

# トリチウムの環境動態及び測定技術

環境科学技術研究所 柿内 秀樹

環境中には天然起源のトリチウムと人為起源のトリチウムが存在する。まずトリチウムの基礎的な知見を整理するとともに人為起源のこれまでのトリチウムについて概観する。またトリチウムは水素の同位体であるため、環境中に広く分布している。この環境中のトリチウムを分析するための手法について現状を紹介する。

**KEYWORDS:** tritium, chemical speciation, water, FWT, OBT, LSC, NG-MS, normal release, accidental release, monitoring

## I. はじめに

現在東京電力福島第一原子力発電所では廃炉に向けて作業が進んでいるが、炉内には多くの汚染水が存在し障害となっている。炉内の汚染水は多核種除去装置により処理して、ほとんどの放射性核種を取り除くことができるが、トリチウムだけは取り除くことができない。福島第一原子力発電所事故に伴い放射性セシウムが環境中に拡散したが、その放出された量が多かったこと、及び $\gamma$ 線を放出する核種であるため、比較的解析が容易であることから多くの観測がなされ、それに伴い一般の理解も進んでいる。一方後述するが、トリチウムの分析には時間と労力と特別な機器を必要とし、環境中のトリチウムに関して情報が十分と言えない。そこで福島第一原子力発電所のトリチウムを含む処理水の取り扱いについて、様々な議論を進める上で、まずトリチウムの性質や環境中の挙動、その分析法等について基礎的な知見を整理する。

## II. トリチウムについて

### 1. 基本的な性質

トリチウム( $^3\text{H}$ , T)は原子核が陽子1個、中性子2個からなる水素の放射性同位体である。トリチウムは半減期12.3年で壊変して $^3\text{He}$ になり、この時低エネルギーの $\beta$ 線(最大18.6keV, 平均5.7keV)を放出するので生物への影響は少ない放射性核種とされている。 $\beta$ 線の最大飛程が空気中で5mm, 水中で6 $\mu\text{m}$ であることから、人の放射線防護を考えると体内被ばくのみを考慮すれば

*Tritium in the environment and its evaluation methods* : Hideki Kakiuchi.

(2018年6月22日 受理)

よい。トリチウムは $^1\text{H}$ や $^2\text{H}$ とほとんど同じ挙動をすることから、水素をもつ分子や化合物に入ることができる。トリチウムは環境中では水や分子状水素、メタンなどの単純な分子から複雑な高分子化合物まで広く分布する放射性核種である。国際放射線防護委員会(ICRP)が提示しているトリチウムの化学形別の線量係数(Sv/Bq), すなわち単位摂取放射能当たりの実効線量は吸入摂取の場合トリチウム水(HTO)の線量係数は、分子状水素(HT)の10,000倍となっている。また、HTOを経口摂取した場合、植物等と結合した有機結合型トリチウム(OBT)の線量係数はHTOの約2.3倍である。したがって、トリチウムによる被ばく線量を評価する場合にはその化学形も十分考慮する必要がある。

### 2. トリチウム濃度の規制値

日本では、法規制の濃度限度(実用発電用原子炉の設置・運転等に関する規則の規定に基づく線量限度を定める告示)により、原子力関連施設からのトリチウムの放出の基準として、周辺監視区域外の水中濃度限度は60,000Bq L<sup>-1</sup>とされているが、飲料水についての基準は特に定められていない。世界保健機関(WHO)では飲料水に放射性核種が含まれ、年間を通じて摂取した場合に、0.1mSvの線量になる濃度をガイダンスレベルとして表している<sup>1)</sup>。トリチウムの場合、成人における線量換算係数(1.8 × 10<sup>-8</sup>mSv Bq<sup>-1</sup>)および飲料水の年摂取量(730L年<sup>-1</sup>; 1日当たり2Lに相当)として10,000Bq L<sup>-1</sup>と評価している。表1に各国で定められた飲料水の濃度基準と1年間を通じて摂取した場合の線量を示す<sup>2)</sup>。平常時では公衆の線量限度は年間1mSvが勧告(ICRP Pub. 60)されているが、国によって様々な裕度をもたせた規制値が定められている。また、トリチウムの濃度限

表1 飲料水のトリチウム濃度限度と1年間飲んだ場合の被ばく線量

	トリチウム濃度限度(Bq L <sup>-1</sup> )	被ばく線量(mSv 年 <sup>-1</sup> )
EU	100	0.001
アメリカ	740	0.01
カナダ	7,000	0.09
ロシア	7,700	0.10
スイス	10,000	0.13
WHO	10,000	0.13
フィンランド	30,000	0.4
オーストラリア	76,103	1.0

度を定める時の数字の丸め方にも差異がある。

### Ⅲ. 環境中のトリチウムの起源

#### 1. 天然起源トリチウム

天然においてトリチウムは、宇宙線で生成した中性子と大気中の窒素や酸素の核反応により定常的に生成されており、その量は年間当たり約  $7 \times 10^{16}$  Bq 程度と見積もられている、この天然トリチウムの生成と壊変は地球全体では平衡状態にあり、地球上の存在量は  $(1 - 1.3 \times 10^{18})$  Bq と推定されている。主に成層圏下部で生成した原子状のトリチウムは、速やかに安定な化学形(主に水)に変化して対流圏に移行する。その後、地表の水循環系に組込まれ、雨、水蒸気、河川水、湖水、海水、地下水などに分布する。一部は光合成で植物に取り込まれ有機物として食物連鎖に組込まれる。

#### 2. 核実験起源トリチウム

1950-60年代に行われた大気圏内核実験により量として、 $(1.8 - 2.4) \times 10^{20}$  Bq が環境へ放出されたと推定されている。核実験により生成したトリチウム(核実験トリチウム)は、天然トリチウムと混合して雨として世界中に降下した。大気圏内核実験は1960年代前半に活発に行われたため、1963年に雨のトリチウム濃度は最大値を示した(図1)。成層圏までもたらされたトリチウムは、1963年以降大気圏内核実験停止に伴い、約1年の滞留時間で対流圏に降下していったので、放射壊変および海水へ移行することにより、日本を含め世界中の降水中

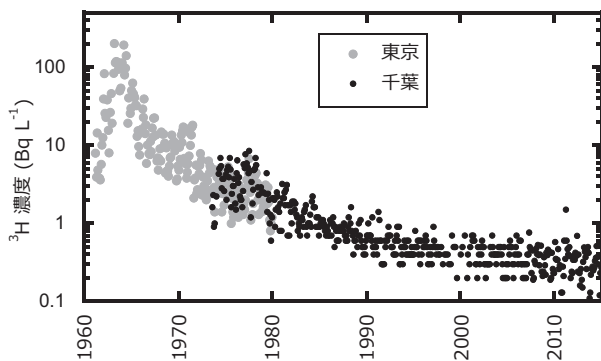


図1 東京および千葉における降水中トリチウム濃度 (1961-2015)

のトリチウム濃度は年々減少していった。近年では関東地方における降水中トリチウムの年平均濃度は  $0.4 \text{ Bq L}^{-1}$  を下回っている。天然トリチウム存在量の200倍以上が核実験で地上に放出されたと考えられているが、現在でも天然存在量の10倍程度は残っている計算になる。しかし、核実験起源トリチウムが海に移行しても、海には大量の水が存在するので希釈され、その濃度の増加はわずかである<sup>3)</sup>。この核実験トリチウムは最終的に海へ移行する以外に、その一部は地下水へ移行し、そこで蓄えられたトリチウムは大気圏内核実験停止以降も、河川水や湖水のトリチウム濃度を増加させ、現在でも降水中トリチウム濃度より高い河川水が多く観測されている<sup>4)</sup>。また、地下水に移行したトリチウムは、その後新たなトリチウムの供給が絶たれるため、その濃度はその半減期に従って減少していく。このことを利用し、核実験トリチウムは水文学における地下水循環のトレーサとして利用されている。そのためには後述するように微量のトリチウム濃度を正確に測定する技術が必要となる。

#### 3. 原子力関連施設起源トリチウム

原子力発電所や核燃料再処理施設などの原子力関連施設では、燃料中<sup>235</sup>Uの三体核分裂、冷却水に含まれる<sup>2</sup>Hやリチウム、制御棒中ボロンと中性子の反応によってトリチウムが生成する。トリチウムは回収や閉じ込めが技術的に困難な放射性核種であることと、トリチウムの人体影響が他の核種に比べて非常に小さいことから、トリチウム水として海洋や大気へ計画的に放出されている。排水及び排気中のトリチウムは放射能濃度規制を満たした濃度であるが、放出と採取の時期が一致すると、原子力発電所の放水口周辺の海水にトリチウムが検出されることが報告されている。核燃料再処理施設や原子力発電所の周辺で環境試料にトリチウム濃度の増加が観察されることがあるが、被ばくは問題となるレベルではなく、核実験の影響を大きく受けていた1960年代前半と比較してもその影響は小さい<sup>5)</sup>。イギリスやフランスでは核燃料再処理工場から海洋へ放出されたトリチウムにより広い海域で濃度の増加が報告されている。この時海藻や水生生物においてトリチウムの生物濃縮は確認されていない。また、気体として排気筒から環境へ放出されたトリチウムの一部が、直接あるいは雨で降下して施設周辺におけるトリチウム濃度レベルを上昇させた事例が報告されている。その他の局所的にトリチウムが放出された事例として、イギリスのカーディフ(Cardiff)湾において、アマシヤム(現:GEヘルスケア)の放射性化合物の製造工場からトリチウムが放出されたものがある。この放出の特徴は、原子力発電や再処理工場の放出と比較してOBTとしての放出が大きいという点である。環境において水の形で存在するトリチウムは基本的に濃縮が起

こらないとされている。しかし OBT としてトリチウムが海洋へ放出された結果、一部の水生生物(カレイ類, 甲殻類, 軟体類)で水と有機物の代謝速度の違いから高濃度の OBT が観測された。この時水生生物の海水に対する見かけの濃縮係数は  $10^2$  から  $10^3$  と高いものであった。

#### 4. 事故起源トリチウム

原子力関連施設では運転に伴いトリチウムが生成するが、通常は外部に漏れないよう保管されている。しかし、事故が起こると施設内に保管されていたトリチウムが放出され、周辺環境のトリチウム濃度レベルが一時的に上昇することが報告されている。1986 年のチェルノブイリ原子力発電所の事故では、その量は見積もられていないがトリチウムが放出されたと考えられている。事故発生から 1ヶ月以内に原子炉から 500~1,000km 離れた複数の地点で集められた降水に含まれるトリチウム濃度が事故前よりも高かったことが報告されている<sup>6)</sup>。またフィンランドでは事故直後、大気をサンプリングし大気 HTO 濃度が事故前の 100 倍程度の濃度に上昇し、その後速やかに減少したことが報告されている<sup>7)</sup>。原子力発電所等の事故の場合地上表面近くでトリチウムが放出されるため、成層圏で放出された核実験トリチウムよりはるかに速く降水や大気水蒸気中のトリチウム濃度が低下する。また、2011 年の東京電力福島原子力発電所事故によりトリチウムが環境へ放出された。事故時点において、原子炉内に存在したトリチウムが  $1.5 \times 10^{15}$  Bq と見積もられている。陸域に拡散したトリチウムの推定量の報告はないが、海洋への放出量は、海水中トリチウム濃度を測定し、その結果  $(1-5) \times 10^{14}$  Bq と見積もられている<sup>3)</sup>。事故直後、関東地方の降水中トリチウムや大気 HTO 濃度が上昇し、さらに原発に近い福島県内の陸水のトリチウム濃度や植物に含まれる組織自由水中トリチウム (FWT) 濃度にわずかな上昇が見られた<sup>8)</sup>。チェルノブイリ原発事故の影響と同様に、降水中トリチウムや大気 HTO 濃度は速やかに減少した。それと比較すると陸水のトリチウム濃度や植物に含まれる組織自由水中トリチウム (FWT) 濃度は緩やかに減少することが認め

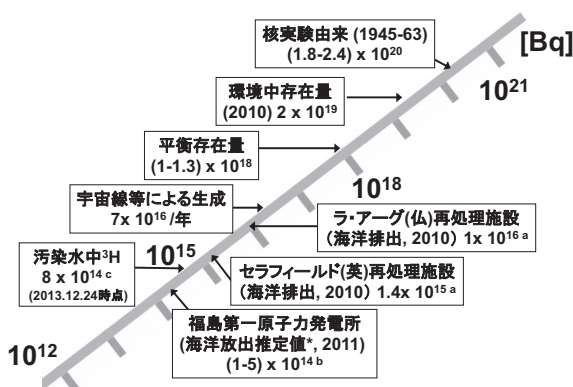


図2 地上におけるトリチウムインベントリー

られた。

以上のまとめとして、図2に地上におけるトリチウムインベントリーを示す。また、先に記述した核実験起源、施設起源、および事故起源を含め、環境中に観測されたトリチウムについて、WHO で定めた飲料水の濃度基準を超えたものはなかった。

## IV. 環境中トリチウムの測定

### 1. 測定装置

前述のようにトリチウムはエネルギーの低い  $\beta$  線を放出する核種であるため、液体シンチレーションカウンター (LSC) により測定する必要がある。この LSC 法は、放射線が作用すると光を出す物質 (蛍光物質) を含む溶液 (液体シンチレータ) に放射性物質を含む水を混ぜ、出てくる光を測定するものである。河川水、湖水、雨水、海水等の水試料の測定には、溶存物を蒸留して事前に取り除いてシンチレータと混合後、測定を行う。環境試料のトリチウム測定には、低自然計数率仕様の液体シンチレーションカウンターが必要であり、代表的なものに Hitachi 社 LSC-LB7 や PerkinElmer 社 Quantulus 1220 等がある。これらの機種によるトリチウム濃度の検出下限値は、水 1L 当たり 0.3~0.6Bq である。この検出濃度レベルは現在の自然環境におけるトリチウムの移行挙動を知るためには不十分であり、さらに低いトリチウム濃度を測定する場合は、電気分解によるトリチウム濃縮を行う必要がある<sup>9)</sup>。

その他に、トリチウムは壊変により<sup>3</sup>He を生成するため、この生成した<sup>3</sup>He の原子数を測定して試料中のトリチウム濃度を求めることができる。この方法は、密閉容器中に試料をそのまま長期間保存すれば極低濃度のトリチウム測定ができることが特徴である。この質量分析法は、LSC 法にみられるような不純物による誤計数もなく、検出感度も優れた定量法である<sup>10)</sup>。

### 2. 環境中におけるトリチウムの存在形態及び試料採取法

前述のようにトリチウムは環境中で様々な化学形で存在しており、放射線関連施設周辺から環境へ放出された場合、トリチウムは大気や水の動きに従って移行するがその挙動は化学形で大きく異なる。そのため環境中のトリチウムの評価には化学形ごとに考える必要がある。その採取方法は、採取頻度、採取量、操作性、物理的制約等を考慮して、適切と思われる装置・方法を、代表性も考慮して選択する。そこでトリチウムの化学形ごとの分析法を実例とともに紹介する。

#### ・水試料

水試料に含まれるトリチウムを LSC 法で測定するには、試料を蒸留精製する必要がある。その他の留意点として、水試料は大気水蒸気と容易に同位体交換を起こす

ため、水試料を採取した時は分析に供するまで気密性の高い容器に保存する必要がある。

#### ・大気試料

大気中にはトリチウムが水蒸気(HTO)、分子状水素(HT)、炭化水素状(主にメタンとして存在、CH<sub>3</sub>T)の化学形で存在する。施設関連のモニタリングのため大気濃度を測定するには、通常2週間から1ヶ月間の連続サンプリングして評価する。大気試料を採取するには真空ポンプにより大気を吸引し、大気中水蒸気をコールドトラップとモレキュラーシーブ等の水分吸着剤を用いて捕集し、水として回収する。さらにHT、CH<sub>3</sub>Tを化学形別に捕集するため、水蒸気の捕集後にPt触媒及びPd触媒を用いて逐次酸化を行い、それぞれの化学形の試料を水として捕集する。それぞれ捕集した水試料を回収、蒸留精製した上、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターで測定し、大気中トリチウム濃度を決定する。

一般的に、事故によるトリチウムの放出等がない場合、大気水蒸気当たりの濃度(Bq L<sup>-1</sup>-水)は降水中トリチウム濃度とほぼ同程度の値を示す<sup>11, 12)</sup>。すなわち、降水中トリチウム濃度と大気HTO濃度を水当たりの比放射能として比較したとき、それらはほぼ同じレベルである。また、単位体積当たりの濃度は、大気水蒸気当たりの濃度と大気に含まれる水蒸気量により決まる。日本における降水や大気水蒸気は、夏季に海洋性気団の影響を受けるため、大気水蒸気当たりのトリチウム濃度が低くなる一方、水蒸気存在量は増加する。したがって単位体積当たりのHTO濃度は水蒸気当たりの濃度変化と比較して緩やかなものとなる。また、大気中の分子状水素(H<sub>2</sub>)濃度は約0.5ppmv、メタン濃度は約1.9ppmvと通年でほぼ一定である。その中に含まれるHT濃度およびCH<sub>3</sub>T濃度はHTO濃度が大きく変動するのに対し、その変化が少なく、季節変動も認められない。それぞれの最近の濃度レベルは10mBq m<sup>-3</sup>-大気を下回り、化学形毎の濃度はHT > HTO > CH<sub>3</sub>Tの順に高い。また、それぞれの化学形の水素原子当たりの比放射能を比較すると、HT > CH<sub>3</sub>T > HTOの順に高く、HTはHTOより4桁、CH<sub>3</sub>Tでは2桁程度高いレベルで存在している。このことはそれぞれの化学形における起源の違いを表していると考えられる。

#### ・有機物中トリチウム

有機物中に存在するトリチウムはFWTとOBTがある。これらは凍結乾燥等により分離を行う。

FWT濃度を分析する際、組織自由水を回収し、過マンガン酸カリウム、過酸化ナトリウムを加えて還流して溶存する有機物を分解し、その後蒸留精製を行う。この有機物の分解除去が不十分だとケミカルミネセンスや不純物中の炭素-14(<sup>14</sup>C)による誤計数の可能性がある。またOBT濃度を求めるには、有機物を燃焼して得られ

る水(燃焼水)をLSC法で測定することが一般的である。この燃焼には、石英管中に試料を入れて酸素気流下で燃焼する装置や金属製の压力容器中で酸素と爆発的に燃焼させる装置が用いられる。しかし、これらの装置による燃焼法の操作は難しく熟練を要し、さらに、試料水をすべて回収しなければ、正確に試料に含まれるOBT量を求められない。OBT濃度を表す時、燃焼水当たりの濃度(Bq L<sup>-1</sup>-燃焼水)で表すことも多い。例えば、植物中の有機物は光合成により、その生育環境の二酸化炭素と水を利用して生成されるため、この植物を燃焼して得られた燃焼水は植物の生育したトリチウム濃度を反映していると考えられる。

またOBTには周囲に存在する水と容易に同位体交換をするもの(交換型OBT)と、有機物の炭素骨格と結合して容易に交換しないもの(非交換型OBT)が存在する。交換型と非交換型を区別しない場合、全OBT、または単にOBTと称する。正確なOBT濃度を評価するには、共存するFWT濃度の影響を受けない非交換型OBT濃度として評価することが望ましいが、その分析のためには交換型OBTを試料から除去する処理が必要となる。本稿において詳細は割愛するが、時間と労力を必要とするOBT分析の処理工程が、さらに2~3倍ほど必要となる。

質量分析法によりOBT濃度を測定する場合、トリチウムの壊変により生成した<sup>3</sup>Heを測定するため、試料の性状によらず測定ができる。そのため、質量分析法は燃焼を行う必要がなく、LSC法にみられるような誤計数もなく、かつ検出下限が低いのが特徴である。本手法での結果は、重量当たりの濃度、または別途水素存在量を分析し、燃焼水当たりの濃度として表す。

現在、OBT濃度測定に関して標準化された手法はないが、近年世界的にOBT分析の相互比較を行い、それぞれの手法の妥当性を確かめることが行われている<sup>13)</sup>。その結果、質量分析法を含め良い結果が得られている。

近年、一般環境のトリチウムレベルは、核実験トリチウムの影響が低下し、そのレベル低下に伴いOBT濃度

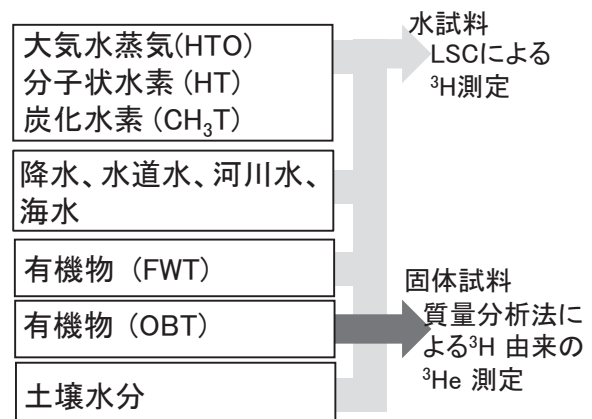


図3 環境試料の分析手法

レベルも低下している。その結果 LSC 法による OBT 濃度の定量は、放射線取扱施設等の周辺環境以外では困難になっている。電気分解によるトリチウム濃縮をして定量するには多くの燃焼水を必要とするため、燃焼水を濃縮してトリチウム濃度を測定することは現在行なわれていない。そのため、環境試料中 OBT 濃度に関するデータは極めて少ない。

### 3. 今後の展望

トリチウムの地域的な線量を評価するには、天然トリチウムや核実験トリチウムの寄与分、および、原子力関連施設から発生するトリチウムの寄与分を弁別して評価する必要がある。しかし、核実験トリチウムの影響が低下している現在、容易に定量できなくなっている。またこれまで概観してきたように、環境試料のトリチウムを定量することは、多くの時間と労力を要する。原子力関連施設から発生するトリチウムを監視するための分析は、ほとんどの状況においては低濃度と考えられるため、このような詳細な分析は、日常的な監視では厳しいと考えられる。より現実的なアプローチは、まずトリチウムの追加的な分析が必要かどうか決定するためのスクリーニングを行うことが考えられる。それ以下であればさらに対策を講じる必要がないという、スクリーニングレベルは、前述した WHO の場合、1年間飲料水を飲み続けて 0.1mSv を超えないレベルとして、 $10,000\text{Bq L}^{-1}$  としている。EU では  $100\text{Bq L}^{-1}$  としており、通常のスクリーニングでは  $10\text{--}20\text{Bq L}^{-1}$  を定量できるように運用されている。この濃度レベルのトリチウム分析であれば、分析に供する試料量が少なく済み、限られた時間の中で多くの分析を行うことが可能である。これらのスクリーニングレベルの使用は、環境試料に含まれるトリチウムの評価に関して信頼性と費用対効果の双方を最大にするため、考えていくべき問題である。

#### — 参考資料 —

- 1) WHO, "Guidelines for drinking-water quality- 4th ed.", 2011.
- 2) Canadian Nuclear Safety Commission, "Standards and guidelines for tritium in drinking water." Canadian Nuclear

Safety Commission, 2008.

- 3) P. P. Povinec, M. Aoyama, D. Biddulph *et al.*, "Cesium, iodine and tritium in NW Pacific waters—a comparison of the Fukushima impact with global fallout," *Biogeosciences Discussions*, 10(2013).
- 4) S. Sugihara, A. Hirose, N. Momoshima *et al.*, "Background Tritium Concentrations of River and Lake Waters in Japan," *Fusion Science and Technology*, 54(2008) 289–292.
- 5) 原子力規制庁. "環境放射線データベース," 2018-04-01; <http://search.kankyo-hoshano.go.jp/servlet/search.top>.
- 6) I. Y. Katrich, "Tritium in natural water after the Chernobyl accident," *Soviet Meteorology and Hydrology* (1990) 80–84.
- 7) L. Salonen, "Carbon-14 and tritium in air in Finland after the Chernobyl accident," *Radiochimica Acta*, 41(1987) 145–148.
- 8) UNSCEAR, "Sources and effects of ionizing radiation. ANNEX C, Biological effects of selected internal emitters—Tritium," *UNSCEAR 2016 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*, New York: United Nations, 2017.
- 9) 柿内秀樹, "4. 環境分析のためのトリチウム電解濃縮 (< 小特集 > トリチウム分離・濃縮技術)," *プラズマ・核融合学会誌*, 92(2016) 26–30.
- 10) 柿内秀樹, and 赤田尚史, "原子力関連施設周辺での環境トリチウムモニタリングの実際," *プラズマ・核融合学会誌*, 89(2013) 645–651.
- 11) N. Akata, H. Kakiuchi, N. Shima *et al.*, "Tritium concentrations in the atmospheric environment at Rokkasho, Japan before the final testing of the spent nuclear fuel reprocessing plant," *J Environ Radioact*, 102(2011) 837–42.
- 12) M. Tanaka, and T. Uda, "Variation of atmospheric tritium concentration in three chemical forms at Toki, Japan: 2004–12," *Radiation protection dosimetry*, 167(2015) 187–191.
- 13) N. Baglan, C. Cossonnet, E. Roche *et al.*, "Feedback of the third interlaboratory exercise organised on wheat in the framework of the OBT working group," *Journal of environmental radioactivity*, 181(2018) 52–61.

#### 著者紹介



柿内秀樹 (かきうち・ひでき)

(公財)環境科学技術研究所  
(専門分野/関心分野)環境放射能(環境中のトリチウム,  $^{14}\text{C}$ , 及び $^{129}\text{I}$ 挙動)