

Original Article

해수 중 삼중수소 분석법 고찰 및 모니터링 적용

이용우¹ · 정세혁² · 최하영² · 권은희³ · 김량우² · 구훈모⁴ · 오용화^{5,†}

¹해양환경공단 해양수질처 처장

²해양환경공단 해양방사능모니터링단 사원

³해양환경공단 해양방사능모니터링단 대리

⁴국립한국해양대학교 해양과학기술전문대학원 해양과학기술융합학과 대학원생

⁵국립한국해양대학교 해양과학기술전문대학원 해양과학기술융합학과 조교수

Review on the Monitoring Application of Tritium Analysis Method in Seawater

Yong-Woo Lee¹, Se-Hyuk Jeong², Ha-Young Choi², Eun-Hee Kwon³, Ryang-Woo Kim²,
Hoonmo Koo⁴, and Yong Hwa Oh^{5,†}

¹General Manager, Marine Environment Monitoring Department,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

²Staff, Marine Radionuclide Monitoring Department,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

³Assistant Manager, Marine Radionuclide Monitoring Department,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

⁴Graduate Student, Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology,
National Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

⁵Assistant Professor, Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology,
National Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

요 약

물 시료 중 삼중수소(³H, tritium) 분석에 주로 이용되는 전처리 방법인 증류법과 전해농축법에 대해 각 방법의 최소검출가능농도(MDA: Minimum Detectable Activity) 값을 상호 비교하였다. 제주 연안 표층수를 전해농축법으로 전처리하여 측정된 결과 삼중수소 MDA는 평균 0.117±0.038 Bq L⁻¹, 증류법의 경우 평균 2.098±0.132 Bq L⁻¹로, 증류법으로 전처리 시 측정된 MDA가 전해농축법에 비해 약 20배 높았다. 이 연구 결과를 통해 증류법은 전해농축법에 비해 해수 중 삼중수소 농축 시간을 획기적으로 단축할 수 있으나, MDA가 높아진다는 것을 확인하였다. 따라서, 해수에서 낮은 농도로 존재하는 삼중수소의 분포 양상과 변화를 파악하기 위해서는 전해농축법을 이용하고, 고농도의 삼중수소 유출 여부 등을 신속하게 파악하기 위한 목적으로는 증류법을 이용한 전처리 방법의 사용이 바람직하다고 판단된다.

Abstract – Two pre-treatment methods for measuring tritium in seawater, distillation and electrolytic enrichment, were compared using surface seawater samples from the coast of Jeju Island. The minimum detectable activity (MDA) for tritium concentration measured using the electrolytic concentration method was on average 0.117±0.038 Bq L⁻¹, while the MDA for the distillation method was 2.098±0.132 Bq L⁻¹. The MDA for seawater samples pre-treated by distillation was approximately 20 times higher than that of the electrolytic concentration method. The distillation method significantly reduced the time required for tritium analysis in seawater compared to the electrolytic concentration method, although it resulted in a relatively higher MDA. Therefore, the electrolytic concentration method is more suitable for assessing the distribution and changes of tritium at low concentrations in seawater, whereas the distillation method is better suited for quickly identifying high tritium concentrations or potential releases.

Keywords: Tritium(삼중수소), Radionuclide(방사성 핵종), Distillation method(증류법), Electrolytic enrichment method(전해농축법), Jeju island(제주)

†Corresponding author: yhoh@kmou.ac.kr

1. 서 론

삼중수소(³H, tritium)는 우주선(cosmic ray)에 의해 상층 대기 중의 질소 및 산소 원자와의 상호작용으로 생성되거나(UNSCEAR[2008]), 1950~1960년대 핵무기 폭발 실험에 의해 생성되어 환경 중으로 방출되었다. 최근에는 원자력발전소와 핵연료 재처리 시설 등에서 삼중수소가 환경 중으로 상당량 유입되고 있다. 2011년 3월에는 쓰나미로 인한 일본의 후쿠시마 다이이치 원자력발전소 폭발사고로 다양한 방사성 핵종과 함께 삼중수소가 환경 중으로 방출되었다. 폭발사고 이후 원자력발전소에서 발생한 방사능 오염수를 주변 지역에 대량으로 저장하고 있으며, 2023년 8월 24일 보관중인 방사능 오염수를 다핵종제거설비(ALPS, Advanced Liquid Processing System)를 이용하여 정화 후 해양으로의 방류를 시작하였다. 현재 ALPS를 통해 걸러지지 않는 삼중수소는 해수와 혼합 후 최대 1,500 Bq L⁻¹ 농도 수준에서 해양으로 방류하고 있다.

원자력안전위원회는 1994년부터, 해양수산부는 2015년부터 한국 연근해에서 해양방사능 조사를 실시하고 있으며, 2023년까지 조사한 결과, 후쿠시마 원자력발전소 폭발사고 이전에 국내 해역에서 조사된 방사능 농도와 유사한 수준인 것으로 보고하였다(KINS[2022]). 그러나 방사능 오염수를 처리하는 과정에서 제거가 어려운 삼중수소는 해양으로 방류 시 해양환경 및 해양생물에 직간접적으로 영향을 줄 수 있어, 해양환경 중 삼중수소 농도를 정기적으로 측정하는 것은 매우 중요하다.

해수 중에 낮은 농도로 존재하는 삼중수소를 분석하기 위해서 시료를 전기 분해시켜 증발, 농축하는 전해농축법이 많이 이용된다. 또한, 시료 중 유기물과 염분을 제거하는 전처리 과정만 거쳐 신속하게 분석이 가능한 증류법으로 해수 중 삼중수소를 측정할 수 있다. 이러한 증류법으로 삼중수소를 전처리할 경우 전해농축법에 비해 짧은 시간 내에 분석은 가능하지만, 최소검출가능농도(MDA: Minimum Detectable Activity)가 전해농축법에 비해 상대적으로 높아진다. 측정된 삼중수소의 MDA는 분석시료의 양, 계측 시간, 계측기의 효율 등에 의해서 영향을 받기 때문에, 분석 목적에 따라 해수 시료 중 삼중수소 전처리 방법을 적절히 선택하여 이용해야 할 것이라 판단된다. 그러나 실제 현장 시료에 적용하여 삼중수소 전처리 방법을 상호 비교한 결과는 매우 부족한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 1) 해수 중 삼중수소를 분석하는 방법(증류법, 전해농축법)의 MDA를 상호 비교하고, 2) 한국으로 유입되는 북태평양 환류의 초입부에 위치한 제주 연안의 해수 중 삼중수소 농도 분포 현황을 파악, 3) 향후 국내 연안 해수 중 삼중수소 조사 방법의 적용 방향을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 현장조사

일본 후쿠시마 원자력발전소에서 배출된 방사능 오염수가 북태평양 환류를 타고 국내 해역으로 가장 먼저 유입될 것으로 예상되는



Fig. 1. A map showing the sampling sites.

제주 연안 해수의 삼중수소 농도 분석을 위해 2023년 2월, 4월, 6월, 8월, 10월, 12월에 10개 정점에서 표층 해수를 각각 채취하였다(Fig. 1). 시료 채취는 제주대학교 소속의 제라호(160톤급)와 아라호(3,000톤급)를 이용하였으며, 표층 해수는 Niskin 채수기를 이용하여 채취하였다. 4 L 멸균병에 대기와 해수의 삼중수소와의 교환을 최소화하기 위해서 head space 없이 해수 시료를 채취하였으며, 농도 분석 시 입자에 의한 영향을 줄이기 위해서 분석 전에 연동펌프에 연결한 capsule filter(poresize 0.45 μm)를 이용하여 여과하였다.

2.2 분석방법

해수 중 삼중수소 분석을 위한 시료 전처리는 증류법과 전해농축법으로 각각 실시하였다(Fig. 2).

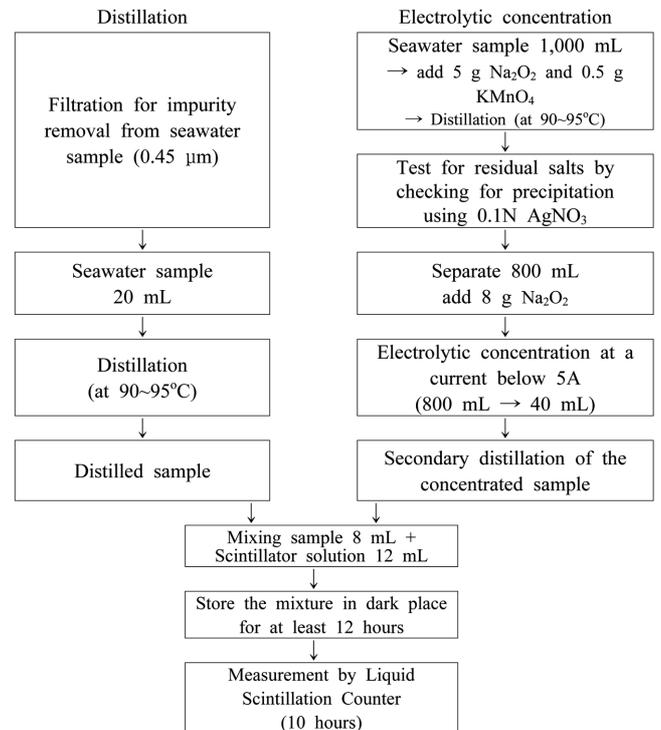


Fig. 2. The procedure scheme for pre-treatment of seawater for tritium analysis using the distillation and electrolytic enrichment methods.

2.2.1 증류법

증류법은 해수 시료를 증류장치를 통해 증류된 삼중수소를 포집하여 분석하는 방법이다(Warwick *et al.*[1999]). 해수 중 염분과 유기물을 제거하기 위해 증류 용기의 외부영역에 해수 시료를 담고 열전도율이 뛰어난 흑연블록에서 시료가 끓지 않게 90~95°C 온도에서 약 4-5시간 증류한 후 증류 용기의 내면 중심부에 증류된 시료 약 8 mL를 포집하였다(Oh and Lee[2019]).

증류법에 사용된 전처리 용기는 이중 비커로 외부 비커에 수용된 시료가 증기 상태로 커버부의 내면에 맺히게 되며, 내면 중심이 돌출된 형상에 의해 내부 비커 안으로 수용되는 형태이다. 이 방법은 기존의 증류법에 비해 간단하고 증류 시간 단축 및 대량의 시료를 동시에 증류할 수 있는 장점이 있다(Oh and Lee[2019]).

2.2.2 전해농축법

해수 시료의 삼중수소를 저농도 수준까지 측정하기 위해서는 전해농축법으로 전처리해야 한다. 해수 시료를 전해농축하기 전에 해수 시료의 불순물을 제거하였다. 먼저 약 1,000 mL의 해수를 둥근 플라스크에 넣고 염분과 유기물을 제거하기 위해 Na₂O₂ 5 g과 KMnO₄ 0.5 g을 첨가한 후 히팅맨틀을 이용하여 약 90~95°C에서 증류하였다. 1차 증류된 시료의 일부에 소량의 0.1N AgNO₃를 첨가하여 잔류 염분 유무를 확인하였고, 침전이 형성되면 증류를 반복하였다. 해수 시료, 바탕 시료 및 표준 시료를 전해농축장치 전기분해 cell로 옮긴 후 수조의 온도는 5~6°C를 유지하여 DC 조절 전원 공급 장치를 통해 일정한 전류 5A 하에서 전기분해 농축하였다. 시료가 약 100~150 mL로 농축되면 전류를 3A로 낮추고 40~50 mL가 될 때까지 농축하였다. 전해농축된 시료는 불순물 제거를 위해 2차 증류를 실시하였다. 삼중수소 표준용액(한국표준과학연구원)과 바탕 시료도 함께 전해농축기로 전기분해하여 분석 과정에서의 삼중수소 농축계수와 회수율을 측정하였다. 바탕 시료는 삼중수소 농도가 낮은 오래된 지하수(덕구온천 원수)를 채취하여 사용하였다.

2.2.3 액체섬광계수기

최종 전처리 된 시료 8 mL는 low background polyethylene vial에 각테일(AquaLight+ ULL scintillation cocktail) 12 mL와 혼합한 뒤, 화학 및 광발광(chemiluminescence와 photoluminescence)을 제거하기 위해서 암실에서 최소 12시간 이상 방치한 후(Zhang *et al.*[2023]) 액체섬광계수기(LSC: Liquid Scintillation Counter)(Quantulus 1220, PerkinElmer Inc, USA)(cpm/dpm counting mode)로 측정하였다. 전해농축법 및 증류법으로 전처리한 시료는 동일하게 600분 동안 측정하였다.

2.2.4 농도 계산

해수 중 삼중수소 농도 분석을 위해 액체섬광계수기로 측정한 결과는 아래의 식에 의해서 계산하였으며, 증류법으로 전처리시에는 농축비(C)는 제외하고 계산하였다.

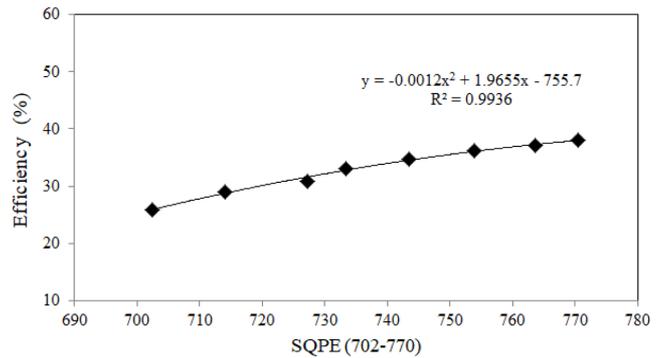


Fig. 3. Quench curve in terms of the ³H efficiency as a function of the quench indicating parameter SQPE.

$$\text{방사능농도(Bq/L)} = \frac{N \times 100,000}{\text{Efficiency} \times C \times m \times 60} \times \frac{1}{dt} \quad (1)$$

여기서 *N* = 순 계수율(cpm)

Efficiency = 계측효율(%)

C = 농축비

m = 계측에 사용된 시료의 양(mL)

dt = 삼중수소 방사성 붕괴 보정 계수

60, 100,000 = 단위환산을 위한 수치

액체섬광계수기의 교정 및 계측효율(efficiency) 측정은 소광보정곡선법을 사용하였으며, 소광측정은 SQPE(Spectral Quench Parameter of the External Standard) 방법을 사용하였다. 측정된 소광보정용 표준시료의 소광정도에 따른 계측효율의 상관관계식인 소광보정곡선은 2차 방정식($y = -0.0012x^2 + 1.9655x - 755.7, R^2 = 0.9936$)으로 나타냈으며(Fig. 3), 소광측정용 표준시료는 한국표준과학연구원에서 제작한 삼중수소 인증표준물질을 사용하였다.

방사능의 배경농도 수준을 기준으로 통계적 신뢰구간 내에서 결정될 수 있는 가장 낮은 방사능 수준인 MDA는 아래의 식을 이용하였다(Curie[1968]).

$$\text{MDA(Bq/L)} = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B}}{\text{Efficiency} \times V \times t} \quad (2)$$

여기서 *B* = 배경값(count)

t = 계수 시간(second)

V = 시료량(L)

Efficiency = 계측효율(%)

2.71, 4.65 = 통계적 불확실성을 고려하기 위해 사용된 상수

3. 결과 및 고찰

3.1 삼중수소 전처리 방법 비교

해수 중 삼중수소 분석을 위한 전처리 방법으로 전해농축법과 증류법이 가장 많이 활용되고 있다. 전해농축법은 물을 전해하여 수

소와 산소로 분리하는 전처리 방법으로, 사용 전압의 경우 실험적으로 결정되며, 전해 cell의 구성과 상황에 따라 적절한 값을 선택할 수 있고, 일반적인 경우 전류 10A 이하에서 진행된다(Centrih *et al.*[2023]). 전압을 너무 높게 설정하면 전해 cell이 과열되거나 부식될 수 있으며, 너무 낮게 설정하면 물의 전해 속도가 느려져 효율이 저하될 수 있다. 해수 시료의 경우 불순물로 인하여 증류 여부에 따라 spectrum이 뚜렷한 차이를 보이기 때문에 유기물과 염분을 제거하는 과정이 필요하다(Warwick *et al.*[1999]; Lin *et al.*[2020]). 본 연구에서는 전해농축 시행 전후에 각각 증류과정을 거쳤다. 1차 증류시에는 시료에 KMnO_4 와 Na_2O_2 를 첨가하여 시료 증염분과 유기물을 제거하는 작업을 실시하였으며, 2차 증류시에는 KMnO_4 와 Na_2O_2 를 첨가하지 않았다. 전해농축법은 1, 2차 증류 과정을 거칠 뿐만 아니라 낮은 전류(5A 이하)에서 전해농축을 시행하게 되므로 소요 시간이 상대적으로 길다는 단점을 가지고 있다.

증류법은 시료 중 불순물을 효과적으로 제거하고 짧은 시간에 순수한 삼중수소만 얻을 수 있는 전처리 방법이다(Hisamatsu *et al.*[1990]; Nogawa and Makide[1999]; Warwick *et al.*[1999]). 증류법(전처리 약 4~5시간 소요)으로 삼중수소 분석용 시료를 전처리하게 되면 전해농축법(전처리 약 20일 소요)에 비해 20분의 1 정

도로 분석 시간을 단축할 수 있는 장점이 있으나, MDA가 상대적으로 높아진다는 단점이 있다.

3.2 제주 연안 조사결과

2023년 제주 연안 10개 정점에서 채취한 해수의 삼중수소 농도를 측정된 결과, 증류법을 적용했을 때 $<1.714\sim<2.234 \text{ Bq L}^{-1}$ 범위였으며, 전해농축법을 적용해서 측정된 결과는 $<0.051\sim0.209 \text{ Bq L}^{-1}$ 범위였다(Table 1과 2). 증류법을 이용했을 경우 삼중수소 농도는 전 정점에서 MDA 이하로 나타났다. 전해농축법으로 측정된 결과에서도 대부분 MDA 이하였으며, 일부 정점에서 $0.140\sim0.209 \text{ Bq L}^{-1}$ 범위로 나타났다. 증류법으로 분석 시 평균 MDA는 $2.098\pm 0.132 \text{ Bq L}^{-1}$ 였으며, 전해농축법으로 분석 시 평균 MDA는 $0.117\pm 0.038 \text{ Bq L}^{-1}$ 였다. 따라서 전해농축법에 비해 증류법으로 분석 시 MDA가 약 20배 높아 해수 중 삼중수소의 분석 목적에 따라 전처리 방법을 선택 사용 가능할 것으로 판단된다. 일반적으로 삼중수소 농도가 낮은 해수에서 정확한 농도를 측정하기 위해서는 전해농축법을 이용하고 유사시 신속한 방사능 누출의 감시 목적으로는 증류법을 이용한 측정이 더욱 효율적으로 운영이 가능할 것으로 판단된다.

2023년 제주 연안 해수 중 삼중수소 농도는 2015년부터 2019년

Table 1. Tritium activities measured by distilled pre-treatment method in the coastal seawater of Jeju Island in 2023

Station	February (BqL ⁻¹)	April (BqL ⁻¹)	June (BqL ⁻¹)	August (BqL ⁻¹)	October (BqL ⁻¹)	December (BqL ⁻¹)
JJ1	<1.863	<2.162	<2.203	<2.099	<2.170	<2.118
JJ2	<1.805	<2.210	<1.940	<2.104	<2.162	<2.109
HR2	<1.789	<2.116	<2.210	<2.099	<2.163	<2.134
HR3	<1.853	<2.172	<2.229	<2.076	<2.182	<2.142
DJ1	<1.852	<2.178	<2.175	<2.089	<2.176	<2.105
SGP2	<1.845	<2.189	<2.198	<2.096	<2.141	<2.133
SGP3	<1.714	<2.179	<2.234	<2.073	<2.166	<2.173
PS2	<1.768	<2.171	<2.187	<2.074	<2.162	<2.127
JC1	<2.114	<2.210	<2.216	<2.075	<2.174	<2.124
SS2	<1.811	<2.189	<2.220	<2.155	<2.151	<2.114

*JJ: Jeju, HR: Hanrim, DJ: Daejeong, SGP: Seogwipo, PS: Pyoseon, JC: Jocheon, SS: Seongsanpo

**< : MDA(Minimum Detectable Activity)

Table 2. Tritium activities measured by electrolytic enrichment technique in the coastal seawater of Jeju Island in 2023

Station	February (BqL ⁻¹)	April (BqL ⁻¹)	June (BqL ⁻¹)	August (BqL ⁻¹)	October (BqL ⁻¹)	December (BqL ⁻¹)
JJ1	<0.113	<0.052	0.163	<0.159	<0.104	0.153
JJ2	<0.114	<0.052	<0.161	<0.158	<0.104	0.140
HR2	<0.114	<0.052	0.162	<0.159	<0.105	0.209
HR3	<0.115	<0.051	<0.162	<0.159	<0.105	<0.140
DJ1	<0.114	<0.052	<0.159	<0.140	<0.105	<0.140
SGP2	<0.114	<0.052	<0.159	<0.159	<0.105	<0.140
SGP3	<0.120	<0.052	0.181	<0.158	<0.105	<0.138
PS2	<0.114	<0.052	<0.158	<0.155	<0.105	<0.141
JC1	<0.114	<0.052	0.185	<0.157	<0.104	0.146
SS2	<0.113	<0.052	<0.158	<0.154	<0.104	<0.140

*JJ: Jeju, HR: Hanrim, DJ: Daejeong, SGP: Seogwipo, PS: Pyoseon, JC: Jocheon, SS: Seongsanpo

**< : MDA (Minimum Detectable Activity)

까지 제주 연안 10개 정점에서 증류법으로 분석한 삼중수소 농도와 유사하게 전 정점에서 MDA 이하 수준이었다(MDA 평균 1.415 Bq L⁻¹)(www.meis.go.kr). Kim *et al.*[1996]에 의해 일본 후쿠시마 원자력발전소 폭발사고 이전인 1994~1995년 사이에 한국 주변해역의 표층 해수에서 전해농축법으로 측정된 삼중수소 농도는 0.12~1.50 Bq L⁻¹(평균 0.60±0.35 Bq L⁻¹) 범위였으며, 동해안, 남해안, 서해안 해역별로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 1991~1995년 사이에 동해에서 측정된 결과(평균 0.33±0.17 Bq L⁻¹)와 유사한 수준이었다(Povinec *et al.*[2004]). Aoyama *et al.*[2021]은 2014~2015년 후쿠시마 인근 연안에서 분석한 삼중수소 농도는 0.09~0.175 Bq L⁻¹ 수준이었으며, 외측으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보이며, 연안에서 12~15 km 떨어진 해역에서는 0.067~0.083 Bq L⁻¹ 수준으로 보고하였다. 따라서 제주 연안의 삼중수소 농도를 분석한 결과, 후쿠시마 원자력발전소로부터 해양으로 유출된 방사성물질의 영향은 미미한 것으로 판단된다.

3.3 인접국 원자력발전소 및 삼중수소 방류 현황

국제에너지기구(IEA: International Energy Agency)에 따르면 전 세계 전기 발전량 중 원자력이 약 10%를 차지하고 있으며, 선진국에서는 거의 20%에 달한다고 보고한 바 있다. 한국은 2023년 기준 전체 발전량의 약 30%를 원자력 발전에 의존하고 있다(http://khnp.co.kr/main/contents.do?key=61). 원자력 발전은 낮은 이산화탄소 배출량, 경제성, 화석연료의 고갈 우려 등을 고려하여 32개국 400여 기 이상의 원자력발전소를 운영하고 있으며, 세계원자력협회(WNA: World Nuclear Association)는 2030년까지 약 430여 기의 신규 원자력발전소가 건설될 것으로 전망하고 있다. 이 중 상당수의 신규 원자력발전소가 중국, 한국, 일본, 인도 등 아시아 지역에서 건설 또는 계획 중인 것으로 알려져 있다(http://world-nuclear.org). 중국은 2014년 56기의 원자로가 가동 중이며, 주로 중국 남동 해안에 위치하고 있고, 현재 30개의 원자로가 건설중에 있다(WNA[2024]). 일본은 현재 33기의 원자력발전소를 보유하고 있고, 후쿠시마 원전사고 이후 일부 원자로만 운영 중이며, 모든 원자로의 재가동을 위해 규제 기관의 승인 절차를 진행 중이다(WNA[2024]).

삼중수소는 원자력발전소 운영 중 핵반응의 부산물로 발생하며, 이로 인해 삼중수소가 환경으로 배출될 수 있다. 1990~1997년 동안 원자력발전소 운영 중 해양으로 배출된 삼중수소는 약 79.2 PBq으로 추정된다(UNSCEAR[2020]). 한국 인접국인 중국의 푸칭과 산뎬 원자력발전소에서는 2023년 각각 121 TBq과 33 TBq의 삼중수소를 방출한 것으로 보고하였으며(CNNC[2024a, 2024b]), 일본 후쿠시마 원자력발전소 폭발사고로 인하여 해양으로 유출된 삼중수소 양은 약 0.1~0.5 PBq인 것으로 추정하고 있다(Povinec *et al.*[2013]). 또한 일본은 2023년 8월 24일 후쿠시마 원자력발전소 인근 탱크에 저장된 방사능 오염수를 1차적으로 방류(약 7,788톤) 하였고, 향후 수십 년간 지속적으로 오염수를 방류할 계획을 가지고 있다. 연간 삼중수소 방류량은 약 22 TBq로 일본 방류 기준(60,000 Bq L⁻¹)의 40분의 1에 해당하는 1,500 Bq L⁻¹ 이하로 해수와

희석된 상태에서 해양으로 방류할 계획이다(TEPCO[2023]).

원자력 발전은 에너지 자원의 안정성을 위해 필요한 에너지원이지만, 1979년 미국 Three Mile Island 사고, 1986년 체르노빌 사고, 2011년 후쿠시마 원자력발전소 폭발사고 등으로 인해 원자력발전소의 위험성 및 환경과 생태계에 미치는 잠재적 영향 등의 우려가 계속적으로 대두되고 있는 상황이다(Chang *et al.*[2024]).

3.4 삼중수소 관련 해양환경 및 배출수 기준

전 세계적으로 먹는물과 식품에 대한 삼중수소와 관련된 기준은 국가별로 설정되어 있는 반면, 해양환경에 대한 기준은 별도로 마련되어 있지 않은 실정이다(Table 3). 세계보건기구(World Health Organization, WHO)에서 정한 먹는물의 삼중수소 농도 기준은 10,000 Bq L⁻¹이며, 호주의 경우 74,103 Bq L⁻¹로 가장 높게 설정되어 있으며, EU는 100 Bq L⁻¹로 가장 보수적으로 기준을 설정하고 있다. 국제식품규격위원회의 식품 중 삼중수소 방사능 농도 기준은 10,000 Bq kg⁻¹, 영유아의 경우 1,000 Bq kg⁻¹으로 정하고 있다. 국내 식약처는 식품의 삼중수소 허용기준을 영유아용 식품 1,000 Bq kg⁻¹ 이하, 영유아용 식품 이외 모든 식품은 10,000 Bq kg⁻¹ 이하로 정하고 있다.

우리나라 환경부는 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙의 제2조에 따른 먹는물 수질기준은 염지하수의 경우에만 적용하여 삼중수소 6.0 Bq L⁻¹를 넘지 않을 것으로 규정하고 있다. 염지하수란 지하수와 바닷물이 만나는 곳에서 생긴 지하수로서 그 안에 고형물이 2,000 mg L⁻¹ 이상 함유된 암반 대수층의 지하수를 말한다. 추가적으로 국내 원자력이용시설에서 방사능 배출관리기준은 40,000 Bq L⁻¹로 설정되어 있으며, 일본은 60,000 Bq L⁻¹이다.

현재 일본은 다양한 방사성핵종 중 ALPS를 통해 걸러지지 않는 삼중수소 농도를 방사능 오염수 방류 중단 기준으로 정하고 있으며, 일본 후쿠시마 원자력발전소 반경 3 km 이내 삼중수소 농도가 700 Bq L⁻¹, 10 km 밖에서 30 Bq L⁻¹를 초과할 경우 방류를 중단하는 것으로 설정하고 있다.

3.5 국내외 방사능 모니터링 현황 및 삼중수소 분석법 적용

2011년 3월 일본 후쿠시마 원자력발전소 폭발사고로 이후 상당

Table 3. International limits for tritium in drinking water

Nation	Tritium limit (Bq L ⁻¹)
Canada	7,000
EU	100
Finland	30,000
Australia	74,103
Russia	7,700
Switzerland	10,000
United States	740
WHO*	10,000

*WHO: World Health Organization

량의 인공방사성물질이 환경 및 해양으로 유출되었으며, 2023년 8월부터 ALPS를 이용하여 방사성물질을 정화한 후 해양으로 방사능 오염수를 해양으로 방류를 시작하였다. 상대적으로 긴 반감기(12.3년)를 가지는 인공방사성핵종인 삼중수소는 ALPS를 통해서 걸러지지 않는 핵종으로 알려져 있고, 삼중수소 오염에 대한 우려가 확산되고 있어 신속하고 정확한 삼중수소 분석 및 정보 제공이 중요한 시점이다.

해양 방사능 모니터링은 전 세계적으로 원자력 사고 등으로 인한 방사능 유출로부터 해양 환경을 보전하기 위해 다양한 프로그램이 수행되고 있다. 그 중 IAEA(International Atomic Energy Agency)의 해양 방사선 모니터링 프로그램, 유럽연합의 EURATOM(European Atomic Energy Community) 방사선 감시망 그리고 일본 후쿠시마 원전사고 이후 강화된 일본의 해양 방사능 감시망 등이 대표적 프로그램으로 알려져 있다.

국내의 경우, 1959년부터 오후츠크해와 동해 북부해역에서 러시아 핵폐기물투기 사실을 바탕으로 한국원자력안전기술원에서는 1994년부터 한국 주변해역의 근해를 중심으로, 해양수산부에서는 2015년부터 연안을 중심으로 방사능 조사(^2H , ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ 등)를 실시하고 있다. 2024년 현재까지 후쿠시마 원자력발전소 폭발사고 및 방사능 오염수 방류 이전과 유사한 농도 수준인 것으로 보고하였다(KINS[2022]). 해양수산부에서는 2015년부터 해수 중 삼중수소 분석을 최대 연 6회, 60개 정점에서 정기 분석을 실시하고 있으며, 2023년 8월 24일 후쿠시마 원자력발전소 방사능 오염수 방류 이전인 7월부터 한국 연안의 75개의 정점 조사를 시작으로 2024년 105개 정점으로 확대하여 긴급 조사를 실시하고 있다. 이러한 긴급 조사는 우리 바다의 방사능 안전 정보를 신속하게 제공하고 국민들의 불안감을 해소하는데 그 목적이 있다.

해양에서 삼중수소 농도를 낮은 수준까지 측정하기 위해서는 시료를 농축하는 전처리 과정이 필요하다. 그러나 전해농축법을 이용하여 낮은 전류(5A 이하)하에서 해수 중 삼중수소를 농축하고 측정하는데 3주 이상의 시간이 소요된다. 따라서 긴급 조사에서는 해수 중 삼중수소 전처리 방법으로 신속하게 분석(약 3일 소요)이 가능한 증류법으로 분석하는 것이 타당해 보인다.

제주 연안 해수 중 삼중수소 농도 조사 결과, 증류법을 이용 시 2.234 Bq L^{-1} 이하 MDA 수준까지 측정이 가능하고, 전해농축법 적용 시 측정 가능한 삼중수소 농도는 0.209 Bq L^{-1} 이하로 전해농축법을 이용하면 증류법에 비해 약 10배 낮은 수준에서 검출이 가능하다. MDA 값은 검출기의 효율, 측정 시간, 배경값, 시료량 등에 의해 영향을 받게 되므로 분석조건을 변경하면 측정 가능한 수준을 조절할 수 있다.

해양 환경 중 방사능에 대한 기준이 부재하여 WHO 먹는 기준과 비교 했을 때 증류법으로 해수 중 삼중수소 농도를 측정하면 약 5,000분의 1 수준에서 신속하게 검출이 가능할 것으로 보인다. 해양수산부에서는 대국민에 대한 방사능 안전 정보를 신속하게 제공하기 위해서 WHO 먹는 물 삼중수소 기준($10,000 \text{ Bq L}^{-1}$)으로 1,000분의 1 이하의 수준에서 MDA를 설정하여 분석을 실시하고 있다.

4. 결 론

물 시료 중 삼중수소 분석을 위해서는 다양한 전처리 방법이 사용되고 있다. 본 연구에서 삼중수소 농도가 상대적으로 낮은 제주 연안의 해수 시료를 채취하여 증류법과 전해농축법으로 방사능 농도를 추정하고자 하였다. 분석 결과, 증류법에 의해 추정된 삼중수소의 MDA 값은 전해농축법으로 추정된 MDA 값에 비해 약 20배 높게 나타났다. 따라서, 저농도의 삼중수소가 존재하는 해수에서 정확한 삼중수소 농도값을 파악하기 위해서는 전해농축법으로 전처리 후 측정해야 한다고 판단된다. 반면, 증류법은 시료 중 유기물과 염분을 빠르고 간편하게 제거하는데 효과적인 방법이라 판단되기 때문에 원자력발전소 사고 또는 냉각수를 통한 삼중수소의 해양으로 유출을 감시하기 위한 적절한 전처리 방법이라 판단된다. 한국 인접국에서 원자력발전소 사고뿐만 아니라 냉각수 활용 편의성으로 인해 연안을 중심으로 원자력발전소 건설이 지속적으로 추진되고 있는 상황을 고려할 때, 원자력발전소는 해양환경에 있어 방사능오염의 주요 위협요인으로 부상되고 있다. 따라서, 삼중수소를 포함하여 해양방사성물질에 대한 지속적인 농도 모니터링이 필요할 것으로 판단되며, 목적에 따라 적절한 삼중수소 전처리 방법을 선택하여 그 농도값을 분석하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 해양수산부에서 수행중인 ‘해양방사성물질측정망 운영’ 사업의 일환으로 수행되었습니다. 또한, 이 논문은 2024년도 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(RS-2021-KS211535, 해양 위험유해물질(HNS) 배출 등 관리기술 개발사업, 해양산업시설 배출 위험유해물질 영향평가 및 관리기술 개발). 이 논문을 세심하게 검토해 주신 심사위원님께 감사드립니다.

References

- [1] Aoyama, M., Charmasson, S., Hamajima, Y., Duffa, C., Tsumune, D. and Tateda, Y., 2021, Tritium activity concentration and behavior in coastal regions of Fukushima in 2014, Biogeosciences, doi.org/10.5194/bg-2021-10.
- [2] Centrih, M., Koren, D. and Logar, J.K., 2023, QA/QC as a tool for improvement of analytical process in case of determination of tritium specific activity by electrolytic enrichment, Appl. Radiat. Isot., 194, 110713.
- [3] Chang, Y.C., Zhao, X., Jian, A. and Tan, Y., 2024, Frontier issues in international ocean governance: Japan's discharge of nuclear contaminated water into the sea, Mar. Pollut. Bull., 198, 115853.
- [4] CNNC, Fuqing Nuclear Power Nuclear Safety Information Disclosure Annual Report 2023, China National Nuclear Corporation, In Chinese. <https://www.cnnp.com.cn/cnnp/cydwzd62/>

- fjfqhdyxgs/hdchaqxx11/1415089/2024032722262481131.pdf. 2024a (accessed 2024.12.10.).
- [5] CNNC, Sanmen Nuclear Power Nuclear Safety Information Disclosure Quarterly Report 2023. China National Nuclear Corporation. In Chinese. <https://www.cnnp.com.cn/cnnp/resource/cms/article/1086769/1396493/2024011816580133727.pdf>, 2024b (accessed 2024.12.10.).
- [6] Curie, L.A., 1968, Limit for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry, *J. Anal. Chem.*, 40(3), 586-593.
- [7] Hisamatsu, S., Katsumata, T., Takizawa, Y., Inoue, Y., Isogai, K., Kim, J., Katagiri, H., Takashima, Y., Kaji, T., Nagatani, F., Ueno, K. and Itoh, M., 1990, Interlaboratory comparison of low-level organic tritium measurement in environmental samples, *Radioisotopes*, 39, 457.
- [8] Kim, C.K., Cho, Y.W. and Kim, K.H., 1996, Tritium concentrations in surface seawater around Korean peninsula, *J. Korean Asso. Radiat. Prot.*, 21(2), 107-115.
- [9] KINS, 2022, Marine environmental radioactivity survey, Korea Institute of Nuclear Safety.
- [10] Lin, F., Yu, T., Yu, W., Ni, J. and Lin, L., 2020, Electrolytic enrichment method for tritium determination in the Arctic Ocean using liquid scintillation counter, *Acta Oceanol. Sin.*, 39(9), 73-77.
- [11] Nogawa, N. and Makide, Y., 1999, A sub-boiling distillation method for the preparation of low carbon content water from urine samples for tritium measurement by liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isot.*, 50, 985-988.
- [12] Oh, J.S. and Lee, S.H., 2019, Tritium pretreatment vessel using distillation method, Korea Patent No. 10-1937688-0000, Korean Intellectual Property Office.
- [13] Povinec, P.P., Hirose, K., Honda, T., Ito, T., Scott, E.M. and Togawa, O., 2004, Spatial distribution of ^3H , ^{90}Sr , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in surface waters of the Pacific and Indian Oceans-GLOMARD database, *J. Environ. Radioact.*, 76, 113-137.
- [14] Povinec, P.P., Aoyama, M., Biddulph, D., Breier, R., Buesseler, K., Chang, C.C., Golser, R., Hou, X.L., Jeřkovský, M., Jull, A.J.T., Kaizer, J., Nakano, M., Nies, H., Palcsu, L., Papp, L., Pham, M.K., Steier, P. and Zhang, L.Y., 2013, Cesium, iodine and tritium in NW Pacific waters - a comparison of the Fukushima impact with global fallout, *Biogeosciences*, 10, 5481-5496.
- [15] Tokyo Electric Power Company Holdings (TEPCO), Available at. https://www.tepco.co.jp/en/decommission/progress/watertreatment/images/20230822_03.pdf, 2023 (accessed 2024.12.10.).
- [16] UNSCEAR, 2008, United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation: Sources and effects ionizing radiation, Report to the general assembly. United Nations Publications.
- [17] UNSCEAR, 2020, United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation: Sources and effects ionizing radiation. Report to the general assembly, United Nations Publications.
- [18] Warwick, P.E., Croudace, I.W. and Howard, A.G., 1999, Improved technique for the routine determination of tritiated water in aqueous samples. *Anal. Chim. Acta*, 382, 225-231.
- [19] WNA, 2024, World nuclear performance report 2024, World Nuclear Association.
- [20] Zhang, T., Jiang, H., Chen, N., Wang, Y., Zhang, M. and Hou, X., 2023, Determination of tritium in large volume of seawater using electrolytic enrichment and LSC and its application for the East China Sea water, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, doi.org/10.1007/s10967-022-08752-w.

Received 16 January 2025

Revised 11 February 2025

Accepted 14 February 2025