

年次大会ポスター発表紹介 最優秀ポスター賞

食品中自由水のトリチウム汚染に対する実用的な簡便検査法の検討

曾我 慶介, 亀井 俊之, 最上 (西巻) 知子, 近藤 一成, 蜂須賀暁子

1. 背景・目的

東京電力福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電所からトリチウム (^3H) を含んだ汚染水の環境中への放流の危険性が、浮上している。 ^3H が放出する放射線はエネルギーの低い β 線 (最大 18.6 keV) に過ぎないが、食品に取り込まれた場合、内部被ばくを考慮する必要がある。そこで、緊急時に備えた一般食品の ^3H 安全性評価体制を、整えることは重要と考えられる。汚染水由来の ^3H の多くが水の化学形で存在すると考えられることから、本研究では食品中自由水に存在する ^3H の実用的で簡便な検査法の確立を目的とした。利便性と検出感度を指標に液体シンチレーション法の最適化を行い、食品中の自由水単離法としてトルエン共沸蒸留法の検討を行った。

2. 方法

測定容器は 20 mL 低カリガラス製、並びに 20 mL 及び 100 mL テフロン製容器を検討し、液体シンチレータは乳化シンチレータ (Perkin Elmer 社製 Ultima Gold LLT) を使用した。検出器は低バックグラウンド (BG) 液体シンチレーション測定器 (株日立製作所製 AccuFL EX LSC-LB7), 及び一般液体シンチレーション測定器 (株日立製作所製 LSC-7200) を使用した。ブランクには温泉原水を蒸留精製したものを使用した。試料のクエンチング影響は、外部標準チャンネル比法により補正した。検出下限値は、放射能計数誤差の 3 倍として算出した。測定時は試料水とシンチレータを容器内で混合、密封し、1 時間測定器内で静置後に 1~48 時間計測した。各項目は利便性と感度の係数である、性能指数 (FOM: 計数効率 [%] \times 供与試料体積 [mL] \div $\sqrt{\text{BG 計数率 [cpm]}}$) を指標に検討した。

食品からの自由水単離は、トルエン共沸蒸留法

(図 1) により行った。測定対象として食品全般を検討するために、食品をマトリクス組成が類似した分類ごと (13 分類: 米類, 穀類, 菓子類, 豆類, 果実類, 緑黄色野菜類, その他野菜類, 魚介類, 肉類, 乳製品類, 調味料類, 嗜好飲料類, 水道水) に分け、同じ分類の食品を複数種類混合して均一化した試料を用いた。添加回収実験として、各混合試料 50 g に ^3H (10 Bq) を含む純水 1 mL を添加し、前処理、

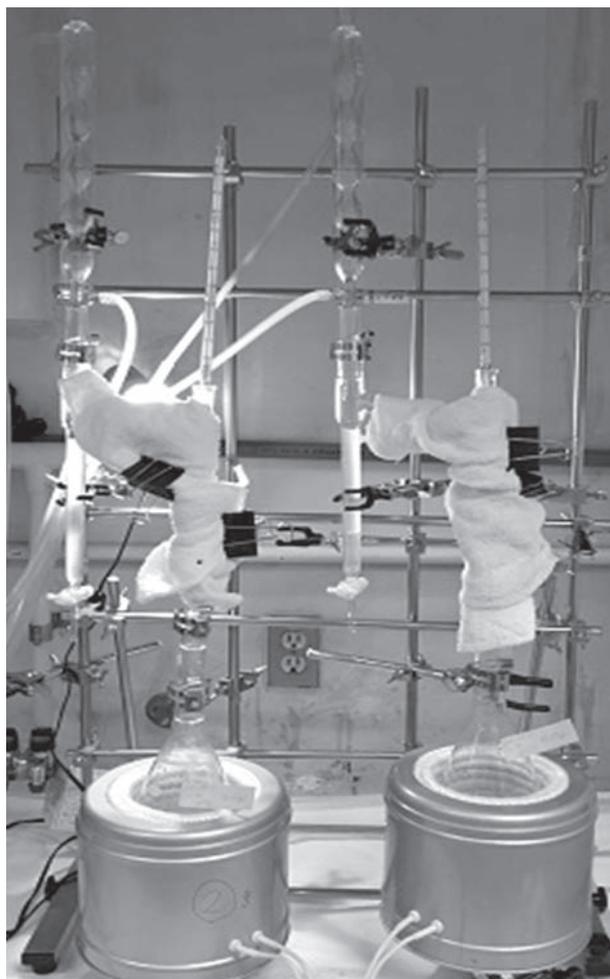


図 1 トルエン共沸蒸留の様子

測定を行い、各試料質量あたりの含水率及び³H回収率を求めた。菓子類への加水処理として、蒸留前に含水率が約50%となるように純水を加えた。

3. 結果・考察

3.1 液体シンチレーション法による³Hのβ線測定の最適化

測定容器の材質（テフロンと低カリガラス）を検討するため、各々のBG計数率を調べた（1時間/サイクル）。テフロン容器の場合、BGは低いが、測定初期の異常計数が確認された（図2）。一方、低カリガラス容器では、計数率はテフロンより8倍高くなり感度低下は否めないが、測定開始から52時間の各時間あたりの計数率は、平均値±3cSD（cSD：計数誤差の標準偏差）範囲内に安定していた（図3）。テフロン容器では、測定開始から2時間分の計数値を棄却するとmSD（測定誤差の標準偏差）/cSDの値が低カリガラス容器と同等となった。20 mL試料中の水試料量を検討したところ、シンチレータ水保持率上限となる50%の時にFOMが最大となったことから（図4）、試料・シンチレー

タ混合比1:1を採用した。³H測定エネルギー領域を、FOMを指標に最適化すると、一般測定器では0.1~2.55 keV、低BG測定器では0.6~4.05 keV相当であった。表1に測定器、測定容器、測定時間別の検出下限値（LOD）を示した。食品安全性評価に求められる検出感度を食品の年間許容線量1 mSvの約0.01%となる³H濃度10 Bq/Lとすると、低BG測定器、20 mL低カリガラス容器でBGを5時間、試料を1時間の測定を行うことで目標感度が担保された。以上の結果から、テフロン容器は高感度測定可能だが、BG計数率が安定するまで時間を要し、かつコストもかかるため、実用面を考慮して低カリガラス容器を採用した。また、一般測定器を用いた測定においても、試料測定時間を長くするなど他の要素を最適化することによって、数時間の測定で検出下限値10 Bq/L以下が満たされた。食品検査では感度だけでなくコストや測定の簡便性も重視されることから、高価な低BG測定器やテフロン容器は必須ではなく、条件を最適化することで汎用のもので代用可能と考えられる。

3.2 共沸蒸留による測定前処理法（食品中自由水単離法）検討

³H添加回収実験を行った結果、野菜類、肉類、魚類で85~90%、米や穀類で75~85%、かつ相対

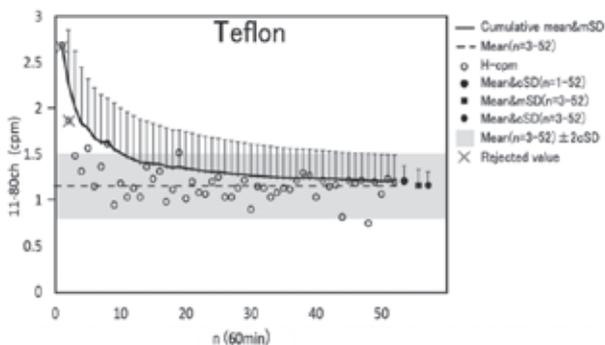


図2 20 mL テフロン容器での測定開始から52時間の毎時BG計数率 (cpm) と累積平均値の推移

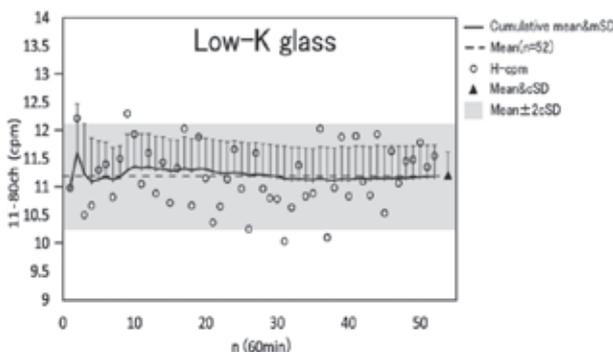


図3 20 mL 低カリガラス容器での測定開始から52時間の毎時BG計数率 (cpm) と累積平均値の推移

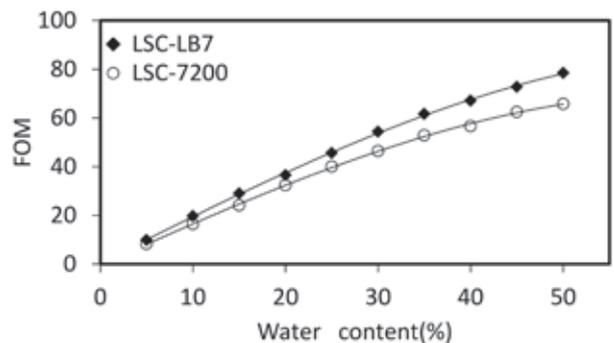


図4 試料20 mL中の水試料割合とFOMの関係

表1 ³H分析の条件別の検出下限値 (LOD)

測定器	測定容器	計数時間		BG計数率 (cpm)	計数効率 (%)	試料量 (mL)	LOD* (Bq/L)
		BG (min)	Sample (min)				
低BG測定器 (LSC-LB7)	20 mL 低Kガラス容器	2880	600	11	27	10	2.8
		2880	45	11	27	10	9.9
		600	60	11	27	10	8.8
		300	60	11	27	10	9.2
		300	300	11	27	10	5.1
		300	300	1.3	27	10	1.8
一般測定器 (LSC-7200)	20 mL 低Kガラス容器	300	300	2.5	28	50	0.5
		300	300	10	21	10	6.3

表2 混合試料を用いた添加回収率・含水率・計数効率

食品カテゴリー	回収率 (%)	RSD (%)	含水率 (%)	計数効率 (%)
米類 (n=4)	77.8±3.5	4.5	58.0±1.0	26.8±0.2
穀類 (n=4)	83.7±2.9	3.5	60.1±3.4	26.8±0.1
菓子類 (n=4)	45.3±6.3	13.9	16.6±1.5	26.8±0.1
豆類 (n=3)	89.5±4.0	4.5	74.8±2.6	26.8±0.1
果実類 (n=4)	88.3±1.1	1.2	82.0±0.9	26.6±0.2
緑黄色野菜類 (n=4)	90.1±3.0	3.3	86.1±2.1	26.7±0.1
その他野菜類 (n=4)	88.8±7.2	8.1	87.1±1.9	26.8±0.1
魚介類 (n=6)	86.6±1.6	1.8	66.5±3.4	26.9±0.1
肉類 (n=6)	90.4±4.1	4.5	56.7±1.6	26.9±0.1
乳製品類 (n=4)	90.0±5.9	6.6	81.5±4.9	26.7±0.1
調味料類 (n=3)	83.3±3.0	3.6	40.6±4.1	26.6±0.1
嗜好飲料類 (n=2)	94.4±1.6	1.4	92.0±1.1	26.8±0.1
水道水 (n=2)	95.2±0.6	0.6	95.6±1.7	26.8±0.2
加水処理した菓子類 (n=3)	79.4±2.4	3.0	43.7±0.6	26.5±0.3

標準偏差 (RSD) が5%以内となり、農水産物に対して良好な回収率及び精度であった (表2)。一方、含水率の低い菓子類では、回収率が50%以下であったが、共沸蒸留前に加水処理を行うことによって、添加回収率と精度が向上した (表2)。また、検討した全食品分類で³H以外のスペクトルやクエンチングによる計数効率の低下は見られなかったことから、共沸蒸留によって測定妨害物質が適切に除去されていると考えられた。以上により、用いた全13食品分類において、回収率75%以上、RSD10%以内と良好な分析精度が得られたことから、本手法 (図5) は含水率の極端に低いものを除いて広範囲の食品に適用可能と考えられる。また、前処理工程が簡便で短時間処理が可能なることから、多検体処理が必要となる食品分析等に有用である。

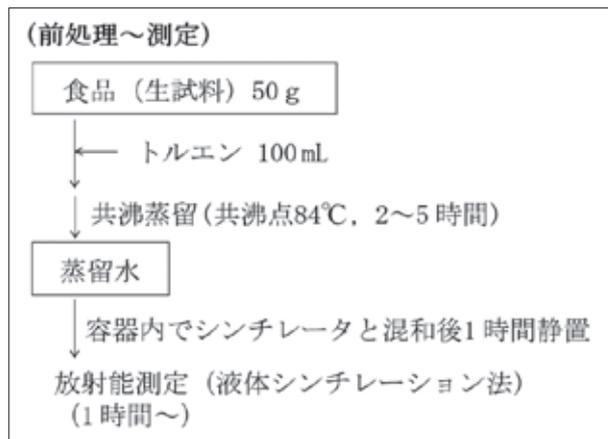


図5 食品中³H分析の概略図

4. 結論

液体シンチレーション法による³Hのβ線測定の最適化を行うことにより、安全性評価に必要な感度を担保する条件を決定した。共沸蒸留による食品中自由水単離法は、広範囲の食品群で良好な回収率及び精度を有していた。本手法は、簡便で短時間処理・測定が可能であり、食品検査に有用と考えられる。

5. 出典

曾我慶介, 亀井俊之, 蜂須賀暁子, 最上 (西巻) 知子: 「食品中自由水に含まれるトリチウムの共沸蒸留による分離・分析法」食品衛生学雑誌 57 (4), 81-88 (2016) より一部転載

6. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP15K18914 の助成を受けて実施した。

(国立医薬品食品衛生研究所)