상으로 성장하며 서서히 지표에 침적한다. 침적과정에서 대기 이동과 확산의 영향을 받으므로 ^7Be 입자 크기와 방사능량의 변동을 대기체류시간 추정 추적자로 사용하기도 한다. 우주선기원 방사능은 지각에 침적하거나 빗물에 용해되어 수권에 퍼져나가게 된다. 따라서 호수 등의 수리적 모델을 연구하는 데 ^{22}Na 를 추적자로 사용할 수도 있다.

1.2. 인공방사성 핵종

1941년 12월에 착수한 맨하탄 프로젝트의 결과로 1945년 여름 3개의 원자탄을 완성하였다. 1945년 7월 16일 아침 미국의 뉴멕시코주 사막에서 첫 대기권 핵폭발 실험이 성공하였다. 이것이 인공방사성 핵종이 지구 규모로 확산하게 된 첫 사건이다. 1945년 이래 지구상의 대기권 핵실험은 총 543회 시행되었다 (UNSCEAR 2000). 대기권 핵실험은 1950년대 후반과 1960년대 초에 걸쳐 가장 빈번히 실시되었다. 미국과 소련은 1964년부터 지하 핵실험으로 전환하였다. 1980년 중국에서 실시한 대기권 핵실험을 마지막으로 이후 모든 핵실험은 지하에서 실시하게 된다.

핵의 연쇄반응에 의한 원자탄이 폭발하여 생긴 에너지의 50%는 폭발으로, 30%는 열로, 약 15% 정도는 방사선에너지로 방출된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 분열 생성물은 약 200 여종으로 질량수 85~104와 130~149사이의 핵종이 수율이 높다. 분열생성물 중 ^{90}Sr 과 ^{137}Cs 이 수율이 높고 반감기가 긴 편이어서 환경에서 중요하다. 폭발에서 1억도 이상의 고온과 고압이 발생하여 버섯구름을 일으키며 화염이 솟구치는데 이때 방사성물질도 함께 상승한다.

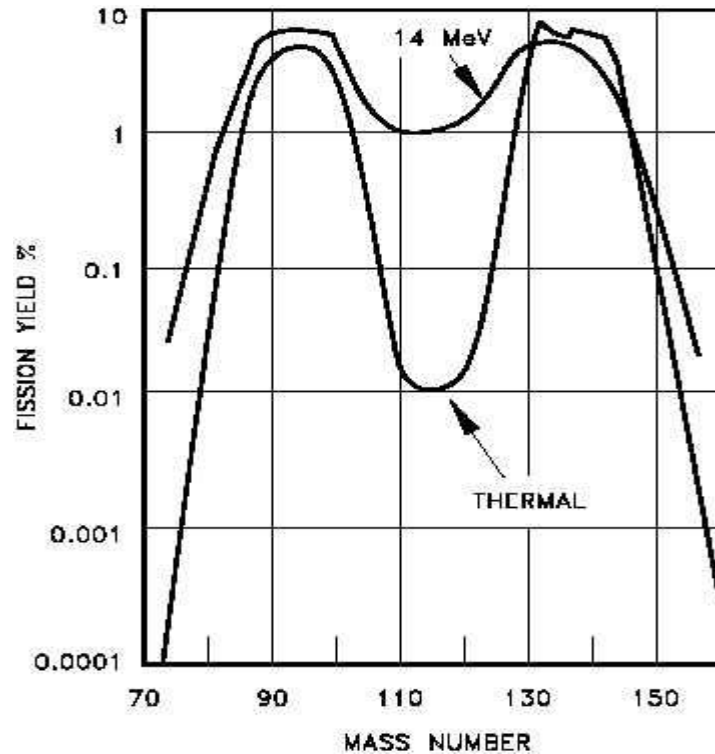


Fig. 2. Fission-product yields for thermal and 14-MeV fission neutrons in ^{235}U .

킬로톤 규모의 TNT 폭발위력이면 대류권에 확산되어 2~3개월에 걸쳐 서서히 낙진(fallout)으로 침적한다. 평균 체류시간은 3주 정도로 알려졌다. 메가톤급의 폭발력이면 성층권까지 도달하여 기류를 따라 전 지구적으로 확산된다. 성층권의 대기는 늦겨울과 초봄에 대류권과 쉽게 섞이는데 대류권의 방사능은 서서히 지상으로 떨어진다.

핵실험이 실시된 주요 지역은 구소련의 세미팔라틴스크와 북극해의 노바야젬라, 미국의 서남부 사막과 태평양 군도 등이다. 영국과 프랑스는 호주 사막과 남태평양에서 주로 수행하였다. 핵실험장은 북위 30도에서 60도 정도에 걸친 북반구 중위도 지역에 위치해있다. 이 지역의 성층권으로 들어간 방사능은 편서풍을 타고 중위도 지역에 주로 퍼지게 된다.

약 200여종의 핵실험 생성물 중에 현재 지구환경에서 중요한 핵종은 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{240}Pu 등이며 ^{14}C , ^3H 등도 핵실험 생성물이다. 이들 핵종은 대기로부터 지구

표면에 침적하고 지표 또는 수권에 분포하고 있다. 낙진의 침적량은 대기권 핵실험의 규모에 영향을 받고 있다. 1960년대 이후 ^{137}Cs 의 연도별 지표 침적량 조사를 보면 60년대 초 핵실험이 많이 시행될 때 높았다가 핵실험 횟수의 감소와 함께 낮아지며 1986년 체르노빌 사고시 증가 후 다시 감소하였다. 반면에 우주선 기원의 자연방사성 핵종인 ^7Be 의 침적량 추이는 핵실험의 영향을 받지 않는다.

원자력시설의 누출물 또한 인공방사성 핵종으로 원자력발전소, 재처리시설, 폐기물 처분장 등에서 핵분열 생성물이 환경에 누출된 것이다. 우리나라는 재처리 시설이 없고 처분장도 건설단계에 있으므로 현재 방사성물질을 배출하고 있는 주요 원자력시설은 원자력발전소이다. 원전에서 생성되는 방사성물질을 살펴보면 환경에 배출되는 방사성물질의 특성을 예상할 수 있다.

원자로 내에서 핵분열 반응은 핵폭발에서와 기본적으로 비슷하나 속도가 느리다는 차이가 있다. 원자로 내에서는 약 40가지의 이분 분열이 일어나고 결과로써 80종의 1차 방사성물질이 생긴다. 이 분열 생성물이 붕괴 경로를 거쳐 다양한 방사성물질이 생성되므로 원자로 운전경과에 따라서 생성될 수 있는 방사성 핵종은 약 300종 이상이다. Table 5에서는 환경에서 중요한 분열 생성물의 원자로내 생성량을 나타내었다.

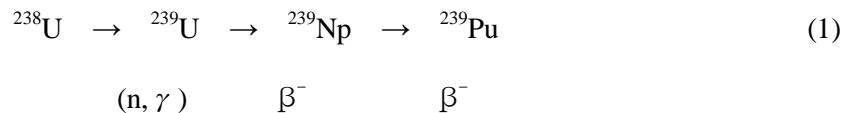
Table 5. Inventory of fission products in Reactor

Nuclide	Half-life	Inventory at indicated time assuming continuous operation Ci/1000MW(th)		
		100 days	1 year	5 years
^{85}Kr	10.73y	53	191	818
^{89}Sr	50.5d	28,200	38,200	38,500
^{90}Sr	29y	402	1,430	6,700
^{106}Ru	396d	753	2,180	4,220
^{106}Rh	2.18h	753	2,180	4,220
^{131}I	8.04d	25,200	25,200	25,200

^{132}Te	78h	36,900	36,900	36,900
^{133}I	20.8h	54,200	54,200	54,200
^{133}Xe	5.29d	53,800	53,800	53,800
^{137}Cs	30.1y	300	1,080	5,170
^{140}Ba	12.79d	51,500	51,700	51,700
^{144}Ce	284.4d	9,860	26,700	44,000
^{144}Pr	17.28m	9,860	26,700	44,000

원전에서는 불활성가스(^{133}Xe , ^{85}Kr), ^{131}I 등 기체 방사성 핵종이 방출될 수 있고 액체 방출물 중에 ^{137}Cs , ^{90}Sr 및 단반감기의 핵종이 누출될 수 있다. 원자력 시설의 운전 특성에 따라 누출방사성물질의 특성과 주 핵종이 다를 수 있다.

한편 핵연료내의 ^{238}U 이 중성자를 흡수하여 초우라늄원소가 생성된다.



위 반응에서 생성된 ^{239}Pu 는 계속해서 중성자를 흡수, 또는 붕괴하는 과정을 거쳐 ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{241}Cm 등의 초우라늄원소가 원자로 내에 생성된다. 원자로내의 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}=3$ 정도이나 환경에서 핵실험 낙진에 기인한 두 원소의 비는 약 $0.04(=^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ 으로 큰 차이가 있다.

원자로 및 냉각계통의 구성 재료, 부식생성물이 냉각재 내에 용출된 것이 중성자로 방사화되어 생성되는 핵종으로 대표적인 것은 아래의 Table 6과 같다.

Table 6. Major neutron activation products

Nuclide	Half life	Activation reaction
^{16}N	7s	$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$
^{41}Ar	1.8h	$^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$
^{51}Cr	28d	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$

^{54}Mn	303d	$^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$
^{56}Mn	2.6h	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$
^{58}Co	72d	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$
^{60}Co	5.4y	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$
^{59}Fe	45d	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$
^{65}Zn	245d	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$

중요한 방사화 핵종은 ^{58}Co , ^{60}Co , ^{59}Fe 과 ^{65}Zn 등이다. 이들은 1차 계통과 같은 중성자 플루언스(flueunce)가 많은 부분에서 많이 생긴다.

방사선을 이용한 검진 및 치료를 목적으로 사용되는 방사선원 또한 인공방사선원이다. 치료기에는 ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{226}Ra 등이 쓰이는데 관리만 잘하면 환경에 영향이 없으나 분실 또는 폐기상의 잘못으로 선원관리에 문제가 생길 수 있으므로 철저한 관리가 필요하다. 검사용으로 사용되는 $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{192}Au , ^{131}I 은 반감기가 짧고 관리가 잘 되고 있으므로 환경에 영향은 적다고 할 수 있다.

원자력 사고에 의한 누출로는 먼저 1986년 체르노빌 원전사고가 있다. 체르노빌 원전 4호기의 저출력 시험 중에 발생한 사고로 원자로의 불안정한 운전으로 통제가 불가능한 출력상승이 일어나 스팀계통이 폭발하고 이어서 원자로 노심과 건물의 지붕이 날아갔다. 이후 주로 10일간에 걸쳐 파괴된 원자로에서 방사성물질들이 누출되었다. 이 사고에서 대기 중에 방출된 방사성물질의 양은 히로시마 원폭에 의한 것보다 400배 이상 많았다. 일반인에게 가장 큰 영향을 주는 핵종인 ^{131}I 와 ^{137}Cs 의 방출량은 각각 1,760 PBq, 85 PBq 정도로 추산되었다.

Table 7. Estimated Radioactivity released during the Chernobyl nuclear accident

Radionuclide	Release in PBq	Activity in PBq deposited in the European part of the USSR
^{137}Cs	~100	~30
^{134}Cs	~50	~15
^{90}Sr	~8	~7
^{106}Ru	~35	~25

^{144}Ce	~90	~75
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	~1.5	~0.5
^{125}Sb	~3	~2
$^{239,240}\text{Pu}$	~0.055	~0.05
^{238}Pu	~0.025	~0.02
^{241}Pu	~5	~4
^{241}Am	~0.006	~0.005
^{242}Cm	~0.6	~0.55
$^{243,244}\text{Cm}$	~0.006	~0.005

핵종의 방출량을 추산하는 방법은 두 가지인데 원자로의 재고량(inventory)에서 누출량을 추정하는 방법과 환경에 침적된 양의 측정치로부터 계산하는 방법이다. 두 방법에 의한 추산치는 상당히 근접하였다고 보고가 되었으나 실제로 불확실성이 크다. 이 사고로부터 누출된 핵종별 추산치는 Table 7에, 핵종간 방사능 비는 Table 8에 보여주었다. 방사능 비는 체르노빌 사고의 낙진이 핵실험에 의한 낙진과 차이가 있음을 보여주고 있다.

Table 8. Radioactivity ratio of released nuclide during the Chernobyl nuclear accident

	Kiev soil Sept. 86	Brest lorry dust Apr. 86	Baltic Sea air dust Apr. 86	Riso air Apr. 86	Mean±1 SD	USSR data May 6
$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$	0.36	0.28	0.033	0.024		0.22
$^{140}\text{Ba}/^{137}\text{Cs}$	24	3.9	2.4	1.3		7.4
$^{95}\text{Zr}/^{137}\text{Cs}$	18.8	1.7	0.21	0.77		4.2
$^{141}\text{Ce}/^{137}\text{Cs}$	18.2	1.6	0.28	0.75		3.5
$^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	3.5×10^{-3}	0.75×10^{-3}	0.045×10^{-3}	0.21×10^{-3}		1.7×10^{-3}
$^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$	13.7	3.3	0.58	0.82		3.8
$^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$	16	17	14	20	1.68±2.5	11.5
$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	0.49	0.53	0.59	0.56	0.54±0.04	0.5
$^{103}\text{Ru}/^{106}\text{Ru}$	4.7	4.3	4.5	5.1	4.6±0.34	2.3
$^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$	1.41	1.35	1.39	1.52	1.43±0.07	1.41
$^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$	0.41	0.4	0.54	0.52	0.47±0.47	0.47
$^{242}\text{Cm}/^{244}\text{Cm}$	128	91	83	53	89±31	-
$^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$	0.117	0.061	0.116	0.119	0.013±0.028	-
$^{241}\text{Cm}/^{239,240}\text{Pu}$	11.4	8.0	13.3	9.5	10.6±2.3	12.4

방사능의 침적형태는 당시의 풍향과 강우 등 기상조건에 영향을 받는다. 사고 지역에서 동북쪽으로 멀리 떨어진 지역의 오염은 당시의 강우 때문이었다.

사고 주변 3개 지역이 ^{137}Cs 농도가 $37 \text{ kBq/m}^2 (= 1 \mu\text{Ci/m}^2)$ 이상으로 오염지역으로 규정되었다. 이들은 반경 500 km 내에 위치하고 면적으로는 $150,000 \text{ km}^2$ 이며 500만 명의 인구가 거주하고 있었다. 사고 시 제한구역인 반경 30 km 내의 주민 116,000명이 1개월 내에 소개되었고 원전 마을인 Pripyat(인구수 45,000명)은 완전히 폐쇄되었다.

2011년 3월 11일 오후 2시 16분 동일본 해안에서 동쪽으로 150km 떨어진 바다에서 리히터 규모 9.0의 대지진이 발생하였고, 이어 10미터가 넘는 쓰나미가 동북부 일본 해안을 강타하였다. 이로 인하여 후쿠시마 제 1원전의 경수로 4기의 원자로 냉각용 발전기가 작동되지 않아 원자로 내부에서 제어 불능의 핵융합 반응이 일어나기 시작하였으며, 수소가스가 폭발하여 원자로 1,3,4호기의 건물이 손상을 입었다. 이 후 핵반응생성물이 외부로 방출되기 시작하여 원전 주변 뿐만 아니라 미국이나 유럽까지 퍼져나갔다.

1.3. 환경에서 방사성 핵종의 거동

대기 중에서 우주선에 의해 생성되거나 또는 핵실험에 의해 생성된 방사능은 지구 규모로 확산되어 침적되므로 지구상의 남극이나 북극 또는 심해에 이르기까지 분포해 있다. 따라서 이렇게 확산된 방사성 핵종은 환경의 백그라운드준위(background level)를 형성하고 있다.

방사능의 확산에 중요한 대류권(troposphere)은 지상 평균 높이 11 km까지 이며 고도에 따른 온도감소율이 $6.5 \text{ }^\circ\text{C/km}$ 정도이다. 대부분의 기상현상이 일어나는 1~2 km 까지를 행성경계층(planetary boundary layer)이라 한다.

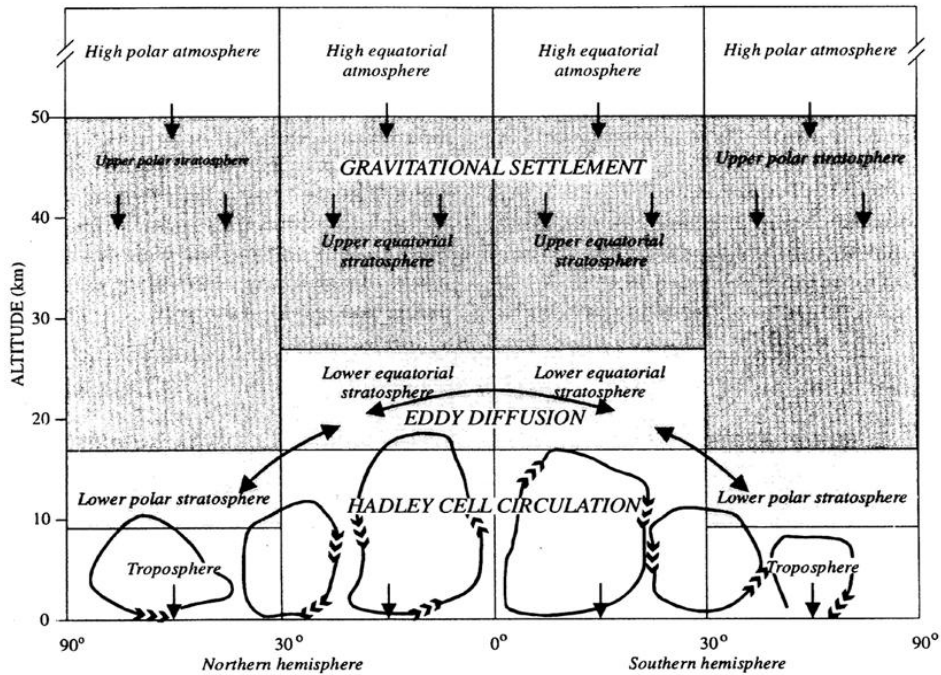


Fig. 3. Interfluent aspect of troposphere air.

성층권(stratosphere)은 대류권 상층부 고도 약 11 km에서 50 km에 이르는 지역이다. 성층권에서는 고도에 따라 온도가 상승하며 대기가 안정하고 상하운동이 없으므로 방사능이 유입되면 수년간 남아있게 된다. 대류권의 높이는 위도와 계절에 따라 9 km에서 17 km까지 변한다. 대류권의 공기 혼합 양상은 Fig. 3에 나타내었다.

대류권의 공기 순환 고리를 Hardley cell이라 하는데 계절별 또는 위도 별로 변동이 있다. 대류권 상부와 성층권 하부 사이에서 와류 확산이 일어난다. 성층권의 방사능은 와류 확산으로 대류권으로 섞여 들어와 지상에 침적한다. 성층권의 방사능이 대류권으로 이동하는 현상은 봄철에 가장 활발하다. 이것이 봄철에 낙진 강하량을 많이 관찰할 수 있는 이유이다.

원자력시설에서 정상 운전시 기체 방사능이 굴뚝이나 지표에서 방출되면 주변 가까운 지역으로 확산되며 침적범위는 수 십 km 정도 내로 한정된다. 이때 방출

되는 방사성물질의 확산이나 피폭선량 평가를 위해 취급하는 대기현상을 원자력 기상이라 한다.

곧바로 점선원에서 풍하 방향으로 확산되어 가는 plume이 Gaussian 분포형태를 보인다고 가정하면 이때 지상에서(z=0) 방사능 농도는 아래와 같이 표현된다.

$$X(x,y) = Q/(\pi \sigma_y \sigma_z U) \exp [-(y^2/2\sigma_y^2 + h^2/2\sigma_z^2)] \quad (2)$$

위 식을 Gaussian plume 모델이라 한다. Q는 방출률, U는 평균 풍속 이며 σ_y , σ_z 은 확산계수로써 풍속과 Pasquill의 안정도 계급으로부터 계산한다. 위 식은 가장 간단한 형태의 식이므로 실제 적용 시에는 지형효과 미기상상태 등을 보정하여 사용하게 된다. 일반적으로 원전 등, 원자력 시설에서는 Gaussian 확산모델을 기초로 작성한 전산코드(ODCM : Off-site Dose Calculation Manual)를 사용하여 주민 선량을 평가한다.

핵실험이나 원자력시설로부터 대기 중으로 방출된 방사성 물질은 기류를 타고 확산되어 침적되거나, 강수와 함께 지표에 침적하여 대류권에서 제거된다. 방사능이 강수에 의해 침적하는 것을 습침적(wet deposition)이라 하고 건조한 대기 상태의 침적을 건침적(dry deposition)이라 한다. 침적속도는 단위 면적당 침적물을 대기 중 농도로 나눈 값으로 일반적인 속도(m/s)의 단위를 갖는다.

방사능의 침적속도(deposition velocity)는 습침적 속도와 건침적 속도를 합한 값이다. 침적속도는 방사능의 물리화학적 형태, 기후조건에 영향을 받는다.

지상으로 떨어지는 방사능은 식물체 표면에 흡착된다. 식물체 표면의 방사능은 흡수되어 가식부로 옮겨지고 식품섭취와 함께 인체에 들어오게 된다. 지상으로 떨어지는 총 낙하량 중에서 식물체 표면에 침적되는 분율을 차단계수(interception factor)라 한다. 이 차단계수는 식품섭취 경로에 의한 방사능의 섭취량 평가에 중

요한 인자이다. 이 차단계수는 건·습침적 형태, 방사능의 물리화학적 특성 및 식생밀도의 함수이다. 식생밀도를 고려한 차단계수는 Chamberlain의 식이 널리 사용된다.

$$R = 1 - \exp(-\mu Y_t) \quad (3)$$

위 식에서 차단계수 R은 수확 시 지상부의 식생밀도 Y_t 의 함수로 나타났다. 여기서 상수 μ 는 환경 특성에 따라 2.3~3.3 사이의 값을 쓴다.

지표 또는 식물체위에 침적한 방사능은 재부유(resuspension)할 수 있다. 재부유 물질은 낙진에 추가되어 대기 중 농도를 증가시키는 효과가 있다. 지상 핵실험이 중단된 후 낙진량은 서서히 감소하여 거의 검출 하한선에 다다르고 있다. 현재 대기 침적으로 검출되는 ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ 의 주 발생원의 하나는 침적 방사능의 재부유라고 간주되고 있다. 대규모 광역 재부유 현상으로써 황사는 한반도와 일본 열도의 방사능의 침적량을 가중시키고 있다. 황사에 기인한 ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ 의 연간 침적량은 각각 $0.8 \text{ MBq/km}^2 \cdot \text{yr}$, $0.02 \text{ MBq/km}^2 \cdot \text{yr}$ 정도로 추산된다.

다음으로 지상에 침적한 방사능은 토양 내에서 이동, 토양에서 농작물로 이행, 토양에서 대수층으로 이동 등의 이동경로로 설명할 수 있다. 육상에서 이동경로는 환경감시계획을 수립할 때 주요 고려사항이 된다.

토양입자에 강하게 결합하는 핵종은 이동속도 늦다. ^{137}Cs 와 $^{239,240}\text{Pu}$ 은 토양입자에 강하게 결합하는 것으로 알려졌다. 몇 가지 핵종의 토양 내 존재형태는 Table 9에서 보여주고 있다.

Table 9. Fraciton of major radionuclide added to the soil (%)

Nuclides	soluble	exchangeable	fixed
⁹⁰ Sr	5~10	80~90	2~15
¹³⁷ Cs	<0.2	30~40	50~70
¹⁰⁶ Ru	5~15	3~5	80~90
⁹¹ Y	0.5~1.5	2~5	>95
¹⁴⁴ Ce	0.1~0.5	1~5	>95

토양 내 유기물도 핵종의 이동에 영향을 준다. 일반적으로 유기물의 양이 많은 토양에 방사능의 축적이 높아서 이들 사이에 농도와는 양의 상관관계가 있다. 유기물은 흙산(humic acid)과 풀브산(Fulvic acid)으로 구성되는데 Pu는 풀브산에 잘 결합하고 Sr은 흙산에 잘 결합한다. 유기산은 토양입자에 강하게 결합된 핵종을 용출하여 이동을 촉진한다. 또는 토양에 약하게 붙어있는 핵종이 거대 유기산과 결합하면 이동속도가 느려질 수 있다.

토양에 존재하는 핵종은 식물체로 흡수된다. 이를 전이라 하며 토양에서 식물체로 옮겨가는 정도를 전이계수(transfer factor)라 한다. 핵종의 전이계수는 10^{-1} ~ 10^{-2} 정도 수준이다. Tc은 토양내 수용성이 커서 이동이 좋고 식물체에 흡수가 빨라서 전이계수가 1에 가깝다. 치환태(exchangeable)로 존재하는 핵종이 흡수가 빠르다. 그러나 치환태는 시간의 경과에 따라 고정태(fixed)로 변하여 흡수율이 낮아진다. 석회(Ca), 칼리(K) 비료는 토양 중 경쟁이온 효과가 있으므로 ⁹⁰Sr와 ¹³⁷Cs의 흡수율을 떨어뜨릴 수 있다.

원자력 시설이 해변에 위치해 있을 때는 액체 유출물의 해양확산에 의한 거동이 관심 대상이다. 원전의 배수구에서의 방사능 농도를 기준으로 하여 바다에 들어간 후 희석, 확산을 고려한 농도 예측 모델로 방사능의 오염을 평가한다. 해양에서 핵종의 존재 상태는 수화이온, 무기착이온, 고분자 콜로이드 형태 등 다양하다. 핵종의 일부는 해저에 침적하나 대부분은 수중에 분포한다. 해양 생태 인

자 중 중요한 것은 생물농축계수(bioaccumulation factor)이다. 이는 해수중의 핵종 농도에 대한 생체내 핵종 농도의 비로 나타낸다(Bq/kg-marine animal per Bq/L-sea water). 농축계수는 핵종에 따라 1~10,000 사이에서 변동 폭이 크다.

Table 10. Major radionuclides that were detected in the environment

Major radionuclides in the environment (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^3H , ^{14}C)	
Air	^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^3H
Water	^3H , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs
Milk	^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs
Meat	^{134}Cs , ^{137}Cs
Other Food	^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs
Vegetation	^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{144}Ce
Soil	^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Am
Marine Sediment	^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru , ^{106}Ru , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{125}Sb , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{144}Ce , Transuranic

환경에서 주 관심 대상 핵종은 핵실험 낙진과 원자력 시설 유출물 중 비교적 반감기가 긴 것들이다. 각 환경매질에서 주요한 핵종은 아래 Table 10에서 설명하였다. 이 중에서 반감기가 짧은 것들은 현재 운영중인 원자력시설 부근에서 검출될 수 있다.

원자력시설은 배출관리가 철저하므로 환경에 관심이 될만한 방사능의 누출이 거의 없다. 시설에서 멀리 떨어진 지역의 환경에서 주요 검출 대상은 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^3H , ^{14}C 등 4종이며 Pu 동위원소도 반드시 검출된다. 이들은 핵실험 낙진이 지구 규모로 확산 침적한 결과이다. 한편 재처리 시설이나 폐기물 처분장에서는 Pu 동위원소, ^{241}Am 등 초우라늄(transuranic) 원소와 장반감기 핵종인 ^{99}Tc , ^{129}I 이 주요 감시 핵종에 추가되어야 한다. 주요 핵종의 환경 베이스라인 준위는 Table 11에 나타내었다.

Table 11. Baseline activity levels of radionuclides in the environment

Radionuclide	Baseline level
^{137}Cs	~80 Bq/kg in dry soil
^{90}Sr	~15 Bq/kg in dry soil
^3H	~ 4 Bq/L in rain water
^{14}C	260~270 Bq/kg-carbon in air
^{99}Tc	~2 Bq/kg-soil
$^{239,240}\text{Pu}$	~2 Bq/kg-soil

^{90}Sr 의 분포와 거동에 대하여 설명하자면, 대류권 원자탄이 폭발할 때 ^{90}Sr 의 분열 수율은 최대 3.7 PBq/MT 정도이다. 1980년까지 대기권에 유입량은 603 PBq이고 이후 체르노빌 사고에 의해 1.4 PBq가 유입되는 등 1990년도 까지 총 609 PBq가 유입된 것으로 추산된다. 1990년까지 총 배출량의 78%가 낙진으로 침적되었고 나머지 22% 정도가 대류권 및 성층권에 잔류해있다. 핵분열 수율로 추산할 때 낙진중의 ^{137}Cs 와 이론적 존재비는 1.6 정도이다. 그러나 실제환경에서 검출되는 결과는 이것과 큰 차이를 보여주며 체르노빌 사고에서 누출된 침적물의 경우는 더 큰 것으로 보고되었으며 사고 후 스페인에서 3.6, 뮌헨에서 40 정도였다. 또 최근 후쿠시마 원전사고로 인한 유입량까지 고려된다면 더 큰 차이를 보일 것으로 예상된다.

2. ^{90}Sr 방사능 분석 방법

폐기물 준위의 ^{90}Sr 은 방사능이 높아 시료 요구량이 많지 않으므로 화학분리에 소요되는 시간이 작으나 환경시료 중 ^{90}Sr 을 분석하는 방법은 환경시료 중 ^{90}Sr 농도가 매우 낮기 때문에 많은 양의 시료를 필요로 하므로 분석에 많은 시간과 노력이 요구된다.

^{89}Sr 와 ^{90}Sr 은 화학적 성질이 같기 때문에 화학적 처리로 정제된 Sr에 공존하게 되는데, ^{90}Sr 은 그의 딸핵종인 ^{90}Y 간에 영속평형이 이루어진 후 ^{90}Y 을 milking하여 gas proportional α/β counter를 이용하여 ^{90}Y 의 β 선을 측정하거나, ^{90}Y 의 β 선으로 인해 발생하는 cerenkov광을 Liquid Scintillation Counter(LSC)로 측정, 또는 순수 ^{90}Sr 의 β 선을 LSC로 측정하는 방법이 있다. ^{89}Sr 의 경우는, ^{89}Sr 와 ^{90}Sr 이 공존하는 용액에서 milking 방법으로 ^{90}Y 를 분리(isolation)시켜 측정한 값을 ^{89}Sr 와 ^{90}Sr 의 전체 방사능 농도에서 공제시키는 방법으로 구한다. 그러나 일반적인 환경시료에는 ^{89}Sr 의 짧은 반감기 때문에 거의 존재하지 않는다.

현재 사용되고 있는 분석 방법으로는 발연질산법, 이온교환수지를 이용한 분석법, Extraction chromatography를 이용한 분석법 등이 있으며 환경시료 중 ^{90}Sr 분리는 어느 방법이든 우위를 점한 방법이 아직 없는 듯 하며 계측 방법을 개선하여 시료 사용량을 줄이는 것이 바람직하다고 생각된다.

먼저 발연질산법은 가장 오래된 분석 방법이고 거의 모든 환경시료에 적용할 수 있으며 분석 신뢰도가 매우 높은 편이다. 특히 칼슘 함량이 많은 우유나 해수에 적용할 수 있는 유일한 방법이다. 그러나 많은 시간과 노동력이 요구되며 작업자의 숙련도 그리고 다량의 발연질산 폐액이 발생하는 단점이 있다.

발연질산법 이외에 이온교환수지를 이용한 방법은 상대적으로 적용할 수 있는 시료의 범위가 좁은 단점이 있다. Ca 함량이 많은 생체 시료나 대량의 해수 시료에는 이온교환수지만 단독으로 적용하기 곤란하다. Extraction chromatography인 Eichrome 사의 Sr-specific resin을 이용하면 매우 간편하게 ^{90}Sr 을 분리할 수 있으나 resin의 수용력이 작고 가격이 비싸므로 시료량이 많은 환경시료에 적용하기에는 무리가 있다.

Table 12. Isotopes of Strontium

Nuclide	Abundance	Weight	Spin	Half-Life	Decay Modes
⁸² Sr	0.00%	82	0	25.36d	EC
⁸³ Sr	0.00%	83	3.5	1.35d	EC β+
⁸⁴ Sr	0.56%	83.9134	0		Stable
⁸⁵ Sr	0.00%	84.913	4.5	64.84d	EC
^{85m} Sr	0.00%	85	0.5	1.27h	IT EC
⁸⁶ Sr	9.86%	85.9093	0		Stable
⁸⁷ Sr	7.02%	86.9089	4.5		Stable
^{87m} Sr	0.00%	87	0.5	2.80h	IT EC
⁸⁸ Sr	82.56%	87.9056	0		Stable
⁸⁹ Sr	0.00%	88.907	2.5	50.52d	β-
⁹⁰ Sr	0.00%	89.907	0	28.8y	β-
⁹¹ Sr	0.00%	91	2.5	9.50h	β-
⁹² Sr	0.00%	92	0	2.71h	β-
⁹³ Sr	0.00%	93	2.5	7.4m	β-

* EC: Electron Capture, [Emitted Auger electron or characteristic X-ray]

* IT : Isomeric Transition [Emitted γ-ray]

방사성 Sr을 분석하기 위해서는 먼저 Sr의 생성과 거동에 대하여 알아둘 필요가 있다. Sr은 알칼리토금속 계열(II족 원소)로, 단일 금속 자체로는 천연에 존재하지 않고 화합물을 이루고 있다. 지각성분 전체 중에서의 조성비는 0.02로 Ba(조성비 : 0.023)과 Be(조성비 : 0.0006)의 중간이고 Ca (조성비 : 3.39)보다는 훨씬 작다. Sr은 화성암에 약 0.0002%가 존재하며 해수 중에는 7-8 ppm 정도 존재하고 그 외에는 Ca과 공존해서 탄산염, 패류, 유공충의 골격 또는 조암광물 중에 소량씩 존재한다.

⁸⁹Sr과 ⁹⁰Sr는 fission yield가 높은 핵종으로, 주로 핵분열에 의해서 생성되므로 과거 대기 중 핵실험에 의한 낙진이나 원자력시설로부터의 방사성 폐기물 등에 포함되어있다. Sr 동위체 및 그 특성은 Table 12와 같다. ⁸⁹Sr와 ⁹⁰Sr은 같은 알칼리토금속 계열의 원소인 Ca과 거동을 같이 하기 때문에, 체내에 흡수되면 조혈기관

을 담당하는 골격(주성분이 과인산 칼슘)에 침착 되어 방사선 장해를 줄 수 있다.

γ 선 방출 핵종은 간단한 전처리에 의해서 정량이 가능하지만 베타선을 방출하는 ^{89}Sr 과 ^{90}Sr 은 환경시료 중 그 존재량이 매우 적은 반면, 방사선계측에 방해가 되는 원소가 다량 존재한다는 이유와 베타선이 시료자체에 흡수되기 쉬워 방사선 계측에 적당한 화학형태로 변형시켜야 한다는 이유 때문에 방사화학적 분리가 필수적이다. ^{90}Sr 의 붕괴도식은 아래 Fig. 4와 같다.

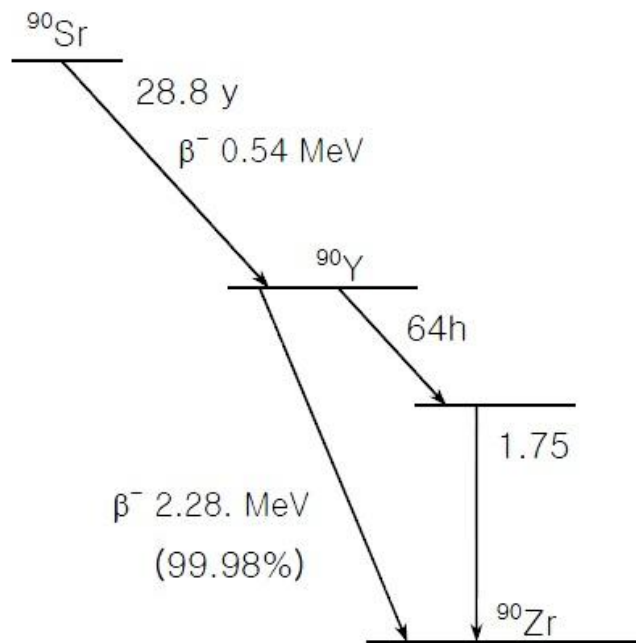


Fig. 4. Decay scheme of ^{90}Sr .

^{90}Sr 전처리법 중 발연질산법은 주목적인 Ca의 제거 이외에 Cr, Co, Se, Zr, Ru, Sn, Sb, I, Cs, Ce, Ta, Ir, 등을 제거하는 특징이 있으므로 국제적 표준방법으로 이용되고 있다. 그러나 발연질산 처리시 유해한 이산화질소가 배출되고, 그 취급이 위험하기 때문에 발연질산법 이외의 새로운 방법들이 시도되고 있다.

발연질산법을 이용한 방사성 Sr 분석은 1개월 전후의 긴 시간이 필요하기 때문에 긴급히 환경 중 ^{90}Sr 의 농도 준위를 파악하고자 할 때에는 γ 선 스펙트럼을

이용하여 ^{137}Cs 의 값으로부터 ^{90}Sr 의 값을 추정하는 방법도 있으나 이 측정법을 이용하기 위해서는 평소에 환경시료중의 ^{90}Sr 과 ^{137}Cs 을 정량해서 이들 사이의 관계를 알고 있어야 한다.

β 선 방출 핵종을 측정하는 경우, 다른 핵종의 간섭과 β 선의 방출의 방해가 없는 형태로 측정시료를 만들어 주는 것이 필수이므로, 일차적으로 Sr을 순수하게 분리해야 한다. 순수한 Sr을 분리해내는 방법은 발연질산법, 이온교환수지법, Extraction chromatography 등 여러 가지가 있다.

2.1. 발연질산법

위에서 언급한 3가지 방법 중 첫 번째로 소개할 방법은 발연질산법을 이용한 방법으로 토양, 해수, 우유에서 Sr을 분리하는 방법을 차례로 설명하겠다. 각각의 전처리 단계는 다르나 이후 처리단계는 같으므로 우선 전처리 단계부터 나누어 설명한 후 동일한 단계를 설명하겠다.

토양 중에 포함된 원소 (Fe, Al, Ca, Ba, Sr, Ra, U, Mg, Si, Na, K, etc)들은 원래 지각 구성원소로서 토양입자(silica 격자)내에 결합되어 있거나, 풍화 등의 작용을 거치면서 부서진 암석으로부터 유리되어 토양 표면에 흡착되어 존재한다. 또한 유리된 위 원소들을 분석하기 위해서는 토양입자 속에 결합되어있는 원소들까지 추출해야 되므로 토양을 완전히 분해하는 과정이 필요하다. 이에 반해서, ^{90}Sr 은 지구상에서 원래부터 존재하는 원소가 아니고 인간의 핵실험이나 원자력시설에 의해서 생성되어 대기 중으로 확산된 후 토양에 떨어진 원소이므로 토양입자 속에 화학결합 되어있지 않고 토양 입자표면에만 존재한다. 또한, 토양 유기물에 흡착되어있거나 이 유기물과 강하게 complex를 이루고 있다.

이런 이유로 토양을 완전히 분해하지 않고 염산 추출과정만으로 쉽게 ^{90}Sr 을

토양으로부터 추출해낼 수 있다. 그러나 토양유기물에 흡착되어있거나 complex를 형성하고 있는 ^{90}Sr 은 염산으로 쉽게 추출할 수 없으므로 화학분리를 시작하기 전에 토양을 회화하여 토양 유기물을 모두 제거해야만 한다.

먼저 토양을 회화로에 넣고 토양 중에 존재하는 유기물을 회화시켜 없앤다. 회화된 시료를 비이커로 옮기고 stable Sr carrier와 진한 염산을 넣고 토양입자에 흡착되어있는 ^{90}Sr 을 녹여낸다. 추출 횟수에 따른 ^{90}Sr 및 stable Sr의 추출 정도를 보면, ^{90}Sr 은 1회째 대부분의 ^{90}Sr 이 추출되나 stable Sr의 경우에는 2회째에 약 10%가 더 추출되는 것으로 나타났다. 따라서 stable Sr 추출 시에는 염산 추출을 2회 실시하는 것이 바람직하다. 추출이 완료된 시료를 2-3장의 glass filter를 이용하여 압박여과하여 추출액과 토양을 제거한다. 이때 뜨거운 상태에서 여과를 시켜야 하며, 용액이 식었을 경우 여과를 하면 토양으로부터 추출된 실리카가 겔처럼 되어 필터의 공극을 막아 여과를 어렵게 만든다.

진한 염산으로 추출한 용액에 NaOH를 넣어 pH를 10 이상으로 올린 다음 NaCO_3 를 넣고 탄산염 침전을 만든다. 이 과정에서 Sr은 SrCO_3 침전으로 되고 함께 추출되었던 철은 Fe(OH)_3 침전으로 된다. 이 침전을 원심분리하여 회수한다. 이 과정에서 염산에 의해서 함께 추출된 Al과 1족 원소들이 제거된다. 대부분의 토양 중에는 철이 매우 많으므로 이 침전의 색은 Fe(OH)_3 침전 때문에 검붉게 보인다. 칼슘이 많으면 침전의 색이 노란색에 가깝다. 여기까지의 과정을 토양의 전처리 단계로 한다.

다음은 해수의 전처리 단계로 해수의 경우 강수 및 육수와 달리 다른 염류(Na, Mg, Cl, etc)들을 다량 함유하고 있어 탄산염 침전을 만든 다음 이 침전을 회수하여 다량으로 존재하는 Na, Mg, Cl 등을 제거한다.

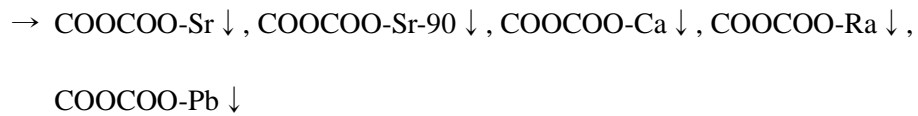
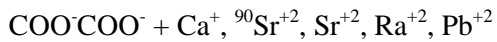
먼저, 해수에 NaOH를 넣어 pH를 11까지 올려주면 해수 중에 존재하는 II족 원소 중 Mg는 수산화마그네슘 침전으로 떨어지고 Ca, Sr, Ba, Ra은 용액 중에 남아

있다. 이때 NaOH를 넣기 전에 용액을 끓여주어 해수 중에 녹아 있는 CO₂를 제거해야 한다. 수산화침전을 제거한 후 NaCO₃를 넣으면 Ca, Sr, Ba, Ra은 Ca(Sr, Ba, Ra)CO₃ 침전 형태로 떨어진다. 이 침전을 회수하여 염산으로 녹인 다음 oxalate 침전을 만든다. 탄산염 침전 회수까지의 과정을 전처리 단계로 한다. 해수 중에는 stable Sr이 많이 존재하므로 carrier인 stable Sr을 넣지 않는다. 그러므로 해수중의 ⁹⁰Sr을 분석할 경우는 반드시 해수중의 stable Sr 분석을 별도로 진행해야 한다 (적정법 또는 saltmeter 법).

우유시료의 경우 수단과 방법을 가리지 않고 무조건 투명한 용액으로 만들어야 한다. 우유나 생물시료의 회화한 ash 중에는 회화되지 않고 남은 유기물이 상당량 존재하므로 clear solution으로 만들기가 쉽지 않다. 특히 나뭇잎, 불가사리 등은 쉽지 않다. 회화되지 않고 남아 있는 이 유기물들은 분해가 잘 안되므로 수단과 방법을 가리지 않고 분해한 후 clear solution으로 만들어야 한다. 또한, ash 중에는 소량의 silica가 존재하므로 불산(HF)을 넣어 증발건고하여 제거한다. 왕수, 발연질산, 과산화수소수 등을 이용하여 유기물을 분해하고 최종적으로 염산으로 녹인다. 이때 불산은 유리를 녹이므로 불산 처리시에는 반드시 teflon beaker를 사용해야 된다. 염산으로 녹인 용액은 oxalate 침전 제조로 간다. 투명한 용액으로 만드는 과정까지를 전처리로 한다.

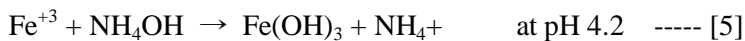
토양의 염산 추출액이나 해수의 탄산염 침전에 염산을 가한 후 가열하면서 탄산염을 용해시킨 뒤 CO₂를 제거하기 위하여 용액을 끓여준 다음 옥살산을 넣는다. 이 용액에 암모니아수를 넣어 pH를 4.2 근처로 조절하면 옥살산염 침전이 생성된다. 이 과정에서 철을 비롯한 여러 전위금속(transition metal)들이 제거된다. 탄산염 침전을 염산으로 녹인 후 필요한 만큼의 물과 옥살산을 넣고 암모니아로 pH를 조절하여 옥살산염 침전을 만든다.

암모니아수가 들어갈 때 다음과 같은 반응이 일어난다.



침전제조가 완료되면 한번 끊어준 후 원심분리하여 침전을 회수한다.

여기서 반응 [4]과 [5]가 암모니아수의 OH 이온을 놓고 서로 경쟁을 한다.



철이 많으면 반응 [5]가 우세하게 되어 옥살산염 침전이 만들어지는 것이 아니라 철 침전이 생긴다. 그래서 철 침전이 먼저 생기면 반응 [4]가 우세해지도록 옥살산을 더 첨가해야 된다. 옥살산염 침전에는 알칼리토 금속 원소(Ca, Sr과 Mg 일부), 란탄나이드 원소 및 납 등이 포함되어 있다. 철은 옥살산철로서 상등액에 용해되어 있다. 강하물, 육수시료에 대해서 이온교환법으로 처리한 시료에는 침전에 수지가 혼입되기도 하는데, 이런 경우에는 탄산염 침전을 만든 후 침전을 용해해서 불용성 물질을 여과 분리해야 한다. 해수시료의 경우, 옥살산염 침전 분리에 의해서 제거되는 원소는 Mg (탄산염 침전의 경우)이다. 그러나 옥살산염 침전의 부피는 탄산염 침전보다 크기 때문에 이 조작에 의해서는 액량이 거의 줄어들지 않는다. 토양 및 해저토 시료는 다량의 규산을 함유하고 있기 때문에 옥살산염 침전을 생성시킨 후 용액이 냉각됨에 따라 서서히 규산이 석출되는 경향이 있다. 규산이 혼입되면 나중에 분리조작이 어려워지거나 화학회수율이 나빠지는 등의 나쁜 영향을 주므로 토양, 해저토에서는 옥살산염 침전 생성 후 장시

간 방치하지 않고 3-4 시간 후에는 경사법으로 상등액을 분리시키는 것이 좋다. 옥살산염 침전의 토양 시료의 경우, 옥살산염 침전을 만든 후의 상등액에는 무시할 수 없는 양의 Sr이 남아있기 때문에 이를 회수하지 않으면 회수율이 떨어진다. 때문에 토양, 해저토 등에서만은 상등액에 새로운 Ca를 첨가해서 다시 Sr을 재침전시키는 방법을 사용하여 화학회수율을 향상 시킬 수 있다.

발연질산법은 옥살산염을 질산으로 용해한 후 비중 1.52인 발연질산을 이용하여 농도에 따른 Sr과 Ca의 용해도 차이로 분리하는 방법이다. 경사법으로 물을 따라낸 침전에 소량의 발연질산을 넣어 침전을 용해시키고 전체용액중의 질산농도가 약 70%가 되도록 Table 13에 나와있는 비율만큼 발연질산은 첨가하면 SrNO_3 침전이 생성된다. 이때 Ca은 용액에 녹아있는 상태이며 G-4 filter로 여과하여 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 침전을 분리해낸다. 완벽히 Ca 제거하기 위하여 여러 번 반복한다.

이 과정에 의해서 거의 모든 원소가 용액에 잔류하고 침전에는 Sr, Ba, Ra 및 Pb가 남게 된다. 여과하여 침전을 회수한다. 이 방법은 국제적으로 가장 많이 이용되는 방법으로서 모든 시료에 대하여 적용될 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 발연질산법은 조작시 인체에 유해한 일산화질소가 배출되고 그 취급이 위험하다는 단점이 있다.

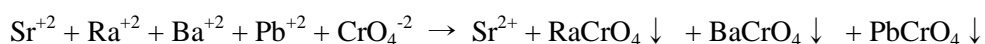
이 방법으로 거의 모든 원소가 분리되고 침전에는 Sr 이외 Ba, Ra 및 Pb가 함께 존재한다. 발연질산의 농도에 따른 Sr, Ca의 질산염침전의 영향은 Table 13과 같다.

Table 13. Sr and Ca content of precipitate according to Nitric acid content of sample solution

HNO ₃ content(%)	Sr(Sr(NO ₃) ₂)	Ca(Ca(NO ₃) ₂)
80	100	51
70	98	11
60	81	26

대량의 해수 또는 토양시료는 시료 중에 황산이온을 함유하고 있기 때문에 여과해서 분리한 질산염 침전을 다시 물에 용해할 때 난용성 황산 Sr이 생성되어 잘 용해되지 않기도 한다. 그런 경우에는 침전을 염산에 녹인 후 다시 탄산염 분리조작을 해서 Sr을 탄산염으로 변화시켜야 한다. 발연질산 처리시 발연질산 처리량과 시료용액량과의 비율이 크면 Sr 손실이 없이 질산 Sr침전이 생성되지만 Ca 제거 비율도 떨어지며, 반대로 질산의 비율이 너무 낮으면 Sr의 손실이 많아 회수율이 떨어진다. 따라서 적당한 처리비율을 유지해야 한다. 즉 시료용액의 질산농도를 약 70% (weight %) 정도 맞추어 침전을 만들어야 한다.

발연질산 처리가 끝난 시료 중에는 대부분의 원소들은 제거되었고 거의 Sr만 존재하게 된다. 그러나 Ra(²²⁶Ra, ²²⁸Ra)과 Pb(²¹⁰Pb)는 아직 제거가 안된 상태이므로 Ra은 시료용액에 Ba carrier를 넣고 초산-초산암모늄 완충용액으로 pH를 5.0-5.5로 유지하면서 Ba chromate 침전 형태로 Ba과 Ra을 분리한다. 여과하여 BaCrO₄, PbCrO₄를 제거한다.

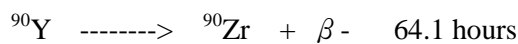


사용하는 Ba carrier는 Ba(OH)₂ 시약을 소량의 물에 넣고 묽은 염산으로 녹인 후 pH를 5.0으로 조정해서 사용한다. Ba(OH)₂는 BaCl₂에 비해 U계열 핵종 등과

에 달라붙거나 용액 표면에 석출된다. 따라서 용액이 식기 전에 철 침전을 여과하여 제거하고 회수한 용액에 바로 포화탄산암모늄 용액을 넣어 SrCO₃ 침전을 만든다.

수산화제이철 침전을 여과해서 얻어진 시료용액 중에는 Sr이 순수하게 정제된 상태이나 수산화제이철을 만들 때 사용한 시약이 존재함으로 탄산스트론튬 침전을 만들어 시료용액중의 암모니아와 암모늄 chloride를 제거하고 이 침전의 건조무게를 측정하여 전체 화학분리 과정의 회수율을 계산한다. 철침전 제조 후 여과한 용액에 포화탄산암모늄 용액을 넣어 SrCO₃ 침전을 만든다. 건조무게를 미리 알고 있는 G-4 glass filter로 여과하여 oven에서 건조시킨 후 데시케이터에서 방냉시킨 후 무게를 측정하여 ⁹⁰Sr 분석의 회수율을 계산한다. 염산과 증류수를 이용하여 침전을 녹인 후 밀봉하여 14일 이상 보관한다.

화학분리가 끝나 14일 동안 방치하는 과정에서 ⁹⁰Sr과 ⁹⁰Y 간에는 다음과 같은 원리에 의해서 방사화학적으로 평형이 이루어진다.



$$N_s / N_y = \lambda_y - \lambda_s / \lambda_s \quad (4)$$

여기서 ⁹⁰Sr의 반감기가 ⁹⁰Y보다 매우 크므로 $\lambda_s \ll \lambda_y$ 가 되므로

$$N_s / N_y = \lambda_y / \lambda_s \quad \text{또는} \quad \lambda_s N_s = \lambda_y N_y \quad (5)$$

따라서 어느 시간 이후부터 ⁹⁰Sr의 방사능과 ⁹⁰Y의 방사능은 같아진다.(방사평형)

14일 이상 방치하여 ⁹⁰Sr과 ⁹⁰Y 간의 방사평형이 이루어진 후 Y carrier(stable Y)

와 암모니아수를 넣어 $Y(^{90}Y)(OH)_3$ 침전을 만들어 Sr과 Y를 분리한다. 이때 암모니아수가 들어간 시각을 기록해야 하며, 이 시각을 milking time이라 한다. Filtering 하여 분리한 $Y(OH)_3$ 침전을 염산으로 녹여 pH 1.2 정도에서 Y oxalate 침전을 만들고 이 침전을 2.4mm 5C filter paper로 filtering한다. 2.4mm 5C filter paper에 여과된 것을 planchette에 붙여 건조시킨 후 측정한다. 측정된 count rate를 milking한 시점의 count rate로 계산한 후 회수율과 측정효율 등의 인자들을 넣어 시료중의 ^{90}Sr 의 농도를 계산한다.

2.2. 이온교환수지를 이용한 분석법

본 방법은 일반적으로 많이 사용하는 이온교환수지를 이용하여 Ca과 Sr을 분리할 수가 있다. 다음의 Table 14와 같이 시료량이 많고 Ca의 양이 많은 해수 시료 등에는 적용하기 불리한 점이 있으나 기존의 발연질산법을 대응할 수 있는 좋은 방법이다.

시료를 0.5M 염산에 녹인 후 이온교환수지(Dowex 50W-X8, 100-200mesh, H형)가 충전된 column(3cm ϕ x 26cm)에 통과 시키면 이온교환수지에 Pb, Ca, Sr, Ba이 결합된다. 용리액 A(2M 초산암모늄과 메탄올의 1:1 용액)에 의해서 Pb와 Ca이 용리되고 용리액 B(2M 초산암모늄 용액)에 의해서 Sr이 용리된다.

Table 14. Ca and Sr contents in samples

Sample Name	Amount of Sample	Ca (g/sample)	Sr (mg/sample)
Pisces (body)	1 kg raw	2-19	7-100
Sea water	40L	17	140-330

Powdered milk	1 kg raw	4-13	2-5
Sediments	100g	5	3-400
Pisces (muscle)	1 kg raw	0.05-4	0.7-17
Seaweed	1 kg raw	0.6-1.6	40-130
Milk	1L	0.9-1.3	<0.1
Soil	100g	(0-1)	0.1-40

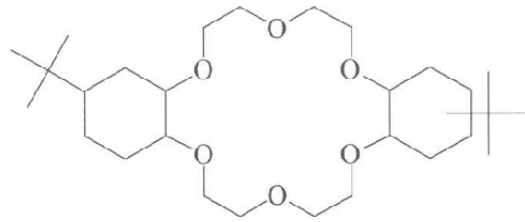
본 방법에 의해서는 총 Ca량 5g까지 적용이 가능하여 해수나 어류(본체)를 제외한 대부분의 환경시료에는 적용이 가능하다. 그러나 Ca함량이 많아 완벽한 분리가 되지 않는 경우에는 column을 한번 더 통과시키거나 발연질산을 한번 정도 처리하면 완벽하게 Ca이 제거된 Sr을 분리할 수 있다. 이후 방법은 발연질산법과 동일하다.

2.3. Extraction chromatography

본 연구에서 적용한 Extraction chromatography 분리방법은 미국 Echrom 사에서 개발한 Sr-specific resin을 이용하는 방법으로 매우 빨리 그리고 간편하게 ^{90}Sr 을 분리할 수 있다. Sr-specific resin은 약 50-100 μm 크기의 충전체에 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6 (crown ether)를 octanol에 녹여 코팅한 것이다. Resin의 구조는 다음 Fig. 5에 나타내었으며 이 resin을 이용하면 간편하게 ^{90}Sr 을 분리할 수 있으나 본 resin은 고가이며 많은 양의 시료를 적용할 수 없는 등의 단점이 있지만 매우 유용하게 사용될 수 있다.

Figure 1

4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano
18-crown-6



Diluent: 1-octanol

Fig. 5. Structure of Sr-spec resin

다음 Fig. 6와 Fig. 7은 산 농도에 따른 분배계수(k')의 변화를 보여주는 그림으로 용리액의 산농도가 높아질수록 분배계수(k')가 커져 Sr은 resin에 존재하며 용리액의 산 농도가 낮아지면 용리액쪽으로 추출된다.

다음 Table 15는 여러 가지 원소가 포함된 시료 용액에서 Sr을 분리하는 방법을 나타낸 표이다. 3M 질산용액(0.01M oxalic acid)에 의해서는 Sr은 resin에 남아있고 기타 방해원소들이 제거되며 최종적으로 0.05M 질산에 의해 Sr이 순수하게 분리된다.

Sr-spec resin의 특성상 stable Sr은 carrier로 수 mg이내로 사용해야 하며 회수율 보정은 ^{85}Sr 의 감마선을 이용하는 것이 좋다.

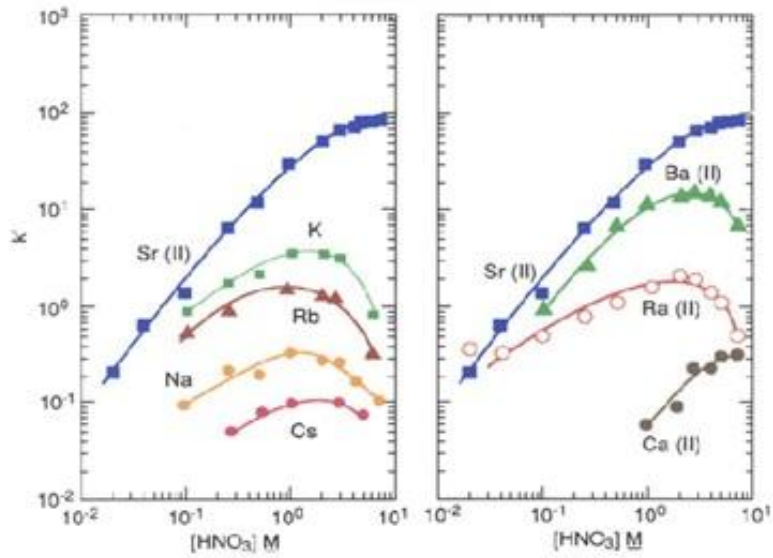


Fig. 6. Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C Sr-spec resin (1).

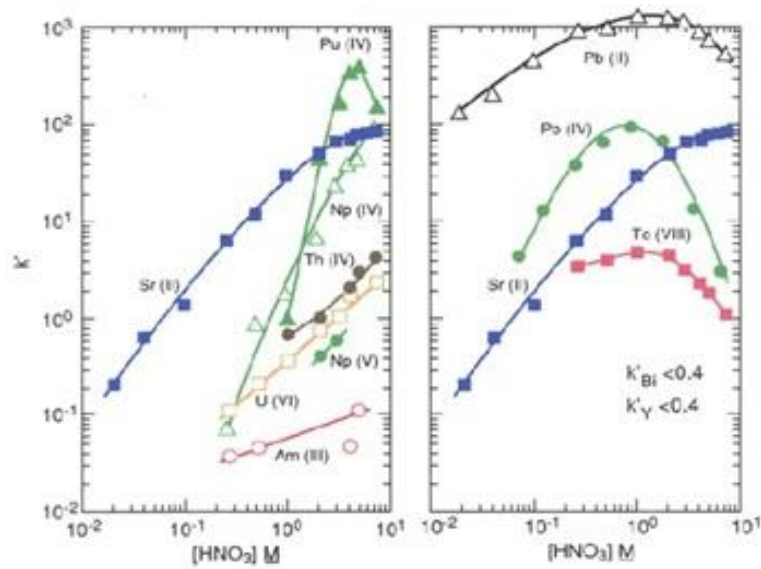


Fig. 7. Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C Sr-spec resin (2).

Table 15. Elution behavior of common elements and fission products on Sr-specific resin

원소	3M HNO ₃ - 0.01M Oxalic acid						0.05 HNO ₃	
	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-40	F.C.V
Li	100	-	-	-	-	-	-	-
Na	100	-	-	-	-	-	-	-
K	66	35	-	-	-	-	-	-
Rb	100	-	-	-	-	-	-	-
Cs	100	-	-	-	-	-	-	-
Mg	100	-	-	-	-	-	-	-
Ca	100	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	99	
Ba			53	42	6	0.7		
Ra	99	1						
Al	100	-	-	-	-	-	-	-
Cr	100	-	-	-	-	-	-	-
Mn	100	-	-	-	-	-	-	-
Fe	99	0.5	0.2	0.4	-	-	-	-
Co	100	-	-	-	-	-	-	-
Ni	100	-	-	-	-	-	-	-
Cu	100	0.2	-	-	-	-	-	-
Zn	100	0.2	-	-	-	-	-	-
Y	100	-	-	-	-	-	-	-
Zr	91	-	-	-	-	-	-	-
Mo		84		16				
Tc	57	43	-	-	-	-	-	-
Ru	100	-	-	-	-	-	-	-
Pd	100	-	-	-	-	-	-	-
Ag	100	-	-	-	-	-	-	-
Cd	15	88	2	-	-	-	-	-
La-Eu	100	0.1	-	-	-	-	-	-
Hg	5	5	19	40	19	10	5	

다음의 Fig. 8은 발연질산법과 이온교환수지를 이용한 방법, Extraction Chromatography를 이용한 방법의 화학 처리과정을 상호 비교해놓은 것으로 화학 처리단계의 차이를 알 수 있다.

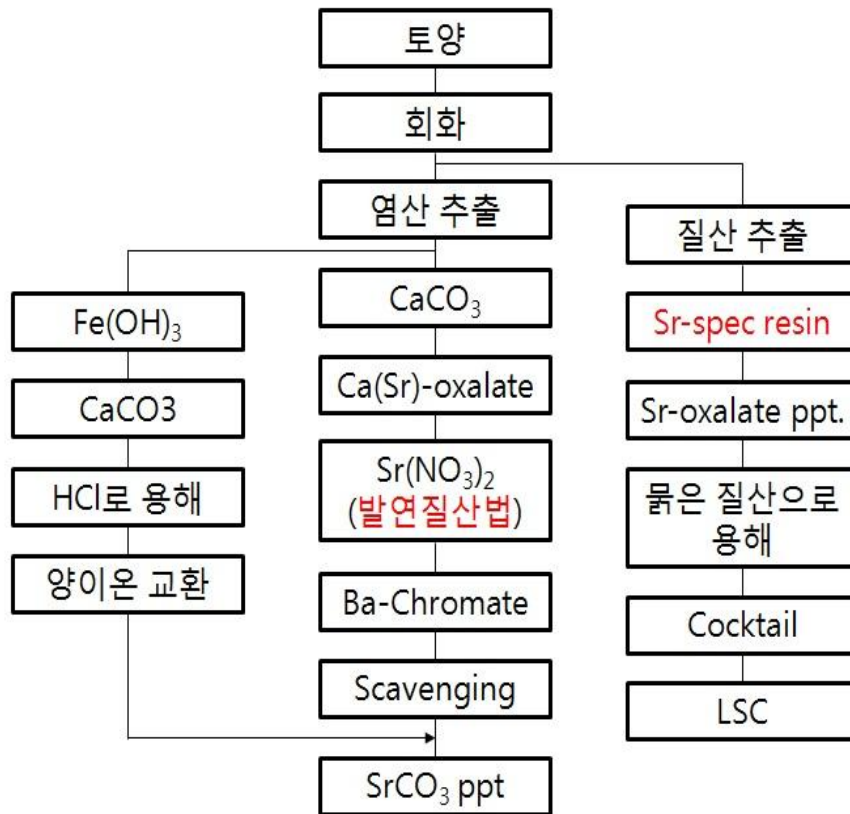


Fig. 8. A comparison of method in using cation exchange resin and fuming nitric acid method and using Extraction Chromatography.

3. ⁹⁰Sr 방사능 측정 장비

화학처리가 끝난 ⁹⁰Sr의 방사능을 측정하는 장비는 주로 low background α/β counter(gas proportional α/β counter)와 액체섬광계수기(LSC : Liquid Scintillation Couter)가 사용된다. 액체섬광계수기(이하 LSC)는 gas proportional α/β counter나 α -spectrometry에 비하여 계측시료의 조제가 간단하며 계측효율이 높은 장점이 있다. 반면에 PMT 자체의 noise, PMT 표면의 유리에 의한 Cerenkov 현상, 정전기, 시료와 cocktail 간의 화학반응 등의 영향으로 gas proportional α/β counter나 α -spectrometry보다 background 계수율이 높은 단점이 있다. LSC는 일반적으로 ³H,

^{14}C , ^{226}Ra , ^{222}Rn 등의 핵종 분석에 많이 사용되며 특히 베타선 에너지가 매우 낮은 삼중수소의 계측에 유일하게 사용되는 기기이다. 본 연구에서는 LSC를 사용하여 ^{90}Sr 의 방사능을 측정하였으므로 LSC에 대하여 설명하려 한다.

시료내의 β 입자와 섬광체간의 상호작용으로 발생한 섬광을 측정하여 시료중의 방사능 농도를 구하는 방법을 액체섬광계수법(Liquid Scintillation Counting Method)이라 한다.

일반적인 방사능 측정기는 검출기와 선원간에 이루는 각도 안으로 β 선이 들어왔을 때만 β 선을 감지한다. 그러나 액체섬광계수법의 경우는 방사성 핵종이 vial내의 cocktail에 모두 녹아 있기 때문에 또한 cocktail이 detector역할을 하기 때문에 어떠한 방향으로 β 선이 방출되더라도 감지가 가능하며 LSC는 4π geometry를 갖는다.

β 선 입자의 에너지가 클수록 섬광체에 전달되는 에너지가 많으므로 생성되는 섬광이 세게 발생한다. 이 때문에 섬광의 세기를 측정하여 β 선의 에너지를 측정할 수 있다. 그러나 β 선의 에너지가 연속적이므로 시료에 여러 핵종이 혼합되어 있으면 핵종 간의 구별은 어려워지기 때문에 측정하고자 하는 핵종을 가능한 방사화학적으로 순수하게 분리해야 한다.

β 선에 의하여 발생한 섬광 펄스는 수 10^{-9} 초 수명의 즉발형광(prompt fluorescence)인 반면에 알파선에 의하여 발생한 섬광 펄스는 수백 10^{-9} 초 수명의 지발형광(delayed fluorescence)이다. 따라서 베타선과 알파선에서 발생하는 섬광의 수명 차이를 이용하여 알파선과 베타선의 동시 계측이 가능하다.

섬광체에서 발생한 빛이 PMT까지 가는 경로에서 흡수, 산란 등의 현상으로 빛의 세기가 감소(물리적 소광)하거나 베타선이 용매와 반응하기 전에 시료의 불순물이 전자의 에너지를 흡수하여 베타선의 에너지가 섬광체에 모두 전달되지 못하는 현상(화학적 소광), 즉 소광(quenching) 현상이 일어난다. 따라서 LSC로

방사능의 농도를 측정하려면 먼저 계측시료의 소광 정도와 계측 효율간의 상관 관계를 측정해야 한다.

3.1. 액체 섬광의 기작 및 기기의 구성

물에서 100 keV의 에너지를 가진 β 선의 이동거리는 약 1 mm 정도이므로 (1 MeV일 경우는 약 4 mm), β 입자는 자기흡수 없이 섬광체와 반응을 하여 충분히 측정 가능할 정도의 섬광현상을 일으킬 수 있다. β 선 입자가 용매를 여기시키면 여기된 용매가 섬광체 분자에게로 에너지를 전달하여 섬광체 분자를 여기시키고 여기된 섬광체 분자는 빛의 형태로 에너지를 내놓는다. 이 빛이 PMT(Photomultiplier tube)에서 감지되어 전기신호로 바뀐 후 증폭되어 최종적으로 방사능 붕괴를 계수한다.

이때 생성된 형광의 파장은 350-400 nm이다. 방출되는 빛이 PMT의 특성과 항상 일치하지 않다. 때문에 secondary scintillator를 사용하기도 한다. Secondary scintillator는 방출되는 빛을 흡수하여 PMT 반응에 적절한 빛의 파장으로 다시 방출한다. 액체섬광계수법에서는 다른 측정법과 달리 자기흡수가 없으므로 4π geometry 특성으로 계측효율이 높아 매우 낮은 농도의 방사능까지 정확히 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Cocktail은 유기용매와 형광체를 주성분으로 하고 시료와 잘 섞이게 하기 위하여 계면 활성제 등을 넣어 혼합한 것을 말한다. 분석시료는 최종적으로 수용액 또는 용매추출에 의한 유기용액을 scintillator와 혼합하여 측정되기 때문에 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 cocktail을 이용한다. 즉 수용액은 시판되고 있는 유화 scintillator(cocktail)에 혼합하던가 혹은 추출용 scintillator로 대상 핵종을 추출한 유기용액을 측정시료로 한다. Cocktail의 구성성분은 크게 기능에 따라

primary solvent, secondary solvent, primary scintillator, secondary scintillator의 4가지로 분류된다.

먼저 primary solvent는 방사선 입자의 운동에너지를 여기 에너지로 전환시킨다. 주로 xylene, toluene 등이 많이 사용된다. 용매의 특성은 RPH(relative pulse height), melting point, flash point 등으로 나타낸다. RPH는 용매의 에너지 전환 효율을 측정하는 한 방법이고 melting point 이하에서는 용매가 얼어버리면 에너지 전환 능력을 상실하며 flash point는 cocktail의 발화 잠재력을 평가하는데 중요하다. 다음으로 secondary solvent는 시료가 primary solvent와 밀접하게 접촉하도록 도와주는 역할을 한다. 일반적으로 Triton X-100이 많이 사용된다.

Primary scintillator는 여기 에너지를 빛으로 전환시킨다. PPO (2,5-dipheny oxazole)가 primary scintillator로 가장 많이 사용된다. 대부분의 cocktail에 PPO가 사용된다. 높은 섬광 효율, 적절한 용해도, 낮은 단가, 비반응성 등의 이유로 가장 많이 사용된다. Toluene 1 L에 3 g 정도만 녹여도 매우 좋은 섬광 효율을 나타낸다. 그러나 15 g/L 이상 사용하면 quencher로 작용한다. Butyl-PBS는 가장 효과적인 primary scintillator이다. 그러나 가격이 PPO이 두 배 이상이며 화학적으로 산, 염기, 아민, 등과 반응한다. 알칼리 시료와 섞으면 butyl-PBD는 갈색의 색을 띤다. BBOT는 가시광선 영역의 빛을 내놓아 optical quenching의 영향을 적게 받는다. 섬광효율은 PPO의 80% 정도 이다. 산과 반응하여 노란색 또는 녹색을 띤다. Secondary scintillator는 primary scintillator가 내놓은 빛의 파장을 PMT가 감지하기 쉬운 파장으로 전환 시킨다. Bis-MSB는 solvent에 잘 녹고 화학적 반응을 하지 않기 때문에 또한 PPO가 quencher로써의 작용을 저해하므로 대부분의 상업용 cocktail에 사용된다. POPOP는 secondary scintillator로 가장 먼저 사용된 것이다. 대부분의 solvent에 non-reactive하다. 그러나 용해도가 낮기 때문에 녹이는데 시간이 많이 소요된다. Dimethyl POPOP는 POPOP의 유도체로써 solvent에 대한 용해도가 높다. 그러나

산과 반응하여 노란색에서 녹색의 색깔을 띤다.

이상의 것 외에 기타 첨가물로는 cocktail의 성질을 변화시키거나 특수한 목적으로 사용하고자 할 때 첨가하는 것이다. Cab-O-Sil (thixotropic gel powder)을 3-4%(w/v)의 농도로 toluene scintillator solution에 넣으면 안정한 gel이 된다. 1-2%(w/v) 정도의 낮은 농도에서는 표면적을 증가시켜 시료가 vial 벽에 흡착되는 것을 최소화 한다. Ethylene glycol은 dioxane scintillation cocktail에 anti-freeze로 사용된다. Gamma와 X-ray 계측 효율을 증진시키기 위하여 tetrabutyl tin과 같은 중금속 물질은 넣기도 한다.

Scintillation vial은 시료와 scintillator cocktail이 함께 들어있는 용기로써 scintillator로부터 발생한 빛을 통과시켜야 하고 cocktail의 유기용매를 휘발시키지 말아야 한다. Low-potassium borosilicate glass는 화학물질을 투과시키지 않고 반응성이 없고 빛을 투과시키는 성질도 좋아 scintillation vial의 재료로 많이 사용된다. 그러나 불순물로 존재하는 ^{40}K 때문에 플라스틱 vial보다 background가 높다. Polyethylene vial은 저렴한 가격 때문에 인기가 있다. 방사능 준위가 낮은 석유로부터 만들어진 high density polyethylene으로 만들어 지기 때문에 vial 자체의 background가 낮은 장점이 있다. 그러나 primary solvent가 polyethylene을 투과 및 증발로 인한 cocktail의 조성 변화 등으로 background count rate와 external standard 측정에 영향을 줄 수 있다. 이런 이유로 계측이 완료 후 재계측을 위한 보관용으로의 사용이 곤란하다. Teflon vial은 solvent 투과율이 낮고 background 또한 매우 낮기 때문에 가장 좋은 vial이지만 가격이 비싸다. Polyethylene의 단점과 teflon vial의 단점을 개선한 teflon이 코팅된 vial이 판매되고 있다. Teflon-coated vial은 가격도 저렴하고 background도 낮으며 solvent 투과율 또한 낮기 때문에 요즘 많이 사용된다.

3.2. 액체섬광계수기의 Background

PMT 자체의 noise에 의한 것으로 두 개의 PMT에서 생성되는 count rate(pulse)는

$$N = 2N_1 \times N_2 \times T \quad (6)$$

의 관계를 갖는데 여기서 T는 PMT의 분해능이다. 이러한 noise를 최소화하기 위하여 noise가 낮은 PMT를 선택하여야만 한다. T = 20 ns이고 $N_1 = N_2 = 40000$ cpm 이라면 $N=1.1$ cpm이다. 그러나 1.1 cpm은 저준위 방사능을 계측하기에는 너무 높은 값이므로 액체섬광계수기에 사용되는 PMT의 noise는 4000 cpm이하만 사용한다. Delay coincidence circuit은 이런 noise와 chemiluminescence, phosphorescence 등을 제거해준다.

하나의 PMT는 다른 PMT 표면의 유리에 의한 Cerenkov 현상이나 electron discharge의 결과로 생긴 빛을 감지할 수 있는데 이러한 현상을 crosstalk이라 한다. Cerenkov 광은 우주선 입자나, 우라늄과 토륨의 decay series에 있는 핵종들과 ^{40}K 에서 방출되는 high energy β 선에 의해 생긴다. 이러한 핵종들은 유리 재질에 소량 존재할 수 있다. 그러나 이러한 현상(optical crosstalk)은 양쪽 PMT에서 동시에 감지되는 신호이지만 신호의 크기가 서로 다르기 때문에 Amplitude disparity discrimination (= Left-right Comparator(LRC) = Pulse Amplitude Comparison(PAC))와 같은 장치에 의해서 제거될 수 있다.

기기 재질 자체에 포함된 방사능 물질 때문에 생기는 background는 저준위 납과 전도도가 높은 구리 등을 shield로 사용하여 낮출 수 있다. 유리 vial은 ^{40}K 을 포함하고 있는데 이 ^{40}K 이 Cerenkov 광을 발생시켜 ^3H spectrum 분석에 간섭을 하

거나 cocktail과 반응하여 spectrum의 high channel쪽에서 noise를 만들기도 한다. Background는 유리, quartz, polyethylene, teflon 순서로 낮다. Phosphorescence(인광)은 nylon이 가장 높고 polyethylene, 유리 순이다.

High energy muon, proton, electron($170 \text{ particles/s/m}^2$) 등의 우주선은 passive shield와 anticoincidence guard counter에 의해서 제거 될 수 있다.

또 지각 및 건축물의 환경에서 오는 감마선 과의 Compton 효과로 인하여 간섭을 받는데 이러한 영향을 제거하기 위하여 passive shielding의 사용이 필수적이다. Background는 어떠한 크기의 shield를 사용하더라도 환경으로부터 오는 감마선의 양에 관계가 있으므로 환경준위가 낮은 실험실이 최선이다. Radio frequency noise를 제거하기 위해서는 기기 내부에 안테나를 장치하기도 하며, Static electricity로 인한 background는 Deionizer를 사용하여 제거한다.

3.3. 화학발광(Chemiluminescence)

화학적 에너지에 의해서 생성되는 빛을 화학발광이라 하는데 LSC는 방사능 붕괴의 에너지를 빛의 형태로 해석하는데 기초를 두고 있기 때문에 화학발광의 영향을 받을 수 있다.

알칼리 용액이나 산소 라디칼(oxygen radical) 같은 것이 존재할 경우에 화학발광이 일어날 수 있다. 형광체(fluor)는 어떠한 형태이던 β 선의 에너지가 아니라도 주위의 어떤 형태의 에너지라도 받아 여기(excited)되면 빛으로 내놓아, 결국은 이 빛은 PMT에서 감지될 수 있는 것이다. 산화제나 과산화물(peroxide)는 산소 라디칼을 생성시키므로 이러한 것이 없도록 해야 한다. 생명체로부터 만들어진 대부분의 시료는 화학발광을 일으킬 가능성이 있다. 그러나 그 양은 무시할 만하다. 1회 방사능 붕괴 때 생성되는 photon의 수는 많은 반면에 1회의 화학발광

event에 의해 생성되는 photon의 수는 1개이다.

대부분의 현대식 LSC는 두 개의 PMT와 coincidence circuit를 가지고 있으므로 한 방향으로 날아가는 하나의 photon은 언제든지 한쪽의 PMT에서만 감지되므로 coincidence gate에 의해서 제거된다. 화학발광이 거의 동시에 두 번 일어난다면 (coincidence gate의 resolving time보다 짧게) 이때 생긴 두 개의 photon이 양쪽 PMT로 각각 들어 간다면 이것은 방사능 붕괴로 계측된다. 화학발광을 낮추기 위해서는 시료의 pH를 7이하로 만들어야 한다. 또한 화학발광은 시간이 경과함에 따라 감소한다. 화학발광 decay는 몇 분에서 경우에 따라서는 몇 일 동안 진행되기도 한다. 온도를 35 °C까지 증가시키면 화학발광을 일으키는 반응 속도가 증가되어 반응 물질을 없애는 효과가 있다(burning-off). 온도를 낮추면 화학발광 반응 속도는 감소되어 효과는 무시할 만 하지만 오래간다.

3.4. 소광현상(Quenching)

β 붕괴에 의해서 생성되는 photon의 수, 즉 빛의 세기는 방출되는 β 선의 에너지에 비례한다. PMT의 photocathode에서 생성되는 photoelectron은 PMT로 들어오는 photon의 수에 비례한다. 따라서 PMT의 pulse 크기는 방출되는 β 선의 에너지에 비례한다. 그러나 생성된 빛이 PMT까지 가는 경로에는 빛의 세기, 즉 photon의 개수를 감소시키는 요인들이 존재하는데 이러한 요인들을 소광(quenching)이라 한다. 결과적으로 소광으로 인하여 PMT의 전기적 pulse 크기를 감소시킨다. 이러한 효과는 spectrum의 peak를 낮은 에너지 쪽으로 이동시킴과 동시에 total count rate를 감소시키는 결과를 초래한다.

화학소광(chemical quenching)은 섬광(scintillation) 기작이 일어나려면 형광체의 여기(excitation)가 일어나야 하는데 여러 형태로 이 형광체의 여기를 방해하는 것

이다. 특히, 전기음성도가 큰 원소, 즉 할로젠 원소들에 의해서 화학소광은 잘 일어난다. 이들 원소는 전자를 끌어당겨 자신의 최외각 궤도에 채우는 경향이 있다. 이들 원소들이 β 선의 에너지를 없애버림으로써 β 선은 더 이상 섬광 용기(scintillation vial) 안에서 빛을 생성시키지 못한다.

Primary solvent 이외에 다른 분자들이 많으면 β 선이 primary solvent에 에너지를 전달하는 과정에 방해로 받는다. 이러한 현상은 primary solvent가 희석되어 생긴 것으로 해석할 수 있으므로 희석소광(dilution quenching)이라고 한다. 또 다른 화학소광은 여기된 primary solvent가 자신의 에너지를 근처의 형광체에게 전달하지 못하고 주위의 다른 분자들에게 빼앗기는 것을 방해소광(inhibition quenching)이라고 한다. 이중결합, 삼중결합이 많은 분자들이 있으면 소광이 잘 일어난다. 광학소광(optical quenching)은 컬러소광(color quenching)이라고도 불리며 섬광체(scintillator)로부터 방출된 빛이 PMT로 가기 전에 색소물질 등에 의해서 흡수되는 현상이다.

물리소광(physical quenching)은 빛의 산란 때문에 결과적으로 PMT로 가는 빛의 양이 줄어드는 현상으로 시료에 입자가 있거나 침전물이 존재 할 경우나 용기 재질에 의한 굴절 등에 의하여 일어난다.

방출하는 β 선의 에너지가 높은 핵종들(^{14}C , ^{32}P , α 핵종)은 소광에 의해서 주로 spectrum의 이동이 일어나고 count 수의 변화는 매우 작게 일어난다. 그러나 ^3H 와 같은 저에너지 핵종들은 큰 count 수의 변화와 spectrum의 이동이 동시에 일어난다.

3.5. 소광 보정(quenching correction)

소광의 가장 중요한 영향은 시료의 방사능을 제대로 측정하지 못하게 만드는

것이다. 모든 시료에는 항상 소광이 존재하며 소광의 정도는 시료에 따라 모두 다르게 나타나므로 각각의 시료에 대해 소광 보정을 해야 한다. 소광 정도가 다른 여러 가지 표준시료를 준비하여 소광과 계측효율간의 상관관계를 구해야 한다.

LSC로 시료를 계측 시 계측시료의 quenching effect(소광효과)를 보정하기 위하여 일반적으로 소광보정곡선법과 표준시료 대비법을 사용한다. 소광보정곡선법은, 방사능 농도가 동일하면서 소광 정도가 다른 일련의 표준시료를 만들어 소광계수(quenching parameter)와 계측효율간의 상관관계곡선(quenching correction curve)을 작성한 다음 그 상관곡선을 이용하여 실제 시료의 소광계수로부터 계측효율을 구하여 시료의 방사능을 계산하는 방법이다. 소광보정곡선을 한 번 작성하면 매번 시료 측정 시 표준시료를 만들지 않아도 된다는 장점이 있는 반면 소광 정도가 다른 표준시료를 여러 개 만들어야 하며 소광계수와 계측효율간의 상관곡선 작성시 오차가 발생할 우려가 있는 단점이 있다. 또한, 계측 시 최적 측정영역은 자동적으로 결정되기 때문에 표준시료 대비법보다 background가 약간 높다.

표준시료 대비법은 계측하고자 하는 시료와 동일한 조성으로 공시료와 표준시료를 만들어 세가지 시료를 동시에 계측한 후 표준시료의 계수율을 기준으로 하여 시료의 방사능을 계산하는 방법이다. 이 방법은 계측 후 최적의 측정영역을 인위적으로 설정할 수 있으므로 소광보정곡선법 보다 최소검출가능농도가 낮다. 그러나 계측시료, background 시료 및 표준시료의 소광의 정도가 다른 경우는 측정결과와 오차를 유발할 가능성과 시료 계측 시 마다 매번 표준시료를 만들어야 한다는 단점이 있다. 따라서 방사능 농도가 매우 낮고 높은 분석정밀도가 요구되는 시료의 경우에는 최소검출가능농도가 낮은 표준시료 대비법을 사용하는 것이 적절하나, 방사능 농도가 다소 높고 환경모니터링과 같이 다량의 시료를 단순 반복적으로 신속히 측정해야 하는 경우에는 소광보정곡선법이 적절하다.

소광의 정도를 측정하는 방법들에는 Sample Channel ratio method(SCR) External Standard Channel(ESC), Spectral Quenching Parameter of Isotope(SQP(I)), Spectral Quench Parameter of External standard method(SQP(E)) 등 여러 가지가 있다.

SQP(I)는 Spectrum의 peak 부분 (in the center of the gravity of the spectral distribution)의 channel number이다.

SQP(E)는 Compton electron에 의해 생성된 scintillation spectrum의 total intensity의 1%인 지점의 channel number이다. 시료를 측정하기 전에 LSC기기 내부에 장착된 감마표준선원(external standard capsule)으로 부터 나오는 감마선을 시료에 주어진 시간 동안 조사시켜 발생하는 Compton electron의 scintillation spectrum으로부터 SQP(E)를 계산하는 것이다. SQP(I)가 매우 낮은 준위의 시료에서는 소광 정도를 잘 평가하지 못하는 데 반하여 SQP(E)는 매우 낮은 준위의 시료에서도 매우 효과적이며 빠르게 소광 정도를 측정한다. External standard source로는 ^{226}Ra 또는 ^{152}Eu 등이 사용된다.

III. 분석방법

1. 시료 채취 및 전처리

시료채취 지점은 나무나 다른 구조물에 의해 가려지지 않은 개활지이고 침식, 붕괴, 인위적 교란 등의 영향이 적은 지역으로 토양은 8 개의 미 경작지에서 , 이끼는 6 개 지역을 선정하여 채취 하였다. 전체 시료 채취 지점은 Fig. 9에 표시 하였다 빨간색으로 표시한 곳은 토양과 이끼 두 시료를 다 채취한 지역이고 검은색으로 표시한 지역은 토양 시료만 채취한 지역이다.

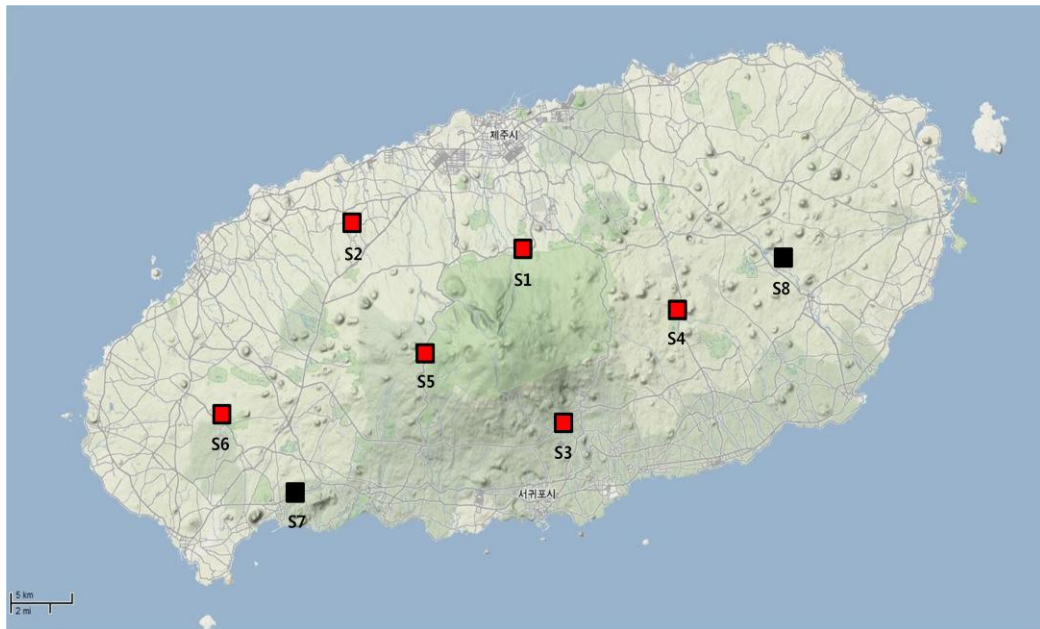


Fig. 9. Sampling sites of Jeju island.

토양시료는 일정 면적에 해당하는 지점을 선정하여 채취하여 시료의 양이 거의 일정하나 토양시료와 달리 이끼시료의 경우 각 지역에 따라 존재하는 양의 차이가 크기 때문에 해당 지역에서 채취할 수 있는 한 많은 양을 채취하여 처리

하였다. 시료채취 지점 이름 및 채취시간 등의 정보는 토양과 이끼를 각각 Table 16, Table 17에 나타내었다. 모든 시료는 전체 건조질량에서 50g씩을 취하여 분석에 이용하였고, 전체 50g이 나오지 않은 이끼 시료는 전체를 분석에 이용하였다.

Table 16. Information of mosses sampling sites and weight of samples

Site no.	Sampling site coordinate	Sampling date	Total Sample dry weight (g)	Analysis weight (g)
S1	33 25.2858 N 126 33.2488 E	2011-11-16	137.1	20.0
S2	33 27.385 N 126 24.387 E	2011-12-29	71.40	38.0
S3	33 17.980 N 126 35.147 E	2012-04-12	69.00	69.0
S4	33 23.547 N 126 41.213 E	2012-05-08	152.3	50.0
S5	33 22.226 N 126 28.311 E	2012-06-08	29.75	30.0
S6	33 19.265 N 126 17.126 E	2012-08-10	157.3	50.0

Table 17. Information of soil sampling sites and weight of samples

Site no.	Sampling site coordinate	Sampling date	Total Sample dry weight (g)	Analysis weight (g)
S1	33 25.2858 N 126 33.2488 E	2011-11-16	646.70	50.0
S2	33 27.385 N 126 24.387 E	2011-12-29	474.00	50.0
S3	33 17.980 N 126 35.147 E	2012-04-12	335.40	50.0
S4	33 23.547 N 126 41.213 E	2012-05-08	158.66	50.0
S5	33 22.226 N 126 28.311 E	2012-06-08	205.84	50.0

S6	33 19.265 N 126 17.126 E	2012-08-10	220.50	50.0
S7	33 15.792 N 126 19.699 E	2012-01-06	437.90	50.0
S8	33 25.146N 126 46.561E	2012-01-04	342.90	50.0

1.1. 토양시료의 채취 및 전처리

토양의 채취지점은 유토에 의한 침식과 붕괴가 없는 지점으로 인위적인 교란이 없는 평평한 지역의 일정 면적을 선정하였다. 보통의 ^{90}Sr 분석용 토양은 토양 채취기(Core sampler 50 mm ϕ × 50 mm)를 이용하여 지표면에서 0~5cm 깊이까지 채취하거나, 그 이상의 깊이(5~30cm 심토)를 채취하는 토양채취기(Depth profile sampler 50 mm ϕ × 300 mm)를 사용한다. 이는 5 cm 깊이 단위로 ^{90}Sr 의 거동 또는 깊이별 분포 특성을 보기 위한 연구목적에 맞춘 방법이다. 그러나, 본 연구에서는 후쿠시마 원전 사고와 같은 사고 발생시 바로 우리나라로 날라와 낙진으로 떨어진 핵종 중 ^{90}Sr 을 측정하기 위하여 고려한 방법을 이용하여 채취하였다.

위에서 언급한 내용에 해당하는 지역에 500 mm × 500 mm면적을 지정하여 먼저 표층의 유기물(낙엽, 나뭇가지, 자갈 등)을 제거한다. 삽을 이용하여 표면부터 1 cm깊이까지 토양을 긁어낸다. 이때 시료량은 약 1~2 kg정도 채취하며 폴리에틸렌 백에 넣고 밀봉한다. 밀봉된 폴리에틸렌 백에는 시료채취 날짜 및 채취시간, 장소 명칭 및 번호 등 시료의 정보를 labeling 해준다.

채취해온 시료는 실험실로 가져와 미리 무게를 측정한 신문지나 tray에 펼쳐놓는다. 시료에 포함된 돌, 나뭇잎, 식물 뿌리 등의 이물질을 제거하고 fresh weight를 측정한다.

이후 약 24-48시간 정도 실온에 방치시켜 풍건시키며, 이때 뭉쳐있는 토양 덩

어리들을 잘 부숴준다. 한번에 여러 시료를 취급할 경우 시료들이 서로 바람 등의 요인에 의해 날려 서로 섞이지 않도록 주의한다.

풍건이 완료된 토양은 105℃ 열풍건조기(dry oven)에 약 24-48시간 정도 건조시킨 후 건조질량(dry weight)을 측정한다. 건조된 토양시료는 남아있는 이물질을 다시 제거해 준 후 최종적으로 무게를 잰다.

1.2. 이끼시료의 채취 및 전처리

이끼는 토양과 마찬가지로 나무나 다른 구조물에 의해 가려지지 않은 개활지이고 인위적 교란이 없는 곳에서 토양 위에서 자라는 이끼가 아닌 돌 위에서 자라는 이끼를 채취하였다. 돌에 붙어있는 이끼들 중 돌의 경사가 급하지 않고, 상단에서 자라는 이끼만을 채취하였으며, Fig. 10은 S3 지점의 토양과 이끼의 채취 전 사진이다. 채취한 이끼는 폴리에틸렌 백에 담아 밀봉한다. 이끼는 건조시켜 그라인더로 갈면 그 부피가 매우 줄어들고 무게 또한 차이가 나므로 최대 약 2kg정도 채취한다. 토양과 마찬가지로 폴리에틸렌 백에는 시료채취 날짜 및 시간, 장소 명칭 등의 시료의 정보를 labeling 한다.

채취해온 이끼의 초기질량을 잰 후, 이끼를 상온에 24시간 동안 건조시킨다. 건조시킨 이끼에 들어있는 이물질을 걸러내고 fresh weight를 잰다. 이끼에 함유된 것이 아닌 낙진으로 묻어있는 방사성동위원소는 배제하기 위하여 흐르는 물에 씻어낸 뒤 105℃ 오븐에 24-48시간 정도 완전 건조시킨다. 건조된 이끼는 회화시키기 용이하게 그라인더를 이용하여 간다.



Fig. 10. Moss sample and soil sample in sampling site of S3.

2. 화학처리과정

토양 시료와 이끼 시료의 화학처리 과정은 Fig. 11 에 나타내었다. 건조된 토양 시료 50 g 을 도가니에 옮겨 담고, 갈려진 이끼 시료 또한 수 g 에서부터 최대 50 g 을 도가니에 옮겨 담아 전기로에 넣고 550℃에서 24 시간 이상 회화시켜 유기물을 제거하였다. 회화된 시료를 500 mL 둥근 플라스크에 옮기고, 안정 Sr carrier ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 10.0 mg/mL) 0.1 ml 와 9.0 M HCl 250 mL 를 첨가하였다. Hot plate 에서 가열하면서 교반시켜 Sr 성분을 이끼로부터 추출하였다. 추출한 Sr 성분은 여과지 Whatman No. 2 를 사용하여 여과하였다. 여과된 액에 20 g 의 oxalic acid 을 첨가한 후, 이 혼합 용액에 암모니아수(NH_4OH)를 250 mL 정도 첨가하여 pH 를 4 정도로 조정하면 Sr 옥살산염이 공침되어 침전물이 생성된다. 이 공침 된 침전물을 여과한 후 얻어진 옥살산염 혼합물에 진한 질산을 사용하여 옥살산염을 분해한 후 증발 건조 시킨다. (만일 옥살산염 분해가 불완전 하면 침전물을 전기로에 넣고 550 °C로 회화시켜 유기성분을 완벽히 제거한다.) 증발 건조된 시료를 6.0M HNO_3 10.0 mL 에 녹인 후 시료매질로부터 Sr 만을 분리하기 위해 6.0M HNO_3 으로 세척한 Sr-specific resin 이 들어있는 컬럼에 통과 시킨다. 6.0M HNO_3 20.0 mL 을 사용하여 컬럼을 세척하여 Ca 및 Y 등의 방해원소를 제거한다. 증류수 10.0ml 를 사용하여 Sr-specific resin 에 흡착된 Sr 을 용출한다. Sr-specific resin 을 이용하여 추출한 ^{90}Sr 을 low-potassium vial 에 10.0 mL 옮기고, 이중 1 mL 를 정취하여 안정 Sr 회수율을 확인하기 위한 ICP 측정용으로 따로 보관한다. 나머지 9.0 mL 은 다시 가열하여 완벽히 증발시킨 후 2.0 mL 의 증류수로 다시 녹여 액체섬광체 (Ultima Gold, Packard Instrument)를 18.0 mL 가하여 cocktail 을 만들면, ^{90}Y 의 생성이 이루어지지 않은 순수 ^{90}Sr 만 있는 상태로 시간이 지나면 발생하는 ^{90}Y 의 방사능을 보정해 주지 않아도 되기 때문에 바로 LSC(Liquid Scintillation Counter, Quantulus 1220, Perkin Elmer Co.)를 이용하여 측정하였다. 안정 Sr 회수율을 측정하기 위해 따로 보관한 1.0 mL 용출액은 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer OPTIMA 7300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 회수율을 측정한다.

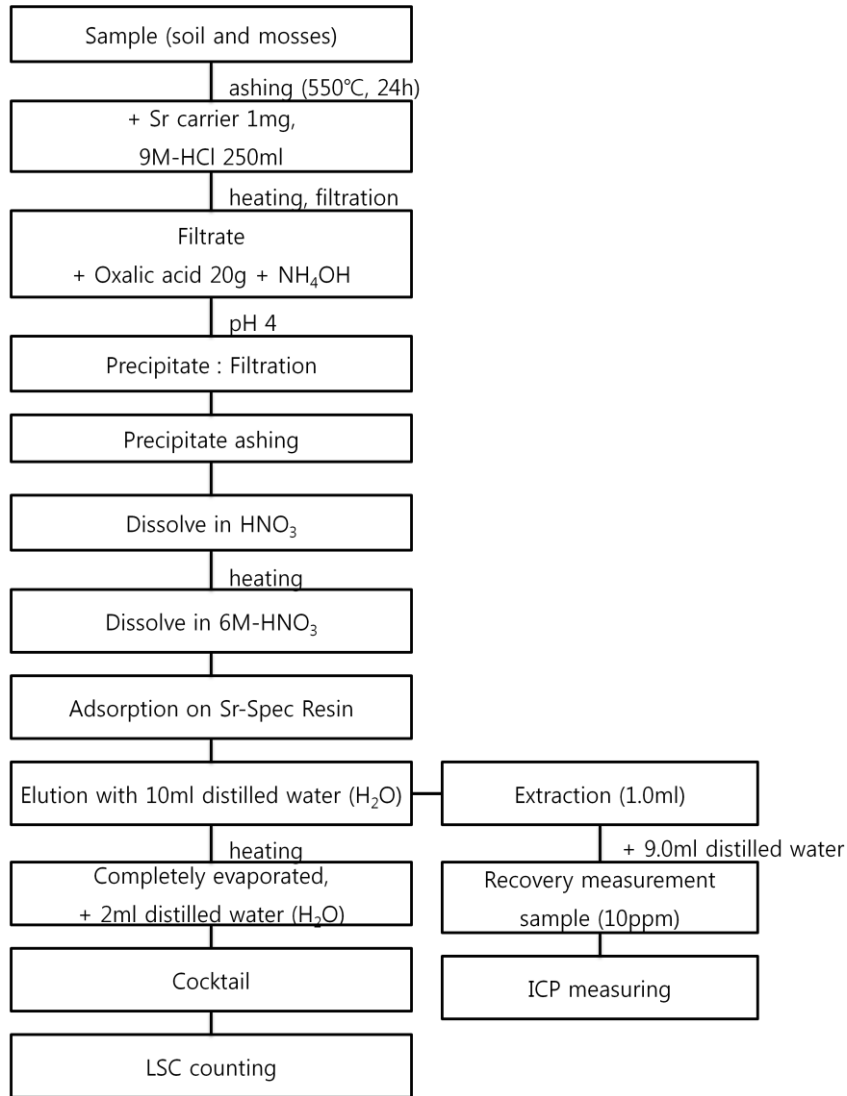


Fig. 11. Chemical separation procedure.

3. 측정조건 확립

본 연구에서 사용된 LSC는 극저준위까지 측정이 가능한 Quantulus 1220(Perkin Elmer Co.)로 일반적인 LSC의 단점을 보완하여 매우 낮고 안정한 백그라운드와 α, β 방출 핵종을 동시에 측정할 수 있다. 이 LSC를 사용하기 위해서는 먼저 몇 가지 측정 조건을 미리 설정하여 효율을 구하고 소광보정(quenching correlation)을 하여 시료의 방사능을 측정할 수 있도록 해야 한다.

먼저 LSC의 ^{90}Sr 에 대한 효율을 측정하기 위하여 한국표준과학원(KRIS)에서 ^{90}Sr 표준선원(Certification No. 1107-00441-001)을 구입하였다. 소광 보정 측정을 하기 위하여 불순물에 의한 소광효과(quenching effect)은 표준소광인자 (standard quenching parameter; SQP)를 사용하여 보정하였다. 소광 보정 측정 조건은 다음 Table 18에 나타내었다.

Table 18. Measuring condition of quenching correlation

Sample No.	Standard source vol. (ml)	Nitromethane vol. (ml)	0.1M HCl vol. (ml)	Scintillator vol. (ml)	Total vol. (ml)
1	1.000	0.000	4.000	15.000	20.000
2	1.000	0.020	3.980	15.000	20.000
3	1.000	0.040	3.960	15.000	20.000
4	1.000	0.060	3.940	15.000	20.000
5	1.000	0.080	3.920	15.000	20.000
6	1.000	0.100	3.900	15.000	20.000
7	1.000	0.200	3.800	15.000	20.000
8	1.000	0.300	3.700	15.000	20.000

불순물은 소광제로 가장 많이 쓰이는 nitromethane을 표준선원($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$)에 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30 ml를 각각 첨가하여 소광 영향 정도를 측정하였다.

LSC에서 optical crosswalk를 최소화하기 위하여 최적의 PAC(Pulse Amplitude Comparison) level을 설정해 줄 필요가 있다. 이 PAC level은 1에서부터 255까지 설정할 수 있으며 1부터 시작하여 적당한 값으로 변경하면서 ^{90}Sr 표준 선원을 사용하여 측정하였다.

Sr-specific resin을 사용하여 ^{90}Sr 표준 선원에서 함께 존재하고 있는 ^{90}Y 을 분리하고 resin 에 흡착된 ^{90}Sr 을 0.05M HNO_3 의 양을 달리하여 순차적으로 가하여 용출하였을 때 ^{90}Sr 의 회수 결과를 확인하였다. 그 절차는 다음과 같다.

Poly-Prep Column(ϕ 8×40 mm, BIO-RAD)에 0.5 g Sr-specific resin을 넣는다. resin을 0.05 M과 6.0 M HNO₃ 2.5 mL로 각각 1 회씩 세척한다. ⁹⁰Sr 표준선원 용액 1 mL(activity 1677.6 dpm)를 컬럼에 가한다. 2.5 mL HNO₃으로 4 회 세척한다(이는 Sr을 제외한 다른 이온들은 제거시키기 위한 과정). 0.05 M HNO₃으로 1.0, 2.0, 3.0, 3.0, 3.0 mL로 순차적으로 가하여 컬럼 내의 resin에 흡착된 Sr을 용출 후 회수한다. 회수된 용액에 Cocktail을 가하여 LSC로 측정한다.

다음은 환경시료 측정 시 적용시킬 효율 및 조건을 결정하기 위한 것으로 ⁹⁰Sr 표준 선원을 Sr-Specific resin에 통과시켜 ⁹⁰Y을 분리하고 ⁹⁰Sr의 quenching correlation을 측정하였다. 위에서 시행한 quenching correlation은 단순히 LSC 기기자체의 효율계산이 목적이었으나, 본 과정은 Sr-specific resin을 이용하여 순수하게 얻어진 ⁹⁰Sr만을 분리할 경우의 quenching correlation을 측정하고 quenching correlation curve를 구하여 효율을 구함으로써 실제 환경시료에 적용하기 위한 단계이다. ⁹⁰Sr quenching correlation 측정 조건은 다음 Table 19에 나타내었다. 먼저 ⁹⁰Sr/⁹⁰Y 표준선원 용액 5.0 mL (27.96 Bq/mL)를 취하여 50 ml teflon 비이커에 넣고 증발 건조 시킨다. 증발 건조 시킨 ⁹⁰Sr/⁹⁰Y을 6.0 M HNO₃ 용액 10.0 mL를 가하여 녹인다. 6.0 M HNO₃용액으로 전처리한 Sr-specific resin이 들어있는 컬럼에 이 표준 시료를 흡착시킨다(⁹⁰Y은 흡착되지 않음). 이후 6.0 M HNO₃ 용액 30mL로 컬럼을 충분히 세정한다. resin에 흡착된 ⁹⁰Sr은 5.0 mL 증류수를 4 번 가하여 용출시킨다. 용출된 증류수를 증발 건조 후 0.1M HCl용액 10.0 mL에 녹인다. 10.0 mL의 용액을 5 개의 vial에 2.0 mL씩 나누어 담아 quenching agent로 가장 많이 사용되는 nitromethane을 0에서 600 μ L까지 순차적으로 첨가시킨 후 scintillator 용액을 첨가하여 총 20 mL cocktail을 제조하여 LSC로 측정한 결과를 이용하여 quenching curve를 작성한다.

Table 19. Measuring condition of ⁹⁰Sr quenching correlation with Sr-specific resin

Sample No.	Standard source vol. (ml)	Nitromethane vol. (ml)	Scintillator vol. (ml)	Total vol. (ml)
1	2.000	0.000	18.000	20.000
2	2.000	0.150	17.850	20.000
3	2.000	0.300	17.700	20.000
4	2.000	0.450	17.550	20.000
5	2.000	0.600	17.400	20.000

4. 방사능 및 스펙트럼 측정

LSC는 Perkin Elmer Co.에서 제공된 소프트웨어 WinQ 1.1를 이용하여 구동한다. WinQ 1.1에서 protocol의 내용들인 PAC level, 계측에 이용될 Channel 영역, 측정시간, 측정 시료명, 측정할 횟수 등을 설정한다. 측정된 결과는 Registry라는 파일에 저장되며 이 파일에는 기본적인 protocol 설정에 관련된 모든 정보가 나와있으며 계측시간, 측정된 CPM 등이 기록된다. 저장된 spectrum은 EASY view 1.0 소프트웨어를 이용하여 확인할 수 있다. 또한 EASY view 1.0에서는 LSC의 효율 등의 정보를 넣으면 바로 DPM, 즉 방사능 값으로 환산시켜 얻을 수 있다.

5. 회수율 측정

시료를 화학처리 하는 과정이 제대로 이루어지고 순수하게 Sr을 분리해냈는지 알기 위해서는 carrier의 회수율을 측정함으로써 확인 할 수 있다. 여기서 사용되는 carrier는 Sr의 안정 동위원소로 보통 발연질산법에서는 100 mg정도를 9M HCl 추출 시 첨가하여준다. 그러나 Sr-specific resin을 사용하는 방법에서는 resin의 capacity가 작기 때문에 수 mg이내의 안정 Sr을 carrier로 넣어주어야 한다. 이에

따라 정확히 몇 mg의 carrier를 첨가해야 높은 회수율을 얻을 수 있는지에 대한 어떠한 방법 또는 과정이 제시되고 있지 않기 때문에 본 연구에서는 Sr-specific resin을 사용하여 Sr을 분석할 때 첨가해야 하는 carrier의 양을 달리하여 회수율을 측정해 보는 실험을 진행하였다.

안정 Sr carrier ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 10 mg/mL) 용액을 0.01, 0.1, 1, 10, 10 mL 씩 취하여 각각 0.1, 1.0, 10, 100 mg의 안정 Sr가 resin에 통과하도록 한 후 전체 농도를 10.0 ppm으로 맞춰 ICP를 이용하여 HNO_3 용액에 잔류하고 있는 Sr의 농도와 용출되어 회수된 증류수 속의 Sr 농도를 확인하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 측정조건 결정

Quenching correlation 측정하기 위하여 소광제로 가장 많이 쓰이는 불순물 Nitromethane을 표준선원($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$)에 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30 ml를 각각 첨가하여 소광 영향 정도를 알아보았다. 그 결과는 아래 Table 20에 나타내었으며 측정 결과를 이용하여 quenching correlation curve는 다음 Fig. 12에 나타내었다.

Table 20. Result of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ Quenching correlation

Nitromethane vol. (ml)	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.20	0.30
SQP(E)	852.62	804.78	762.52	726.16	693.46	669.13	560.87	485.50
DPM (Sr+Y)	111.84	111.84	111.84	111.84	111.84	111.84	111.84	111.84
Average CPM (Sr+Y)	70.88	72.80	77.86	77.46	77.96	77.76	64.71	51.67
Efficiency (%)	63.38	65.09	69.62	69.25	69.71	69.53	57.86	46.20

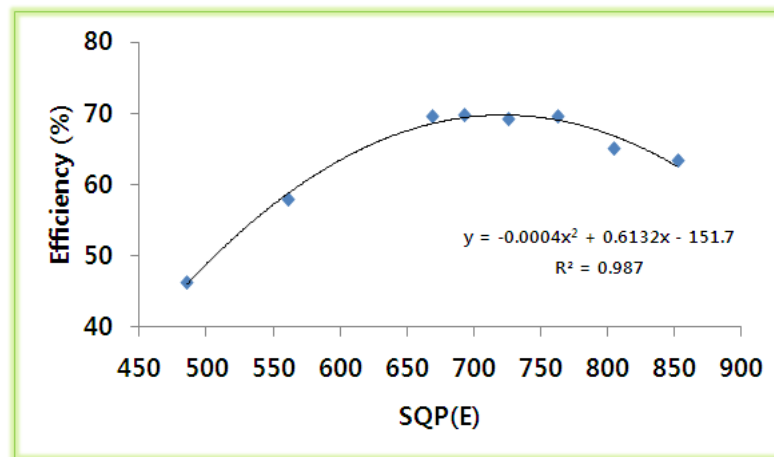


Fig. 12. Quenching correlation curve of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

LSC에서 optical crosswalk를 최소화하기 위하여 최적의 PAC(Pulse Amplitude Comparison) 를 설정하기 위하여 1에서부터 255까지 적당한 값으로 변경하면서 ⁹⁰Sr 표준 선원을 사용하여 측정한 결과는 다음 Table 21과 같으며 각 조건에 따른 스펙트럼의 변화는 Fig. 13에 나타내었다.

Table 21. Result of measuring PAC(Pulse Amplitude Comparison)

PAC Level	1	20	40	60	80	100	150	200	250
Average CPM (Sr+Y)	38288.75	38201.25	38286.36	38104.10	37919.76	37968.42	37494.01	36381.08	18120.16
Efficiency (%)	68.47	68.31	68.47	68.14	67.81	67.89	67.05	65.05	32.40

* Sr standard source (activity) : 55,920 dpm

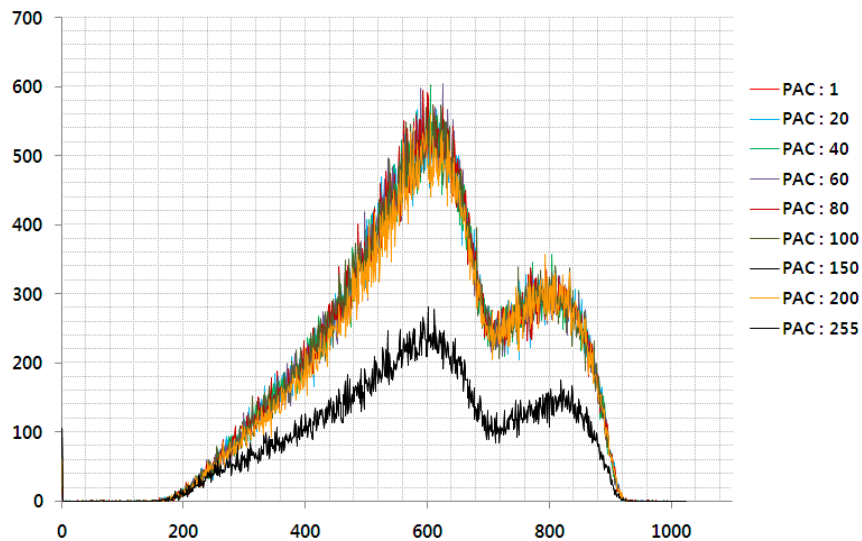


Fig. 13. Spectra of ⁹⁰Sr and ⁹⁰Y in the various PAC.

PAC값이 1~200까지는 효율 값이 68.47~65.05%로 큰 차이는 나지 않았지만 200이상 값에서는 크게 떨어졌다. PAC값이 1일 때 가장 높은 효율 68.47%이 나타났으므로 최적의 PAC값은 1로 결정하였다.

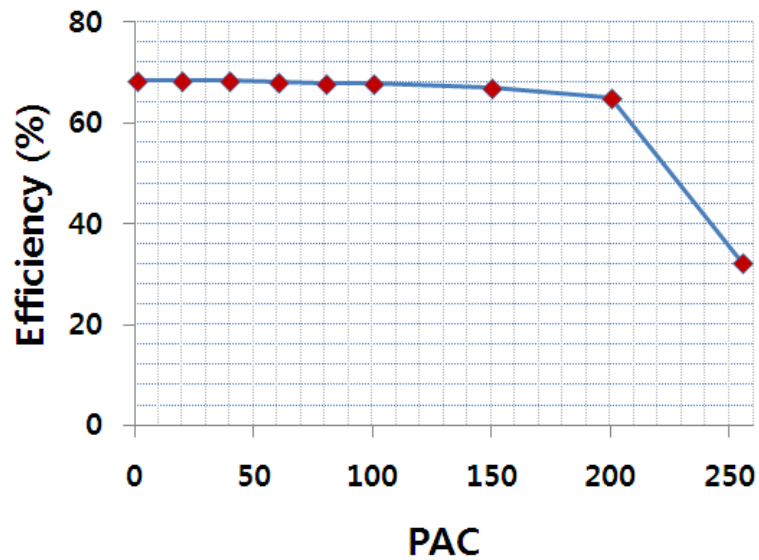


Fig. 14. Counting efficiency values for the ⁹⁰Sr and ⁹⁰Y in the various PAC.

Sr-specific resin을 사용하여 ⁹⁰Sr 표준 선원에서 함께 존재하고 있는 ⁹⁰Y을 분리하고 resin 에 흡착된 ⁹⁰Sr을 0.05M HNO₃의 양을 달리하여 순차적으로 가하여 용출하였을 때 ⁹⁰Sr의 회수한 결과는 아래 Table 22에서 볼 수 있다.

Table 22. Result of ⁹⁰Sr recovery, 0.05M HNO₃ were added sequentially eluted ⁹⁰Sr adsorbed Sr-specific resin

	1st (1ml)	2nd (2ml)	3rd (3ml)	4th (3ml)	5th (3ml)	Total
CPM	6.37	586.30	543.61	24.37	9.20	1168.33 (69.64%)

* Sr standard source (activity) : 1677.6 dpm

Sr-specific resin 흡착 후 ⁹⁰Sr 을 용출하여 회수하기 위해서는 최소 9.0 ml 이상 0.05M-HNO₃ 나 증류수를 가해줘야 한다. 또 Fig. 15, Fig. 16 에서 보면 Sr-specific resin 회수 후 바로 LSC 로 측정 한 경우에는 ⁹⁰Sr 에 해당하는 스펙트럼만 나타났지만, 2 일 경과 후 스펙트럼 에는 ⁹⁰Sr 의 딸핵종인 ⁹⁰Y 의 스펙트럼이 나타남을 확인할 수 있었다.

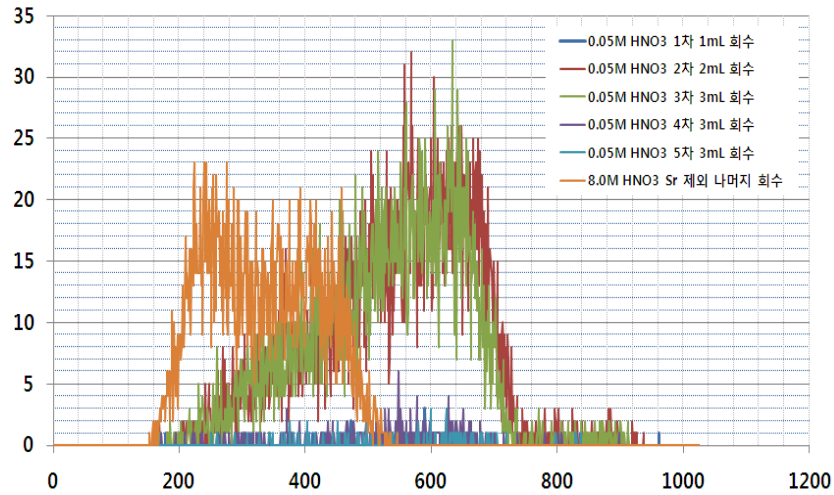


Fig. 15. Spectra of ^{90}Sr in full spectrum DPM counting mode after column separation (0day).

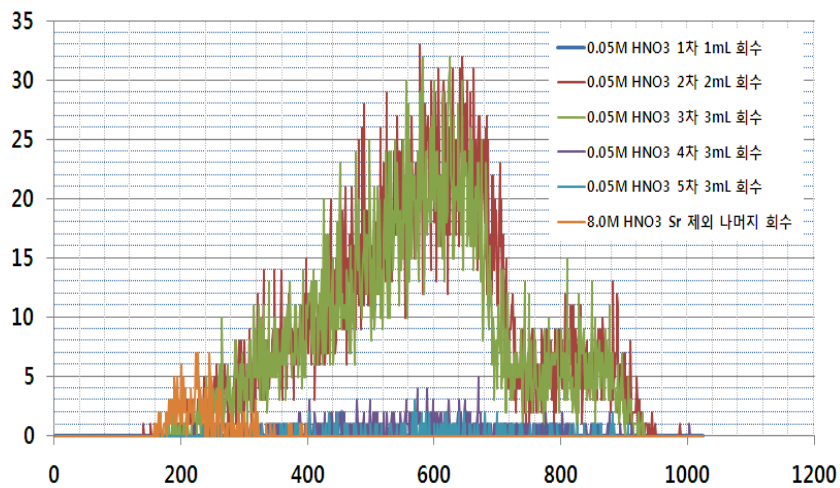


Fig. 16. Spectra of ^{90}Sr in full spectrum DPM counting mode after column separation (2day).

다음은 환경시료 측정 시 적용시킬 효율 및 조건을 결정하기 위한 것으로 ^{90}Sr 표준 선원을 Sr-Specific resin 에 통과시켜 ^{90}Y 을 분리하고 순수 ^{90}Sr 의 quenching correlation 을 측정하고 quenching correlation curve 를 구하여 효율을 구하였다. 측정결과는 Table 23 에 나타내었으며, 각각에 해당하는 스펙트럼의 변화는 Fig. 17 에 나타내었다.

Table 23. Result of measuring ⁹⁰Sr quenching correlation

Nitromethane vol. (ml)	0.00	0.15	0.30	0.45	0.60
SQP(E)	874.50	631.67	513.92	441.81	400.23
DPM	1677.60	1677.60	1677.60	1677.60	1677.60
Average CPM	1022.76	944.41	502.78	178.12	72.49
Efficiency (%)	60.97	56.29	29.97	11.29	4.32

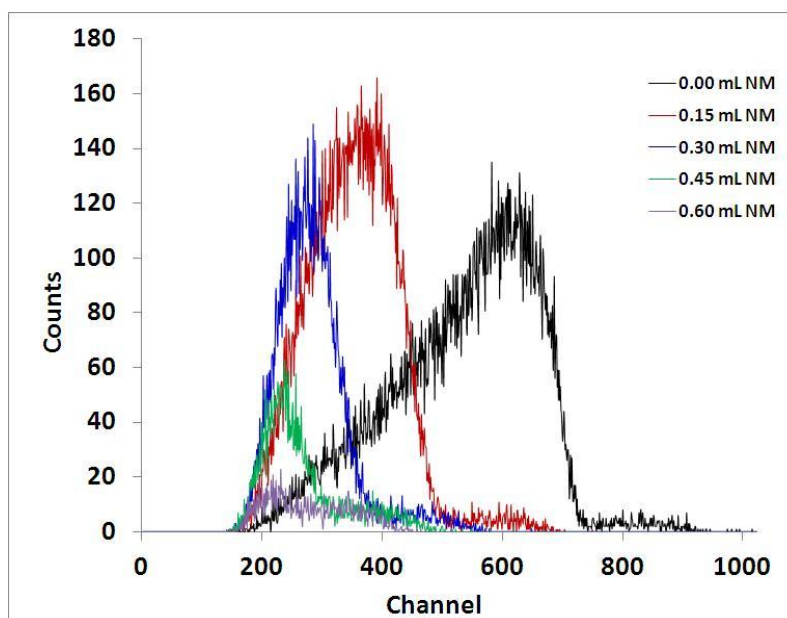


Fig. 17. Spectra of ⁹⁰Sr quenching correlation with Sr-spec resin column.

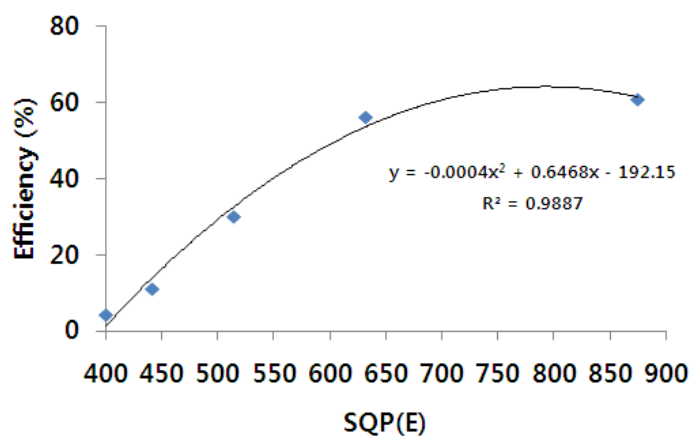


Fig. 18. Quenching correlation curve of ⁹⁰Sr for LSC.

Fig. 17 에서 볼 수 있듯이 Quenching agent 인 nitromethane 양이 증가할 수록

quenching level 이 증가하여 계측효율이 감소됨을 알 수 있다. 또 계측효율은 SQP(E)에 비례하여 증가됨을 알 수 있다. Quenching agent 를 넣지 않을 경우 즉 quenching 이 일어나지 않은 경우 최대 계측효율 60.97%를 나타내었고, quenching agent 를 최대로 즉, 600 μ L 를 넣은 경우 가장 낮은 4.32%를 보였다. 이 결과를 가지고 quenching correlation curve 를 그렸으며 Fig. 18 에 나타내었다.

Sr-specific resin을 사용하는 방법에서는 resin의 capacity가 작기 때문에 수 mg이 내의 안정 Sr을 carrier로 넣어주어야 한다. 따라서, 정확히 몇 mg의 carrier를 첨가해야 높은 회수율을 얻을 수 있는지에 대한 방법을 제시하기 위하여 Sr-specific resin을 사용하여 Sr을 분석할 때 첨가해야 하는 carrier의 양을 달리하여 회수율을 측정해 보는 실험을 진행하였으며, 다음 Table 24와 같은 결과를 얻어내었다.

Table 24. Recovery condition of stable Sr carrier determined using Sr-spec resin(0.5 g)

Amount of Stable Sr (mg)	6.0 M HNO ₃ fr.		Water fr.	
	Concentration (ppm)	Recovery ratio (%)	Concentration (ppm)	Recovery ratio (%)
0.1	0.506	5.57	8.578	94.21
1.0	0.361	3.96	8.448	92.78
10	2.120	23.28	4.822	52.96
100	6.238	6.85	0.542	5.95
Reference Solution (non-passed in resin) 100 mg	9.105			

결과적으로 resin 0.5g 당 stable Sr 0.1mg 을 첨가한 것이 가장 회수율이 높게 나타났다. 그러나 본 연구에서 너무 적은 양의 stable Sr 을 사용할 경우 회수율의 오차에 영향을 미칠 수 있어 90% 이상의 회수율이 측정된 resin 0.5g 당 1.0 mg 의 stable Sr 을 carrier 로 첨가하는 것이 적합 하다고 판단되었다.

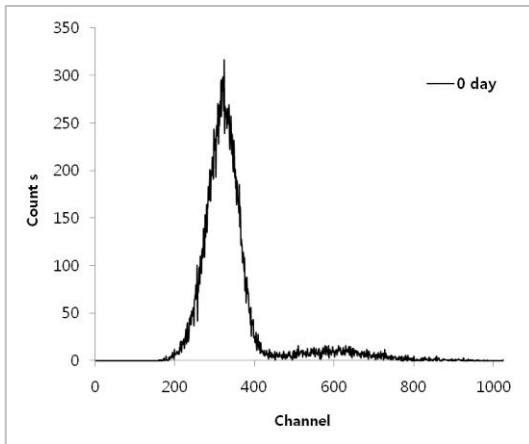
2. 제주지역 토양의 ^{90}Sr 분석 결과

LSC를 이용하여 측정된 β 선 스펙트럼을 가지고 각각의 측정된 계수율과 측정 조건에서 구한 quenching correlation curve에 SQP(E)값을 대입하여 얻은 효율을 가지고 방사능을 구하였다. 제주도 지역의 미 경작지 토양 시료에서 ^{90}Sr 함량은 S1 지점에서 215.9 ± 1.28 Bq/kg, S4에서 272.1 ± 1.97 Bq/kg, S6에서 68.76 ± 0.67 Bq/kg, S7에서 88.25 ± 0.89 Bq/kg 그리고 S8에서 48.13 ± 0.61 Bq/kg (-dry weight)로 조사되었다. 이 각각의 결과는 Table 25에 나타내었으며 각 시료에서의 MDA(최소검출 방사능)와 회수율 또한 기재하였다. 각 시료들의 ^{90}Sr 스펙트럼은 Fig. 19에 나타내었으며, Sr-specific resin 추출 직후 LSC로 ^{90}Sr 을 측정된 결과 스펙트럼을 보여준다.

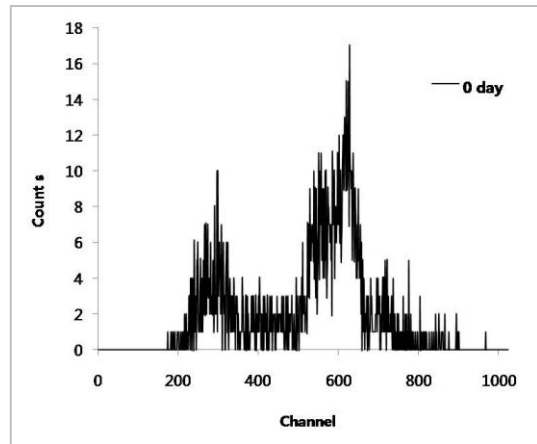
Table 25. ^{90}Sr activity measured with liquid scintillation counting in soil samples from Jeju island

Site No.	Sample name	^{90}Sr activity (Bq/kg-dry)	MDA (Bq/kg)	Chemical yield (%)
S1	Sr(s)-I-1	215.9 ± 1.28	0.41	80
S2	Sr(s)-I-2	-	-	-
S3	Sr(s)-I-3	-	-	-
S4	Sr(s)-I-4	272.1 ± 1.97	0.77	43
S5	Sr(s)-I-5	-	-	-
S6	Sr(s)-I-6	68.76 ± 0.67	0.34	97
S7	Sr(s)-I-7	88.25 ± 0.89	0.47	70
S8	Sr(s)-I-8	48.13 ± 0.61	0.40	84

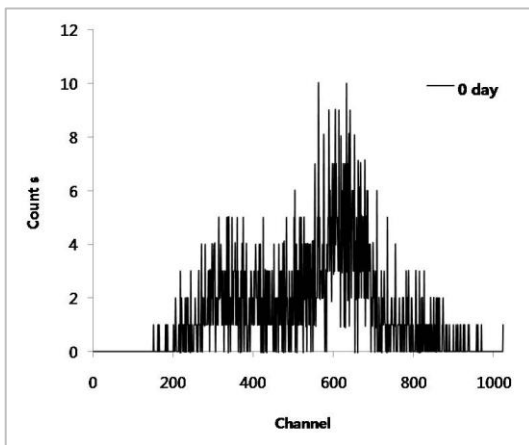
a) S1



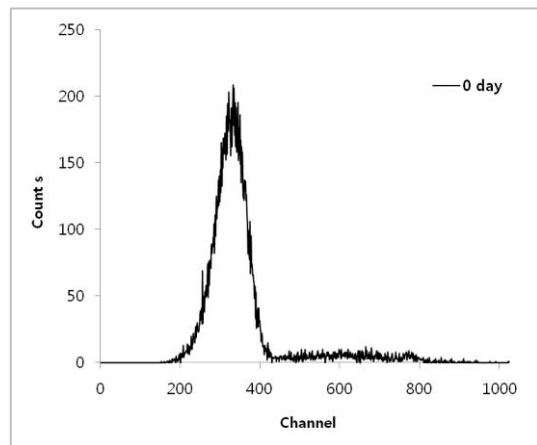
b) S2



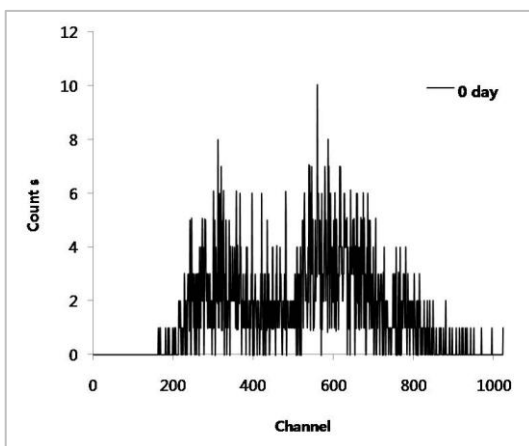
c) S3



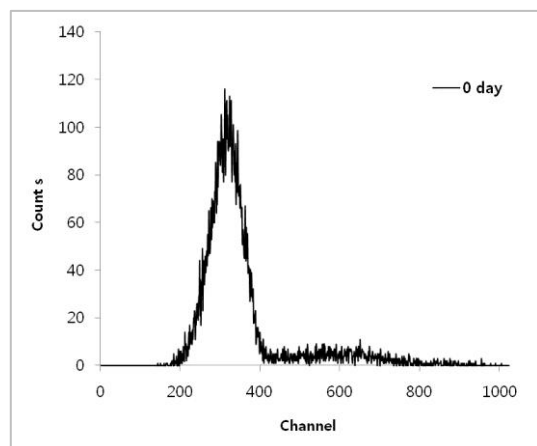
d) S4



e) S5



f) S6



g) S7

h) S8

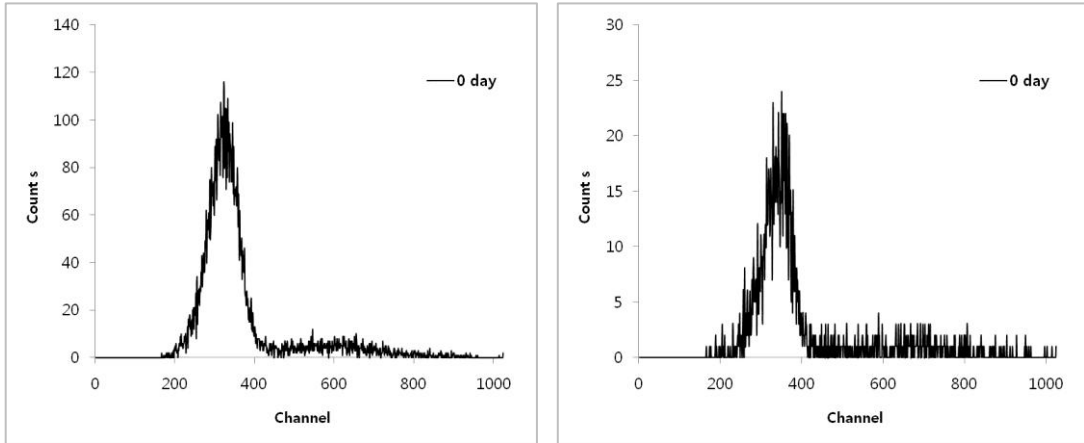


Fig. 19. Liquid scintillation counting spectra of ^{90}Sr in the soil samples; a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5, f) S6, g) S7 and h) S8 sites

Table 26에서 볼 수 있듯이, 토양시료 중 ^{90}Sr 함량은 S1이 215.9 Bq/kg으로 가장 높았고, S8이 48.13 Bq/kg으로 가장 낮게 나왔다. S2, S3 그리고 S5의 스펙트럼은 그 형태가 매우 불분명하게 나타났으며 회수율 또한 정상적인 값이 나오지 않았다. 이 지점들의 토양시료는 화학분리 방법의 수정을 통한 재분석이 필요할 것으로 보인다. 상대적으로 함량이 높은 지점에서는 계수치가 충분히 높아 정상적인 피크를 보였다. 시료의 화학분리에서의 정확성은 회수율로 확인 할 수 있으며 전체 시료에서 43 ~ 97%의 회수율을 보여주었다. S4의 토양시료 분석 중 안정 Sr이 상당량 유실 되어 가장 낮은 43%의 회수율을 보였으며, 이 유실된 양을 보정하여 방사능 값을 구하였다. 모든 토양시료에서 검출된 ^{90}Sr 방사능은 MDA이하인 값은 없었다.

3. 제주지역 이끼의 ^{90}Sr 분석 결과

제주 지역의 이끼시료에서 ^{90}Sr 을 분석한 결과는 다음 Table 27에 나타내었다. 이끼시료에서의 ^{90}Sr 의 함량은 S1 지점에서 325.5 ± 2.43 Bq/kg, S2에서 87.52 ± 0.91 Bq/kg, S3에서 82.31 ± 0.64 Bq/kg, S4에서 71.31 ± 0.71 Bq/kg, S5에서 201.9 ± 1.55 Bq/kg 그리고 S6에서 62.06 ± 0.63 Bq/kg (-dry weight)로 조사되었다. 각 시료에서의 MDA(최소검출 방사능)와 회수율 또한 Table 26에 기재하였다.

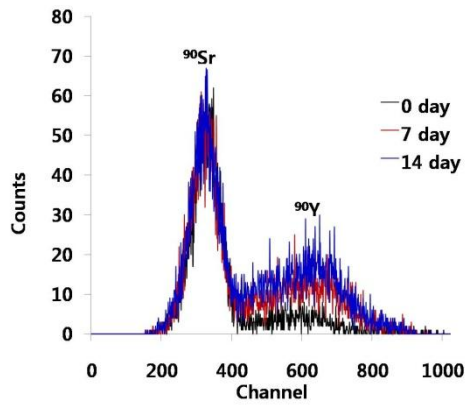
Table 26. ^{90}Sr activity measured with liquid scintillation counting in moss samples from jeju island

Site No.	Sample name	^{90}Sr activity (Bq/kg-dry)	MDA (Bq/kg)	Chemical yield (%)
S1	Sr(m)-I-1	325.5 ± 2.43	0.98	85
S2	Sr(m)-I-2	87.52 ± 0.91	0.50	88
S3	Sr(m)-I-3	82.31 ± 0.64	0.26	91
S4	Sr(m)-I-4	71.31 ± 0.71	0.37	89
S5	Sr(m)-I-5	201.9 ± 1.55	0.64	87
S6	Sr(m)-I-6	62.06 ± 0.63	0.34	99

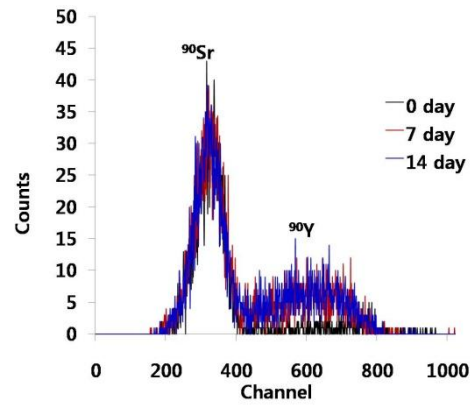
6개의 이끼시료 중 S1에서 가장 높은 325.5 Bq/kg의 함량을 보였으며, S6에서 가장 낮은 62.06 Bq/kg의 함량을 나타내었다. 회수율은 85~99%의 높은 회수율을 보였다. 이끼 시료 또한 MDA이하로 검출된 지역이 없었다.

각 시료들의 ^{90}Sr 스펙트럼은 Fig. 20에 나타내었으며, 모든 시료는 Sr-specific resin 추출 직후 측정된 결과와 7일 후, 14일 후의 스펙트럼 변화를 통해 ^{90}Y 의 생성을 확인하였다.

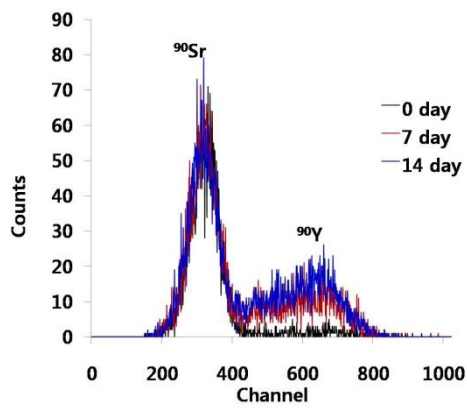
a) S1



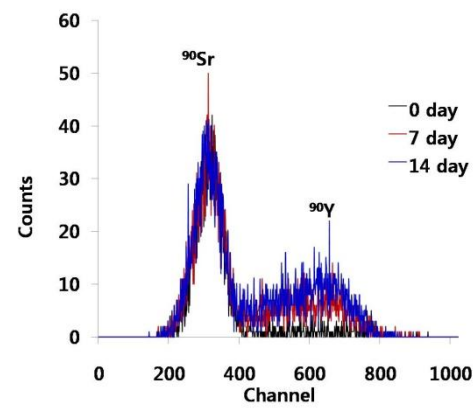
b) S2



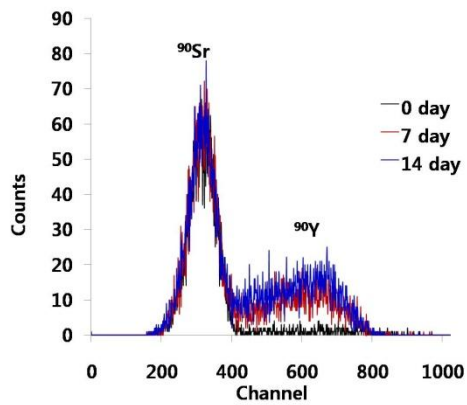
c) S3



d) S4



e) S5



f) S6

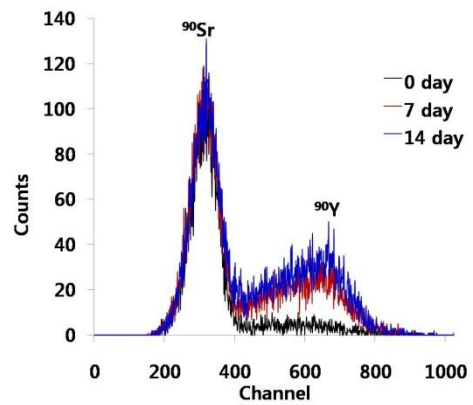


Fig. 20. Liquid scintillation counting spectra of ^{90}Sr and ^{90}Y in the moss samples; a)

S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 and f) S6 sites

4. 분석 결과의 해석 및 고찰

환경시료중의 ^{90}Sr 에 대한 농도를 조사한 결과 토양시료에서는 총 8 개 지점 중 분석이 정확하게 이루어진 5 개 지점에서만 $48.13 \pm 0.61 \sim 215.9 \pm 1.28 \text{ Bq/kg-dry}$ 가 검출 되었고, 이끼시료에서는 모든 지점에서 $62.06 \pm 0.63 \sim 325.5 \pm 2.43 \text{ Bq/kg-dry}$ 가 검출 되었다. 다른 연구에서 1998 년과 2004 년에 제주지역의 0~5cm 깊이의 토양을 채취 하여 ^{90}Sr 을 분석한 결과는 $2.79 \sim 85.9 \text{ Bq/kg-dry}$ 로 본 연구에서 분석한 토양의 ^{90}Sr 농도가 더 높게 나왔고, 시료 채취 지점, 채취 방법이 다르므로 후쿠시마 원전 사고로 유입된 ^{90}Sr 양을 단순 본 연구의 결과를 가지고 비교는 힘들 것으로 보인다.

전체적으로 같은 지점에서의 토양시료에 비하여 이끼시료에서의 ^{90}Sr 의 함량이 높게 나왔다. 이는 이끼가 방사성 핵종에 대한 흡착 및 흡수 정도가 토양 비해 높은 것으로 보이며, 또 본 연구에서 사용한 토양시료채취 방법인 $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 면적에 깊이 1 cm 에 해당하는 토양을 채취하였을 때, 사고 발생 직후 시료를 채취한 것이 아니고 꽤 시간이 흐른 뒤 채취가 이루어졌으며 이 시간 동안 많은 양의 강우와 태풍 등의 기상상태를 고려하였을 때 시간이 지나면서 토양 내 ^{90}Sr 의 거동이 빨라 ^{90}Sr 이 더 깊은 심도의 토양으로 이동하였을 것으로 보이며 ^{90}Sr 을 흡수하여 함유하고 있는 이끼에 비해 낮은 값이 나온 것으로 보인다.

회수율 또한 토양과 이끼시료간의 큰 차이를 보였다. 이끼 시료에서의 회수율은 85~99%의 높은 회수율을 보였고 이에 따른 분석방법의 정확성이 높다고 판단되어지나, 토양의 경우 회수율이 43~97%로 변동이 심하고 심지어 스펙트럼이 나타나지 않고 측정이 제대로 되지 않은 경우가 발생하였다.

제대로 된 스펙트럼이 측정 되지 못한 3 개 지점에서의 토양시료에서는 Sr 의 화학분리가 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다. 따라서, 토양시료를 분석 하려면 먼저 각 지역의 토양 특성을 조사하고 이에 따라 각각의 토양시료에 다른 화학분리 방법을 적용하여야 할 것으로 보이며 이에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

V. 결 론

본 연구에서는 Sr-specific resin과 액체섬광분광법을 이용하여 제주지역의 토양 및 이끼 시료를 채취하여 ^{90}Sr 을 분석하였다. ^{90}Sr 의 농도를 조사한 결과 토양시료에서는 총 8개 지점 중 5개 지점에서만 분석이 완료되었고 $48.13 \pm 0.61 \sim 215.9 \pm 1.28 \text{ Bq/kg-dry}$ 가 검출되었으며, 이끼시료에서는 총 6개의 모든 지점에서 $62.06 \pm 0.63 \sim 325.5 \pm 2.43 \text{ Bq/kg-dry}$ 가 검출되었다. 토양보다 이끼에서의 농도가 높게 나타났는데, 이는 이끼가 방사성 핵종에 대한 흡착 및 흡수 정도가 토양 비해 높은 것으로 보이며, 또 본 연구에서 사용한 토양시료채취 방법인 $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 면적에 깊이 1 cm 에 해당하는 토양을 채취하였을 때, 사고 발생 직후 시료를 채취한 것이 아니고 꽤 시간이 흐른 뒤 채취가 이루어졌으며 이 시간 동안 많은 양의 강우와 태풍 등의 기상상태를 고려하였을 때 시간이 지나면서 토양 내 ^{90}Sr 의 거동이 빨라 ^{90}Sr 이 더 깊은 심도의 토양으로 이동하였을 것으로 보이며 ^{90}Sr 을 흡수하여 함유하고 있는 이끼에 비해 낮은 값이 나온 것으로 보인다.

토양시료의 경우 3개 지점에서는 제대로 된 스펙트럼을 측정하지 못하였고, 이는 이들 시료에서는 Sr의 화학분리가 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다. 따라서, 토양시료를 분석하려면 먼저 각 지역의 토양 특성을 조사하고 이에 따라 각각의 토양시료에 다른 화학분리 방법을 적용하여야 할 것으로 보이며 이에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

본 연구를 통해 제주도 내 환경시료인 토양과 이끼의 ^{90}Sr 의 분석을 통해 제주 지역 토양과 이끼의 환경 방사능 분포를 확인할 수 있었으며, Sr-specific resin과 LSC를 이용하여 ^{90}Sr 분석 시 필요한 조건 등을 결정하여 제시할 수 있었다.

본 연구에서 사용한 토양의 시료채취 방법을 이용하여 미래에 발생할 수 있는 어떤 원자력 시설의 사고 등 비상시 환경에 방출된 방사성 핵종 중 ^{90}Sr 을 분석

하기 위한 시료를 채취할 수 있을 것으로 기대한다. 또 제시된 시료채취 지점이 제주도내 ^{90}Sr 의 모니터링 사이트로 이용되어 앞에서 언급한 어떠한 사고가 발생 시 시료를 채취하여 사고 이전과 이후의 ^{90}Sr 의 농도 비교를 통해 유입된 ^{90}Sr 방사능을 측정할 수 있을 것으로 기대하며, 사용된 화학분리 방법을 통해 빠르게 방해 원소들을 제거하고 Sr-specific resin을 사용하여 순수한 ^{90}Sr 을 신속하게 분리해낼 수 있는 방법으로 제시될 것으로 기대한다.

신속한 ^{90}Sr 의 분석을 위해 사용된 Sr-specific resin의 조건과 LSC의 사용 조건 및 회수율 결정 등의 방법을 제시함으로써 Sr-specific resin과 LSC를 이용한 ^{90}Sr 분석 시 참고 자료로 이용될 수 있을 것으로 보인다.

원자력 시설의 사고 등 비상시 이용될 시료채취 방법을 제시하면서 기존의 시료채취 방법을 이용하여 채취한 토양에 대한 연구는 이루어지지 않았다. 후쿠시마 원전 사고 발생시 ^{90}Sr 과 같이 제주도에 유입되었을 ^{89}Sr (Half life: 5.1d)에 대한 분석은 이루어지지 못했다. 이에 대한 연구가 진행되어 ^{89}Sr 의 방사능을 통해 후쿠시마 원전 사고의 영향을 평가하고 또 ^{90}Sr 의 거동에 대한 연구가 이루어지고, 또 육지와 다른 토양 특성을 지닌 제주도의 표준 토양을 구하여 분석하여 이 분석결과와 비교해본다면 후쿠시마 원전사고로 인해 유입된 ^{89}Sr , ^{90}Sr 에 대한 결과를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

VI. 참고문헌

Alvarez, A., Navarro, N., Salvador, S., 1995. New method for ^{90}Sr determination in liquid samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 191 (2), 315-322.

Brun, S., Bessac, S., Uridat, D., Boursier, B., 2002. Rapid method for the determination of radiostrontium in milk. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253 (2), 191-197.

Filss, M., Botsch, W., Handl, J., Michel, R., 1998. A fast method for the determination of strontium-89 and strontium-90 in environmental samples and its application to the analysis of strontium-90 in Ukrainian soils. *Radiochim. Acta* 83, 81-92.

Forsberg, S., Strandmark, M., 2001. Migration and chemical availability of ^{137}Cs and ^{90}Sr in Swedish long-term experimental pastures. *Water Air Soil Pollut.* 127, 157-171.

Goutelard, F., Nazard, R., Bocquet, C., Coquenlorgea, N., Letessier, P. Calme, D., 2000. Improvement in ^{90}Sr measurements at very low levels in environmental samples, *Applied Radiation and Isotopes* 53, 145-151.

HASL, Environmental Measurements Laboratory, 1990. *HASL 300 Procedures Manual* 27(1), Department of Energy, New York

Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Fischer, D.E., 1991. Separation and preconcentration of Sr from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. *Anal. Chem.* 63, 522-525.

IAEA (International Atomic Energy Agency), 1989. Measurement of radionuclides in food and environment e a guidebook. *Technical Series Report No. 295*, Vienna

Jeter, H.W., Grob, B., 1994. Determination of radiostrontium in milk using an extraction chromatography column. *Radioact. Radiochem.* 5 (3), 8-17

Krmar, M., Radnovic, D., Mihailovic, D.T., Lalic, B., Slivka, J., Bikit, I., 2009. Temporal variations of ^7Be , ^{210}Pb and ^{137}Cs in moss samples over 14 month period. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 1139-1147.

Mishev, P., Damyanova, A., Yurukova, L., 1996. Mosses as biomonitors of airborne pollution in the northern part in Rila mountain. *Observatoire de montagne de Moussala OM* 2, 137-141.

Saxen, R., 2002. Determination of ^{90}Sr by extraction chromatography in the presence of ^{210}Pb in environmental samples. Proceedings of the LSC 2001 Conference, Radiocarbon, Tucson USA.

Steinnes, E., Njastad, O., 1993. Use of mosses and lichens for regional mapping of ^{137}Cs fallout from the Chernobyl accident. *J. Environ. Radioact.* 21, 65-73.

Topcuoglu, S., Güven, K.C., Bulut, A.M., Saver, E., 1993. Chernobyl derived radiocesium in mosses in the Black Sea area. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 175, 9-15.

Topcuoglu, S., Zeybek, U., Küçükcezzar, R., Güngör, N., Bayülgen, N., Cevher, E., Güvener, B., John, V., Güven, K.C., 1992. The influence of Chernobyl on the radiocesium contamination in lichens in Turkey. *Toxicol. Environ. Chem.* 35, 161-165.

Ware, A.R., Odell, K.J., Martin, J.P., 1998. Analysis of radioactive metal ions in environmental and liquid effluent samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 228 (1-2), 5-13.

M. H. Lee, C. W. Lee , 1999. Determination of ^{137}Cs , ^{90}Sr and fallout Pu in the volcanic soil of Korea. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239 (3), 471-476.

H. J. Cha, D. Park, H. Park, M. J. Kang, W. Lee, G. S. Choi, Y. H. Cho, K. H. Chung, H. P. Lee, H. S. Shin and C. W. Lee, 2004. Vertical distribution of ^{137}Cs and ^{90}Sr activities in the soils of Korea. *J. Korea. Asso. Radiat. Prot.* 29 (3), 197-204.

감사의 글

부족한 저에게는 모든 과정이 어려웠던 졸업논문을 마무리 지으면서, 2 년의 대학원 생활 동안 많은 도움을 주시고 격려와 성원을 아끼지 않으셨던 많은 분들께 감사의 마음을 글로 인사 드리고자 합니다.

먼저, 부족한 저를 대학원으로 이끌어 주시고 2 년 동안 학문적 지도 뿐만 아니라 사회생활에서의 지혜, 제가 앞으로 나아갈 방향을 제시하여 주신 박재우 교수님께 진심으로 감사 드립니다. 그리고, 학부시절부터 기본적인 소양과 학문적 지도를 해주신 이윤준 교수님, 이현주 교수님, 천원기 교수님, 정범진 교수님, 김남진 교수님께 감사를 드립니다. 무엇보다도 논문 심사위원을 맡아 세심하게 지도하여 주신 김신 교수님과 저에게 부족한 화학의 전반적인 내용을 가르쳐 주시면서 지도하여 주신 한충훈 박사님께 감사 드립니다.

또한 환경방사능이라는 분야에서 실무적인 내용과 저에게 부족했던 부분들을 아낌없이 충고해 주시고 조언해주시고 많은 아이디어를 제공해주신 강태우 박사님께도 감사 드립니다.

대학생활 중 절반 이상을 보내고 마음 놓고 공부할 수 있었던 RI 실험실, 그리고 이 RI 실험실에서 정말 많은 도움을 주셨던 좋은 선배님들과, 열심히 따라와준 후배들에게도 감사의 말을 전합니다.

대학원으로 함께 입학한 입학동기 형들과 친구들에게도 함께 하면서 즐거웠고 많은 고민을 함께 나눌 수 있었던 것에 감사를 드립니다. 또 많은 대학원 생활의 조언을 해주신 대학원 선배님들께도 감사의 인사를 드립니다.

마지막으로, 나의 삶을 주관하시는 하나님! 그리고 항상 작은 아들을 위해 기도하고 응원해주신 아버지, 어머니 그리고 형, 또 가족들을 위해 항상 기도해주시던 하늘에 계신 할머니! 또 다른 가족들께 감사의 마음을 담아 이 논문을 바칩니다.