

電解濃縮前処理を用いた青森県太平洋沿岸海水の トリチウム濃度測定

山下 惇[†]・村中 健^{††}

Measurement of Tritium Concentrations in Seawater Collected along the Pacific Coast in Aomori Prefecture after Enrichment by Electrolysis

Jun YAMASHITA[†], Takeshi MURANAKA^{††}

ABSTRACT

The nuclear fuel reprocessing plant is constructed in Rokkasho village in Aomori prefecture and the tritium-contaminated waste are discharged into the atmosphere and the ocean. Then we collected coastal seawater along the Pacific coast in Aomori prefecture and measured tritium concentration after enrichment by electrolysis. The stable hydrogen isotope ratio in the non-enriched water samples and the enriched ones were also measured to calculate tritium concentration before the enrichment. Tritium concentration in the samples collected at Lake Obuchi was gradually lowered from January 2008 to April 2010 except the concentration in the sample collected in January 2009. The tritium concentrations in the samples collected at other three sites were below 0.5Bq/L, except the concentration in the samples collected in January 2008 at Misawa fishing port and Shirahama beach. These increased tritium concentrations will be due to the tritium-contaminated waste water discharged from the nuclear fuel processing plant.

Key Words: tritium concentration, seawater, tritium-contaminated waste water

キーワード：トリチウム濃度，海水，トリチウムで汚れた廃水

1. はじめに

トリチウムは、半減期12.3年の水素の放射性同位体で自然界では宇宙線の影響により大気圏上層で発生している。また、人為的発生源としては原子力発電所や核燃料再処理施設、核実験などが挙げられる。青森県六ヶ所村ではウラン濃

縮工場、低レベル放射性廃棄物埋設センター、高レベル放射性廃棄物貯蔵管理センター、そして再処理工場の一部である使用済み燃料受け入れ・貯蔵施設が操業し、2006年3月31日からは再処理試験が開始され、幾つかの放射性核種が環境中に放出されている。原子力施設の周辺住民等の健康と安全を守るため、原子力施設に起因する放射能又は放射線の放出状況を調べる必要があり、青森県原子力センター¹⁾、環境科学技術研究所²⁾が大気、水、土、生物試料についてモニタリング調査を行っている。我々は海洋中に放出される水素の放射性同位体であるトリチウムに着目し、八戸市から六ヶ所村までの太平洋沿

平成 23 年 1 月 14 日受理

[†] 工学研究科機械・生物化学工学専攻博士前期課程・2 年

^{††} 大学院工学研究科機械・生物化学工学専攻/バイオ環境
工学科・教授

岸地域において海水を採水し電解濃縮処理を用いて、トリチウム濃度を精度よく測定した。それらの結果について報告する。

2. 試料採取

Fig.1に水試料採取地点を示す。トリチウムを含む排液放出地点は、六ヶ所村尾駁沼付近の海岸から約3km東方なので、海水採取地点としては放出地点より南の①八戸市白浜海岸、②三沢漁港、③放出地点に近い尾駁沼、そして放出地点より北の④泊海岸の4地点とし、3Lずつ採取した。

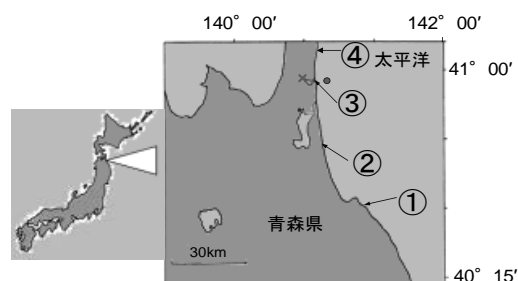


Fig.1 採取地点

- ①白浜海岸(八戸市) ②三沢漁港(三沢市)
 ③尾駁沼(六ヶ所村) ④泊海岸(六ヶ所村)
 ×再処理工場(六ヶ所村) ●トリチウムを含む排液放出地点(海岸から3km地点)

3. 測定

3.1 測定の流れ

試料採取から濃度算出までの流れを Fig.2 に示す。

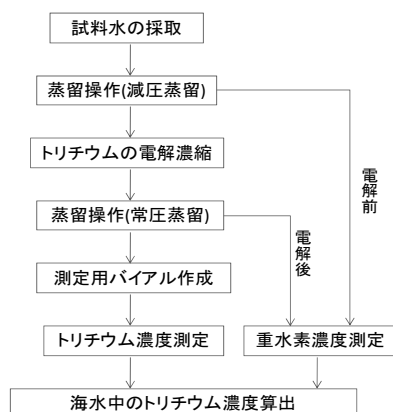


Fig.2 測定の流れ

採水した水試料は減圧蒸留を行い塩分などの不純物を取り除き、電解濃縮を行い試料水中のトリチウム濃度を上げる。その後電解濃縮時に発生する不純物を取り除くために常圧蒸留を行う。常圧蒸留が終了した試料水に液体シンチレータを混合し測定用バイアルを作成した。作成したバイアルを液体シンチレーションカウンターにて測定、濃縮前後の水試料の重水素濃度を測定し、濃縮前のトリチウム濃度を算出する。

3.2 減圧蒸留

採水した試料は 70mL ずつを 2 回、1 試料につき 4 時間で減圧蒸留を行い不純物を取り除く。蒸留後の伝導率は $1 \mu\text{S/cm}$ 以下となる。

3.3 2段階電解濃縮法

不純物を取り除いた試料は電解濃縮を行う。第1段階では市販電解装置(トリプュア, ペルメレック電極)を用いて1000mLから200mLまでを50A一定で濃縮を行う。第2段階では200mLのうち180mLを自作電解素子を用いた装置³⁾で60mLまで5A一定で濃縮する。2段階濃縮により体積減容率15倍の電解濃縮を行った。

3.4 トリプュア単体濃縮

2009年4月に採取した試料までは大電流電解濃縮装置と自作電解装置を用いた2段階濃縮法を用いてトリチウム濃縮を行ってきた。しかし2段階電解濃縮法はトリチウム濃度算出まで非常に時間がかかる。そこで時間を短縮するために、2009年10月に採取した試料からトリプュア単体濃縮に切り替える事にした。

トリプュア単体濃縮では採取した水試料を800mLから200mLまで50Aで、その後、20Aで80mLまで電解濃縮を行う。したがって、800mLから80mLまでの体積減容率10倍濃縮を行った。

3.5 トリチウム濃度測定

電解濃縮した試料は不純物を取り除く為に常圧蒸留を行い、その後テフロンバイアルに蒸留した試料水40mLとシンチレーター60mL(アクア

ゾル-2, パーキンエルマー)を60℃で攪拌混合封入した。バイアルの外側に静電気除去スプレーを噴霧し、測定には液体シンチレーション計数装置(LSC-LBV, アロカ)を用いた。蛍光による疑似計数を除くため、装置のターンテーブルにバイアルをセットし、1日以上放置してから測定を行う。測定時間は1試料につき50分10リピートを4サイクル、合計2000分である。ただし、ターンテーブル上でバイアルが移動した後に発生する静電気などによる疑似計数を避けて、安定した計数値で濃度算出を行うため、各サイクルのうち、1～3リピート目を取り除き全28個の測定データで濃度算出を行った。

3.6 重水素濃度測定

トリチウム濃度を求めるために、電解濃縮前の試料水を1.2μL、電解後の試料水0.6μLを800℃に熱した金属クロム粉末に滴下し試料水を還元し水素ガスを発生させ、安定同位体比質量分析計(Delta Plus, サーマフィッシャーサイエンティック)で試料中の水素の安定同位体比 δD を測定した。(1)式に δD の定義を示す。

$$\delta D[\text{‰}] = \left(\frac{(D/H)_{SA}}{(D/H)_{ST}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

(1)式で $(D/H)_{SA}$ は測定試料水の水素同位体比、 $(D/H)_{ST}$ は標準試料水の水素同位体比を示す。また δD の単位は[千分率、パーミル、‰]である。

3.7 装置定数 k

電解濃縮前のトリチウム濃度を算出するためには、電解濃縮装置の装置定数 k を知る必要がある。装置定数 k は電解前後のトリチウム濃度の比 (T_f/T_i) と電解前後の重水素比 (D_f/D_i) の対数比で表わされる。

$$k = \frac{\ln(T_f/T_i)}{\ln(D_f/D_i)} \quad (2)$$

(2)式では(1)式における $(D/H)_{SA}$ のうち、電解濃縮前の $(D/H)_{SA}$ を D_i 、電解濃縮後の $(D/H)_{SA}$ を

D_f とした。

3.8 トリチウム濃度算出

トリチウム濃度算出式を(3)に示す³⁾。(3)式において T_i は、採取試料のトリチウム濃度[Bq/L]、 T_f は電解後のトリチウム濃度[Bq/L]であり、 $(D_f/D_i)^k$ は電解濃縮倍率を表わす。

$$T_i = \frac{T_f}{(D_f/D_i)^k} \quad (3)$$

4. 結果と考察

4.1 大電流電解濃縮装置の装置定数算出

トリプュア単体での濃縮を行うため、装置定数 k を求める必要がある。そこで、トリチウム濃度を約 5 Bq/L に調製した標準水で 800mL から 80mL までの電解濃縮を 5 回繰り返し、電解前後の T_i , T_f 及び D_i , D_f 比を(2)式に適用し得られた値を Table 1 に示す。この 5 回のデータを平均し、 $k = 1.163 \pm 0.033$ ($n=5$) という結果を得た。

Table 1 大電流電解装置トリプュアの装置定数

回数	装置定数
1回目	1.171
2回目	1.185
3回目	1.185
4回目	1.106
5回目	1.168
平均	1.163

4.2 トリチウム回収率

大電流電解装置と自作電解装置を用いた 2 段階濃縮法では、体積減容率 15 倍の濃縮を行い、大電流電解装置トリプュア単体の濃縮法では、体積減容率 10 倍の濃縮を行った。実際にどの程度にトリチウムが濃縮されているかをトリチウム回収率として算出した。電解濃縮によるトリチウム回収率 R は(4)式で表わされる。

$$R = \frac{T_f \cdot V_f}{T_i \cdot V_i} = \frac{T_f/T_i}{V_i/V_f} \quad (4)$$

ここで、 V_i は電解前試料体積[mL] V_f は電解後試料体積[mL]である。

Table 2 および Table 3 に得られたトリチウム回収率を示す。

Table 2 トリチウム回収率(2段階濃縮法)

採取年	月日	白浜海岸	三沢漁港	尾駁沼	泊海岸
2008	1月31日	0.74	0.72	0.72	0.66
	4月29日	0.75	0.74	0.80	0.65
	10月27日	0.71	0.70	0.73	0.71
2009	1月29日	0.79	0.63	0.70	0.78
	4月29日	0.75	0.76	0.76	0.75

[%]

Table 3 トリチウム回収率(単体濃縮法)

採取年	月日	白浜海岸	三沢漁港	尾駁沼	泊海岸
2009	10月22日	0.80	0.74	0.74	0.78
2010	1月29日	0.77	0.75	0.75	0.73
	4月29日	0.74	0.74	0.80	0.75
	10月22日	0.70	0.73	0.74	0.73

[%]

得られたトリチウム回収率は2段階濃縮法では平均で 0.73 ± 0.04 ($n=20$)、単体濃縮では 0.75 ± 0.03 ($n=16$)であった。単体濃縮の方が回収率のばらつきが少なかった。又、2段階濃縮の場合、体積減容率が大電流電解装置単体の場合より1.5倍大きいにも関わらずトリチウムの回収率がそれほど低下しないのは、第2段階の自作電解装置によるトリチウム回収率がやや高いため³⁾と推測される。

4.3 重水素 δD

Fig.3 に採取試料の重水素 δD の測定結果を示す。海水の δD の値は0に近く、陸水や雨などの影響を受けるとマイナスの数値を示すようになる。尾駁沼が常にマイナスの値なのは、尾駁沼が陸水の影響を受ける汽水湖のためと考えられる。それに対し陸水の影響の少ない泊海岸は比較的0に近い値を示している。

八戸工業大学構内で採取した水道水(地下水)の δD の平均は -54.5‰ であった⁴⁾。したがって、Fig.3 において白浜海岸で -33‰ 、三沢漁港で -22‰

の値が示されているがこれらの海水は陸水の影響が強い場合である。

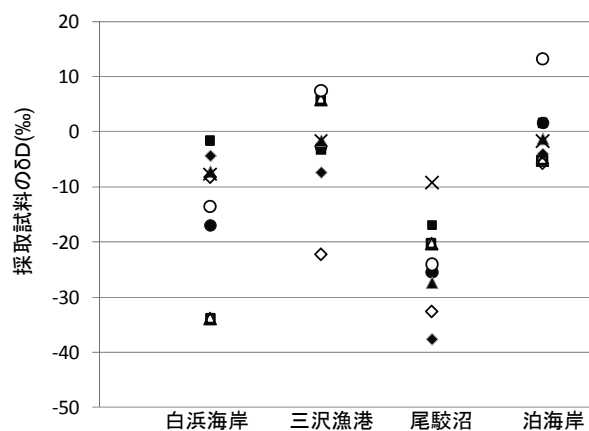


Fig.3 採取試料の重水素 δD

●:2008 1/31 ■:2008 4/29 ▲:2008 10/27
◆:2009 1/29 ×:2009 4/29 □:2009 10/22
△:2010 1/29 ◇:2010 4/29 ○:2010 10/22

4.4 トリチウム濃度

Fig.4 から Fig.7 に各地点のトリチウム濃度の測定結果を示す。

2008年1月31日に白浜海岸と三沢漁港で採水した試料水と、2009年1月29日に尾駁沼で採水した試料水でトリチウム濃度の上昇が確認された。濃度上昇時を除いた各地の平常時のトリチウム濃度は白浜海岸、三沢漁港、泊海岸の3か所で 0.3 Bq/L 以下であり、尾駁沼は少しだけ高く 0.5 Bq/L 以下となった。尾駁沼は陸水と海水が混ざり合う汽水湖のためこのような結果になったと考えられる。また、Fig.6 の結果をみると2008年より2009年、2010年においてトリチウム濃度が低下している。これは2009年、2010年はアクティブ試験が休止されトリチウムを含む排液の放出量が低下したためと考えられる。

4.5 三沢漁港と三沢海岸のトリチウム濃度

2008年1月31日に三沢漁港と三沢海岸で採水した試料のトリチウム濃度の測定結果を Fig.8 に、また採取地点の位置関係を Fig.9 に示す。

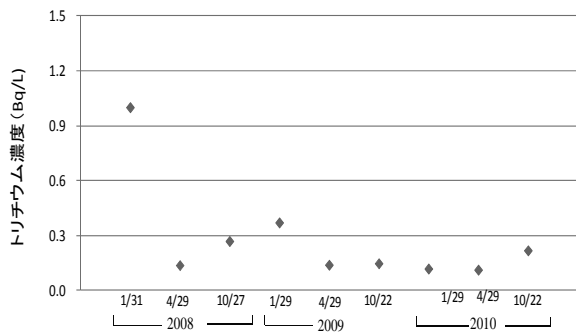


Fig.4 白浜海岸で採取した試料のトリチウム濃度

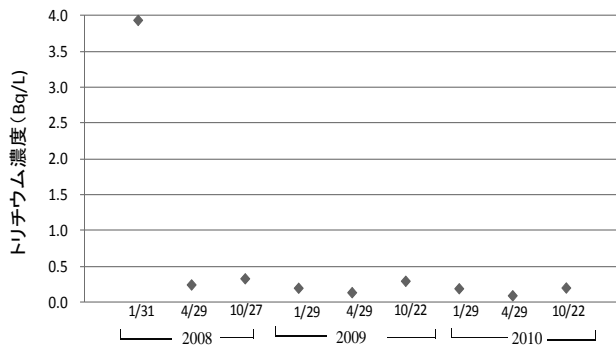


Fig.5 三沢漁港で採取した試料のトリチウム濃度

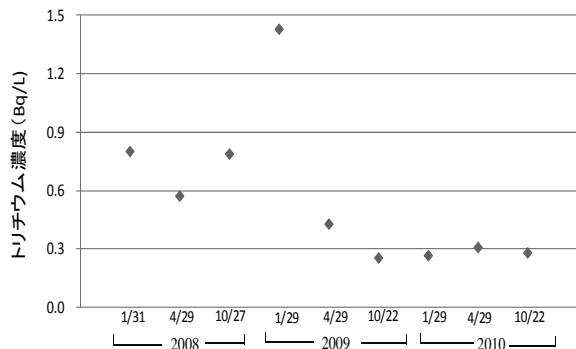


Fig.6 尾駁沼で採取した試料のトリチウム濃度

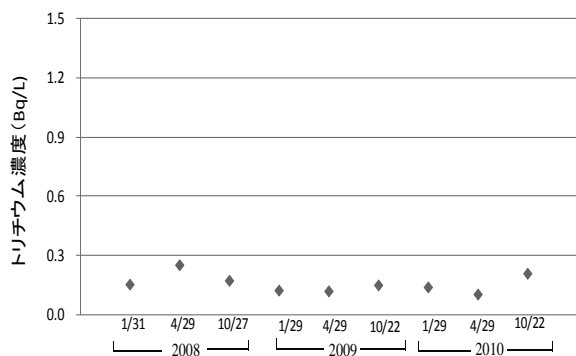


Fig.7 泊海岸で採取した試料のトリチウム濃度

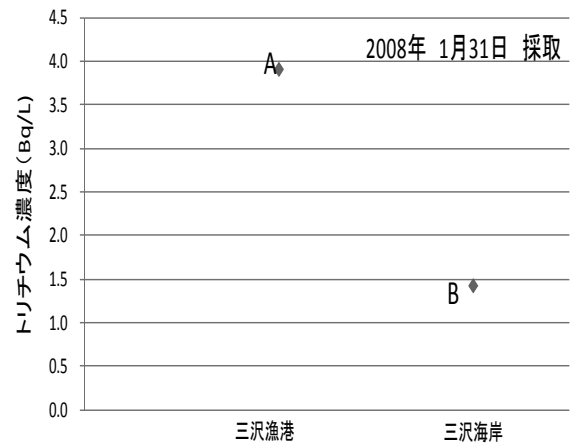


Fig.8 トリチウム濃度の比較

A:三沢漁港 B:三沢海岸

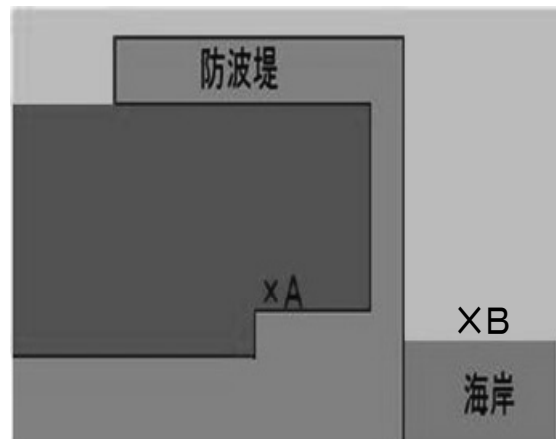


Fig.9 三沢漁港と三沢海岸の採取地点の位置関係

A:三沢漁港 B:三沢海岸

2008年1月31日に採取した試料のトリチウム濃度はAの三沢漁港で3.9 Bq/L、Bの三沢海岸で1.4 Bq/Lであった。この結果は、この時期は濃度減少時期であり、三沢海岸の方が海水によって希釈されやすいため、防波堤内側の三沢漁港より三沢海岸の方が濃度が低下したものと解釈できる。

しかし、2008年4月29日に三沢漁港で採水した試料のトリチウム濃度は0.3 Bq/L程度であったので、防波堤の内側の三沢漁港では、三沢海岸よりやや遅れて濃度が平常値に回復したと推定される。

5. まとめ

1) 大電流電解装置トリピュアを用いた試料水量 800mL から 80mL までの体積減容率 10 倍濃縮の装置定数は、 $k = 1.163 \pm 0.033$ ($n=5$) が得られた。

2) トリチウム回収率は大電流電解装置トリピュアを用いて 1000mL から 200mL まで 5 倍濃縮し、自作電解装置を用いて 200mL のうち 180mL を 60mL まで 3 倍濃縮する合計 15 倍の 2 段階濃縮では 0.73 ± 0.045 ($n=20$)。そして大電流電解装置トリピュア単体を用いて 800ml から 80ml まで濃縮する単体濃縮では 0.75 ± 0.027 ($n=16$) という結果を得た。

3) 尾駁沼は陸水の影響を受ける汽水湖のため、重水素 δD が常にマイナスの値を示すと考えられる。それに対し陸水の影響の少ない泊海岸は比較的 0 に近い値を示している。また、白浜海岸、三沢漁港では時として陸水の影響が見られることが採取した試料水の重水素 δD の値から推測された。

4) 2008 年 1 月 31 日に白浜海岸及び三沢漁港で採取した海水、及び 2009 年 1 月 29 日に尾駁沼で採取した試料水のトリチウム濃度は平常時のトリチウム濃度よりやや高く、トリチウムを含む排液放出の影響と推測される。

5) 2008 年 1 月 31 日に三沢漁港と三沢海岸で採取した試料水のトリチウム濃度を比較した結果、三沢漁港で採取した試料のトリチウム濃度が高かった。このことから、三沢海岸より三沢漁港の方が濃度減少にやや時間を要することが示唆された。

謝辞

様々なアドバイスや指導をしていただいた、本学大学院 機械システム工学専攻博士後期課程修了の 島 長義博士に深謝の意を表します。またトリチウム濃度算出の実験にかかわった、生物環境化学工学科平成 20 年度卒研究生の久保彰孝君、平成 21 年度卒研究生の大嶋達也君、村井大平君、平成 22 年度卒研究生の遠藤総司朗君に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 青森県原子力センター：青森県原子力センター所報第 4 巻 (2010)
- 2) 環境科学技術研究所：環境科学技術研究所年報平成 20 年度 (2009)
- 3) 島 長義, 村中 健：RADIOISTOPES, **56**, 455-461 (2007)
- 4) Hisayoshi Sato, Takeshi Muranaka, Nagayoshi Shima and Susumu Takahashi：RADIOISTOPES, **54**, 229-232 (2005)