

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340017

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W)

研究代表者

高橋 浩 (Takahashi, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・活断層・火山研究部門・主任研究員

研究者番号：70357367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：水試料の放射性炭素濃度測定の実験機相互の比較検証(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¹⁴C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。

研究成果の概要(英文)：We initiated the Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W) program to examine sample preparations for water ¹⁴C analysis. First, we used RICE-W01-W08 samples to examine the air-shielding of water storage bottles and the effectiveness of toxic substance for biological activity. The secular ¹⁴C change showed that PAN or glass bottles are appropriate for storage, PP bottles are inappropriate, and a toxic substance is necessary. Sterilized samples are unsuitable for RICE-W program because they require special procedures for transport and disposal. We 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 ¹⁴C similar to those of natural water. While almost all of the laboratories had nearly identical ¹⁴C concentrations, the ¹⁴C results prepared by the precipitation method sometimes represented slightly high values.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：水試料 溶存無機炭素 放射性炭素 相互比較

1. 研究開始当初の背景

放射性炭素 (^{14}C) は、年代測定のみではなく、炭素の動態解析に有用な指標であり、大気や陸水・海水等の環境試料の分析が行われている。 ^{14}C 分析値のコンセンサスを得るための国際的な相互比較のプログラムは、これまで固体試料を対象とした年代測定に主眼がおかれて実施されており、環境試料についての比較が不十分である。分析の前処理として、やや複雑な化学処理を行う水試料は、試料の化学組成や炭素濃度に大きなバリエーションがあるために、世界的に統一された手法が決められていないにも関わらず、国際的な相互比較が実施されていない。そこで、水試料の ^{14}C の分析値に違いがないことを確認するために、複数の研究機関、分析機関による相互比較が必要である。

2. 研究の目的

水試料の溶存無機炭素 (DIC) の ^{14}C 分析について、複数の研究機関、分析機関による相互比較を実施して、その分析値に違いがあるのか、あるとしたら、その原因は何かを探ることが本研究の目的である。そのために、以下について明らかとしていく。

- (1) 相互比較に求められる要件に関する基礎検証を実施する。具体的には、試料保管容器の材質、天然試料を用いた場合の殺菌の必要性である。
- (2) 要件を満たした相互比較試料を作成する。
- (3) 水試料の ^{14}C 分析の相互比較を実施するとともに、前処理手法の特徴を抽出する。

3. 研究の方法

- (1)-① 試料保管容器の材質を検証するために、生物活動による ^{14}C 濃度の変化が想定されない NaHCO_3 溶液 (RICE-W07~W08) により検討する。保管容器として、ガラス瓶 (共通摺合栓・120mL)・ポリプロピレン (PP) 容器 (250mL)・アクリルニトリル樹脂 (PAN) 容器 (250mL) の3つを検討する。
- (1)-② 天然の水試料の ^{14}C 濃度が、生物活動によってどの程度変化するのかを把握し、天然試料を相互比較試料とできるかについて、RICE-W01~W06 (表層海水×1・温泉水×3・地下水×2) により検証する。
- (1)-③ 毒物 (HgCl_2 溶液) を添加しない場合に、 ^{14}C 濃度が大きく変化するならば、それを防止するための処理として、試料ろ過の検討を実施する。
- (2) 天然試料の化学組成を再現しつつ、幅広い ^{14}C 濃度を実現するために、使用する試薬等や作成手順を検討した上で、試薬を調製して相互比較試料を作成する。
- (3) それぞれの機関における結果を解析し、水試料の前処理手法に特有な問題があるのかを明らかとする。

4. 研究成果

- (1)-① 3種類の材質の容器で ^{14}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かった (図1)。ガラスとPAN樹脂製の容器では、期間のごく初期に ^{14}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。この ^{14}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樹脂の容器の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。両者を比較すると、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した。

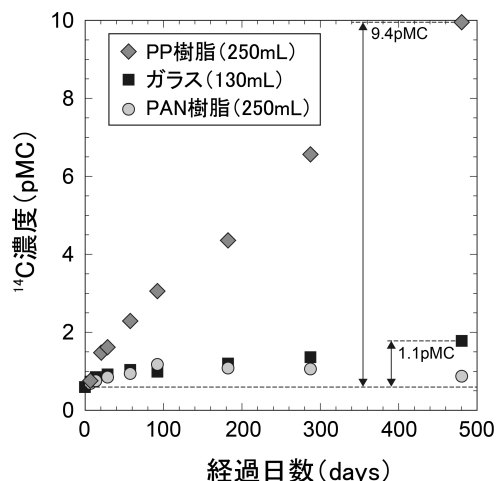


図1 保存容器の材質による NaHCO_3 溶液 (RICE-W07 : DIC=24mg/L) の ^{14}C 濃度 (pMC : 現代炭素の割合%) の変化の違い

- (1)-② RICE-W01~W06 に対して、毒物の添加の有無と ^{14}C 濃度の長期変化を比較した。その結果、3つの試料で未添加でも大きな ^{14}C 濃度の変化が見られず、残りの3つの試料では、未添加の試料で、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。これほど大きな変化が起きると、相互比較を実施する上で問題となる。

この変化の原因として、 ^{14}C 濃度と炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の関係から、生物活動によって、現代炭素からなる有機物が分解された DIC が水試料に付加されたことが示された。この生物活動の影響による ^{14}C 濃度の変化の程度は、試料によってかなり異なっているが、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。そのために、毒物添加を行った場合には、民間会社へ輸送委託や、廃液処理といった問題が発生することから、RICE-Wプログラムでは採用することが難しい。

- (1)-③ 前項で示すように、毒物を添加しない天然試料では、水中の微生物の代謝活動によって、時間経過とともに ^{14}C 濃度が増加してしまう。毒物の添加以外には、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターでろ過を実施することで、その影

響を除去できると考えられる。しかし、細かな孔径のフィルターでは、目が詰まってしまい大量の試料を準備できないことから、孔径を粗くした場合について検討した。

酢酸セルロース (CA)、ナイロン (NY)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ガラス繊維 (GF)、ポリエーテルサルフオン (PES)、四フッ化エチレン (PTFE) の各材質のフィルターを用いて、ろ過による微生物量と $\delta^{13}\text{C}$ の変化を分析した。フィルター材質によって、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化と孔径との関係が異なり、NY の $0.8\mu\text{m}$ よりも、GF の $1\mu\text{m}$ の方が $\delta^{13}\text{C}$ の変化が小さくなった。同じ $0.45\mu\text{m}$ の孔径のフィルターを比較すると、CA・PVDF・PES の3種類のフィルターでは、微生物量が減少せず、逆に増加してしまう結果となり、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化も大きかった。NY・PTFE については、微生物量が激減し、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化が小さかった。しかし、 $1\mu\text{m}$ の GF 以外では、ろ過の抵抗が大きく、天然試料を大量にろ過するのは難しい。抵抗の小さい $1\mu\text{m}$ の GF では、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化は小さくなるものの、変化しないようにはならず、ろ過による生物活動の抑制を相互比較試料に適用するのは難しい。

(2) (1)-①で示したように、 NaHCO_3 溶液が長期にわたって ^{14}C 濃度を保っていたことから、試薬からの試料調製により、生物活動の影響がない相互比較試料を作成した。まず、天然試料を模した化学組成を再現し、 ^{14}C 濃度範囲が広がるための使用試薬や炭素ソースを検討した。化学組成は微量成分まで再現することは止め、主成分のみの再現に留めた。試薬や CO_2 ボンベから ^{14}C を含まない炭素を供給し、貝殻粉末を反応させて得た CO_2 から、現代炭素を供給した。 CO_2 は NaOH や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に吸収させ、混合することとした。作成した相互比較試料 (RICE-W09~W14) の化学組成は、天然試料をおおよそ再現できたことを確認した。

RICE-W13・W14 には、試薬から添加していない硝酸イオンが検出された。おそらく、試料作成時の汚染が原因であると考えられるが、この汚染によって微生物活動が誘発され、相互比較試料の ^{14}C 濃度が変化してしまうと、相互比較の品質保証に問題が生じるため、一つの機関において、4ヶ月程度の間隔で ^{14}C 分析を実施した。W13 と W14 を含む6つの相互比較試料はどれも、時間が経過とともに ^{14}C 濃度が変化しないと判断される結果であり、今回準備をした相互比較試料に足して、生物活動による ^{14}C 濃度変化が生じないことが示された。

(3) 水試料の ^{14}C 分析を実施できる機関 (国内: 8, 海外: 1) に配布して、水試料の放射性炭素分析に関する相互比較を実施した。そのうち2機関では、前処理と加速器による測定を別の機関で実施した。また、2機関からは分析値の報告がなかった。

実施した相互比較はおおよそ良い一致を示し (図2)、水試料の ^{14}C 分析値の機関による違いは許容できる範囲に収まっていると

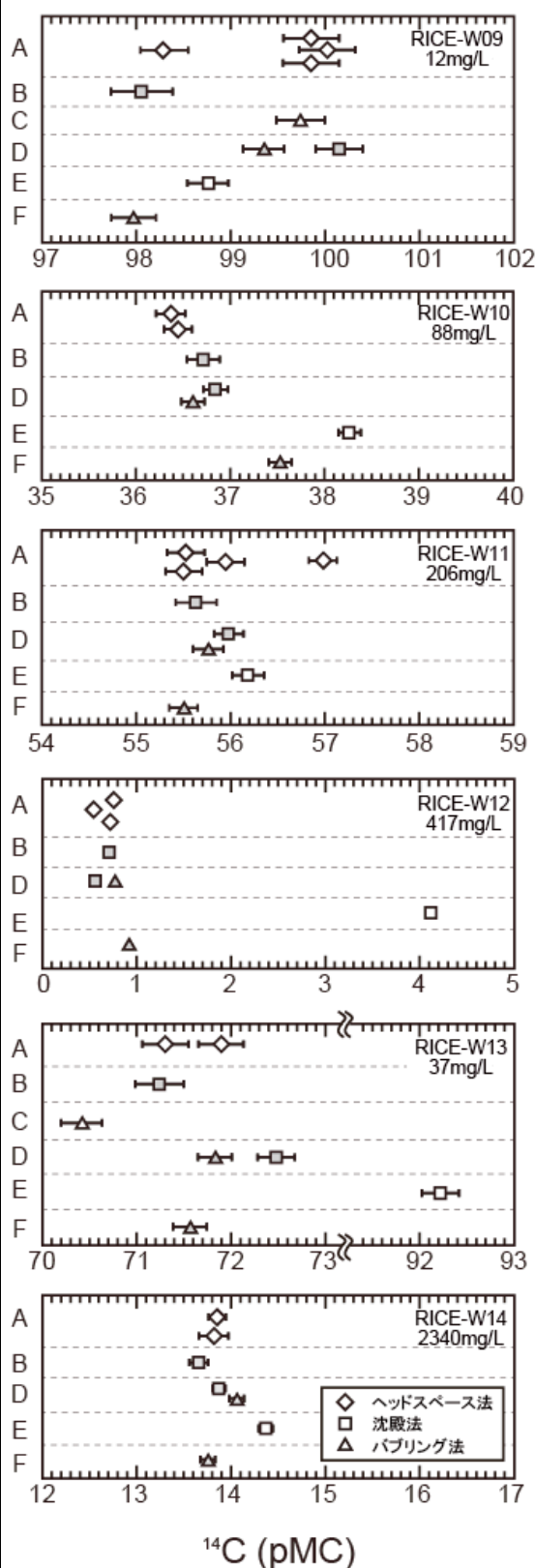


図2 RICE-W09~W14 を用いた水試料の ^{14}C 分析の相互比較結果。A~F は異なる機関を示す。 ^{14}C 濃度 (pMC) は 1950 年における濃度に換算してある。誤差は加速器質量分析計の ^{14}C の計測数に応じた統計誤差である。mg/L は DIC 濃度を示す。

考えられる。しかし、一部には誤差範囲を超えて¹⁴C濃度が異なる結果があった。同時に処理を行って得たCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ を分析すると、¹⁴C濃度が異なる値を示した試料でも、おおよそ一致した値をしめしている(図2・図3)。このことから、試料ボトルの不均一性ではなく、試料処理過程に原因があって、ばらつきが生じていると思われる。¹⁴C濃度の分析値がばらつく傾向にあるのは、¹⁴C濃度が高い試料やDIC濃度が低い試料であった。¹⁴C濃度が高い試料では、加速器のコンディションのゆらぎの影響を受けやすいことが原因となっているかも知れない。また、DIC濃度が低い試料では、分析に必要な炭素量を確保するために、より多くの量の試料を処理する必要があるため、使用する薬品やガス等が多くなることや、時間がかかるようになることが考えられ、それらがばらつきの原因となっている可能性がある。

各機関で処理を行って得たCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ を分析すると、数‰以上異なる値を示すものがあった(図3)。図2に示した¹⁴C濃度は、 $\delta^{13}\text{C}$ を規格化して計算されており、処理中に同位体分別が起きていても補正されるため(pMCの定義がそうであるため)、試料処理によって生じた $\delta^{13}\text{C}$ のばらつきが、¹⁴C分析に影響するのかわからない。そこで、 $\delta^{13}\text{C}$ の規格化を行わずに¹⁴C濃度を計算してみると、絶対値は変化するものの、値のばらつき具合は大きく変化しなかった。したがって、図3に示した程度の $\delta^{13}\text{C}$ のばらつきがあっても、¹⁴C濃度分析にはほとんど影響しないレベルであると言える。

処理手法によって、¹⁴C濃度が系統的に異なる結果を示すことは無かったが、沈殿法による処理の一部には、大きく異なる結果を示したものがあつた(図2)。W13のEについて、試料量からの推定炭素量より、処理後の回収量の方が増加していた。通常であれば、¹⁴C濃度分析を実施せずに、再処理を行うべきであるが、相互比較のために敢えて分析を実施したところ、試料量の変化から見積もられる炭素混入率と¹⁴C分析から推定される現代炭素の混入率は、ほぼ一致する結果となり、実験操作中に外来の炭素成分の混入があつたことが示された。 $\delta^{13}\text{C}$ の変化から推定すると、大気CO₂の混入が推定される結果となった。この試料は、海水を模した化学組成になっているが、海水試料に対して沈殿法を適用すると、炭素回収率が低くなることがわかっており、その影響を受けたと考えられる。人工海水を用いて沈殿を生成させ、回収した沈殿の化学組成の分析を実施すると、硫酸塩が大量に析出していることがわかった。一定以上の硫酸イオンが存在すると、炭酸塩の沈殿回収が阻害されることが示された。他の試料との比較により、カルシウムとマグネシウム濃度の合計が高くなるほど、炭素回収率が下がることがわかった。同じW13を沈殿法による処理で分析した結果には、他の手法と

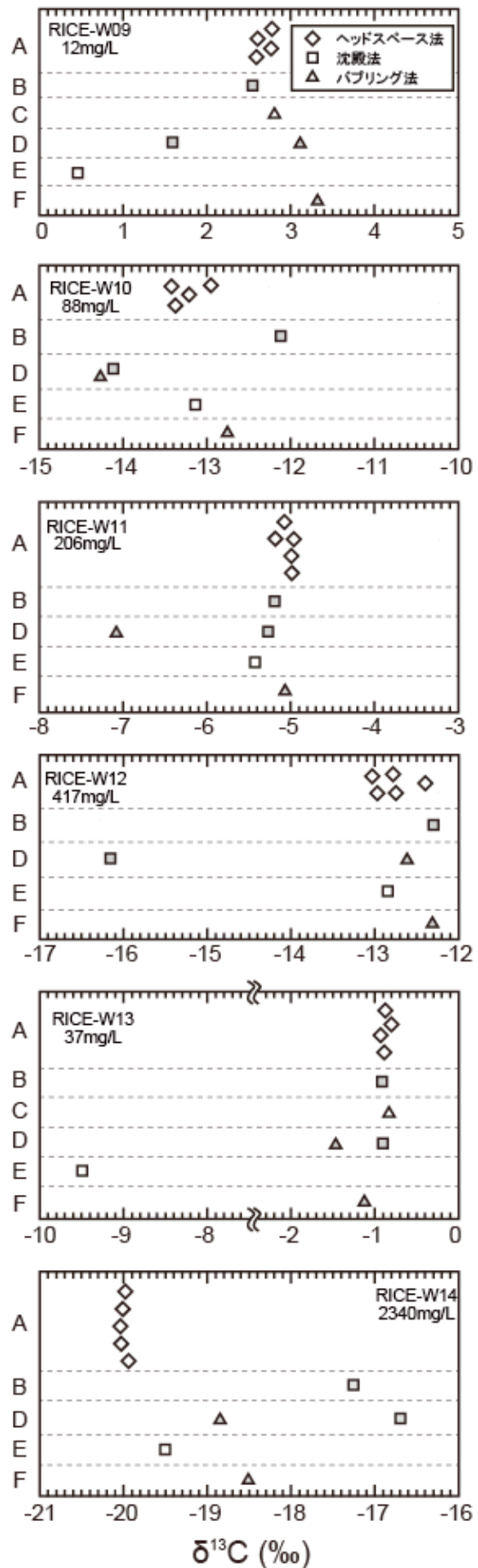


図3 RICE-W09~W14を用いた水試料の $\delta^{13}\text{C}$ 分析の相互比較結果。A~Fは異なる機関を示す。mg/LはDIC濃度を示す。

じ結果を得ているものもあることから、沈殿法による炭素回収は、実験環境や実験操作の熟練度等の要因で、再現性に疑問が生じる可能性が高い傾向があると思われる。

その他、手法の特徴を整理すると以下のようなことが言える。DIC濃度が低く、試料量が多い場合には、バブリング法での処理が簡便と思われる。ヘッドスペース法では、炭素回収に時間がかかるし、沈殿法では外来炭素の混入の危険度が大きくなる。一方、DIC濃度が高い場合には、使用する試料量を調節しやすい沈殿法やヘッドスペース法が適している。バブリング法では、炭素を含まない水で希釈したり、発生したCO₂の一部のみを分取したりする必要があり、不確かさの原因となっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. 高橋浩・南雅代・荒巻能史「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」. 名古屋大学年代測定研究 (査読無): 2017, 1, 98-101.

2. 高橋浩・南雅代・荒巻能史・半田宙子・中村俊夫「水試料の放射性炭素測定の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 (査読無): 2016, 27, 129-134.

3. 高橋浩・南雅代・荒巻能史・國分陽子・和田秀樹・中村俊夫・伊藤茂・半田宙子・板木さゆり・坪井辰哉・松原章浩・西尾智博・山形秀樹「水試料の化学処理法による¹⁴C比較プログラム (RICE-W) -経過報告-」. 第17回 AMS シンポジウム報告集 (査読無): 2015, 56-59.

4. 南雅代・高橋浩・荒巻能史・中村俊夫・國分陽子・伊藤茂・和田秀樹「水試料の¹⁴C・^{δ13}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 (査読無): 2014, 56-60.

[学会発表] (計21件)

1. 高橋浩・半田宙子・南雅代・近藤美由紀「水試料の信頼性ある炭素同位体分析のための試料保管法の検討: 生物活動の影響をどう排除するか」2016年度日本地球化学会年会, 大阪市立大学 (大阪市), 2016/09/15.

2. Takahashi, H. A., Minami, M., Aramaki, T. “Comparison of carbon extraction methods for radiocarbon analysis of DIC in water samples” The 26th Goldschmidt Conference, Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2016/06/30.

3. Takahashi, H. A., Minami, M., Aramaki, T., Nakamura, T. “Carbon isotopic change of DIC in water after sampling: A pre-test for RICE-W program”. The 6th East Asia

Accelerator Mass Spectrometry Symposium, National Taiwan University, Taipei (Taiwan), 2015/10/06.

4. 高橋浩・半田宙子・高橋正明・石川修伍・木村浩之「水試料の炭素同位体分析のための試料保管: ろ過の効果とゴムセプタムの影響」2015年度日本地球化学会年会, 横浜国立大学 (横浜市), 2015/09/18.

5. 南雅代・高橋浩「沈殿法による水試料の¹⁴C分析」2015年度日本地球化学会年会, 横浜国立大学 (横浜市), 2015/09/18.

6. 高橋浩・南雅代・荒巻能史「放射性炭素測定のための水試料の前処理法の比較検討プロジェクト」2014年度日本水文科学会学術大会, 広島大学 (東広島市), 2014/10/04.

7. 高橋浩・半田宙子「地下水試料における採取後の炭素同位体比の変化」2014年度日本地球化学会年会, 富山大学 (富山市), 2014/09/17.

8. 高橋浩・南雅代・半田宙子・荒巻能史・中村俊夫「地下水試料の放射性炭素分析における採取容器による経時変化の違い」2014年度日本地球化学会年会, 富山大学 (富山市), 2014/09/17.

9. 南雅代・高橋浩・荒巻能史・半田宙子・板木さゆり・中村俊夫「水試料の化学処理法の違いによる¹⁴C相互比較」, 2014年度日本地球化学会年会, 富山大学 (富山市), 2014/09/16.

10. Minami, M., Takahashi, H. A., Aramaki, T., Kokubu, Y., Itoh, S., Wada, H., Nakamura, T. “Start on RICE-W (Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series) program”, The 13th Accelerator Mass Spectrometry Symposium, Aix-en-Provence (France), 2014/08/25-29.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 浩 (TAKAHASHI, Hiroshi)

産業技術総合研究所・活断層・火山研究部門・主任研究員

研究者番号: 70357367

(2) 研究分担者

荒巻 能史 (ARAMAKI, Takafumi)

国立環境研究所・地球環境研究センター・主任研究員

研究者番号: 00354994

南 雅代 (MINAMI, Masayo)

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・准教授
研究者番号: 90324392

(3) 連携研究者

中村 俊夫 (NAKAMURA, Toshio)

名古屋大学・名誉教授

研究者番号: 10135387