

## 「安全確認を目的とした魚介類中 トリチウム迅速分析法」

玉利俊哉\* §

### 1. はじめに

分析測定における検出感度（検出下限値）の設定は、調査の規模、必要試料量、処理に要する時間、測定の必要時間、そして費用に直接関係する重要な事項であり、先ず調査の目的を明確にし、それに応じて慎重に設定されるべきである。定められた基準を下回ることを確認する等の安全確認、ある一定の感度を設定して経年変動を把握するモニタリング、出来る限り有意な数値を得、解析、評価する研究等、それぞれ分析処理に供する試料量が大きく異なることも多く、多量の試料が必要な場合はサンプリングによる試料確保さえ困難であることもある。

福島第一原子力発電所事故以降、国内における飲料水、食品等の放射性物質に係る基準が定められ、基準を下回ることを確認すること（安全確認）を目的とし、これに合わせた検出感度を設定したGe半導体検出器によるスクリーニング測定は既に一般化している。すなわち施設周辺環境モニタリング等において実施される、乾燥 - 灰化等による濃縮処理後、およそ1日かけて測定する念入りな手法ではなく、生試料のまま測定用容器に充填し、短時間で測定する迅速手法である。Cs-134+137については一般食品の基準値100Bq/kgに対し、魚介類の場合生2kgを直接測定し、1Bq/kg生を下回る程度の検出下限値が得られる十分な感度設定で測定されている。

一方、生物試料中トリチウム分析は、これまでは主に施設周辺モニタリングを目的とし、多量の試料を用い、前処理は煩雑で手間、時間がかかる手法で行われてきた。しかしこれは多数の試料の迅速な安全確認に対して適用することは困難である。トリチウムに係る魚介類の安全確認を目的とした場合の分析手法最適化を行い、迅速に安全確認が可能なスクリーニング手法として確立したものを今回紹介する（玉利ら、2020）。

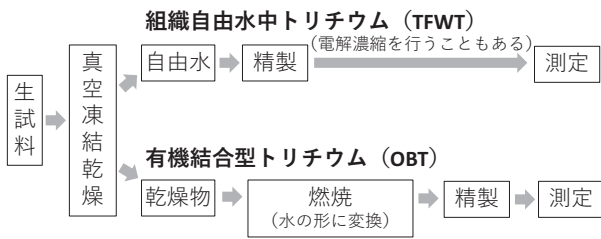
### 2. 現在の環境トリチウム濃度レベルと環境モニタリングにおけるトリチウム分析

大気圏核実験による影響が最大であった1960年代から50年以上経過した現在、一般環境中のトリチウム濃度は希釈、拡散と12.3年の半減期による減衰によって相当低くなっており、現在の河川水中トリチウム濃度は0.5Bq/L前後、海水中トリチウム濃度はさらに低く、0.1Bq/Lを下回る程度である（Akata *et al.*, 2016; Ohtsuki *et al.*, 2023）。日本における環境水のトリチウム分析では、一般的に蒸留精製した試料水50mLを100mL測定容器内でシンチレータと混合し、低バックグラウンド仕様の液体シンチレーションカウンタ（以下LSC）により500~1,000分の測定が行われるが、その検出下限値は0.3~0.5Bq/Lであるため、現在の環境トリチウム濃度は検出することが困難なレベルにあるといえる。環境モニタリングにおいて、このトリチウム濃度レベルを有意な数値として評価するためには、水試料を電気分解することでトリチウムを濃縮する、いわゆる電解濃縮法を用いる必要がある。これにより検出下限値0.05Bq/L程度が得られるが、濃縮に供する試料水が1 Lほど必要となり、濃縮前に行う蒸留精製、電解濃縮、濃縮後の再蒸留といった処理を経て測定終了するまで30日程度を要する。

生物試料中のトリチウムは、組織自由水に含まれるトリチウム（TFWT）、有機結合型トリチウム（OBT）の形態として存在する。一般的にこれらの形態毎にトリチウム分析は行われるが、その概要を第1図に示す。先ず生試料を真空凍結乾燥により自由水と乾燥試料に分別する。得られた自由水を有機物分解、蒸留により精製しTFWT試料水とする。得られる自由水の量が多い場合には電解濃縮を行うケースもある。乾燥試料は石英管中で酸素を流しながら燃焼して燃焼水を得た後、自由水と同様の処理を行いOBT試料水とする。得られる燃焼水は少量であるため、電解濃縮は通常行われない。精製された試料水はシンチレータと混合し、LSCにより測定される。測定される濃度単位は水体积当たりであるBq/Lであるが、試料の含水率と水素含有率を用いて試料重量当たり濃度単位 Bq/kg生に変換される。TFWT、OBTの目標

\* 一般財団法人九州環境管理協会 調査分析部（〒812-0004 福岡市東区松香台1-10-1）

§ E-mail: tamari@keea.or.jp



第1図 一般的な生物試料中トリチウム分析法の概要

検出下限値を、現在の環境トリチウム濃度に合わせて設定すると、約1,200g生という多量の試料が必要であり、処理に多くの日数が必要となる上、装置は大型化し、複数試料の同時処理が困難となる。TFWTを電解濃縮法で分析するケースが最も日数がかかり、分析必要日数は最短で1.5か月である。このように、環境モニタリングにおけるトリチウム分析では、多くの労力と時間が費やされている。

### 3. 魚介類中トリチウム迅速分析法

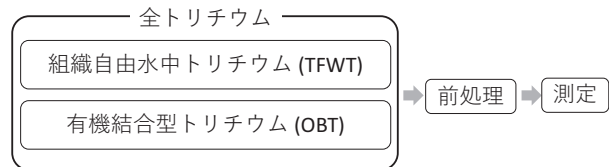
#### 1) 目標検出下限値の設定

安全確認のための検出感度は、基準、ガイドラインが存在する場合、それに基づいて設定するのが合理的である。食品については、CODEX委員会により輸入による国民の平均被ばく線量評価のための放射性核種に係るガイドラインレベルが定められている (FAO/WHO, 1995)。トリチウムに関してはOBTのみが示されており、乳児用食品について1,000Bq/kg、乳児用食品以外の食品について10,000Bq/kg がガイドラインレベルとなっている。安全確認のための目標検出下限値は、乳児用食品のガイドラインの1/10である100Bq/kgに設定した。この目標に対する分析の規模を次に考える。一般環境モニタリングにて使用される低バックグラウンドLSCの感度は、測定水10mLを小容量20mLの低拡散ポリエチレン製バイアルの測定容器で測定した場合、50min測定で約5.5Bq/Lである。魚介類供試量を、取扱い易さを考慮して10g生とし、これの全てがLSC測定されたと仮定すると、試料重量あたりの検出下限値は5.5Bq/kg生であり、目標検出下限値を十分に達成可能であることがわかる (実際には前処理で得られた回収水量の7割程度が測定されるため、これよりわずかに高い検出下限値となる)。10g生という少量の供試量で十分に分析可能であることは、処理時間の短縮、装置の小型化、複数試料の同時処理による

分析可能数増加に繋がる。

#### 2) 測定対象とするトリチウム形態の設定

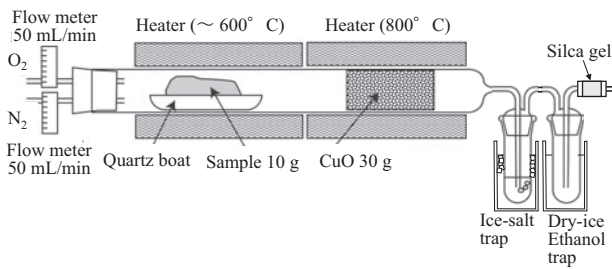
一般的に生物試料のトリチウム分析は、真空凍結乾燥により自由水と乾燥物を分別し、自由水でTFWTを、乾燥物でOBTを別々に前処理、測定するが、1試料あたり2種の分析測定を行うことになり迅速性に欠ける。本手法では迅速に安全確認を行うためにTFWTとOBTを区別せず、その試料に含まれる全トリチウム (TFWT+OBT) を評価することとした (第2図)。1試料につき前処理、測定を1回とすることで分析時間は短縮され、操作は簡便化される。



第2図 全トリチウム迅速分析のイメージ

#### 3) 魚介類中トリチウム迅速分析法

魚介類中トリチウム迅速分析法の概要は、試料を生のまま石英管中で徐々に加熱、燃焼させ、自由水と燃焼水をまとめて混合試料水として回収し、測定するものである。燃焼装置図を第3図に示す。外径2.5cm、長さ60cmの石英管を用い、石英管後部には試料から発生する燃焼ガスを酸化するための酸化銅を配置し、これを管状炉により800℃で加熱する。水回収系のトラップは2段構成としており、1段目は予め無トリチウム水5mLを添加したバブリングによる氷-塩冷却トラップであり、2段目は捕集をより確実にするためのエタノールドライアイスによる低温冷却トラップである。生試料は試料皿に載せ、管前方に挿入し、酸素、窒素混合ガスを流しながら試料部の管状炉を徐々に昇温し、最終的に600℃として試料を完全に燃焼させる (本工程の所要時間は約4時間である)。トラップには、昇温工程初期に試料の自由水が捕集され、その後燃焼水が混合捕集される。魚試料の場合、この工程で得られる回収水は、予め添加した無トリチウム水を含めて約14mLとなる。回収水は酸性となるが、その中和のためにNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を少量、さらに溶存する有機物の分解のためにKMnO<sub>4</sub>を少量加えて蒸留し、測定用試料水とする。測定用試料水10mLとシンチレータ10mL



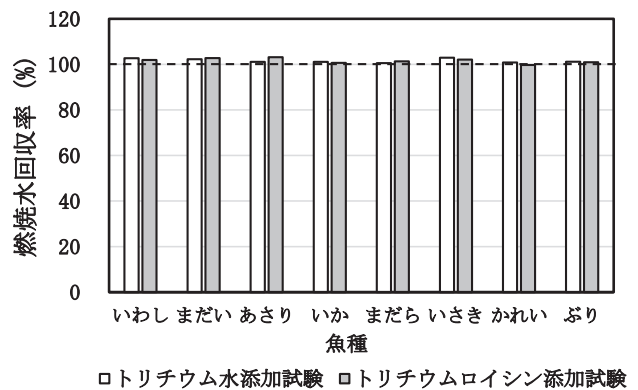
第3図 燃焼装置

(Ultima Gold uLLT, Perkin Elmer)を20mL低拡散ポリエチレン製測定バイアル中に混合し、低バックグラウンドLSCにて50min測定する。LSC測定によって得られる濃度、検出下限値は、予め添加された無トリチウム水5mLを含む回収水あたりの濃度である。後述するが、加熱 - 燃焼工程における回収水の収率は完全であるので、測定により得られた濃度から回収水中のトリチウム全量を計算し、分析供試重量で除することで試料重量当たり濃度は容易に算出される。試料重量あたりの検出下限値は、低バックグラウンド仕様LSCによる50min測定で10Bq/kg生を下回る程度であり、目標検出下限値100 Bq/kg生を充分達成している。さらに、全トリチウム (TFWT+OBT) が試料重量当たり10Bq/kg生未満であることは、TFWTも、OBTも、それぞれ10Bq/kg生未満であることを意味する。CODEXガイドラインにおいて、トリチウムはOBTが対象とされているため、この点は重要である。分析必要時間は1検体の場合、生試料の捌き作業開始から測定終了まで最短で約11時間、このうち人手が必要な作業時間は約6時間であり、大幅な時間短縮と省力化を達成した。

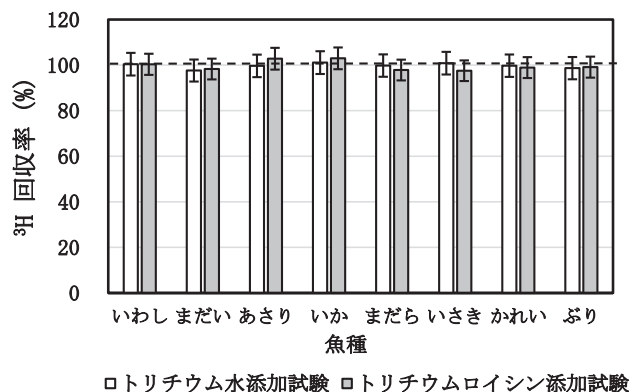
4) 本分析手法の妥当性評価

本手法の妥当性確認のため、TFWTの試験としてトリチウム標準溶液(日本アイソトープ協会製)を希釈したトリチウム水を、OBTの試験としてトリチウムでラベルされたロイシン (L-leucine [4, 5 - 3H], American Radiolabeled Chemicals) から調製した溶液を用い、一定量を魚介類生試料10gの数か所にマイクロシリンジで注入し、8種の魚介類を使用して試験した。得られた回収水の収率を第4図に示す。試料から回収されるべき理論水量は、試料の含水率と水素含有率を別途測定した結果から算出される。この理論水量に対する、試験における回収水量の収率は、すべての試験についてほぼ100%であり、回収水の損失はほとんどな

いことが確認された。さらに、添加したトリチウム量に対する、分析測定により得られたトリチウム量の収率を第5図に示す。トリチウム水添加試験、トリチウムロイシン溶液添加試験双方とも、トリチウムの回収率はほぼ100%であった。これらのことから、本実験系は全トリチウム分析として妥当なものであるといえる。一方、LSC測定により得られた体積当たり濃度単位Bq/Lを試料重量あたりの濃度単位Bq/kg生に変換するためには、含水率と水素含有率を別途測定する必要があるが、迅速性を損なう。これらの試験結果により、本実験系を用いる場合は回収水とトリチウムの損失は無いことが確認されていることから、生試料重量あたりの濃度は、含水率と水素含有率の測定を行わずに、回収水中のトリチウム絶対量と分析供試量から計算して良いといえる。



第4図 回収水の収率



第5図 トリチウムの収率

5) 本手法により確認可能な線量

摂取による内部被ばくへの寄与の程度は放射性核種毎に異なるため、安全確認は線量により評価されるべきである。本手法による魚介類試料中全



トリチウム分析の検出下限値は10Bq/kg生程度である。一方、Cs-137について、生2kgをGe半導体検出器により安全確認のための測定を行った場合の代表的な検出下限値は1Bq/kg生程度である。検出下限値を濃度で比較し、本手法による魚介類中トリチウム安全確認は感度が足りず劣っている、とするのは間違いであり、検出下限値相当濃度の魚介類を摂取した場合の年間内部被ばく線量で考える必要がある。摂取による年間内部被ばく線量 (mSv/年) は、[放射性物質の濃度 (Bq/kg)] × [年間摂取量 (kg)] × [実効線量係数 (mSv/Bq)] で計算される。令和元年国民・健康栄養調査 (厚生労働省, 2020) によると、日本人の年間魚介類摂取量は $13.7 \pm 21.0$ kgである。魚介類を多量に摂取するグループを平均 + 標準偏差×3で設定し、年間76.7kgとする。また、トリチウムのTFWT, OBTの実効線量係数はそれぞれ $1.8 \times 10^{-8}$ ,  $4.2 \times 10^{-8}$ mSv/Bqであり、Cs-137は $1.3 \times 10^{-5}$ mSv/Bqである。本手法における全トリチウムでは、より安全側の評価とするためにOBTの実効線量係数を用いるものとする。これらの条件から摂取による年間内部被ばく線量を計算して考えると、魚介類を多量に摂取した場合においても、全トリチウム濃度が10Bq/kg生未満であることは、摂取による年間内部被ばく線量が $3.2 \times 10^{-5}$ mSv未満であることが確認されることとなる。同様にCs-137が1Bq/kg生未満であることは年間 $1.0 \times 10^{-3}$ mSv未満であることが確認されることとなる。つまり、本手法による全トリチウムスクリーニングは、より低い線量まで評価しているといえる。また、これらは国際放射線防護委員会 (ICRP) が提案している一般人の年間被ばく線量限度である1mSv (自然放射線を除く) を大きく下回っている。

#### 4. まとめ

トリチウムに係る魚介類の安全確認を目的とした場合の分析手法最適化を行い、迅速に安全確認

が可能なスクリーニング手法を確立した。生試料10gを管状炉で加熱、燃焼することでTFWTとOBTを混合して回収し、全トリチウムとして分析することにより、分析開始から最短約11時間で結果が得られ、大幅な時間短縮を実現した。低バックグラウンドLSCを測定に使用した場合の検出下限値は、全トリチウムとして約10Bq/kg生 (試料重量あたり) であり、CODEX委員会によりOBTとして設定されている乳児用食品のガイドライン1,000Bq/kg に対し、本手法は十分な検出感度を有している。この検出下限値を、摂取による内部被ばく線量に換算して考えると、多量に魚介類を摂取した場合においても年間 $3.2 \times 10^{-5}$ mSv未満であることを本手法は確認可能である、といえる。これは一般公衆の年間線量限度1 mSv/年に対して大変低い値である。

#### 引用文献

- 玉利俊哉・島長義・百島則幸 (2020) . 線量評価のための魚介類中トリチウム迅速分析法. 保健物理, **55**, 136-143.
- Akata, N., Tanaka, M., Kato, H., Yamanishi, H., Kakiuchi, H., Hayashi, H., Miyake, H. and Nishimura, K. (2016). Long-term monitoring of tritium concentration in environmental water samples collected at Tono area, Japan. *Plasma Fusion Res.*, **11** (1305032).
- Ohtsuki, S., Shirotani, Y. and Takata, H. (2023). Distributions of tritium and <sup>137</sup>Cs in coastal seawater and biota off Aomori and Iwate prefectures, Japan. *J. Oceanogr.* Doi.org/10.1007/s10872-023-00697-2.
- FAO/WHO (1995). Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed, codex stan 193-1995.
- 厚生労働省 (2020). 令和元年 国民健康・栄養調査報告, 厚生労働省, 東京, 1-232.