

質量分析法と燃焼— LSC 法による植物中の 組織結合型トリチウム測定

玉利俊哉^{*}, 柿内秀樹^{**}, 百島則幸^{***}, N. Baglan^{****}, 杉原真司^{***}, 宇田達彦^{*****}

1. はじめに

環境中のトリチウムには、大気上層で起こっている大気と宇宙線の核反応により生成しているもの¹⁾、1950 – 60 年代に行われた大気圏内核実験によるものなどがある²⁾。環境中のトリチウム濃度は、大気圏核実験による大きな放出により 1960 年代初頭に最大濃度となり、1963 年の部分的核実験停止条約締結以降、濃度は減少に転じた。現在の環境中トリチウム濃度レベルは十分に低く、人体への影響は無視できる程度である³⁻⁴⁾。

核融合炉では大量のトリチウム利用が計画されている。国際熱核融合実験炉 (ITER; International Thermonuclear Experimental Reactor) では数 kg のトリチウムを使用予定であり、これは地球上に存在している天然起源のトリチウム量に匹敵すると見積もられている⁴⁾。局所的な多量のトリチウム取扱いは、深刻な被ばくが懸念される。食物連鎖を通じた摂取によりトリチウムによる実効線量は増加するため、施設から放出されるトリチウムによる影響をより理解する必要がある。

水素は生体の構成元素であるため、トリチウムは生体組織中にも存在する。生体中のトリチウムは、自由水トリチウム (FWT: Free Water Tritium) と、組織結合型トリチウム (OBT: Organically Bound Tritium) として存在している。FWT は、細胞内外の自由水中に HTO の形で存在しており、水と同様の挙動をとる。一方、OBT は交換型、非交換型のものから成る。交換型 OBT は、組織中の $-OH$ 、 $-$

COOH 基などの一部として存在し、容易に自由水と交換するものである。したがって交換型 OBT は、その時点での環境における大気中水蒸気、土壤中水分のトリチウム濃度を反映する。非交換型 OBT は、有機物の C – C 骨格に結合し、容易に交換しない。したがって非交換型 OBT は生育期間での蓄積を反映することになる。

交換型 OBT は、周囲の水蒸気のトリチウム濃度レベルにより容易に変動するため、交換型、非交換型の区別は線量評価上重要である。しかしこれらを分別する方法は標準化されていない。本報告では、牧草乾燥試料について、2 種類の分析法により実施した結果と、交換型 OBT の除去法について検討した結果について紹介する。

2. 実験

試料は、OBT 測定のための標準試料として共著者により提供された牧草乾燥物である。これはフランスの牧草地にて 2009 年に採取され、乾燥以外の処理は加えられていないものである。

分析は燃焼—液体シンチレーションカウンタ法 (以下燃焼—LSC 法)、及び質量分析法により実施した (Fig.1)。

非交換型 OBT 分析のためには、まず前処理において交換型 OBT を除去する必要がある。本試験では無トリチウム水により同位体交換させることで交換型 OBT を除去する方法を採った⁵⁻⁷⁾。牧草乾燥物 30 g に無トリチウム水 250 mL を加え、24 時間浸漬、そ

* (財)九州環境管理協会, ** (財)環境科学技術研究所, *** 九州大学 アイソトープ総合センター

**** • CEA, Department of Analysis, Surveillance, Environment, France, ***** 核融合科学研究所

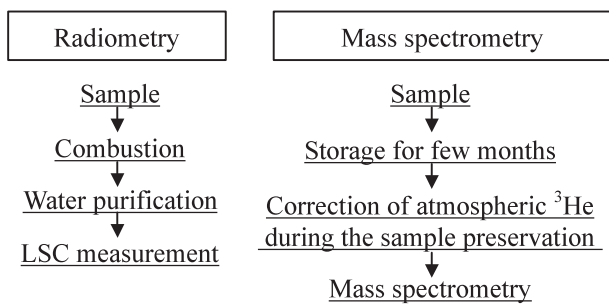


Fig. 1. The flow diagram of radiometry and mass spectrometry

の後 60℃にて乾燥した。交換型 OBT の除去をより確実にするため、この操作を 3 回繰り返した。また各洗浄液は、除去された交換型 OBT 量を見積るため保存し、後に分析に供した。なお、無トリチウム水は電解濃縮による測定で、トリチウムが含まれない

ことが確認されている深井戸水を蒸留精製したものである。

燃焼-LSC 法は、(財)九州環境管理協会にて実施した。本方法では、サンプルを燃焼して水素同位体を水として回収、LSC にて測定する。燃焼装置を Fig.2. に示す⁸⁾。あらかじめ内部を N₂ 雰囲気とした燃焼装置にサンプルを設置した後、O₂ を試料前方、及び白金網を設置したサンプル後方に供給する。石英管の外部よりガスバーナーにて加熱し、燃焼を開始する。燃焼により発生したガスは、石英管後方の 450℃に加熱された白金アルミナ触媒(Sigma-Aldrich Corp) 200 g によって完全燃焼される。コールドトラップに集められた燃焼水に KMnO₄, Na₂O₂ を加え還流分解後、数回蒸留精製し、紫外領域の吸

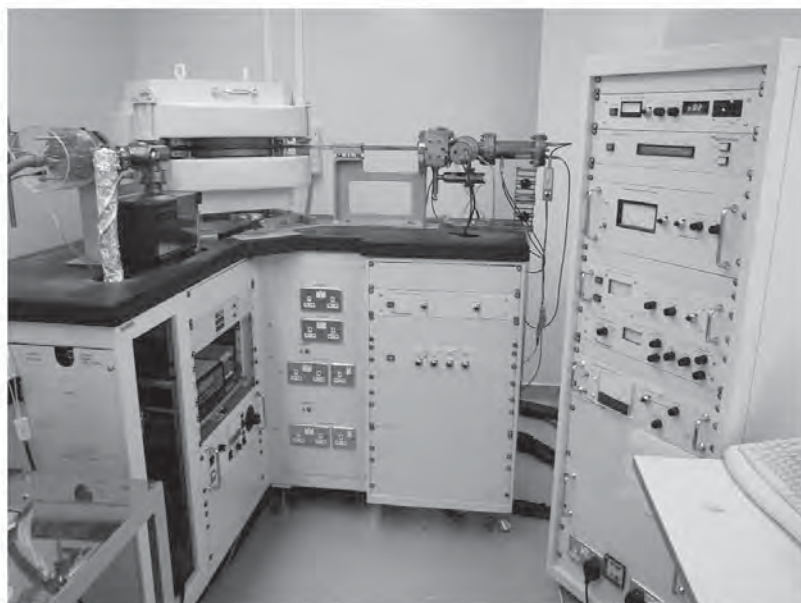
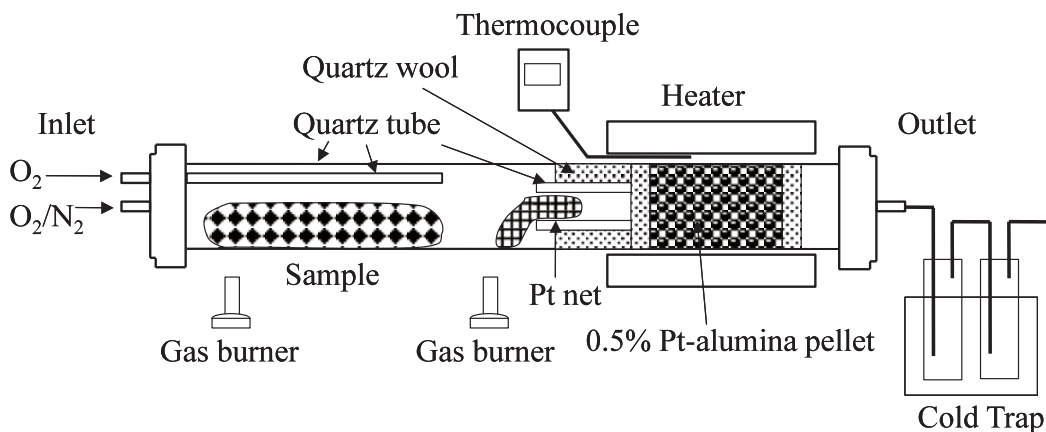


Fig. 3. Mass spectrometer(VG-5400;Micromass)

TABLE I. OBT concentrations in the grass sample determined by radiometry and mass spectrometry

Run	Non-exchangeable OBT*		Exchangeable OBT + Non-exchangeable OBT	
	Combustion – LSC		Mass spectrometry	
	Bq/L combustion water	Bq/kg dry matter	Bq/kg dry matter	Bq/kg dry matter
1	39.7 ± 0.6**	20.9 ± 0.3**	26.6 ± 0.2	33.7 ± 0.5
2	47.0 ± 0.6	24.8 ± 0.3	26.2 ± 0.3	40.5 ± 0.5
3	51.8 ± 0.7	27.3 ± 0.4	27.0 ± 0.3	30.6 ± 0.7
4	48.6 ± 0.8	25.6 ± 0.4	25.2 ± 0.1	37.1 ± 0.6
5	49.1 ± 0.7	25.9 ± 0.4		33.7 ± 0.7
Average	47.2 ± 4.6***	24.9 ± 2.4***	26.3 ± 0.7***	35.1 ± 3.8***

* Decay corrected to 2009-08-24.

** Counting error.

*** Standard deviation

TABLE II. The tritium removed from the sample by washing

Washing times	tritium activity (Bq/kg dry matter)
1	4.1 ± 0.7
2	4.7 ± 0.7
3	< 2.0
Total	8.9 ± 0.9

光が無い（有機物の残留が無い）ことを確認した。

精製した燃焼水を 20mL テフロンバイアル中に液体シンチレータ（Ultima Gold LLT, Perkin Elmer）と混合し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（LSC LB-5, Aloka LTD）によりトリチウムを測定した（測定時間 1,000 分）。本測定では燃焼水体積あたりのトリチウム濃度 (Bq/L) が得られるが、別途元素分析（九州大学理学研究院 中央元素分析所）によって得られた本試料の H 含有量から、乾燥物あたりのトリチウム濃度 (Bq/kg) を求めた。質量分析法は、(財) 環境科学技術研究所にて行われた。乾燥試料を密閉容器に一定期間貯蔵し、OBT から生成した ^3He を質量分析計にて測定する。測定は、無トリチウム水による洗浄前処理を行ったものと、無処理のもの双方について実施した。乾燥試料 5 – 20 g をアルミノシリケートガラス (8252, Schott)

に入れ、容器内の雰囲気中 He を除去するため、キャリアーとしてアセトンを少量加えた後、真空システム (10^{-4} Pa 以下) にて十分排気した。排気した後に容器を密閉、 -30 °C にて数ヶ月間貯蔵し OBT からの ^3He 生成を待った。生成した ^3He を希ガス質量分析計 (Fig 3, VG-5400, Micromass) にて測定し、 ^3He 成長率からトリチウム濃度を求めた。また、 ^4He を同時に測定し、大気中の ^4He に対する ^3He 存在比 $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.384 \times 10^{-6}$ から、貯蔵中の雰囲気中 ^3He コンタミを評価した。得られるトリチウム濃度は乾燥物あたりの濃度 (Bq/kg) である。

3. 結果

牧草乾燥試料の H, C, N 濃度はそれぞれ 5.86 %, 45.12 %, 2.68 % であった。この H 濃度から 30 g の試料を燃焼すると、15.8 g の燃焼水が得られるこ

とになる。実際に得られた燃焼水は還流、蒸留による精製工程を経て、最終的に精製水として 8 g 程度となった。この精製水を LSC にて測定して得られた非交換型 OBT 濃度を TABLE I に示す。非交換型 OBT の平均濃度は燃焼水あたり 47.2 ± 4.6 Bq/L ($39.7 \sim 51.8$ Bq/L), H 含有量 5.86 % から換算した乾燥試料あたりの平均濃度は 24.9 ± 2.4 Bq/kg ($20.9 \sim 27.3$ Bq/kg) であった。

質量分析法では、非交換型 OBT の平均濃度は、乾燥試料あたり 26.3 ± 0.7 Bq/kg ($25.2 \sim 27.0$ Bq/kg) であり、洗浄前処理を行わない試料の平均濃度は 35.1 ± 3.8 Bq/kg ($30.6 \sim 40.5$ Bq/kg) であった。質量分析法では試料の水素含有量による補正は必要ない。以上のとおり、本試料の乾燥物あたりの交換型 OBT 濃度は、燃焼-LSC 法で 24.9 ± 2.4 Bq/kg, 質量分析法で 26.3 ± 0.7 Bq/kg であり、両法による分析結果は良く一致した。

交換型 OBT について、乾燥試料 30 g を無トリチウム水 250 mL に浸漬した際の洗浄液を精製、LSC にて測定することで評価した。3 回の洗浄工程における各洗浄液の濃度を TABLE II に示す。洗浄 3 回目でトリチウム濃度は検出下限値未満 (< 2.0 Bq/kg) であった。したがって、この洗浄工程により前処理を行って得られた OBT 濃度は、非交換型 OBT 濃度であるといえる。また、交換型 OBT 濃度は、TABLE II に示すとおり、乾燥物あたり 8.9 ± 0.9 Bq/kg と評価される。

交換型 OBT 濃度は、TABLE I に示す質量分析法による測定結果における、洗浄前処理の有無による濃度差からも評価される。濃度差は 8.8 ± 3.9 Bq/kg であり、この質量分析法による交換型 OBT 濃度は、洗浄液を LSC にて測定した結果 (TABLE II) と極めて良く一致した。

LSC による本測定の検出下限値は、20mL テフロンバイアルの使用、測定時間 1,000 分の条件で約 1.0 Bq/L である。この燃焼水体積あたりの検出下限値は、試料の H 含有量から乾燥物重量あたりに換算すると 0.5 Bq/kg となる。一方、質量分析による検出下限値は燃焼-LSC 法よりも低くなる¹⁰⁾。本試験で使用し

た質量分析計では、 10^4 個の ^3He 原子数が ^3H の定量的ために必要である。OBT 濃度が 0.1 Bq/kg の場合、試料 10 g からの ^3He 生長速度は 0.001 atoms/s であるので、この濃度を検出するためには 90 日以上保管すれば良い。TABLE I に示す結果は、ガラス容器中での密閉保管期間が 16 ~ 112 日であるが、本試料の濃度レベルは十分に測定可能であった。

現在の日本における環境試料中の OBT 濃度は、乾燥物あたり数 Bq/kg ほどで、本試験で使用した牧草試料よりも低い濃度レベルである。燃焼-LSC 法による OBT 測定は、バックグラウンドレベルの大まかな評価、トリチウム放出施設のモニタリングには適用できるであろう。100mL のテフロンバイアルを使用し、供試する精製水の量を増やしても、大幅な感度改善は期待し難い。したがって、OBT 測定において、現在のところ質量分析法が最も有力な方法といえる。

4. まとめ

牧草乾燥物の試料について、非交換型 OBT の測定を、燃焼-LSC 法及び質量分析法の 2 法で実施した。また、交換型 OBT 除去のための前処理法について検討した。交換型 OBT 除去は、乾燥サンプルを無トリチウム水にて 3 回洗浄する方法を採った。その結果、3 回目の洗浄液中のトリチウム濃度は検出下限値未満であった。したがって、この前処理法を実施したのものについて得られた OBT 濃度は、非交換型 OBT 濃度であると評価される。

また、燃焼-LSC 法、及び質量分析法の 2 法により非交換型 OBT 分析を行った。その結果は良く一致し、環境試料へのこれら方法の適用妥当性が確認された。しかし検出下限値は、燃焼-LSC 法よりも質量分析法が優れており、トリチウムの環境動態に係る OBT の詳細な分析において推奨される。

謝辞

本研究は、核融合科学研究所 LHD 計画共同研究 (NIFS 10K0BA021) により実施された。

REFERENCES

- 1) H. CRAIG, D. LAL, *Tellus*, "THE PRODUCTION RATE OF NATURAL TRITIUM , " *Tellus.*, 13, 85 (1961).
- 2) UNSCEAR (1977) Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- 3) H. HISAMATSU, H. AMANO, K. ISOGAI, M. ATARASHI, H. ZHU, Y. TAKIZAWA, "Organically-bound H-3 concentration in rice around atomic energy facilities," *Health Phys.*, 74, 448 (1998).
- 4) S. OKADA, N. MOMOSHIMA, "Overview of Tritium: Characteristics, Sources, and Problems," *Health Phys.*, 65, 595 (1993).
- 5) F. POINTURIER , N. BAGLAN, G. ALANIC, R. CHIAPPINI, "Determination of organically bound tritium background level in biological samples from a wide area in the south-west of France," *J. Environ. Radioact.*, 68, 171 (2003).
- 6) F. POINTURIER, N. BAGLAN, G. ALANIC, "A method for the determination of low-level organic-bound tritium activities in environmental samples," *Appl. Radiat. Isot.*, 61, 293 (2004).
- 7) L. VICHOT, C. BOYER, T. BOISSIEUX, Y. LOSSET, D. PIERRAT, "Organically bound tritium (OBT) for various plants in the vicinity of a continuous atmospheric tritium release," *J. Environ. Radioact.*, 99, 1636 (2008).
- 8) Y. TAKASHIMA, N. MOMOSHIMA, M. INOUE, Y. NAKAMURA, "Tritium in Pine Needles and its Significant Sources in the Environment," *Appl. Radiat. Isot.*, 38, 255 (1987).
- 9) W. B. CLARKE, W. J. JENKINS AND Z. TOP, "Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He ," *Appl. Radiat. Isot.*, 27, 515 (1976).
- 10) P. JEAN-BAPTISTE, E. FOURRE, A. DAPOIGNY, A. BAUMIER, N. BAGLAN, G. ALANIC, " ^3He mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples," *J. Environ. Radioact.*, 101, 185 (2010).