線量評価のための
魚介類中トリチウム迅速分析法

一般財団法人　九州環境管理協会
玉利 俊哉

2023/1/17
第2回　ALPS処理水モニタリングシンポジウム
～水産物の安全・安心の伝え方～
於 TKP東京駅日本橋カンファレンスセンター

分析測定の感度（どこまで測るか:検出下限値）設定は、目的により異なります

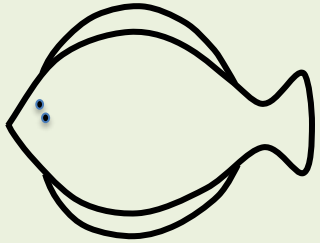
目的によって分析測定の感度設定は異なり、
分析スケール（規模）、必要期間が変わってきます。

目的	得たいこと
安全確認	設定した閾値（例えば基準）未満であることを確認する。
モニタリング	ある目標感度を設定し、その一定の感度で大きな濃度変動がないか監視していく。
調査研究	分布状況、存在程度の把握、評価のため、可能な限り有意な数値を得る。

安全確認目的の測定と環境モニタリング目的の測定
放射性Csの場合

環境モニタリングの場合

目的の例：^{134}Cs、^{137}Csなどの
濃度変動の有無を確認する



乾燥、灰化
約１週間

測定容器(100mL)に充填
(可食部 約2500g 生相当)

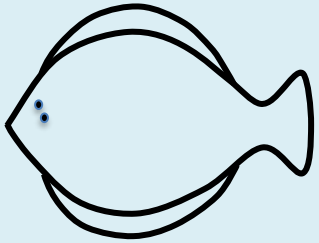
Ge半導体検出器

80,000sec (22時間）測定
Cs-137 検出下限値
約 0.05 Bq/kg生

試料到着後 最短10日ほど必要

安全確認の場合

目的の例： ^{134}Cs+^{137}Csが100Bq/kg未満
であることを確認する。



生のまま

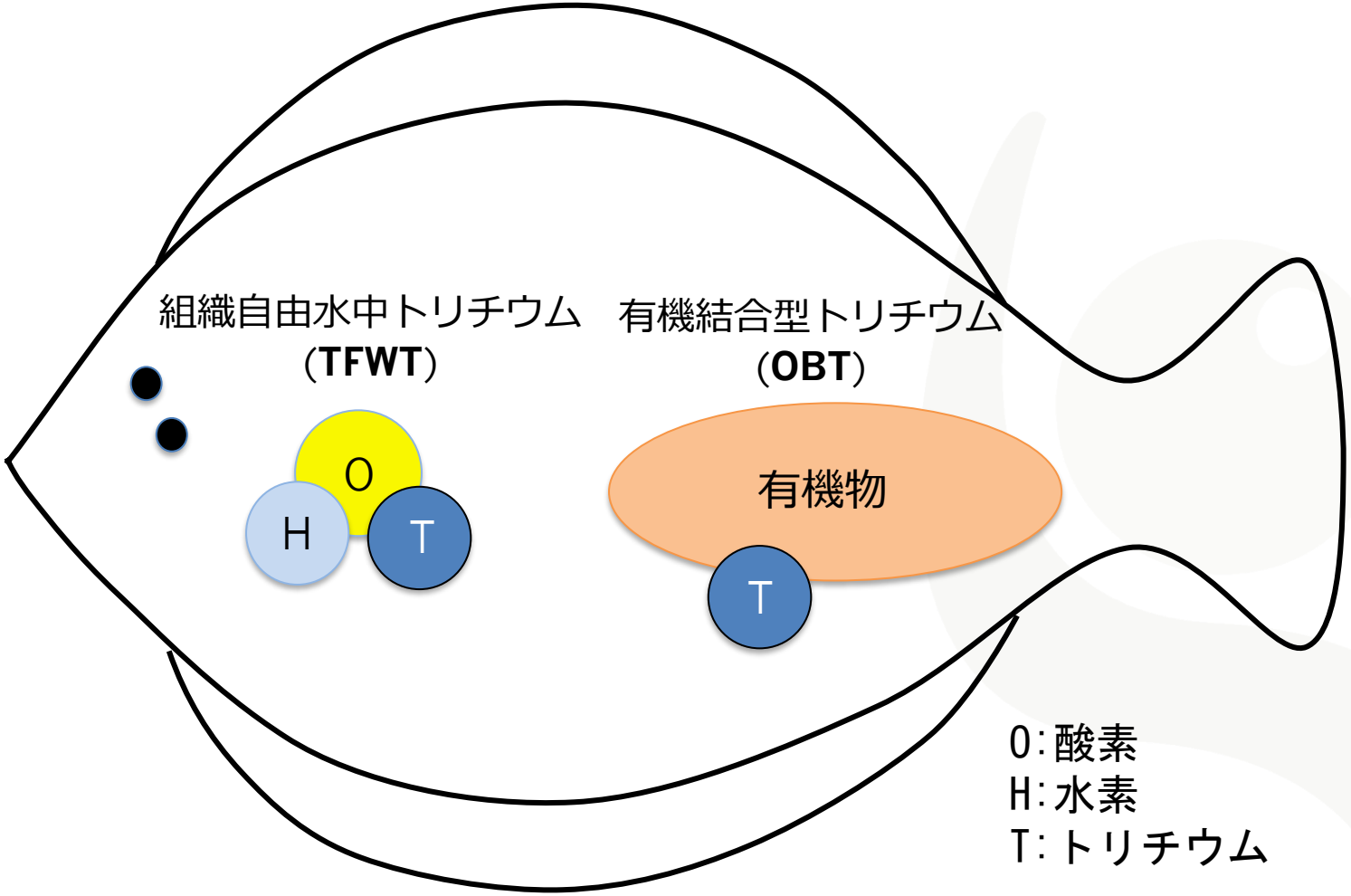
測定容器(2000mL)に充填
(可食部 約2000g生)

Ge半導体検出器

1,000sec(17分）測定
Cs-137 検出下限値
約 0.8 Bq/kg生

試料到着後 最短1日で結果は判る

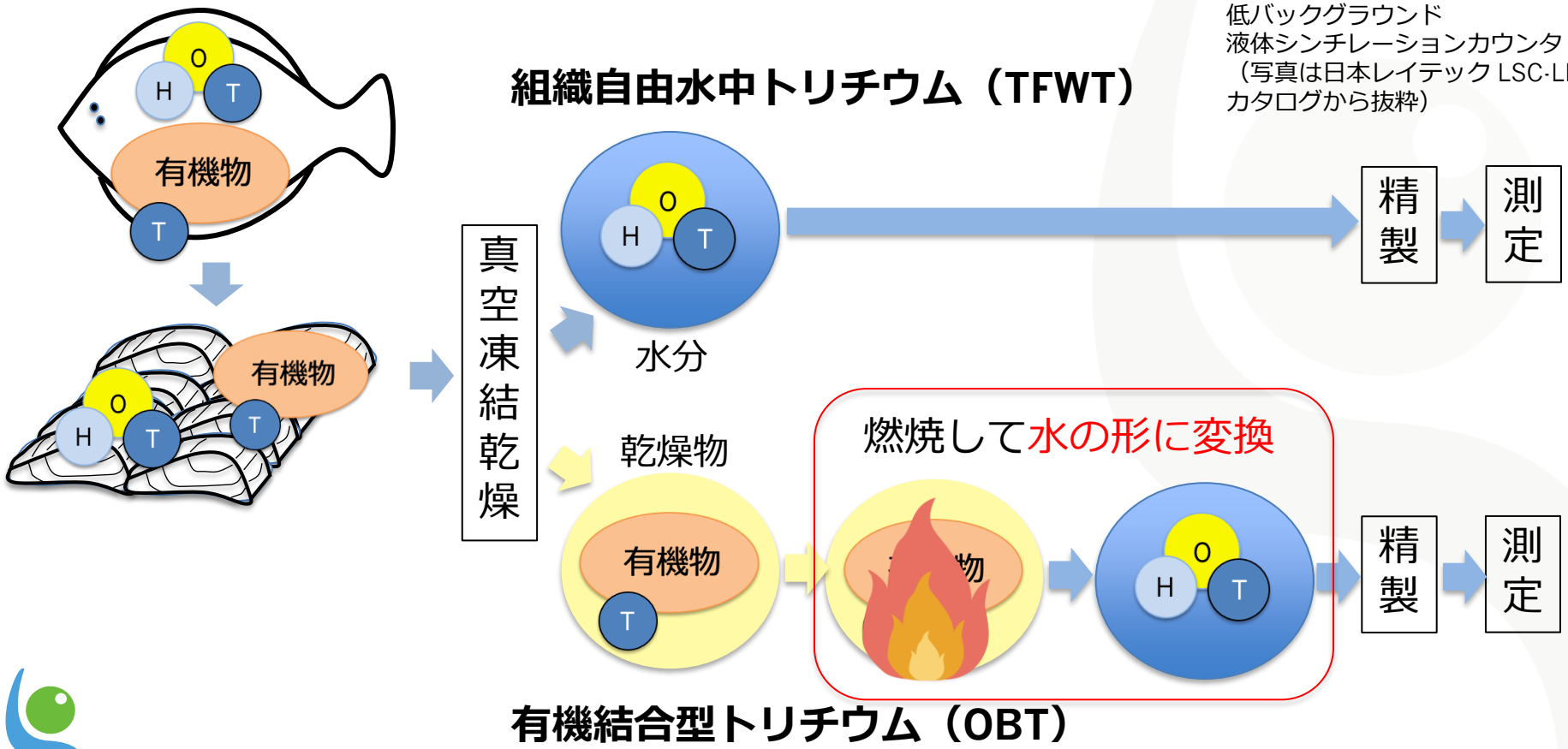
生物試料中のトリチウム



生物試料中トリチウムの一般的な分析法

測定は液体シンチレーションカウンタ（LSC）にて行います。
その際、試料は精製された水の状態である必要があります。

低バックグラウンド
液体シンチレーションカウンタ
（写真は日本レイテック LSC-LB8
カタログから抜粋）



環境モニタリングを目的とした生物試料中トリチウム分析の感度設定と試料必要量の例

魚試料の場合

	TFWT:電解濃縮, OBT：濃縮なし
目標検出下限値	TFWT　0.04 Bq/L OBT　0.4 Bq/L 燃焼水
	TFWT　0.03 Bq/kg 生 OBT　0.04 Bq/kg 生
生供試量	約1200g生 （TFWTを電解濃縮法で行う場合必要）
LSC測定時間	500 - 1000 min

多量の試料を使用するため、処理に使用する装置は大型化します。

参考　環境水中の^{3}H濃度
河川水：0.5 Bq/L 前後
海水：0.08 Bq/L前後

環境モニタリングを目的とした生物試料中トリチウム分析

大変な手間と時間がかかる分析です。また熟練を要します。

水分（組織自由水中トリチウム、TFWT)

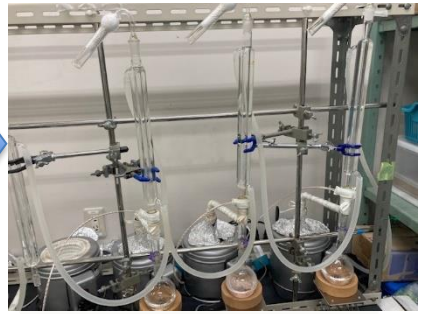
真空凍結乾燥

魚試料
約1200g

有機物分解、蒸留精製

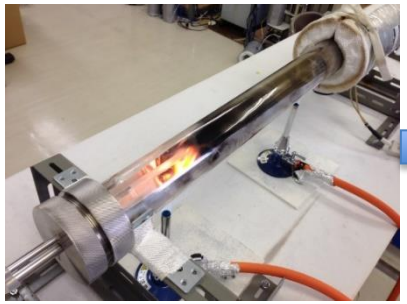
電解濃縮

2次蒸留



魚乾燥物（有機結合型トリチウム,OBT）

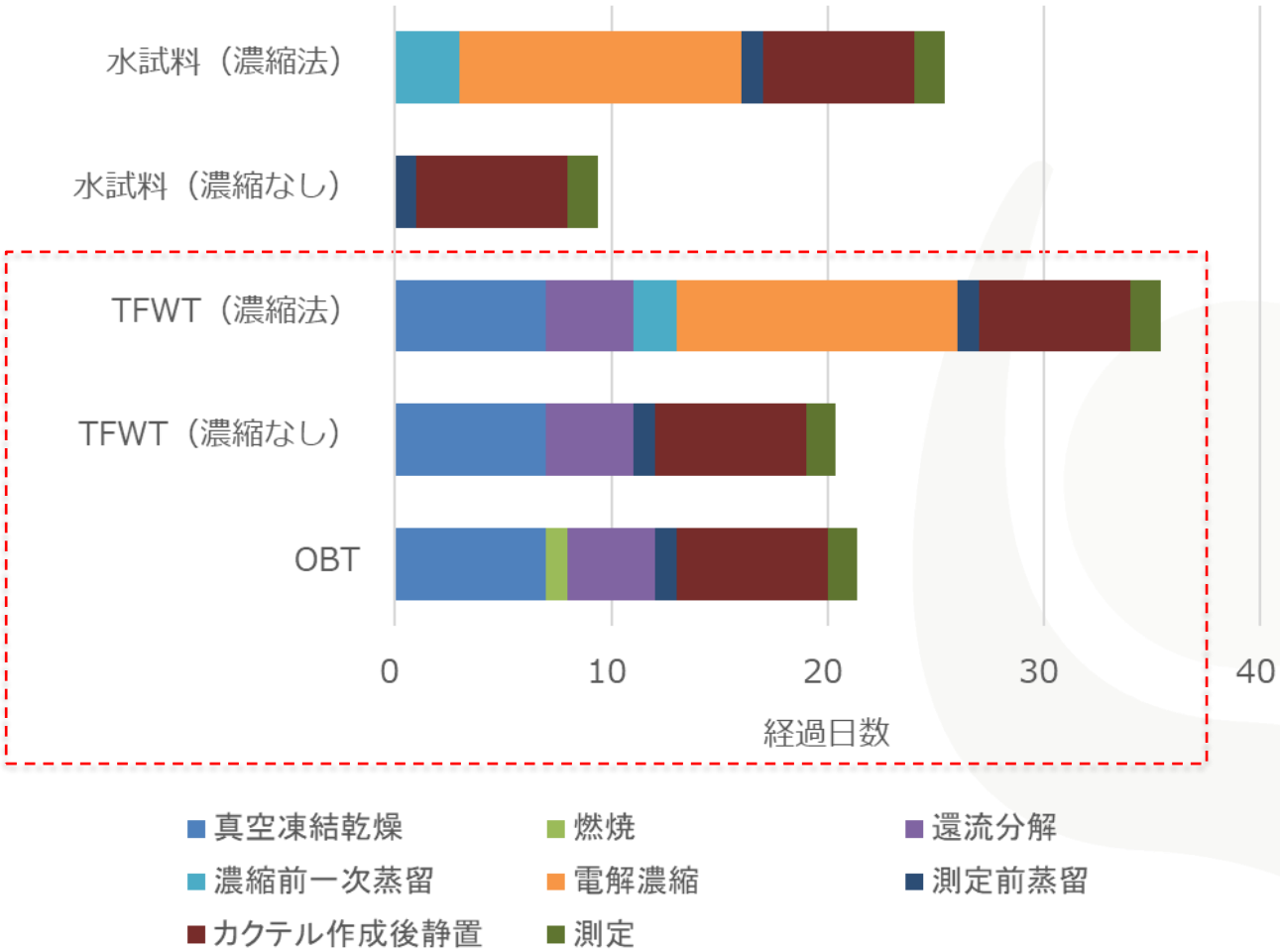
燃焼水回収



有機物分解、蒸留精製

TFWT,OBTそれぞれ測定

環境モニタリングを目的とした環境試料中トリチウム分析の分析必要日数（最短の場合）



現在の環境トリチウムレベルを測定しようとする（物差しとする）と数量多く、速やかに結果を得ることは不可能です。

目的：安全確認（ある濃度未満であることの確認）とした場合の分析測定感度の設定根拠

どういう物差しを用いれば良いでしょうか。
CODEX (コーデックス) ガイドライン[2] で示されている
・有機結合型トリチウム濃度として1,000 Bq/kg
（より厳しい、乳児用食品のガイドライン）
を下回ることが確認できれば良いと考えます（kgは試料重量）。

	機関、国など	トリチウムに係るガイドライン	
食品	CODEX委員会[1]	乳児用食品	1,000 Bq/kg [2), 3)]
		乳児用食品以外	10,000 Bq/kg
飲料水	WHO		10,000 Bq/L

1) FAO(国際連合食糧農業機関)及びWHO(世界保健機関)により設置された国際的な政府間機関であり、国際食品規格の策定等を行っています。
2) CODEX ガイドラインレベル
コーデックス委員会が国際貿易で移動する商品に対して許容できると勧告した食品中の最大レベル。
3) OBT(有機結合型トリチウム)としての濃度

目的：安全確認（ある濃度未満であることの確認）とした場合の分析条件の設定

Codex ガイドライン
有機結合型トリチウムとして1,000 Bq/kg（乳児用食品）
この1/10である100 Bq/kg を検出可能な感度を目標として設定

◻ 測定機の感度

・測定機：低バックグラウンドLSC Raytech LSC LB-7
・測定水量：10mL
・測定時間:100min
の条件における検出下限値：3.7 Bq/L
=> Tritium強度（絶対量）として 0.037 Bq

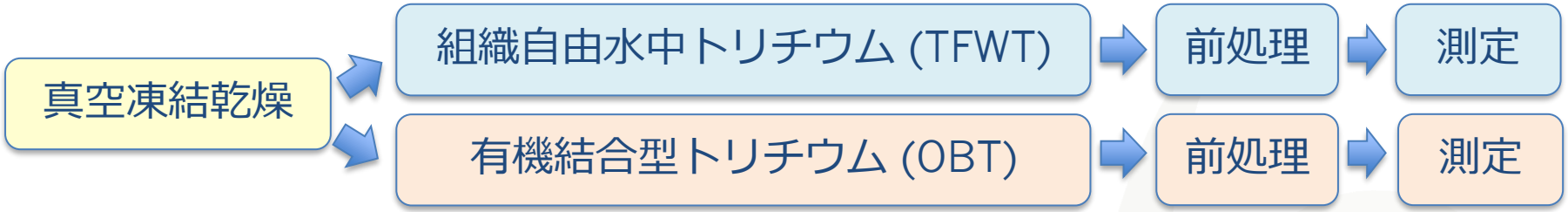
◻ 供試量 生10g

（試料の取り扱い易さを考慮、鮨ねた程度のイメージ）とすると、
供試した試料全てを測定した場合
魚重量あたり検出下限値：3.7 Bq/kg 生ほど、を期待できます。

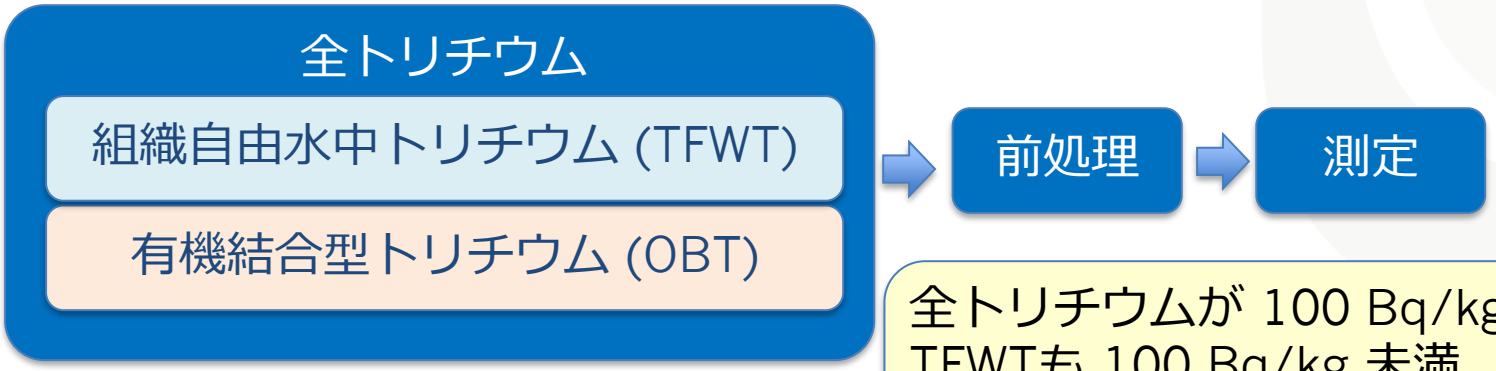
供試量が生10gと少量であっても、充分な感度が見込めます。
供試量を少なく設定できれば、装置の小型化が可能です。
（参考：環境モニタリングのためのOBT分析における燃焼供試量:生350g相当）

全トリチウム（TFWT+OBT) 分析として簡便化

一般的にTFWT, OBTは真空凍結乾燥処理でそれぞれ水分、乾燥物として分けられます。
TFWT, OBT両方とも評価したい場合、別々に処理、測定され、手間は２倍です。



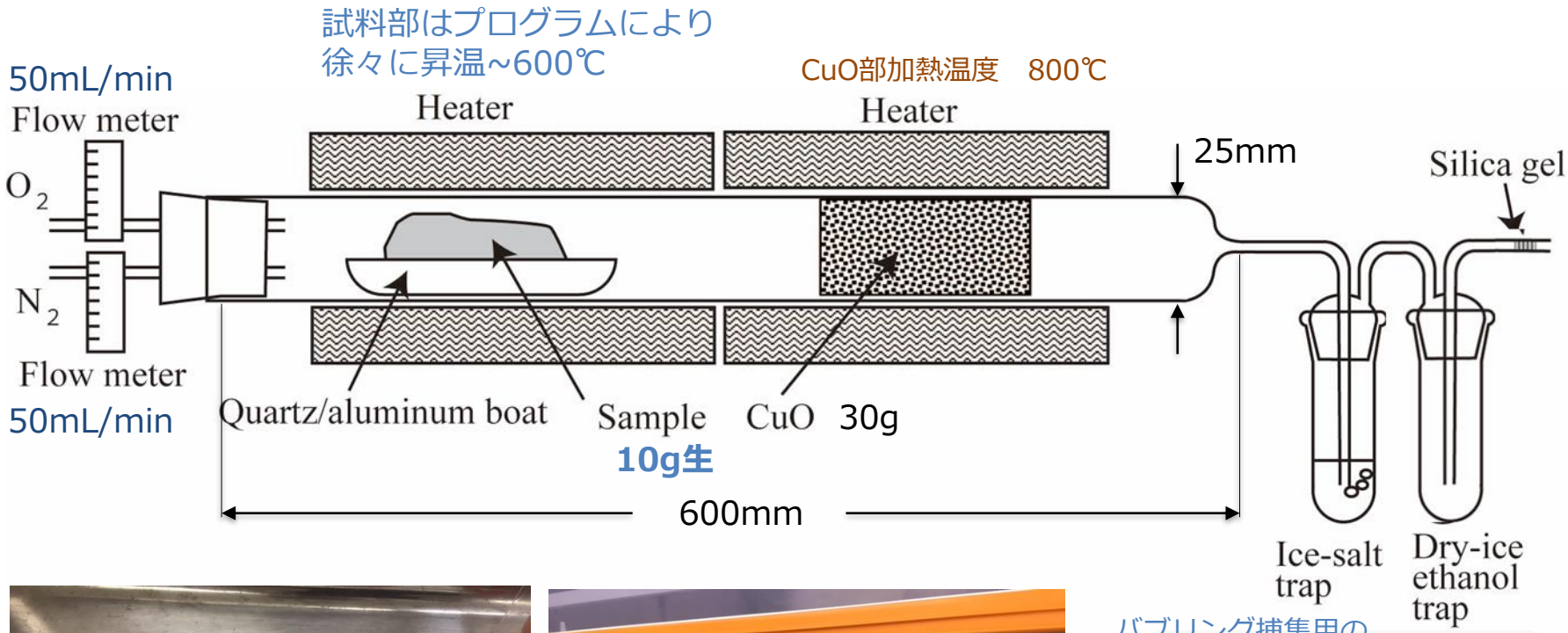
全トリチウム（TFWT+OBT)として分析すれば、真空凍結乾燥処理でTFWTとOBTを分ける必要はありません。１試料につき、前処理、測定は１回となり簡便化されます。



全トリチウムが 100 Bq/kg 未満であれば
TFWTも 100 Bq/kg 未満
OBT も 100 Bq/kg 未満
です。

方法：組織自由水、OBT燃焼水の連続捕集

１本の管状炉でTFWT、OBT燃焼水を連続して混合捕集し、全トリチウム試料水とします。

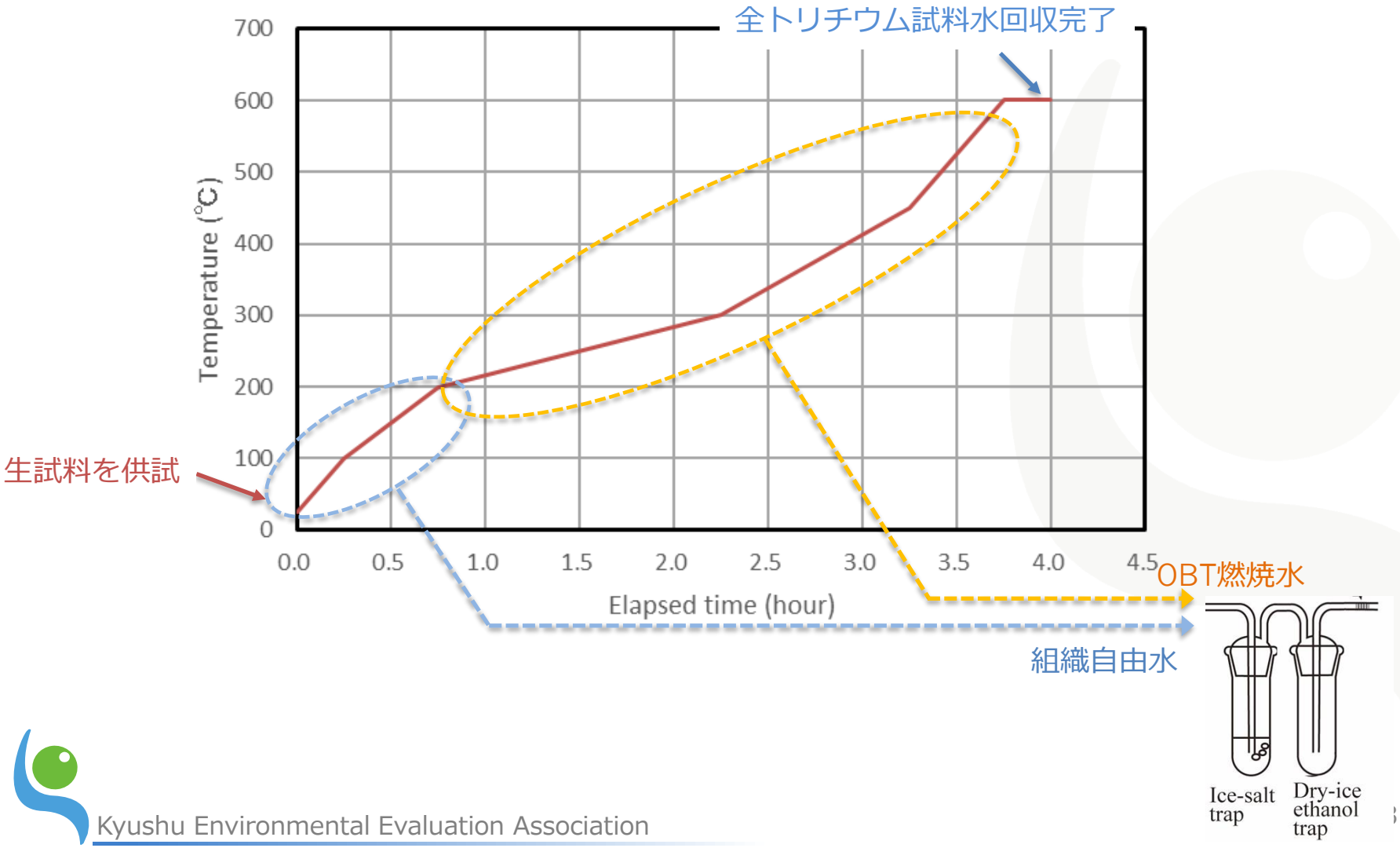


バブリング捕集用の
無トリチウム水
生試料の場合 5mL
干物など加工品：10mL

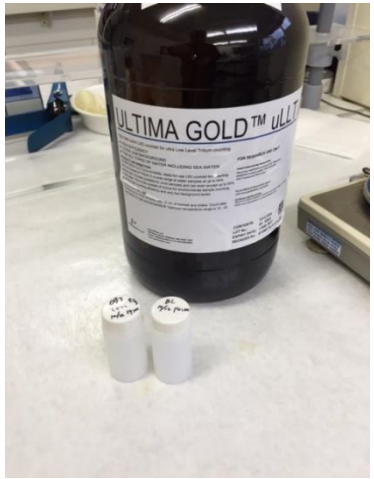
最終的に14mLほどの試料水が得られます。

方法：管状炉の加熱昇温プログラム

管状炉による加熱時間：約4時間
（管状炉システムを複数用意すれば、複数試料を並行処理可能です。）



方法：燃焼工程後の蒸留-測定



⇒3時間以上
冷暗所静置

$KMnO_4$添加蒸留
⇒再蒸留 (約1時間)

測定用シンチレーション
カクテル作成

液体シンチレーションカウンタ
（LSC）で測定 100分
(Reytech LSC-LB7)

得られた試料水14mL程度を精製します。
（この工程で幾分ロスしますが精製後10mLを確保できます）

測定には10mLを使用します。
魚生試料あたり7g程度に
相当します。

生10g相当すべてを測定した場合は
検出下限値 3.7Bq/kgほどですが、
左記のように
実際には生7g相当が測定されますので
検出下限値は5.2Bq/kgほどになります。

本方法による検出下限値と必要時間（全トリチウム）

Codex ガイドライン：1,000 Bq/kg (乳児用食品、OBTとして）
目標検出下限値: 100 Bq/kg生

- 供試量：生試料10 g、 *干物など加工品は乾燥物として考えて 3g*
- LSC測定時間：(Reytech LSC-LB7) 100分
- 検出下限値

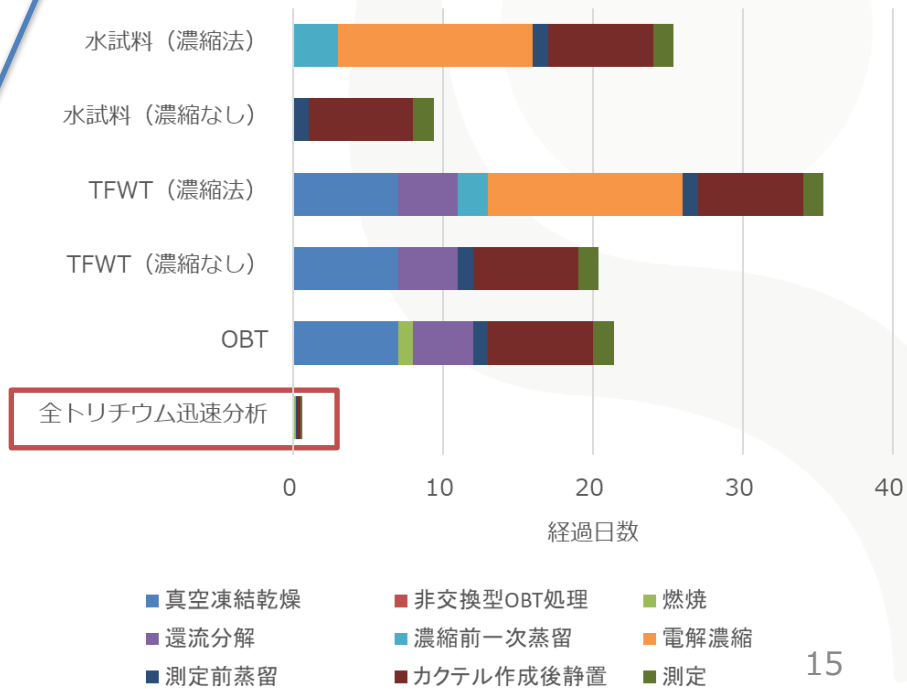
生試料：5.2 Bq/kg 試料重量あたり

干物など加工品：14.8 Bq/kg 試料重量あたり

検出下限値の目標は十分達成しています。

プロセス	所要時間 (hour)
サンプル準備	0.5
水分及び燃焼水採取	4.0
蒸留精製、LSCカクテル作成	1.0
測定前暗所静置	3.0
LSC測定 (BG測定+sample測定)	3.3
合計時間	11.8

人手がかかる部分は5.5時間



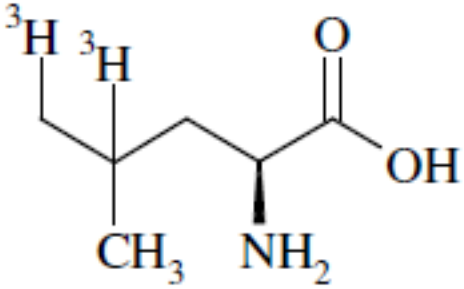
分析手法の妥当性確認
トリチウムロイシン試薬、HTO標準液を用いた確認

トリチウム濃度が認証されている生物試料標準物質は存在しません。
（たとえば、この魚標準物質にはTFWT、OBTがそれぞれ〇〇Bq/kg含まれています、と認証されているもの)

トリチウムを含む試薬（溶液）を魚の生試料に注入して試験しました。

- 有機結合型トリチウム
  OBTとしてトリチウムでラベルされたロイシンだけを
  生試料の数箇所にマイクロシリンジで注入して試験。

- 組織自由水中トリチウム
  トリチウム水(HTO)の標準液だけを注入して試験

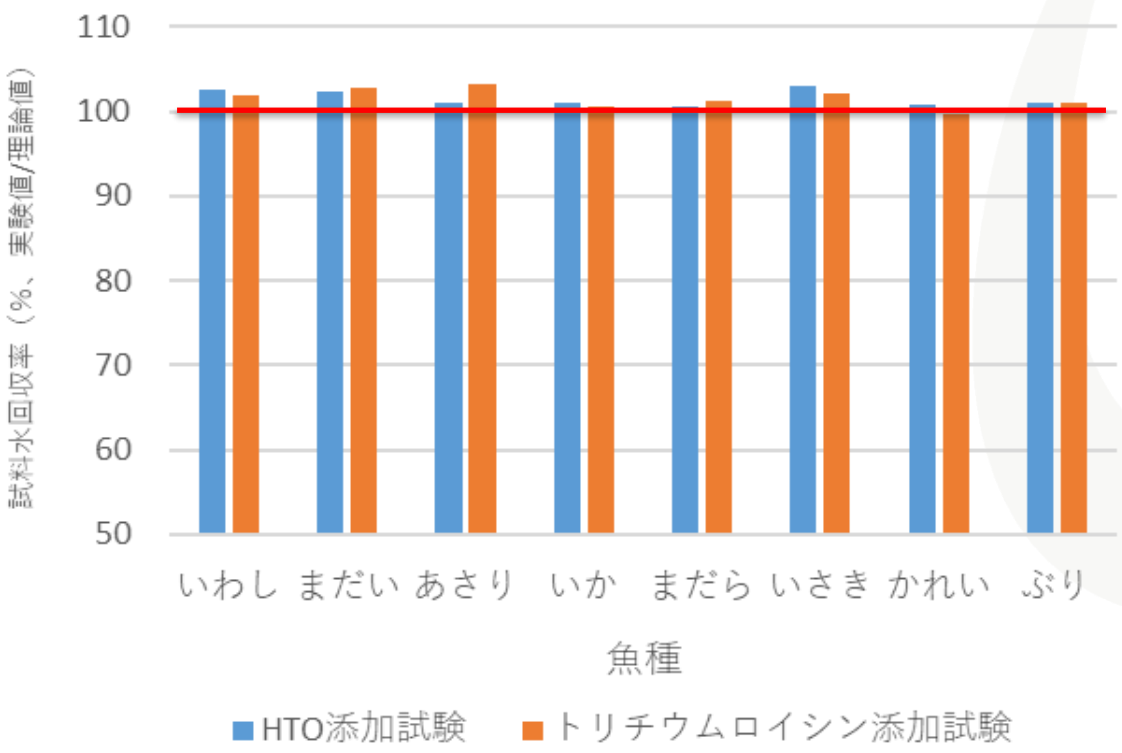


ロイシン:タンパク質を構成する主要アミノ酸

前処理による試料水量収率

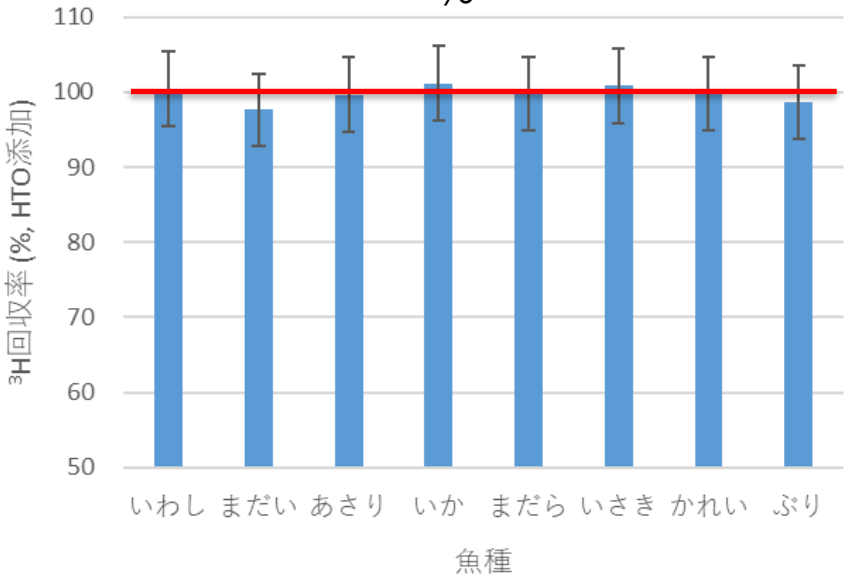
実験値と理論値を比較⇒処理中のロスは認められず、回収水量の収率は ほぼ100%。

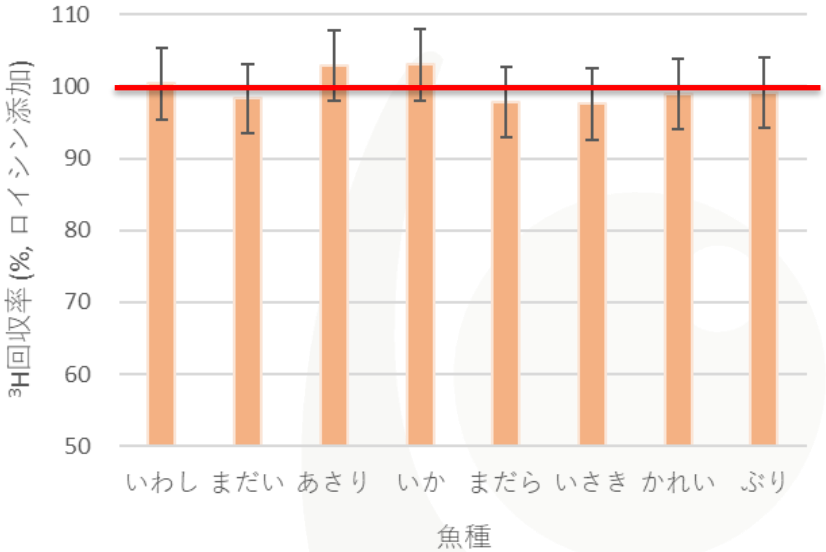
（理論的な回収水量は、含水率、及び乾燥試料の水素含有率を別途測定し、計算で求められます。）



トリチウムロイシン, HTO添加試験　収率の結果

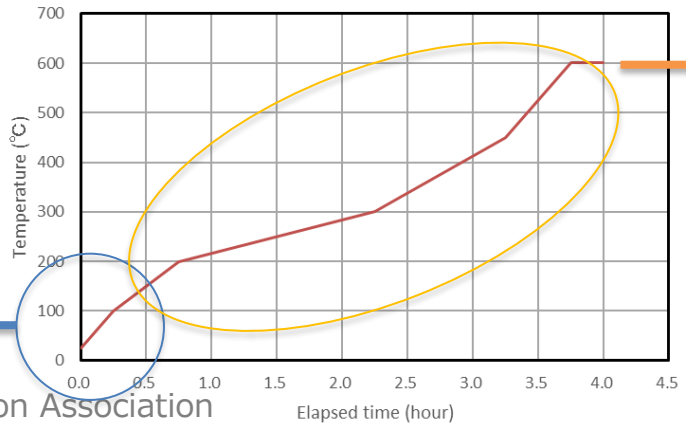
実験値と理論値を比較⇒処理中のロスは認められず、
水の形態としてのトリチウムも、有機結合型のトリチウム（トリチウムロイシン）も、
回収率は ほぼ100%。





HTO

トリチウムロイシン



分析測定に関するまとめ

魚試料の場合

	モニタリング等 TFWT:電解濃縮, OBT：濃縮なし	安全確認のための 迅速測定
生供試量	1200g 生	10g 生
LSC測定時間	1000 min	100 min
必要日数	約35日	約12時間（前処理は約6時間)
検出下限値	TFWT　0.03 Bq/kg 生 全OBT　0.04 Bq/kg 生	全トリチウム 約 5 Bq/kg生

本方法（全トリチウム分析）による検出下限値の被ばく線量換算

本方法における検出下限値相当濃度のトリチウムを含む魚介類を摂取した場合

	生魚介類	魚介加工品
魚介類中トリチウム濃度（Bq/kg） （検出下限値相当濃度）	5.2	14.8 [1]
年平均摂取量 kg/年：平均摂取グループ （年平均摂取量＋３σ：多量に摂取するグループ）	13.8 (73.9)	9.9 (54.6)
年間トリチウム摂取量(Bq/年)	72 (384)	147 (810)
線量係数(mSv/Bq)[3]	4.2×10^{-8}	4.2×10^{-8}
分類毎のトリチウム摂取による年間被ばく線量(mSv/年)	3.0×10^{-6} (1.6×10^{-5})	6.2×10^{-6} (3.4×10^{-5})
トリチウム摂取による年間被ばく線量(mSv/年)	9.2×10^{-6} (5.0×10^{-5})	

1) 乾燥物3g(10g生相当）の分析を想定した場合の検出下限値

2) 平成29年国民健康・栄養調査、第５表の１食品群別摂取量、厚生労働省 (2018).

3) トリチウムの実効線量係数：TFWT 1.8×10^{-8}mSv/Bq
OBT　4.2×10^{-8}mSv/Bq

一般公衆の実効線量限度1mSv/年に対し十分に低く、測定感度として充分です。

まとめ

魚介類のトリチウムに対する安全確認を目的として
迅速測定法を検討しました。
Codexガイドライン 1000 Bq/kg(乳児用食品、OBTとして）を基に
検出下限値の目標を100 Bq/kg生と設定しました。

10gの生試料を用い、全トリチウムとして分析し
測定用試料を調製するまで約6時間、
測定終了まで約12時間
で分析結果が得られます（測定試料が１個の場合）。

検出下限値は、測定時間100分の場合
魚介類生試料重量あたり5.2 Bq/kg程度です。
全トリチウムが5.2 Bq/kg未満であれば、
TFWTも、OBTもそれぞれ5.2 Bq/kg未満です。

この検出下限値相当の魚介類を摂取した場合の内部被ばく線量は、
多くても10^{-5} mSv/年 オーダーであり、
実効線量限度1mSv/年に対し十分に低く、
本手法による測定感度は十分です。

以上は学会誌「保健物理」に投稿したものです。

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．2020;55(3):136-143.

以下のアドレスで閲覧可能です。
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jhps/55/3/55_136/_pdf

また、「魚介類 トリチウム 迅速分析」で容易にWeb検索可能です。