

海産物の組織内自由水(TFWT)と 有機結合型トリチウム(OBT)の 迅速分析手法開発

日本原子力研究開発機構
廃炉環境国際共同研究センター
環境影響研究ディビジョン
放射線計測技術開発グループ
○藤原 健壮、 桑田 遥※

※現在：弘前大学

トリチウム：水素の放射性同位体 3重水素 ^3H
 半減期：12.32年 ベータ崩壊(18.6keV)

地球環境においては、
 トリチウム水(HTO)として存在。
 生物学的半減期が短い。

光合成などにより、有機結合型トリチウムが生成する。

OBT
 Organically Bound Tritium

TFWT
 Tissue Free Water Tritium

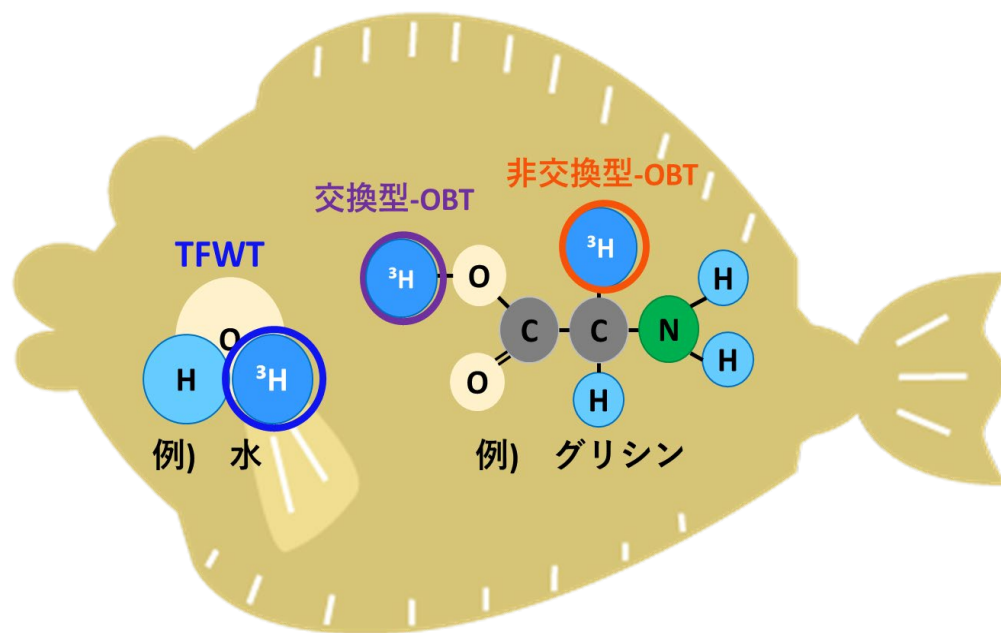
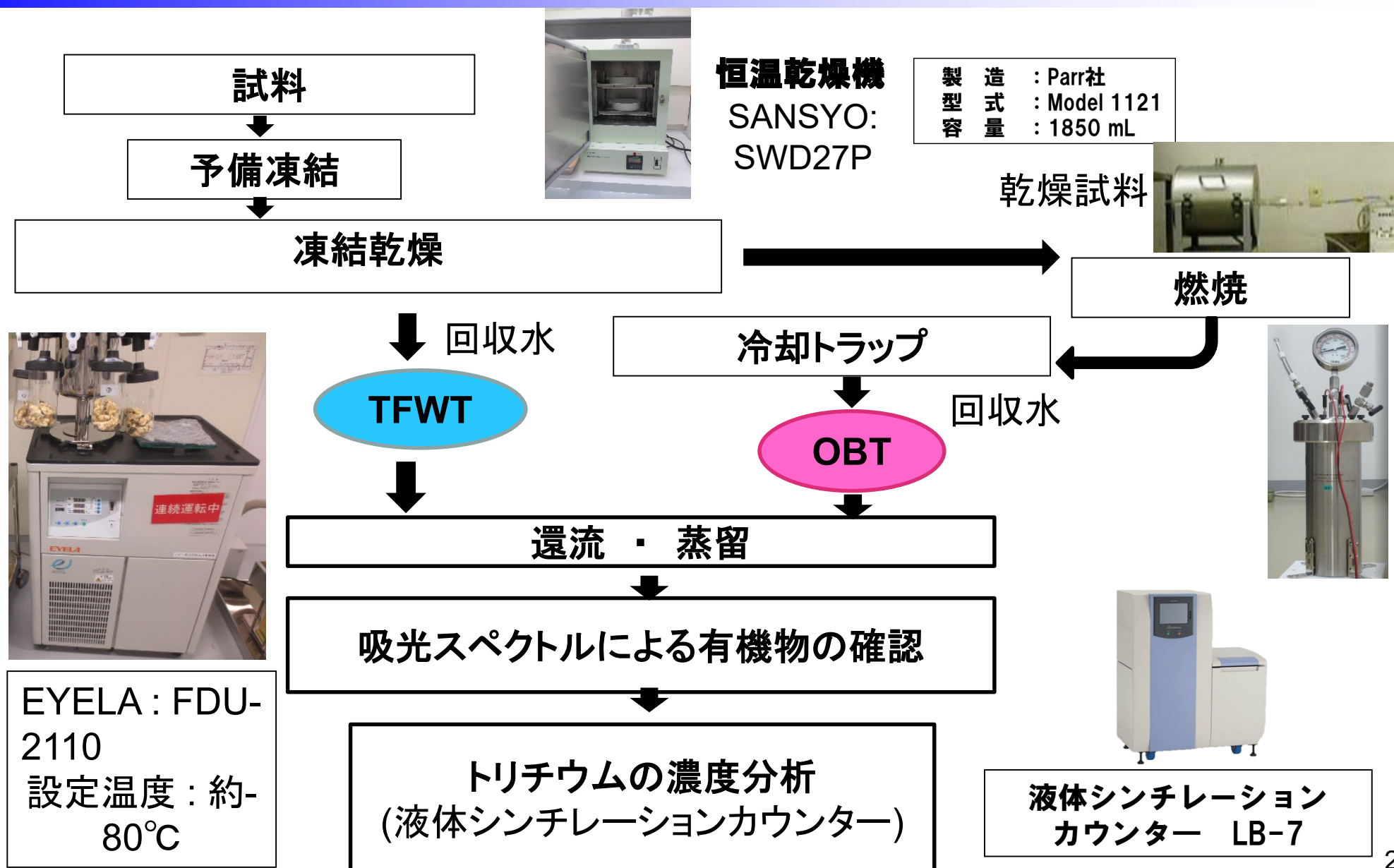


図 1 生体中のトリチウムの化学状態
 トリチウムは生体内で組織内自由水(TFWT)と有機結合型トリチウム(OBT)の状態で存在する。

(背景) 有機結合型トリチウムの測定手法(公定法)



有機結合型トリチウムの分析については、
水にする前処理が必要な場合、多段の前処理が必要。

その各工程において、迅速化や簡素化できないかを検討

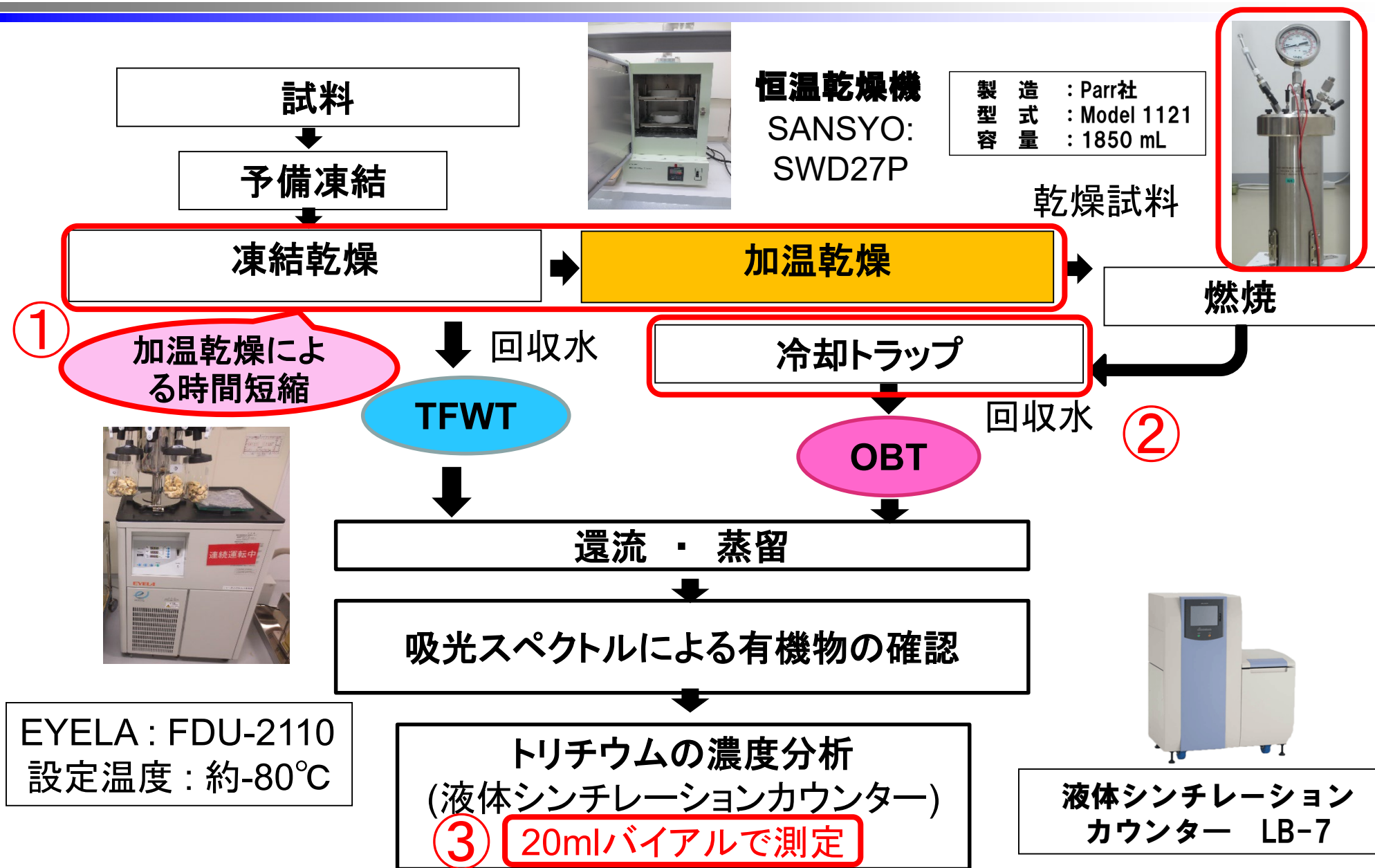
①凍結乾燥工程の短縮化

②燃焼工程の短縮化・簡素化

JAEA計測グループの所掌する機器での最適化から

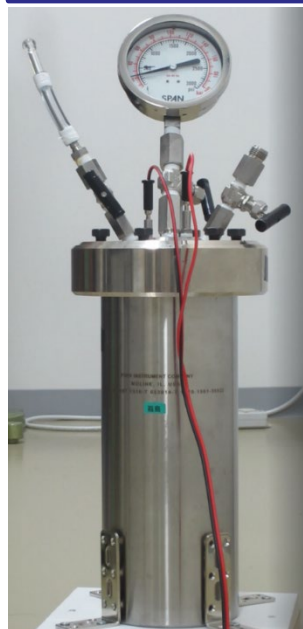
③被ばく評価や検出下限値の目的設定による最適化

(目的)有機結合型トリチウムの測定手法(改良点)

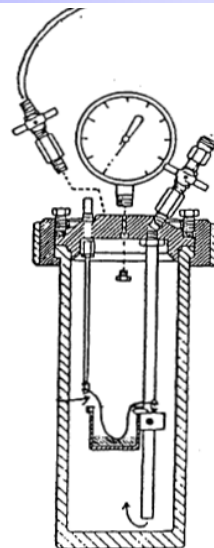


(目的) 迅速燃焼装置について

迅速燃焼装置（チェンバ）



製	造	: Parr社
型	式	: Model 1121
容	量	: 1850 mL



- ・ 試料充填最大量 **10g**程度
- ・ 酸素充填量約 $20\text{kg}/\text{cm}^2$

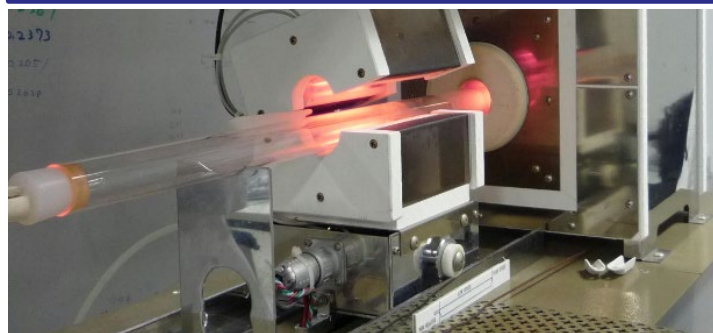
迅速燃焼装置

- ・ 試料燃焼時に詳細な観察が不要
- ・ 1回の燃焼にかかる時間が短い

石英管燃焼装置

- ・ 任意の量の燃焼が可能

石英管燃焼装置

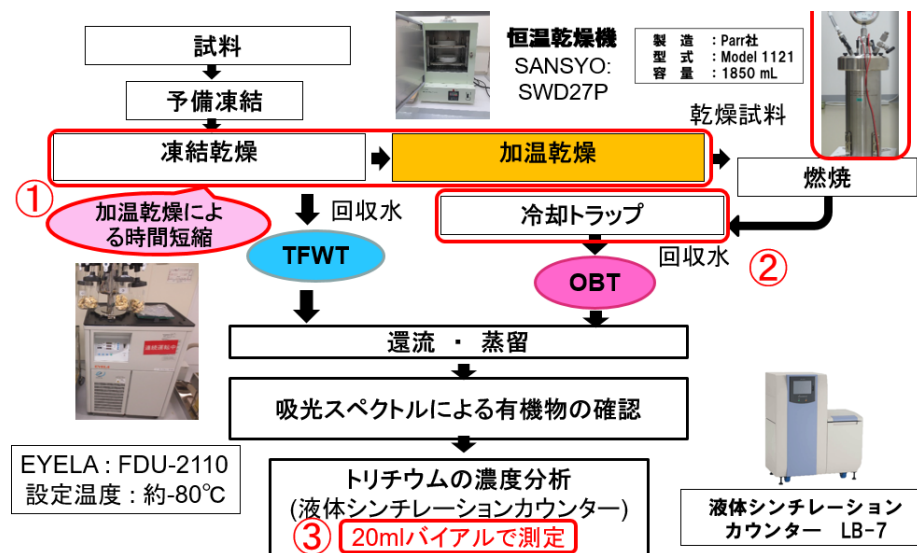


①凍結乾燥工程の短縮化

②燃焼工程の短縮化・簡素化

③被ばく評価や検出下限値の目的設定による最適化 これまでの結果

④国際協力について



①凍結乾燥工程の短縮化：乾燥処理の流れ

環境試料(可食部)



凍結乾燥機



EYELA : FDU-2110
設定温度 : -80℃

加温乾燥機

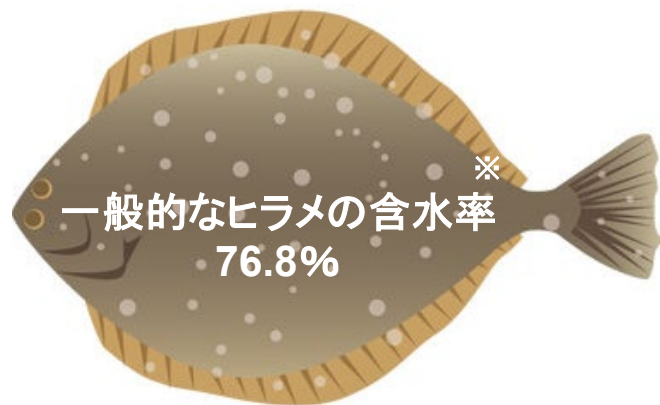
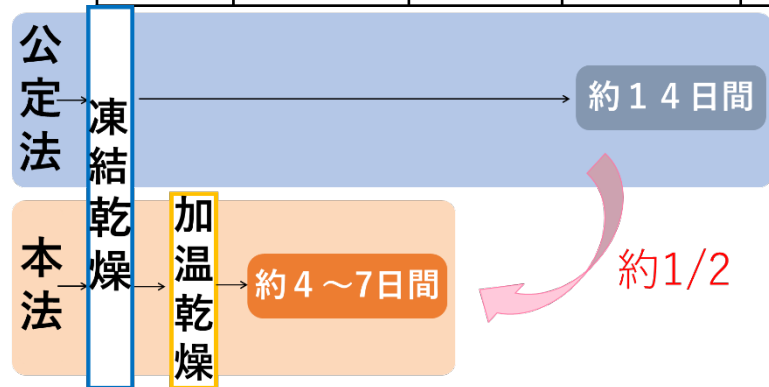


SANSYO :SWD27P
設定温度 : 70℃

①凍結乾燥工程の短縮化：加温乾燥導入の結果

表1 乾燥工程における乾燥日数と乾燥重量の変化

	総供試量 (g)	凍結乾燥			加温乾燥		
		時間 (日)	重量 (g)	TFWTの回収率 (%)	時間 (日)	重量 (g)	乾燥工程で飛ば した水分率(%)
公定法	3090	13(恒量)	717	76.8			
a	3001	1.0	1312	56.3			
b	3100	3.0	736	76.3	1.0	735	76.3
c	3050	5.0	662	78.3	2.0	661	78.3



①凍結乾燥工程の短縮化：加温乾燥導入の結果2

表. 恒量到達時間とサンプル量の関係

	Sample amount (g)	Freeze-drying			Heat-drying		
		Drying Time (Day)	Weight (g)	Yield of TFWT (%)	Drying Time (Day)	Weight (g)	Amount of water removed in the drying process(%)
①	400.5	2.0	97.5	75.7	2.0	84.3	79.0
②	300.8	2.0	68.7	77.2	2.0	65.0	78.4
③	200.9	1.0	58.8	70.7	2.0	43.9	78.2
④	106.5	1.0	25.1	76.4	2.0	24.0	77.5

- 200gでは3日で恒量に到達している。
- このシステムでは、サンプルの処理量と時間を考えたとき200gが最適と考えられる。

● 同位体交換等の影響を抑えたシステムに改良

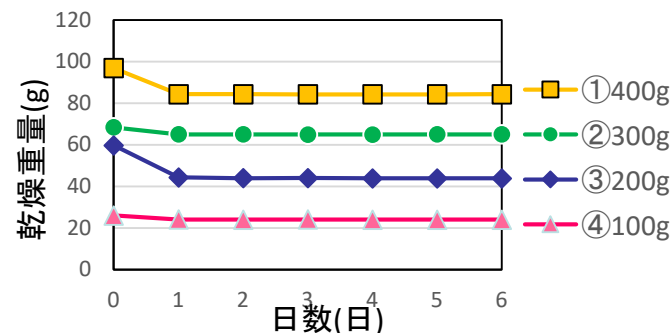


図2 加温乾燥重量の変化

①凍結乾燥工程の短縮化：加温乾燥システムの改良



- ・同位体交換の影響を抑えるため、凍結乾燥のセルをそのまま加温が出来るよう改良した。
- ・温水を循環することにより昇温させた。
- ・200gの試料で温水の温度を調整し、容器の表面の温度を測定した。



①凍結乾燥工程の短縮化：加温乾燥システムの改良

水温 : 50°C
容器表面 : 35°C ~ 40°C



水温 : 70°C
容器表面 : 55°C ~ 60°C



水温 : 80°C
容器表面 : 65°C ~ 70°C

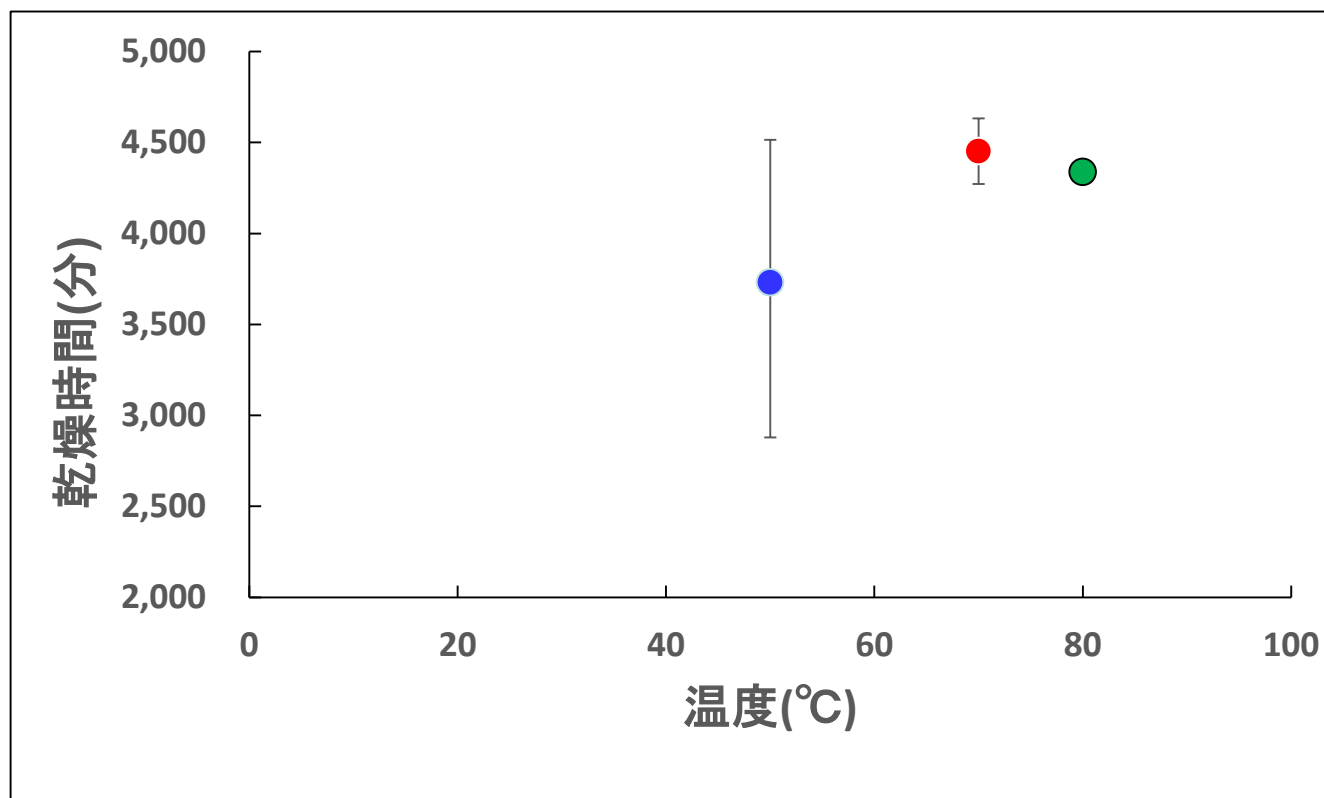


凍結乾燥のみ



- ・表面の変色は目視では水温が70度程度では起こっていなかった。
- ・80°C設定では黄色い。

①凍結乾燥工程の短縮化：加温乾燥の結果



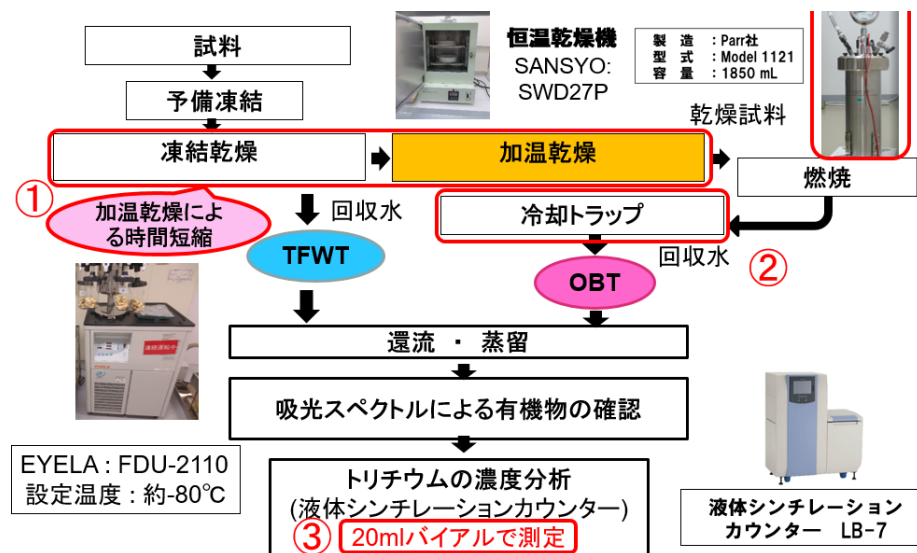
- ・凍結乾燥瓶1本あたりの供試料量が200gの場合、**凍結乾燥だけで90%の水分を回収、加温乾燥で残り10%を1000~2000分程度で回収。**
- 温度の依存性を確認するため、
試料量を多くした場合の加温温度と乾燥時間について検討する。
- ・同位体交換の少ない温水によるデータの蓄積を行い評価を行う。

①凍結乾燥工程の短縮化

②燃焼工程の短縮化・簡素化

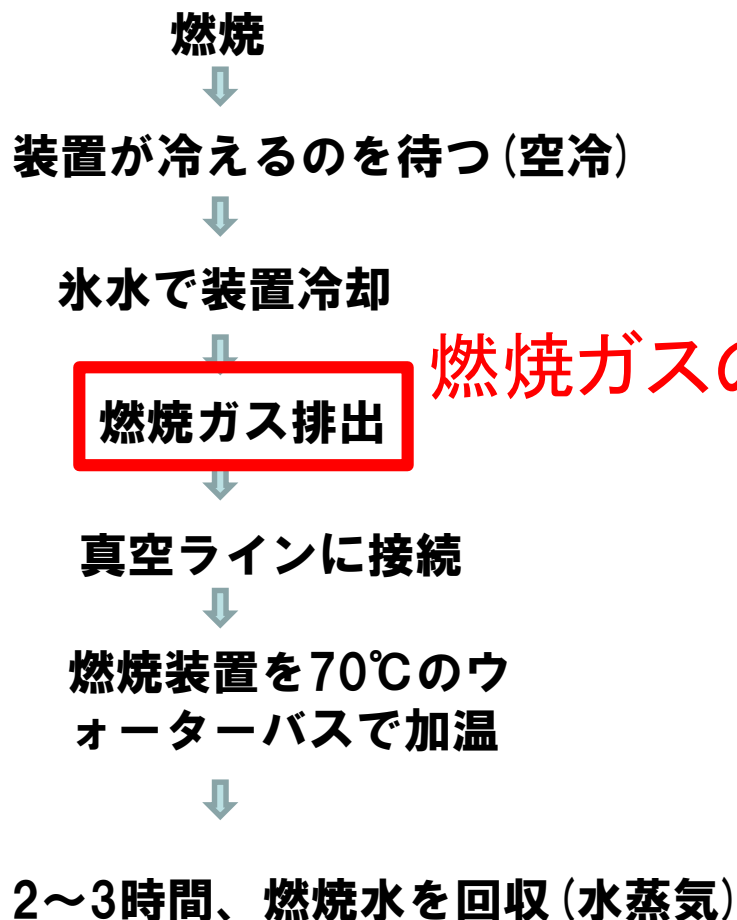
③被ばく評価や検出下限値の目的設定による最適化 これまでの結果

④国際協力について



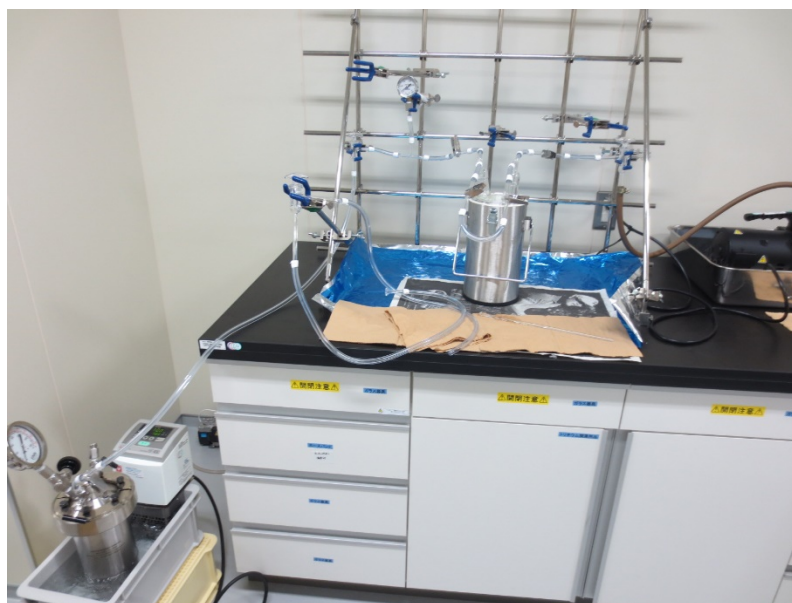
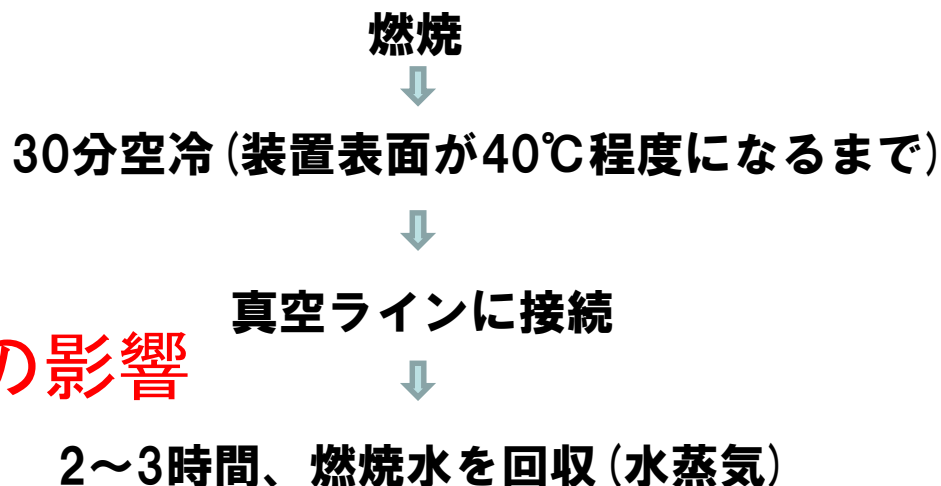
② 燃焼工程の短縮化・簡素化：燃焼水回収評価

○ 文科省マニュアル



燃焼ガスの影響

○ 本法



牧草（フランス）

○公定法

	①	②	③
乾燥試料	4.0	4.0	4.0
燃焼水量	1.7	1.8	1.6

○本法

	①	②	③
乾燥試料	4.0	4.0	4.1
燃焼水量	1.6	1.6	1.8

ヒラメ（福島県沖）

○公定法

	①	②	③	④
乾燥試料	10.2	10.1	10.5	10.2
燃焼水量	5.5	4.6	4.3	4.5

○本法

	①	②	③	④
乾燥試料	10.1	10.2	10.3	10.2
燃焼水量	5.2	5.5	4.6	4.7

牧草、ヒラメの燃焼水量を比較した場合、同様の回収率が得られた。
今後他の魚種で測定をすることにより、手法の一般化を目指す。

②燃焼工程の短縮化・簡素化：燃焼水中のイオン

燃焼後の回収水をイオンクロマトグラフィーと電気伝導度計で各イオンを測定

サンプル名	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
公定法による燃焼水	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.26	<0.05	< 0.1	< 0.2	< 0.2
公定法による燃焼水回収 前のガスをバブリング	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.32	0.05	< 0.1	< 0.2	< 0.2
本法	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.23	0.11	< 0.1	< 0.2	< 0.2
鉍泉水	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 1	< 0.5	0.21	<0.05	< 0.1	< 0.2	< 0.2

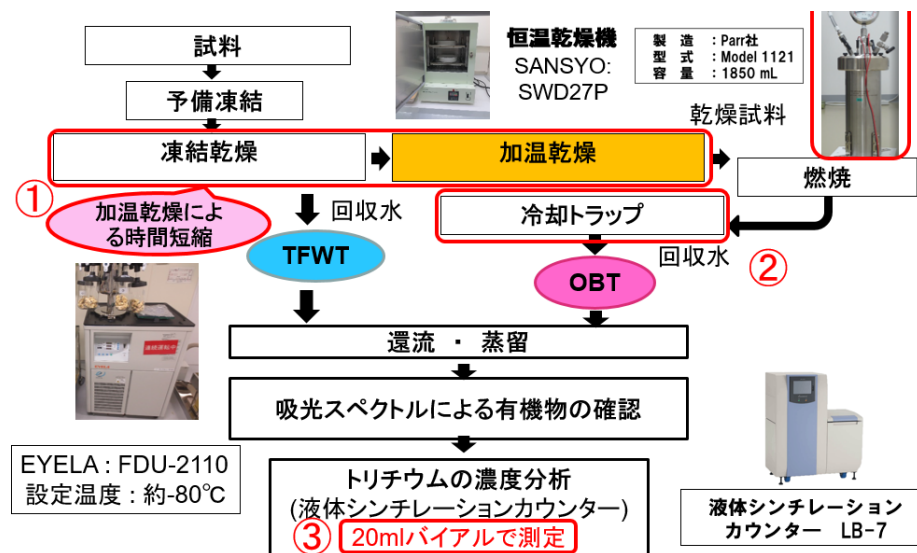
- ・イオンクロマトグラフィーで測定した結果、本法と工程法において差がない。
- ・Naは鉍泉水の結果から天然由来と思われる。
- ・アンモニウムイオンについては、公定法や本法でも回収し切れていない？
⇒燃焼水量の結果からは回収率に変動はなかった。
- ・トリチウム濃度の影響はないと考えられるが、
様々なサンプルで検証することが必要
- ・真空ポンプや回収装置のダメージを評価する必要がある。

①凍結乾燥工程の短縮化

②燃焼工程の短縮化・簡素化

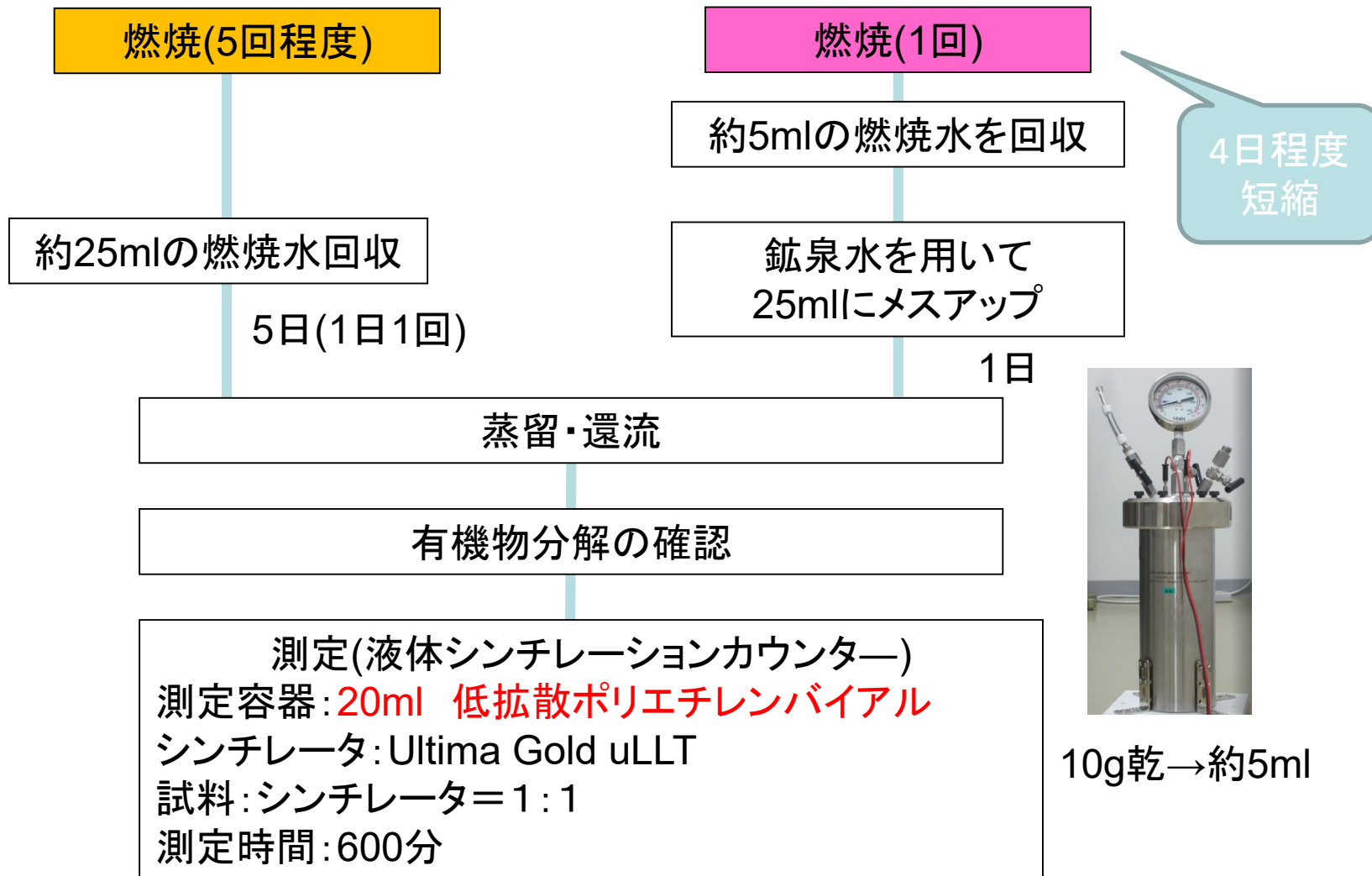
③被ばく評価や検出下限値の目的設定による最適化 これまでの結果

④国際協力について



③分析データの最適化：モチベーション

希釈によるエラーの増加や測定に用いる容器等を検討する中で、検出下限値の上昇に伴う被ばく影響などを評価した。



③環境試料(ヒラメ)のデータ

表. 福島県沖ヒラメのトリチウム濃度及び被ばく影響評価

	採取日	TFWT(Bq/kg-生)		預託実効線量 (mSv)	OBT(Bq/kg-生)		預託実効線量 (mSv)
		濃度	DL		濃度	DL	
5回燃焼	2016.12.22	ND	0.96	6.3E-07	ND	0.16	2.5E-07
1回燃焼	2016.12.22	ND	0.96	6.3E-07	ND	0.73	1.1E-06
1回燃焼	2018.12.18	ND	0.90	5.9E-07	ND	0.84	1.3E-06

預託実効線量は100gのヒラメを365日食べた時の評価である。

福島県沖で採取したヒラメのTFWT及びOBTはすべて検出限界値未満であった。
DLを用いて内部被ばく評価を行ったとしても年間の被ばく線量の限度である
1mSvを大きく下回る結果となった。



緊急時のモニタリング時においてスクリーニングレベルでトリチウムの濃度を
把握する上では、1回の燃焼分のDLでも十分評価は可能である。

③液体シンチレーション用バイアル容器の検討

20mlバイアルでの測定結果について、下記条件で比較を行った。

	市販線源 低カリウム ガラスバイアル	非密封線源 低カリウム ガラスバイアル	非密封線源低拡 散ポリエチレンバ イアル	市販線源低拡散 ポリエチレンバイ アル
測定値濃度 (Bq/L)	199.8	210.7	169.1	139.1
測定時間(分)	550	550	550	550
BG GROSS	6343	6112	518	518
試料 GROSS	16619	15620	10053	10053
効率	16.63	14.95	19.10	20.77
Net count (cpm)	18.68	17.29	17.34	17.34



低カリウム
ガラスバイアル

低拡散ポリエチレン
バイアル

現在、弘前大学との共同研究で
測定装置とカクテル剤の影響について検討中

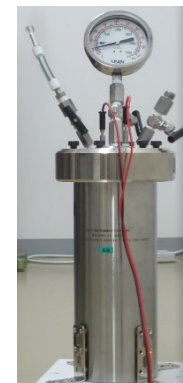
- ①凍結乾燥工程の短縮化
- ②燃焼工程の短縮化・簡素化
- ③被ばく評価や検出下限値の目的設定による最適化
これまでの結果
- ④国際協力について

④国際協力について

2018年のOBT分析の相互比較に参加し、得られた成果がきっかけで、IAEAのオブザーバーが迅速燃焼装置(Parr Bom)を使用した機構の手法に着目。

2018年10月にIAEAのエンジニアが来所。
分析方法のレクチャーを行う。

2019年10月～11月
IAEAのIsotope Hydrology Laboratoryで
OBTの前処理装置類の組立、設置を行い、
機器類の使用方法等マニュアルの整備を行った。

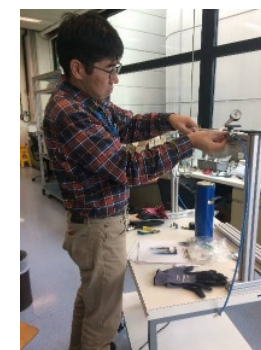


迅速燃焼装置

Parr社製：Model 1121

推測ですが...

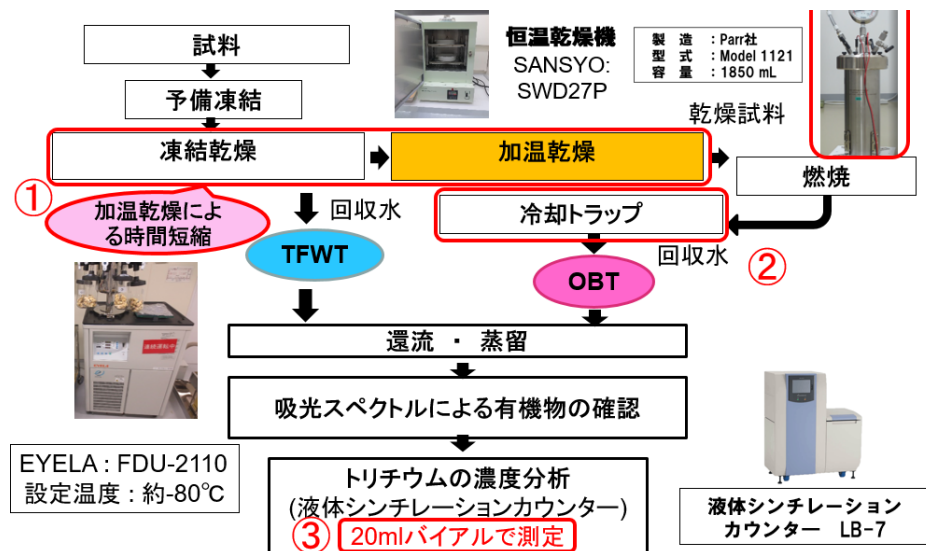
IAEAはH-3のデータベース化に際し、
OBTのデータを独自分析したいニーズあり。
分析前処理に関しては、
サンプルやラボの特性を考えると、
迅速燃焼装置(Parr Bom)が適切。



有機結合型トリチウムの分析については、
多くの前処理が必要であるが、各工程を見直し、

- ① 通常1kgほどの試料を分析する場合、1ヶ月から2ヶ月かかる工程を2週間程度に短縮。200gでは3日程度に短縮。
- ② 燃焼ガスの同時回収により、数日かかる工程を1日程度に短縮。
- ③ 被ばく影響という観点では(1.0Bq/kg生)1.0E-6mSv程度の検出下限値を得た。

今後について



1.0Bq/kg生の検出下限値を実現する際の
最適化を図る。
凍結乾燥の試料量を20g程度として最適化。

様々な試料で処理を行うことにより、
手法の信頼性を確立する。

ご清聴ありがとうございました。

Kuwata H. et al.,
Rapid tritium analysis for marine products in the coastal
area of Fukushima.
Radiation Environment and Medicine, 9, 2020, p.p.28-34.