

大気中トリチウム測定法の検討

Study on the Measurement Method and
the Behaviour of Atmospheric Tritium

1982年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討及び周知を目的とする社内資料で

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



大気中トリチウム測定法の検討

Study on the Measurement Method and
the Behaviour of Atmospheric Tritium

篠原 邦彦 *

野村 保 *

大和 愛司 * (環境安全課長代理)

三浦 信 * (環境安全課長)

要 旨

本レポートは、大気中トリチウムの測定法についての研究開発及び水準調査の成果をまとめたものである。大気中HTOについては、1977年から1981年までの5年間で、また大気中HTTについては、1981年6月以降のデータがまとめられている。

HTOについては、測定方法の他、1981年12月までに得られたデータをもとに、時系列分析を行ない変動傾向について検討した。

目 次

1. はじめに	1
2. 大気中トリチウム濃度の測定	2
2.1 測定方法	2
2.2 測定結果	4
3. まとめ	7
付 録、時系列分析プログラムTIMSERについて	30

目 次

Table 1.	Quarterly and Annual Average Concentration of Atmospheric HTO.	9
Table 2.	Atmospheric HTO/HT Concentration.	10
Figure 1.	Adsorption of Vapor on Molecular Sieve.	11
Figure 2.	Memory Effect of Molecular Sieve.	12
Figure 3.	Atmospheric HTO Sampler for Routine Monitoring.	13
Figure 4.	Atmospheric HTO and HT Sampler.	14
Figure 5.	Tritium Concentration in Atmospheric Water (1977-1981).	15
Figure 6.	Atmospheric HTO Concentration (1977-1981).	16
Figure 7.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1978 (ANKAN BLDG.).	17
Figure 8.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1978 (NAGASUNA).	18
Figure 9.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1978 (TOKAI YAKUBA).	19
Figure 10.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1980 (ANKAN BLDG.).	20
Figure 11.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1980 (NAGASUNA).	21
Figure 12.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1980 (TOKAI YAKUBA).	22
Figure 13.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1981 (ANKAN BLDG.).	23
Figure 14.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1981 (NAGASUNA).	24
Figure 15.	Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1981 (TOKAI YAKUBA).	25
Figure 16.	Correlation between Humidity and Atmospheric HTO Concentration.	26

Figure 17. Tritium Concentration in Atmospheric Water, Rain Water, Drinking Water, River Water and Pond Water	27
Figure 18. Correlation between Atmospheric Water Tritium and Rain Water Tritium	28
Figure 19. Correlation between Tritium Discharge and Atmospheric Water Tritium	29

1. はじめに

天然あるいは人工的（大部分は核実験）に生成し、大気中に存在するトリチウムの主な化学形は、HTO（ T_2O 及びDTOを含む）及びHT（ T_2 及びDTを含む）であると考えられる。

A.S. Masonらによると、大気中トリチウムのインベントリーは、1977年の時点でHTOが5.3kgまたHTが1.0kgであると推定されている⁽¹⁾。これらを放射能に換算すると、それぞれ7.7MCi及び7.3MCiとなり、ほぼ同量存在することになる。また、成層圏、対流圏を通しての分布は、HTがほぼ均一であるのに対して、HTOは、その約96%が成層圏に存在すると推定されている⁽¹⁾。これらのトリチウムの大部分は、核実験の結果生成されたものであり、現在の環境中のレベルは原子力施設の稼働により、その近傍を除いて特に影響を受けるものではないが、トリチウムの半減期が12.33年と比較的長いため、大規模な大気中核実験が将来にわたって停止されるならば、人工トリチウムの発生源として核分裂炉（特に重水炉）及び使用済核燃料再処理施設がより注目されてくるものと考えられる。ORNLのTillらの試算では、再処理施設でのトリチウム放出に対するCF（confinement factor）が1であるとする、1980年代後半には原子力施設からの年間のトリチウム放出率は、天然生成率（4MCi/y）を上回るることとなる⁽²⁾。また、将来、核融合炉が実用化されれば、そのトリチウム取扱量は、1基あたり数kg～数10kgになるとも言われており⁽³⁾、潜在的発生源としては極めて大きく、核分裂利用の比ではない。このような理由から、トリチウム・モニタリング方法の確立が急がれている。

動燃東海事業所においては、我国唯一の商業用軽水炉燃料再処理工場が稼働しており、陸上・海洋環境におけるトリチウム・モニタリングを、周辺環境モニタリングの一環として実施している。定常モニタリングの対象としている環境試料は、雨水、河川水、海水等の水試料であり、大気中トリチウムについては、環境放射線モニタリング中央評価専門部会の指示により、その測定方法の開発及び水準調査を実施してきた。

本レポートは、大気中トリチウムに関連して、動燃東海において実施した研究開発項目のうち、現在までに得られている成果をまとめたものである。

2. 大気中トリチウム濃度の測定

2.1 測定方法

(1) 大気中HTO濃度の測定方法

大気中HTOは、水蒸気状態で存在するため比較的容易に捕集することが可能で、コールド・トラップ法、液体バブリング法、固体トラップ法等が実用化されている。

動燃東海では捕集効率が大きく、気温、湿度等の影響が少ない固体トラップ法を採用し、吸湿剤としては、モレキュラー・シーブ4A（分子式： $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ）を使用している。4Aの孔径は4Åで空洞内径は11Å、また吸湿容量は23wt%である⁽⁴⁾。水の有効分子径は2.8Åであるため、4Aの細孔を通過し空洞内に捕集される。

モレキュラー・シーブの吸湿能力を見るため、約400gのモレキュラー・シーブを充填したカラムを2本直列に接続し、1,000ml/min.の流量で空気を流し、各カラムの重量変化を測定したところ、Figure 1. のようになった。第1段カラムは、約80gまで増加したが、この時でも第2段カラムの増加は、約0.1gでしかなかった。両カラム合計の捕集効率が100%と仮定すると、第1段カラムのみの捕集効率は、約99.9%となり、実用上100%と考えても差しつかえない。

固体トラップ法の場合、いわゆるメモリー効果により、測定値に誤差が生ずる可能性がある。Figure 2.にメモリー効果についての実験例を示すが、これによると、トリチウムをスパイクした時の回収水中トリチウム濃度が8,700pCi/lであったものが、1回目使用後は、620pCi/lとなりメモリー効果による影響が顕著であるが、2回目使用後は150pCi/lとなり、破線で示したバックグラウンド・レベルとほぼ同じ値となった。このことから、モレキュラー・シーブにはメモリー効果の存在すること、この影響は高いレベルのトリチウムを捕集した場合、その後1～2回の捕集試料に現われることがわかった。メモリー効果の影響を最少限にするため、マイアミ大学のÖstlundらは、使用後のモレキュラー・シーブを低トリチウム水で洗浄するという方法をとっている⁽⁵⁾。一般環境レベルのトリチウムを捕集・測定する場合は、十分に脱水することによりメモリー効果の影響は無視しうるものと考えられるため、動燃東海では、このような洗浄は行っていない。

上記のような特徴を持つモレキュラー・シーブを使用して大気中のHTOを捕集するため、Figure 3.に示すようなサンプラーを製作した。サンプラーは、ステンレス製のキャビネットの中にエア・ポンプ、流量計、モレキュラー・シーブ・カラム等を組み込んだもので、カラムには50mmφ×370mmの部分に約400gのモレキュラー・シーブ4Aを充填した。空気のサンプリング流量は、多湿期で200～500ml/min.、乾燥期で800～2,000ml/min.とし、一週間の連続サンプリングを行った。一週間毎に交換したカラムは約50～70gの湿分を吸湿しており、これの脱離にはモレキュラー・シーブ・カラムを電気炉で

約450℃に加熱し、乾燥窒素により押し出した後、コールド・トラップに回収するという方法を用いた。回収水中のトリチウム濃度は、低バックグラウンド液体シンチレーション・カウンター（Aloka LSC-LB1）により測定した。測定用供試料量は、40mlで、これにシンチレータ・カクテル60mlを混合し、テフロン・バイアルで100分間5回くり返し測定したが、この際の検出限界は、約30 pCi/lである^(注1)。大気中HTO濃度は、第(1)式により算出する。

$$C_a = \frac{V \cdot C_w}{A_v \cdot \eta} \cdot 100 \quad (1)$$

ここで、

C_a : 大気中HTO濃度 (pCi/m³)

V : 捕集水分量 (ℓ)

C_w : 捕集水分中トリチウム濃度 (pCi/ℓ)

A_v : 総空気流量 (m³)

η : モレキュラー・シーブの捕集効率 (%)

(2) 大気中HT濃度の測定方法

大気中HTは、ガス状であるため、一般に電離箱等による直接測定が不可能な場合は、酸化することによりHTOとして捕集するという方法が用いられる。動燃東海では、Figure 4. に示すようなサンプラーを試作し、HTO及びHTを分離捕集する実験を行った。サンプラーは、エア・ポンプ、エア・フィルター等の他、モレキュラー・シーブ・カラム3本、パラジウム触媒カラム1本及び電解セル1本から構成した。サンプリングした空気から第1段目のカラムで湿分を除去し、次に低トリチウム水（実験で用いたのは、西国南方約400kmの水深3,886mから採取した海水）を電気分解して得た水素をキャリアーとして添加した。電気分解の際に発生するミストは、第2段目のモレキュラー・シーブ・カラムで除去した。水分を取り除き、水素を添加した空気を、パラジウム（0.5% Pd 添加アルミナベレット）触媒カラムに導き、ここでH₂及びHTを酸化し、それぞれH₂O及びHTOとして最後段のモレキュラー・シーブ・カラムに捕集した。捕集したH₂O及びHTOのモレキュラー・シーブからの回収及び測定は、HTO測定の場合と同様である^(注2)。

大気中HT濃度は、第(2)式により算出する。

(注1) 1978年3月以前の測定は、20mlバイアルを使用し、検出限界は約100pCi/ℓである。

(注2) パラジウム触媒カラムは、180～200℃に加熱する。

$$C_a = \frac{(V_M + V_P) \cdot C_W}{A_V \cdot \eta} \cdot 100 \cdot \frac{100}{\varepsilon} \quad (2)$$

ここで、

V_M : 最後段のモレキュラー・シーブ・カラムの捕集水分量 (ℓ)

V_P : パラジウム触媒カラムの捕集水分量 (ℓ)

ε : パラジウム触媒の酸化効率 (%)

他の記号の意味は、第(1)式と同様である。

パラジウム触媒の酸化効率は、電解電流 1.5 A ~ 3.0 A で水を電気分解して発生した水素を、500 ~ 1,500 ml/min. のサンプリング流量の空気中に混合した場合、約 98 % であった。

Östlund らの使用しているサンプラーは、HTO、HT の他、炭化水素トリチウムも捕集可能である^{(1), (5)}。このサンプラーでは、HTO 及び HT を捕集後の空気メタンをキャリアーとして添加し、これを 400 °C に加熱した Hopcalite 触媒で酸化し、HTO としてモレキュラー・シーブに捕集している⁽¹⁾。これと類似のサンプラーは、我国でも試作されている⁽⁶⁾。

2.2 測定結果

(1) 大気中 HTO 濃度の測定結果

1977 年から 1981 年の間に、敷地内 1 か所 (安全管理棟屋上) 及び敷地外 2 か所 (勝田市長砂公民館、東海村村役場) において測定した大気水分中トリチウム濃度 (pCi/ℓ) 及び大気中 HTO 濃度 (pCi/m³) の月平均値を、それぞれ Figure 5. 及び 6. また Table 1. に全サンプリング地点の 3 カ月毎及び年平均を示す。5 年間のうち、1 年間 (1 月 ~ 12 月) のデータが得られているのは、1978 年、1980 年及び 1981 年の 3 年間である。Figure 5. を見ると、大気水分中のトリチウム濃度の月間平均値は、100 ~ 300 pCi/ℓ の範囲にあり年間を通じて不規則に変動している。一方、Figure 6. を見ると、大気中 HTO 濃度の変動パターンには、大きな特徴のあることがわかる。すなわち、各年とも 6 月 ~ 9 月の多湿期には大気中 HTO 濃度が高くなり、1 月 ~ 3 月、11 月 ~ 12 月の乾燥期には低くなるという傾向が顕著である。この様子をより詳細に見るために、1978 年、1980 年及び 1981 年の 1 週間毎の測定値についての時系列分析を試みた。その結果を、Figure 7. ~ 15. に示す。各図は、1 週間毎の測定値 (Y 及び XXX で表示) の時系列分析によって得られた最も確からしい値 (ETA 及び実線で表示) が、信頼限界 (+ で表示) を付けて表わされている。この分析を行うことにより、大気中 HTO 濃度の 1 年間の変動の傾向をより明瞭に表わすことができる。分析には、文献(7)に示されているプロ

グラムTIMSER を用いた。

Figure 10., 11., 12., 13., 14. 及び15.すなわち, 1980年, 1981年の時系列分析結果は, 大気中HTO濃度の変動に年3回のピークが存在することを示している。第1回目のピークは3月~5月に, 第2回目のピークは6月~7月前半に, そして第3回目のピークは8月後半~9月に見られる。また, 1978年については, 第2回目のピークが見られない。

大気中HTO濃度が, このような変動傾向を示す原因として, 本レポートでは気象現象及び大気水分中トリチウム濃度の変動の2点について検討した。

気象現象としては, 降雨量, 大気中水分量(絶対湿度)等が考えられるが, 化学形が水(H_2O)と同様の挙動をすると考えられるHTOであることから, 絶対湿度と大気中HTO濃度との関係に注目した。大気中HTO濃度の変動がピークとなって現われる季節で共通することは, 降雨量が比較的多く温暖であるため, 絶対湿度が高くなるということである。すなわち, 第1回目のピークは, 初春から春にかけての雨(なたね梅雨), 第2回目は梅雨, そして第3回目は湿潤な海洋性気団が日本を包み, 台風の襲来等により湿度の高い季節である。1978年については, 空梅雨という異常気象年であり, 第2回目のピークが現われなかったものと考えられることができる。

1980年の大気中HTO濃度と絶対湿度との相関は, Figure 16. のようになり, 相関係数 $r = 0.826$ と非常に強い正の相関が存在することを示している。

このように, 大気中HTO濃度の変動は, 絶対湿度との関係で説明できるが, 一方3月~5月に見られる第1回目のピークは, むしろ春季フォールアウトによる影響であるとも考えられ, また第2回目, 第3回目のピークについても大気水分中トリチウム濃度そのものが高くなった結果であるとも考えられるため, 大気水分中トリチウム濃度についても同様に時系列分析を行った。この結果, 第1回目のピークについては春季フォールアウトによるスプリング・ピークであると考えられるが, 絶対湿度の変動に原因を求めるより合理的であることがわかった。また, 第2回目, 第3回目のピークについても, 特に1980年については, 大気水分中トリチウム濃度に同様のピークが見られ, 絶対湿度の増加と重なって明瞭なピークが現われたものと考えられる。1978年, 1981年については, 大気水分中トリチウム濃度に, 1980年ほど明瞭なピークは見られず, このため絶対湿度の増減が大気中HTO濃度変動の主要な原因となったものと考えられる。大気水分中トリチウム濃度の変動について本レポートでは考察できなかったが, 三宅らは, 気象と大気中トリチウムとの関係について研究し, 高気圧圏内では低気圧圏内と比較して, 大気水分中のトリチウム濃度が高くなり, これは高気圧圏内での下降流が成層圏から地表へトリチウムを運ぶことによるものと説明した。⁽⁸⁾

地表大気中には, 地表水の蒸散による水分が比較的多量に含まれるため, 陸上水中のトリチウム濃度と大気水分中のトリチウム濃度とは同レベルにあると考えられる。このため, 雨

水、河川水、飲料水、湖沼水中のトリチウム濃度と、大気水分中のトリチウム濃度を比較したところ Figure 17 のようになった。また、1980年及び1981年の雨水中トリチウム濃度と、大気水分中トリチウム濃度とは、Figure 18 のように相関係数 $r = 0.535$ と正の相関を示した。

大気中HTO濃度の変動について、主に気象等自然現象にその原因を求めてきたが、一方、再処理工場からは1977年9月のホット試験開始以来1981年末の5年間に約213Ciのトリチウムが大気中に放出されており、その影響とみられる数例の測定結果が敷地内において得られている。このため、1978年、1980年及び1981年の3カ月毎のトリチウム放出量(Ci)⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾ と同時期に敷地内で測定した大気水分中トリチウム濃度の3カ月平均値との相関係数を求めたところ、Figure 19 に示すように $r = 0.435$ となった。相関係数0.435について、t分布に基づく検定を行ったところ、約85%の信頼限界で放出量とトリチウム濃度との間に相関があると言えることがわかったが、この信頼限界では統計的に十分な信頼性をもって相関が存在すると断定することはできない。他の2地点についても同様に有意な相関関係を見出すことはできなかった。トロンベイの原子炉(40 MWth, 重水炉)周辺環境中のトリチウム濃度については、放出量と大気中及びマンゴウの葉の中のトリチウム濃度との間に有意な相関があったという報告がある⁽¹³⁾。

(2) 大気中HT濃度の測定結果

大気中HT濃度は、敷地内1カ所(安全管理棟2階)において、1981年6月より試験的に捕集・測定しており、82年3月までに得られているデータはTable 2 に示すとおりである。Table 2 を見ると、大気中HTO濃度は乾燥期になるに従って低下する傾向にあるのに対して、大気中HT濃度にはこれといった傾向は見られず、 $1.0 \sim 2.1 \text{ pCi/m}^3$ の範囲にある。Östlundらの測定では、1979年当時で、対流圏大気中のHT濃度は $20 \sim 50 \text{ T-atoms/mg-air}$ の範囲であり⁽⁵⁾、これは $1.2 \sim 3.1 \text{ pCi/m}^3$ に相当する。大気中HTについては、1982年中に野外用サンプラーを製作し、現行のHTOサンプラーと交換し、水準調査を実施する計画である。

3. ま と め

大気中トリチウムの測定方法についての研究開発において、現在までに得られている成果を要約すると次のようになる。

- (1) 大気中トリチウムの捕集・測定方法として、モレキュラー・シーブ及び低バックグラウンド液体シンチレーション・カウンターを用いる方法により、環境レベルの濃度が測定可能となった。
- (2) 大気中HTの捕集では、低トリチウム水の電気分解により得られる水素をキャリアーとして添加する方法が有効であることがわかった。
- (3) 動燃東海周辺での大気中トリチウム濃度の測定結果は、HTOについてはTable 2.に示すように年平均濃度 $1 \sim 2 \text{ pCi/m}^3$ であり、HTについても同レベルにあるものと考えられる。
- (4) 大気中HTO濃度は、大気中水分量の増減に関連して変動し、またスプリング・ピークが存在するが、HT濃度は年間を通じて大きな変動はないものと考えられる。
- (5) 再処理工場からの3カ月間のトリチウム放出量と大気中トリチウム濃度の3カ月平均値との間には、統計的に有意な相関関係を見出すことはできなかった。

参 考 文 献

- (1) A.S. Mason and H.G. Östlund, Atmospheric HT and HTO: V. Distribution and Large-scale Circulation, Behaviour of Tritium in the Environment (Proc. Symposium San Francisco, 1978), IAEA, 3-16, 1979
- (2) J.E. Till et al., Tritium—An Analysis of Key Environmental and Dosimetric Questions, ORNL/TM-6990, 1980
- (3) 吉田芳和, 成瀬雄二, 核融合研究におけるトリチウムの安全取扱いとモニタリング, Radioisotopes, vol.27, №3, 160-172, 1978
- (4) 吸着剤, 1976, 化研リサーチ・センター
- (5) H.G. Östlund and A.S. Mason, Atmospheric Tritium, DOE/EV03944-17, 1980
- (6) 中里一久, 徳永 昇, 佐藤博夫, 小谷野 明, 気液成分分離式サンプラーの試作, 第18回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 151, 1981
- (7) S.ブランド, 吉成 肇, 高橋秀和, 小柳義夫 訳, データ解析の方法, 1976, みすず書房
- (8) 三宅泰雄, 島田利夫, 川村 清, 重原好次, 地上大気トリチウム含量と気象との関係, 地球化学, 環境問題特別号, 131-135, 1975
- (9) 北原義久他, 再処理施設周辺環境放射線監視年報 1978年, SN844-79-08, 1979
- (10) 北原義久他, 再処理施設周辺環境放射線監視年報 1979年, SN844-80-04, 1980
- (11) 北原義久他, 再処理施設周辺環境放射線監視年報 1980年, SN844-81-03, 1981
- (12) 三浦 信他, 再処理工場周辺環境放射線監視年報 1981年, SN844-82-03, 1982
- (13) T.S. Iyengar, J.V. Deo, S.D. Soman and A.K. Gauguly, Statistical Correlation of Environmental Tritium Values at Trombay, Radiation Protection, vol. 1, 225-228, 1980

Table 1. Quarterly and Annual Average Concentration
of Atmospheric HTO.

	Quarterly Average (pCi/m ³)				Annual Average (pCi/m ³)
	Jan. - Mar.	Apr. - Jun.	Jul. - Sep.	Oct. - Dec.	
1977	—	1.7 ± 0.80	—	—	—
1978	0.69 ± 0.31	1.3 ± 0.56	1.9 ± 0.98	0.71 ± 0.38	1.4 ± 1.0
1979	0.54 ± 0.38	—	—	—	—
1980	0.42 ± 0.23	1.4 ± 0.83	2.8 ± 0.78	0.88 ± 0.58	1.6 ± 1.4
1981	0.45 ± 0.20	1.2 ± 0.54	1.8 ± 0.53	0.64 ± 0.28	1.0 ± 0.66

Table 2. Atmospheric HTO/HT Concentration*

Sampling Period	HTO (pCi/m ³)	HT (pCi/m ³)	HT/HTO
'81. 6. 8 - 6.13	1.8 ± 0.38	1.2 ± 0.40	0.67
'81. 6.22 - 6.27	2.9 ± 0.13	1.4 ± 0.16	0.48
'81. 7. 6 - 7.10	1.7 ± 0.24	1.6 ± 0.22	0.94
'81. 7.20 - 7.23	2.0 ± 0.20	1.5 ± 0.18	0.75
'81. 8. 3 - 8. 7	1.9 ± 0.22	1.3 ± 0.24	0.68
'81. 8.17 - 8.21	1.7 ± 0.17	1.5 ± 0.20	0.88
'81. 8.24 - 8.28	1.5 ± 0.16	1.7 ± 0.21	1.1
'81. 8.31 - 9. 4	1.1 ± 0.15	1.2 ± 0.21	1.1
'81. 9. 7 - 9.11	1.2 ± 0.16	1.2 ± 0.25	1.0
'81. 9.14 - 9.18	2.3 ± 0.17	1.4 ± 0.22	0.61
'81. 9.21 - 9.25	1.3 ± 0.13	1.0 ± 0.22	0.77
'81.10. 5 - 10. 8	1.4 ± 0.13	1.9 ± 0.17	1.4
'81.10.12 - 10.16	0.73 ± 0.10	1.4 ± 0.20	1.9
'81.10.19 - 10.23	1.4 ± 0.13	1.4 ± 0.17	1.0
'81.10.26 - 10.30	0.95 ± 0.091	1.3 ± 0.17	1.4
'81.11. 9 - 11.14	0.73 ± 0.060	2.1 ± 0.13	2.9
'81.11.19 - 11.24	0.56 ± 0.052	1.6 ± 0.10	2.9
'81.11.30 - 12. 4	3.7 ± 0.060	1.4 ± 0.090	0.38
'81.12.11 - 12.16	0.41 ± 0.039	1.2 ± 0.081	2.9
'82. 1. 8 - 1.13	0.65 ± 0.055	2.0 ± 0.12	3.1
'82. 1.22 - 1.28	0.46 ± 0.055	1.6 ± 0.12	3.5
'82. 2.13 - 2.19	0.62 ± 0.054	1.4 ± 0.093	2.3
'82. 3. 4 - 3.10	0.75 ± 0.064	1.4 ± 0.092	1.9
'82. 3.19 - 3.26	0.79 ± 0.074	1.2 ± 0.13	1.5

*: Sampling location: ANKAN BLDG. Tokai-works, PNC

WEIGHT INCREMENT

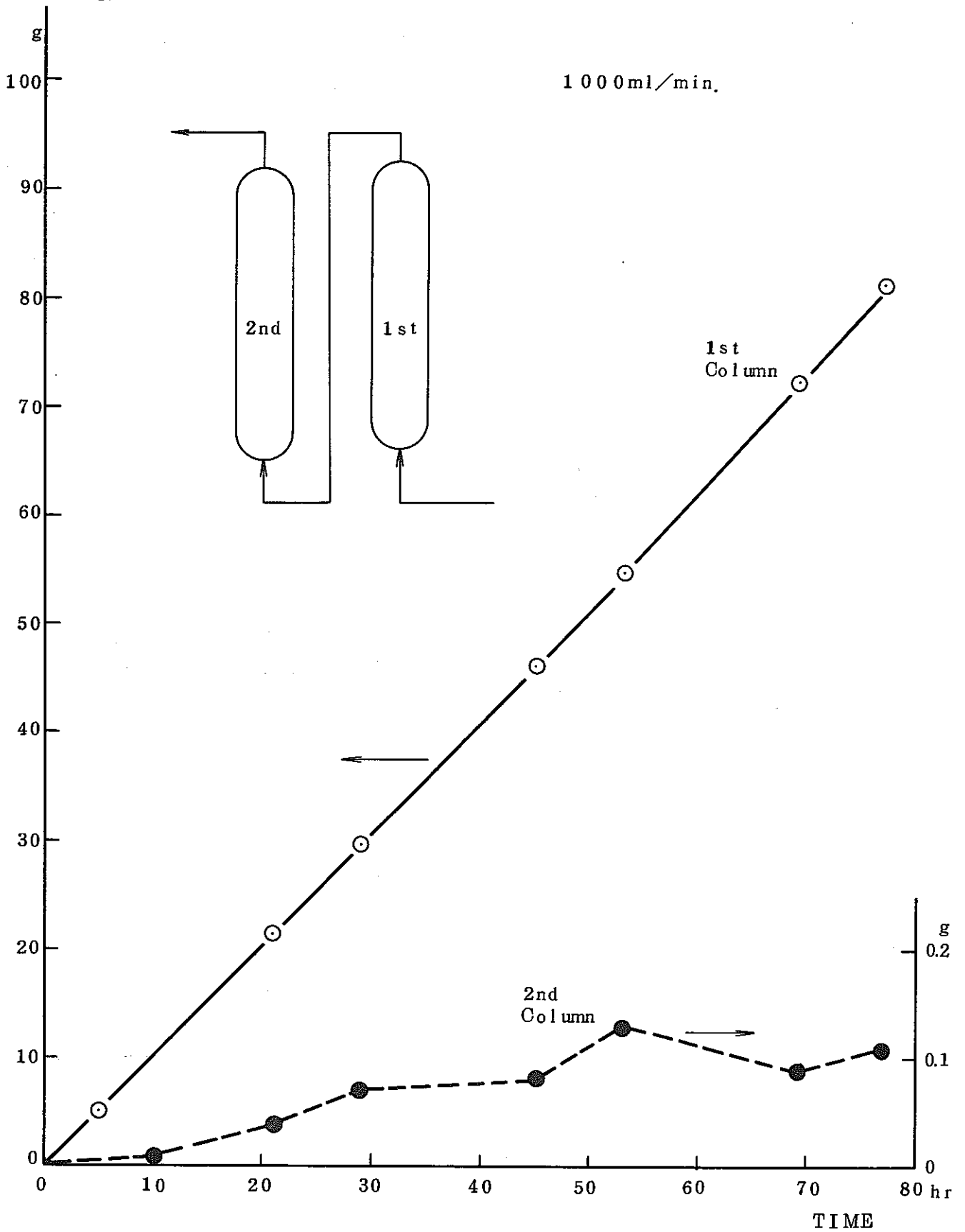


Figure 1. Adsorption of Vapor on Molecular Sieve.

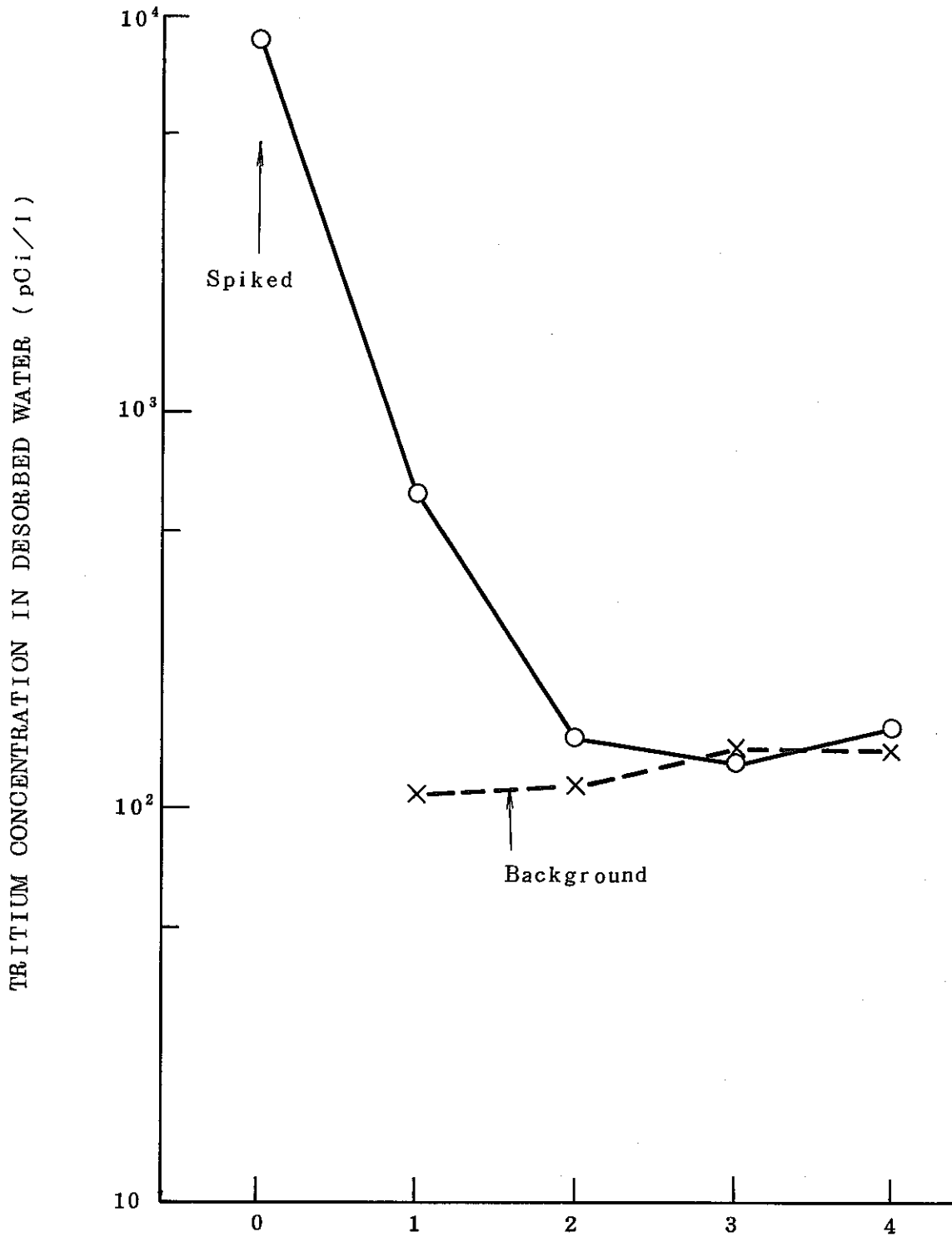


Figure 2. MEMORY EFFECT OF MOLECULAR SIEVE.

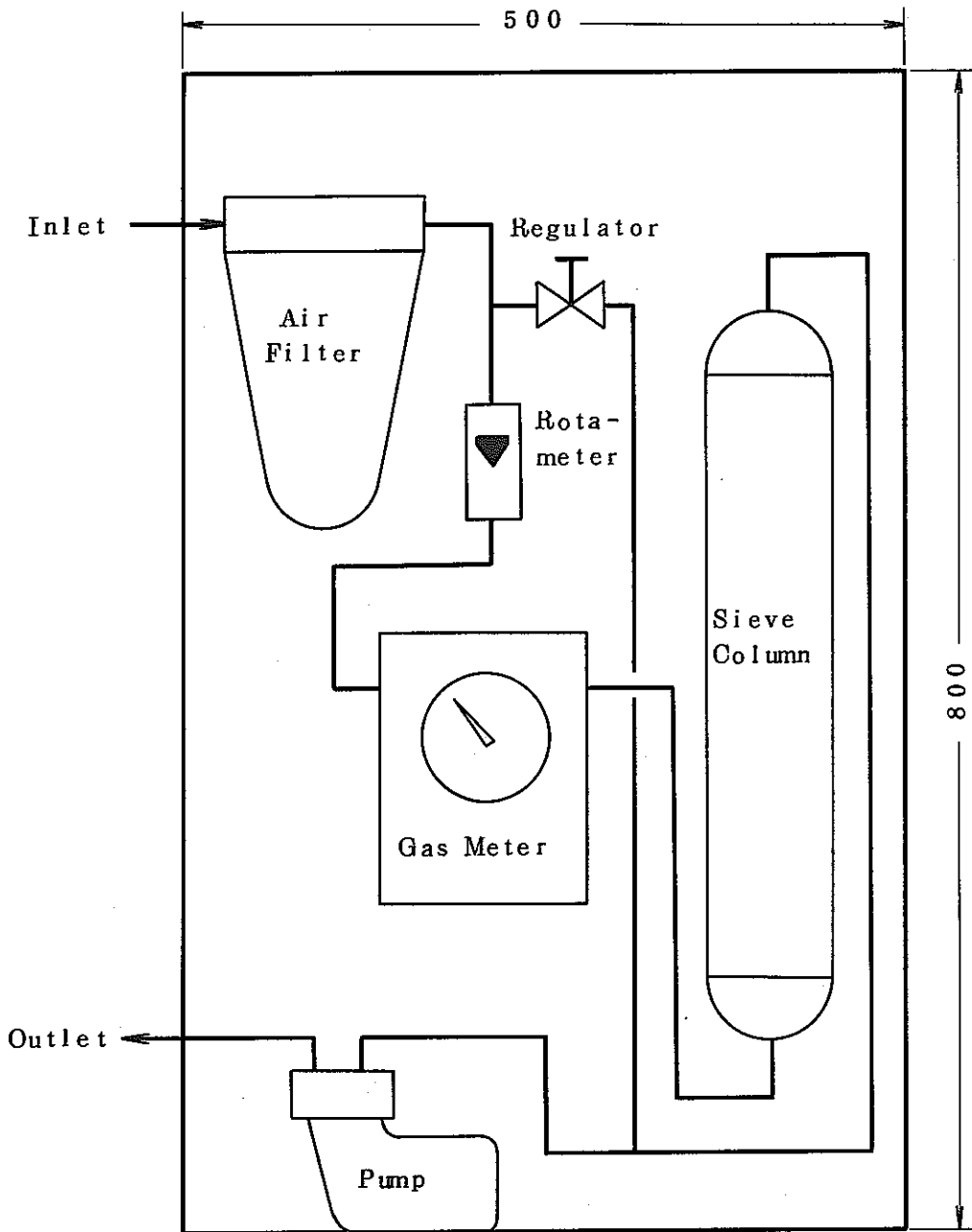


Figure 3. Atmospheric HTO Sampler for Routine Monitoring.

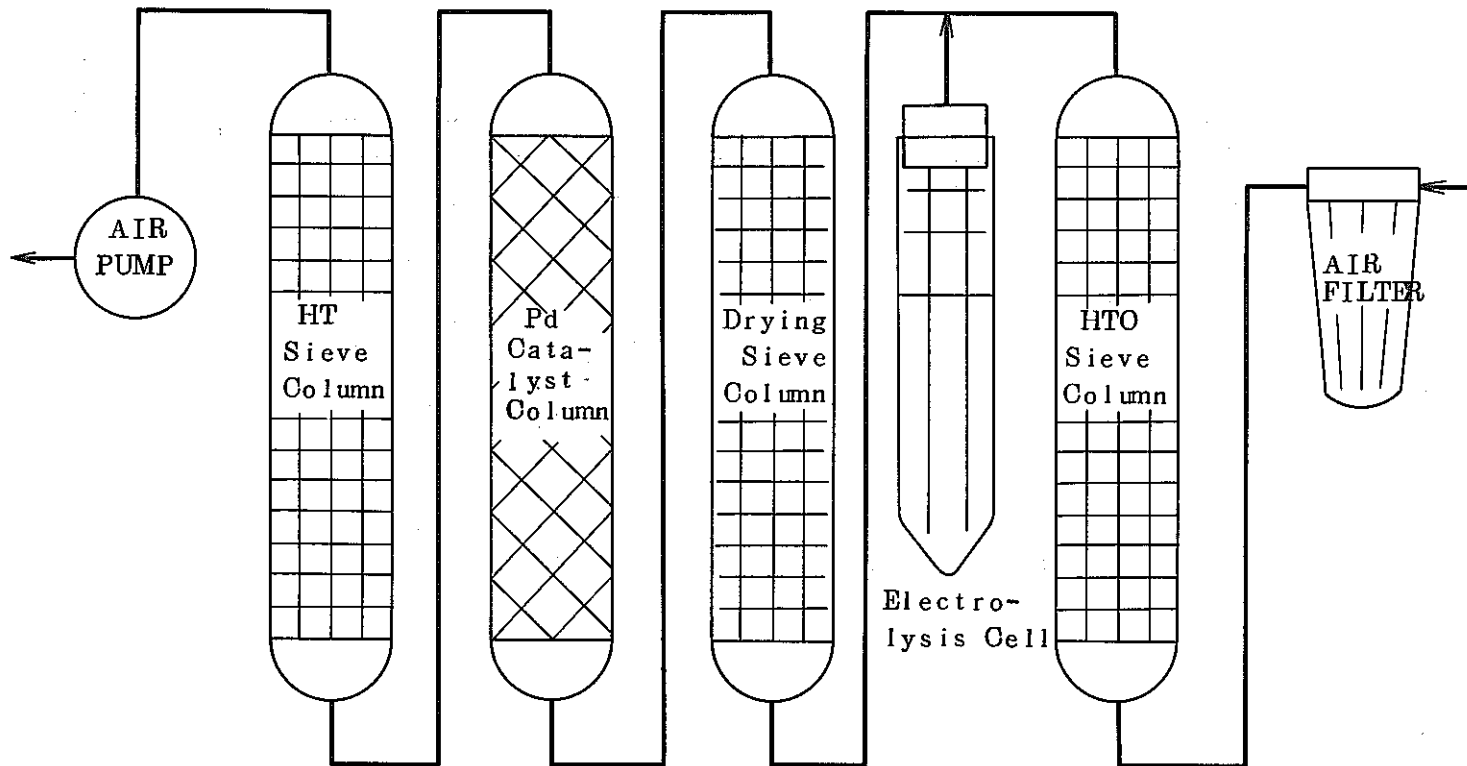


Figure 4. Atmospheric HTO and HT Sampler.

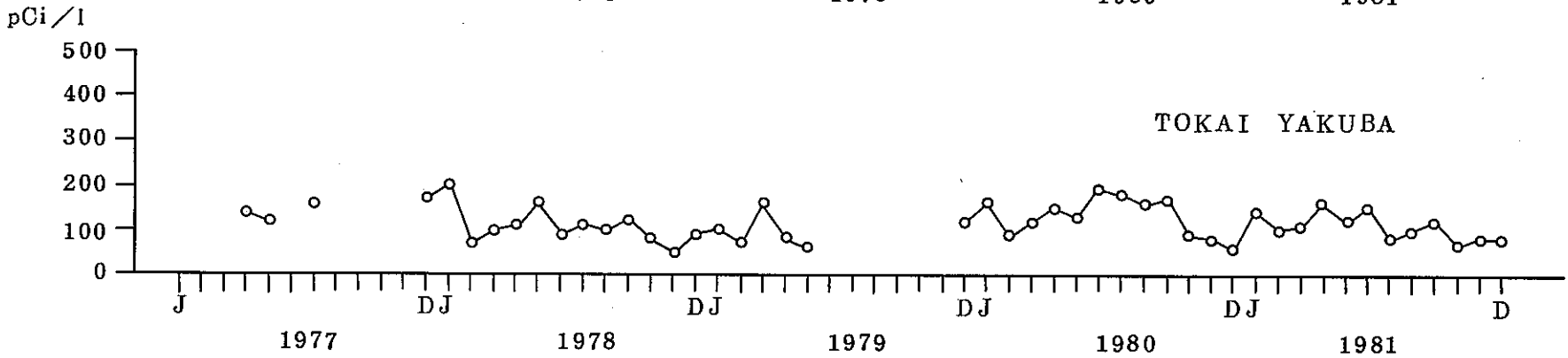
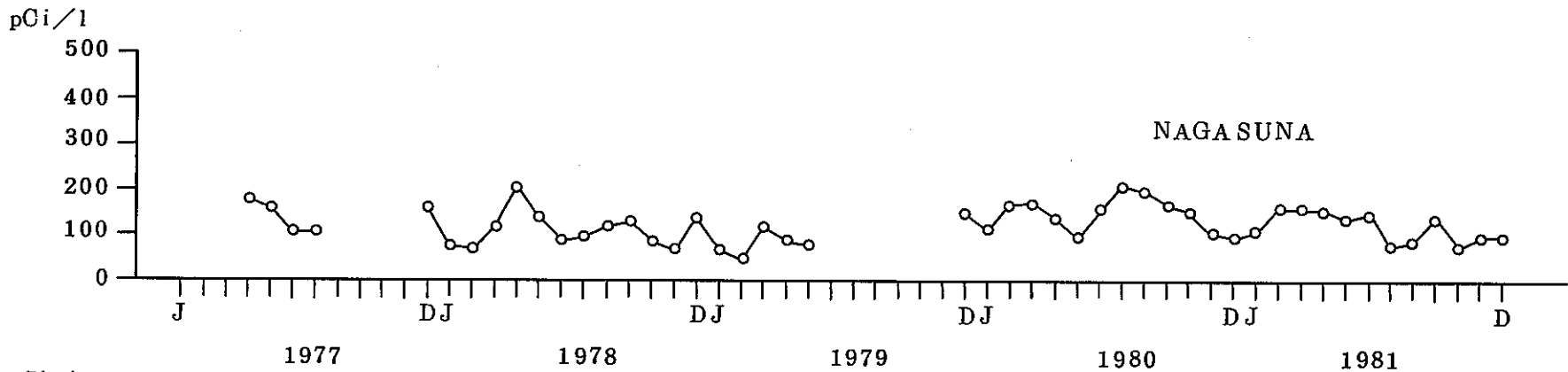
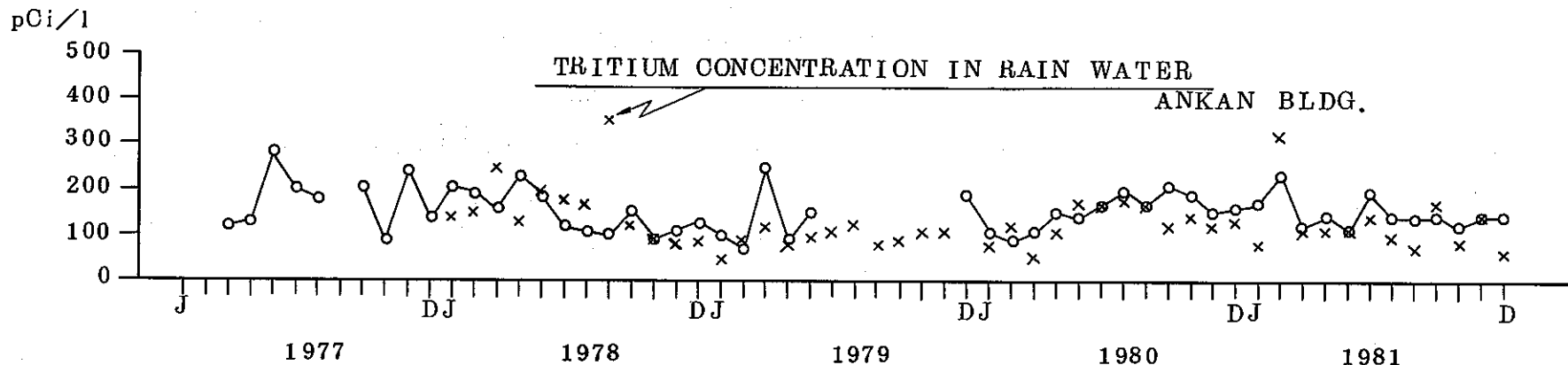


Figure 5. TRITIUM CONCENTRATION IN ATMOSPHERIC WATER (1977-1981).

-15-

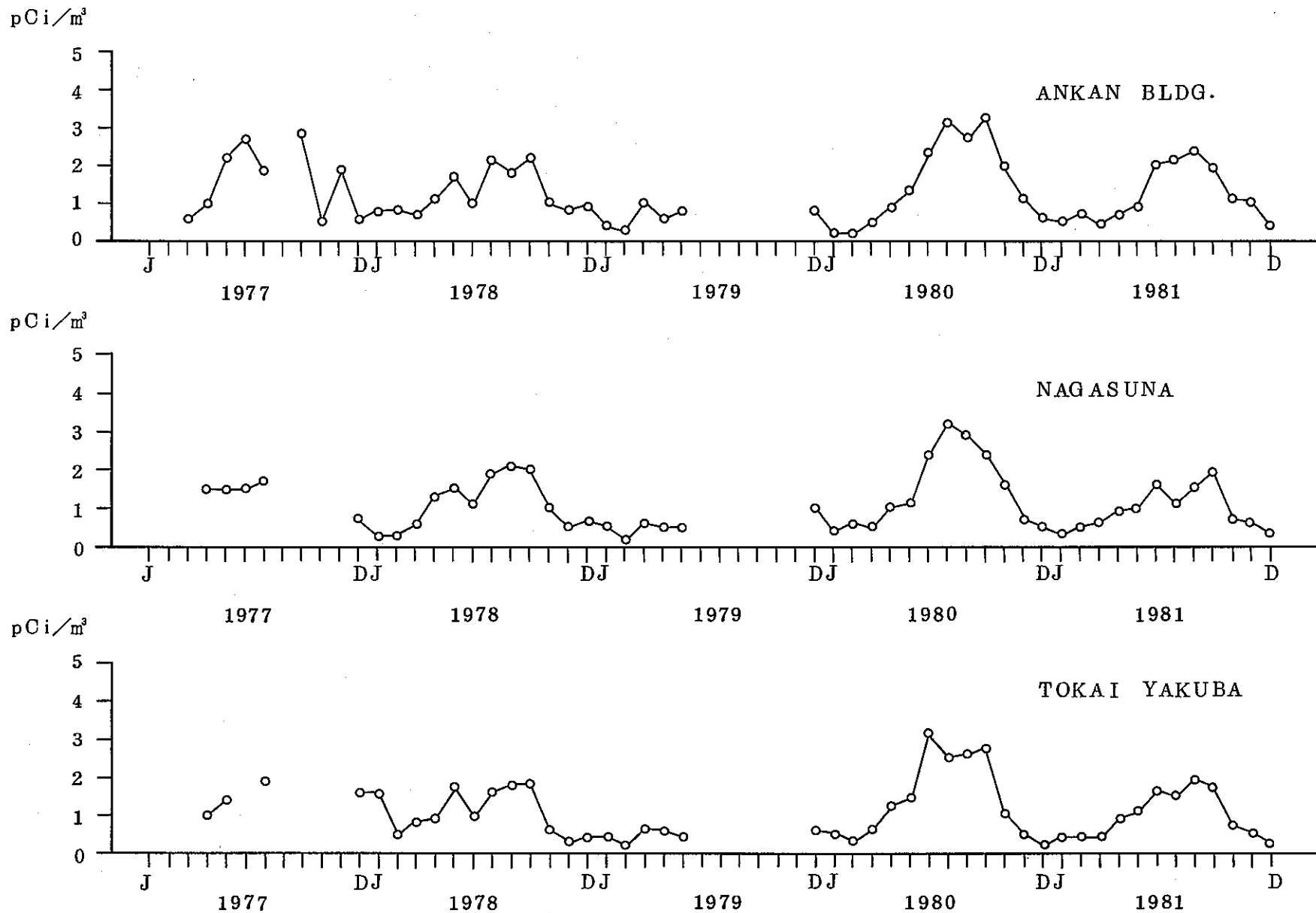


Figure 6. ATMOSPHERIC HTO CONCENTRATION (1977-1981).

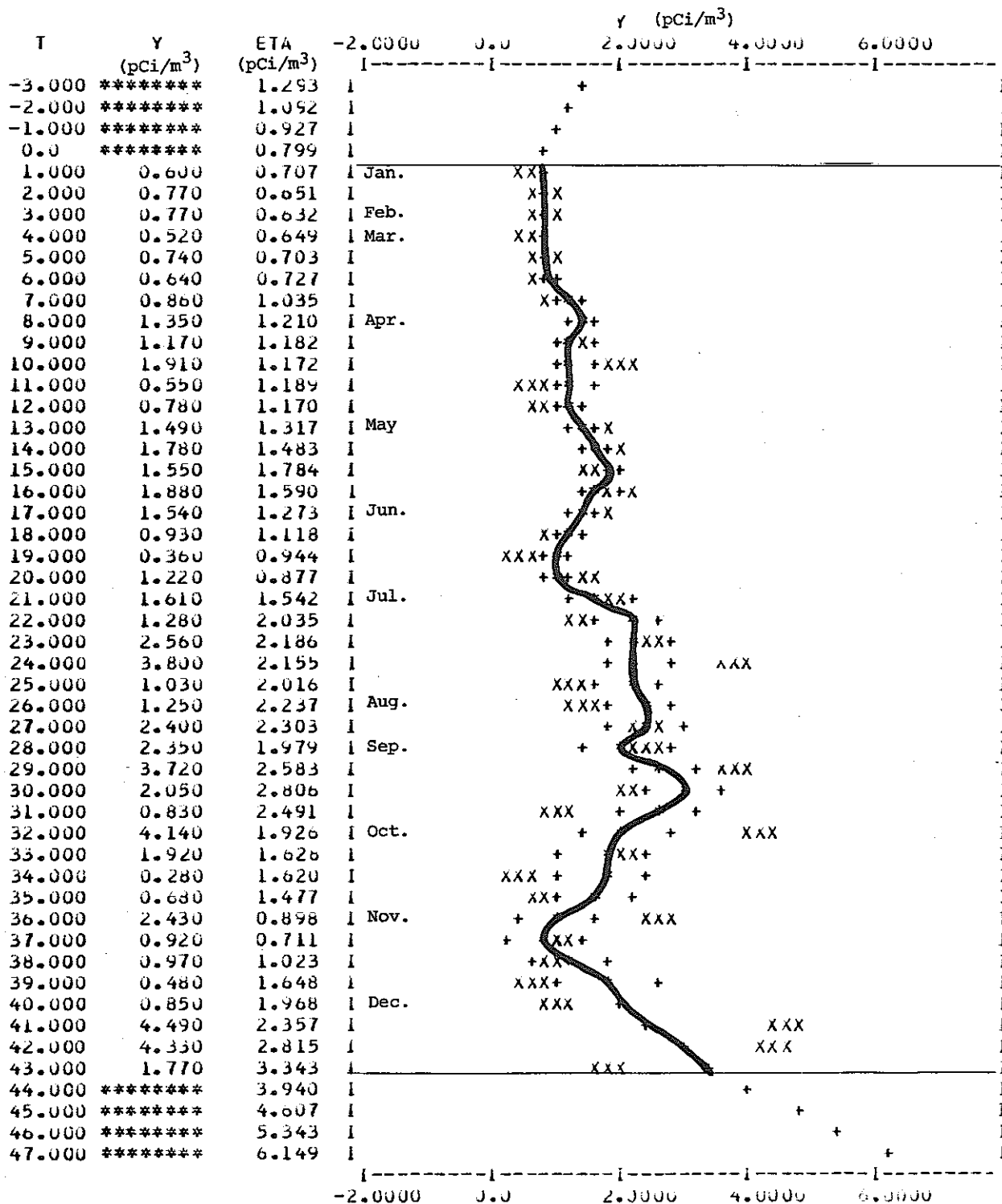


Figure 7. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1978 (ANKAN BLDG.).

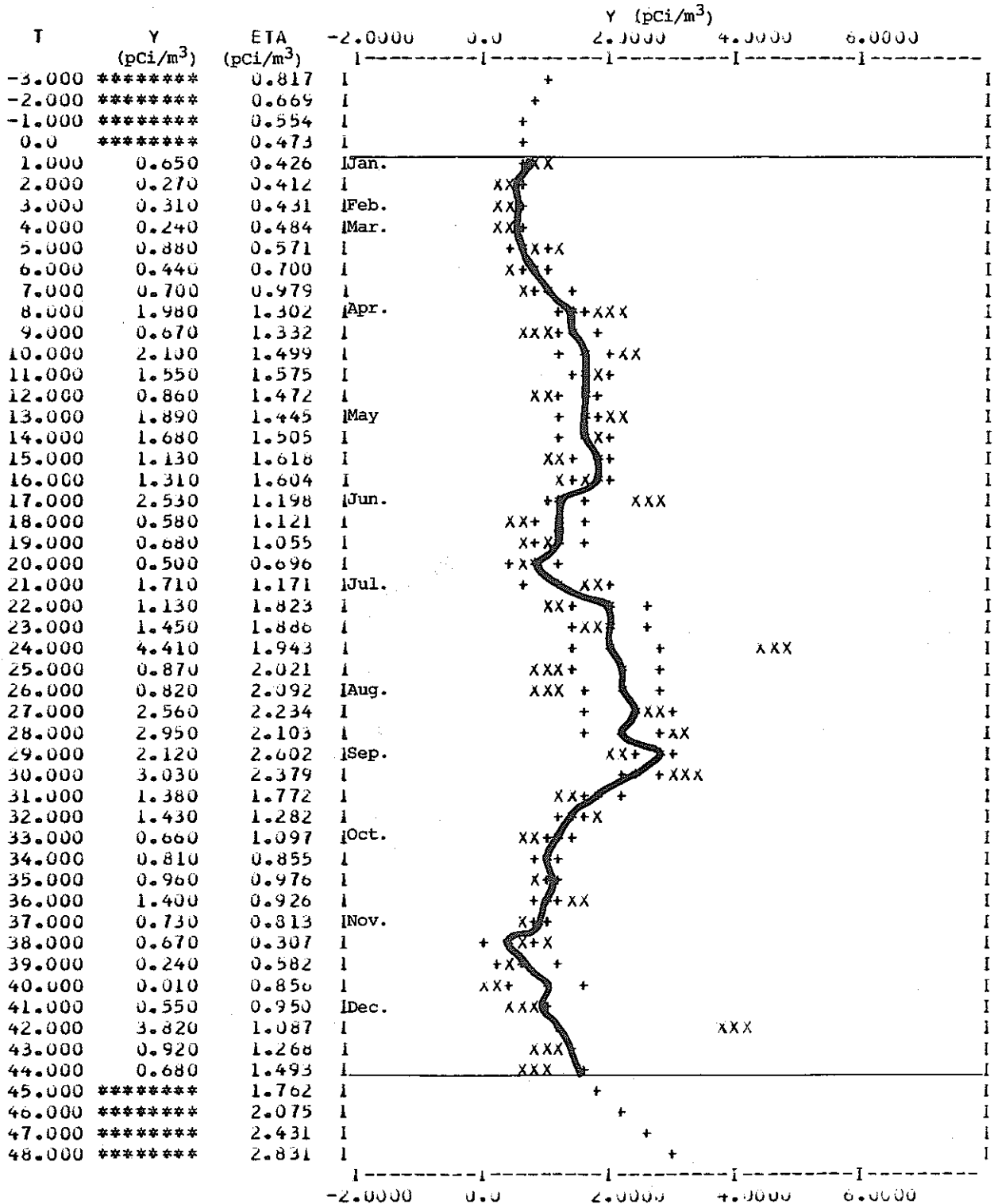


Figure 8. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1978 (NAGASUNA).

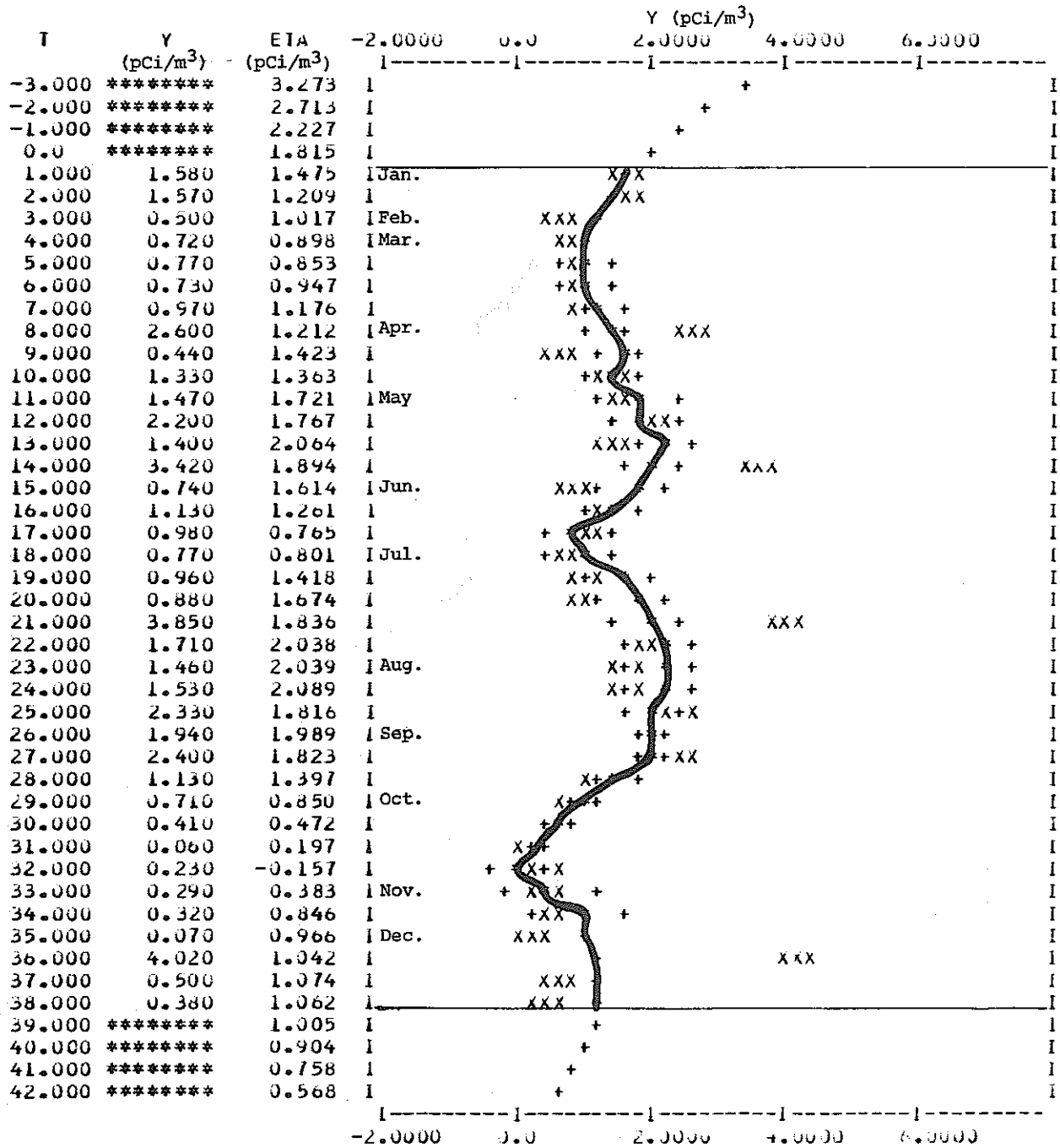


Figure 9. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1978 (TOKAI YAKUBA).

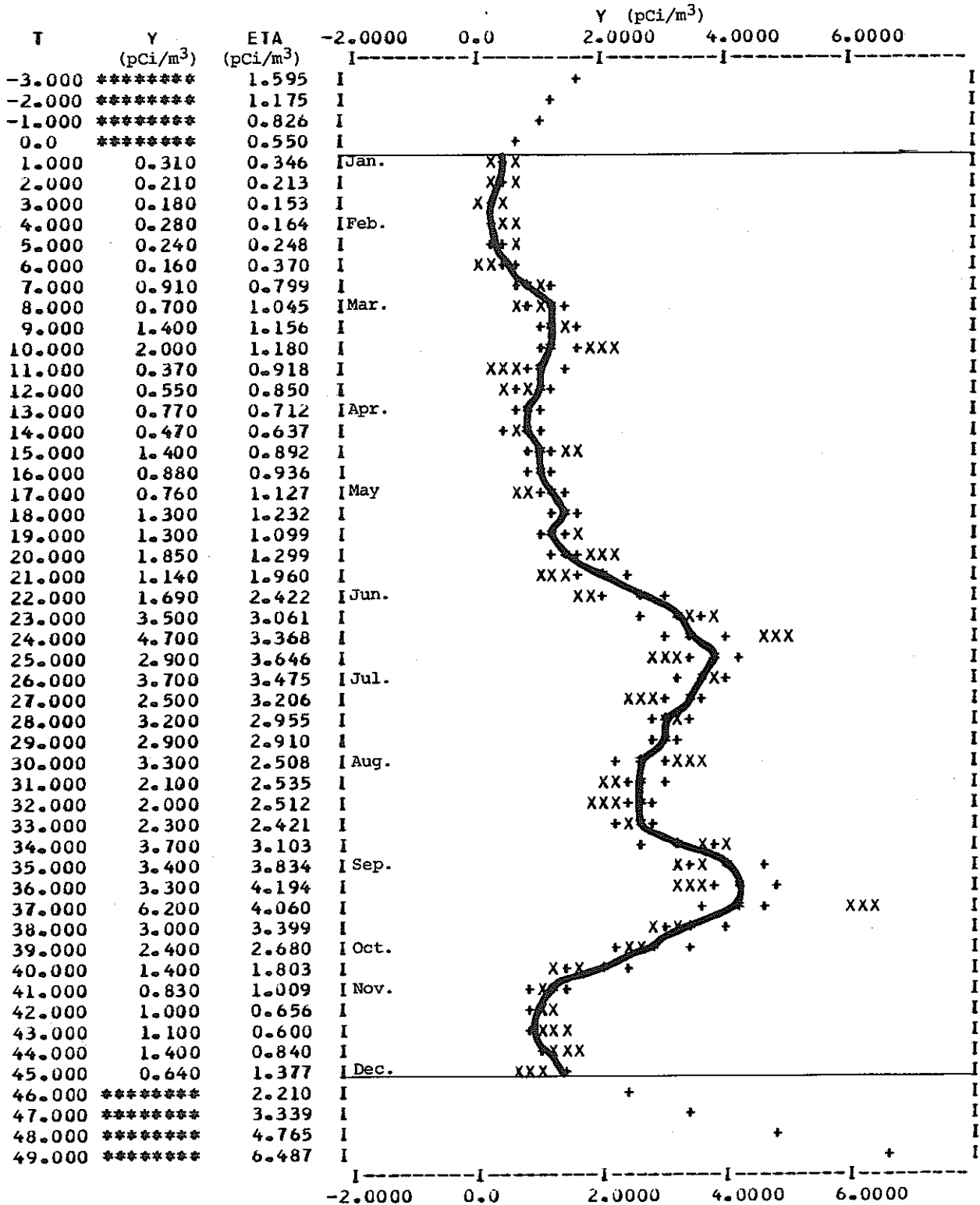


Figure 10. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1980 (ANKAN BLDG.).

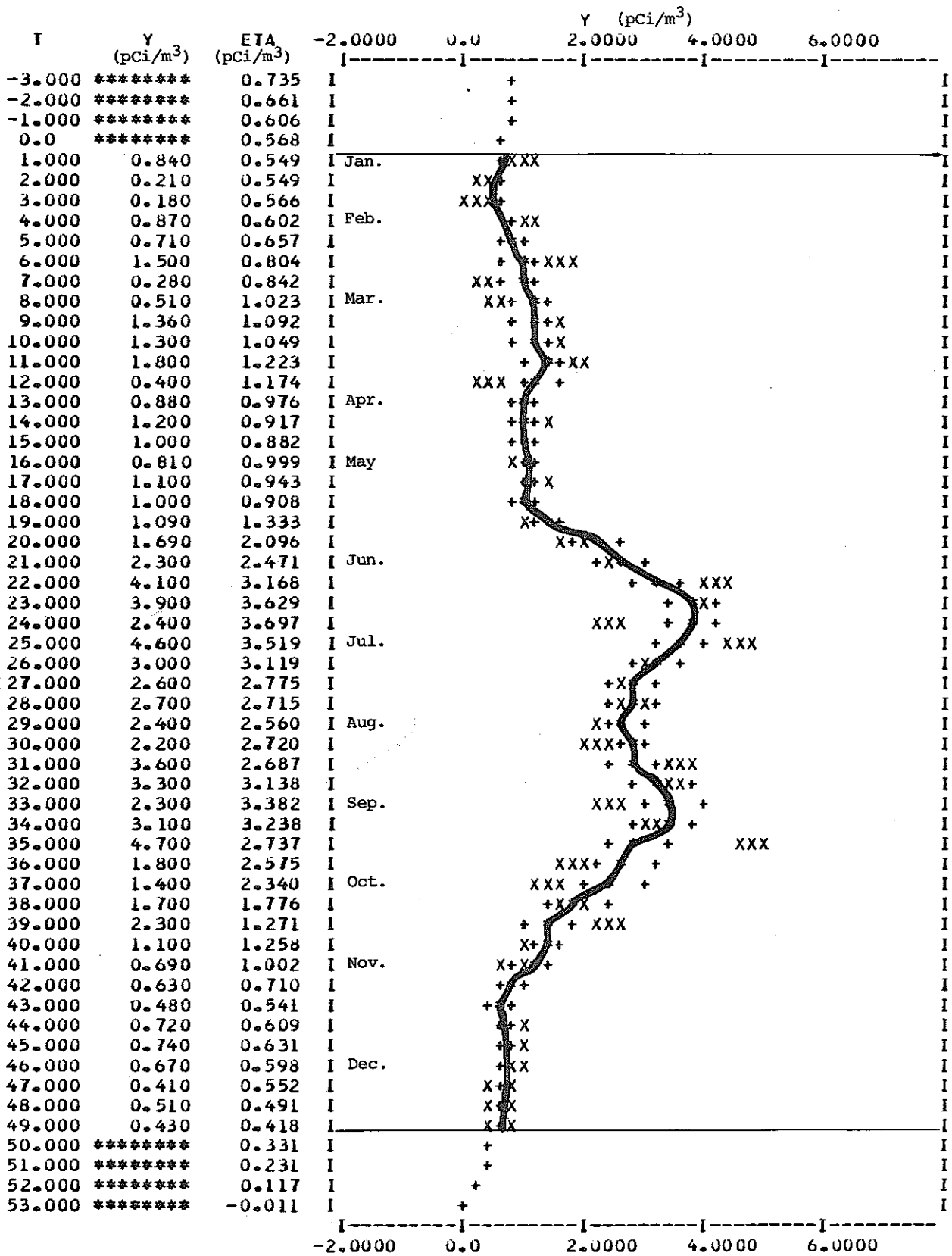


Figure 11. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1980 (NAGASUNA).

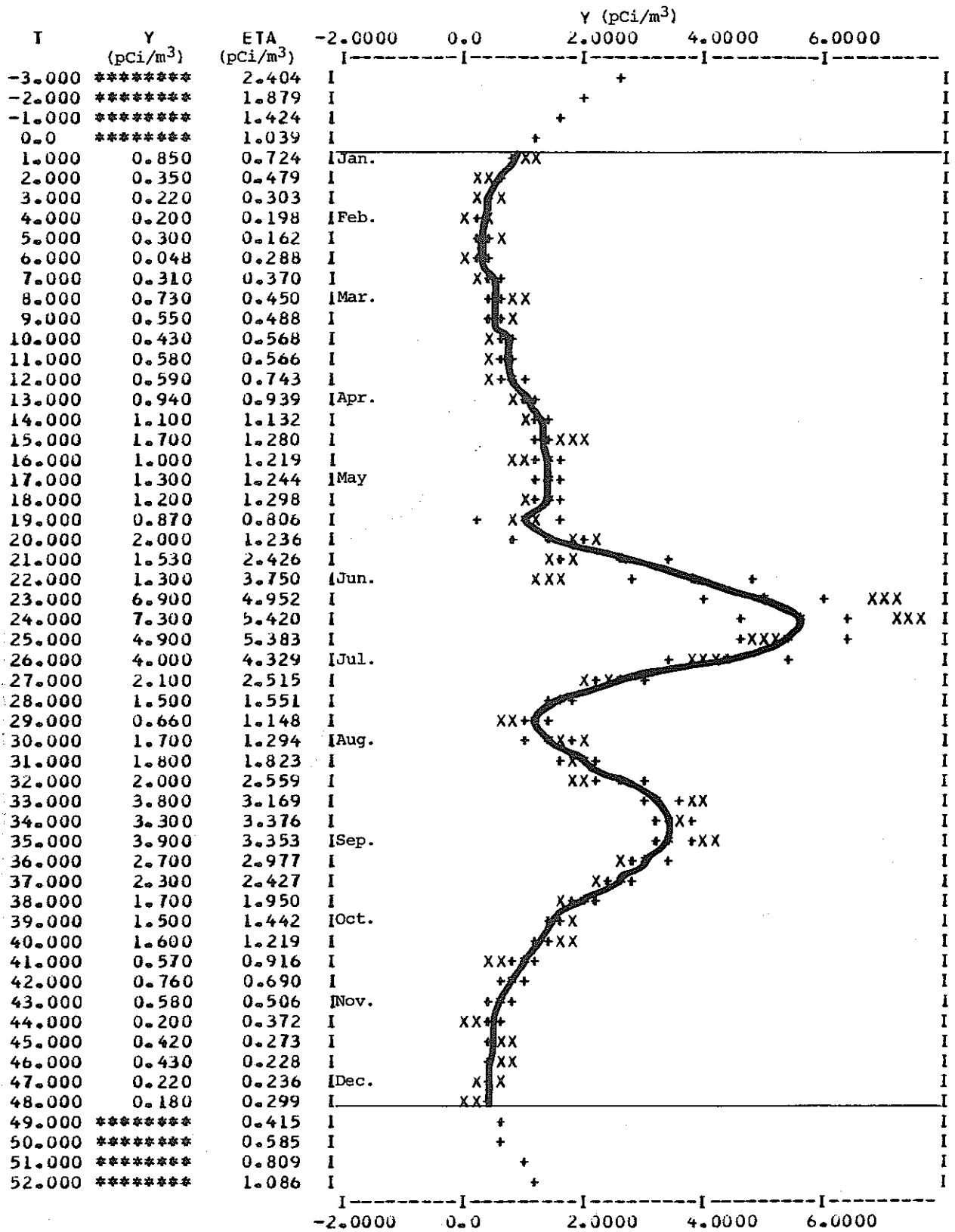


Figure 12. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1980 (TOKAI YAKUBA).

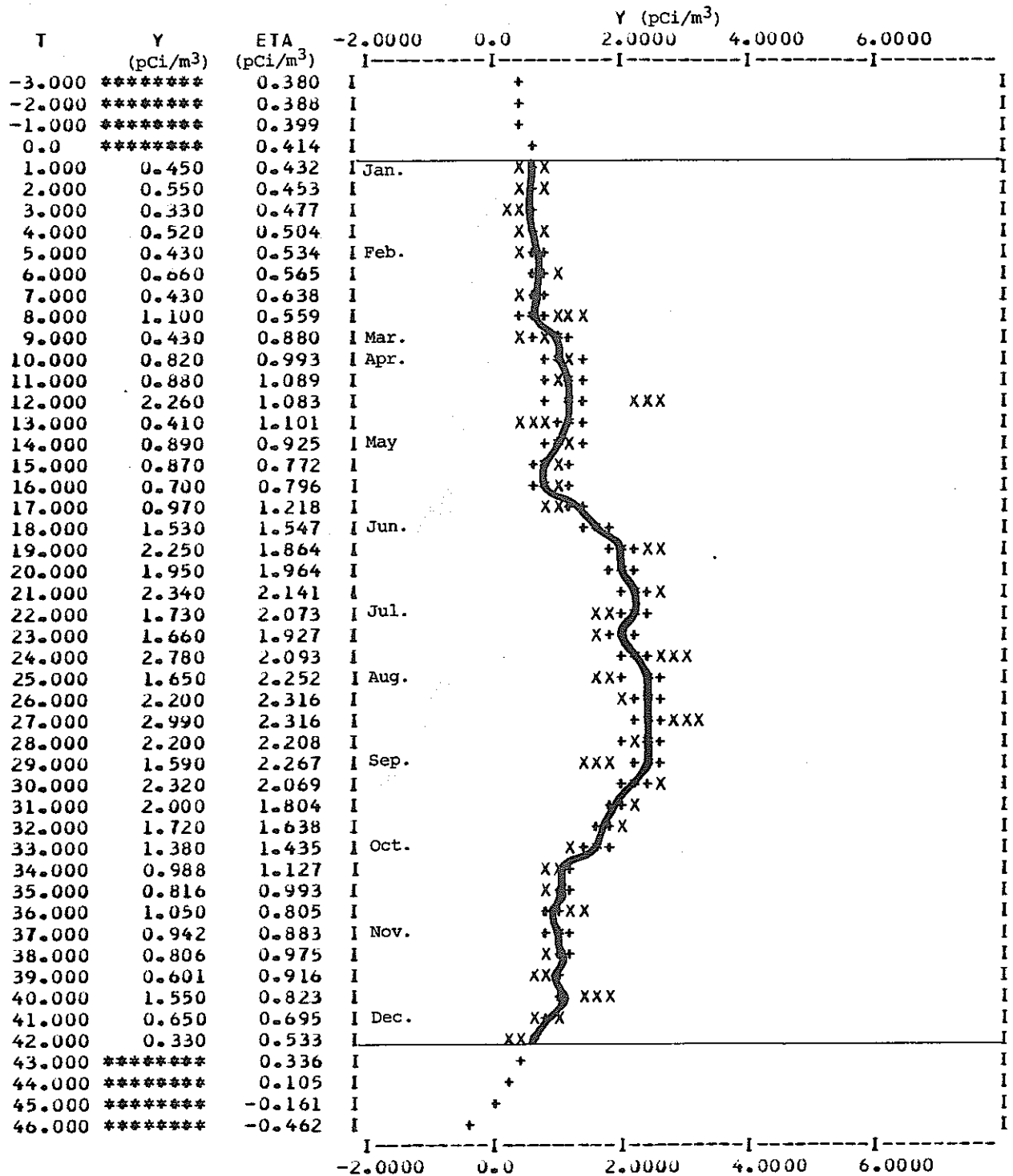


Figure 13. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1981 (ANKAN BLDG.).

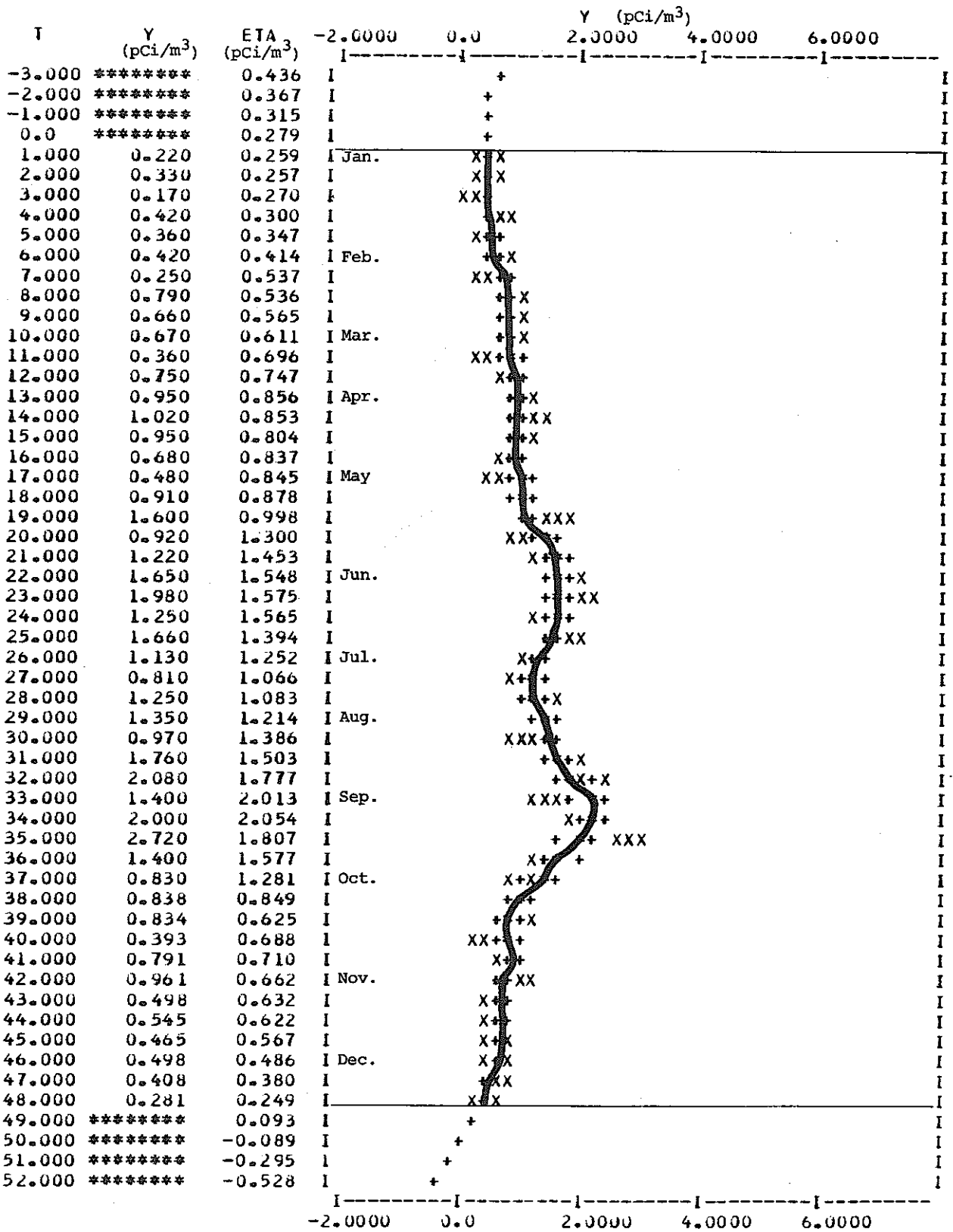


Figure 14. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1981 (NAGASUNA).

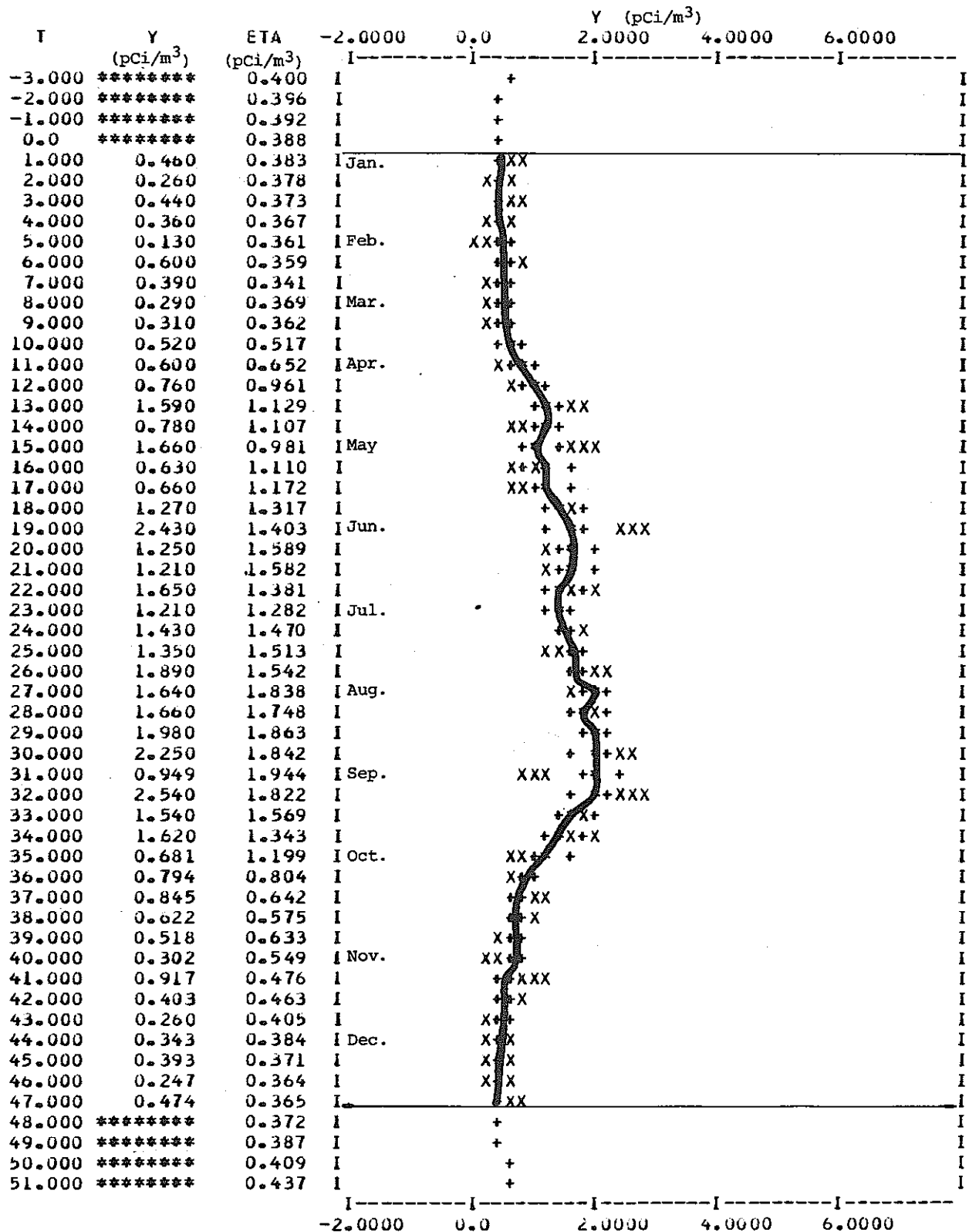


Figure 15. Weekly Average Concentration of Atmospheric HTO in 1981 (TOKAI YAKUBA).

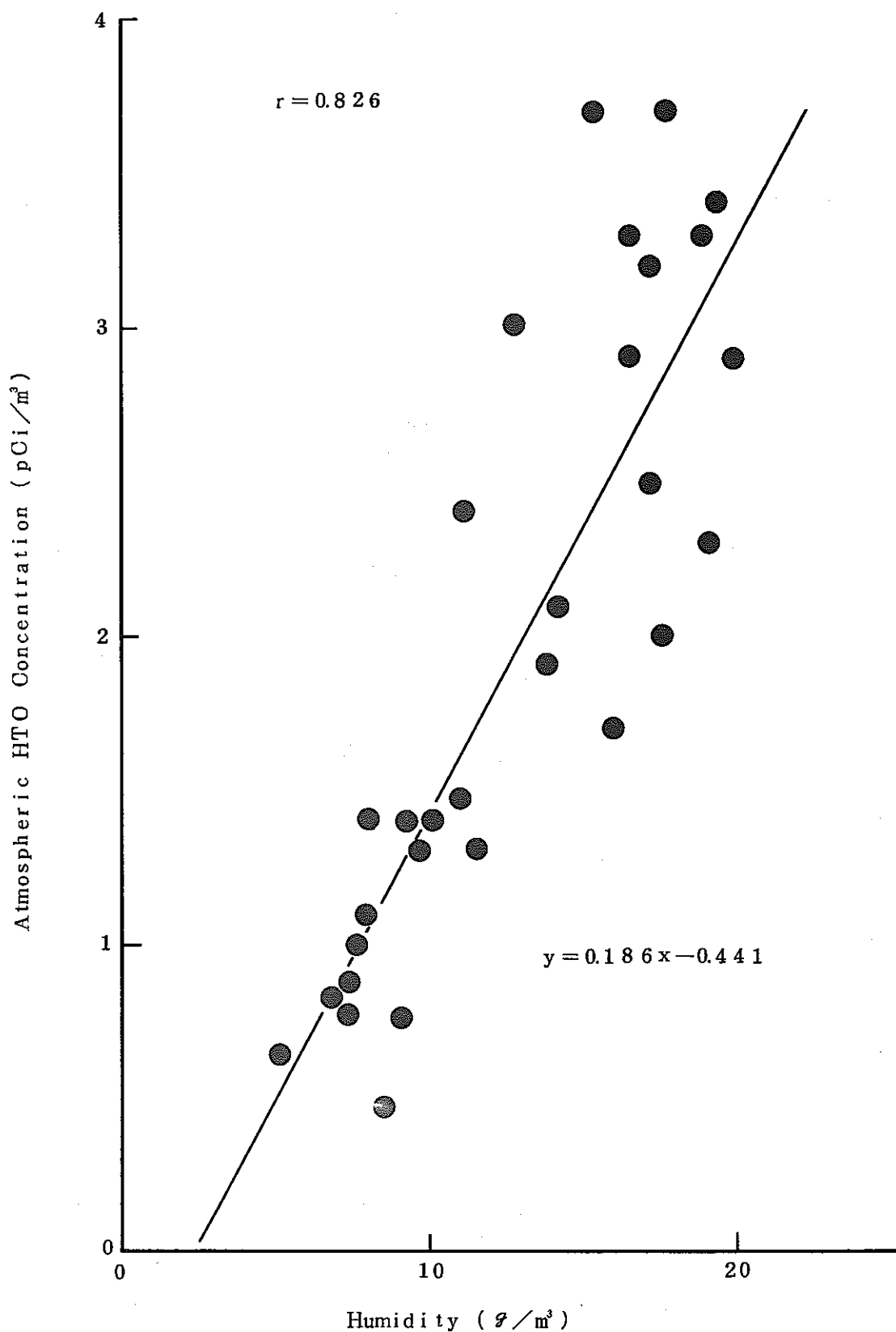


Figure 16. Correlation between Humidity and Atmospheric HTO Concentration.

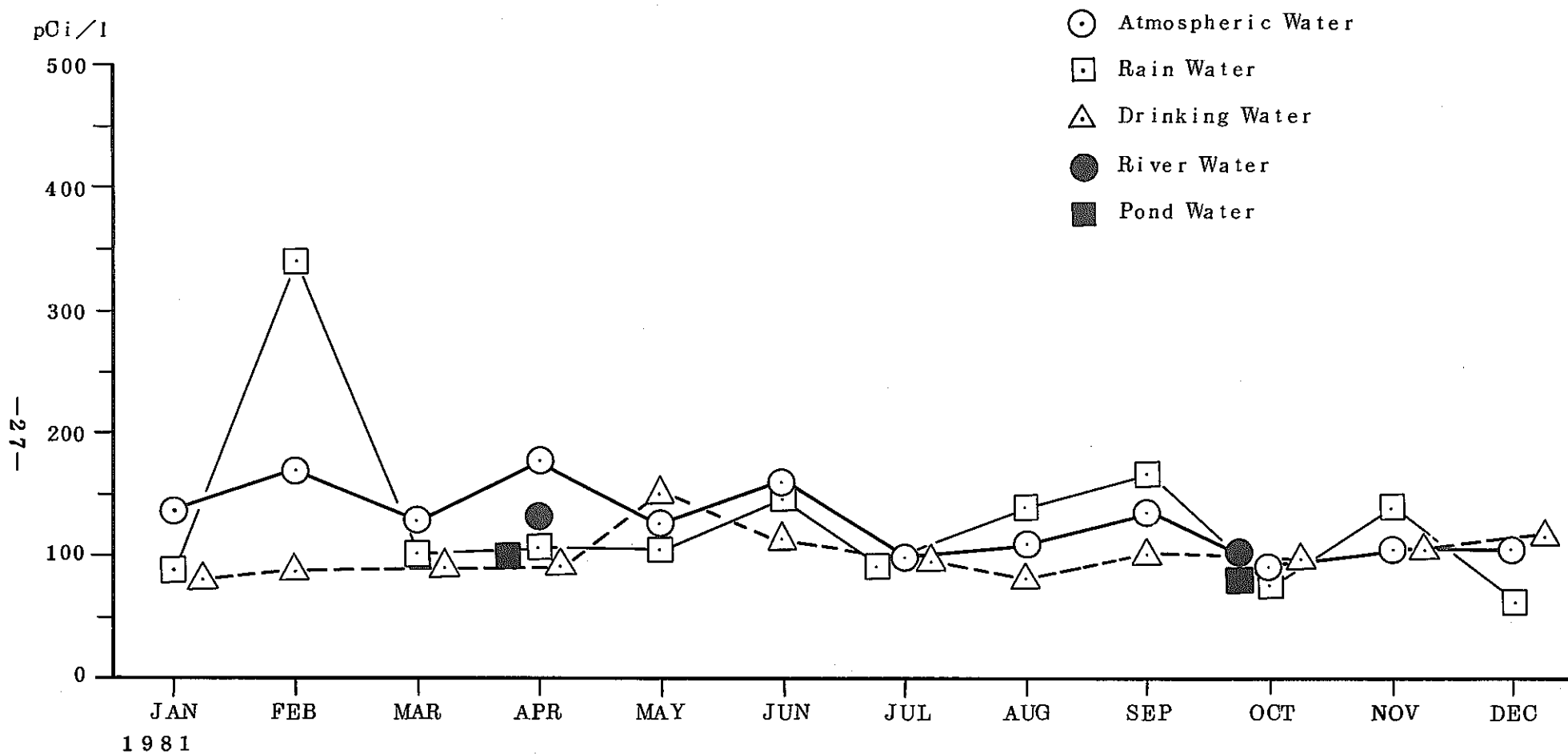


Figure 17. Tritium Concentration in Atmospheric Water, Rain Water, Drinking Water, River Water and Pond Water.

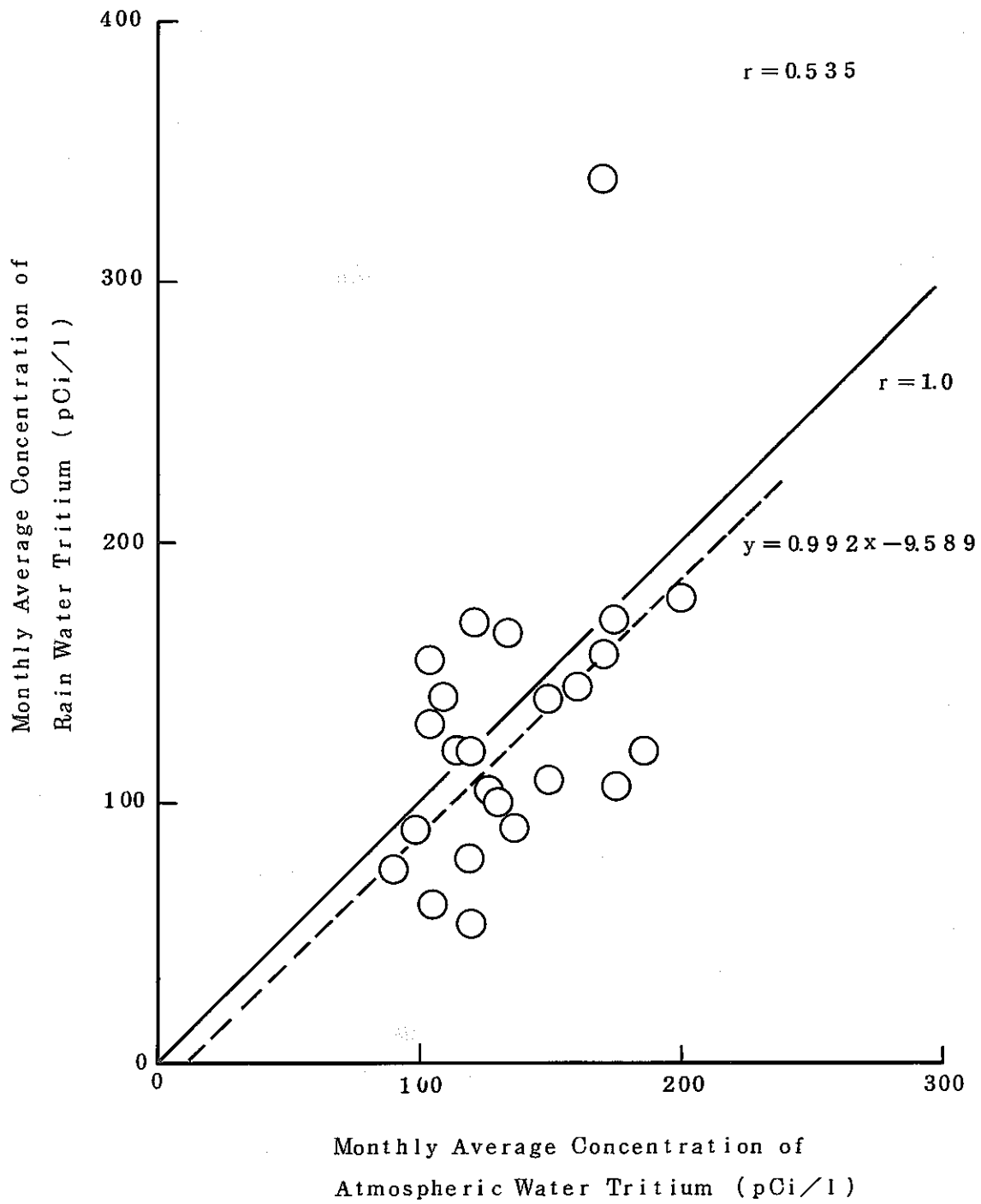


Figure 18. Correlation between Atmospheric Water Tritium and Rain Water Tritium.

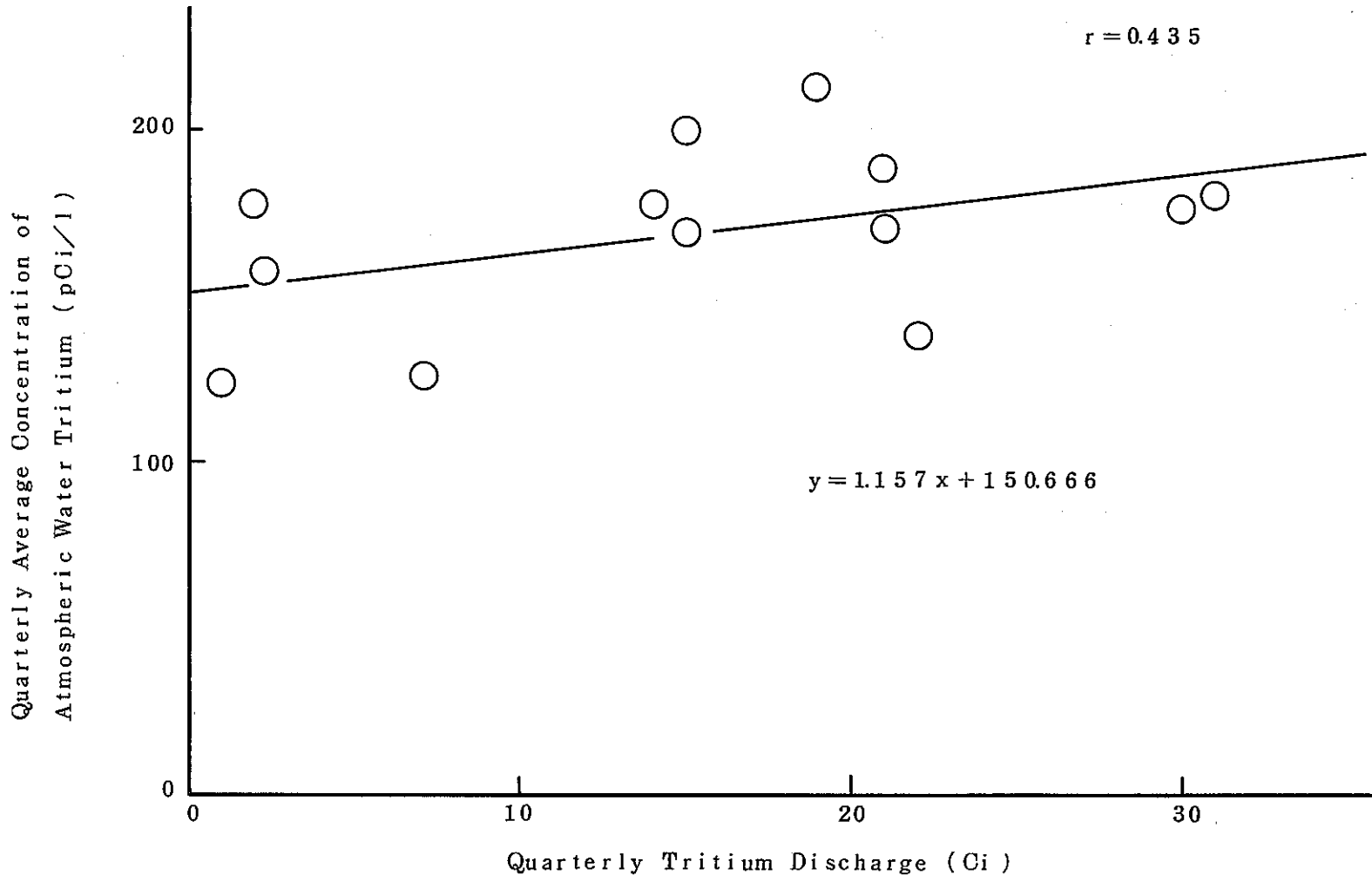


Figure 19. Correlation between Tritium Discharge and Atmospheric Water Tritium.

付 録。 時系列分析プログラムTIMSERについて

大気中HTO濃度の時系列分析に用いたプログラムTIMSER の使用方法について説明する。

TIMSERは、時系列データの移動平均を取り、トレンドの推定及び信頼区間を評価するプログラムである。

入力方法は、次による。

カード1. コメントの入力 (20A4)

カード2. パラメータN, K, L及びグラフィック出力のy軸の下限, 区間幅, 区間数 (YBEG, DELY, NY) の入力(3I10, 2F10.5, I10)

N: データ数

K: 移動平均の幅(-K, -K+1……, K)

L: トレンドが従うと仮定する多項式の次数

カード3. データ(N個) (8F10.5)

Figure 7.~15.の分析結果では, $K=4$, $L=2$, $YBEG=21$, $DELY=0.2$ 及び $NY=50$ とした。

時系列分析プログラム TIMSER

```

C     MAIN PROGRAM TIMSER                                00010000
C     DIMENSION Y(500),U(3,500),A(200),ETA(21),TEXT(20),ATA1(100),    00020000
1     ATAIAT(200),X(10),TALPHA(20),T(500),HELP(200),TVECT(10) 00030000
DATA TALPHA/ 6.31,2.92,2.35,2.13,2.02,1.94,1.89,1.86,1.83,1.81,    00040000
1     1.80,1.78,1.77,1.76,1.75,1.75,1.74,1.73,1.73,1.73 / 00050000
DATA OMEGA/1.645/                                           00060000
C     READ EXPLANATORY TEXT AND PARAMETERS                00070000
C     READ(1,1000) TEXT                                    00080000
C     READ(1,1100) N,K,L,YBEG,DELY,NY                    00090000
C     READ DATA OF TIME SERIES AND STORE THEM IN Y      00100000
C     J1=K + 1                                           00110000
C     J2= K + N                                          00120000
C     READ(1,1200) (Y(J),J=J1,J2)                       00130000
C     COMPUTE MATRICES DEPENDING ONLY ON K AND L         00140000
C     K21 = 2*K + 1                                       00150000
C     L1 = L + 1                                          00160000
C     DO 20 I=1,L1                                       00170000
C     J1 = 2*K + 1                                       00180000
C     DO 20 J=1,J1                                       00190000
C     I1 = (J-1)*(L+1) + I                                00200000
C     IF(I-1) 10,10,15                                    00210000
10  A(I1) = -1.                                           00220000
C     GC TO 20                                           00230000
15  A(I1) =(-1.) * (J-K-1)**(I-1)                        00240000
20  CONTINUE                                             00250000
C     CALL MTXMAT(A,A,HELP,L1,K21,L1)                    00260000
C     CALL MTXINV(HELP,ATA1,L1)                          00270000
C     CALL MTXMBT(ATA1,A,ATAIAT,L1,L1,K21)              00280000
C     CALL MTXHSC(ATAIAT,ATAIAT,-1.,L1,K21)             00290000
C     DO-LOOP OVER INNER PART OF TIME SERIES            00300000
C     IA = 2*K + 1                                       00310000
C     IB = N                                              00320000
C     DO 90 I=IA,IB                                       00330000
C     COMPUTE MOVING AVERAGE AND CONFIDENCE LIMITS FOR INNER PART 00340000
C     CALL MTXMLT(ATAIAT,Y(I-K),X,L1,K21,1)             00350000
C     U(1,I) = X(1)                                       00360000
C     CALL MTXMLT(A,X,ETA,K21,L1,1)                     00370000
C     CALL MTXADD(Y(I-K),ETA,ETA,K21,1)                 00380000
C     CALL MTXMAT(ETA,ETA,SY2,1,K21,1)                  00390000
C     SY2 = SY2 / ( 2*K - L )                             00400000
C     A0 = ATAIAT(K+1)                                    00410000
C     FACT = OMEGA                                        00420000
C     IF(2*K-L - 20) 22,22,25                             00430000
22  FACT = TALPHA(2*K-L)                                 00440000
25  UDIFF = A0 * SQRT(SY2) * FACT                       00450000
C     U(2,I) = U(1,I) - UDIFF                            00460000
C     U(3,I) = U(1,I) + UDIFF                            00470000
C     T(I) = I - K                                       00480000
C     00490000

```

```

C      COMPUTE MOVING AVERAGE AND CONFIDENCE LIMITS FOR ENDS
C
      IF(I-IA) 40,30,40
30  IADD = IA
      IS = -1
      GO TO 60
40  IF(I-IB) 90,50,90
50  IADD = IB
      IS = 1
60  I3 = 2*K
      DO 80 I1=1,I3
          J = IS * I1
          DO 70 I2=1,L1
70  TVECT(I2) = J** (I2-1)
      CALL MTXMBT(ATA1,TVECT,HELP,L1,L1,1)
      CALL MTXMLT(TVECT,HELP,SETA2,1,L1,1)
      SETA2 = SYS*SETA2
      CALL MTXMLT(TVECT,X,ETA,1,L1,1)
      UDIFF = SQRT(SETA2) * TALPHA(2*K-L)
      U(1,IADD+J) = ETA(1)
      U(2,IADD+J) = ETA(1)      - UDIFF
      U(3,IADD+J) = ETA(1)      + UDIFF
      T(IADD+J) = IADD + J - K
80  CONTINUE
90  CONTINUE

C
C      WRITE OUTPUT
C
      WRITE(3,1000) TEXT
      WRITE(3,1300) N,K21,L
      DO 100 I=1,K
          I1 = I + K + N
          Y(I) = -10000.
100  Y(I1) = -10000.
      LENGTH = N+2*K
      CALL PRGRAP(YBEG,DELY,NY,T,Y,U,LENGTH)
1000 FORMAT(20A4)
1100 FORMAT(3I10,2F10.5,I10)
1200 FORMAT(8F10.5)
1300 FORMAT(/23H LENGTH OF TIME SERIES ,12X,4HN = ,15 /39H LENGTH OF AV
      ERAGING INTERVAL 2*K+1 = ,15/22H DEGREE OF POLYNOMIAL ,13X,4HL =
      2,15//)
      END

      SUBROUTINE MTXMAT(A,B,R,M,L,N)
      DIMENSION A(1),B(1),R(1)
      DO 2 I = 1 , M
      DO 2 J = 1 , N
      KR = (I-1)*N + J
      R(KR) = 0.
      DO 1 I1 = 1 , L
      KA = (I1 - 1)*M + I
      KB = (I1 - 1)*N + J
1  R(KR) = R(KR) + A(KA)*B(KB)
2  CONTINUE
      RETURN
      END

```

SUBROUTINE MTXINV(A,R,N)	01160000
DIMENSION A(1),R(1)	01170000
CALL MTXUNT(R,N)	01180000
CALL MTXEQU(A,R,N,N)	01190000
RETURN	01200000
END	01210000
SUBROUTINE MTXMBT(A,B,R,M,L,N)	01220000
DIMENSION A(1),B(1),R(1)	01230000
DO 2 I = 1, M	01240000
DC 2 J = 1, N	01250000
KR = (I-1)*N + J	01260000
R(KR) = 0.	01270000
DO 1 I1 = 1, L	01280000
KA = (I-1)*L + I1	01290000
KB = (J-1)*L + I1	01300000
1 R(KR) = R(KR) + A(KA)*B(KB)	01310000
2 CONTINUE	01320000
RETURN	01330000
END	01340000
SUBROUTINE MTXMSC(A,R,S,M,N)	01350000
DIMENSION A(1),R(1)	01360000
NSTEP = M*N	01370000
DO 10 J=1,NSTEP	01380000
10 R(J) = S * A(J)	01390000
RETURN	01400000
END	01410000
SUBROUTINE MTXMLT(A,B,R,M,L,N)	01420000
DIMENSION A(1),B(1),R(1)	01430000
DO 2 I = 1, M	01440000
DO 2 J = 1, N	01450000
KR = (I-1)*N + J	01460000
R(KR) = 0.	01470000
DC 1 I1 = 1, L	01480000
KA = (I-1)*L + I1	01490000
KB = (I1-1)*N + J	01500000
1 R(KR) = R(KR) + A(KA)*B(KB)	01510000
2 CONTINUE	01520000
RETURN	01530000
END	01540000
SUBROUTINE MTXADD(A,B,R,M,N)	01550000
DIMENSION A(1),B(1),R(1)	01560000
NSTEP = M*N	01570000
DO 1 J=1,NSTEP	01580000
1 R(J)=A(J)+B(J)	01590000
RETURN	01600000
END	01610000

	SUBROUTINE PRGRAP(YBEG,DELY,NY,T,Y,U,LENGTH)	01620000
	DIMENSION U(3,500),Y(1),YLINE(100),ZLINE(101),YSCALE(10),	01630000
1	SYMBOL(3)	01640000
	DIMENSION T(500)	01650000
	DATA BLANK,CROSS,HOR,VERT/1H,1HX,1H-,1HI/	01660000
	DATA SYMBOL/1H*,1H+,1H+//	01670000
C		01680000
C	WRITE SCALE ON Y-AXIS	01690000
C		01700000
	DC 10 I=1,100	01710000
10	YLINE(I) = BLANK	01720000
	DC 20 I=1,NY	01730000
20	YLINE(I) = HOR	01740000
	NMARKS = (NY-1)/10 + 1	01750000
	DC 30 I=1,NMARKS	01760000
	YSCALE(I) = YBEG + ((I-1)*10 + 0.5)*DELY	01770000
30	YLINE((I-1)*10+1) = VERT	01780000
	WRITE(3,1000) (YSCALE(J),J=1,NMARKS)	01790000
	WRITE(3,1100) YLINE	01800000
C		01810000
C	PREPARE ONE LINE OF OUTPUT FOR EVERY J	01820000
C		01830000
	DC 200 J=1,LENGTH	01840000
100	DO 110 I1=1,101	01850000
110	ZLINE(I1) = BLANK	01860000
135	M=(Y(J)-YBEG)/DELY + 1.5	01870000
	IF(M) 170,170,140	01880000
140	IF(M-NY) 150,150,170	01890000
150	M2 = M - 1	01900000
	M3 = M + 1	01910000
	IF(M2) 151,151,152	01920000
151	M2 = M	01930000
152	IF(M2-NY) 154,154,153	01940000
153	M3 = M	01950000
154	DC 160 M1 = M2,M3	01960000
160	ZLINE(M1) = CROSS	01970000
170	DC 190 M2 = 1, 3	01980000
	M = (U(M2,J)-YBEG)/DELY + 1.5	01990000
	IF(M) 190,190,180	02000000
180	IF(M-NY) 185,185,190	02010000
185	ZLINE(M) = SYMBOL(M2)	02020000
190	CONTINUE	02030000
	ZLINE(NY+1) = VERT	02040000
	WRITE(3,1200) T(J),Y(J),U(1,J),ZLINE	02050000
200	CONTINUE	02060000
C		02070000
C	REPEAT SCALE ON Y-AXIS	02080000
C		02090000
	WRITE(3,1100) YLINE	02100000
	WRITE(3,1300) (YSCALE(J),J=1,NMARKS)	02110000
	RETURN	02120000
1000	FORMAT(50X,1HY/5X,1HT,8X,1HY,7X,3HETA,10F10.4)	02130000
1100	FORMAT(30X,100A1)	02140000
1200	FORMAT(1X,3(F8.3,1X),1X,1HI,101A1)	02150000
1300	FORMAT(25X,10F10.4)	02160000
	END	02170000

	SUBROUTINE MIXUNT(K,N)	02180000
	DIMENSION R(1)	02190000
	DO 3 I = 1, N	02200000
	DO 3 J = 1, N	02210000
	K = (I-1)*N + J	02220000
	IF(I-J) 1,2,1	02230000
	1 R(K) = 0.	02240000
	GO TO 3	02250000
	2 R(K) = 1.	02260000
	3 CONTINUE	02270000
	RETURN	02280000
	END	02290000
	SUBROUTINE MTXERU(A,B,N,M)	02300000
	DIMENSION A(1),B(1)	02310000
C	WRITE ORIGINAL MATRICES A AND B	02320000
C		02330000
C	WRITE(3,1000)	02340000
	CALL MTXWRT(A,N,N)	02350000
	WRITE(3,1100)	02360000
	CALL MTXWRT(B,N,M)	02370000
C	REDUCTION OF MATRIX A	02380000
C	STEPS OF REDUCTION ARE COUNTED BY INDEX K	02390000
C		02400000
	KMAX = N - 1	02410000
	DO 90 K = 1, KMAX	02420000
C		02430000
C	SEARCH FOR LARGEST COEFFICIENT OF A (DENOTED BY AMAX) IN	02440000
C	FIRST COLUMN OF REDUCED SYSTEM	02450000
C		02460000
	AMAX = 0.	02470000
	J2 = K	02480000
	DO 20 J1 = K, N	02490000
	IF = (J1 - 1)*N + K	02500000
	IF(ABS(AMAX)-ABS(A(IF))) 10,20,20	02510000
	10 AMAX = A(IF)	02520000
	J2 = J1	02530000
	20 CONTINUE	02540000
C		02550000
C	EXCHANGE ROW NUMBER K WITH ROW NUMBER J2, IF NECESSARY	02560000
C		02570000
	IF(J2-K) 30,60,30	02580000
	30 DO 40 J = K, N	02590000
	J3 = (K-1)*N + J	02600000
	J4 = (J2-1)*N + J	02610000
	SAVE = A(J3)	02620000
	A(J3) = A(J4)	02630000
	40 A(J4) = SAVE	02640000
	DO 50 J = 1, M	02650000
	J3 = (K-1)*M + J	02660000
	J4 = (J2-1)*M + J	02670000
	SAVE = B(J3)	02680000
	B(J3) = B(J4)	02690000
	50 B(J4) = SAVE	02700000
		02710000

C		02720000
C	WRITE A AND B (ROWS EXCHANGED) BEFORE STEP K	02730000
C		02740000
	WRITE(3,1200)	02750000
	WRITE(3,1000)	02760000
	CALL MTXWRT(A,N,N)	02770000
	WRITE(3,1100)	02780000
	CALL MTXWRT(B,N,M)	02790000
C		02800000
C	ACTUAL REDUCTION	02810000
C		02820000
	60 K1 = K + 1	02830000
	KK = (K-1)*N + K	02840000
	DO 80 I = K1,N	02850000
	IK = (I-1)*N + K	02860000
	DO 70 J = K1,N	02870000
	IJ = (I-1)*N + J	02880000
	KJ = (K-1)*N + J	02890000
	70 A(IJ) = A(IJ) - A(KJ)*A(IK)/A(KK)	02900000
	DO 80 J = 1, M	02910000
	IJ = (I-1)*M + J	02920000
	KJ = (K-1)*M + J	02930000
	80 B(IJ) = B(IJ) - B(KJ)*A(IK)/A(KK)	02940000
C		02950000
C	WRITE A AND B AFTER STEP K OF REDUCTION	02960000
C		02970000
	WRITE(3,1300) K	02980000
	WRITE(3,1000)	02990000
	CALL MTXWRT(A,N,N)	03000000
	WRITE(3,1100)	03010000
	CALL MTXWRT(B,N,M)	03020000
	90 CONTINUE	03030000
C		03040000
C	BACKSUBSTITUTION	03050000
C		03060000
	NN = N*2	03070000
	DO 110 J = 1, M	03080000
	NJ = (N-1)*M + J	03090000
	B(NJ) = B(NJ) / A(NN)	03100000
	IIMAX = N - 1	03110000
	IF(IIMAX) 110,110,95	03120000
	95 DO 110 II = 1, IIMAX	03130000
	I = N - II	03140000
	IJ = (I-1)*M + J	03150000
	II = (I-1)*N + I	03160000
	I2 = I + 1	03170000
	DO 100 L = I2,N	03180000
	IL = (I-1)*N + L	03190000
	LJ = (L-1)*M + J	03200000
	100 B(IJ) = B(IJ) - A(IL)*B(LJ)	03210000
	B(IJ) = B(IJ) / A(II)	03220000
	110 CONTINUE	03230000
C		03240000
C	WRITE RESULT	03250000
C		03260000
	WRITE(3,1400)	03270000
	CALL MTXWRT(B,N,M)	03280000
	RETURN	03290000
	1000 FORMAT(//11H MATRIX A/)	03300000
	1100 FORMAT(//11H MATRIX B/)	03310000
	1200 FORMAT(//17H ROWS EXCHANGED)	03320000
	1300 FORMAT(//5H STEP,12,13H OF REDUCTION)	03330000
	1400 FORMAT(//11H MATRIX X/)	03340000
	END	03360000

```

SUBROUTINE MTXWRT(A,M,N)
DIMENSION A(1)
DO 1 I = 1, M
KBEG = (I-1)*N + 1
KEND = KBEG + N - 1
1 WRITE(3,1000) (A(K),K=KBEG,KEND)
RETURN
1000 FORMAT(12F10.5)
END
03370000
03380000
03390000
03400000
03410000
03420000
03430000
03440000
03450000

```

TIMSER 入力例

```

// JOB TIMSER
// EXEC PROC=PNCUSERL
// EXEC TIMSER
    ATMOSPHERIC WATER TRITIUM 1981 NAGASUNA
        50          4          2 -210.      20.
63.      108.      60.      158.      138.      136.      80.      207.
215.     165.     167.     149.     151.     168.     163.     205.
100.     90.      105.     195.     127.     189.     183.     161.
121.     135.     83.      43.      74.      104.     74.      61.
102.     121.     88.      149.     230.     107.     82.      73.
88.      47.      92.      132.     83.      113.     89.      117.
104.     87.
/*
// EXEC PROC=UA
/8

```