

감마분광분석을 이용한 환경 중 방사성요오드(¹³¹I)의 측정 불확도에 관한 사례 연구 A Case Study about Counting Uncertainty of Radioactive Iodine (¹³¹I) in Public Waters by Using Gamma Spectrometry

조윤해* · 설빛나 · 민경옥 · 김완석 · 이준배 · 이수형

Yoonhae Cho* · Bitna Seol · Kyoung Ok Min · Wan Suk Kim · Junbae Lee · Soohyung Lee

국립환경과학원 금강물환경연구소

Geum River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research

(Received October 5, 2015; Revised November 4, 2015; Accepted January 25, 2016)

Abstract : The radioactive iodine (¹³¹I) presents in the environment through the excrete process of nuclear medicine patients. In the detecting of low level of ¹³¹I in the public water, the counting uncertainty has an effect on the accuracy and reliability of detecting ¹³¹I radioactivity concentration. In this study, the contribution of sample amount, radioactivity concentration and counting time to the uncertainty was investigated in the case of public water sample. Sampling points are public water and the effluents of a sewage treatment plant at Sapkyocheon stream, Geumgang river. In each point, 1, 10 and 20 L of liquid samples were collected and prepared by evaporation method. The HPGe (High Purity Germanium) detector was used to detect and analyze emitted gamma-ray from samples. The radioactivity concentration of ¹³¹I were in the range of 0.03 to 1.8 Bq/L. The comparison of the counting uncertainty of the sample amount, 1 L sample is unable to verify the existence of the ¹³¹I under 0.5 Bq/L radioactivity concentration. Considering the short half-life of ¹³¹I (8.03 days), a method for measuring 1 L sample was used. However comparing the detecting and preparing time of 1, 10 L respectively, detecting 10 L sample would be an appropriate method to distinguish ¹³¹I concentration in the public water.

Key Words : Radioactive Iodine (¹³¹I), Counting Uncertainty, Environmental Radiation, Gamma Spectrometry

요약 : 환경에 존재하는 인공방사성핵종 중 방사성요오드(¹³¹I)는 주로 갑상선질환의 치료에 사용되며 환자의 배출과정을 통해 체외로 방출된다. 붕괴가 채 끝나지 않은 ¹³¹I는 환경으로 방출되어 공공수역에서 검출될 수 있다. 본 연구는 공공수역에서 검출된 ¹³¹I 방사능 결과의 정확도 및 신뢰도에 영향을 미치는 불확도 중 계측 과정에서 발생하는 불확도에 대하여 금강수계의 실제 사례를 조사하였다. 시료는 금강권역 삼교천 수계의 하천수 및 그 상류의 하수처리장 방류수를 대상으로 하였으며, 시료량에 따른 불확도를 확인하기 위하여 각 지점의 시료를 1, 10, 20 L로 채수하였다. 채취한 시료는 시료량에 따라 전처리를 거친 후 1 L 마리넬리 비커에 충전하여 HPGe (High Purity Germanium) 감마선 검출기를 이용하여 10,000초 단위로 계측·분석하여 계측시간 및 방사능에 따른 측정불확도를 비교하였다. 각 지점의 방사능 농도는 0.03~1.8 Bq/L로, 채취시점에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. ¹³¹I의 방사능 농도가 0.3 Bq/L 수준인 경우 시료량이 1 L이면 약 80,000초 계측 시까지 핵종의 존재여부를 판단하지 못하는 경우가 발생하였으나, 같은 조건에서 시료량을 증가시켜 계측한 경우 10,000초 이상의 계측시간부터 불확도 10% 범위에 포함되는 것으로 나타났다. ¹³¹I의 짧은 반감기를 고려하여 즉시 계측이 가능한 1 L 생시료 계측 방법을 사용할 수 있으나, 불확도 수준과 전처리 및 계측에 소요되는 시간을 비교하였을 때, 10 L 시료의 계측을 통해 높은 신뢰도의 측정 결과를 얻을 수 있는 합리적인 방법이라고 판단되었다.

주제어 : 방사성요오드(¹³¹I), 측정불확도, 환경방사능, 감마분광분석

1. 서론

환경 중 방사성핵종은 크게 우주선 및 지각 등으로부터 기원한 천연방사성핵종과 인공적인 사용으로 인하여 발생하는 인공방사성핵종이 있다. 인공방사성핵종은 의학, 연구, 산업 등의 방사선 이용 또는 사고 등의 과정에서 자연 중으로 방출될 수 있다.^{1,2)} 그 중 방사성요오드(¹³¹I)는 의학적인 이용을 위하여 Te 핵종에 중성자를 조사하여 발생시키거나 ²³⁵U의 핵분열 과정에서 발생하는 핵종으로, 1회 붕괴 시 82%의 분율로 364 keV의 감마선을 방출한다.³⁻⁵⁾ 2012년 이용실태 조사 결과, 국내 181개 사업소에서 총 262,404 GBq의 양이 인·허가 되었으며, 갑상선질환의 치료 및 진단에

주로 이용되었다.⁶⁾ ¹³¹I는 투여량이 많고, 체내 유효반감기가 약 7.6일로, 수십일 동안 유의한 양이 환자 체내에 잔류한다. 체내의 ¹³¹I는 방사능 붕괴를 통해 감쇄되거나, 체내의 대사 및 배출 과정을 통하여 체외로 방출되는데, 하수처리 과정에서 붕괴가 채 끝나지 않은 ¹³¹I는 공공수역 중으로 방출되며 이는 하수처리 업무 종사자 또는 일반인에게 노출될 가능성이 있다.^{7,8)} 이러한 노출원인과 발생 가능한 영향을 고려하여 국내에서는 ‘공공수역 방사성물질 측정망’ 운영을 통하여 국내의 하천 및 호소 60개 지점에서 ¹³¹I를 포함한 인공핵종의 방사능을 모니터링하고 있다.^{9,10)}

공공수역에 존재하는 ¹³¹I를 검출함에 있어, 짧은 반감기를 고려하여 1 L의 시료를 실험실로 운반하여 즉시 계측하

* Corresponding author E-mail: yh.cho@korea.kr Tel: 043-730-5655 Fax: 043-733-9408

는 방법 또는 다량의 시료를 채취하여 증발농축 전처리 후 계측하는 방법 등이 사용되고 있다. 즉시 계측하는 방법을 사용할 경우 빠르게 계측이 가능하다는 장점이 있지만 불확도가 높게 나타나고 있어 측정 결과에 대한 신뢰도가 낮아진다.¹¹⁾

본 연구에서는 평상시 공공수역에 존재하는 ¹³¹I의 감마분광분석을 이용한 검출과정 중 계측 과정에서 발생하는 측정 불확도를 조사하였다. 지표수 시료에 포함된 ¹³¹I에 대하여 시료량 및 계측 시간에 따른 불확도 변화를 조사하고, 이를 토대로 계측 시간 및 전처리 소요 시간을 비교하여 지표수 중 ¹³¹I의 합리적인 분석 방법을 제안하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취 및 전처리

본 연구에서는 삼교천 수계의 곡교천 및 천안천의 지표수를 대상으로 ¹³¹I 농도를 분석하였다. 시료채취 지점의 상류에는 하수처리장이 각각 존재하고 있다. 조사 지점은 Fig. 1과 같이 곡교천 및 천안천의 수질측정망 운영지점 2지점(GG, CA)과 인근 하수처리장 방류수 2지점(AS, CS)을 대상으로 하였으며, 2015년 1월~3월의 기간 동안 조사하였다.

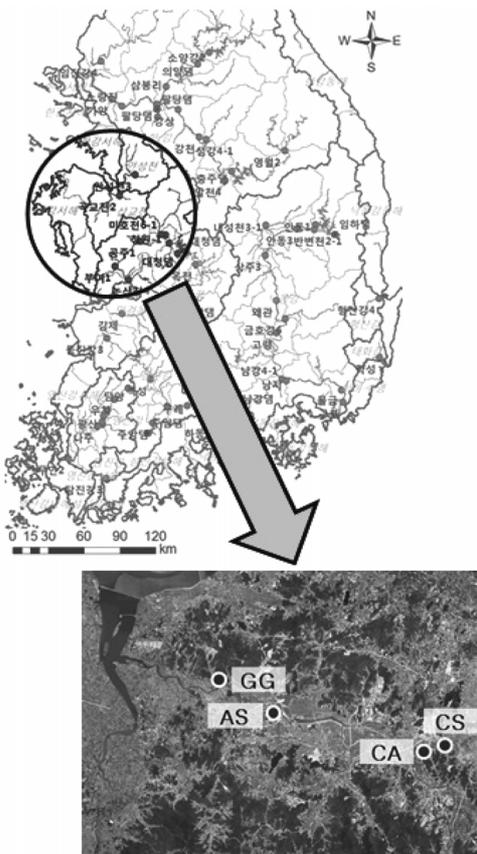


Fig. 1. Sampling points in Sapkyo-water system (GG: Gokgyo stream, AS: Asan Sewage treatment center, CA: Cheonan stream, CS: Cheonan Sewage treatment center).

시료채취는 수질측정망 지점의 경우, 수질이 안정되고 대표적인 상태라고 판단될 때 수질오염공정시험기준에 해당하는 방법에 따라 최고수심 지점을 기준으로 하천을 3등분한 지점에서 시료를 채취하여 혼합하여 계측에 이용하였으며,¹²⁾ 하수처리장의 경우 방류수를 직접 채취하였다.

시료량에 따른 방사능 계측 불확도의 변화를 확인하기 위하여 각 지점 당 1, 10, 20 L의 시료를 채취하였으며, 채취한 시료는 실험실로 운반하여 전처리를 끝낸 후 3일 이내에 분석하는 것을 원칙으로 하였다. 시료량에 따라 10 L 및 20 L 시료는 테프론 코팅 비커에서 시료량 1 L까지 증발농축하고, 1 L 시료는 생시료를 이용하여 각각 1 L 용량의 마리넬리 비커에 충전하여 계측하였다.

2.2. 방사능 계산

시료량에 따라 전처리를 마친 시료는 감마선 분광분석 시스템을 이용하여 계측·분석하였다. 계측에 이용된 시스템은 고순도 게르마늄(HPGe, High Purity Germanium) 검출기(GEM-MX7080, ORTEC), 납 차폐체, 다중과도분석기(MCA, Multi Channel Analyzer, DSPEC50, ORTEC) 및 분석 시스템(Gamma Vision)으로 이루어져 있다. 검출기의 상대효율은 66%이며, ⁶⁰Co 핵종에서 방출되는 1.33 MeV 감마선 에너지에 대한 에너지분해능(FWHM)은 1.9 keV이다. 감마선 계측 효율은 한국표준과학연구원에서 제조한 감마선방출 10개 핵종을 혼합하여 제작한 13개 감마선 에너지에 대한 표준물질(CRM, Certificate of Reference Material)을 이용하여 교정하였다.

시료 중 방사능은 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, 시료채취 이후 ¹³¹I의 붕괴를 고려하여 시료채취 시점을 기준으로 방사능 농도를 산출하였다.

$$A = \frac{N}{\epsilon \gamma t m K_i} \tag{1}$$

여기서, N은 방출 감마선 에너지의 피크 면적, ε은 해당 에너지라인의 감마계수효율, γ는 해당 에너지의 감마선방출률, t는 계측시간, m은 시료의 부피, K_i는 보정인자를 나타낸다.^{13,14)}

최소검출가능농도(MDA, Minimum Detectable Activity)는 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 계산된 결과는 공공수역 방사성물질 측정망 운영계획에 제시된 ¹³¹I의 검출하한치와 비교하여 분석 결과의 타당성을 확인하였다.

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65 \sqrt{r_B t_B}}{t_B \epsilon C} \tag{2}$$

여기서, r_B와 t_B는 각각 백그라운드 방사선의 계수율과 계측시간, ε은 해당 에너지라인의 감마계수효율, C은 시료량 및 측정 중 반감기를 보정하는 인자이다.^{13,15)}

2.3. 측정불확도 계산

방사능 계측에 있어서 불확도 인자를 밝히는 것은 양질의 결과를 얻기 위하여 중요한 사항이다. 불확도의 경우 시료의 전처리 단계, 측정 단계, 붕괴보정 등의 과정에서 발생할 수 있으며 각각의 불확도를 식 (3)과 같이 합성하여 최종 불확도를 결정할 수 있다.^{13,14)}

$$r(\mu_c) = \frac{\mu_c(A)}{A} = \sqrt{\left(\frac{\mu(N)}{N}\right)^2 + \left(\frac{\mu(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\mu(\gamma)}{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\mu(m)}{m}\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^5 \left(\frac{\mu(K_i)}{K_i}\right)\right)^2} \quad (3)$$

여기서, $\left(\frac{\mu(N)}{N}\right)$ 는 측정과정에서 발생하는 불확도, $\left(\frac{\mu(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)$ 는 효율교정에서 생기는 불확도, $\left(\frac{\mu(\gamma)}{\gamma}\right)$ 는 핵자료 데이터를 이용한 방출에 의한 불확도, $\left(\frac{\mu(m)}{m}\right)$ 는 전처리 과정에서 발생하는 불확도를 나타내며, $\left(\sum_{i=1}^5 \left(\frac{\mu(K_i)}{K_i}\right)\right)$ 는 붕괴보정에 의한 불확도를 나타낸다.

그 중 측정과정에서 발생하는 불확도에는 피크 면적 산출 및 백그라운드 방사능 측정에 의한 불확도 등이 포함되며, 총 피크면적에 의한 불확도와 백그라운드 면적에 의한 불확도의 합성으로 나타낼 수 있다. 계측 및 분석과정에서 발생하는 불확도에 영향을 미치는 주요 인자와 각각이 차지하는 규모는 다음 Table 1에 나타난 바와 같다. 감마분광 분석을 이용한 환경방사능 분석 시 발생할 수 있는 각 불확도 요인에 대한 확장불확도 평가 결과에 따르면 측정 중 발생하는 불확도, 붕괴보정 및 효율교정에 의한 불확도가 가장 큰 것으로 나타났으며, 샘플 전처리와 각 핵종의 붕괴 확률에 의한 불확도는 영향이 적은 것으로 나타났다.¹⁶⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 신뢰할 수 있는 방사능 측정 결과를 얻을 수 있는 계측 조건 결정을 위하여 지표수 시료를 대상으로 방사능 농도, 시료량 및 계측 시간에 따른 불확도의 변화를 조사하였다.

Table 1. Source of uncertainty in gamma ray measurements

Uncertainty source	Symbol	Typical uncertainty range (%)	Typical uncertainty value (%)
Counting	N	0.1 - 20	5
Emission probability	γ	0.1 - 11	<2
Attenuation correction	K_3	0.1 - 5	<1
Coincidence correction	K_5	1 - 15	<3
Half-life	$T_{1/2}$	0.01 - 1	<0.2
Detector efficiency	ε	1 - 5	2
Radiochemical procedures		1 - 10	3
Sample weight	m	0.01 - 1	<0.5

3. 결과 및 고찰

3.1. 방사능

각 지점별 ¹³¹I의 방사능은 곡교천 수계의 수질측정망 지점 및 하수처리장 방류수 지점에서 0.11~0.40 Bq/L, 천안천 수계의 수질측정망 지점 및 하수처리장 방류수 지점에서 0.03~1.8 Bq/L로 검출되었다. 시료채취일자에 따라 방사능이 차이를 나타내며, 하수처리장 방류수와 그 하루 측정지점과의 방사능은 시료채취일자에 따라 유사한 농도로 계측되었다. 계측된 방사능은 WHO의 음용수 중 ¹³¹I 방사능은 권고기준인 10 Bq/L에 비교하였을 때 최소 1~20%에 해당하는 값으로 그 영향은 미미한 수준이다.

시료의 최소검출가능농도는 시료량 1, 10, 20 L 계측 시 각각 0.1, 0.05, 0.03 Bq/L 미만으로 계측되어, 공공수역 방사성물질 측정망 운영계획의 ¹³¹I 검출하한치 기준인 1.0 Bq/L를 모두 만족하는 것으로 나타났다.⁹⁾

3.2. 측정불확도

동일 시료에 대하여 시료량을 다르게 하여 방사능을 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. ¹³¹I의 방사능이 Fig. 2의 (a)~(c)와 같이 약 0.3 Bq/L 미만인 경우, 시료량 1 L 계측 시 측정 결과가 최소검출가능농도 미만으로 나타나, 시료량을 10 L 및 20 L로 하여 계측한 경우에는 검출되는 ¹³¹I 핵종의 존재 여부를 판별할 수 없었다. 시료량 10 L를 계측한 때는 방사능이 0.1 Bq/L 수준인 경우 계측시간 30,000초(약 8시간)부터 10%의 불확도를 갖는 것을 확인하였으며 그보다 농도가 높은 0.3 Bq/L 수준에서는 10,000초(약 3시간) 계측 시에도 측정불확도 수준이 10% 이내인 것으로 나타났다. 이와 같이 방사능이 0.1 Bq/L를 넘는 경우, 시료량 10 L 또는 20 L를 이용하면 Fig. 2의 (b)~(d)와 같이 계측시간을 조절하여 불확도가 5% 이내에 포함되는 결과를 얻을 수 있었다.

시료량 1 L와 10 L를 이용하여 계측한 경우, 계측과정의 불확도는 Fig. 3의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 각 경우 모두 방사능이 증가할수록 불확도가 감소하는 경향으로 나타났다지만, 그 불확도의 분포를 확인하면 시료량 10 L를 계측한 경우, 0.1 Bq/L 농도 수준의 시료를 10,000초 계측할 경우 불확도가 20% 이내로 계측되었으며, 같은 농도 수준에서 약 30,000초 계측한 경우 불확도 10% 범위에 포함되는 것으로 나타났다. 같은 농도의 시료 1 L를 계측한 결과는 시료 중 존재하는 ¹³¹I의 방사능이 최소검출가능농도 미만으로 조사되어 판별하지 못하는 것을 확인하였다.

3.3. 소요시간을 고려한 합리적 계측방법

시료채취 후 실험실로 운반하여 시료량에 따라 생시료 계측 또는 증발농축 전처리를 실시하여 분석하였다. 시료량 1 L를 계측에 이용할 경우, 운반이 완료되는 즉시 1 L 마

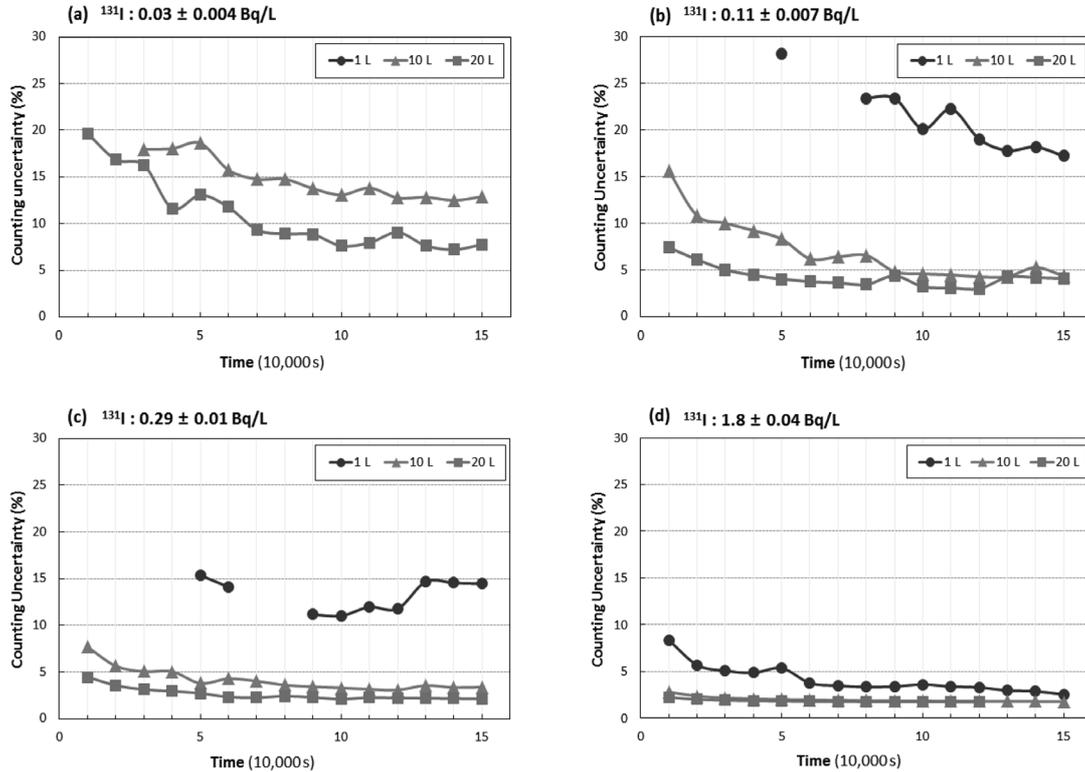


Fig. 2. The counting uncertainty of radioactivity concentration about radioactivity concentration.

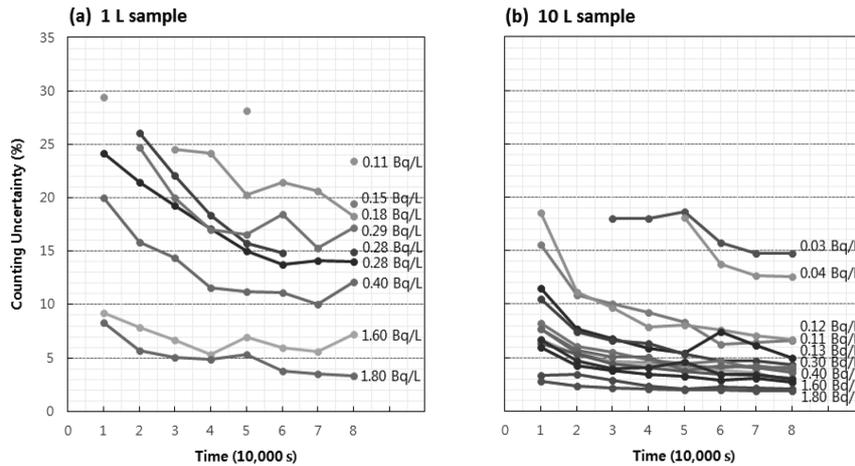


Fig. 3. The uncertainty of radioactivity concentration about the quantity of sample.

리넬리 비커에 시료를 충전하여 계측할 수 있다. 10 L 시료의 경우 테프론 코팅된 비커와 가열 기구를 이용하여 전처리하는 경우 약 1일, 20 L 시료의 경우 약 1.5일이 소요된다. 1 L 시료를 이용한 계측에서 1일(약 80,000초) 및 1.5일(약 120,000초) 계측을 실시하는 경우에도 Fig. 2의 (a)~(c)와 같은 저농도 ¹³¹I의 경우, 안정화되지 않고 불확도의 요동이 큰 것을 확인하였다.

이와 비교하여 10 L 시료의 경우 Fig. 3(b)와 같이 0.05 Bq/L 이상의 ¹³¹I 농도를 나타내는 경우 계측시간이 30,000 초(약 8시간) 경과할 경우 계측불확도가 10% 이내에 포함되는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 지표수 중의 방사성요오드를 감마분광분석을 이용하여 검출하는 과정에서 분석 결과의 신뢰도에 관여하는 불확도에 관한 사례연구이다. 지표수 특성을 반영하기 위하여 시료를 채취하여 분석하였고, 시료량 및 측정시간에 따른 각각의 변화를 조사하였다.

각 시료별로 1 L, 10 L, 20 L로 시료량을 달리하여 10,000 초 단위로 150,000초까지 계측한 결과, 0.1 Bq/L 농도 수준의 10 L 및 20 L 시료의 경우 100,000초 계측 시 그 불확도는 5% 이내로 포함되었다.

측정 과정의 불확도를 낮춤으로서 계측 결과에 대한 신뢰도를 높이고 목적에 맞는 결과를 도출할 수 있다는 장점이 있지만, ^{131}I 의 짧은 반감기를 고려하였을 때 빠른 시간 내에 채취한 시료를 실험실로 이송하여 계측하는 것에 대한 고려 또한 필요하다. 시료량 10 L의 증발농축 전처리 시간과 1 L 생시료를 즉각 계측하였을 때 발생하는 불확도를 고려하였을 때, 10 L 시료를 실험실에서 전처리하여 계측하는 것이 높은 신뢰도의 측정 결과를 얻을 수 있는 합리적인 방법이라고 판단된다. 다만 이러한 조사는 금강수계의 특정지점의 시료에 관한 사례 연구로, 추후 방사능 농도가 확인된 표준 시료 및 타지점, 타수계의 조사를 통하여 수질 특성에 따른 결과를 비교, 확인할 필요가 있다.

KSEE

References

1. Carolan, J. V., Hughes, C. E. and Hoffmann, E. L., "Dose assessment for marine biota and humans from discharge of ^{131}I to the marine environment and uptake by algae in Sydney, Australia," *J. Environ. Radioactiv.*, **102**(10), 953~963(2011).
2. UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation), Source and effect of ionizing radiation, United Nations publication, pp. 1~14(2000).
3. Chattopadhyay, S. and Das, S. S., "Recovery of ^{131}I from alkaline solution of n-irradiate tellurium target using a tiny Dowex-1 column," *Appl. Radiat. Isot.*, **68**(10), 1967~1969 (2010).
4. IAEA Handbook of Nuclear Data for Safeguards, Cumulative Fission Yields, <http://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c3.htm> (2008).
5. Bitar, A. Maghrabi, M. and Doubal, A. W., "Assessment of intake and internal dose from iodine-131 for exposed workers handling radiopharmaceutical products," *Appl. Radiat. Isot.*, **82**, 370~375(2013).
6. Kim, J. K., Survey on the status of radiation/RI utilization in 2012, Korean Association for Radiation Application, Ministry of Science, ICT and Future Planning, pp. 22~53 (2013).
7. ICRP (International Commission for Radiation Protection), ICRP Publication 94: Release of patients after therapy with unsealed radionuclides, **34**(2), 1~80(2004).
8. Morita, T., Niwa, K., Fujimoto, K., Yamada, H., Nishiutch, K., Sakamoto, T., Godo, W., Taino, S., Hayashi, Y., Takeno, K., Nishigaki, T., Fujiwara, K., Aratake, H., Kamonoshita, S., Hashimoto, H., Kobayashi, T., Otsuka, S. and Imanaka, T., "Detection and activity of iodine-131 in brown algae collected in the Japanese coastal areas," *Sci. Total Environ.*, **408**, 3443~3447(2010).
9. Ministry of Environment, Management plan of monitoring program for radioactive materials in public waters, Ministry of Environment notification No. 2015~226(2015).
10. Kim, J., Jung, H., An, M., Hong, J. K., Kang, Y., Kang, T. W., Cho, Y. H., Han, Y. U., Seol, B., Kim, W. and Kim, K., "Status of a national monitoring program for environmental radioactivity and investigation of artificial radionuclides concentrations (^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{131}I) in rivers and lakes," *Anal. Sci. Technol.*, **28**(6), 377~384(2015).
11. Bakr, W. F. and Ebaid, Y. Y., "Quantification of uncertainties on gamma ray spectrometric measurement: A case study," *J. Nucl. Radiat. Phys.*, **6**(1&2), 55~67(2011).
12. Ministry of Environment, Standard test method for water quality, Ministry of Environment notification No. 2014~76(2015).
13. Michael, F., L'Annunziata, Handbook of radioactivity analysis, 3rd Edition, Academic press, Elsevier, pp. 353~360(2012).
14. Gordon R. Gilmore, Practical gamma-ray spectrometry, 2nd Edition, John Wiley&Sons, Ltd, pp. 123~129(2008).
15. Currie, L. A., "Limits for qualitative detection and quantitative determination," *Am. Chem. Soc. Publ.*, **40**(3), 586~596 (1968).
16. IAEA (International Atomic Energy Agency), Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, IAEA-TECDOC-1401, pp. 103~126(2004).
17. Lee, W., Kwak, J. Y., Chung, K. H., Cho, Y. H., Kang, M. J., Kim, H. R., Cho, G. S. and Lee, C. W., "Counting uncertainty assessment in natural radioactivity analysis by gamma spectrometry," *Korean Radioactiv. Waste. Soc.*, 334~335(2005).
18. Ebaid, Y. Y., "On the use of reference materials in gamma ray spectrometric efficiency calibration for environmental samples," *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **280**(1), 21~25(2009).