

極域各種水試料中の低濃度 HTO 測定のための電解濃縮を含めた液体シンチレーション法の検討

神山 孝吉・五十嵐 誠*

Determination of low HTO content in various water samples by liquid scintillation technique with electrical condensation procedure

Kokichi Kamiyama and Makoto Igarashi*

Abstract: Tritium (T) is one of the hydrogen isotopes, composing water molecules designated HTO, and is useful as a tracer of water origin and circulation. T has been produced as fission debris, and is also produced naturally in the stratosphere by the interaction of cosmic radiation with air atoms. HTO is introduced into the water circulation process in the earth, where T is diminished by nuclear decay. Higher HTO content in the water occurs in the direct deposition from the atmosphere. Lower HTO content occurs in the water reservoirs where the residence time of water is longer such as ocean. The deposition, consist of the water vapor from the oceanic origin, has also lower HTO content. The content in sea ice depends on the origin of water, oceanic or atmospheric. This paper discusses the method for the HTO measurement of natural water with lower HTO content, including the procedure of the condensation and distillation. The water samples in the polar region have various HTO content and the analytical time, ranged from several days to several months, depends mainly on HTO content. The proposal on the procedure of the measurement, depending on the samples in various water reservoirs in the polar region, is available for conducting the analytical plan for water samples in the natural environments with the various residence times, especially for the samples under low HTO content.

要旨: 水素原子の同位体の一つであるトリチウムは水分子を構成し、水の起源、循環過程を研究するトレーサーとして有効である。過去には核実験で多量に生成されたが、自然界では宇宙線と大気との相互作用によって成層圏などで生成されている。その後地球上の水循環過程に取り込まれ時間とともに放射崩壊していく。そのため海洋のように長い滞留時間を有する海水中のトリチウム濃度は比較的lowく、大気中の水蒸気を起源とする降水中のトリチウム濃度は高い。本研究では、各種極域水試料について濃縮操作を含めてトリチウム測定方法を提案した。海水起源の水蒸気で構成されている降水試料、滞留時間の長い雪氷試料や海水試料などの低濃度のトリチウム測定、また成層圏起源の水蒸気を含んだ高濃度のトリチウム測定について、処理方法や測定時間など実験計画を立案するための基礎資料を提出した。

*国立極地研究所。National Institute of Polar Research, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515.

1. はじめに

トリチウムは半減期約 12 年を有する水素原子の放射性同位体であり、水分子を構成する。そのため水の起源、循環過程を研究するトレーサーとして有効利用できる。自然界では主に宇宙線によって成層圏で形成されるため、成層圏起源の水蒸気中のトリチウムは比較的高濃度である。一方海水のような大きな滞留時間を有する水域のトリチウムは低濃度で (Ostlund *et al.*, 1969; Broecker, 1981), 海水起源の水蒸気を含む降水試料, 雪氷試料や海水中などのトリチウム濃度は低い。

極域の水循環を考えると、沿岸域の水試料における海洋起源と降水起源の水蒸気の割合や海洋への陸水の混合、さらに海洋中の水塊の混合過程は興味深く、その解明などにはトリチウムのトレーサー利用が有効であり低濃度領域の測定が不可欠である。従来トリチウムの濃縮には電解濃縮が行われてきた。これは、試料で調整した電解液を電気分解することによって、水素原子の軽いものを気相に、重いトリチウムを液相に分離濃縮させようというものである。本方法は電解槽から発生する水素と酸素が電解爆鳴気をつくりやすいため、危険である。また、試料の電解が進行するとともに電解質が濃縮され操作性が悪くなる。さらに電極表面が気泡で覆われるため電解電流を大きくすることが難しく、電極形状と電解溶液の濃縮のため体積濃縮率を向上させることが不可能である。このような欠点は煩雑な実験操作と、多量の試料を必要とした。従来よりトリチウムの濃縮は上記の電解濃縮の手法を改良し実施されてきた (Ostlund *et al.*, 1969)。近年固体高分子電解質を用いた水の電解によってトリチウムを濃縮する方法が検討されてきた (上松ら, 1996; 斎藤ら, 1996)。さらに操作の自動化が計られ比較的簡便に濃縮が可能となった (斎藤, 1997)。

極域雪氷試料特に南極内陸部試料の液体シンチレーション法を利用したトリチウム測定方法の実際とその簡便化についてはすでに報告した (神山ら, 1997)。すなわちシンチレーターを利用したトリチウム計測では、トリチウムによるシンチレーターの蛍光発光が、試料内部の不純物による蛍光の吸収、化学発光の発生などによって妨害される。そのためシンチレーション計測前の蒸留操作が不可欠であるが、南極地域のような不純物の少ない試料の場合には不要であることを実証した。また南極内陸部では上空の大気圏での物質循環過程から雪氷試料中のトリチウム濃度が比較的高いことに特徴がある (神山・渡辺, 1994) ため、濃縮操作無しで十分精度のいいデータが得られることを示した。

本報告では、トリチウム低濃度領域の試料測定の簡便化について検討するとともに、各種極域水試料についてトリチウム濃度の概要を測定し試料に対応した処理・測定方法を検討した。

2. 蒸留操作の簡便化

一般の水試料の場合には試料の蒸留を行い不純物を除去することが不可欠である。真空蒸留

や一般の沸騰蒸留は能率的ではあるが多大の労力と空間を必要とするため、ここではサブボイリング法を用いて自動化を計った。

2.1. 操作方法の概要

表 1 に蒸留装置の構成部品の一覧を示した。不純物が含まれている測定用試料をシリンダーの一方に入れ、別のシリンダーを接続し外部に対して密閉状態とする。試料の入ったシリンダーにヒーターを巻き付け、シリンダー表面の温度をモニターしながら一定温度で暖める。温めているシリンダーから一方の常温のシリンダーに水蒸気が移動し蒸留が進行する。なお多量の試料を蒸留する場合には送液ポンプを用いて暖めている容器中に試料を断続的に送り込み、連続蒸留を実施する。水試料蒸留装置の概要を図 1 に示した。蒸留終了後、シリンダーに巻き付けたヒーターを外しシリンダー内の蒸発残渣を洗浄除去する。

2.2. 操作方法の検討

低温下での蒸留によって、汚染物質の蒸気圧を抑え蒸留後の試料に汚染物質の含まれる可能性を少なくした。ここでは電気伝導度の異なった蒸留用標準試料を作成しヒーターによる保温温度と蒸留速度・蒸留効率を調べた。実験に当たっては、試料導入部のシリンダー接続個数を変えることによって保温部分の長さの影響を調べた。ヒーター温度と蒸留速度の関係 (図 2) からは、蒸留速度はヒーター温度とともに増加するが 70°C 程度以上では変動がないことが分

表 1 蒸留装置の構成部品の一覧
Table 1. List of apparatus for distillation.

用途	製品名	規格	数量	製造メーカー
試料蒸留部 (弗素樹脂 PFA 成型容器)				
	エンドキャップ	No. 501	1	SAVILLEX
	シリンダー	No. 504	3(2)	SAVILLEX
	コネクター	No. 502	2	SAVILLEX
	継手付シリンダー	No. 504-4	1	SAVILLEX
	エルボー	No. 501EL	1	SAVILLEX
	トランスファー・キャップ	No. 501-4NF	1	SAVILLEX
	ストップコック	No. ST4-4N	1	SAVILLEX
	PFA チューブ	φ=6.35 mm		
温度制御部				
	電子温度調節器	E5CX (制御範囲 40-100°C, 精度 1°C)	1	オムロン
	巻き付けヒーター	80 W (200×300 mm)		
試料輸送部				
	送液ポンプ			
試料導入量制御部				
	電子タイムスイッチ	H5F-FA (精度・秒)	1	オムロン

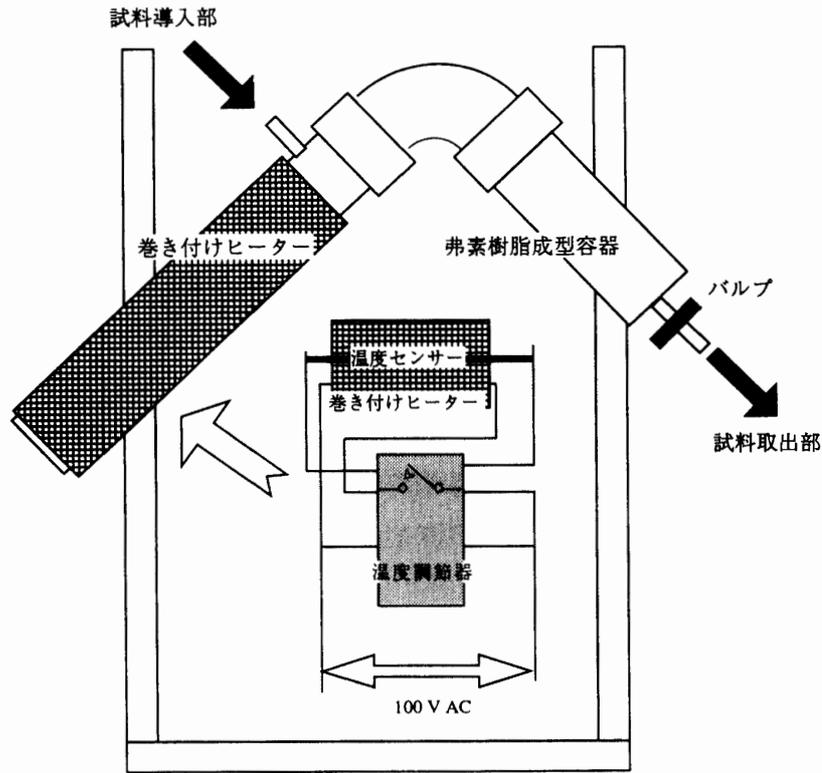


図1 水試料蒸留装置の概要

Fig. 1. Distillation system for water sample.

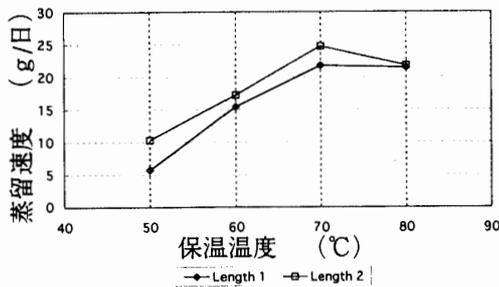


図2 ヒーターによる保温温度と蒸留速度の関係。凡例 Length 1, Length 2 はそれぞれシリンダーの接続個数が1及び2個の場合で、それぞれ曲がり部分からシリンダー下部までの距離は15 cmと24 cmである。

Fig. 2. Relationship between heating temperature for sample and the rate of migration.

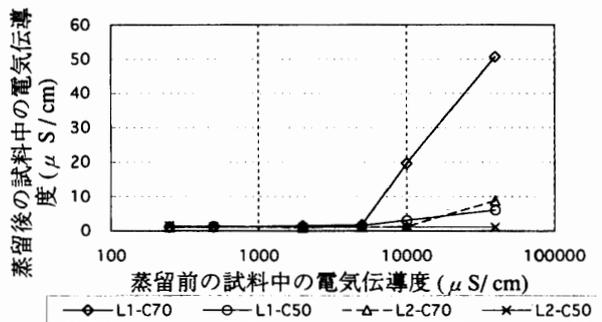


図3 試料の電気伝導度の蒸留前後の関係。凡例のL以下はシリンダーの接続個数、C以下は保温温度を示しており、例えばシリンダーを一つ接続し保温温度が70°Cの場合の測定結果が凡例 L1-C70である。

Fig. 3. Relationship between electrical conductivity of samples before and after distillation.

る。なお、図中 Length 1, Length 2 はそれぞれシリンダーの接続個数が 1 及び 2 個の場合で、それぞれ曲がり部分からシリンダー下部までの距離は 15 cm と 24 cm である。曲がり部分からシリンダー下部までを十分に保温できる 2 個の場合の方が大きい蒸留速度が得られる。参考までにシリンダーの接続部である直角部分を狭めると蒸留速度が大幅に減少した。したがって曲がり部分での水蒸気の拡散が蒸留速度に大きく影響していると思われる。試料の電気伝導度の蒸留前後の関係 (図 3) からは、蒸留の有効性と、一部の高電気伝導度試料については必要に応じて再び蒸留する必要があることが明かとなった。なお、図中 L 以下はシリンダーの接続個数、C 以下は保温温度を示している。例えば シリンダーを一つ接続し保温温度が 70°C の場合の測定結果が凡例 L1-C70 で示されている。暖めているシリンダーの長さが長いほうが蒸留後の試料に汚染が移行する率は低く蒸留速度も大きかった。従って保温温度 70°C、シリンダー接続 2 本の場合が最も蒸留効率が高い。

本装置による蒸留操作で試料をトリチウム測定に必要な 50 g まで濃縮するためには、2 日程度要する。また、後に述べるように濃縮作業では、濃縮する試料の前処理として蒸留操作が必要である。たとえば、2 l の試料の濃縮には、濃縮作業の前処理としての蒸留操作に約 3 カ月必要とする。そのため送液ポンプをタイマーで間欠的に稼働させ一方の容器中に試料を送り込み、蒸留を連続して実施した。以上の方法で多くの試料を並行して能率的に蒸留することが可能であるが、実際には数百グラム程度の試料の蒸留に有効であろう。数リットルの試料を蒸留する場合には、一時的には労力を要するもののロータリーエバポレーターなどの利用が実際的である。

3. 濃縮操作

前報 (神山ら, 1997) では、南極内陸降雪試料は高濃度であることから濃縮せず簡便に測定する方法を提案した。ここではトリチウム水電解濃縮装置 (トリピュア: ペルメレック電極株式会社) の利用 (斎藤, 1997) によって濃縮操作を実施し、前報の議論を発展させ極域の各種水試料の蒸留・濃縮操作を含めたトリチウム計測法について検討する。

3.1. 操作の概要

本濃縮装置は、上部の濃縮試料用ガラス容器と下部の電極で構成されている (図 4)。下部の電極は水素イオンのみが自由に移動する陽イオン交換膜を 2 枚の多孔質電極で挟み込んだもので、一定の電流密度でガラス容器に入れた濃縮用試料を電気分解する。膜を隔てた陽極と陰極からそれぞれ酸素と水素が発生し、電極表面には重たい水素原子が保持され、軽い水素原子は気相に移行する。陽極と陰極上部の試料液面からそれぞれ放出される酸素と水素は別々のパイプから外部に放出される。液面からパイプへの気体導入部には冷却機が設置され気体と同時に放出される水蒸気を再び試料に戻している。電解によって試料が減少し液面検出器に水面が

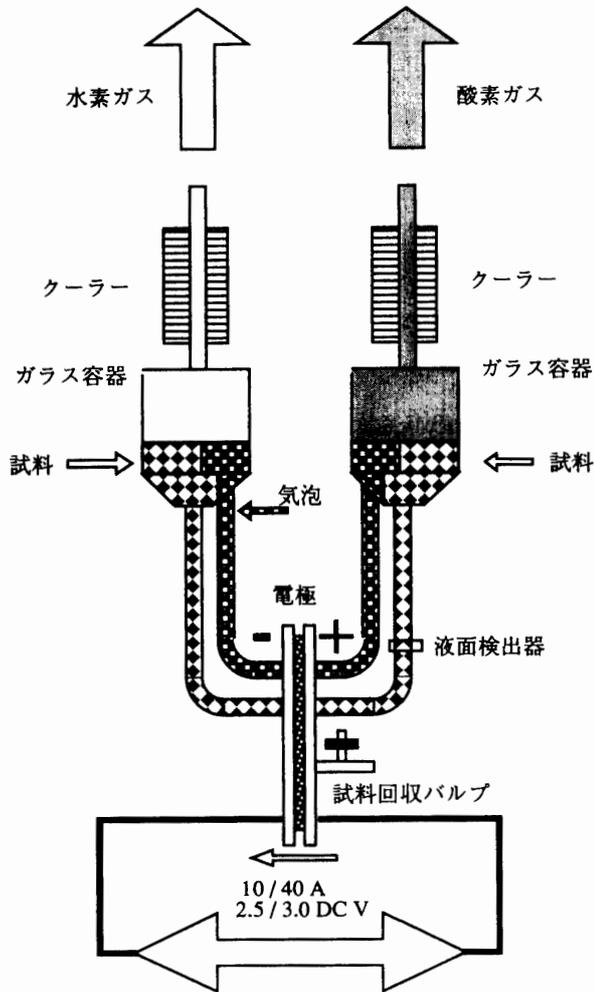


図4 トリチウム水電解濃縮装置の概要
 Fig. 4. HTO concentration system for water sample.

達すると電解が終了する。濃縮された試料は電極下部に設置されたバルブを開け回収し測定用試料とする。

3.2. 濃縮時間と濃縮時の注意事項

装置の上部に設置された付属のタンクには、4 l 以上の濃縮用試料を入れることができる。しかし、電解時に生じる気体では酸素に比べて水素の方が外部に抜けやすいので酸素圧が高まり、酸素側の液面が押しされ水素側の液面が上昇する。液面の不均衡により一度に濃縮できる試料は最大 3 l 程度である。一部の濃縮用の試料は事前に蒸留し汚染を除去して、汚染の濃縮による膜の劣化を防いだ。電解は電流を一定にして実施するが、1 次電流・2 次電流の 2 段階設定が可能である。大電流で試料を一定量まで急速電解した後、最後に液面計が試料の液面を検知するまで小電流で電解を続ける。検知後直ちに電流が徐々に減少しはじめ数分で電解が停止する。濃縮時間は試料量と電解速度に依存する。ここでは 1 次電流として 40 A、2 次電流として 10 A を用いた。電解速度を大きくするため液面計の直前で初期の大電流から小電流に変える

表 2 試料の電解濃縮に必要な時間
Table 2. Duration needed for electric condensation.

事項	単位	量	量	量	量	量	量	量	量	量	量	量	量	量
全投入試料量	ml	100000	64000	32000	16000	10000	8000	4000	3000	2000	1500	1000	500	250
一次電解試料量	ml	99920	63920	31920	15920	9920	7920	3920	2920	1920	1420	920	420	170
一次電解電流値	A	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
二次電解試料量	ml	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
二次電解電流値	A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
液面センサー検出量	ml	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52
電解停止期間試料量	ml	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
濃縮試料量	ml	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
一次電解濃縮時間	hour	7434.5	4756.0	2375.0	1184.5	738.1	589.3	291.7	217.3	142.9	105.7	68.5	31.3	12.6
一次電解濃縮日数	day	309.8	198.2	99.0	49.4	30.8	24.6	12.2	9.1	6.0	4.4	2.9	1.3	0.5
二次電解濃縮時間	hour	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
二次電解濃縮日数	day	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
総濃縮時間	hour	7442.9	4764.3	2383.3	1192.9	746.4	597.6	300.0	225.6	151.2	114.0	76.8	39.6	21.0
総濃縮日数	day	310.1	198.5	99.3	49.7	31.1	24.9	12.5	9.4	6.3	4.7	3.2	1.6	0.9
体積濃縮率	ratio	2000	1280	640	320	200	160	80	60	40	30	20	10	5

こととし、電流から推定した電解所要時間を表 2 に示した。ガラス容器上部に 5 g 程度付着している気体流出部のクーラーによって冷やされた水滴は、電解が終了する直前に振るい落とし試料に加える。最後に若干のバックグラウンド水ですべての試料を電極へと洗い流す。液面検出後電流は徐々に減少し最終的に自動停止するが、2 次電流値 10 A 程度の設定ではさらに 2 g 程度の試料が電解される。また電解実施時には電極周辺に発生している気泡のため液面が上昇しているが、電解終了と共に気泡が抜け最終的な液面は電解停止時のセンサー検出液面よりかなり低下する。濃縮された試料は下部のバルブを開放し直接採取し測定試料とする。その後、純水を 100 g 入れ 1 次電流で 5.5 時間程度の電解を行い電解試料を廃棄する。この作業を 2 回以上繰り返し電極の洗浄とし、最後に新しい純水を満たし電極を保存する。特に、比較的高濃度試料を濃縮した場合には、純水を入れ換えながら 10 回以上の洗浄を行う必要がある。

電解濃縮を行った試料の電気伝導度は一般に高い。これは試料の電解濃縮中に試料中の化学成分が濃縮され、同時に不純物を吸収するためである。このため得られた試料を再び蒸留する。なお蒸留後の試料の電気伝導度も比較的高いが、イオンクロマトグラフィーによる測定から電解後の試料に含まれるアンモニアと炭酸が除去されにくいためであることが解った。

3.3. 濃縮係数

標準試料を作成し濃縮操作を行った。ブランクとしてみずほ基地から採取した約 400 m 深の雪氷コアを用いた。濃縮用の標準試料は、前報 (神山ら, 1997) で使用した市販の標準溶液をブランクで希釈して作成した。表 3 に濃縮前の試料量、濃縮後の試料量、体積濃縮率、測定値を示した。試料に含まれる不純物は電気伝導度を指標として検討し、蒸留度として表記した。

表3 濃縮前後の試料量，体積濃縮率，測定値の関係

Table 3. Relationship among samples before and after electric condensation with volume ratio and tritium values.

試料種別	試料重量	標準HTO液混入量	総トリチウム値	作成した標準試料	作成した標準試料	濃縮試料回収量	体積濃縮率	濃縮試料蒸留度	蒸留試料蒸留度	濃縮後の試料中のトリチウム量測定値	蒸留試料測定結果	蒸留試料測定結果	蒸留試料測定結果	採取獲得率	電気濃縮率
単位	g	g	DPM	DPM/g	TU	g		μ S/cm	μ S/cm	DPM	DPM	DPM/g	TU		
バックグラウンド	1,500	0.0	0	0	0	70	21	73	32	36	18	0	50		-4.0
検定用標準	250	1.0	2,303,100	9,205	1,298,831	54	5	72	13	1,394,945	900,299	18,006	2,540,594	0.61	-3.1
検定用標準	502	1.0	2,303,100	4,591	647,733	62	8	72	33	1,242,134	694,833	13,896	1,960,770	0.54	-3.4
検定用標準	1,000	1.0	2,303,100	2,303	325,000	51	20	51	24	1,133,301	1,104,582	22,091	3,117,081	0.49	-4.2
検定用標準	2,000	1.0	2,303,100	1,152	162,484	79	25	77	7	1,058,605	690,094	13,802	1,947,397	0.46	-4.2
検定用標準	2,044	1.0	2,303,100	1,127	159,002	54	38	53	13	1,019,530	958,205	19,164	2,704,003	0.44	-4.5

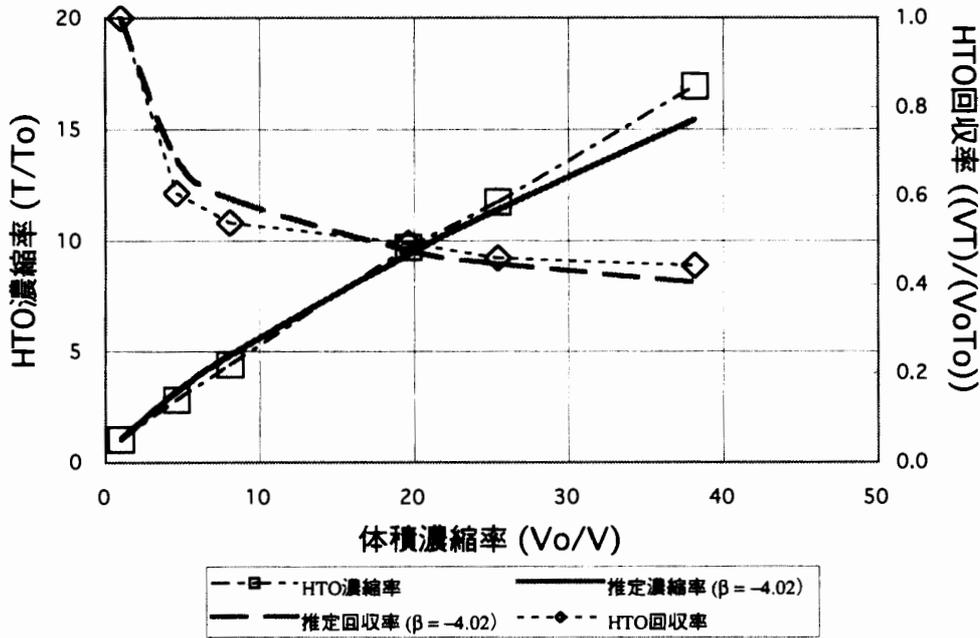


図5 濃縮操作によるトリチウム回収率
 Fig. 5. Efficiency for HTO recovery factor by condensing process.

すべての試料で蒸留前が $3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。

トリチウム濃縮操作による体積濃縮率とトリチウム濃縮率，トリチウム回収率を図示した (図5)。体積濃縮率は濃縮前後の試料の体積比，濃縮率は濃縮前後の試料中のトリチウム濃度比，回収率は前後のトリチウム総量の比，である。十倍の濃度に濃縮するためには二十倍すなわち一リットル程度の試料を必要とし，50%程度のトリチウムが気体として散逸する。

濃縮前後のトリチウム濃度と濃縮係数の間には以下の関係がある。

$$VT/V_0T_0=(V/V_0)^{-1/\beta},$$

ここで V_0 : 最初の試料量, T_0 : 最初の試料中のトリチウム量, V : 濃縮後の試料量, T : 濃縮後の試料中のトリチウム量, β : 電気濃縮係数である。

電気濃縮係数は，電極条件の差異すなわち電流密度と温度などの条件に依存する。実際の測定データから最少二乗法で電気濃縮係数を求めた場合の関係も合わせて図示した。

4. 極域水試料の測定方法の検討

陸水・海水試料中のトリチウム濃度は様々で，また試料中の不純物濃度も様々である。上記に述べたように，試料の目的とする測定精度などに応じて次のようなフローチャートを提案できる (図6)。前報では特に南極の雪氷試料を対象にして 1), a) の作業プロセスを利用した最も簡便な測定手法の検討を行った。本報では前報で取り扱わなかった 2) 及び b) についての検討

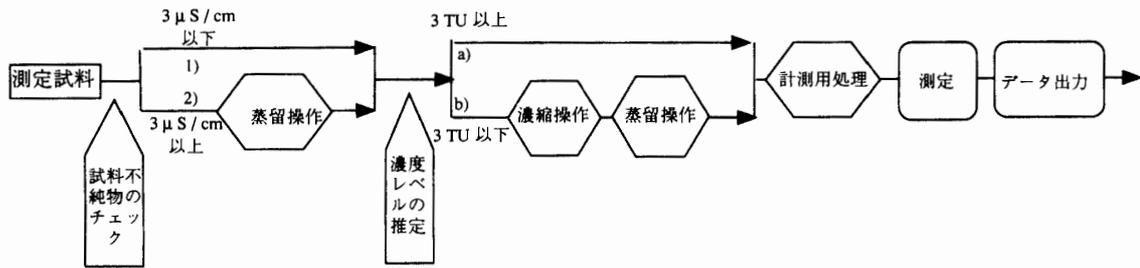


図 6 測定のプロチャート
Fig. 6. Flow chart for HTO analyses.

表 4 極域の各種水試料のトリチウム濃度の概要
Table 4. HTO contents in water samples in various water reservoirs in polar regions.

試料概要	詳細	濃度概要 TU	蒸留操作	濃縮操作	文献引用
極域海水	昭和基地近傍	0	有 2)	有 b)	
北極表層積雪	過去の極大層以深	0.2	有 2)	有 b)	
海水	昭和基地近傍	2.1	有 2)	有 b)	
北極沿岸地域表面雪	スバルバル降雪	4.3	無	有 b)	
南極沿岸地域表面雪	S18降雪	5.2	無	有 b)	
中国崑崙水河	5,400 m	10	有 2)	有 b)	
降水	極地研	10	有 2)	有 b)	
純水	極地研	10	有 2)	有 b)	
北極表層積雪	過去の極大層	200 ~ 500	有 2)	無	
海水	1964年の鉛直分布	0.0 ~ 18	有	有	Ostlund et al., 1969
ネパール水河消耗域	水河掘削試料	0~10	有	無	Kamiyama et al., 1986
南極内陸部表面雪	現在の降雪	20 ~ 100	無	無	神山ら, 1997
ネパール水河涵養域	水河掘削試料	0~280	有	無	Kamiyama et al., 1986
南極表層積雪	過去の極大層	1000 ~ 1500	有	無	Kamiyama et al., 1989
北極沿岸地域降雪	ニーオルソン	3 ~ 300			IAEA/WMO, 1998
南極沿岸地域降雪	ハーレー基地	5 ~ 600			IAEA/WMO, 1998

を行った。主に極域の各種水試料について、トリチウム濃度の概要を本方法で測定したデータを含めて表 4 に示した。約 2 l の試料を用いて濃縮を行ったため、体積濃縮率 40、トリチウム濃縮率 18 程度 (図 5) が確保でき、測定限界約 0.16 TU で測定したことになる。

低濃度範囲の水試料を十分な精度で測定するためには濃縮操作が必要である。平均滞留時間の大きい海水、海水、沿岸地域の水試料などが低濃度である。さまざまな極域の水試料について想定される濃度と測定に必要な試料量、濃縮操作時間などを表 5 に示した。現在一般的な降水のトリチウム濃度は数 TU であり、4 半減期約 50 年で約 0.5 TU に減少する。したがって 50 年程度の滞留時間の水試料は約 0.5 TU の濃度であり、この試料を約 2 割の精度で測定するた

表 5 様々なトリチウム濃度を有する極域の水試料の測定に要する作業時間
 Table 5. Duration for tritium measurement for various content of water samples in various water reservoirs in polar regions.

試料濃度	TU	0.01<	0.1<	1<	5<	5<
試料概要		海水	海氷	沿岸降雪	北極積雪層	南極内陸降雪
試料重量	g	100000	10000	1000	50	50
体積濃縮率	倍率	2000	200	20	1	1
濃度濃縮率	倍率	1000	100	10	1	1
測定濃度	TU	10<	10<	10<	5<	5<
濃縮操作蒸留	方法	強制蒸留	強制蒸留	サブボイリング	不要	不要
濃縮操作蒸留	期間	1日	1日	40日	不要	不要
濃縮操作	期間	10カ月	1カ月	4日	不要	不要
計測用蒸留	期間	3日	3日	3日	3日	不要
計測	期間	1日	1日	1日	1日	1日
総分析作業	期間	10カ月	1カ月	2カ月	4日	1日

めには 10 l 以上の試料と 1 カ月以上の測定作業が必要である。トリチウムのトレーサー的な利用を計画する場合には、水試料の各滞留時間に応じた試料量の確保と測定時間の検討が必要である。試料が多量な場合には、蒸留にはロータリーエバポレーターなどを利用し能率を高めることも有効である。

5. 今後の研究の展望

現在、大気中で形成され地上に降下する降水中のトリチウム濃度は中緯度で 10 TU 前後である (神山ら, 1997)。様々な地点・期間の 1 カ月ごとの降水定点観測データ (IAEA/WMO, 1998) がデータベースとして公開されている (URL: <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.htm>)。各観測地点での測定期間はさまざまであるが、極域であるグリーンランド、スバルバル、南極などについて代表的な観測地点の降水中のトリチウム測定値 (表 6) の月別の変動を示した (図 7)。1963 年 7 月のピークを境にその後季節変動をくり返しながら全地球

表 6 グリーンランド、スバルバル、南極などの各観測地点の 1 カ月ごとの降水試料のトリチウム濃度の概要

Table 6. HTO content in monthly depositions in Greenland, Svalbard and Antarctica.

観測地点					年		トリチウム濃度 (TU)				試料
名称	地域	緯度	経度	標高	開始	終了	最小値	最大値	平均値	中央値	測定数
グリーンダル	グリーンランド	61.22 N	48.1 W	27 m	1961	1972	17	5020	656	279	113
ハーレー湾	南極	75.5 S	26.65 W	記載無し	1966	1997	5	624	51	16	351
ニールソン	スバルバル	記載無し	記載無し	記載無し	1990	1997	4	279	17	8	89

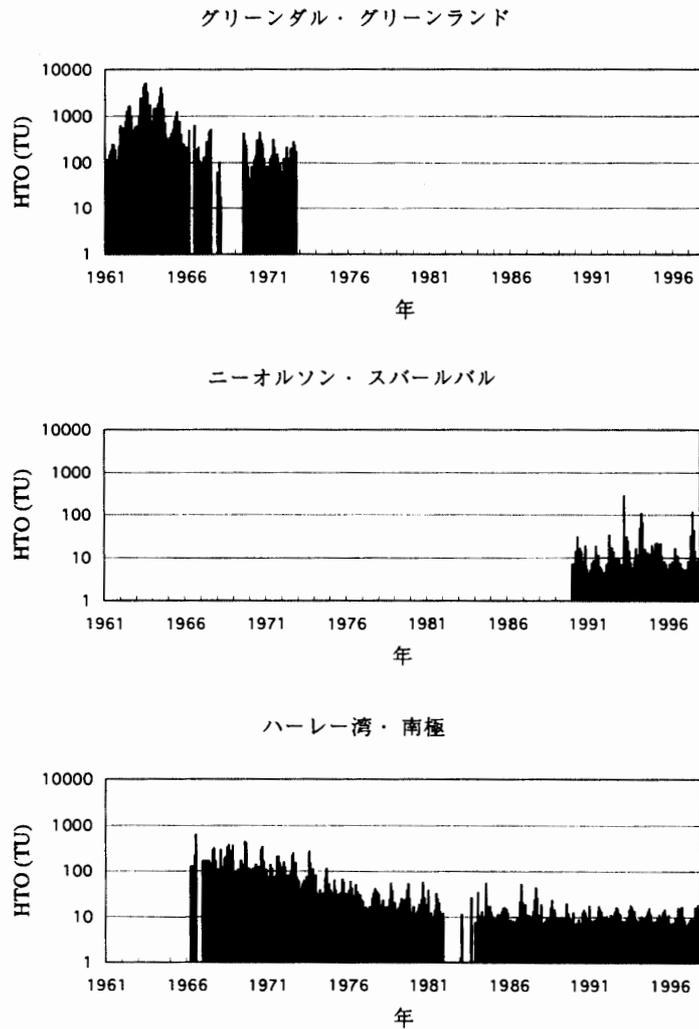


図7 データベースとして公開されている極域降水のトリチウム濃度の変動
 Fig. 7. HTO content in deposition in polar regions, reported in IAEA/WMO database.

スケールで環境放射能が減少し、現在一般の降水レベルにあることが確認できる。現在スバルバル諸島ニーオルソンでは、南極ハーレー基地に比べて変動が大きく最低値では下周り、最大値では上回っている。年間の極大値は春期から夏期に出現し 1993, 1995 年には 4 月, 1990, 1992, 1995 年には 5 月, 1991, 1995, 1997 年には 7 月であった。上記に示した測定のフローチャートによればニーオルソンの降水試料については、過去のトリチウム極大期の雪氷試料、現在の高トリチウム時期に採取した降水のトリチウム測定に濃縮は不要である。しかし、低濃度での変動を議論する場合には濃縮が必要である。図 8 に 1994 年夏期及び 1995 年冬期にニーオルソンで我々が採取・測定した降水中のトリチウム濃度 (白抜き○) と上記データベースによる 1 カ月間隔での測定結果 (実線) を示した。我々の測定データからは、短期間にトリチウム濃度変動していることが示されている。このときの我々の測定ではすべての試料の処理・測定を、図 6 のフローチャートの 2), a) のプロセスで実施したため、濃度変動の議論は 3 TU 以上の試

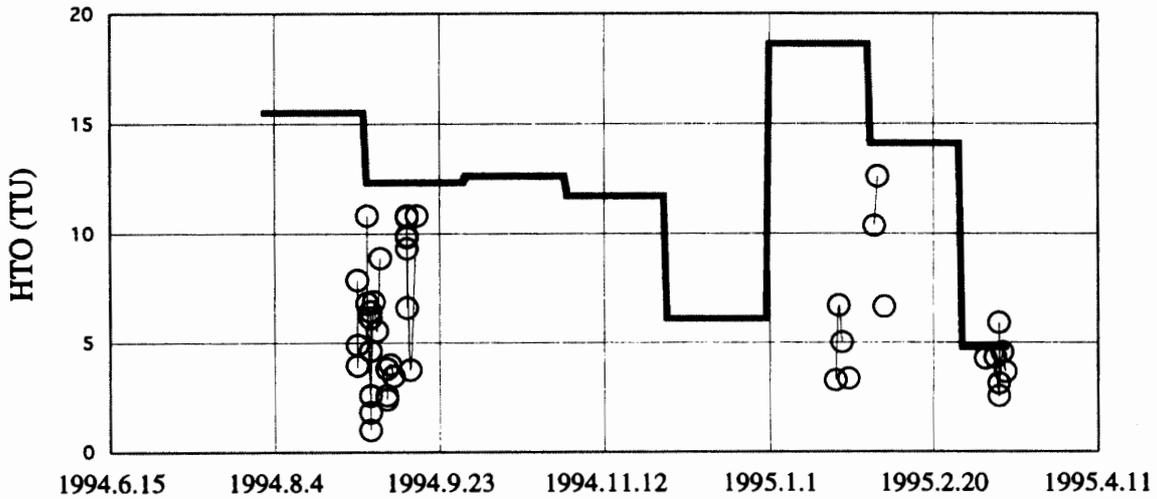


図 8 1994 年夏期及び 1995 年冬期のニーオルソンの降水中のトリチウム観測例とデータベースによる 1 カ月連続測定結果の比較。白抜き○は、我々が採取・測定した降水中のトリチウム濃度、実線はデータベース (IAEA/WMO, 1998) による 1 カ月間隔での測定結果である

Fig. 8. Comparison between the values of HTO content in the deposition in summer 1994 and in winter 1995 in Ny-Ålesund, Svalbard, obtained in shorter and monthly time series. Monthly date were reported in IAEA/WMO database.

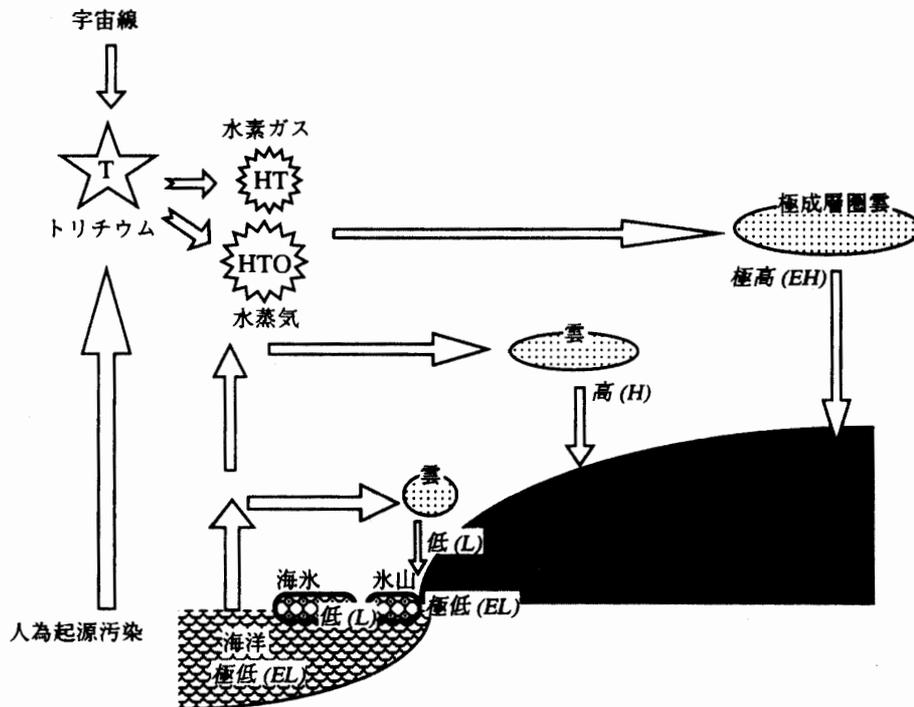


図 9 極域での水循環過程に伴うトリチウムの挙動と各循環場での濃度レベル。トリチウム濃度レベルは、低濃度から順に極低 (EL) < 低 (L) < 高 (H) < 極高 (EH) で示した。

Fig. 9. Tritium circulation and tritium content in each water reservoir of polar region. Concentration levels of tritium level are expressed as EL < L < H < EH from low to high.

料の考察で有効である。

極域水試料も一般の水試料となんら変わることが無い。水循環を論じる場合には海洋との交換なども含めて降水、積雪、氷河、海水、海水など各種水試料の測定が重要であり (Kamiyama *et al.*, 1986), 一部の試料は濃縮を必要とする。図9に極域での水循環に伴うトリチウムの循環過程を示したが、循環の場に応じて濃度レベルが異なる。図中の低 (L), 極低 (EL) が濃縮を必要とするレベルである。

本報では試料特性に応じたトリチウム測定処理のフローチャートと処理時間の概算を提出できた。操作は時間を必要とするがほとんど自動化して行うことができるので測定計画をうまく組みあわせることによって計測機器を能率的に運用することが可能である。本装置および方法は今後、トリチウムをトレーサーとした水環境動態の変動に関する研究に有効利用できると思われる。

謝 辞

本報では、国際原子力機構の同位体データベース (URL: <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.htm>) から取得した国際原子力機構・同位体水文実験室 (IAEA Isotope Hydrology Laboratory, Vienna, Austria) によるデータを使用した。また国立極地研究所研究系事務補佐員、中田真樹さんには実験操作を、奈賀智子さんには装置の組み立てを支援していただいた。ここに併せて謝辞を述べる。

文 献

- 上松和義・山崎 寿・佐藤峰夫 (1996): 固体高分子電解質を用いたトリチウムの電解濃縮。Radioisotopes, **45**, 375-377.
- Broecker, W.S. (1981): 水塊トレーサーとしての同位体。海洋化学入門。新妻信明訳。東京、東京大学出版会, 143-177.
- IAEA/WMO (1998): Global Network for Isotopes in Precipitation, The GNIP Database. Release 3, October 1999.
- Kamiyama, K., Kitaoka, K. and Watanabe, O. (1986): Characteristics of Yala Glacier on the viewpoint of tritium content. J. Geophys. Res., **91**, 11841-11844.
- Kamiyama, K., Ageta, Y. and Fujii, Y. (1989): Atmospheric and depositional environments traced from unique chemical compositions of the snow over an inland high plateau, Antarctica. J. Geophys. Res., **94**, 18515-18519.
- 神山孝吉・渡辺興亜 (1994): 南極内陸氷床へ降下・堆積する物質について。南極資料, **38**, 232-242.
- 神山孝吉・島田 互・北岡豪一・和泉 薫・江角周一 (1997): 雪氷試料中の HTO 濃度の測定法と極域雪氷圏堆積環境研究への適用。南極資料, **41**, 631-642
- Ostlund, H.G., Rinkel, M.O. and Rooth, C. (1969): Tritium in the equatorial Atlantic current system. J. Geophys. Res., **74**, 4535-4543.
- 斎藤正明 (1997): 環境トリチウム水測定のための新・電解濃縮技術。原子力工業, **43**, 53-57.
- 斎藤正明・高田 茂・島宗孝之・錦 善則・清水秀人・林 貴信 (1996): 固体高分子電解質を用いたトリチウム電解濃縮。Radioisotopes, **45**, 285-292.

(1999年12月13日受付; 2000年4月10日改訂稿受理)