

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14164

研究課題名（和文）バイオアッセイ法における超臨界水を用いた有機物分解手法の開発

研究課題名（英文）Development of organic matter decomposition method using supercritical water in bioassay method

研究代表者

永岡 美佳（Nagaoka, Mika）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所  
放射線管理部・主査

研究者番号：60747658

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：線及び線放出核種における内部被ばく評価を行う際、生体試料（尿及び便）を用いたバイオアッセイを行う必要がある。このバイオアッセイでは、まず、試料中の有機物を分解する必要があるが、この工程では、試料の突沸による作業員への二次被害、大量の酸溶液（硝酸、フッ化水素酸等）の使用による施設・環境への影響等が問題となっている。また、内部被ばく評価のために速やかな分析・測定が求められる。そこで本研究では、これまでのバイオアッセイの有機物分解法に代わる、超臨界水を利用した迅速な新しい方法を検討した。また、併せて有機物分解後の分析・精製方法についても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

東京電力福島第一原子力発電所事故及び日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター燃料研究棟汚染事故等の内部被ばく事故や、今後本格的に始まる東京電力福島第一原子力発電所の廃炉作業に伴い、作業員の内部被ばく線量評価の重要性、正確性及び迅速性が求められている。本研究では、バイオアッセイで最も労力を要する有機物分解工程において、これまで検討されたことのない「超臨界水」を用いた方法を確立することにより、バイオアッセイ法の効率化、安全化が期待されるとともに、迅速な内部被ばく評価が期待される。

研究成果の概要（英文）：Bioassays using biological samples (urine and feces) are necessary to evaluate internal exposure to alpha- and beta-emitting radionuclides. In this bioassay, it is necessary to first decompose the organic matter in the sample. In this process, there are problems such as secondary damage to workers due to boiling of the sample, and damage to facilities and the environment due to the use of large amounts of acid solutions (nitric acid, hydrofluoric acid, et c.). In addition, prompt analysis and measurement are required to assess internal exposure. In this study, a new rapid method using supercritical water was investigated as an alternative to the conventional organic matter decomposition method for bioassay. In addition, the analysis and purification methods after organic matter degradation were also examined.

研究分野：放射化学分析

キーワード：バイオアッセイ 超臨界水酸化反応 ストロニウム アルファ線放出核種 放射化学分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2011年の東京電力福島第一原子力発電所事故(東電福島原発事故)、2017年の日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター燃料研究棟における汚染事故(JAEA 大洗汚染事故)に伴い、作業員の内部被ばく線量評価を正確かつ迅速に求める方法が必要とされている。内部被ばく線量評価には、ホールボディカウンタや肺モニタを用いて直接測定を行う体外計測法と、生体試料(主に尿や便といった排泄物)中に含まれる放射性核種を定量するバイオアッセイ法がある。しかし、体外計測法によるプルトニウム(Pu)やアメリシウム(Am)のような線放出核種の検出下限値は高く、また、ストロンチウム(Sr)等の線放出核種に有効な体外計測法はないため、バイオアッセイ法が唯一の手段となっている。

これらのバイオアッセイ法では、目的核種のみを抽出する必要があり、試料中の有機物分解、イオン交換、共沈等の化学処理を実施するため、これまでの従来法では分析結果を得るまでに、Puで約4日、Amで約8日、Srでは約16日を要する。特に最初の有機物分解工程では、蒸発濃縮や湿式分解を行うが、生体試料は多くの有機物を含んでいるため、突沸の危険性があり、作業員への汚染等の二次被害が生じる可能性がある。このため、全分析工程の中でも最も労働災害のリスクが高く、約1日かけて分析を行う。また、大量の酸溶液(硝酸、フッ化水素酸等)を用いることから設備の劣化や作業員への健康影響も考えられ、それらの廃液においては、水質汚濁防止法でフッ素およびその化合物、硝酸化合物等の排水基準が定められているため、厳格な廃液管理が必要となる。以上のことからバイオアッセイ法における分析工程の酸溶液の使用量の削減が強く望まれている。そこで、バイオアッセイ法における有機物分解工程において、これまでの蒸発濃縮や湿式分解に代わり、分析作業員への二次被害及び負担軽減化、酸廃液量の削減、分析法の迅速及び効率化を目指して、圧力と温度を制御することで有機物の分解が可能である「超臨界水(若しくは亜臨界水)」に着目し、新たな有機物分解手法を検討した。

### 2. 研究の目的

「超臨界水」は、圧力と温度を制御することで、種々の物質を溶解する特性がある。この超臨界流体を用いることで、抽出・分離、機能性加工、材料形成といった技術に利用されている。また、近年土壌試料中の放射性核種分析のための前処理法でも検討が行われている<sup>1-2)</sup>。その中でも、「超臨界水酸化反応(SCWO)」は、環境分野で、有機物の分解に利用されており、わずか数分～数十分で、放射性廃棄物中のイオン交換樹脂や液体シンチレーションカクテルの分解が可能である。これまで家畜ふん尿処理や宇宙空間等の閉鎖空間における、尿や便といった廃棄物処理及び水の再利用のために超臨界水酸化反応を用いた研究開発も行われてきた。しかし、これらの廃棄物処理では、廃棄物を完全燃焼させ二酸化炭素及び水へ分解する必要があるため、大規模な装置が必要となる。一方で、バイオアッセイ法では「超臨界水」を用いた処理方法の報告例はなく、尿試料の完全燃焼が必要ないため、大規模な装置でなくて良いと考えられる。そこで、本研究では、超臨界水を用いた尿試料の有機物分解を目的とした。最適な分解条件を実験的に見出し、模擬尿試料を用いて放射性核種の定量を行い、実用化を目指した。この方法の確立により、分析作業員への二次被害及び負担軽減化、酸廃液量の削減、バイオアッセイ法の迅速及び効率化が可能となる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 有機物分解手法の検討

模擬尿試料は、McCurdyらの組成<sup>3)</sup>で作製した。超臨界水を用いた有機物分解の検討には、回文式反応器(SUS316製管+Swagelokプラグ、内容積6cm<sup>3</sup>)を用いた。模擬尿試料3mL又は模擬尿試料2mL+3%過酸化水素水1mLを反応器に入れて、Arガスでパージした。十分攪拌後、管状型電気炉で15分間静置して反応させ、温度・圧力といった条件を変化させて、亜臨界状態、超臨界状態、超臨界水酸化反応で処理した。その後、反応器を冷水で急冷させて、反応を停止した。その後、試料溶液中の全有機炭素量(TOC)の測定、試料の蒸発乾固を行い、有機物分解状況を調査した。また、併せて陰イオン濃度の測定も行い、反応前後における変化を調査した。得られた結果から、適した有機物分解条件を決定した。

#### (2) 有機物分解後の分析法の検討

次に、有機物分解を行った後の線及び線放出核種の分析・精製工程について検討した。模擬尿試料中に既知量のSr-89、Sr-90、Am-241、Am-243を添加し、(1)で決定した条件で有機物分解を行った。その後試料溶液をTEVAレジン、TRUレジン、Srレジンの抽出クロマトグラフィを組み合わせてそれぞれの核種を精製し、Srは中野ら<sup>4)</sup>の手法で、液体シンチレーションカウンタで30分間測定し、AmはKurosakiら<sup>5)</sup>の手法でセリウム共沈試料を作製し、Si半導体検出器で80,000秒間測定した。これらの分析法による回収率を算出し、また検出下限値を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 有機物分解手法の検討結果

反応前後の試料中 TOC 濃度、蒸発乾固した重量変化、色、陰イオン濃度等を考察した。その結果、TOC 濃度の測定結果では、亜臨界反応 (150 )において濃度が少し増加したが、超臨界反応 (400 )では約 33%減少していた。一方で過酸化水素水を添加した超臨界水酸化反応では、TOC 濃度の減少率は約 87%であり、有機物の分解が確認された。試料を蒸発乾固した重量測定結果でも、超臨界水酸化反応を行うと、処理後の試料は無色透明、蒸発乾固後の試料も従来の有機物分解時と同様な白色となった。以上の結果から、超臨界水酸化反応によって、有機物分解が完了した可能性が示唆された。また陰イオン濃度の測定結果では、リン酸二水素イオンが超臨界反応、超臨界水酸化反応により減少している一方で、硝酸イオンは超臨界水酸化反応によって増加がみられた。このことから、処理により、模擬尿試料中の無機物も変化していることが確認された。

今回の検討では、回文式反応器を用いたことから供試量は 2~3 mL と少ない条件ではあったが、15 分程度の超臨界水酸化反応により有機物の分解が可能と考えられた。

##### (2) 有機物分解後の分析法の検討

(1) の結果より、超臨界水酸化反応により有機物を分解した後の分析・精製工程を検討した結果、Am-241 及び Am-243 で 50%以上の回収率、Sr-89 及び Sr-90 で 80%以上の回収率を得ることができた。Am の回収率が伸び悩んだ原因としては、セリウム共沈試料作成時の pH 設定等が考えられ、今後指示薬等を検討していく。また、今回は Sr 及び Am を対象核種としたため、TRU レジンを選定したが、線放出核種のバイオアッセイにおいては、施設やトラブル時の状況によっては、U も対象となるおそれがあり、その場合は、DGA レジン等を検討する必要がある。今回の検討した分析法では、有機物分解から測定まで含めた全工程を Am が約 3 日、Sr が約 2 日で実施することができた。なお、本分析法における検出下限値は、Am で約 0.02 Bq、Sr で約 0.3 Bq であった。Am においては、回収率の向上、Sr においては、測定方法を変更することで、検出下限値は更に下がると考えられ、引き続き検討を続けていく。

#### < 引用文献 >

- 1) M. Nagaoka, et al., Applied Radiation and Isotopes, 168, 109465(2021).
- 2) T. Kato, et al., Environmental Science and Pollution Research, 28(39), 55725-55735(2021).
- 3) D. McCurdy, et al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 263, 447-455(2005).
- 4) 中野 政尚ら, RADIOISOTOPES, 59(5), 319-328(2010).
- 5) H. Kurosaki, et al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311, 323-329 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nagaoka Mika, Fujita, Hiroki, Aida, Taku, Smith, R.
2. 発表標題 Pretreatment technique of environmental and bioassay sample for radioactivity analysis using supercritical water reaction
3. 学会等名 The 64th Annual Radiobioassay and Radiochemical Measurements Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------