海生研研報, 第26号, 69-76, 2021 Rep. Mar. Ecol. Res. Inst., No. 26, 69-76, 2021

資料

国際原子力機関が主催する海洋環境中の放射性核種分析に 係る試験所間比較と技能試験における海洋生物環境研究所 の実施結果

城谷勇陛*¹§・津吹忠弘*¹・岸田智穂*¹・工藤なつみ*¹・ 村上優雅*¹・及川真司*¹

Marine Ecology Research Institute's Results for Inter-Laboratory Comparisons and Proficiency Tests Organized by International Atomic Energy Agency for the Determination of Radionuclides in Marine Environment

Yuhei Shirotani^{*1}, Tadahiro Tsubuku^{*1}, Chiho Kishida^{*1}, Natsumi Kudo^{*1}, Yuka Murakami^{*1} and Shinji Oikawa^{*1}

まえがき

国際原子力機関(International Atomic Energy Agency, IAEA)が中心となって国際的な試験所間比較(Inter-Laboratory Comparison, ILC)や技能試験(Proficiency Test, PT)が様々な試料において実施されてきた(IAEA, 2010a, 2010b)。2011年3月に発生した東京電力株式会社福島第一原子力発電所(東電福島第一原発)事故により環境中に放出された放射性物質の調査結果の国際的な信頼性と結果の比較可能性を証明するため、日本政府の要請により海洋環境中の試料についてILCとPTが実施された。

ILCはIAEAを中心とする複数機関の立会いのもとで環境中において採取した試料(海水,海底堆積物,陸上土壌など)を分割し,国内外の分析機関で前処理を経て分析した結果を相互に比較する技能試験である。

PTは、IAEAによって調製された放射性核種を含 む試料を世界中の分析機関で分析し、その結果を IAEAが評価する技能試験である。添加されてい る放射性核種は主にトリチウム(3H), 90Sr, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs及び未知のガンマ線放出核種であるが, 年度によっては⁶⁰Coや⁸⁹Srなども添加されてい る。分析及び報告対象とする放射性核種について は各々の機関で選択することができ、未知ガンマ 線放出核種についてはその同定と定量が要求され る。なお、ILCではIAEAを含めて全ての機関が濃 度を知り得ない環境試料を対象としているが, PTではIAEAは濃度を知っているが参加機関は濃 度を知らされず分析を行うという違いがある。 PTにはIAEAが組織する放射能分析専門機関の集 まりであるThe ALMERA Network*2に登録されて いる世界中の機関の参加があり、環境放射能分析 の技能試験としては最大規模で、かつ、最も公平 性が保たれていると考えられる技能試験である。

(2020年11月17日受付, 2021年1月5日受理)

^{*1} 公益財団法人海洋生物環境研究所 中央研究所(〒299-5105 千葉県夷隅郡御宿町岩和田300番地)

[§] E-mail: shirotani@kaiseiken.or.jp

^{*2} Analytical Laboratories for the Measurement of Environmental Radioactivity Network; IAEAによって1995年に設立された,世界の環境放射能分析を専門とする研究機関が参加するネットワーク。2020年5月時点で89か国187機関が参加している。

公益財団法人海洋生物環境研究所(海生研)は2015年からILCに、2016年からPTに参加し、海水と海産生物を対象とした放射能分析の結果について評価を受け、良好な成績を収めてきた。本報では、それらの結果をとりまとめて報告する。なお、ILCについては、2014年から2016年に実施された結果(IAEA、2019b)を参照して本稿に取りまとめた。PTではIAEAより送付された分析機関別の成績書及びIAEA(2019a)を参照した。

方 法

試料及び分析

1. ILC

東電福島第一原発近海で漁獲された海産生物 (2015年11月:マダラ,マガレイ,マアジ;2016年11月:ヒラメ,サケ,サワラ,マトウダイ)から,IAEAの立会いのもと試料を採取し,可食部を前処理した後測定に供した。ILCでは¹³⁴Csと¹³⁷Csを分析対象とした。海生研では,放射能測定法シリーズ (原子力規制庁監視情報課,2020)に準じた方法により,2Lマリネリ容器を用いて高純度ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリーによって¹³⁴Csと¹³⁷Csを定量した。

2. PT

試験にはIAEAから供給された放射性核種を添加して調製した海水試料(5L)を用いた。海生研は³H, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Coの定量及び未知のガンマ線放出核種の同定・定量に参加した。ガンマ線を放出する放射性核種(⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, 未知のガンマ線放出核種など)は,放射能測定法シリーズの方法(原子力規制庁監視情報課, 2020)に準じて, 2Lマリネリ容器に海水を定容し, 高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリーによって同定・定量を行った。³Hについては放射能測定法シリーズNo.9(文部科学省, 2002)に準じて, 蒸留法及び電解濃縮法による分離・濃縮を経て, 液体シンチレーションカウンタを用いたベータ線計測によって定量した。

評価方法

1. ILC

2015年と2016年に実施されたILCでは、IAEA、 一般財団法人日本冷凍食品検査協会(Japan Frozen Foods Inspection Corporation, JFFIC),公益財団法人日本分析センター (Japan Chemical Analysis Center, JCAC)及び海生研の4機関で得られた分析結果に対して相互比較が実施された。ILCでは国際標準化機構 (Internal organization for standardization, ISO)の方法 (ISO, 2005)に従い、以下の二つの項目により評価が実施された。

1.1 ゼータ (ζ) テスト

各分析機関で得られた分析結果の相互比較を行うに当たっては、以下の式で求めたく値で差があるか否かが評価・判断される。

$$\zeta_{i,j} = \left| \frac{x_i - x_j}{\sqrt{u_i^2 + u_j^2}} \right|$$

ここで、 x_i :分析機関iの報告値、 x_j :分析機関jの報告値、 u_i :分析機関iの報告値、 u_i :分析機関iの標準不確かさ(i=1)である。ここでiは包含係数である。

ここで得られたくの値が2.58を超えた場合,99%の信頼水準で有意に差があると評価される。

1.2 Degree of Equivalence (DoE)

今回参加した4つの機関から報告された測定値について、重み付き平均を比較基準値(Reference value)として算出し(Pomme and Keightley, 2015)、それぞれの結果について次の式で得られるDoEの値を算出して評価する。

$$DoE~(\%) = \frac{x_{\rm lab} - X_{\rm ref}}{X_{\rm ref}} \times 100$$

ここで、 x_{lab} :分析機関の報告値、 X_{ref} :重み付き平均として算出された比較基準値である。

このDoEの値が「0と有意に異なる」場合には、分析機関の対応する結果は99%の信頼水準で不一致であると評価される。DoEの値が0と有意に異なるか否かの判定は、DoEの絶対値がその不確かさ(u_{DoE})の2.58倍を超えるか否かで判定される。

2. PT

PTの評価は、Osvath *et al.* (2016) とHarms *et al.* (2017) の方法に基づいて、Accuracy (正確度)、Precision (精度) 及びTrueness (真度) の3項目において定められる方法で判定される。

2.1 Accuracy

Accuracyでは分析機関による報告値とIAEAによる値付け値の相対的な偏りを以下の式で評価する。

$$Bias_{
m relative} = \frac{V_{
m Analyst} - V_{
m IAEA}}{V_{
m IAEA}} \times 100~(\%)$$

ここで、 V_{Analyst} : 分析機関の報告値、 V_{IAEA} : IAEAの値付け値である。

ここで得られた*Bias*_{relative}の絶対値が許容される 最大の相対的偏り (Maximum Accepted Relative Bias, MARB) の値と比較して以下の条件を満た すとき「Pass」, すなわち合致の評価を受ける。

$$|Bias_{\text{relative}}| \leq MARB$$

MARBは分析核種に応じて決められており、 ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs及び¹³⁷Csについては20%, ³Hについては25%, 未知のガンマ線放出核種については30%とされている。

2.2. Precision

Precision (P) については以下の式によって計算され、以下の条件を満たすとき「Pass」の評価を受ける。

$$P = \sqrt{\left(\frac{u_{\text{IAEA}}}{V_{\text{IAEA}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{analyst}}}{V_{\text{analyst}}}\right)^2} \times 100 \,(\%)$$

$$P \le \text{LAP}$$

ここで、 u_{analyst} : 分析機関の不確かさ (K=1)、 u_{IAEA} : IAEAの不確かさ (K=1) である。

なお,LAP (Limit Accepted Precision) は分析 核種に応じて決められており, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs及び ¹³⁷Csについては20%, ³Hについては25%,未知の ガンマ線放出核種については30%とされている。

2.3. Trueness

Truenessについては以下の条件を満たすとき「Pass」の評価を受ける。

$$|Bias_{\text{relative}}| \le \frac{V_{\text{analyst}}}{V_{\text{IAFA}}} \times 2.58P$$

最終的な評価は以上の3項目の結果を基に「Accepted」,「Warning」及び「Not Accepted」の 三段階でなされる(第1表)。また、未知のガンマ 線放出核種についてはその同定と定量の結果がと もに評価されることになっている。

第1表 Proficiency Testにおける最終評価

Accuracy	Precision	Trueness	最終評価
Pass	Pass	Pass	Accepted
Pass	Pass	Fail	Warning
Pass	Fail	Pass	Warning
Fail	Pass/Fail	Pass/Fail	Not Accepted

分析及び評価結果

ILC

第2表に2015~2016年に実施されたILCの結果を示す。海生研の測定結果は、他の分析機関の測定結果と有意な差は認められなかった。これらのことから、海産生物試料に含まれる放射性核種の海生研による定量は、信頼性があり、同等の結果であること、また、正確性と能力を有していると評価を受けた。

PT

2016年から2019年までに実施されたPTで海生研が報告した放射性核種の同定と定量の結果を第3表に示す。2016年から海生研が報告した結果は、すべて「Accepted」の評価を受ており、当該放射性核種の海生研による分析、測定、解析方法及び結果の報告は、国際的な観点からも遜色なく、精度の高い信頼できる分析・測定が行われている、ということがIAEAから認められた。

海生研で2019年に実施したPTの結果をもとに, 未知のガンマ線放出核種を同定する方法について 説明する。第1図に海生研で2019年に実施したPT で供された海水試料のガンマ線スペクトルを示 す。スペクトル上の各ピークに対して天然放射性 核種 (例えば40K) や機器由来の放射性核種 (例 えば検出器を構成するゲルマニウムそのものと宇 宙線との相互作用で生じる⁷⁷Geなどの誘導放射性 核種)を帰属した。帰属されないピークが未知の ガンマ線放出核種のものとして考えた場合,図の 赤色矢印で示した86.5 keVと105.3 keVのピークが 未知のガンマ線放出核種に由来するものと帰属し た。この二種類のガンマ線を放出し、かつ、物理 的半減期が比較的長い(数年程度)放射性核種を 候補として放射性核種情報 (Lederer et al., 1978; National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, 2004; 公益社団法人日本アイソトー

城谷ら:試験所間比較と技能試験の実施結果

第2表 2015-2016年のInter-Laboratoly Comparisonの結果

			海	生研		± _		ζスコア		 Degree of 	
年		分析 核種	Bq/kg-wet	± Uncertainty (k=1)	Reference value	Uncertainty (k=1)	IAEA	JFEIC	JCAC	— Degree of Equivalence (±99%CI)	
2015	15FA0001 cod		0.40	0.11	0.30	0.03	3. 64	3. 64	3. 64	35±84	
	15FA0002 cod		0. 31	0.07		_	0.71	=	_	_	
	15FA0003 flounder	¹³⁴ Cs	0.88	0. 15	0. 79	0.05	5. 87	5. 87	5.87	12 ± 45	
	15FA0004 flounder		0.83	0.11	0.79	0.04	7. 55	7. 55	7. 55	6 ± 33	
	15FA0005 mackerel		0. 16	0.06		_	0.82	0. 23	_	_	
	15FA0001 cod		1. 26 0. 20		1. 20	0.05	6.30	6. 30	6.30	5±39	
	15FA0002 cod		1. 39	0. 15	1. 44	0.17	9. 27	9. 27	9. 27	-3 ± 36	
	15FA0003 flounder	¹³⁷ Cs	3. 9	0.3	3. 56	0.08	13.00	13.00	13.00	9 ± 22	
	15FA0004 flounder		3. 58	0. 25	3. 57	0. 15	14. 32	14. 32	14. 32	0 ± 17	
	15FA0005 mackerel		0.49	0.10	0. 58	0.03	4. 90	4. 90	4. 90	-15 ± 40	
2016	16FA0001 olive flounder		n. d. (<0.6)			_	_	_	_	DL	
	16FA0002 olive flounder		0. 51	0.09	0. 51	0.07	5. 67	5. 67	5. 67	-1 ± 46	
	16FA0003 chum salmon (male)	¹³⁴ Cs	n. d. (<0.5)			_	_	_	_	DL	
	16FA0004 chum salmon (famale)	CS	0. 15	0.08		_	_	0. 17	0.38	_	
	16FA0005 Japanese spanish mackerel		n. d. (<0.5)			_	_	-	-	DL	
	16FA0006 John Dory		0. 13	0.09			0.96	1. 49	_	_	
	16FA0001 olive flounder		2. 06	0. 23	2. 18	0. 15	8. 96	8. 96	8.96	-6 ± 27	
	16FA0002 olive flounder		3. 38	0. 23	3. 64	0. 21	14. 70	14. 70	14. 70	-7 ± 18	
	16FA0003 chum salmon (male)	¹³⁷ Cs	n. d. (<0.6)			_	_	-	-	DL	
	16FA0004 chum salmon (famale)	03	n. d. (<0.4)			_	_	_	_	DL	
	16FA0005 Japanese spanish mackerel		0. 19	0. 16	0. 43	0.06	1. 19	1. 19	1. 19	-55±88	
	16FA0006 John Dory		1. 3	0.14	1. 27	0.06	9. 29	9. 29	9. 29	29 2±26	

k:包含係数

城谷ら:試験所間比較と技能試験の実施結果

プ協会編集、2020)等を参考に絞り込みを行い Γ^{155} Eu(半減期:4.96年)」が該当すると考えた。 次いで,この放射性核種が発する86.5 keVと105.3 keVのガンマ線放出比はそれぞれ29%と23%であり(Lederer et al., 1978),これらの比は1.26となる。得られたガンマ線スペクトルのそれぞれのピークのカウント比は1.16であり,両者の比が概ね合致していることから未知のガンマ線放出核種を Γ^{155} Eu」と同定した。なお,2018年に実施した同試験においても,未知のガンマ線放出核種について同様の方法で「 Γ^{133} Ba」と同定した。第2図に

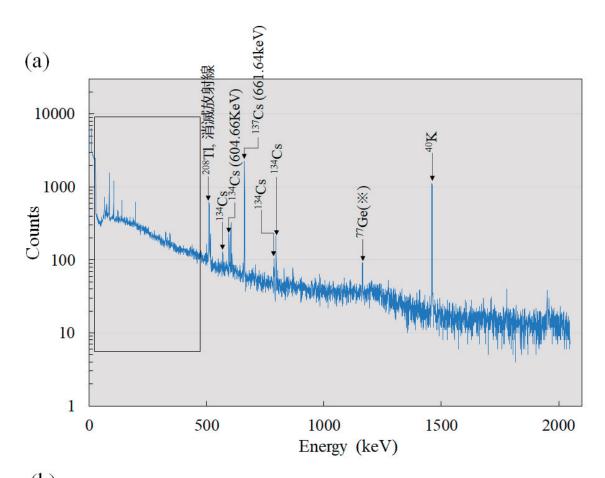
2018年に実施したPTで供された海水試料のガンマ線スペクトルを示す。

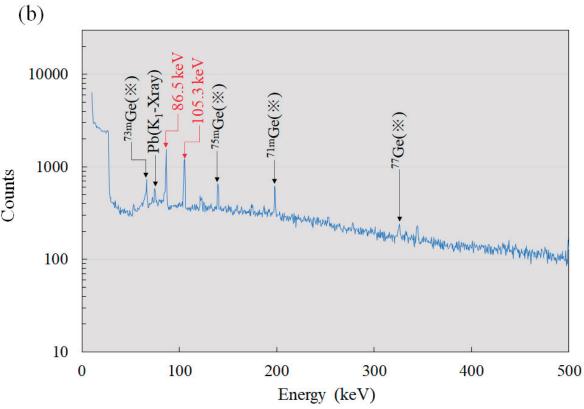
なお、2019年に実施された未知のガンマ線放出 核種について「¹⁵⁵Eu」と同定・定量した結果は、 IAEAから各機関へ輸送される途中に¹⁵⁵Euの試料 容器壁面への吸着により放射能の値が値付け値よ り小さくなる現象がIAEAによって確認されたた め、IAEAから発行される正式な報告書には未知 ガンマ線放出核種「¹⁵⁵Eu」の記載が除かれる旨の 連絡があった。

第3表 2016-2019年までのProficiency Testの結果

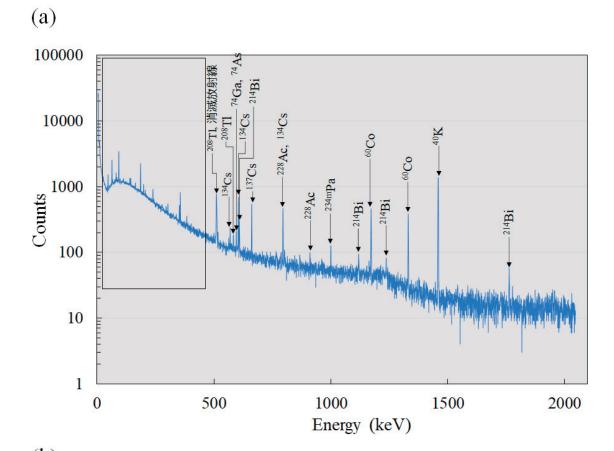
年		分析核種		海生研		IAEA値付け値		Р	Trueness limit				
	試料		Bq/kg	± Uncertainty (k=1)	Bq/kg	± Uncertainty (k=1)	(%)	(%)	(%)	Accuracy	Precision	Trueness	Result
2016	海水	¹³⁴ Cs	0.220	0.009	0.2249	0.0009	-2.2	4. 1	10.4	Pass	Pass	Pass	Accepted
	伊小	¹³⁷ Cs	0. 180	0.008	0. 1764	0.0015	2.0	4. 5	11.9	Pass	Pass	Pass	Accepted
2017		$^{3}\mathrm{H}$	3. 11	0.26	3. 12	0.06	-0.3	8. 6	22. 1	Pass	Pass	Pass	Accepted
	治・ト	⁶⁰ Co	0. 156	0. 011	0. 1611	0.0006	-3.2	7. 1	17. 6	Pass	Pass	Pass	Accepted
	海水	¹³⁴ Cs	0. 181	0.01	0. 1943	0.0008	-6.8	5. 5	13. 3	Pass	Pass	Pass	Accepted
		¹³⁷ Cs	0. 325	0.015	0. 3079	0.0019	5.6	4. 7	12.7	Pass	Pass	Pass	Accepted
2018		$^{3}\mathrm{H}$	4. 50	0.19	4. 41	0.09	2.2	4. 7	12. 4	Pass	Pass	Pass	Accepted
		⁶⁰ Co	0.362	0. 015	0. 3383	0.0034	7	4. 3	11.8	Pass	Pass	Pass	Accepted
	海水	¹³³ Ba (Undisclosed γ emitter)	0. 240	0.013	0. 2476	0.0025	-3.1	5. 5	13.8	Pass	Pass	Pass	Accepted
		¹³⁴ Cs	0. 297	0.012	0.3109	0.0031	-4.5	4. 2	10.2	Pass	Pass	Pass	Accepted
		$^{137}\mathrm{Cs}$	0. 263	0.012	0. 2584	0.0026	1.8	4. 7	12. 3	Pass	Pass	Pass	Accepted
2019		$^{3}\mathrm{H}$	4. 881	0. 201	4. 954	0.098	-1.5	4.6	11.6	Pass	Pass	Pass	Accepted
		¹³⁴ Cs	0. 154	0.009	0. 163	0.002	-5.5	6. 0	14.6	Pass	Pass	Pass	Accepted
	海水	¹³⁷ Cs	1. 484	0.049	1. 505	0.021	-1.4	3. 6	9. 1	Pass	Pass	Pass	Accepted
	A	¹⁵⁵ Eu (Undisclosed γ emitter)	1. 1783	0. 122	1. 053	0.020	11.9	10.5	30. 4	Pass	Pass	Pass	Accepted

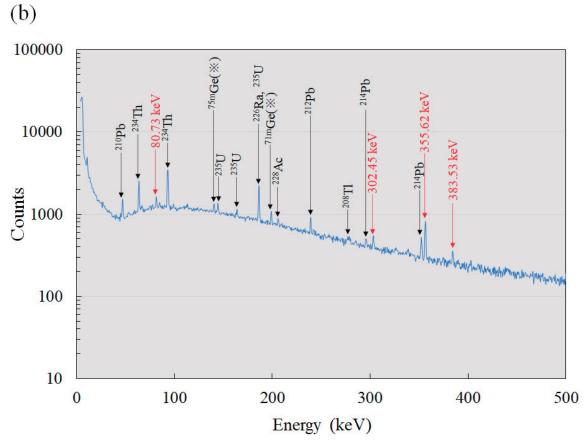
k:包含係数





第1図 2019年に実施したPTの海水試料のガンマ線スペクトル図。(a) はスペクトル全体図, (b) は (a) の黒枠 (0-500keV) の拡大図。測定時間:236,000秒 (※)検出器の高純度Geと宇宙線との相互作用により生じるもの (Bikit *et al.*, 2005)。





第2図 2018年に実施したPTの海水試料のガンマ線スペクトル図。(a) はスペクトル全体図, (b) は (a) の黒枠 (0-500keV) の拡大図。測定時間: 240,000秒 (※)検出器の高純度Geと宇宙線との相互作用により生じるもの(Bikit *et al.*, 2005)。赤色の矢印で示した4つのピークが¹³³Baに由来するガンマ線によると帰属した。

謝辞

試験所間比較(ILC)と技能試験(PT)は海生研で行う海水及び海産生物に含まれる放射性核種の分析・測定に関する技能を維持・向上するための良い機会となりました。主催いただいた国際原子力機関(IAEA)の皆様に感謝いたします。また、この機会を紹介いただいた水産庁並びに原子力規制委員会原子力規制庁監視情報課の皆様に感謝いたします。

引用文献

- Bikit, I., Krmar, M., Todorovic, N., Varga, E. and Conkic, L. (2005). Cosmic ray induced neutron background in gamma spectrometry. *Proceedings*. 49th ETRAN Conference, Budva, June 5-10, 2005, Vol. IV 66-67.
- 原子力規制庁監視情報課(2020). 放射能測定法 シリーズ7,ゲルマニウム半導体検出器による ガンマ線スペクトロメトリー,令和2年改訂. 原子力規制庁監視情報課,東京,1-305.
- Harms, A., Pham, M.K., Blinova, O., Tarjan, S., Nies, H. and Osvath, I. (2017). IAEA proficiency test for determination of radionuclides in sea water. *Appl. Radiat. Isotopes.*, **126**, 252-255.
- IAEA (2010a). Interlaboratory comparison radionuclides in Irish sea water. IAEA analytical quality in nuclear applications series No. 10, IAEA, Vienna.
- IAEA (2010b). HELCOM-MORS proficiency test determination of radionuclides in fish flesh sample. IAEA analytical quality in nuclear applications series No. 13, IAEA, Vienna.
- IAEA (2019a). IAEA-RML-2016-01 proficiency

- test for determination of radionuclides in sea water. IAEA analytical quality in nuclear applications series No. 58, IAEA, Vienna.
- IAEA (2019b). Interlaboratory comparisons 2014–2016: Determination of radionuclides in sea water, sediment and fish. IAEA analytical quality in nuclear applications series No. 59, IAEA, Vienna.
- ISO (2005). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Internal organization for standardization, 2005.
- 公益社団法人日本アイソトープ協会編集 (2020). アイソトープ手帳12版. 丸善出版,東京, 1-210.
- Lederer, C.M., Shirley, V.S., Browne, E., Dairiki, J.M., Doebler, R.E., Shihab-Eldin, A.A., Jardine, L.J., Tuli, J.K. and Buryn. A.B. (1978). Table of isotopes, 7th edition. John Wiley and Sons, New York, 1-1523.
- 文部科学省 (2002). 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, 東京, 1-127.
- National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory (2004). Evaluated nuclear structure data file. https://www.nndc.bnl.gov/(最終閲覧 2019年11月29日)
- Osvath, I., Tarjan, S., Pitois, A., Groening, M. and Osborn, D. (2016). IAEA's ALMERA network: Supporting the quality of environmental radioactivity measurements. *Appl. Radiat. Isotopes.*, **109**, 90–95.
- Pomme, S. and Keightley, J. (2015). Determination of a reference value and its uncertainty through a power-moderated mean. *Metrologia*, **52**, 200–212.