

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  
Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W)

高橋 浩<sup>1\*</sup>・南 雅代<sup>2</sup>・荒巻能史<sup>3</sup>  
Hiroshi A. Takahashi<sup>1\*</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Takafumi Aramaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所地質調査総合センター・<sup>2</sup>名古屋大学宇宙地球環境研究所  
<sup>3</sup>国立環境研究所地球環境研究センター

<sup>1</sup> Geological Survey of Japan, AIST

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

<sup>3</sup> Center for Global Environmental Research, NIES

\*Correspondence to: Hiroshi A. Takahashi; E-mail: rice-ml@aist.go.jp / h.a.takahashi@aist.go.jp

### Abstract

We initiated the Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W) program in 2013 to examine whether or not carbon isotopic fractionation and carbon contamination occur in sample preparations for water  $^{14}\text{C}$  analysis. First, we used RICE-W01–W08 samples (seawater, hot-spring water, groundwater, and  $\text{NaHCO}_3$  solutions) to examine the air-shielding effect of several types of water storage bottles and the effectiveness of an added toxic substance in suppressing biological activity (e.g.,  $\text{HgCl}_2$  solution). The secular change in  $^{14}\text{C}$  for ~900 days showed that (1) polyacrylonitrile or glass bottles are appropriate for sample storage, (2) polypropylene bottles are inappropriate for water  $^{14}\text{C}$  analysis, and (3) the addition of a toxic substance to suppress biological activity is necessary. Sterilized samples, however, are unsuitable for this program because they require special procedures for transport, disposal, and experiment. We therefore prepared new water standards, RICE-W09–W14, using chemical reagents with no toxic substances. The chemical compositions of the standards were arranged with wide-ranging  $^{14}\text{C}$  concentrations similar to those of natural water. While the second stage of the RICE-W program indicated that almost all of the laboratories had nearly identical  $^{14}\text{C}$  concentrations, the  $^{14}\text{C}$  results prepared by the precipitation method sometimes represented slightly high values. The precipitation method is likely to require a highly precise experimental technique to obtain the actual  $^{14}\text{C}$  concentration.

**Keywords:** RICE-W ; 水試料 ; 放射性炭素測定 ; 相互比較 ; 前処理法の検証

### はじめに

研究機関ごとの  $^{14}\text{C}$  の分析値の違いを検討するため、国際的な相互比較プログラムが何度か行われている(例えば, Rozanski et al. 1992; Scott 2003; Scott et al. 2007). はじめは参加ラボも少なく、分析手法も放射能の直接測定であったため、大量の試料確保が容易な炭酸塩や木片等を用いた比較が行われていた. その後、分析手法の中心が加速器質量分析法に移行し、 $^{14}\text{C}$  分析が可能となる試料の種類が増加するにつれ、相互比較の対象も木炭、大麦、骨、貝、フミン酸、エアロゾル等と多岐にわたるようになってきている. しかし、本研究で対象とした水試料については、これまで比較対象となっていない.

水試料の溶存無機炭素 (DIC) の  $^{14}\text{C}$  分析のためには、水試料から炭素を抽出する必要がある.

一般的に用いられている手法は、DIC を炭酸塩の沈殿として回収する手法、窒素等のガスでバブリングして  $\text{CO}_2$  を追い出す手法、試料容器のヘッドスペースに脱ガスさせる手法等がある。水試料は DIC 濃度や化学組成が様々であるため、研究機関ごとに異なる手法が用いられる傾向にある。そこで、水試料の DIC の  $^{14}\text{C}$  分析に関する相互比較プログラム (RICE-W: Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) を実施して、分析手法や研究機関による違いを検証した。

### 基礎検証：試料保管の容器・微生物活動の影響

相互比較プログラムを実施するためには、配布する比較試料の  $^{14}\text{C}$  濃度が均一であり、かつ分析までの期間に変化しないことが重要である。そこで、以下の2項目について、RICE-W プロジェクトの第一段階での検証を行った。(1) 水試料の  $^{14}\text{C}$  濃度を維持するための試料容器の選定。(2) 試料の微生物活動による  $^{14}\text{C}$  濃度変化の実態把握。

比較試料を保管する容器の材質として、ガラス、PAN 樹脂、PP 樹脂について検証を行った。それぞれの容器に  $\text{NaHCO}_3$  溶液を保管して、 $^{14}\text{C}$  濃度の変化を比較すると、PAN 樹脂製とガラス製の容器で  $^{14}\text{C}$  濃度の変化が小さいことが分かった (図1)。これは保管する水試料の DIC 濃度が低い場合に顕著に示された。RICE-W プロジェクトでは、取扱の利便性や予算的な優位性から、PAN 樹脂製の容器を相互比較試料の保管に用いることとした。

比較試料に天然試料を用いた場合、試料中の微生物活動により  $^{14}\text{C}$  濃度が変化することがある。試料採取以後の微生物活動の影響を抑えるために殺菌処理を行った試料と比較して、明らかに  $^{14}\text{C}$  濃度が高くなる試料が見られた (図2)。DIC 濃度の変化や  $\delta^{13}\text{C}$  との変化と合わせて検討すると、生物起源の有機物の付加が強く示唆されるものであった。したがって、殺菌処理を実施しない天然試料を比較試料として用いることは難しい。日数が経過すると  $^{14}\text{C}$  濃度変化が小さくなるため、ある程度の期間を経過した試料であれば、相互比較試料として用いることができるかも知れないが、 $^{14}\text{C}$  濃度の安定性に不安が残る。しかし、殺菌処理のために例えば  $\text{HgCl}_2$  溶液を添加すると、廃液処理や試料運搬に特別な措置が必要となることや、プロジェクトに参加する分析機関の中には、毒物を添加した試料を扱えない (設備が無い等) こともあり、毒物添加も避けるべきである。一方、

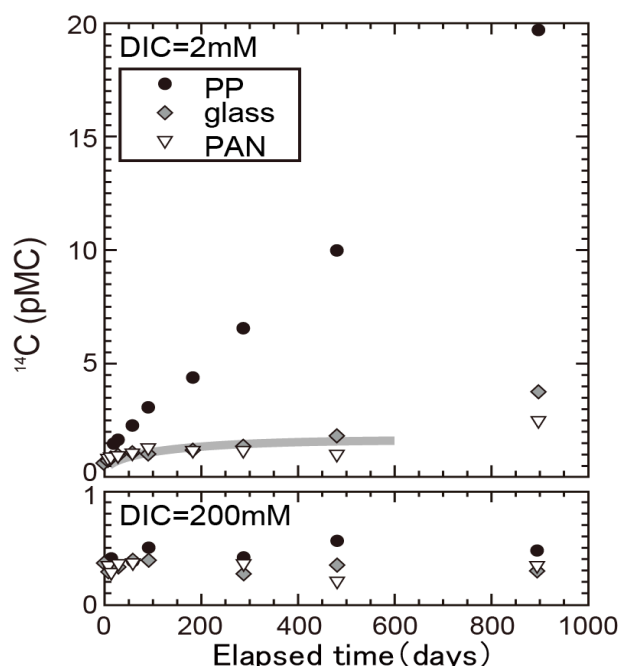


図1 保存容器の材質による  $\text{NaHCO}_3$  溶液 (DIC=2mM, 200mM) の  $^{14}\text{C}$  濃度 (同位体分別補正済) の変化の違い

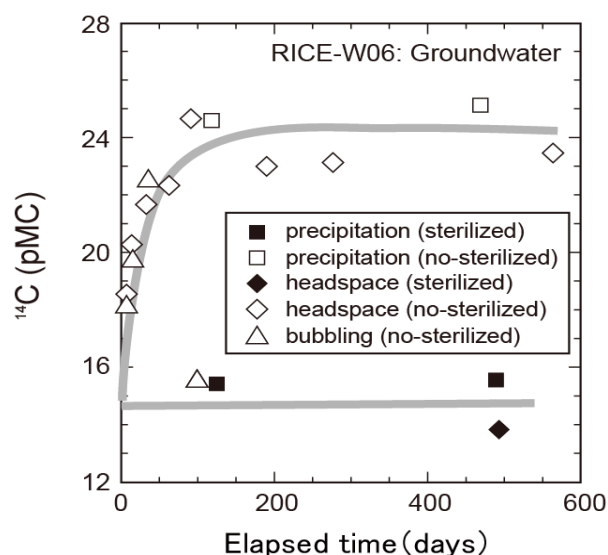


図2 殺菌の有無による地下水試料の  $^{14}\text{C}$  濃度 (同位体分別補正済) の変化の違いの一例。水試料の前処理手法として、沈殿法 (□), ヘッドスペース法 (◇), バブリング法 (△) による結果が混在しているが、前処理手法による分析値の違いは見られない。

図1に示したように、試薬調製した水試料であれば、 $^{14}\text{C}$ 濃度の変化が無い、無視できるくらい低いことが分かる。そこで、試薬の混合によって、相互比較試料を作成した（高橋ほか，2016）。

## 相互比較の結果

相互比較試料（RICE-W09～W14）の化学組成を分析すると、作成試薬に含まれない、試料作成時の汚染が原因であると考えられる成分として硝酸イオンが検出された（高橋ほか，2016）。この汚染によって微生物活動が誘発されてしまい、相互比較試料の $^{14}\text{C}$ 濃度が変化してしまえば、比較プログラムの品質保証に問題が生じてしまう。一つの機関において、4ヶ月程度の間隔で分析をしてもらったところ、どの試料の $^{14}\text{C}$ 濃度も時間が経過しても、一定の値を示すと判断される結果であった（図1のLab. A）。したがって、今回準備をした相互比較試料は、水試料の $^{14}\text{C}$ 分析の相互比較プロジェクトを実施するために、問題が無いものであることが示された。

相互比較について、分析を依頼した全ての機関の結果が出揃っていないが、おおよそ良い一致が示されている（図3）。しかし、沈殿法を用いて試料処理を実施した機関の分析値の一部に、現代炭素の混入が疑われる結果が示された。これは、処理中の試料量の変化からも示されている。通常の分析であれば、 $^{14}\text{C}$ 測定を実施せずに、再処理を行うことになるのであるが、今回は相互比較のために敢えて、 $^{14}\text{C}$ 分析を実施した。試料量の変化から見積もられる炭素混入率と $^{14}\text{C}$ 分析から推定される現代炭素の混入率は、ほぼ一致しており、試料処理中の現代炭素の混入により、 $^{14}\text{C}$ 分析値に変化が見られたと考えている。このように、沈殿法による炭素回収は、実験環境や実験操作の熟練度によっては、再現性に疑問が生じやすいのかもしれない。

本研究では限られた機関による相互比較となったが、水試料の相互比較の実施に問題はなく、今

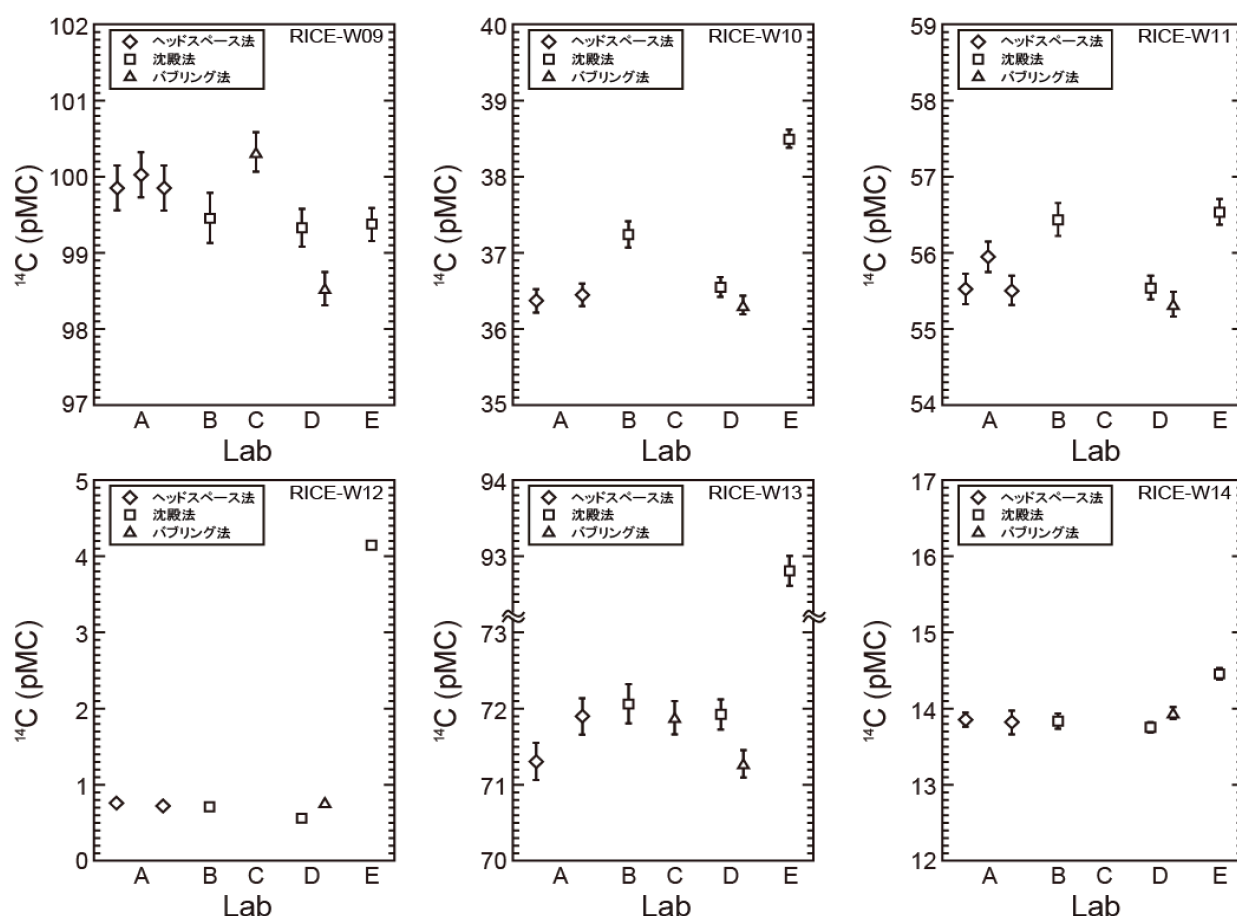


図3 RICE-W09～W14 試料(高橋ほか，2016)の $^{14}\text{C}$ 分析の比較結果(A～Eの5つのラボの結果)。水試料の前処理手法として、沈殿法(□)、ヘッドスペース法(◇)、バブリング法(△)による結果が混在している。

後は国際的な相互比較についても検討していきたい。

## 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。RICE-W 試料の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。本プロジェクトには、静岡大学理学部地球科学、日本原子力研究開発機構東濃地科学センター、東京大学大気海洋研究所、海洋研究開発機構、(株) パレオ・ラボの協力を得ました。記して謝意を表します。本研究は、平成 28 年度名古屋大学宇宙地球環境研究所共同利用・共同研究プログラム「一般共同研究」ならびに「加速器質量分析装置等（共同利用）」においてなされた研究である。

## 引用文献

- Rozanski K, Stichler W, Gonfiantini R, Scott EM, Beukens RP, Kromer B, Vanderpligt J. (1992) The IAEA  $^{14}\text{C}$  Intercomparison Exercise 1990. *Radiocarbon*, **34(3)**, 506-519.
- Scott EM. (2003) The Third International Radiocarbon Intercomparison (TIRI) and the Fourth International Radiocarbon (FIRI) -1999-2002 - Results, analysis and conclusions. *Radiocarbon*, **45(2)**, VII-X.
- Scott EM, Cook GT, Naysmith P, Bryant C, O'Donnell D. (2007) A report on phase 1 of the 5th International Radiocarbon Intercomparison (VIRI). *Radiocarbon*, **49(2)**, 409-26.
- 高橋 浩, 南 雅代, 荒巻能史, 半田宙子, 中村俊夫 (2016) 水試料の放射性炭素測定 of 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～. 名古屋大学 加速器質量分析計業績報告書, **27**.129-134.

## 日本語要旨

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) を実施した結果を報告する。事前の検証のうち、相互比較の品質保証に重要な保管容器についての結果と微生物活動の影響による  $^{14}\text{C}$  濃度変化についての報告とプロジェクトにおける対応を示した。実施した相互比較では、一部、現代炭素の混入が示される結果があったが、おおよそ良い一致を示している。また、相互比較を実施する上での品質は担保されていると考えている。