

令和元年5月28日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00527

研究課題名（和文）汎用的な海水中溶存有機物態放射性炭素分析システムの開発

研究課題名（英文）Development of versatile analysis system for dissolved organic radiocarbon in seawater

研究代表者

乙坂 重嘉（Otosaka, Shigeyoshi）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：40370374

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：海水中の溶存有機物を構成する放射性炭素の同位体比を測定し、その年齢の分布を明らかにすることにより、海洋での溶存有機物の分布に時間軸、すなわち、溶存有機物の分解速度や、海域間での移動時間等の情報を加えることが可能である。本研究では、その方法の煩雑さから報告例が極めて限られていた海水中の溶存有機態放射性炭素分析について、従来に比べて安全で容易な手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した手法は、幅広い溶存有機物濃度および放射性炭素同位体比をもつ海水試料に適用可能であることが確認された。また、保存条件等の問題からこれまで困難とされてきた、実験室間での結果の相互比較を可能とした。加えて、本研究で開発した海水中の溶存有機物分解法は、様々な有機態元素・同位体分析への適用も期待される。本研究により、地球表層での炭素循環をより深く理解するための基盤を整えることができた。

研究成果の概要（英文）：By measuring isotopic ratio radiocarbon that composes dissolved organic matter in seawater and clarifying the distribution of the “radiocarbon age”, the timeframe of dynamics of dissolved organic matter in the ocean can be estimated. Despite its importance, the complexity of the analytical procedure has limited the number of data reported. In this study, we developed a safer and easier method for analysis of dissolved organic radiocarbon in seawater.

研究分野：環境動態解析

キーワード：海水分析 溶存有機物 放射性炭素 炭素循環

1. 研究開始当初の背景

海水中の溶存有機物を構成する炭素 (Dissolved Organic Carbon: DOC) の循環を正しく把握することは、地球表層での炭素循環に関する理解を深める上で不可欠である。海水中の DOC が持つ放射性炭素 (C-14) の同位体比を加速器質量分析装置 (AMS) によって精度よく分析し、その年代を決定することにより、海洋での溶存有機物の分布に時間軸、すなわち、溶存有機物の分解速度や、海域間での移動時間等の情報を加えることが可能である。

AMS は、近年、国内外の多くの研究機関に積極的に導入されている一方で、海水中の溶存有機態放射性炭素 (DOC-14) については、その分析の煩雑さから、その報告例が極めて限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、安全で取扱いの容易な DOC-14 の分析・計測手法を開発し「標準法」として整備することにより、海洋における物質循環研究を加速化させる基盤を整えることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) C-14 分析用 DOC 酸化・精製ラインの製作

2009 年に研究代表者らのグループが開発した高圧水銀ランプによる DOC 抽出法 (以下、「従来法」) (Tanaka et al., 2009) を再検討し、(i) 低圧水銀紫外線ランプの採用、(ii) 紫外線照射面積の拡大、(iii) 耐紫外線材料の採用による人為起源炭素混入の抑制、の検討 3 つの改良を施した。

(2) 少量の炭素に対応したグラファイト精製法の検討

上記 1 に加えて、AMS の性能向上に伴い、供試料量を大幅な減少に成功したため、回収した二酸化炭素 (CO₂) ガスを AMS で計測するための黒鉛 (グラファイト) に還元させる過程を再検討し、少量の CO₂ でも十分な精度で安定可能であることを確認した。

(3) 分析システムの性能検証と改良

上記 1 および 2 で開発した DOC-14 分析システムについて、C-14 同位体比が既知の標準試料等を用いて、分析結果の確度及び精度を確認した。確認測定で浮き彫りとなった問題点を解決するための改良を行った。

(4) 標準法プロトコルの作成

試料前処理装置について、操作手順、メンテナンス、器具類の洗浄方法等をまとめたプロトコルを作成し、AMS 計測を含む一連のシステムを「標準法」としてまとめた。

4. 研究成果

(1) C-14 分析用 DOC 酸化・精製ラインの制作

本課題における DOC-14 同位体比測定には、原理的には既往の方法 (Tanaka et al., 2009) を踏襲し、試料水に紫外線を照射して生じた二酸化炭素を回収・精製し、C-14 同位体比を AMS で計測する方法を採用した。低圧水銀ランプを導入することにより、有機物分解効率の向上と装置の小型化を試みた。

本研究で開発した C-14 分析用 DOC 酸化・精製ラインの概要を図 1 に、DOC 抽出用の石英反応容器と紫外線ランプを図 2 に示す。低圧水銀ランプの長所として、溶存有機物の分解に適した短波長 ($\lambda=172\text{ nm}$ 及び 185 nm) の紫外線が照射可能であることと、結果として比較的波長の長い可視光～赤外領域の光の放射量が減少することにより、照射中の過度な温度上昇を低減可能であることがあげられる。紫外線のエネルギーを効率的に試料に照射するため、消費電力を低く抑えることがで

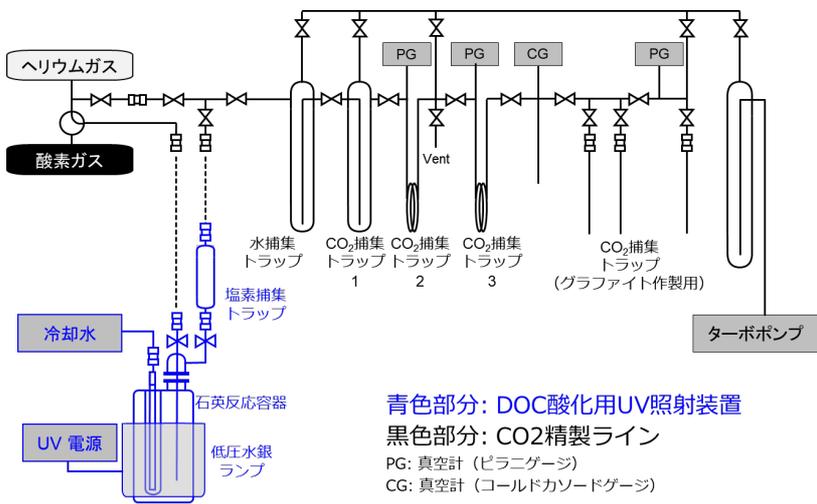


図 1 C-14 分析用 DOC 酸化・精製ライン概要。
 青色部分は本研究で新たに開発した UV 照射装置

き、ランプの寿命が長いことも長所である（表2）。

一方で、低圧水銀ランプのデメリットとして、短波長の紫外線はより長波長の紫外線に比べて水に吸収されやすく、透過性が低い点がある。このため、装置全体は小型化しつつも、紫外線の照射形状を従来の棒型から面型に変更することで、試料水とへの紫外線の照射面積を4倍に拡大させた。

表2 従来法と本研究による方法による DOC-14 酸化システムの仕様および性能の比較

	従来法	本研究による方法
試料量	2~4 L (~2mgC)	0.5~1 L (0.3~0.5 mgC)
試料容器内温度	>100°C	80°C
消費電力	2,000W (200V)	750W×2 (100V)
ランプ寿命	800 時間	1,500 時間以上
処理時間 / 試料	22 時間	4~25 時間

上記の改良の結果、紫外線照射中の試料温度を最高でも 80 度程度に抑えることができた。これにより、万一冷却水が停止しても、密閉状態としている石英容器内が過剰に高圧になったり、破裂したりする恐れのない安全性の高い装置とすることに成功した。

(2) 少量の炭素に対応したグラファイト回収法の検討

有機物試料の酸化処理で生成させた二酸化炭素を、黒鉛に還元させる工程においては、当初、二酸化炭素を水素と反応させる小型容器の新規開発を計画した。しかしながら、従来使用してきたグラファイト作製用反応容器（石英管内に上記(1)のラインで精製した CO₂ と水素を一定の割合で混合・封入し、650°C 程度で反応させてグラファイトを精製する容器）を小型化する小変更のみで、本研究で目標とした 0.3 mg~0.5 mg のグラファイトを問題なく回収できることを確認した。

国際原子力機関（IAEA）が頒布する固体の有機物標準試料（IAEA-C6 スクロース、IAEA-C7 シュウ酸）を標準的な高温燃焼法で加熱して得た CO₂ ガスを、改良した反応容器でグラファイトに転換し、生成したグラファイト中の C-14 同位体比を AMS で計測した。得られた C-14 同位体比は、IAEA による推奨値と誤差の範囲内で一致しており、グラファイト生成試料の少量化に伴う C-14 同位体比計測への影響はないことを確認した。結果として、DOC-14 分析に必要な供試料量を 1/8 にまで低減させた。なお、装置の小型化と小試料化は、抽出装置の改良に加えて、AMS 計測の感度向上によるところも大きい。

(3) 分析システムの性能検証と改良

上記で試作した DOC-14 分析装置を用いて、DOC 濃度及び分解性などの特性が異なる複数の海水試料（DOC 濃度が高く易分解性成分を多く含む表層海水、濃度が低く難分解性成分を多く含む深層海水）をそれぞれ処理し、海水中の DOC の酸化性能を検証した。図3に示すとおり、試料容器内の炭素量が 0.5 mg までであれば、海水の容量（すなわち DOC 濃度）や有機物の「質」を問わず、25 時間程度の照射で DOC のほぼ全量が酸化分解されることがわかった。従前の方法と比べて照射時間の短縮は図れなかったが、25 時間を必要な照射時間として運用することとした。

この照射時間が必要なものである根拠として、本研究では、DOC 酸化性能の評価に新しい手法を取り入れており、従前の照射時間が必ずしも妥当ではない場合があることが浮き彫りとなったためである。図3に示した DOC 残留率は、紫外線照射前と照射後の試料水中の溶存有機炭素濃度をそれぞれ TOC 計で計測した差から求めたもので、DOC 残留率を直接計測する新たな手法と言える。研究代表者らの方法を含めて、日米でこれまでに報告されてきた DOC-14 分析における DOC の分解率（= 1-DOC 残留率）は、紫外線照射後に生成した CO₂ をガラスライン内で回収し、その量がすべて試料由来であるという仮定のもとで見積もったものである。後



図2 UV照射装置で用いる石英反応容器とUVランプ。左側はTanaka et al. (2009) で用いた従来型。右は新たに採用した改良型。

これまでの DOC-14 分析技術開発では、適切な標準海水が無いことが、計測した DOC-14 の確度の評価を困難にする要因であった。DOC-14 分析用の海水試料は分析まで冷凍保存し溶存有機物の分解や変質を抑えることが必要であり、実験室間での相互比較は困難であった。図 4 に示すように、海水中の DOC-14 同位体比を評価するひとつの方法として、DOC 濃度と C-14 年代の関係式から、「確からしい」DOC-14 年代を推定し、実際に分析した DOC-14 年代をその推定値と比較する方法もある。ただし、これについても、その不確かさを評価する方法がなかった。

本研究の DOC-14 計測の妥当性評価で用いた、常温保存が可能な固体の有機物標準物質と、比較的入手が容易な溶存有機物を含まない塩化ナトリウム溶液の混合液を模擬海水とする方法は、これまで困難とされてきた、実験室間での結果の相互比較を可能とするため、今後の海水中の DOC-14 研究を加速させるための標準法として有望であると言える。

また、本研究で開発した、比較的取り扱いが容易で汚染が少ない海水中溶存有機物の分解装置は、放射性ヨウ素の例にあげられるような、海水中の有機物と結合して溶存する極微量元素・同位体分析への活用も期待される。

<引用文献>

- Tanaka, T., S. Ootaka, H. Amano, O. Togawa. Development of an extraction method for the determination of dissolved organic radiocarbon in seawater by accelerator mass spectrometry. J. Nucl. Sci. Technol. 46, 289-294 (2009)
- Druffel, E.R.M., S. Griffin, A.L. Coppola, B.D. Walker. Radiocarbon in dissolved organic carbon of the Atlantic Ocean. Geophys. Res. Lett. DOI: 10.1002/2016GL068746 (2016)

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

- Otosaka S. Transport of accident-derived radionuclides near the seafloor off Fukushima: tracking with advanced analysis. International Symposium “Research Frontiers of Transboundary Pollution”. 2019 年
- 乙坂重嘉. 福島沿岸の海底付近での放射性核種の動き: AMS 分析で分かったこと. 第 14 回むつ海洋・環境科学シンポジウム. 2018 年
- 全 現徳, 乙坂重嘉, 渡邊隆広, 阿瀬貴博, 宮入陽介, 横山裕典, 小川浩史. 海水中の溶存有機放射性炭素分析システムの改良. 第 20 回 AMS シンポジウム. 2017 年
- Jeon, H., S. Otosaka, Y. Yamashita, H. Ogawa. Measurement of radiocarbon in marine dissolved organic carbon by UV oxidation using grid lamps of low mercury. ALSO 2017 Aquatic Sciences Meeting. 2017 年

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 小川 浩史

ローマ字氏名: Hiroshi Ogawa

所属研究機関名: 東京大学

部局名: 大気海洋研究所

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 50260518