

水試料の放射性炭素測定相互比較プログラム (RICE-W) に向けた基礎検証  
～新しい比較試料 RICE-W09-W14 の作成～

Fundamental study for the RICE-W program: preparation of new water samples, RICE-W09-W14

高橋 浩<sup>1\*</sup>・南 雅代<sup>2</sup>・荒巻能史<sup>3</sup>・半田宙子<sup>1</sup>・中村俊夫<sup>2</sup>

Hiroshi A. Takahashi<sup>1\*</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Takafumi Aramaki<sup>3</sup>, Hiroko Handa<sup>1</sup>, Toshio Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所・<sup>2</sup>名古屋大学宇宙地球環境研究所・<sup>3</sup>国立環境研究所

<sup>1</sup> Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba 305-8567, Japan.

<sup>2</sup> Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan.

<sup>3</sup> Center for Environmental Measurement and Analysis, NIES, Tsukuba 305-8506, Japan

\*Correspondence author. E-mail: rice-ml@aist.go.jp / h.a.takahashi@aist.go.jp

### Abstract

We have initiated the Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W) program in 2013 to examine whether carbon isotopic fractionation and carbon contamination occur or not in sample preparations for water <sup>14</sup>C analysis. At first, we examined the air-shielding effect of some bottles for water storage and the effectiveness of addition of toxic substance (e.g. HgCl<sub>2</sub> solution), using eight water samples (seawater, hot-spring water, groundwater, and NaHCO<sub>3</sub> solution). Secular <sup>14</sup>C change for ~500 days showed that (1) the polyacrylonitrile or glass bottle is appropriate for sample storage, (2) polypropylene bottle is not appropriate on water <sup>14</sup>C analysis, and (3) the employment of a toxic substance to suppress biological activity is necessary. However, sterilized samples are not suitable in this program, because they require special procedures for transport, disposal and experiment. Thus, we prepared new water standards, RICE-W09-W14, using solution of chemical reagents and dissolved CO<sub>2</sub> without a toxic substance. The chemical compositions of the standards were arranged to be similar with natural waters having a wide range of <sup>14</sup>C concentration. The second stage of the RICE-W program is starting now, and we welcome laboratories participating this program.

*Keywords: RICE-W program; Carbon-14; Water sample; DIC; intercomparison*

### 1. はじめに

研究機関の違いによる<sup>14</sup>Cの分析値の違いについて検討するために、国際的な相互比較プログラムが何度か行われており、名古屋大学においても結果を報告してきた (e.g. 中村ほか, 2002 ; 中村ほか, 2006). しかし、これらの比較の対象物は、木片、木炭、大麦、骨といった固体試料であり、水試料についての比較検討はなされていない。水試料の溶存無機炭素 (DIC) の<sup>14</sup>C分析の前処理としては、炭素成分を炭酸塩の沈殿として回収する手法 (e.g. Haynes and Haas, 1990; Drimmie *et al.*, 1991 ; 南・高橋, 2016) と、水からCO<sub>2</sub>を直接脱気する手法 (e.g. McNichol *et al.*, 1994; Key *et al.*, 1996; 土屋・和田, 2002 ; 高橋・半田, 2014) があるが、前処理手法は研究機関ごとに異なっている。国際的な観測計画 (例えば WOCE) により手法の統一が図られた海水試料を除いて、水試料全般では、DIC濃度や塩濃度の範囲が広く、単一の手法を基準として策定することができないのが現状である。そこで我々は、水試料のDICの<sup>14</sup>C分析の相互比較プログラム (RICE-W: Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) を2013年から開始した (南ほか, 2014a ; 南ほか, 2014b).

相互比較プログラムでは、それぞれの分析機関で、 $^{14}\text{C}$  濃度が同一の水試料を扱う必要がある。そこで、処理までの間に  $^{14}\text{C}$  濃度が変化しないことを担保するために、保管容器の材質や生物活動の影響について検討を行い、相互比較のための試料確保に向けて行った取り組みを報告する。

## 2. 試料保管容器の材質

相互比較試料を保管する容器の材質を検討するために、ガラス、PAN 樹脂、PP 樹脂の容器を用いた実験を行った。生物活動の影響を排除して、容器材質の評価をするために、 $\text{NaHCO}_3$  試薬から調製した試料を用いた。ガラス容器は容量が 120 mL で、共通摺合にアピエゾン塗布して、容器内に空気がわずかに残っている状態で密栓した。PAN 樹脂と PP 樹脂製容器は、容量が 250 mL で、容器内に空気が残らないようにフタをして、キャップが下になるように倒立させて保管した。どちらのキャップもねじ口になっており、PP 製である。3 種類とも複数の容器を作成して室温にて保管した。時間経過とともに開栓して、ヘッドスペース法による前処理（高橋・半田, 2014）を行い、 $^{14}\text{C}$  濃度等の長期変化を分析した。

3 種類の材質の容器で  $^{14}\text{C}$  濃度の長期変化を比較すると、PP 樹脂製の容器で変化が大きい。ガラスと PAN 樹脂製の容器では、期間のごく初期に  $^{14}\text{C}$  濃度の増加が見られるが、その後はどちらも大きな変化はみられない（図 1）。DIC は  $\text{CO}_2$  として付加・除去されると考えられるため、この  $^{14}\text{C}$  濃度の違いは容器材質のガス透過率の違いによると思われる。

ガラスと PAN 樹脂では、容量に違いがあることを考慮すると、ガラス製の容器の方が、ガスバリア性能が高いと考えられる。しかし、PAN 製容器の方が破損の恐れが少なく、グリスを用いなくても良いといった取扱の利便性があること、ガスバリア性能が相互比較の実施に影響しないぐらい高いことから、RICE-W プログラムでは、PAN 樹脂製容器による試料配付を行うこととする。

## 3. 生物活動の影響の検証

水試料に毒物を添加して生物活動を停止させることは広く行われ、WOCE（World Ocean Circulation Experiment）でも標準手法として位置づけられている。そこで、6 つの天然試料（表層海水、温泉水×3、地下水×2）を用いて、 $\text{HgCl}_2$  を添加したものと、添加していないものについて、 $^{14}\text{C}$  濃度の長期変化を測定して、生物活動の影響について検証した。

$\text{HgCl}_2$  添加の有無による  $^{14}\text{C}$  濃度の変化には、試料によって違いがあった。 $\text{HgCl}_2$  の添加がないものでも 3 つの試料で大きな  $^{14}\text{C}$  濃度の変化が見られず、残りの 3 つの試料では、 $\text{HgCl}_2$  を添加していない試料では、5 日後には 5 pMC 以上、100 日後には 10 pMC 以上の変化が見られた（図 2）。これほど大きな変化が起きるようだと、相互比較を行ったとしても、機関の違いによる差であるのか、試料の長期変化によるものなのか区別がつかず、比較試料としては不適切である。この変化について、 $^{14}\text{C}$  濃度と  $\delta^{13}\text{C}$  の関係から、 $^{14}\text{C}$  濃度が 100 pMC、 $\delta^{13}\text{C}$  がおよそ -25‰ の炭素成分の付加があれば説明可能である。つまり、 $\text{HgCl}_2$  添加がない水試料においては、生物活動により、現代炭素からなる有機物が分解されたことによる同位体比の変化が生じていると考えられる。この生物活動の影

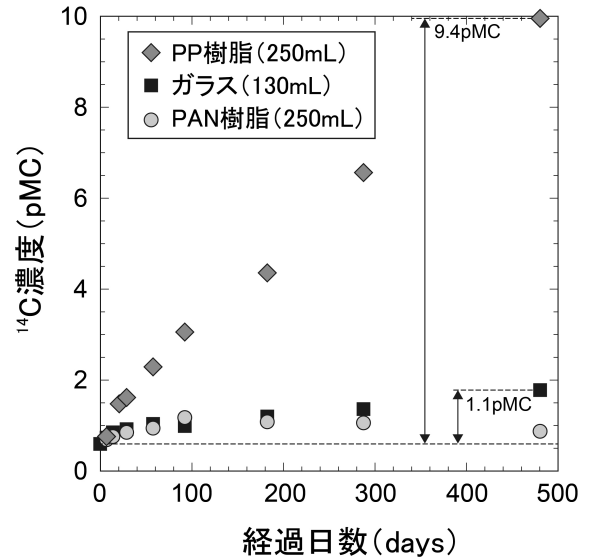


図 1 保存容器の材質による  $\text{NaHCO}_3$  溶液 (DIC=24mg/L) の  $^{14}\text{C}$  濃度 (同位体分別補正済) の変化の違い

響による  $^{14}\text{C}$  濃度の変化の程度は試料によってかなり異なっており、試料によっては、生物活動の影響が低いものもあるが、相互比較を実施する前に判別ができない。したがって、天然試料をベースとした試料を相互比較に用いるのであれば、生物活動の影響について何らかの対策を講じる必要がある。

上述したように、毒物の添加は生物活動を停止させるのに有効であるが、毒物を添加した試料は、民間会社へ輸送を委託できないことや、実験操作を特別に管理したり、廃液処理といった問題が発生したりする。そこで、毒物を添加する必要がない水試料として、試薬から調製した水試料を試みた。前項で示したように、 $\text{NaHCO}_3$  溶液は長期にわたって  $^{14}\text{C}$  濃度に変化しないため、試薬から調製した水試料の場合、生物活動の影響がない相互比較試料が作成可能だと考えられる。

#### 4. 新しい相互比較用の試料 (RICE-W09-W14) の作成

人工的に調製した水試料を相互比較に用いるためには、化学組成が天然における地下水、温泉水、海水等を再現しているだけではなく、 $^{14}\text{C}$  濃度についてもバリエーションが求められる。試料容器の検証に用いた  $\text{NaHCO}_3$  溶液の  $^{14}\text{C}$  濃度は非常に低いため、他の試薬も同様であると見込まれる。例えば、市販されている人工海水粉末を用いて、人工海水を作成したとしても、 $^{14}\text{C}$  濃度は実際の海水とはかけ離れてしまう。そこで、現代炭素を含む  $\text{CO}_2$  をアルカリ溶液に吸収させた上で、 $\text{NaHCO}_3$  溶液のような試薬と混合して、比較試料の  $^{14}\text{C}$  濃度をコントロールすることを試みた。現代炭素からなる  $\text{CO}_2$  の原料として、胡粉（貝殻粉末）を工業的に作成したものをを用いた。まず、胡粉をリン酸や塩酸で反応させて、発生したガスをテドラーバックに入れた後、アルカリ溶液にバブリングして、 $\text{CO}_2$  を溶解させた。

天然試料を模した組成とするためには、Na, Ca, Mg といった陽イオンの濃度も重要である。 $\text{CO}_2$  を溶解させるアルカリ溶液として、処理を行う際の取扱等を考えると  $\text{NaOH}$  が最も使いやすいが、多用すると Na 濃度が高くなり、目的とする化学組成が再現できない。そこで、 $\text{CO}_2$  を溶解させるアルカリ溶液として  $\text{NaOH}$  溶液と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液を併用した。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液に  $\text{CO}_2$  をバブリングさせると、はじめは炭酸塩の沈殿を生じるが、さらに  $\text{CO}_2$  を溶解させていくと、炭酸塩が溶けて  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液ができる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  濃度を飽和濃度の 1/2, 1/3, 1/4 の3段階に設定して、60–100 分間の  $\text{CO}_2$  のバブリングで作成できる溶液の炭酸濃度を測定した（表 1）。バブリングを開始すると、まず溶液が強く白濁した後、次第に色が薄くなっていくが、60–100 分間のバブリングでは完全には透明にはならず、その後、バブリングを数時間続けても状況に変化はなかった。

バブリング後の溶液の上澄み液をそのまま、あるいは  $0.45 \mu\text{m}$  フィルターでろ過をしたものでは、上澄み液で DIC 濃度が高い。上澄み液にわずかな炭酸塩の粒子が存在し、ろ過により除去されたためと考えられる。バブリング溶液が透明にならないこともあり、相互比較試料の作成ではろ過が必要となる。pH が 6 程度までバブリングを実施すると、DIC 濃度が十分に高くなるが、投入した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の全量が反応して  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  となった場合の DIC 濃度よりも高くなっている。バブリング

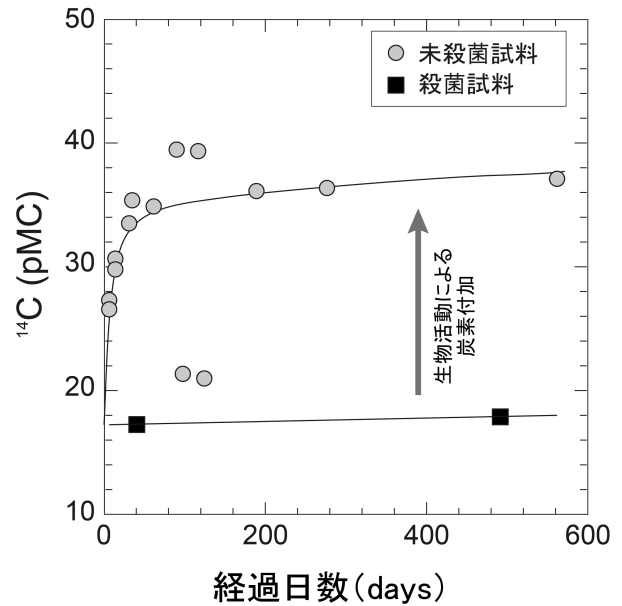


図 2 殺菌の有無による地下水試料の  $^{14}\text{C}$  濃度(同位体分別補正済)の変化の違いの一例。

後の溶液の Ca 濃度は、投入した試薬から見積もった濃度より低いため、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  が存在できる量はさらに少なくなり、DIC の過剰量はさらに大きくなる。

バブリングの条件としては、880mg/L の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液に  $\text{CO}_2$  を pH が 6.3 になるまで実施することとする。計算とは整合しない部分があるが、実験からの経験的な値として、バブリング後の溶液の Ca 濃度を 280mg/L、DIC 濃度を 380mg/L を目安の値として使用する。アルカリ溶液を NaOH とした場合、 $\text{CO}_2$  は沈殿を作ることはなく、解離溶解していく。pH が 7 程度までのバブリングで、投入した NaOH 量に応じた DIC 濃度となることが確認でき、溶液も透明なままであった。したがって、NaOH 溶液にバブリングした場合は、Na や DIC 濃度は当量値を用いる。

予備実験により判明した  $\text{CO}_2$  バブリング後の溶液の Na、Ca、DIC 濃度を用い、他の試薬量を決定して、相互比較試料 (RICE-W09-W14) を作成した。作成作業は、2015 年 8 月 31 日～9 月 4 日に名古屋大学にて行い、最終的には 250 mL 容器で各 66 本が完成した。RICE-W09-W14 の化学組成は、ほぼ計画通りであったが (表 2)、残念ながら、試薬には含まれない  $\text{NO}_3$  が検出されており、試薬等以外からの汚染の可能性が否定できない。使用した水は、Elix 純水製造装置+Milli-Q Gradient A10 (UV ランプで有機物を酸化して、限外ろ過により除くタイプ。TOC=3 ppb) にて作成 (以後、Milli-Q 水と記す) したものであり、器具類やポリ容器も Milli-Q 水で洗浄してから使用したため、有機物は混入していないはずである。したがって、器具類やポリ容器の洗浄が十分だったか、作業中に汚染があった可能性が考えられる。

表 1.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液の濃度とバブリング後の DIC 濃度と Ca 濃度。

バブリングの翌日に硫酸滴定で  $\text{HCO}_3^-$  濃度を測定し、温度・pH・炭酸解離定数から DIC 濃度を計算した。分析は、上澄み液、0.45 $\mu\text{m}$  フィルターのろ液、バブリング後に希釈して翌日まで保管したものである。DIC 濃度の計算値は、投入した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の全てが  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液となった場合の DIC 濃度である。Ca 濃度分析はバブリングから数日経過後にイオンクロマトグラムにより行った。(\*:希釈による濃度変化を補正した数値)

Ca(OH) <sub>2</sub> 濃度 (mg/L)	pH 終了時	DIC 濃度 (mg/L)				計算値	Ca 濃度 (mg/L)	
		上澄み液	ろ液	2 倍希釈*	5 倍希釈*		実測値	投入量
880	6.3	555.6	380.5			285.6		477.0
	7.3	293.4	43.3					
	8.0	209.0	21.6					
	6.0		343.9	367.4	229.5		234.3(2 倍希釈) 285.2(5 倍希釈)	
	6.0		290.6	337.6	244.0			
620	6.1	460.4	371.6		201.6		336.7	
420	6.2	285.5	248.2		136.8	208.5	228.5	

表 2. RICE-W09-W14 の化学組成。

DIC 以外の化学成分は、イオンクロマトグラムにより分析を行った。DIC 濃度は、 $\text{HCO}_3^-$  濃度・温度・pH・炭酸解離定数から計算した。

	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	DIC
RICE-W09	8.9	0.5	3.5	10.9	10.7	3.2	0.0	11.8
RICE-W10	226.2	1.9	17.4	140.0	99.9	471.0	0.0	88.1
RICE-W11	853.8	21.0	13.0	3.0	611.1	101.6	0.0	206.4
RICE-W12	2835.6	62.6	311.5	219.2	4652.6	30.0	0.1	417.2
RICE-W13	11683.9	410.7	694.4	160.0	18161.4	2841.4	0.5	36.8
RICE-W14	12900.6	370.1	177.2	5.8	13346.6	17.7	1.0	2339.5

## 《新しい水試料の作成手順》

1. 20 L ポリ容器に攪拌子（長さ 40 mm/50 mm）を 1 つ入れて、重量を測定する。
2. 試薬類を電子天秤で秤量して、プラスチックバッグに入れる。
3. ポリ容器に Milli-Q 水を 10L 程度入れて試薬を溶かす。
4. 20 L のテドラーバックに、ボンベ CO<sub>2</sub> か胡粉を酸で反応させて得た CO<sub>2</sub> を入れ、アルカリ溶液をバブリングする。（pH が下がらなかったため 7.6 で打ち切ったが、作成した RICE-W09-W14 の DIC 濃度は予定濃度をほぼ再現できていた。）
5. バブリングした溶液を MILLPORE 製のプレフィルター（ボロシリケートファイバークラス、未滅菌）を用いて、ろ過を行う。
6. ろ過後のバブリング溶液をポリ容器に入れる。（量の多い試料はメスフラスコを利用し、少ないものは電子天秤を利用した。）
7. 内容量が 22 kg になるように Milli-Q 水を追加する。
8. ポリ容器を振って攪拌し、3 時間以上、マグネティックスターラーで攪拌する。
9. 20 L ポリ容器を高所に置き、チューブを入れて、サイホン方式で個別の PAN 容器へ分取する。（PAN 容器は γ 線滅菌済のものを用いたので、Milli-Q 水での洗浄はしていない。）
10. 満水まで試料を入れて空気が入らないようにキャップを閉める。
11. 試料ボトルを上下逆さまの状態段ボールに入れ、冷房の効いた部屋（暗所）にて保管する。

## 5. おわりに

2013 年から開始した RICE-W プロジェクトであるが、最終的な相互比較を実施する段階にまで進捗してきている。RICE-W09-W14 について、目標とした化学組成となつてはいたが、<sup>14</sup>C 濃度についても同様であるのか、日数が経過しても <sup>14</sup>C 濃度の変化が無いのかを確認するための測定を現在行っている。問題が特に見つからなければ、各機関に配付して、相互比較を実施する計画である。

これまでの著者らによる実験により、適切な試料処理を行えば、沈殿法、バブリング法、ヘッドスペース法といった試料処理の手法によって、<sup>14</sup>C の分析値の違いは無いことがわかってきた。しかし、わずかな違いにより炭素回収率や <sup>14</sup>C 濃度が変化する事例もあった。これらを相互に比較することで、手法ごとに手順のなかで重要なポイントを見極めていくことが可能であると期待している。そのためにも、多くの機関の参加を強く願いたい。

## 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費「水試料の放射性炭素濃度の相互比較と前処理手法の検討：RICE-W プロジェクト（基盤研究 C：26340017）」として実施した。イオンクロマトグラム分析では、産業技術総合研究所の高橋正明主任研究員の協力を得た。

## 引用文献

- Drimmie, R. J., Aravena, R., Wassenaar, L. I., Fritz, P., Hendry, M. J. and Hut, G. (1991) Radiocarbon and stable isotopes in water and dissolved constituents, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, **6**, 381–392.
- Haynes, C. V. and Haas, H. (1990) Radiocarbon evidence for Holocene recharge of ground water, Western Desert, Egypt. *Radiocarbon*, **22**, 705–717.

- Key, R. M., Quay, P. D., Jone, G. A., McNichol, A. P., Von Reden, K. F. and Schneider, R. J. (1996) WOCE AMS radiocarbon I: Pacific Ocean results; P6, P16 & P17. *Radiocarbon*, **38**, 425–518.
- 中村俊夫・小田寛貴・丹生越子・池田晃子・南 雅代・高橋 浩・太田友子 (2002)  $^{14}\text{C}$  年代測定の国際比較研究 FIRI の結果について. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **13**, 29-40.
- 中村俊夫・南 雅代・小田寛貴・池田晃子・渡邊隆広・太田友子・吉岡茂雄・西田真砂美 (2006) 名古屋大学タンデトロン2号機の現状と利用. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **17**, 7-13.
- McNichol, A. P., Jones, G. A., Hutton, D. L., Gagnon, A. R. and Key, R. M. (1994) The rapid preparation of seawater  $\Sigma\text{CO}_2$  for radiocarbon analysis at the national ocean sciences AMS facility. *Radiocarbon*, **36**, 237-246.
- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・太田友子・中村俊夫 (2014a) 水試料の放射性炭素分析のための前処理法の比較検討. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **25**, 171-179.
- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・中村俊夫・國分(齋藤)陽子・伊藤 茂・和田秀樹 (2014b) 水試料の  $^{14}\text{C}$ ・ $\delta^{13}\text{C}$  分析のための前処理法の比較検討. *第16回AMSシンポジウム報告集*, 56-60.
- 南 雅代・高橋 浩 (2016) 人工海水を用いた沈殿法の検討-高塩濃度の水試料に沈殿法が使えるか-. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **27**.
- 高橋 浩・半田宙子 (2014) ヘッドスペース法による前処理法の検討. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **25**, 180-187.
- 土屋理恵・和田秀樹 (2002) 加速器質量分析計による  $^{14}\text{C}$  測定のための海水溶存無機炭素真空抽出法. *静岡大学地球科学研究報告*, **29**, 113-118.

## 要 旨

水試料の放射性炭素濃度測定の分析機関相互の比較検証 (RICE-W) において, 本格始動に向けての基礎的な検証を行った. 比較検証の際に重要なことは,  $^{14}\text{C}$  濃度が同じ水試料を各機関へ配付すること, 配付から分析処理までの期間に  $^{14}\text{C}$  濃度が変化しないことである. そのためには, どのような容器に入れて保管すればよいのか, 水試料はどういったものが良いのか, について検討が必要である. ガラス, PAN 樹脂, PP 樹脂の3種類の容器を検討した結果, ガスバリア性能に違いがあることがわかった. 容器の取扱の利便性と合わせて考慮した結果, 本プロジェクトでは PAN 樹脂容器を採用することとした. また, 天然試料の場合, 生物活動による影響が無視できないことがあり, 毒物の添加が必要であるとの結論を得た. そこで, 天然試料をベースとした相互比較試料の作成をあきらめ, 完全に人工的にコントロールした相互比較試料を作成することとした.

いくつかの試薬を混合して, 現代からバックグラウンドレベルまでをカバーするような  $^{14}\text{C}$  濃度の範囲であり, 天然試料を模した化学組成の相互比較試料 (RICE-W09-W14) を新たに作成した. 本プロジェクトは, 多機関による相互比較の実施に向けて, 次のステップに進む段階にある. 多くの機関からの参加を期待している.