

福島第一原子力発電所 多核種除去設備等処理水の海洋放出に向けた
海域モニタリングにおける魚のトリチウム分析値の検証について
(報 告)

TEPCO

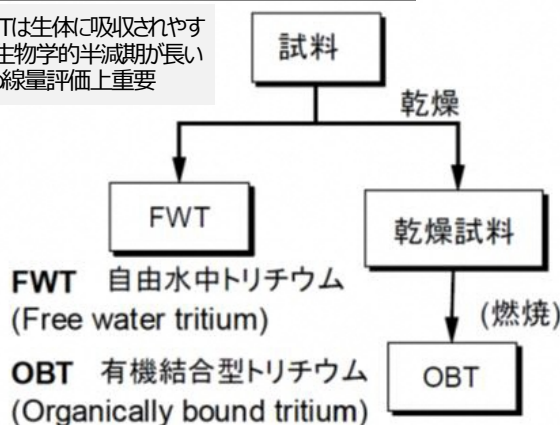
2022年12月5日

東京電力ホールディングス株式会社
福島第一廃炉推進カンパニー

- 本年3月24日公表のALPS処理水処分に係わる海域モニタリング計画ではモニタリング地点と対象の追加により、魚に含まれるトリチウムの分析を、従来の月1地点から従来の地点を含めた計11地点に増加しました。（従前の1地点は九環協が分析を継続）
- モニタリング計画では、各実施機関の結果を比較検討することにより妥当性を確認することにしており、当社および当社委託先の株式会社化研（以下、化研）では、初めて魚のトリチウムを分析することから、公定法（放射能測定法シリーズ）をベースに分析し、分析結果を十分に実績のある九環協の結果との比較を行いました。
- 本年5月から11地点の魚の分析に着手した結果、当社分析のFWT※下図、また、当社および化研分析のOBT※下図において、周辺海水のトリチウム濃度より高い濃度で検出されていることを確認しました。当社と化研の分析結果は、従来と同程度の分析値であった九環協の分析結果と異なる傾向になりました。
- このため、九環協と当社および化研の当該分析結果を確認した8月以降、当社と化研の分析作業を一旦中断し、3者とは別の専門家に協力いただき、分析方法の相違点をはじめとする原因調査を行いました。

有機物中のトリチウムの測定

OBTは生体に吸収されやすく、生物学的半減期が長い
ため線量評価上重要



前処理機器

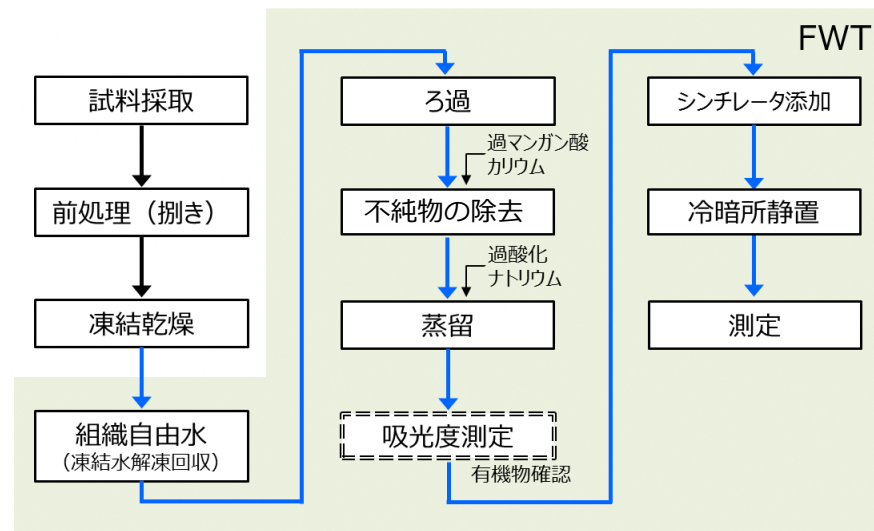
- 魚のトリチウム測定は、FWTと、OBTの2種類を測ります。
- FWTは、魚の体内の水分のトリチウム濃度であり、魚の水分を蒸発させて回収し、測定します。
- OBTは、魚の組織（筋肉等のタンパク質）に含まれる水素原子の一部として含まれるトリチウムであり、組織を燃焼して発生した水を回収し、測定します。燃焼の際に測定に影響をおよぼす不純物が試料へ移行するおそれがあるので回収水の不純物の除去が必要です。
- 魚のトリチウム測定は、対応できる分析機関が限られており難易度が高いです。

2. 魚のトリチウム分析方法

- 魚のトリチウム測定は、FWTと、OBTの2種類を測定します。

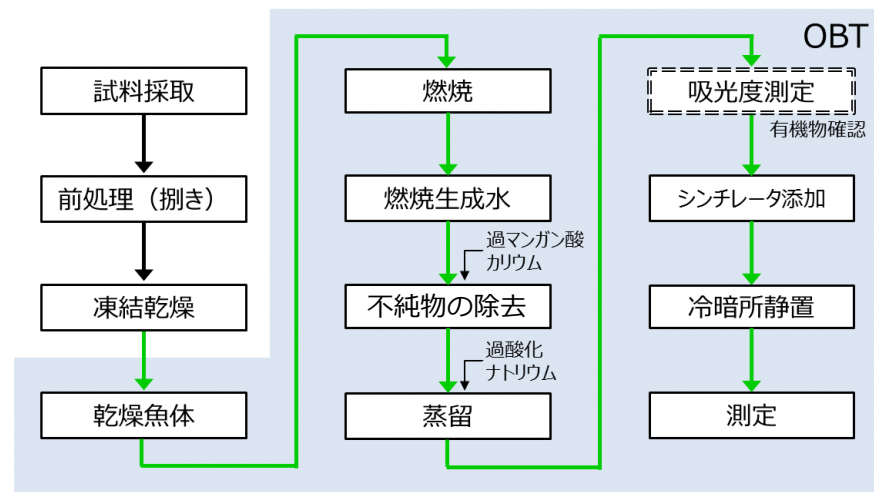
<FWTの分析方法>

- 分析対象とする部位を分け取った後、冷凍庫で凍結し、凍結した試料から真空乾燥を行って水分（組織自由水）を取り出し、分析用試料とします。
- その後、組織自由水（分析用試料）に残留する有機物を酸化剤を加えて分解し、蒸留を行い、液体シンチレーションカウンタで測定を行います。



<OBTの分析方法>

- 真空乾燥後に残った乾燥物を燃焼し、発生した水分（燃焼生成水）を回収して、分析用試料とします。
- その後、燃焼生成水（分析用試料）に残留する有機物を酸化剤を加えて分解（不純物を除去）し、蒸留を行い、液体シンチレーションカウンタで測定を行います。



3. 魚のトリチウム分析に影響する要因

- 魚のトリチウムの分析では、海水のトリチウム分析に比べて分析値に影響する因子が多く含まれています。
- 要因分析に加えて、九環協と化研の分析方法について直接現地で確認し、当社も含めた3者の方法と比較して、要因の絞り込みと調査を3者とは別の専門家の意見を伺いながら行いました。
- その結果、分析値に影響する要因として、「測定装置の影響」「不純物（有機物）の影響」「化学反応の影響」を抽出しました。

① 測定装置の影響について

- 使用している測定装置は各所で性能や設置環境が異なるため、装置の違いが分析結果に影響をおよぼしているおそれがあると考えました。

② 不純物（有機物）の影響について

- 魚に含まれるトリチウムは、海水濃度レベルであり、わずかでも不純物が含まれていると、正しく測定できないところ、前処理工程の違いにより、不純物の除去が十分でないおそれがあると考えました。（前処理操作の工程検討）

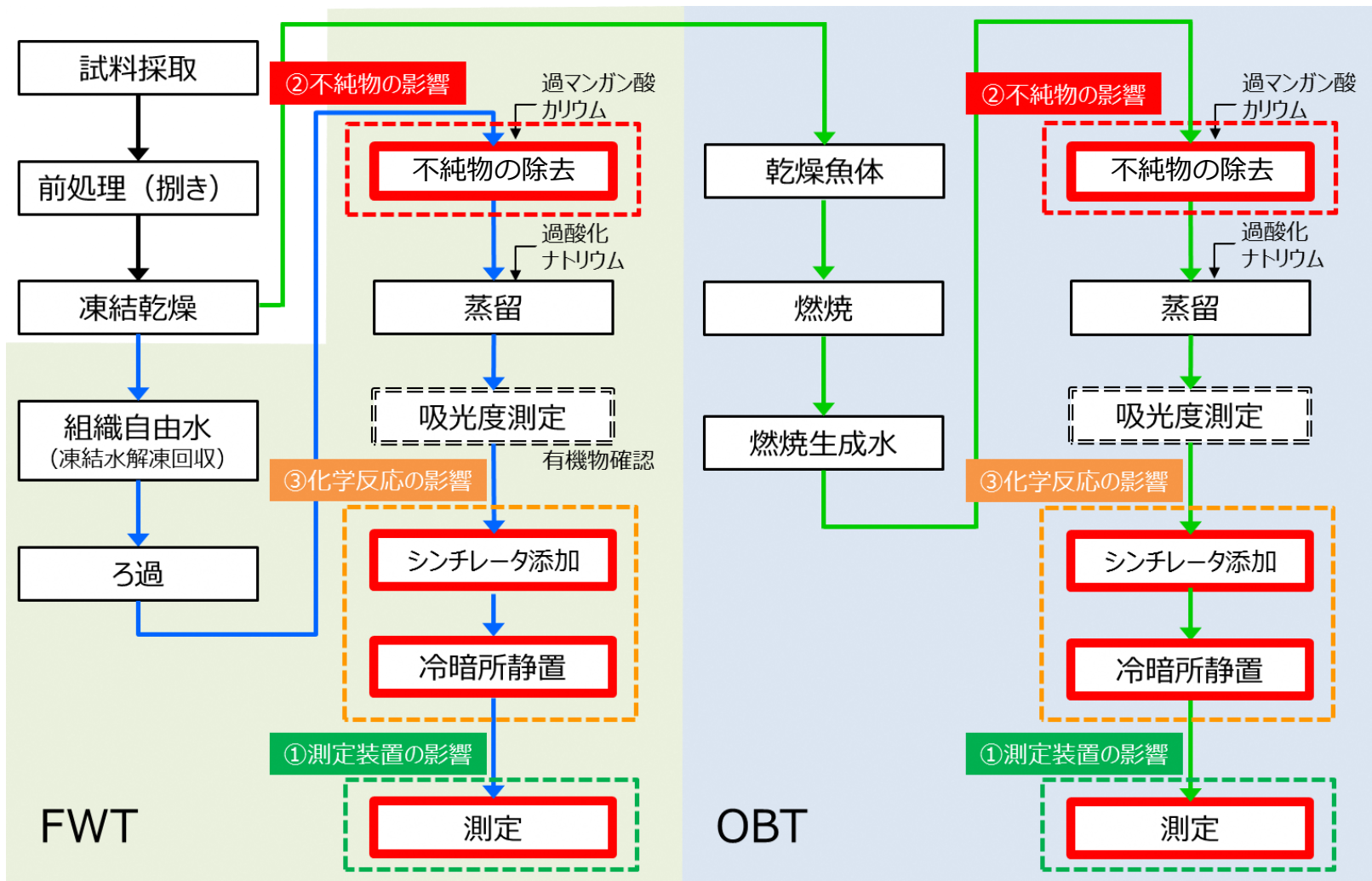
③ 化学反応の影響について

- トリチウムは直接測定することが出来ないため、放射線を光に変換し、光量を測定しているところ、静置方法の違いなどにより、化学反応などによる発光が残留しているおそれがあると考えました。（測定段階の工程検討）

3. 魚のトリチウム分析に影響する要因

■ 今回要因と考えた点

- ① 測定装置の影響
- ② 不純物（有機物）の影響
- ③ 化学反応の影響



- 今回要因と考えた「測定装置の影響」「不純物（有機物）の影響」「化学反応の影響」について、3者とは別の専門家の意見を伺いながら以下の検証を行いました。
- 当社とともに化研でも同様の検証を行っています。

①測定装置の影響について

- 当社（1F構内分析施設）、構外施設、化研に設置している同一機種（LSC-LB-8）を用いて、同日・同時刻に同一条件で、試料を入れない空の測定容器のみでの測定を行い、測定装置の違いによる影響の有無を確認しました。

②不純物（有機物）の影響について

- 当社（1F構内分析施設）と化研において、九環協の前処理操作（不純物の除去）を用いて分析を行いました。各々の分析施設の前処理操作での結果と比較を行い、不純物（有機物）の影響の有無を確認しました。

③化学反応の影響について

- 当社（1F構内分析施設）と化研において、OBTが検出された測定済みの試料に対して、経時変化を確認する目的で時間を追って測定を行い、化学反応の影響の有無を確認しました。

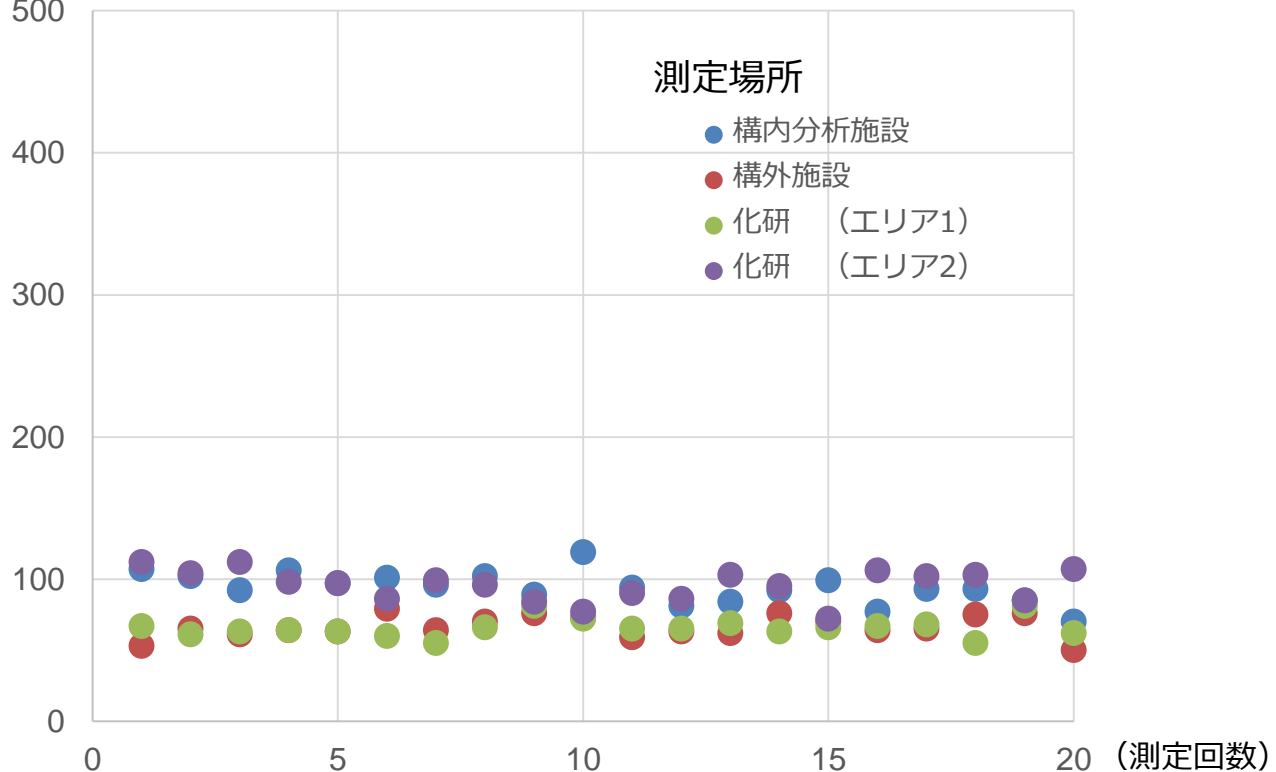
5. 測定装置に関する検証結果

- 当社（1F構内分析施設）、構外施設、化研に設置している同一機種（LSC-LB-8）を用いて、同日・同時刻に同一条件で、試料を入れない空の測定容器のみで測定を行いました。
- その結果、繰り返し測定を行った各所4施設でのデータについて、有意な差が認められませんでした。
- 従って、測定装置の違いによる影響はないと評価しました。

(計数值※) 500

※ 測定された放射線の数

本グラフでは、トリチウムの測定エネルギー領域の計数值を示す



6. 不純物（有機物）に関する調査結果

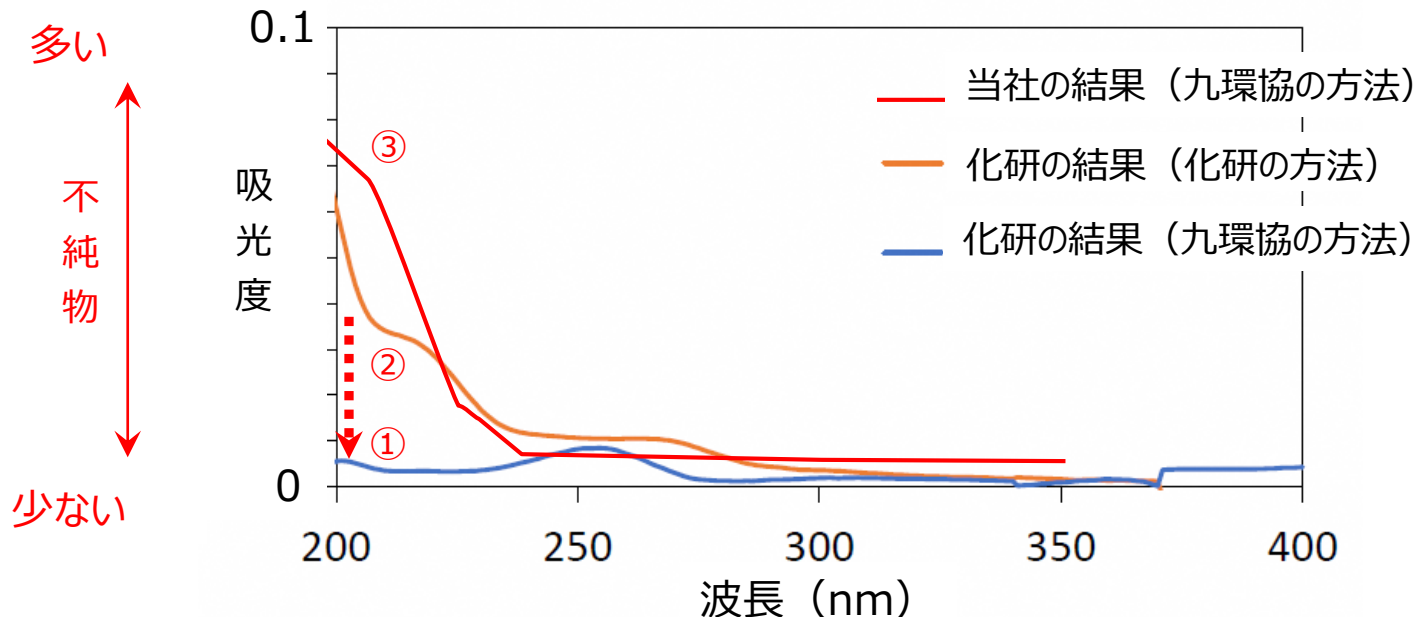
- 不純物（有機物）の除去は公定法（放射能測定法シリーズ）をベースに行っています。公定法では、除去をするために添加する必要がある試薬の種類と量が記載されていますが、「試料中の有機物含量に応じて添加量を適宜調整する」と注意書きされており、測定対象魚種等の特徴にあわせて、測定者が適切な添加量を見極める必要があります。
- 不純物が除去できているかどうか次ページのとおり確認を行ったところ、九環協の手法では当社・化研の手法よりも不純物がより適切に除去できていることがわかりました。手法を比較した結果、当社と化研に比べて、九環協は、除去操作の時間が長いことや試薬の添加量が多いことを確認し、当社・化研の手法では不純物を除去するための化学反応が十分でなかったことがわかりました。

九環協・化研・当社（1F構内分析施設）・公定法における分析方法の比較

分析機関	九環協	化研	当社 (1F構内分析施設)	公定法※
不純物の除去方法				
試薬	過マンガン酸カリウム (約1g添加)	過マンガン酸カリウム (約1g添加)	過マンガン酸カリウム (約0.3g添加)	過マンガン酸カリウム (分析試料約70mlに対して 約0.5g添加)
温度	100℃	100℃	60℃	100℃
時間	7時間/日を4日繰り返す	8時間	6時間以上	4時間以上

6. 不純物（有機物）に関する調査結果

- 不純物除去方法の違いによる影響を確認するため、当社と化研で、九環協の方法による不純物除去を行い、不純物の残留の目安となる吸光度（数値が低いほど不純物が少ない）を測定・比較しました。
- 化研では、九環協の方法で行った結果、従来の方法と比べて200nm付近の吸光度が大幅に低下しており、不純物の除去（残留物の減少）が促進されていることを確認しました。（下図②→①）
- この方法で試験的に魚試料を分析した結果、化研では不純物による化学発光影響の排除ができ、OBTは検出下限値未満となり、九環協の不純物分解の方法は、残留不純物の化学発光を抑えるために有効な方法であることが確認できました。
- 一方、当社では、九州環境管理協会の方法で行った場合も吸光度を十分に低減することができず、期待していた改善効果を得ることができませんでした。（下図③）



7. 化学反応に関する調査結果

- 不純物の分解と蒸留を行った後、発光液（液体シンチレータ）を添加し測定を行います。
- 公定法（放射能測定法シリーズ）では、液体シンチレータ添加後、一昼夜から1週間程度放置してから測定を行うことが推奨されています。
- 添加後の試料の静置時間について比較した結果、九環協と化研では1週間、当社では海水等の分析経験を踏まえ3日以上と設定していました。
- 当社は、他の分析機関と比べて、静置時間が短いことから、化学反応を排除するための静置時間が十分ではないおそれがあることを確認しました。

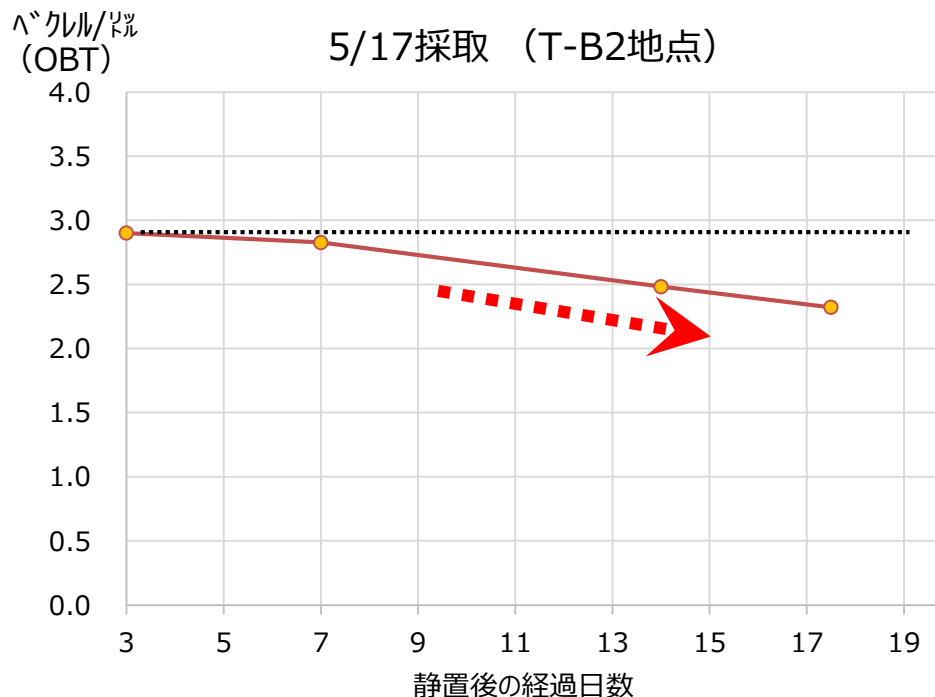
九環協・化研・当社（1F構内分析施設）・公定法における分析方法の比較

分析機関	九環協	化研	当社 (1F構内分析施設)	公定法※
測定装置	LSC-LB-5, LB-7 (日本レイテック製)	LSC-LB-7, LB-8 (日本レイテック製)	LSC-LB-7, LB-8 (日本レイテック製)	液体シンチレーションカウンタ
液体シンチレータ	ウルチマゴールドuLLT	ウルチマゴールドLLT	ウルチマゴールドLLT	乳化シンチレータ (シンチゾールEX-H, ウルチマゴールドLLT 等の市販品)
液体シンチレータ添加後の 試料の静置時間	1週間	1週間	3日以上	試料調整後 一昼夜から1週間程度
静置環境	20℃ (空調温度) 冷暗所	15℃ 測定装置内 (冷暗所)	15℃ 測定装置内 (冷暗所)	測定器内または16℃程度 に設定したインキュベータ (恒温器) 内に放置

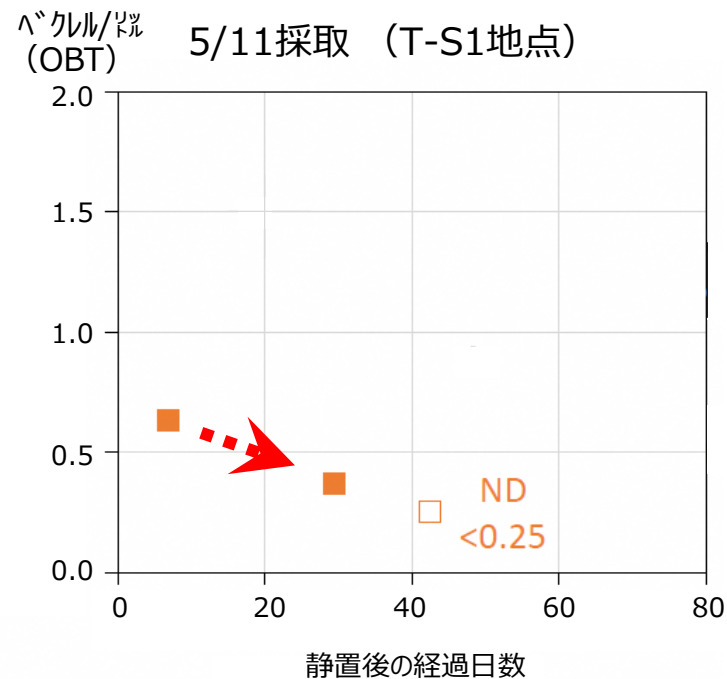
※放射能測定法シリーズ9 トリチウム分析法（平成14年改訂）文部科学省

7. 化学反応に関する調査結果

- 化研と当社でOBTが検出された測定済みの試料を用いて、経時的に測定を実施したところ、化学反応の収束による分析値の低下が確認されました。
- このことから、液体シンチレータ添加に伴う化学反応が十分に収まっておらず、静置時間が不十分な状態で測定を行っていたと評価しました。
- なお、今回の調査に用いた試料における確認では、残留不純物による化学発光の影響が大きいです。化学反応による化学発光の影響も加わっていました。



当社の調査結果



化研の調査結果

8. 化研の取り組み

- 化研では、調査結果を踏まえて、科学的根拠に照らして合理的であることを確認のうえ、OBTの分析方法（前処理）について、不純物の除去を九環協の方法に見直しました。この方法で、試験的に魚試料を分析し検証した結果、不純物による影響を排除することができ、OBTは検出下限値未満となりました。
- 化研では、九環協の方法をベースとしたあらたな分析手順書に改定し、10月24日から魚のトリチウムの分析を再開したところ、OBTの結果は検出下限値未満でした。

化研における分析方法（見直し後）

分析機関	化研（見直し後）	九環協
不純物の除去方法		
試薬	過マンガン酸カリウム （約1g添加）	過マンガン酸カリウム （約1g添加）
温度	100℃	100℃
時間	28時間以上	7時間/日を4日繰り返す
不純物の残留状態の確認方法		
吸光度	<0.1(200nm付近)	<0.1(200nm付近)
導電率	<10 μ S/cm	<10 μ S/cm
pH	中性	中性

9. 当社の取り組み

- 当社の分析結果は、九環協・化研とは異なる傾向であり、OBTが実際より大きく測定されていると判断しました。
- 今回の魚のトリチウム分析では、非常に微少な量のトリチウムを測定するため、他試料からの汚染混入には十分注意していますが、当社は管理対象区域内で分析を行っていることから、不純物の除去方法の精査を続けるとともに、トリチウムが環境中から混入していることが原因となっている可能性についても検討に加え、調査を継続します。
 - 構内分析施設のなかでもトリチウムの混入が少ないと考えられる分析エリアにおいて、九環協の不純物の除去方法・静置時間を適用し、試験的に魚試料の分析を行っています。（アクション1）
 - 当該検証が終了次第、分析員の技能の確認も兼ねて、当社と化研で試験的に魚試料の比較測定を行います。（アクション2）
- 調査を完了するまでの間は、当社の分析対象試料5地点は化研で分析を行います。



不純物（有機物）の除去装置を使用している様子

[当社の分析再開に向けたスケジュール]

- ・アクション1：12月目途に実施予定
- ・アクション2：アクション1完了後に準備が整い次第、着手予定

參考資料

調査・試験のデータを次ページ以降に掲載

A. 分析方法の詳細確認

要因分析, 施設レイアウト, 分析手順

B. 測定装置の影響確認

スペクトル調査

C. 不純物の影響確認

吸光度調査

D. 化学反応の影響確認

経時変化調査

参 考

- ・ 魚類採取地点の海水トリチウム濃度の推移
- ・ 周辺海域のトリチウム濃度の推移
- ・ 1F構内分析施設の雰囲気トリチウム濃度

A-1. 分析値に影響する要因の洗い出しで挙げた可能性

機器依存の要因・試料静置時間：データを収集し調査検討

有機物の残留、蒸留時移行等：反応条件と精製確認の厳格化で包括できると判断

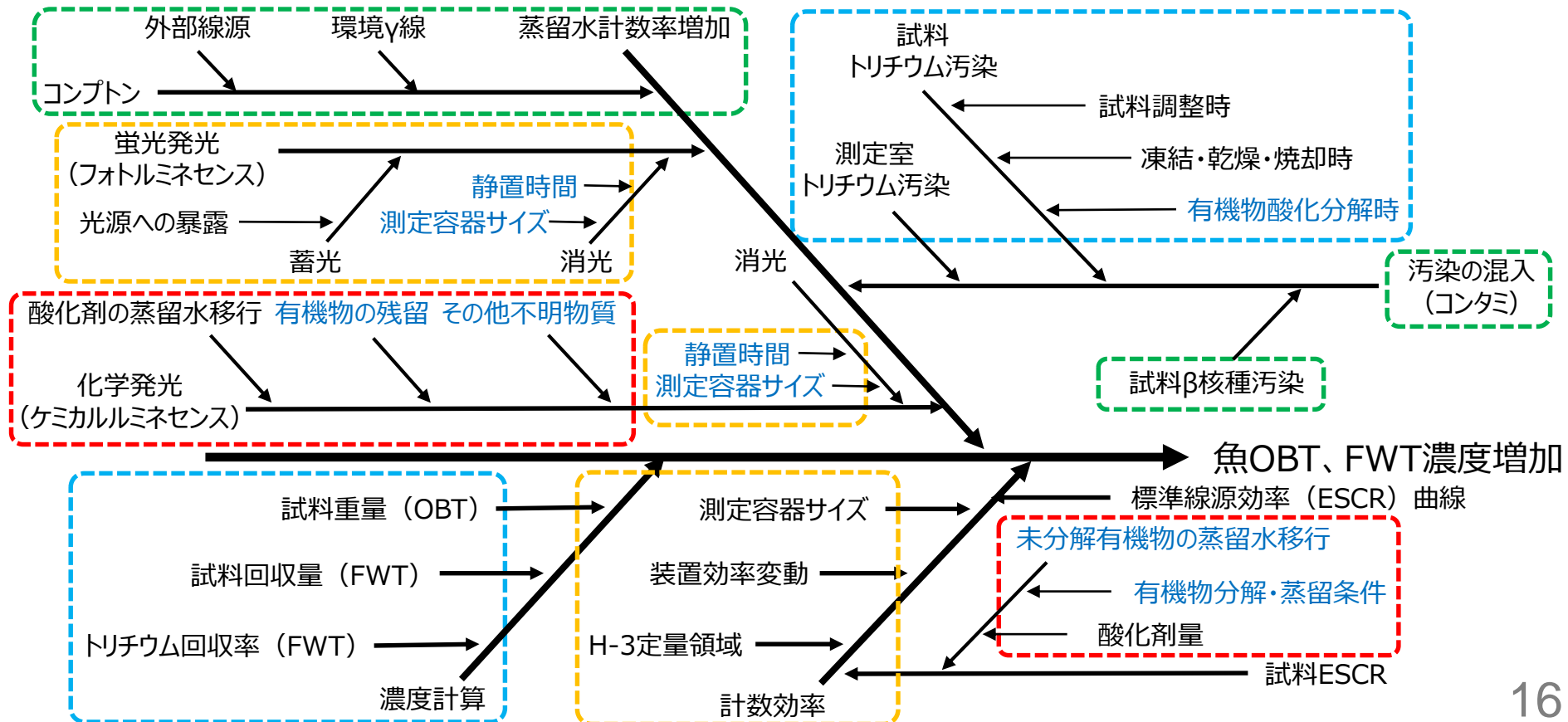
①計算ミス、②雰囲気トリチウムコンタミの可能性：次の理由により除外するが1F構内分析施設での作業環境におけるコンタミは継続調査を実施

→ ①検算を実施し間違いがないことを確認

②当社と化研での同時混入、FWTとOBTの検出値に一貫性がない

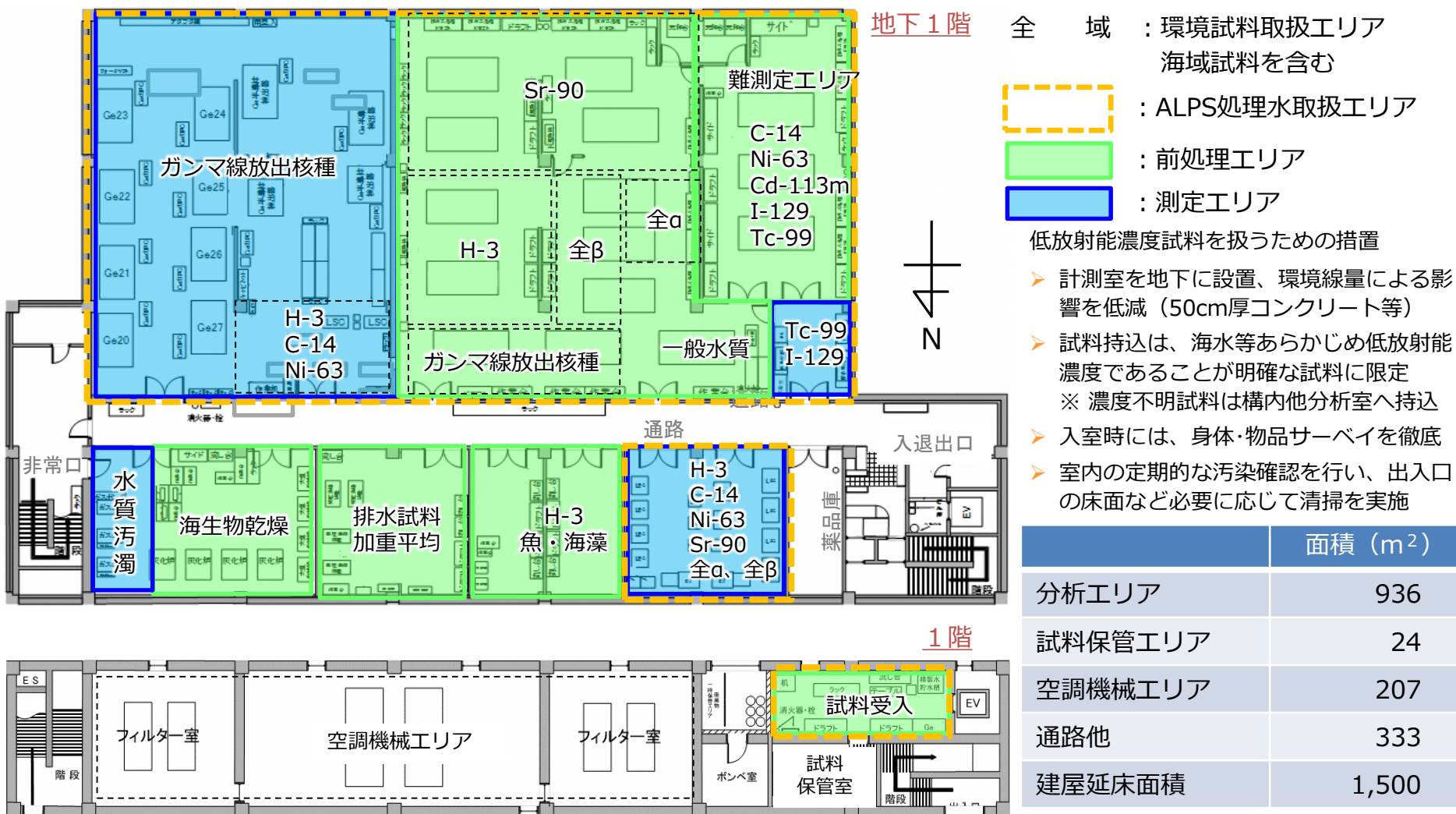
外部からのβ核種汚染、雰囲気線量の影響：

→ 持込物の表面汚染、作業環境線量は常時確認しているため除外



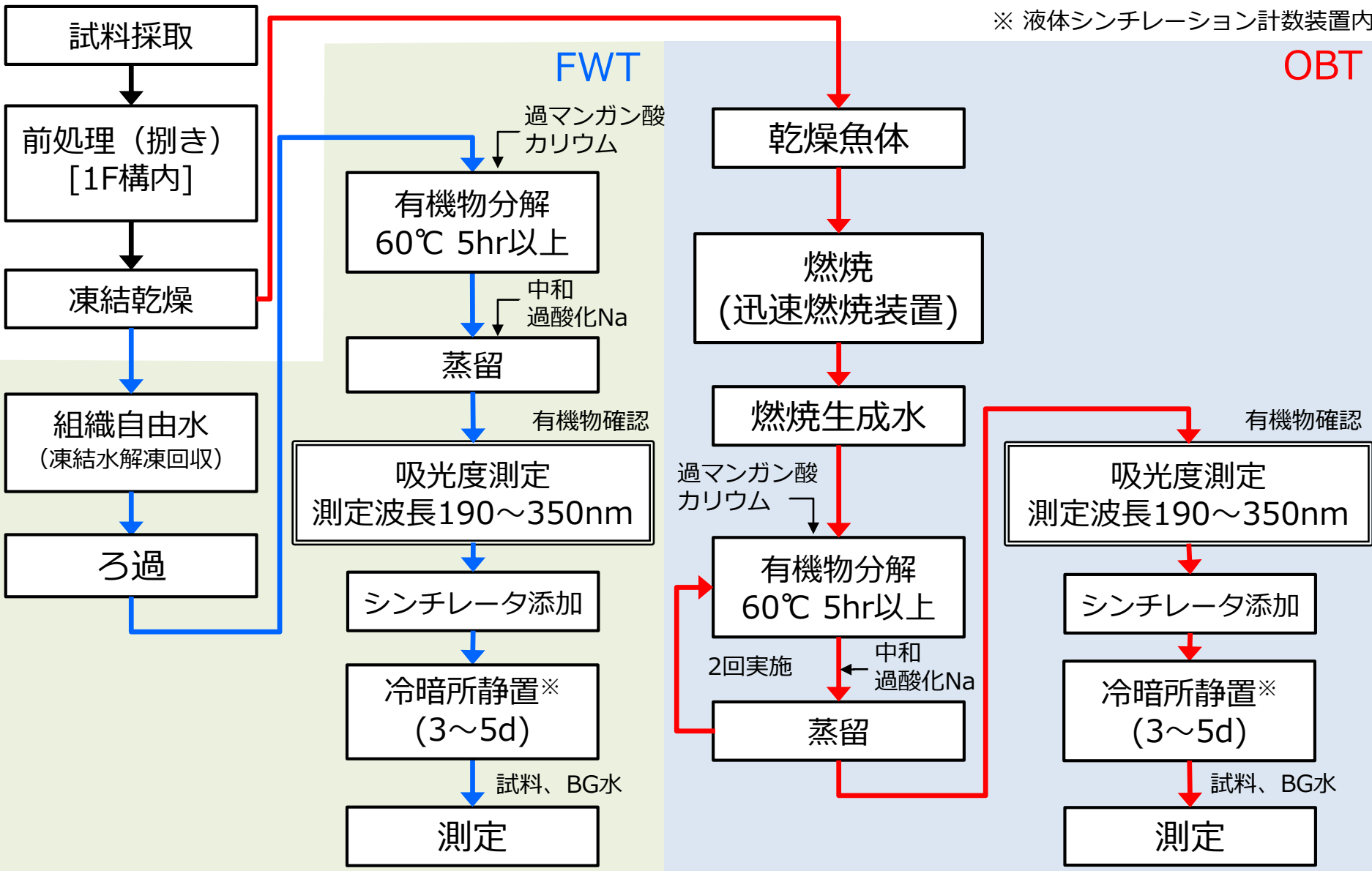
A-2. 1F構内分析施設のレイアウト

- 低濃度試料を扱うことを前提に設計しているが、サブドレン浄化水、地下水バイパス水、ALPS処理水は $1E+2 \sim 1E+6$ Bq/Lのトリチウムを含む（魚のトリチウム： $1E-2 \sim 1E-1$ Bq/L）
- 地下通路北側は、上記試料水の処理は行わない



A-3. 1F構内分析施設の分析手順

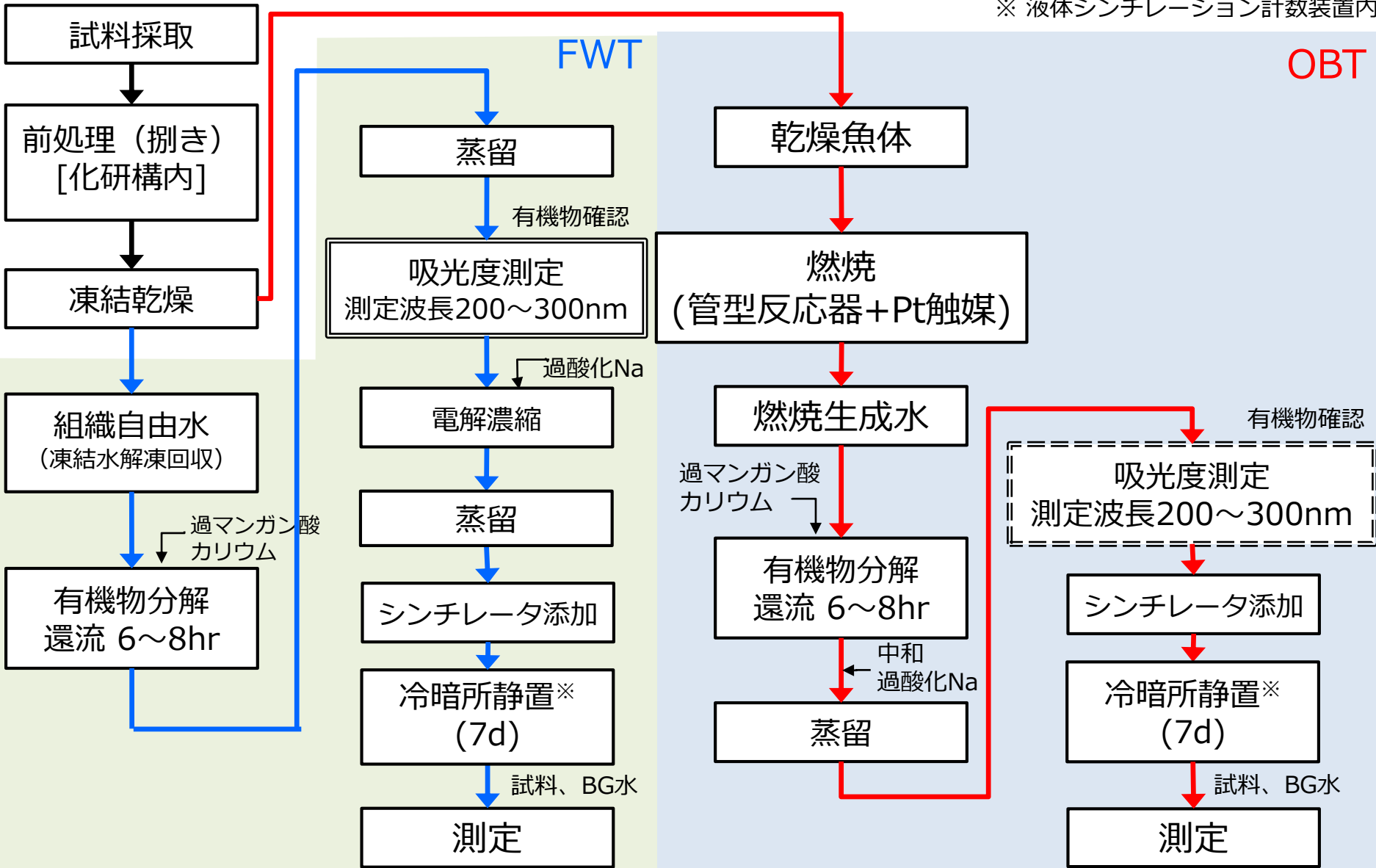
※ 液体シンチレーション計数装置内
OBT



A-4. 化研の分析手順

※ 液体シンチレーション計数装置内

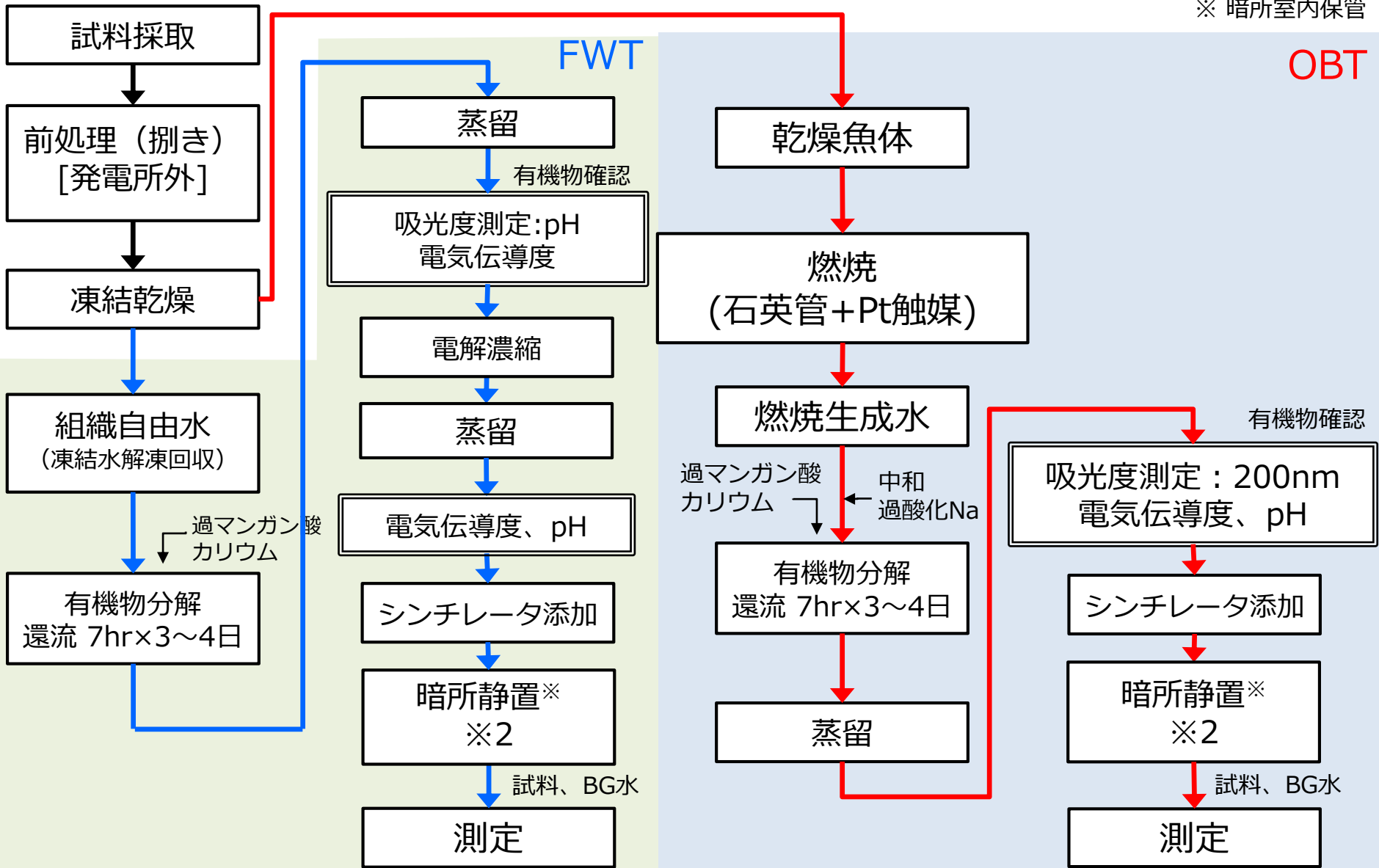
OBT



A-5. 九州環境管理協会の分析手順

※ 暗所室内保管

OBT



※2 電解濃縮を実施する場合は20mL低拡散ポリエチレンバイアルを使用し、6hr以上静置。電解濃縮を実施しない場合は100mLテフロンバイアルを使用し、7d以上静置。

A-6. 有機物分解の条件

- 九州環境管理協会：還流冷却器を使用：KMnO₄ 1g添加、100℃_7時間/d×4日
 - 1F構内分析施設：ナス型フラスコを密栓して使用：KMnO₄ 1g添加、60℃_6時間以上
 - 化研：還流冷却器を使用：KMnO₄ 0.3g添加、100℃_8時間
- (参考) 公定法※：KMnO₄ 試料70mLに対し0.5g添加、100℃_4h以上



九州環境管理協会



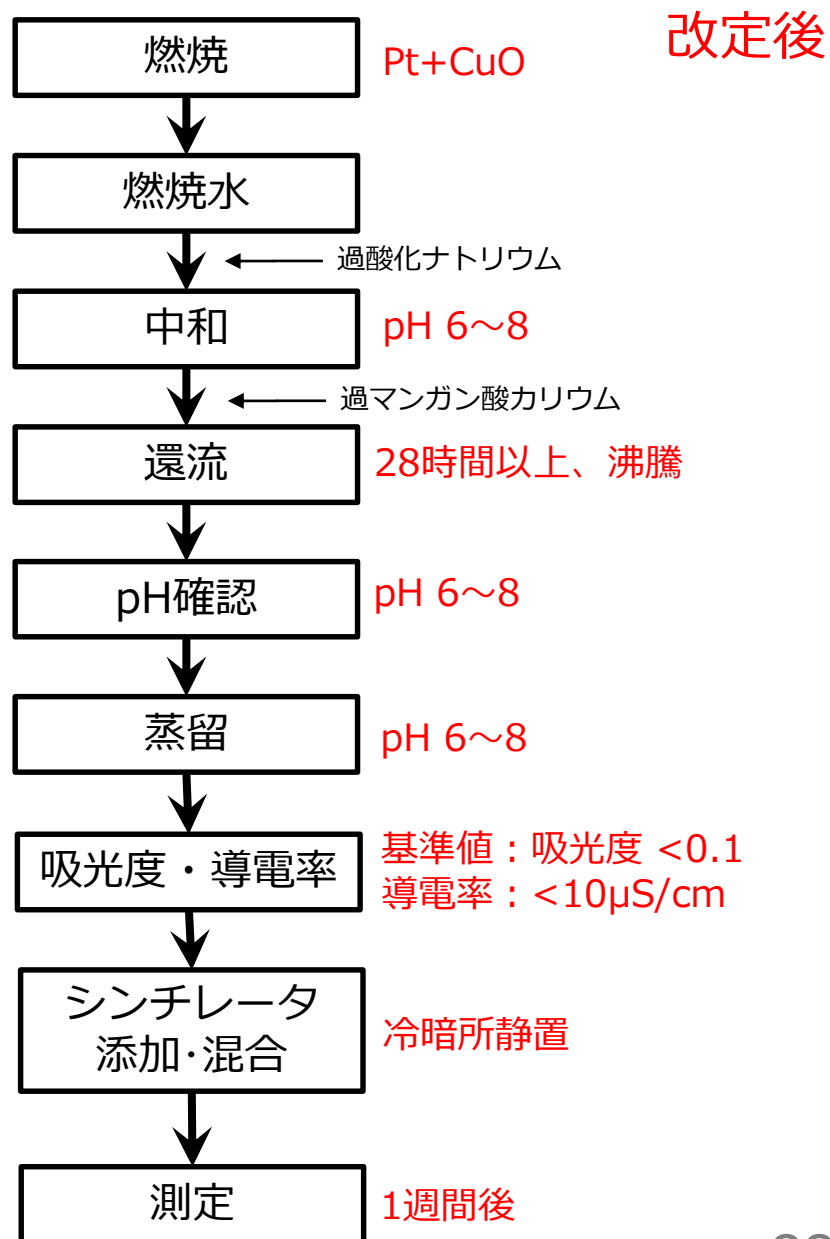
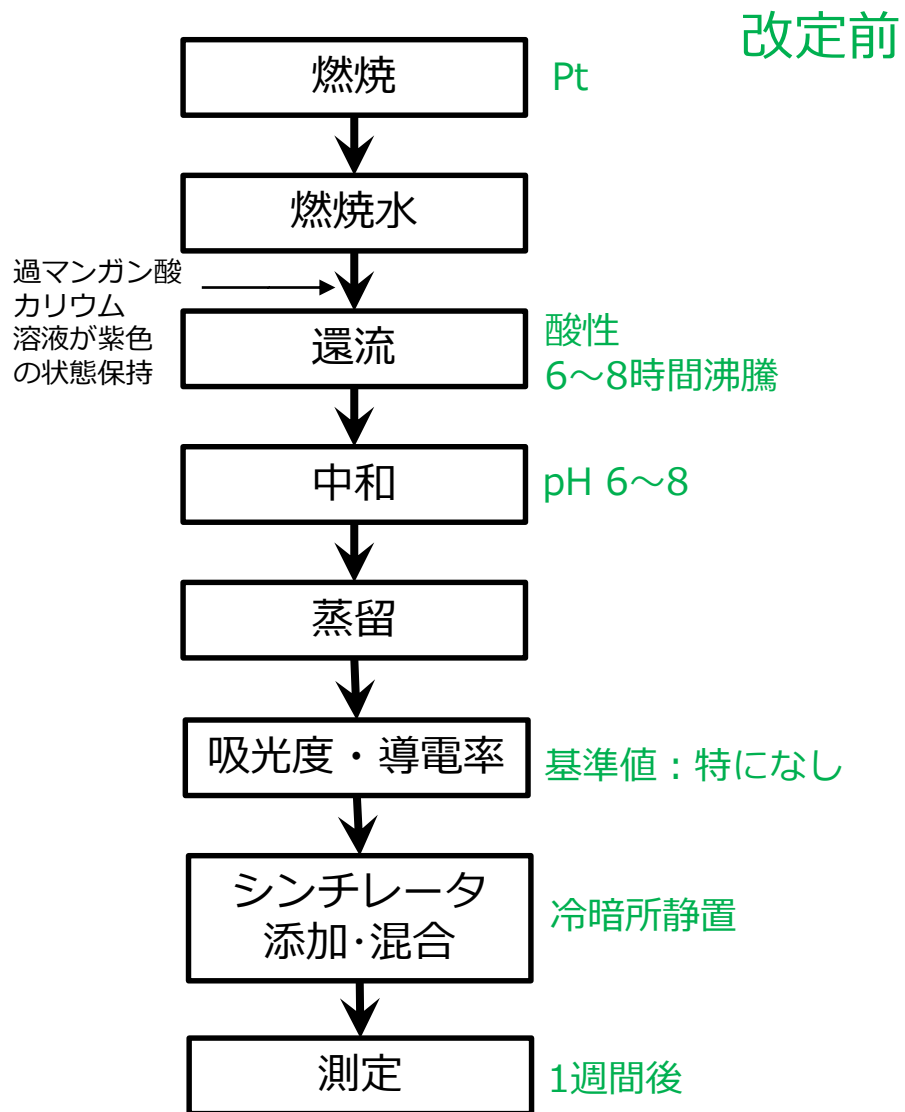
1F構内分析施設



化研

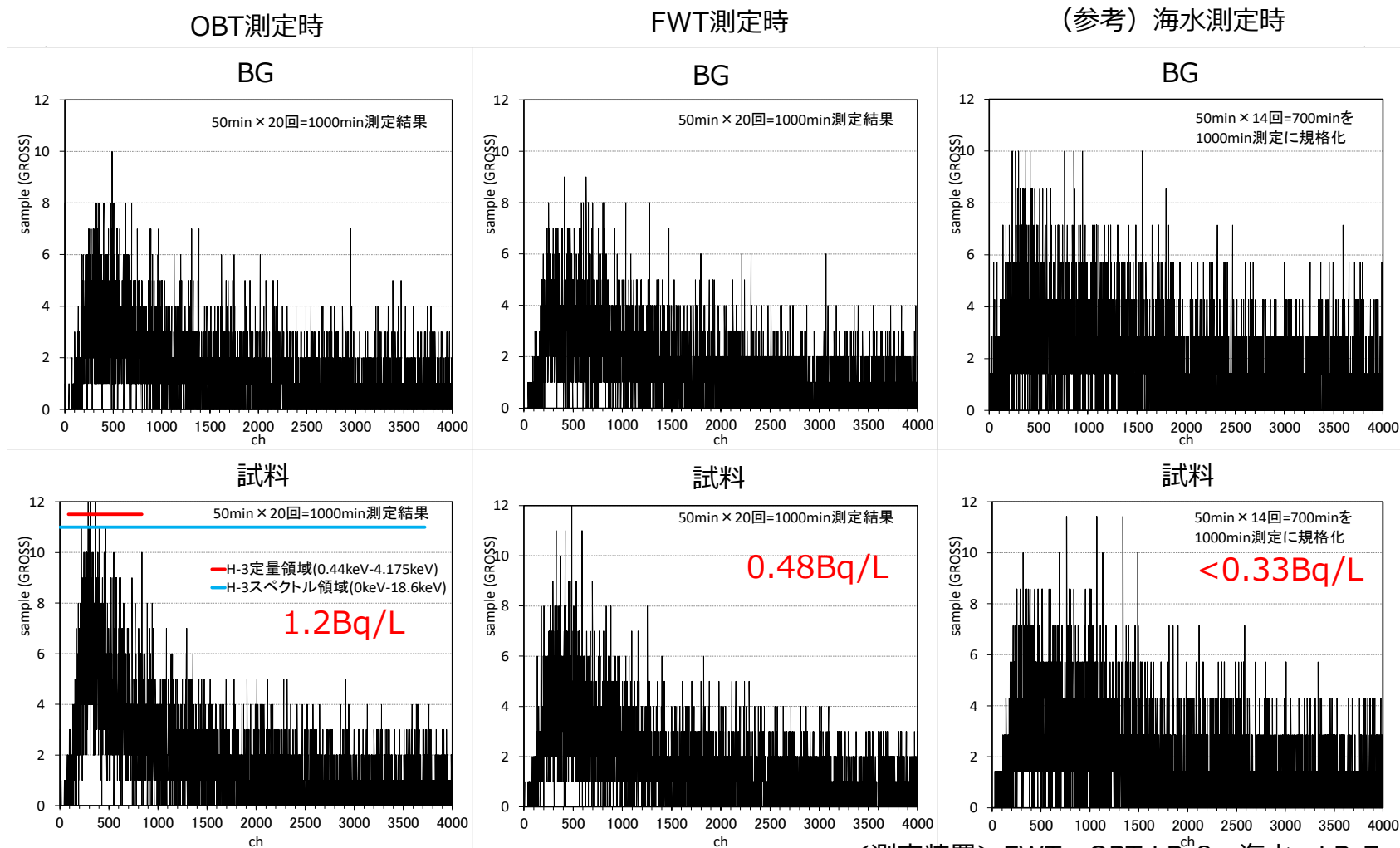
※ 放射能測定法シリーズ9 トリチウム分析法（平成14年改訂）文部科学省

A-7. 化研でのOBTの分析手順の概要



B-1. 魚試料測定時のスペクトル（1F構内分析施設）

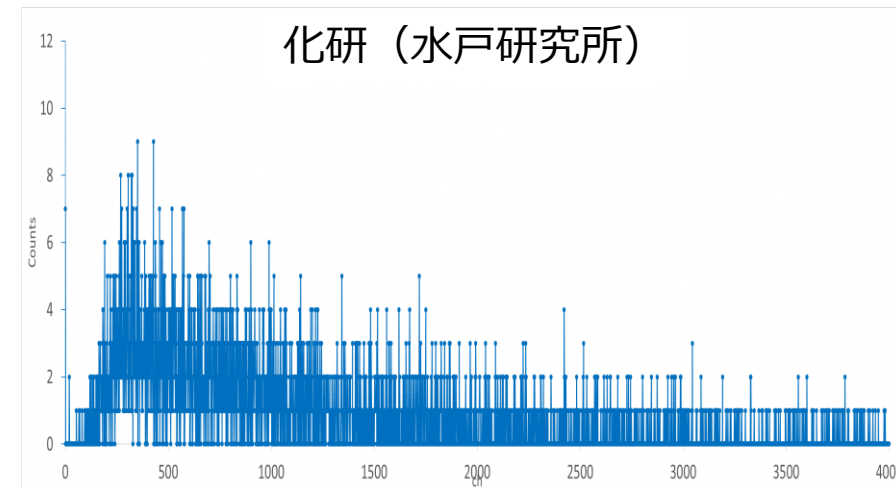
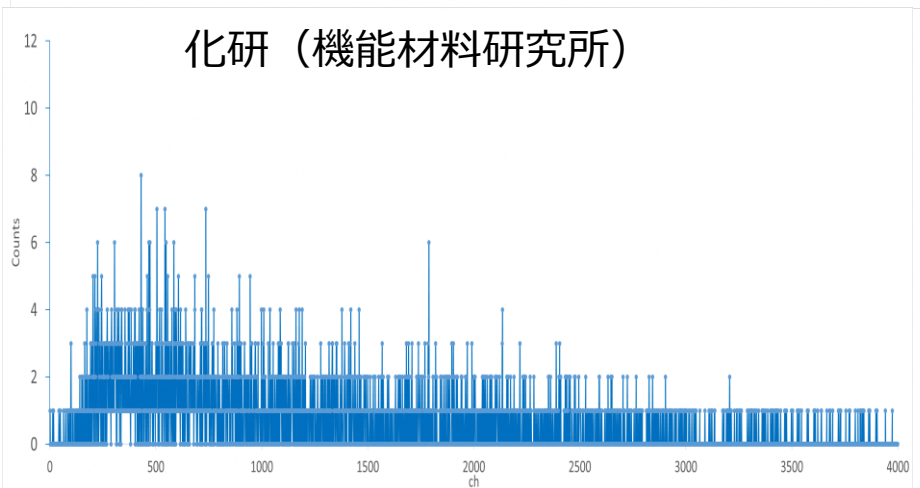
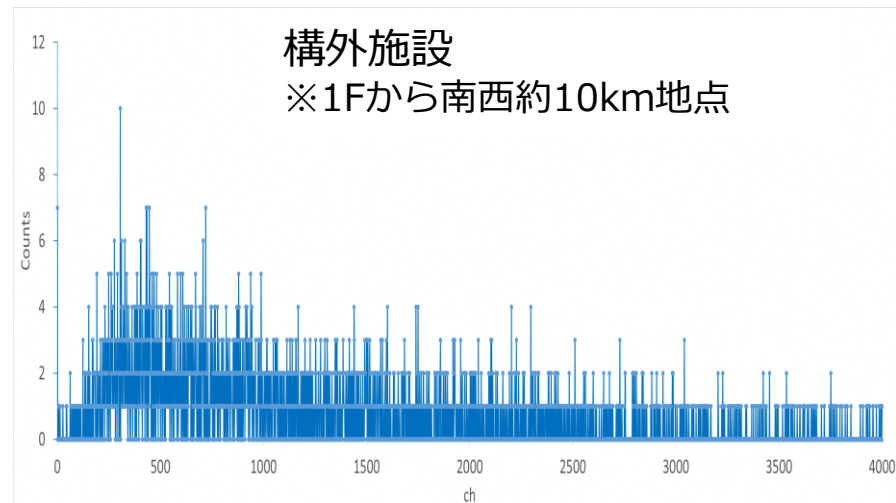
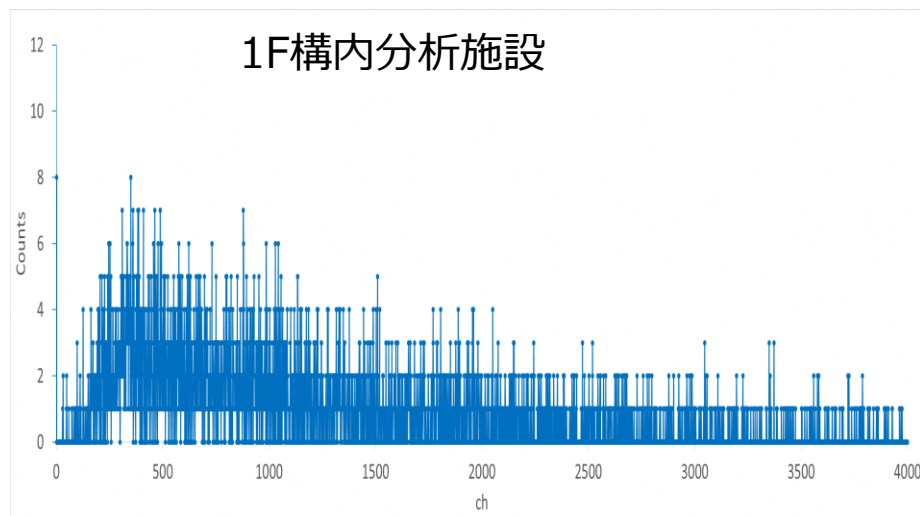
- 5/17に採取した魚試料について、OBT、FWTともにH-3定量領域で有意なピークを確認
- BGスペクトルにもピークの可能性が見られたが、他機関のLSCを利用してBGを計測した結果（次スライド）、測定装置の違いは分析結果に影響をおよぼさないことを確認



<測定装置> FWT、OBT:LB-8 海水:LB-7

B-2. 各施設におけるBGスペクトル

※ 各施設の6~25リピートの積算スペクトル (1~5リピートは除外)

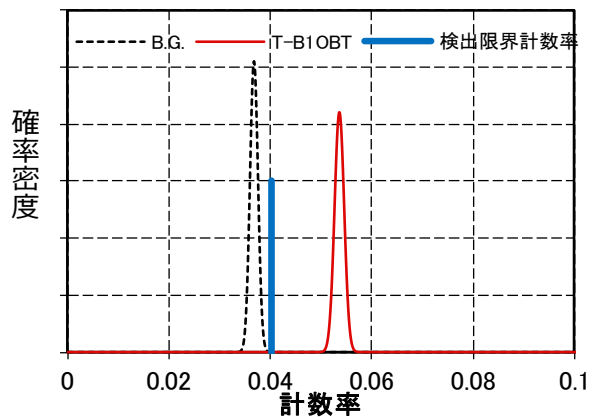


※容器:100mLポリバイアル瓶 (空容器)、測定時間:50分×20サイクル、測定条件: ゲイン「0.005keV/ch」・エネルギー範囲「20keV」・チャンネル数「4000チャンネル」・イオンイザー「あり(0.5min)」・ウェイトタイム「なし」・化学発光補正「なし」

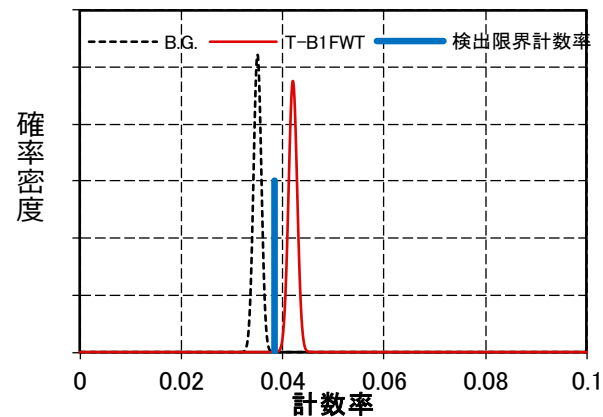
B-3. 魚試料測定時のスペクトルの正規分布評価（1F構内分析施設）

- スライド23の測定結果の統計処理を実施
- 計数から算出される標準偏差はそれほど大きくなく比較的シャープな分布である
- 検出の要因として、標準偏差の広がりによるものではなく、試料の計数率そのものが何かの要因により上昇していることを確認
- 要因として、試料への不純物の混入を推定

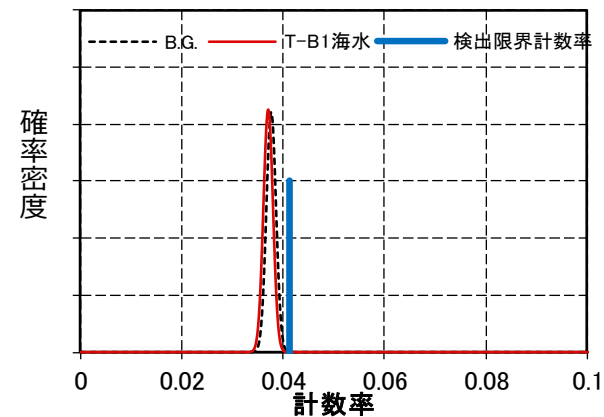
OBT測定時（BG、試料）



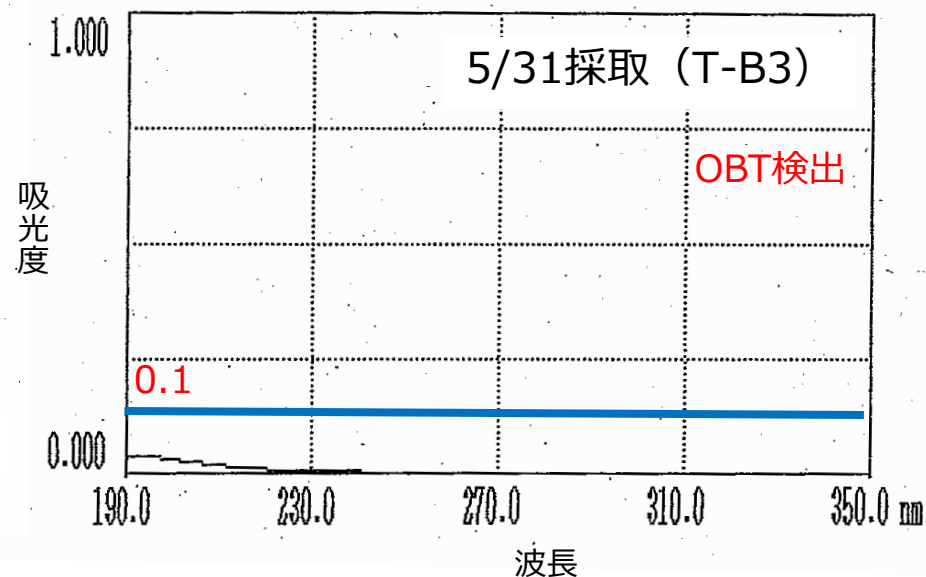
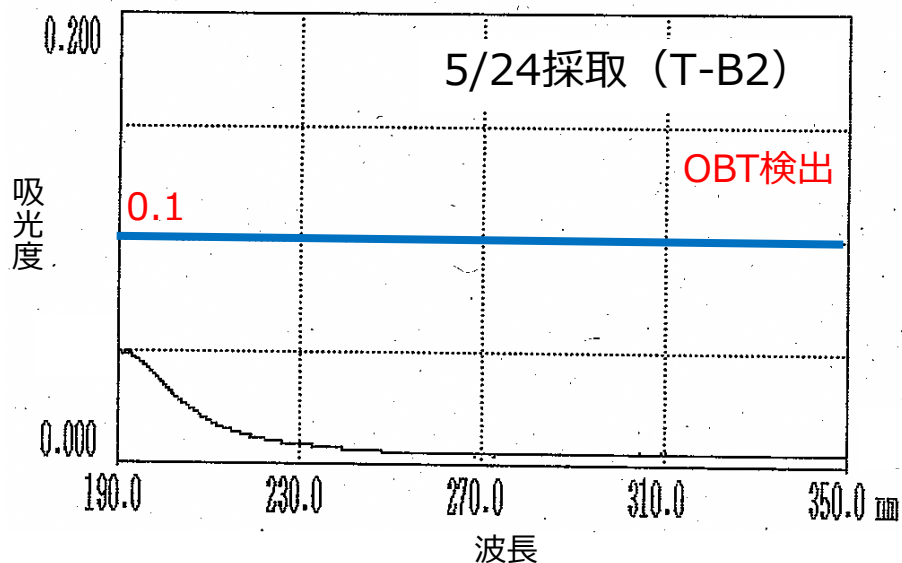
FWT測定時（BG、試料）



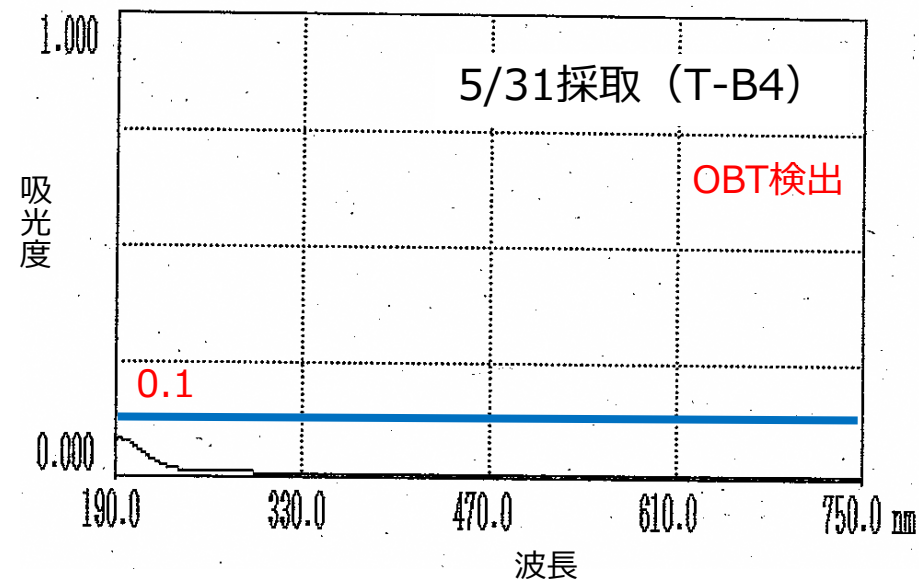
<参考> 海水測定時（BG、試料）



C-1. 吸光度データ（1F構内分析施設）

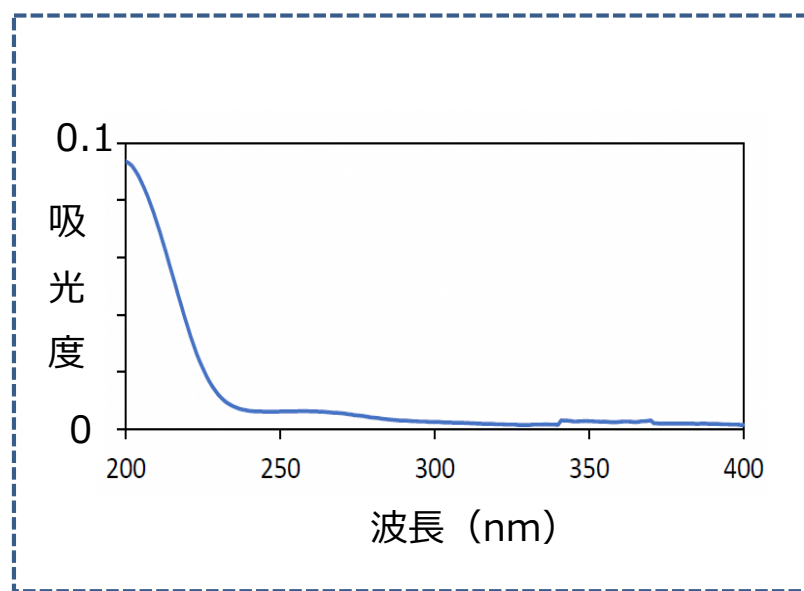


- 実試料の吸光度を確認したところ、200nm近傍の吸光度は <0.1
- 九環協における有機物分解終了の判断基準を満足しているものの、OBTを検出
- 吸光度が <0.1 であっても明らかな紫外線吸収ピークがある場合には、不純物除去の再処理を行う必要ありと判断

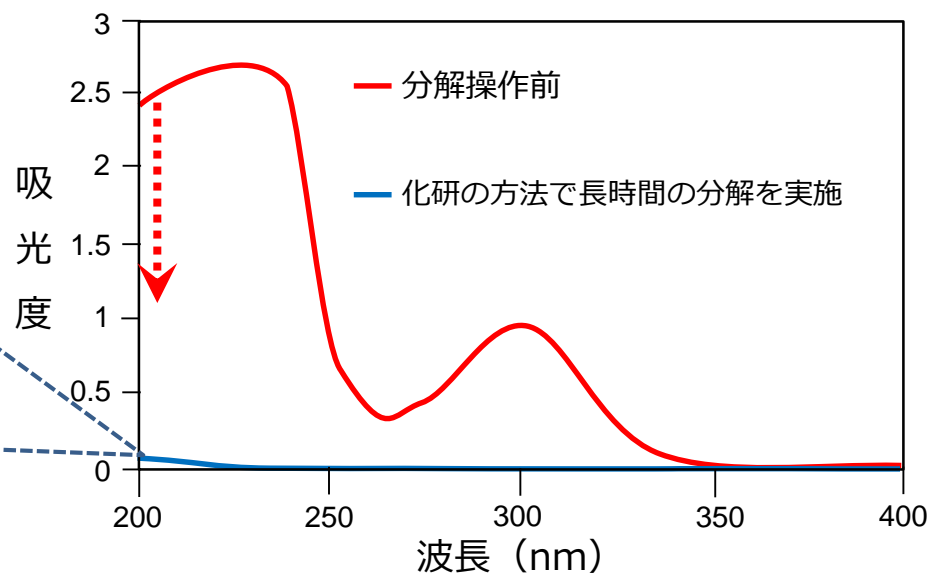


C-2. 吸光度データ（化研）

- 化研の方法で有機物分解を通常よりも長時間実施
- 200nm付近で紫外線吸収ピークを確認
有機物分解の時間を延長することの効果は低い
- なお、本試料ではOBTを検出
吸光度が <0.1 であっても明らかに紫外線吸収ピークがある場合には、再処理が必要と判断



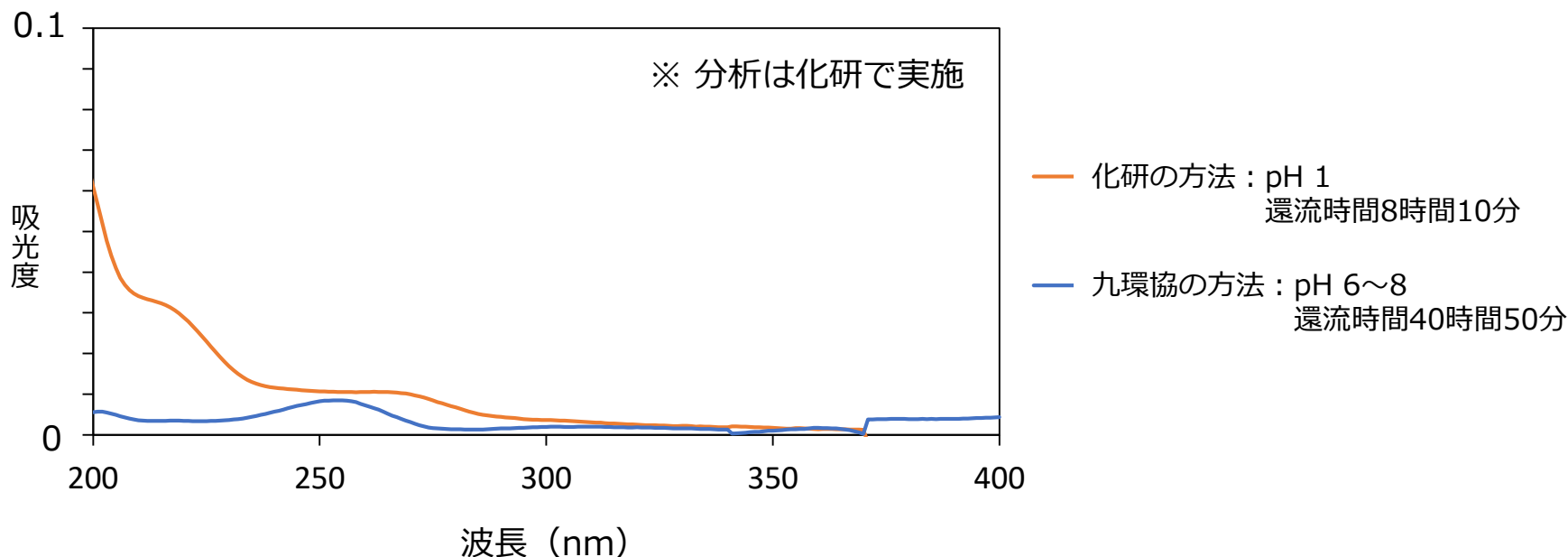
化研の従来の条件（酸性条件）



分解時間：計42時間50分（通常：6～8時間）

C-3. 吸光度データ（化研）

- 化研の方法と九環協の方法で得られた吸光度を比較
- 吸光度 判断基準: <0.1 (200nm)
化研の方法 : 0.056、九環協の方法 : <0.01
- 導電率 判断基準: 10 μ S/cm
化研の方法 : 9.57 μ S/cm、九環協の方法 : 6.21 μ S/cm
- いずれの方法もOBTは未検出であり、吸光度は還流時間の長さによって低下することを確認でき、吸光度の低下のためには還流（有機物分解）操作を十分に確保することが有効と判断

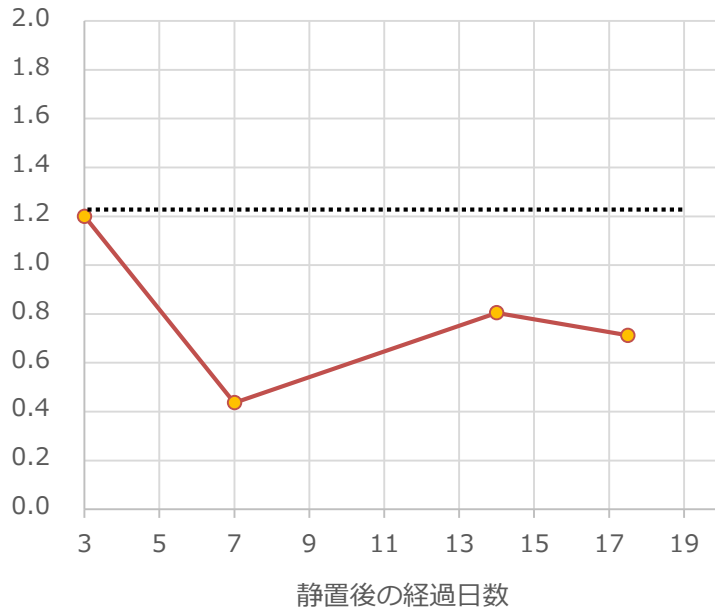


D-1. 経時データ（1F構内分析施設）

- 1F構内分析施設でOBTが検出された測定済みの試料容器に対して、経時的な測定を実施
- 経時的に濃度が低下する試料が見られるものの、低下しない試料も存在
- 化学発光（測定濃度）は時間の経過に伴い減衰（低下）していることから、有機物の活性が経時的に失活することによって減衰したものと推定
- 一方、時間の経過に伴っても減衰が認められない試料（スライド30）は、化学発光の影響ではないと推定（前処理条件、分析環境に起因するものと推定）

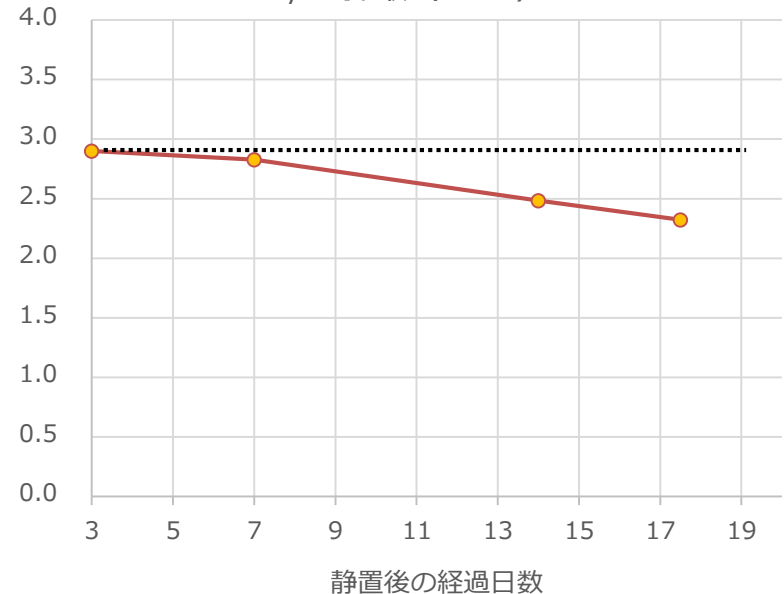
Bq/L (OBT)

5/17採取 (T-B1)



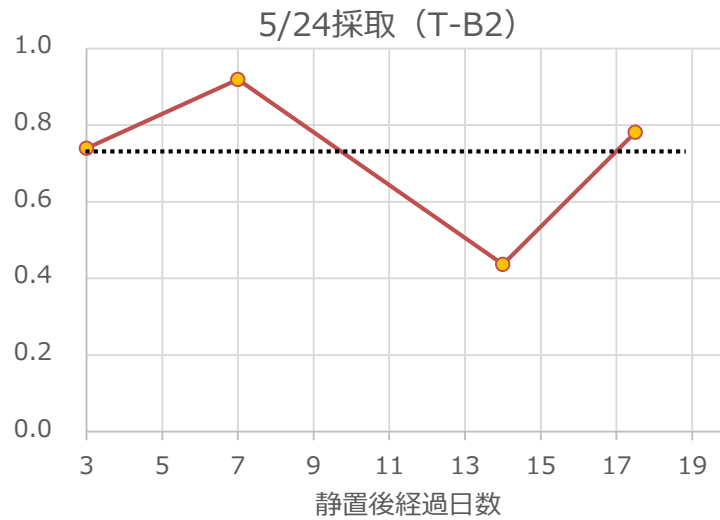
Bq/L (OBT)

5/17採取 (T-B2)

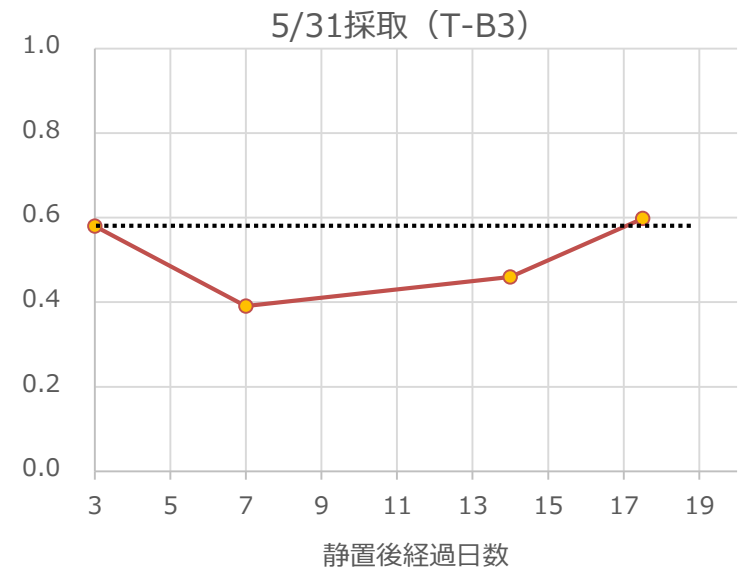


D-2. 経時データ（1F構内分析施設）

Bq/L (OBT)



Bq/L (OBT)

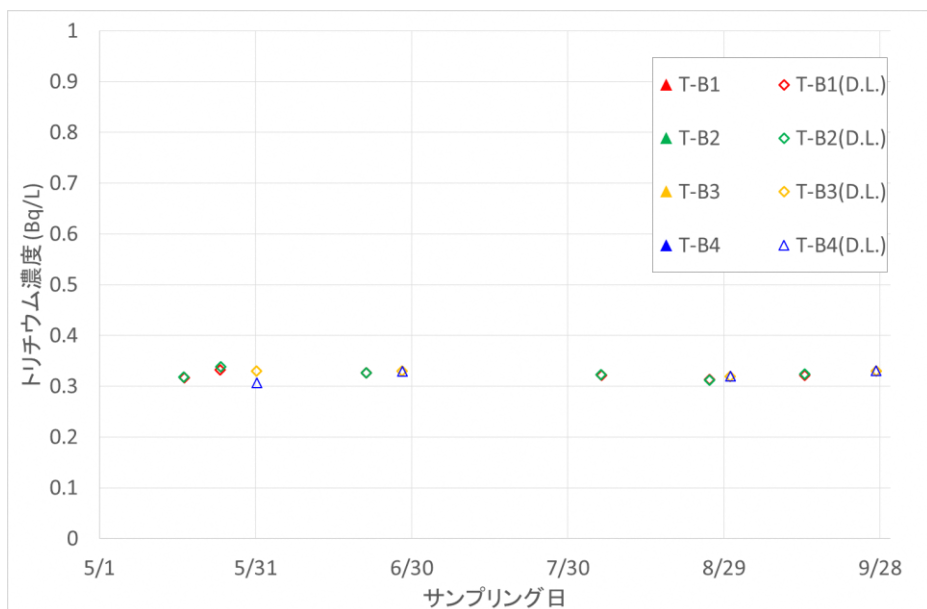
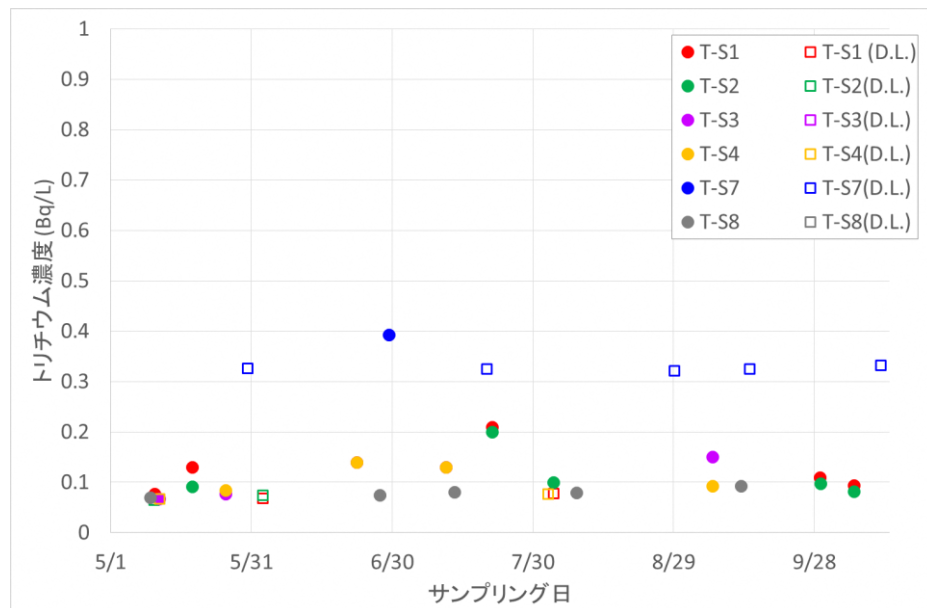


【参考】 魚類採取地点のトリチウム濃度の推移（表層海水）

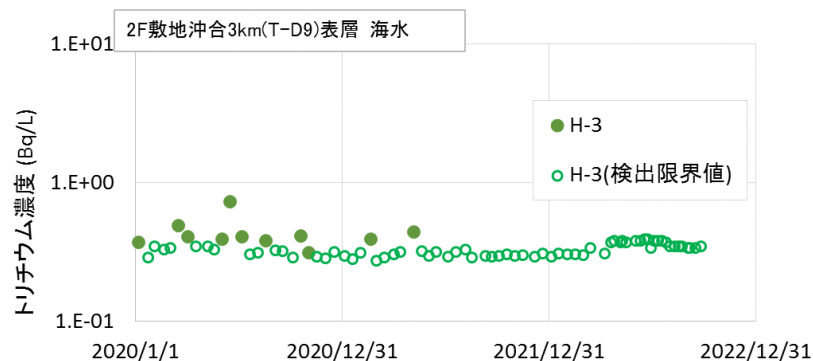
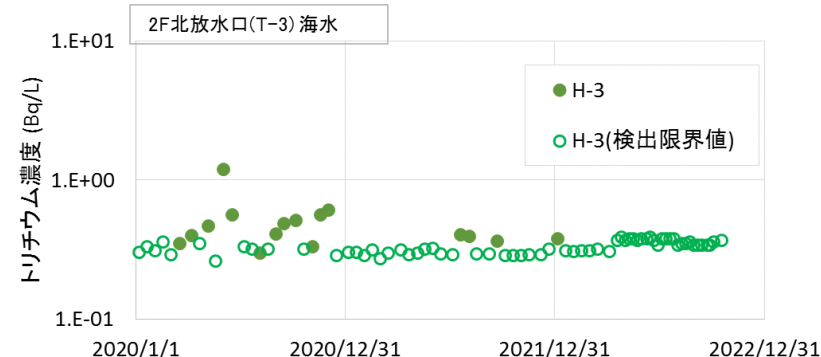
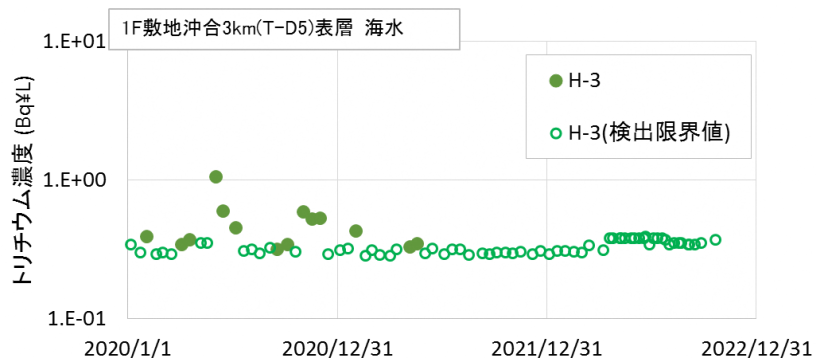
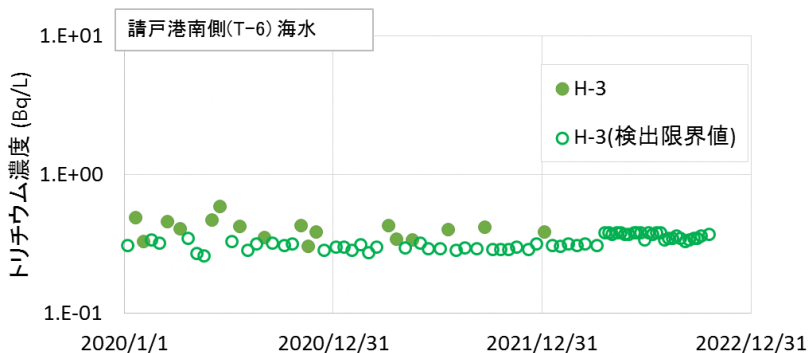
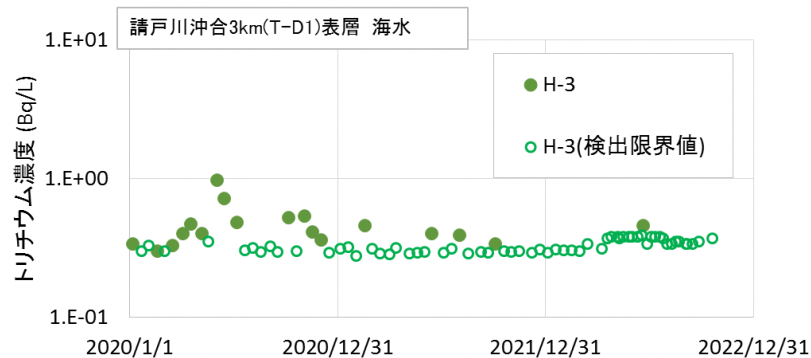
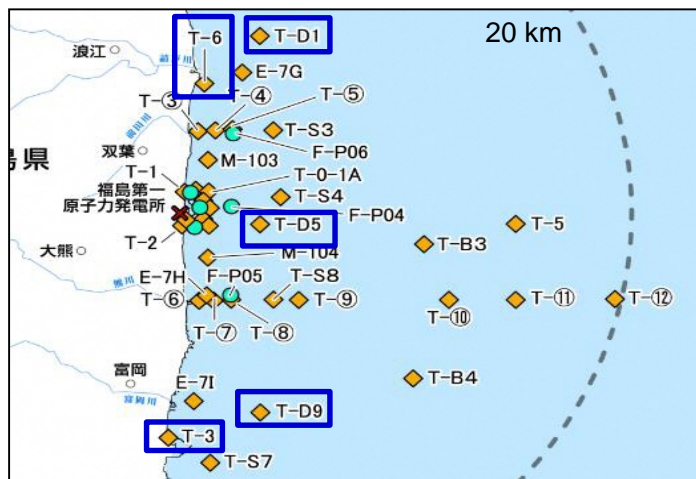


魚類サンプリング調査位置図

- 魚類採取地点のトリチウム濃度の測定はモニタリング強化と同時に開始
- 電解濃縮の有無により測定下限値に差異あり
- 0.5 Bq/L超は観測されていない



【参考】モニタリング地点以外のトリチウム濃度の推移



周辺海域に変動はなく、魚類のトリチウム濃度に影響をおよぼす環境変化は見られない

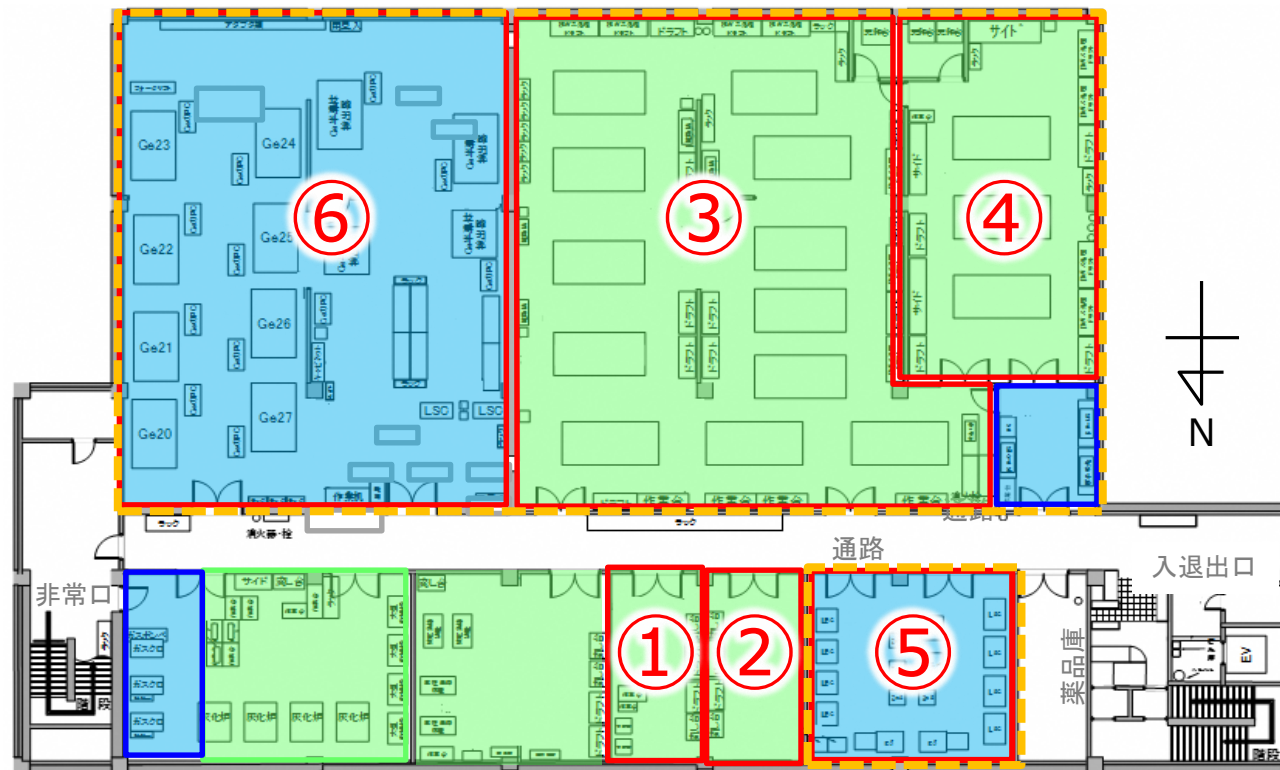
【参考】1F構内分析施設の雰囲気トリチウム濃度

- 除湿器を用いて凝縮水中のトリチウムを測定
- 九環協：ND(0.4Bq/L)～1Bq/L、化研：0.7Bq/L程度に比べると1F構内分析施設は高め
- 1F構内分析施設の空調設備に不具合があることも要因と推定

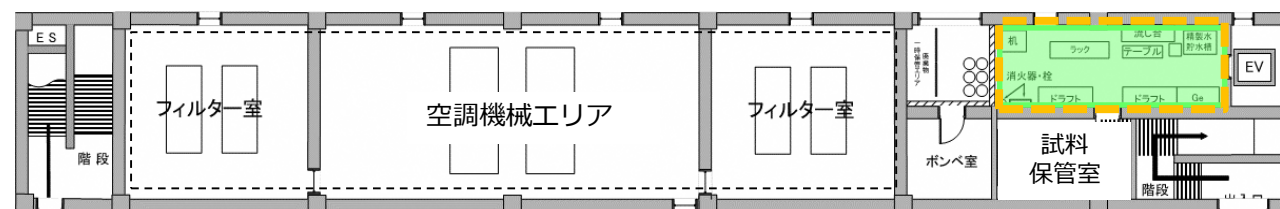
No.	採取エリア	魚のトリチウム分析 作業内容	測定結果 (Bq/L)	備考
①	前処理 エリア	農・畜・海産物 前処理室	3.6	採取日：10/8～10/9 前処理：10/11 測定：10/12
②		土試料前処理室	3.3	採取日：10/7～10/8 前処理：10/8 測定：10/9
③		試料分析室1	2.9	採取日：10/9～10/10 前処理：10/11 測定：10/12
④		試料分析室2	4.3	採取日：10/5～10/7 前処理：10/8 測定：10/9
⑤	測定 エリア	計測室1	5.3	採取日：10/10～10/11 前処理：10/11 測定：10/12
⑥		計測室2	2.8	採取日：10/11～10/12 前処理：10/12 測定：10/13
参考	周辺環境	—	—	大熊町：～4.2Bq/L-水分 双葉町：～2.5Bq/L-水分

【参考】1F構内分析施設の雰囲気トリチウム濃度（採取エリア）

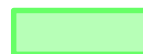
地下1階



1階



: ALPS処理水取扱エリア



: 前処理エリア



: 測定エリア

【参考】3者のデータ

- 当初、当社(1F構内分析施設)および化研の分析値が、周辺海水のトリチウム濃度よりも高い濃度で検出されました。(表1 赤字部)
- 九環協の分析結果は、従来と同様にOBTは検出下限値未満です。(表2)
- 九環協と同様の方法を用いたところ、化研においても、OBTは検出下限値未満となりました。(表3)

表1 当社と化研において分析開始後に確認されたデータ

採取地点	採取日	魚種	周辺海水濃度 (Bq/L)	組織自由水型トリチウム (Bq/L)	有機結合型トリチウム (Bq/L)	分析場所
T-B1	5月17日	ヒラメ	ND(0.33)	0.48	1.2	当社
T-B1	6月21日	ヒラメ	ND(0.33)	ND(0.23)	0.40	当社
T-B2	5月17日	ババガレイ	ND(0.32)	0.58	2.9	当社
T-B2	5月24日	ヒラメ	ND(0.34)	0.45	0.74	当社
T-B2	6月21日	マコガレイ	ND(0.33)	ND(0.23)	-※1	当社
T-B3	5月31日	ヒラメ	ND(0.33)	0.45	0.58	当社
T-B4	5月31日	ヒラメ	ND(0.33)	0.42	0.87	当社
T-S1	5月11日	ヒラメ	0.077	0.11	0.63	化研
T-S2	5月11日	ヒラメ	ND(0.065)	ND	0.96	化研
T-S3	5月12日	ヒラメ	0.067	0.11	0.94	化研
T-S4	5月12日	ヒラメ	ND(0.067)	0.053	0.52	化研
T-S7	5月31日	ヒラメ	ND(0.33)	0.36	0.68	当社

※九州環境管理協会の分析結果は、従来とおり周辺海水濃度と同等以下

※1 試料不足のため、測定出来ず。

表2 九州環境管理協会のデータ

採取地点	採取日	魚種	周辺海水濃度 (Bq/L)	組織自由水型トリチウム (Bq/L)	有機結合型トリチウム (Bq/L)	分析場所
T-S8	5月10日	ヒラメ	0.070	0.057	ND(0.27)	九環協
T-S8	6月28日	ヒラメ	0.075	0.075	ND(0.27)	九環協

表3 化研のデータ (分析再開後)

採取地点	採取日	魚種	周辺海水濃度 (Bq/L)	組織自由水型トリチウム (Bq/L)	有機結合型トリチウム (Bq/L)	分析場所
T-S1	6月3日	ヒラメ	ND(0.068)	0.15	分析中	化研
T-S2	6月3日	ヒラメ	ND(0.074)	0.12	ND(0.39)	化研
T-S3	6月23日	ヒラメ	0.14	0.12	分析中	化研
T-S4	6月23日	ヒラメ	0.14	0.13	ND(0.27)	化研
T-S5	6月30日	ヒラメ	0.11	0.15	ND(0.28)	化研



魚介類サンプリング調査位置図