

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

| | |
|-------|-----------------------------------|
| 誌名 | 食品衛生学雑誌 |
| ISSN | 00156426 |
| 著者名 | 曾我,慶介 亀井,俊之 蜂須賀,暁子 最上,知子 |
| 発行元 | [日本食品衛生学会] |
| 巻/号 | 57巻4号 |
| 掲載ページ | p. 81-88 |
| 発行年月 | 2016年8月 |

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



報 文

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

(平成28年3月10日受理)

曾我慶介* 亀井俊之 蜂須賀暁子 最上(西巻)知子

An Analytical Method to Measure Free-Water Tritium in Foods using Azeotropic Distillation

Keisuke SOGA*, Toshiyuki KAMEI, Akiko HACHISUKA and Tomoko NISHIMAKI-MOGAMI

National Institute of Health Sciences:
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan;

*Corresponding author

A series of accidents at the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant has raised concerns about the discharge of contaminated water containing tritium (^3H) from the nuclear power plant into the environment and into foods. In this study, we explored convenient analytical methods to measure free-water ^3H in foods using a liquid scintillation counting and azeotropic distillation method. The detection limit was 10 Bq/L, corresponding to about 0.01% of 1 mSv/year. The ^3H recoveries were 85–90% in fruits, vegetables, meats and fishes, 75–85% in rice and cereal crops, and less than 50% in sweets containing little water. We found that, in the case of sweets, adding water to the sample before the azeotropic distillation increased the recovery and precision. Then, the recoveries reached more than 75% and RSD was less than 10% in all food categories (13 kinds). Considering its sensitivity, precision and simplicity, this method is practical and useful for ^3H analysis in various foods, and should be suitable for the safety assessment of foods. In addition, we examined the level of ^3H in foods on the Japanese market. No ^3H radioactivity was detected in any of 42 analyzed foods.

(Received 10 March, 2016)

Key words: 放射性物質汚染食品 radioactive material contaminated food; トリチウム tritium; 液体シンチレーション liquid scintillation; 共沸蒸留 azeotropic distillation; 自由水 free water

緒 言

福島第一原子力発電所の事故により、食品の放射性物質による汚染が問題となり、食品中放射性セシウムの基準値が設定され、流通規制が実施されている*1。食品の現行基準値には測定2核種 (^{134}Cs , ^{137}Cs) のほか、 ^{90}Sr , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{106}Ru が考慮されているが、水素の放射性同位体であるトリチウム (以下 ^3H) は含まれていない。 ^3H は宇宙線により、大気中で自然に生成するものに加え、原子力施設から汚染水および蒸気として排出されるが、食品への汚染実態は詳しく調べられていない。主に水の化学形「 ^3H 水」として存在する ^3H は、原子力施設内において実用的な除去手段がないため、これらは環境中に放出され、周辺の動植物に取り込まれる潜在的な危険性を有する¹⁾。 ^3H は半減期12.3年で、エネルギーの低い β 線

(最大18.6 keV, 平均5.7 keV) のみを放出するため、外部被ばくによる人体への影響は小さく、経口および吸入摂取した場合の内部被ばくが問題となる。

^3H はこれまでに原子力施設周辺の環境モニタリングを目的として定められた「放射能測定法シリーズトリチウム分析法」²⁾に基づいた環境水や土壌の検査が行われているが、食品についての公定法はない。現在の ^3H 分析では、 β 線を測る「液体シンチレーション法」と、崩壊生成物であるヘリウムを測る「質量分析法」の2種類が主に行われている^{3),4)}。質量分析法は検出下限が約0.5 mBq/Lと超高感度で環境モニタリングなどの低濃度測定には有利であるが、ヘリウムの生成期間を含めて分析に数か月を要し、試料前処理法も複雑なことから多検体処理には不向きである。一方で、液体シンチレーション法は分析所要時間が数時間から数日間で済み、操作性も良好なため、多検体処理に適していると考えられる。

^3H は自由水と結合水に分類される ^3H 水のほかに、水素(^3HH)ガス、有機結合型 ^3H の形で存在する。原子力発電所では ^3H は汚染水として一時的に蓄えられることから、

* 連絡先 k.soga@nihs.go.jp

国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上野賀1-18-1

*1 厚生労働省医薬食品局食品安全部, 食安発0315第1号, 平成24年3月15日。

Table 1. Food samples used in ^3H recovery tests

| Food categories | Food items |
|-----------------------------|---|
| Rice | Rice, Processed rice |
| Cereal crops | Bread, Noodle, Potato |
| Sweets | Sugar, Cream, Chocolate |
| Beans | Soyfood, Processed bean dish |
| Fruits | Apple, Banana, Strawberry, Orange |
| Green/yellow vegetables | Tomato, Carrot, Bell pepper, Pumpkin, Spinach |
| Other vegetables | Cabbage, Onion, Mushroom, Radish |
| Fishes | Mackerel, Tuna, Salmon, Squid, Octopus, Seafood |
| Meats | Beef, Pork, Chicken |
| Milk and milk products | Milk, Cheese, Yogurt |
| Spices and flavoring agents | Soy sauce, Salt, Miso |
| Beverage | Beer, Tea, Coffee |
| Drinking water | Tap water |

環境中には大部分が希釈されて海洋中に、または水蒸気として大気中に ^3H 水の形で放出され则认为される。食品は野菜・果実・魚介類・食肉類など水分含量が高く、水分活性が0.95~1.00と高いものから、中間水分食品のような水分含量60%以下で水分活性が0.85未満と結合水含有率の高い加工食品まで幅広く存在する⁵⁾。一般的に食品中の結合水は外部の水との交換が起こりにくいことから、本研究では、食品中に含まれる ^3H の安全性評価を行うために環境中 ^3H 汚染の影響を速やかに反映すると考えられる自由水に着目し、食品中 ^3H の分離・測定法の検討を行った。食品に含まれる ^3H 以外の放射性核種などの測定妨害物質を除去して自由水を得るには、環境試料に類用される凍結乾燥法²⁾または共沸蒸留法⁶⁾が考えられるが、数日間に及ぶ凍結乾燥法に比べ、共沸蒸留法は迅速な処理が可能と予想された。以上より、 ^3H の β 線を計測する液体シンチレーション法と、共沸蒸留による自由水単離法に着目し、感度・精度・迅速性・操作性・費用などを考慮し、食品の安全性評価に適した ^3H 分析法の検討を試みた。

実験方法

1. 試薬・器具

食品の分析前処理用の試薬類は市販特級を用い、共沸蒸留装置は実験用ガラス器具を用いた。 ^3H 標準溶液 [^3H 水, $9.87 \times 10^3 \text{ Bq/mL}$, 相対拡張不確かさ ($k=2$) 5.5%] は、日本アイソトープ協会より購入した。液体シンチレータには、Ultima Gold LLT (Perkin Elmer) を用いた。測定容器には20 mLの低カリウムガラス容器 (Perkin Elmer) と20 mLまたは100 mLのテフロン容器 (サンブラテック) を使用した。バックグラウンド (BG) 水と標準溶液の調製に使用する水には、茨城県・高萩の温泉原水 (日本分析センターより供与) を蒸留精製して用い、それ以外は超純水 (ミリポア社 Milli-Q 精製水) を用いた。用いた超純水の ^3H 濃度は約1.1 Bq/Lであった。

2. 試料

各食品試料はスーパーマーケット等の小売店や直売所で購入した。混合試料の食品内容は、マトリクス組成が類似

していると考えられる①米類、②雑穀類、③砂糖・菓子類、④豆類 (加工品含む)、⑤果実類、⑥有色野菜類、⑦その他野菜類、⑧魚介類、⑨肉類、⑩乳製品、⑪調味料、⑫嗜好飲料、⑬飲料水に分別した (Table 1)。水以外の各食品群混合試料は、4~30種類の食材または商品を用い、「トータルダイエツトスタディに関するガイドライン」^{*2}の手法に準じて、試料を調理加工・混合・均一化した。

3. 装置

放射能測定装置には下記の2種類を用いた。

低バックグラウンド液体シンチレーション測定器 (低BG測定器): AccuFLEX LSC-LB7 (日立アロカメディカル)
一般液体シンチレーション測定器: LSC-7200 (日立アロカメディカル)

4. 測定方法

^3H 標準試料、水試料またはBG水10 mLと液体シンチレータ10 mLを低カリガラス容器に加えて混和した。均一な溶液とした後、測定器内 (16°C) にセットし、一晚以上静置した。装置内臓のプロアー型イオナイザーによりイオンを0.5分間照射したのち、1時間を1サイクルとしてBGは48時間、測定試料は10時間放射能を測定した。各サイクルの計数値は、Grubbs検定とカイ2乗検定 ($p=0.05$) を行い、外れ値に関しては棄却を行った。また、各サイクルの測定値のばらつきの標準偏差 (mSD) を下記の式より算出した。

$$\text{mSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

x_i : 測定値

\bar{x} : 平均値

n : 測定サイクル数

*2 農林水産省「トータルダイエツトスタディに関するガイドライン」
http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/tds/pdf/totaldiet_gl.pdf

5. 性能指数

計数効率を ϵ (%), BG計数率を Nb (cpm), 試料供与体積 V (mL)としたとき, 以下の値を測定の性能指数(FOM)とした.

$$FOM = \frac{\epsilon V}{\sqrt{Nb}}$$

6. クエンチング補正曲線作成

クエンチングによる計数効率低下の補正は, 測定器内臓の ^{133}Ba 線源を用いた外部標準チャンネル比(ESCR)法により行った. 測定容器に ^3H 標準溶液(50 Bq) 10 mL, および液体シンチレータを10 mL加えて混和したものを6試料調製した. クエンチングレベルの異なる試料を作製するため, クエンチャーとしてクロロホルム0, 20, 40, 80, 120, 160 μL をそれぞれの容器に加え, 密栓混和した. 調製した試料を測定器内に一晚置いた後, それぞれ2時間測定した. 得られたデータから, ESCR値(x)に対する計数効率(y : %)をプロットし, クエンチング補正曲線 $y = -0.1784x^3 + 4.4114x^2 - 33.796x + 102.19$ (x 変域: $7.96 \leq x \leq 10.08$, y 値域: $22.7 \leq y \leq 27.0$)を導き, この関係式を用いて補正した.

7. 食品中自由水の定量

魚介類は 105°C で5時間, 肉類は 135°C で3時間生試料を乾燥し, 恒量となったことを確認後, 試料重量減少分を自由水含有量として自由水含有率($\text{g}/100\text{g}$)を算出した.

8. トルエン共沸蒸留による自由水の分離

食品生試料50 gを500 mLナスフラスコに量り採った. 加水処理を行う菓子類の場合は, 試料50 gに30 mLの超純水を加えた. トルエンを100 mLを加え, 試料を浸した. マントルヒーターでフラスコを加熱し, 共沸温度 85°C の蒸留で得られた水層部を回収した. 食品中の自由水回収量は, 生試料重量100 g当たりで得られる蒸留水の体積(mL)として示した. 回収した水層部は「4. 測定方法」項に従い, 放射能を測定した.

9. トリチウム濃度算出

クエンチング補正曲線によって試料の計数効率 ϵ を求め, 試料およびBG計数率より, 以下の式を用いて ^3H 放射能濃度(Conc, Bq/L)および計数誤差の標準偏差(cSD)を算出した.

$$\text{Conc}(\text{Bq/L}) = (Ns - Nb) \times \frac{1}{60} \times \frac{100}{\epsilon} \times \frac{1,000}{V}$$

$$cSD = \sqrt{\frac{Ns}{Ts} + \frac{Nb}{Tb}}$$

Ns, Nb : 試料およびBG計数率 (cpm)

Ts, Tb : 試料およびBG測定時間 (分)

ϵ : ^3H の計数効率 (%)

V : 供試料体積 (mL)

また, 放射能濃度検出限界値(LOD: Bq/L)はcSDの3倍とし, 以下の式において $k=3$ として求め, それ未満はすべて不検出(ND)とした.

$$\text{LOD} = \frac{1}{60} \times \frac{100}{\epsilon} \times \frac{1,000}{V} \times \frac{k}{2} \times \left(\frac{k}{Ts} + \sqrt{\left(\frac{k}{Ts} \right)^2 + 4Nb \left(\frac{1}{Ts} + \frac{1}{Tb} \right)} \right)$$

放射能濃度は, 試料溶液中測定濃度(Bq/L)をもとに自由水回収量(mL/生100g)から試料重量に換算し, 生試料1kg当たりの放射能濃度(Bq/kg)で示した.

10. ^3H 添加回収実験

食品試料50g(無加水の菓子類の場合は100g)を500 mLナスフラスコに量り採った. 添加試料には ^3H を10 Bq含む超純水1 mLを, コントロール試料には超純水1 mLを添加後, 1時間密封して静置し, ほかは「8. トルエン共沸蒸留による試料測定前処理」項に従い, 放射能を測定した. 添加試料の計数率から無添加試料の計数率を差し引いて得られた計数率から放射能を算出し, 添加分の放射能で除することで ^3H 回収率を求めた.

結果および考察

1. 液体シンチレーション法の条件検討

(1) 測定容器検討

液体シンチレーションの容器は, その材質によりそれぞれの長所・短所があり, 測定目的により有用性が異なる. テフロン容器と低カリガラス容器の2種類につき, FOMに係るBG計数率を調べた. 温泉原水の蒸留水を低BG測定器によって52時間(1時間/サイクル)測定すると, テフロン容器を用いた場合, 計数率は約1.3 cpmであったが, 最初の数時間は計数率が安定せず, 外れ値が高頻度で生じた(Fig. 1A). 一方, 低カリガラス容器では計数率約11 cpmとテフロン容器の8倍高くなることで, LODは約2.5倍大きくなるが, 測定開始から1~52時間の各時間の計数率は平均値 ± 3 cSDの範囲内であり, 大きなばらつきは見られなかった(Fig. 1B). また, 52時間測定時, 低カリガラス容器のmSD/cSDが約1.3であるのに対し, テフロン容器では約2.0と大きく, 放射能計数以外に起因する誤差が低カリガラス容器よりも生じやすいと考えられた. Fig. 1Aのテフロン容器では, 測定開始から2時間の計数値を棄却すると, mSD/cSDが約1.2と低カリガラスと同等となった. テフロン容器での測定初期の異常計数は, 試料が検出器内を移動する際に生じる静電気に由来すると考えられるが⁷⁾, 測定器に搭載されているイオン化の照射時間を0.5分から最大1.5分に長くしても完全には除去されなかった(data not shown). よって, テフロン容器の異常計数は連続測定した計数値の変化によって判断する必要があることから, テフロン容器を使用する場合は測定に長時間を要すると考えられた. 迅速性よりも感度が求められる分析においてはBG計数率の低いテフロン容器が適していると考えられた. また, どちらの容器の場合も, 計数率のロット差があるため(data not shown), 低濃度 ^3H 分析には同じロットの容器を使用することが重要である.

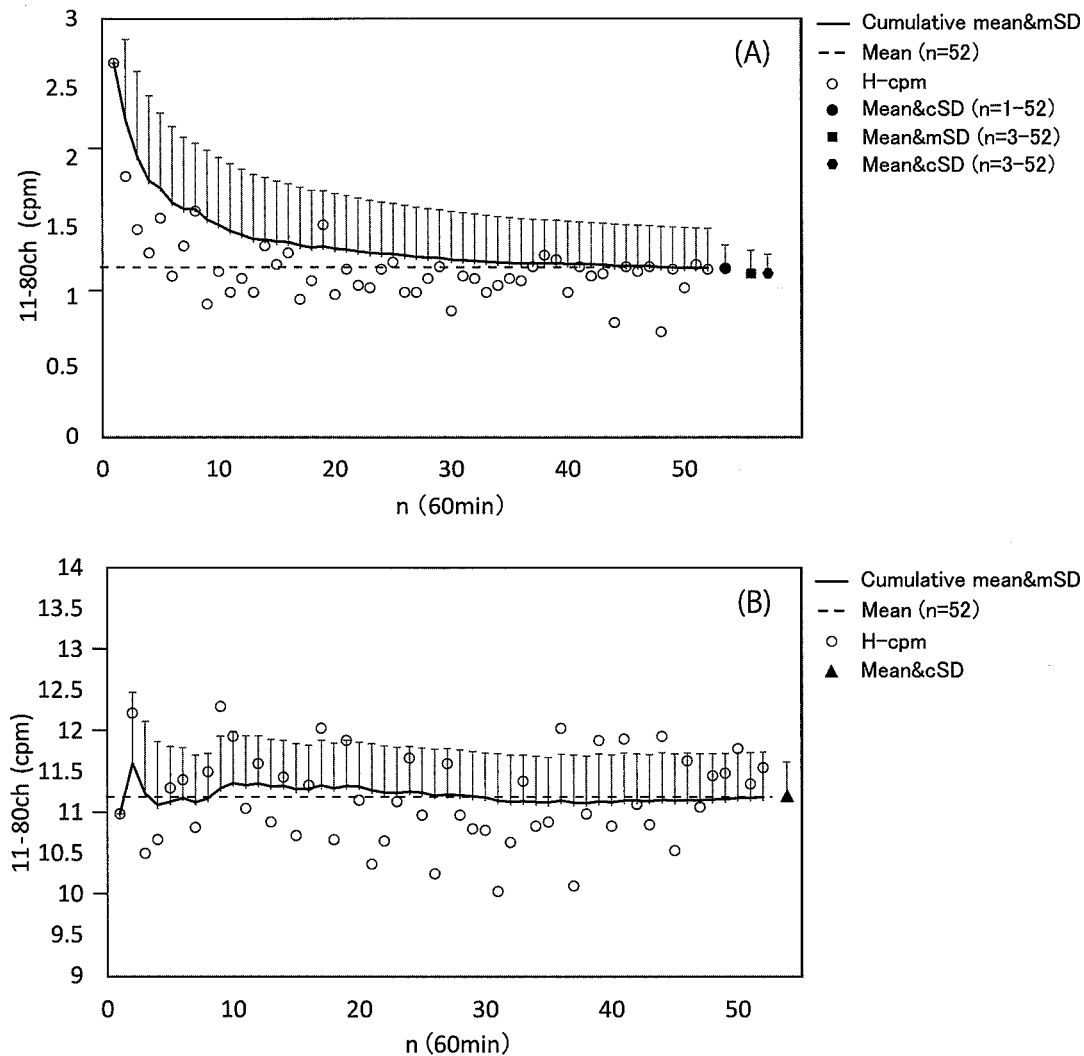


Fig. 1. Representative data of BG counting rate on the low-BG counter during 52-hr time-course measurement

A. 20 mL Teflon vial; B. 20 mL low-K glass vial.
The error bars indicated cumulative mSD or cSD.

(2) 水試料と液体シンチレータの比率検討

液体シンチレータと試料水量の最適な混合比を、低カリガラス容器、低BG測定器と一般測定器を使用し、FOMを指標に検討した。本検討では20 mL中の水試料の割合を5~50%とした10点についてBG水および ^3H 標準試料(100 Bq)を調製し、各々1時間測定した。低BG測定器と一般測定器のどちらの場合にも、試料水の割合が使用した液体シンチレータの最大水保持率となる50%時にFOMが最大となった(Fig. 2)。したがって、試料・シンチレータ混合比1:1を採用した。試料・シンチレータ混合比の上記範囲の変動により、FOMは低BG測定器で約10~80、一般測定器で約10~65の変化を示したことから、試料量はそのまま最終結果に影響する重要な因子であった。

(3) ^3H のエネルギー測定領域の設定

^3H の β 線分析に最適な測定エネルギー範囲を決定するために、一般測定器と低BG測定器のマルチチャンネルアナ

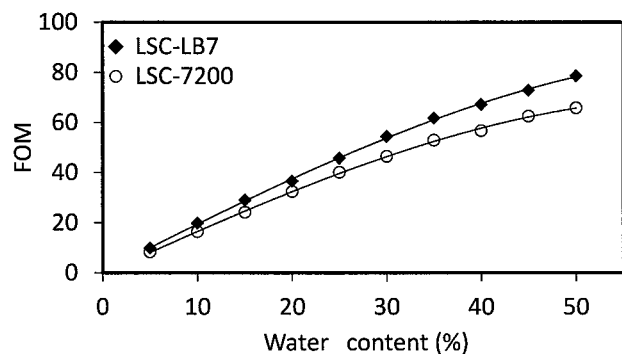


Fig. 2. Relationship between the FOM value and mixing ratio of sample water/scintillator in 20 mL glass vials

FOM values in each sample were plotted for both LSC-LB7 and LSC-7200.

*LSC-LB7 and LSC-7200 are low-background and normal liquid scintillation counters, respectively.

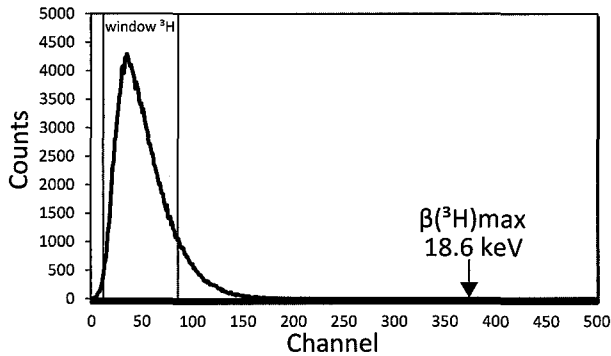


Fig. 3. Typical liquid scintillation spectrum of beta-emitting ^3H

The region for tritium analysis was 11–80 ch (0.60–4.05 keV) in a low-BG counter. The maximum energy for a tritium beta particle is 18.6 keV. The spectrum was acquired by measuring the ^3H standard sample (100 Bq) for 120 min.

ライザーの最大検出エネルギーを200 keV (0.05~200 keV/0~3,999 ch) に設定し、低カリガラス容器を使用してBG水を17時間、 ^3H 標準試料 (100 Bq) を2時間測定した。得られたスペクトルデータを用いて、FOMが最大となるチャンネル範囲 (ROI) を算出したところ、一般測定器では1~50 ch (0.10~2.55 keV相当) でFOMは67.5、低BG測定器では11~80 ch (0.60~4.05 keV相当) でFOMは79.3であった。一般測定器よりも低BG測定器のFOMが大きかったことから、以後の測定は低BG測定器で、11~80 chのROIを用いて行った (Fig. 3)。

(4) 食品安全性評価の ^3H 測定時間と検出下限

近年の国内の降水中に含まれる ^3H 濃度は0.5 Bq/L以下であり^{*3,*4}、環境中の ^3H 濃度を定量するには濃縮操作および長時間測定を要する高感度分析が必要である。一般成人の ^3H 水を経口摂取時の預託実効線量係数は、 1.8×10^{-8} (mSv/Bq)⁸⁾であり、放射性セシウムのそれと比べて約1/1,000と極めて小さい。そのため、例えば ^3H 濃度100 Bq/Lの水を一日に2 L、365日間摂取しても年間預託実効線量は0.0013 mSvと、国の定める食品の現行許容線量1.0 mSvの約0.1%にすぎない。飲料以外の食品に関しても、仮に100 Bq/kgの食品を一日に2 kg摂取しても結果は同等である。CODEXの指針値^{*5}では輸入率 (汚染率) 0.1を付加し、乳児用食品1,000 Bq/kgそれ以外10,000 Bq/kgとしている。食品の安全性評価に限れば必ずしも超高感度分析は必要なく、食品中自由水の ^3H 濃度10 Bq/Lを検出できる分析感度があれば、性能は担保されと考えられ

る。よって、本分析では自由水中の ^3H 濃度のLODとして、10 Bq/Lを目標に、測定時間の検討を行った。低BG測定器、低カリガラス容器の測定条件で、BGを5時間測定した場合は試料を60分間、またBGを48時間測定した場合は試料を45分間測定することで、LOD 10 Bq/Lを満たした (Table 2)。測定容器別でLODを比較すると、測定時間が同じ場合、20, 100 mLテフロン容器では20 mL低カリガラス容器より感度が各々約3, 10倍高かった。測定器別でLODを比較すると、低BG測定器のほうが一般測定器よりも感度が1.2倍高かった。

食品分析では、必要な感度・精度を備えていることに加え、迅速性と経済性も重要である。テフロン容器は高感度分析が可能だが、短時間測定では計数誤差以外のばらつきが大きく、安定な測定に至るまで数時間必要なことに加え、高価である。一方で、低カリガラス容器は試料1時間 (BG測定5時間) の測定で目標のLOD 10 Bq/Lを満たし、かつテフロンより安価であることから、食品の分析においては低カリガラス容器のほうが適すると考えられた。また、一般測定器による測定でも、食品中 ^3H の安全性評価に必要な感度が得られることがわかった。

食品試料の前処理法を精度よく検討するために、以後は低BG測定器と低カリガラス容器を使用し、BGを48時間、試料を10時間測定した。

2. 食品自由水に含まれる ^3H のトルエン共沸蒸留による分離・分析法検討

食品中の自由水を簡便かつ効率的に単離するために、トルエン共沸蒸留法を検討した。食品により自由水含有率、測定妨害物質、マトリクス組成が異なるため、各食品により最適な前処理法は異なる。そこで各食品をマトリクス組成等が類似していると考えられる食品群ごとに分類した混合試料を用い、 ^3H の添加回収実験を行った。

魚介類、肉類、飲料水の試料を用いて常圧加熱乾燥法による自由水の定量および ^3H の添加回収実験結果をTable 3に示した。用いた3食品群の自由水の容量の回収率は95%以上であり、蒸留操作での自由水の損失は少なく、おおむね自由水回収量は実際の自由水含有率を反映していると考えられた。「トリチウム分析法」に記載の凍結真空乾燥機器を用いた凍結乾燥法によっても、最大5%の損失が見込まれるため⁹⁾、自由水の回収率という点で大きな違いはないと考えられた。また、同一ロット内の ^3H 回収率は85%以上、RSDは5%未満 ($n=3$) と良好な結果が得られた。計数効率は魚介類、肉類、飲料水がすべて26.9%とクエンチングの影響をほとんど受けなかったことから、多くの測定妨害物質が除去されていると考えられた。

次に、さまざまな食品群の混合試料を複数ロット調製して同様の添加回収実験を行い、食品群ごとの適応性を調べた (Table 1, 4)。菓子類では自由水回収量が20 mL/生100 g以下と少なかったため、ほかの食品群の倍量の生試料を用いた。使用した食品群の中では、飲料水の ^3H 回収

*3 放射線医学総合研究所放射線安全研究成果情報データベース <http://www.nirs.go.jp/db/anzendb/AnzenkenkyuDB.php>

*4 日本分析センター 環境放射線データベース <http://search.kankyo-hoshano.go.jp/servlet/search.top>

*5 食品及び飼料中の汚染物質及び毒素に関するコーデックス一般規格 (CODEX/STAN 193-1995) http://www.mhlw.go.jp/topics/idsenshi/codex/06/dl/codex_stan193.p

Table 2. Calculated LOD in each condition

| Counter type | Vial type | Counting time | | Counting rate BG | Counting efficiency | Sample volume | LOD |
|----------------------------|---------------------------|---------------|--------|---------------------|---------------------|---------------|--------|
| | | BG | Sample | | | | |
| | | (min) | (min) | (cpm) | (%) | (mL) | (Bq/L) |
| Low-BG counter LSC-LB7 | 20 mL low K glass vial | 2,880 | 600 | 11 | 27 | 10 | 2.8 |
| | | 2,880 | 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 |
| | 20 mL Teflon vial | 300 | 300 | 1.3 | 27 | 10 | 1.8 |
| 100 mL Teflon vial | 300 | 300 | 2.5 | 28 | 50 | 0.5 | |
| Normal counter LSC-7200 | 20 mL low K glass vial | 300 | 300 | 10 | 21 | 10 | 6.3 |

ROI for ^3H = 0.60–4.05 keV (LSC-LB7) or 0.10–2.55 keV (LSC-7200).

Table 3. Results of ^3H recovery tests in the same food samples

| Sample | ^3H recovery (%) | RSD (%) | Recovered free water volume (mL/100 g wet) | Free water content* (g/100 g wet) | Free water recovery** (%) | Counting efficiency (%) | Number of samples |
|----------------|---------------------------|---------|--|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| Fishes | 86.2±3.9 | 4.5 | 66.6±2.8 | 68.8±0.7 | 96.8 | 26.9±0.1 | 3 |
| Meats | 92.6±1.2 | 1.3 | 58.7±0.8 | 61.8±0.3 | 95.0 | 26.9±0.1 | 3 |
| Drinking water | 94.6±0.3 | 0.3 | 95.8±1.2 | — | 95.8 | 26.9±0.1 | 3 |

*Water content values were determined using the atmospheric heating drying method.

**Water recovery: (water extraction/water content) × 100.

Table 4. Results of ^3H recovery tests in different food samples

| Food categories | ^3H recovery (%) | RSD (%) | Recovered free water volume (mL/100 g wet) | Counting efficiency (%) | Number of samples |
|----------------------------|---------------------------|---------|--|-------------------------|-------------------|
| Rice | 77.8±3.5 | 4.5 | 58.0±1.0 | 26.8±0.2 | 4 |
| Cereal crops | 83.7±2.9 | 3.5 | 60.1±3.4 | 26.8±0.1 | 4 |
| Sweets | 45.3±6.3 | 13.9 | 16.6±1.5 | 26.8±0.1 | 4 |
| Beans | 89.5±4.0 | 4.5 | 74.8±2.6 | 26.8±0.1 | 3 |
| Fruits | 88.3±1.1 | 1.2 | 82.0±0.9 | 26.6±0.2 | 4 |
| Green/yellow vegetables | 90.1±3.0 | 3.3 | 86.1±2.1 | 26.7±0.1 | 4 |
| Other vegetables | 88.8±7.2 | 8.1 | 87.1±1.9 | 26.8±0.1 | 4 |
| Fishes | 86.6±1.6 | 1.8 | 66.5±3.4 | 26.9±0.1 | 6 |
| Meats | 90.4±4.1 | 4.5 | 56.7±1.6 | 26.9±0.1 | 6 |
| Milk and milk products | 90.0±5.9 | 6.6 | 81.5±4.9 | 26.7±0.1 | 4 |
| Spices and flavoring agent | 83.3±3.0 | 3.6 | 40.6±4.1 | 26.6±0.1 | 3 |
| Beverage | 94.4±1.6 | 1.4 | 92.0±1.1 | 26.8±0.1 | 2 |
| Drinking water | 95.2±0.6 | 0.6 | 95.6±1.7 | 26.8±0.2 | 2 |
| Sweets+H ₂ O | 79.4±2.4 | 3.0 | 43.7±0.6 | 26.5±0.3 | 3 |

率が一番高く、95.2%であった。海産物・農産物の属する果実、野菜、魚、肉類等では85~90%、米、穀類、調味料では75~85%と良好な ^3H 回収率が得られた。自由水回収量の低い菓子類では、 ^3H 回収率が50%を下回り、RSDは14%であった。自由水回収量が少ない食品の場合、添加分の ^3H 水中の ^3H 原子が、酸素、窒素、硫黄に結合した交換可能な有機結合型Hとの原子置換により大部分を損

失し、 ^3H 回収率低下を招く可能性があるため、菓子類の生試料に超純水を加え、見かけの自由水含有率を約50%まで高め、同様に添加回収実験を行ったところ、 ^3H 回収率が約80%まで増加し、RSDは5%以下であった。この場合、加水処理により実試料量が減るため、分析感度は約5倍下がるが、 ^3H 回収率が約2倍になり、精度と蒸留の操作性が向上するため、自由水回収量の低い菓子類は加水処

Table 5. Results of ^3H recovery tests in selected foods

| Sample | Category | ^3H recovery (%) | Recovered free water volume (mL/100 g wet) | Counting efficiency (%) |
|---------------|------------------|---------------------------|--|-------------------------|
| Strawberry | Fruits | 85.9 | 85.3 | 26.7 |
| Radish | Other vegetables | 89.6 | 88.0 | 26.8 |
| Squid | Fishes | 81.4 | 75.0 | 26.7 |
| Salmon | Fishes | 86.7 | 60.8 | 26.8 |
| Beef and pork | Meats | 90.2 | 57.6 | 26.8 |

Table 6. Results of ^3H analysis in general foods

| Sample | Category | Prefecture | H-3 | | Recovered free water volume (mL/100 g wet) |
|-----------------------------------|------------|------------|-----------------------|-------------|--|
| | | | Concentration (Bq/kg) | LOD (Bq/kg) | |
| Apples | Fruits | Fukushima | ND | 2.3 | 82.0 |
| Apples | Fruits | Fukushima | ND | 2.3 | 82.1 |
| European pears | Fruits | Fukushima | ND | 2.4 | 84.7 |
| Pears | Fruits | Fukushima | ND | 2.4 | 83.6 |
| <i>Kaki</i> (Japanese persimmons) | Fruits | Fukushima | ND | 2.3 | 80.5 |
| <i>Kaki</i> (Japanese persimmons) | Fruits | Fukushima | ND | 2.3 | 79.9 |
| Papaw | Fruits | Fukushima | ND | 2.1 | 73.0 |
| Akebia | Fruits | Nagano | ND | 2.4 | 86.1 |
| <i>Kaki</i> (Japanese persimmons) | Fruits | Nagano | ND | 2.3 | 80.4 |
| European plums | Fruits | Nagano | ND | 2.1 | 73.7 |
| Grapes | Fruits | Nagano | ND | 2.2 | 75.7 |
| Bracken | Vegetables | Fukushima | ND | 2.5 | 86.8 |
| Broccoli | Vegetables | Fukushima | ND | 2.7 | 88.1 |
| Edible burdock | Vegetables | Fukushima | ND | 3.3 | 77.3 |
| Cabbage | Vegetables | Fukushima | ND | 2.5 | 87.1 |
| Manchurian wild rice stem | Vegetables | Fukushima | ND | 2.6 | 89.9 |
| <i>Komatsuna</i> | Vegetables | Fukushima | ND | 2.4 | 84.0 |
| Kidney beans | Vegetables | Fukushima | ND | 2.4 | 85.2 |
| Welsh onions | Vegetables | Fukushima | ND | 2.5 | 86.8 |
| Potatoes | Vegetables | Fukushima | ND | 2.3 | 81.0 |
| Pumpkin | Vegetables | Fukushima | ND | 2.1 | 74.3 |
| Taros | Vegetables | Fukushima | ND | 2.4 | 79.9 |
| Paprika | Vegetables | Nagano | ND | 2.6 | 90.0 |
| Sweet potatoes | Vegetables | Nagano | ND | 2.0 | 71.4 |
| Zucchini | Vegetables | Nagano | ND | 2.7 | 93.0 |
| <i>Shiitake</i> | Mushroom | Nagano | ND | 2.5 | 85.3 |
| Pacific cod | Sea fish | Aomori | ND | 2.3 | 78.3 |
| Pacific cod | Sea fish | Aomori | ND | 2.3 | 78.3 |
| Marbled sole | Sea fish | Aomori | ND | 2.2 | 74.9 |
| Gurnard | Sea fish | Chiba | ND | 2.1 | 72.4 |
| Red sea bream | Sea fish | Chiba | ND | 2.0 | 68.9 |
| Japanese seaperch | Sea fish | Chiba | ND | 2.3 | 78.3 |
| Japanese seaperch | Sea fish | Chiba | ND | 2.2 | 77.0 |
| Pacific cod | Sea fish | Iwate | ND | 2.2 | 76.9 |
| Horse mackerel | Sea fish | Kanagawa | ND | 2.2 | 75.4 |
| Fat greenling | Sea fish | Miyagi | ND | 2.2 | 75.4 |
| Bastard halibut | Sea fish | Miyagi | ND | 2.0 | 70.7 |
| Marbled sole | Sea fish | Miyagi | ND | 2.3 | 78.9 |
| Japanese pilchard | Sea fish | Miyagi | ND | 1.8 | 63.0 |
| Pond smelt (Wakasagi) | Others | Ibaraki | ND | 1.8 | 58.3 |
| Opossum shrimps tsukudani | Others | Ibaraki | ND | 0.8 | 28.1 |
| Sardine (Maruboshi) | Others | Chiba | ND | 1.7 | 60.7 |

All samples were collected in 2014.

Decay ($T_{1/2} = 12.3$ year) correction was not performed.

ND: Not detected.

理が有用と考えられた。

今回行った全13種類の食品群では、一度の共沸蒸留においても計数効率や ^3H 回収率は良好であり、 ^3H 添加試料で得られたスペクトルは、 ^3H 標準物質によるスペクトルと差異がなく、蒸留水とシンチレータを混和しても白濁・2相分離などが見られなかったことから (data not shown)、測定妨害物質と適切に分離されており、食品安全性評価では、高感度分析で行われている酸化処理を含んだ再蒸留等は必須ではないと考えられた。

次に、混合試料ではなく、個別の食材について ^3H 添加回収実験を行った。その結果、サケ、ダイコン、牛・豚の挽肉、イチゴに関しては属する混合試料 (Table 4) とほぼ一致する ^3H 回収率が得られた (Table 5)。イカでは魚介類の回収率を5%下回ったが、80%以上の ^3H 回収率が得られたことから、一般的な個々の食品試料でも大きな精度差はないと考えられた。

以上より、自由水回収量の低い菓子類では加水処理を行うことにより、すべての食品群で ^3H 回収率75%以上、RSDが10%以内と良好であった。よって、共沸蒸留法は食品の自由水中 ^3H 単離の前処理として有用であり、極端に自由水含有率の低い油脂類、乾燥品を除いてほぼすべての食品について適応可能であると考えられた。

3. 一般流通食品の ^3H 分析

検討した分析法を用いて、一般流通食品中の ^3H 分析を実施した。測定条件は20 mLガラス容器を使用し、BGを48時間、試料を2~10時間測定した。東北地方を中心とした地域の2014年時の市販品である果実、野菜、魚介類など42種類の分析を行ったところ、自由水中にLODを超える ^3H を含む食品は存在しなかった (Table 6)。

降水中 ^3H を分析した報告では、2011年3月の福島第一原発事故直後の茨城、千葉、東京において、事故以前より高い濃度の ^3H が検出されたが、5週間以内に事故前の濃度に戻った⁹⁾。また、福島第一原発の事故から数週間は、事故現場から半径約60 km離れた植物の自由水から約100 Bq/Lの放射性 ^3H が検出され、20 km圏内の植物では最大2,800 Bq/Lの ^3H 濃度と推定されたが、その数か月後には20 km圏でも多くの植物の自由水中の ^3H は10 Bq/Lを下回った¹⁰⁾。 ^3H は原子力関連施設の事故等では環境中に放出されやすく、動植物では土壌、環境水、空気中などさまざまな経路から吸収されるため、他核種と比べて環境レベルで鋭敏に影響が生じやすい。しかし、その一方で、水は生物内での代謝や環境中の空気・水への拡散のスピードも速いため、事故より3年以上が経過した2014年の試料では ^3H が未検出と考えられた。

今後、汚染水などの食品への影響を調べるためには、原子力発電所事故のあった地域に限らず、その他の地域の食品中 ^3H の動向を合わせて比較調査する必要がある。放射性物質の影響を理解するために、本分析法が役立つことを期待する。

ま と め

食品中 ^3H 分析に資するために、液体シンチレーション法による ^3H の測定法およびトルエン共沸蒸留による食品中自由水単離法について検討を行った。

生試料50 gから蒸留精製された自由水を数時間測定する分析法は、多くの食品試料に適用可能であり、食品の ^3H 安全性評価を行うための感度・精度を有し、迅速簡便であり、濃縮などの労力と時間と費用のかかる操作は不要であった。

本法を用いて、市販食品試料を測定したところ、 ^3H 放射能は検出されなかった。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS KAKENHI Grant Number 15K18914の助成を受けて実施した成果である。本研究を遂行するに当たり、温泉の原水を譲渡していただいた日本分析センターに感謝申し上げます。

文 献

- 1) Normile, D. Nuclear power. The trouble with tritium. *Science*, **346**, 1278 (2014).
- 2) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ, トリチウム分析法平成14年改訂
- 3) Wood, M. J., McElroy, R. G., Surette, R. A., Brown, R. M. Tritium sampling and measurement. *Health Phys.*, **65**, 610-627 (1993).
- 4) Hou, X., Roos, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Anal. Chim. Acta*, **608**, 105-139 (2008).
- 5) 食品衛生検査指針 理化学編, 日本食品衛生協会, 2015, p. 285-295. (ISBN 978-4-88925-071-8)
- 6) Tokuyama, H., Igarashi, S. Tissue free water tritium in pine needles around a nuclear power plant. *Radioisotopes*, **39**, 264-267 (1990).
- 7) Sato, K., Ono, Y., Nitta, W., Maeyama, T., Isogai, K., Higuchi, H. Reliability of the analytical result of tritium with liquid scintillation counting and examination of different counting vials. *Radioisotopes*, **46**, 135-143 (1997).
- 8) ICRP Publication 72, Aged-dependent Doses to the Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 5 Compilation of Ingestion and Inhalation Dose Coefficients, 1995.
- 9) Matsumoto, T., Maruoka, T., Shimoda, G., Obata, H., Kagi, H., Suzuki, K., Yamamoto, K., Mitsuguchi, T., Hagino, K., Tomioka, N., Sambandam, C., Brummer, D., Klaus, P.M., Aggarwal, P. Tritium in Japanese precipitation following the March 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Plant accident. *Sci Total Environ.*, **445-446**, 365-370 (2013).
- 10) Kakiuchi, H., Akata, N., Hasegawa, H., Ueda, S., Takanami, S., Yamada, M., Hosoda, M., Sarimachi, A., Tazoe, H., Noda, K., Hisamatsu, S. Concentration of ^3H in plants around Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station. *Sci. Rep.*, **2**, 947 (2012).

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（報文）

曾我慶介* 亀井俊之 蜂須賀暁子 最上(西巻)知子
食衛誌 57 (4), 81~88 (2016)

福島第一原子力発電所事故以後、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、食品の ^3H 安全性評価が求められている。本研究では、食品中自由水に存在する ^3H の実用的な分析法を確立するため、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共沸蒸留法の検討を行った。検出下限値は年間1 mSvの約0.01%となる10 q/Lを満たすように ^3H 測定条件を設定した。 ^3H 添加回収実験では、 ^3H 回収率が果実・野菜・肉・魚介類で85~90%、米や穀類で75~85%であった。一方、含水量の低い菓子類では、 ^3H 回収率が50%以下であったが、蒸留前に加水処理を行うことによって、 ^3H 回収率と精度が向上した。その結果、用いた全13食品群で、 ^3H 回収率75%以上、RSDが10%以内であった。したがって、本分析法は食品の ^3H 安全性評価のための感度、精度を有し、広範囲の食品に適用可能と考えられる。本分析法を用いて流通食品42種類の ^3H 分析を実施したところ、すべて検出下限値以下であった。

* 国立医薬品食品衛生研究所