

## 水試料の放射性炭素濃度測定のための手法改良

### Improved method of carbon extraction from water sample for radiocarbon measurement

高橋 浩<sup>1\*</sup>・半田宙子<sup>1</sup>・佐藤里名<sup>2</sup>・中村俊夫<sup>3</sup>・南 雅代<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>産業技術総合研究所・<sup>2</sup>名古屋大学大学院環境学研究科・<sup>3</sup>名古屋大学宇宙地球環境研究所

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

<sup>2</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464–8601, Japan.

<sup>3</sup>ISEE, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464–8601, Japan.

\*Corresponding author. E-mail: [h.a.takahashi@aist.go.jp](mailto:h.a.takahashi@aist.go.jp)

#### Abstract

We improved the current method of CO<sub>2</sub> extraction from DIC in water samples. The improved method is simple and cost-effective, and has no need of carrier gas. In addition, it can be adapted to various water samples with wide range of DIC concentration by using reaction flasks of various sizes. This has the merit of being able to analyze water having low DIC concentration.

The CO<sub>2</sub> extracted from water to headspace of a reaction flask is collected to cryogenic traps on a vacuum line. The gas in flask is introduced to a vacuum line not by bubbling or purging with a carrier gas but by expanding to the line using pressure difference. Water samples injected under the CO<sub>2</sub>-free condition and atmospheric condition showed the identical <sup>14</sup>C concentration, indicating that blank of the new procedure is very low and considered to be negligible. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of the extracted CO<sub>2</sub> were related with CO<sub>2</sub> yield, because of isotopic fractionation. Hence, high CO<sub>2</sub> yield must be required, when the measured  $\delta^{13}\text{C}$  values should be used for discussion. On the other hand, <sup>14</sup>C concentration of extracted CO<sub>2</sub> showed the identical values within error range regardless of CO<sub>2</sub> yield. It was concluded that the new procedure can be used as a suitable method for CO<sub>2</sub> extraction from DIC in various water samples.

**Keywords:** water sample; DIC; radiocarbon; CO<sub>2</sub> extraction procedure; no carrier gas

#### 1. はじめに

水試料の溶存無機炭素 (DIC) の放射性炭素 (<sup>14</sup>C) 濃度は、環境中での炭素動態、特に人為起源炭素の循環の理解や水の年代測定にとって重要な指標である (Elliot et al., 1999; Iwatsuki et al., 2001; Matsumoto, 2007; Ostlund, 1987; Rose and Davisson, 1996; Sikes et al., 2000; Takahashi et al., 2013)。水試料から二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を抽出する手法として、炭酸塩を生成させる沈殿法 (Alvarado et al., 2013; Aucour et al., 1999; Burg et al., 2013; Carmi et al., 1971; Drimmie et al., 1991; Haynes and Haas, 1980; Mažeika et al., 2013)、キャリアーガスを用いたバブリング法やヘッドスペース法 (Casacuberta et al., 2020; Gao et al., 2014; Molnár et al., 2013) が用いられてきた。

海洋研究においては、研究機関ごとの分析値の違いを最小に抑えるために、共通手法として、いわゆる WOCE 手法 (バブリング法) が採用されているが、近年では、試料処理の速度を上げて、分析密度を高めるために、CO<sub>2</sub> の抽出とグラフィイト化を全て自動で行う処理装置の開発が進められてい

る (Casacuberta et al., 2020; Wacker et al., 2010)。しかし、海水以外の地下水や温泉水等の陸水試料の測定を行う場合、これらの最先端の装置の利用には問題点が多い。海水試料の場合、DIC濃度はほぼ一定であるため、CO<sub>2</sub>の抽出のために用いる試料の量も一定として、装置の設計やセットアップがなされている。しかし、陸水試料は、DIC濃度の範囲が広いいため、海水専用の装置をそのまま用いると適切な量のCO<sub>2</sub>を抽出することができないことが多くなるため、陸水試料のための用具や調整が必要である。

前述の自動化装置は、連日のように稼働させて試料処理を行うことが前提であれば、そのスペックを遺憾なく発揮できるであろうが、陸水の研究では、要求される分析試料数をはるかに少ない。高額かつ広いスペースが必要な自動処理装置は、限られた試料の処理のためには過ぎたものであって、要するに割に合わないということになる。さらに装置に必要なキャリアーガスのためのガスボンベ (高圧ガス) の使用が障害となることがある。これは、事業所ごとに使用できる高圧ガスの上限量が法規等によって定められており、往々にして、後発 (新規) の研究室や装置で、ガスボンベの利用が許可されないといったことが起きる。つまり、陸水研究においては、処理できる試料数は少なくとも、資金もスペースも高圧ガスも必要としない処理手法が必要であって、そのために、従来手法の改良が行われてきた (Takahashi et al., 2020)。本論では、手法改良に関わる基礎測定データを紹介する。

## 2. 手法の概要

抽出手法の概要は、Takahashi et al. (2020) で紹介されているため、ここでは、Fig. 1に大まかな流れを示し、改良の要点のみを示す。手法の改良は、既存手法であるヘッドスペース法 (高橋・半田, 2014) をベースにして実施した。リン酸を入れた反応容器を真空にして、セプタムを通じてシリンジで試料水を注入する点に変更していないが、サイズを大きくするためにフラスコ型の反応容器とOリングフィッティングを用いたジョイントを採用した。このジョイントとフラスコを組み合わせた反応容器の真空状態でのリークは、試料処理を想定した期間において、ほとんど無いことを確認している。その後の処理として、既存手法ではセプタムに刺した注射針からキャリアーガスを導入するのであるが、改良した手法では、真空ラインとの間に設置したガス溜めに反応容器の中のガスを拡散させてから、液体窒素トラップに捕集する手順に改めた。これによって、キャリアーガス (ガスボンベ) を用いない手法を実現した。

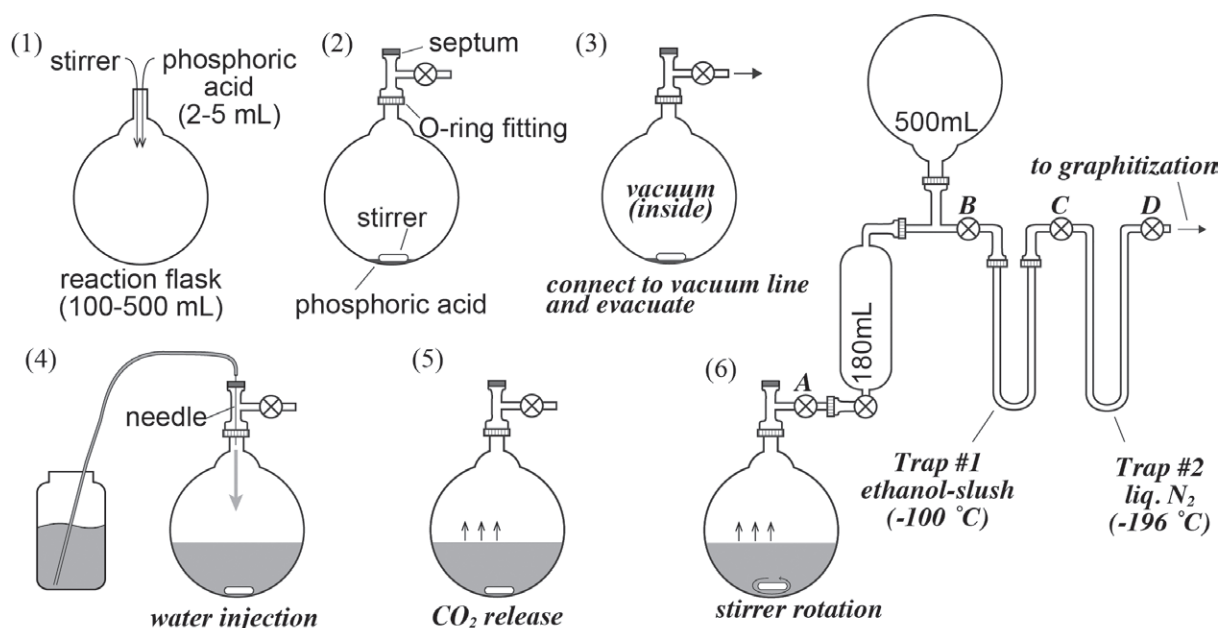


Fig. 1 Schematic flow of procedure of CO<sub>2</sub> extraction from water samples developed in this study (from Takahashi et al., 2020).

### 3. バックグラウンド

改良手法の精製システムのブランクは、十分に低いことが報告されているが (Takahashi et al., 2020)、試料を反応容器に注入する過程で、大気CO<sub>2</sub>が混入することが考えられる。同じ溶液から分取した検定用試料をCO<sub>2</sub>フリー環境と大気中で反応容器へ注入したときの<sup>14</sup>C濃度の比較について報告する。<sup>14</sup>C濃度を持つ大気CO<sub>2</sub>の混入を検出するためには、混入をうける検定用試料の<sup>14</sup>C濃度とDIC濃度が共に低い方が望ましい。そこで、<sup>14</sup>C濃度が非常に低いことがわかっているNaHCO<sub>3</sub>溶液 (Takahashi et al., 2019b; 2019c) を用いることとした。現在のところ、水試料のCO<sub>2</sub>抽出システムで準備しているフラスコサイズは500 mLが最大であって、注入できる最大の試料量が250 mLである。そこから測定に必要な炭素量を逆算して、DIC濃度を0.6 mmol·L<sup>-1</sup>とした。

検定用試料は1 mol·L<sup>-1</sup>のNaHCO<sub>3</sub>溶液 (関東化学・イオンクロマトグラフィー用標準試薬) を希釈して作成し、3つの250 mLのPAN製プラスチックボトルに分取した。PAN製ボトルはガスバリア性能が高く、水試料を長期にわたって保管しても<sup>14</sup>C濃度の変化を最小限に抑えることができる (Takahashi et al., 2019b)。今回の検証では、分取後の<sup>14</sup>C濃度の変化は考慮する必要がない。3つのうち2つのPAN容器とリン酸を入れて真空にした反応容器をグローブボックスに入れ、ボックスの内部のCO<sub>2</sub>をアスカライトで吸収してからPAN容器を開栓して、反応容器に試料を注入した。残った1つのPAN容器の検定用の試料は、大気中で開栓して反応容器に注入した。それぞれから抽出したCO<sub>2</sub>をグラフィイト化 (Kitagawa et al., 1993) と安定同位体 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) 測定に供し、名古屋大学宇宙地球環境研究所の加速器質量分析計 (model 4130-AMS, HVEE; Nakamura et al., 2000) と産業技術総合研究所の軽元素質量分析計 (Delta-V Advantage, Thermo Fisher Scientific, Inc.) により<sup>14</sup>C濃度と $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。

<sup>14</sup>C濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の測定結果は、グローブボックス中で注入した試料で、 $2.44 \pm 0.06$  pMC (NUTA2-27727) · -3.94‰、 $2.55 \pm 0.06$  pMC (NUTA2-27728) · -3.96‰となり、大気中で注入した試料で $2.53 \pm 0.06$  pMC (NUTA2-27730) · -3.92‰となった。グローブボックス中と大気中で注入した試料の<sup>14</sup>C濃度は誤差範囲内で一致しており、 $\delta^{13}\text{C}$ にも違いが見られない。しかし、グローブボックス中で注入した試料を比較すると、誤差範囲で一致しているものの、ひとつでやや高い<sup>14</sup>C濃度を示している。非常に厳しく判定して、グローブボックス中で注入した試料の<sup>14</sup>C濃度が、大気中で注入した試料の<sup>14</sup>C濃度よりもわずかに低い可能性があるとするのであれば、試料水の注入プロセスで現代炭素の混入があることになる。しかし、その結論のためには、さらなる検証実験が必要であろう。現段階では、グローブボックス中と大気中で注入した試料の<sup>14</sup>C濃度に違いがなく、反応容器への試料水の注入プロセスは、汚染が無い、あっても無視できると考えるべきである。

検証用試料として用いたNaHCO<sub>3</sub>溶液のpHは8.3程度であって、弱い塩基性を示すことから、中性の試料水よりも大気CO<sub>2</sub>を吸収しやすいと考えられる。そのため、実際の試料では、大気CO<sub>2</sub>の汚染があったとしても、さらに小さくなると予想される。これらのことから、本手法のバックグラウンドは十分に低いことがわかる。

### 4. 再現性

改良手法では、反応容器のヘッドスペースのガスを、真空ラインのガス溜めに拡散させてから、液体窒素で冷却したトラップへ捕集する。この拡散と捕集のサイクル数が少なければ処理時間の短縮になるが、CO<sub>2</sub>の収率が低くなり、炭素同位体組成の変化が懸念される。拡散と捕集のサイクル数と収率との関係を示し、得られたCO<sub>2</sub>ガスの<sup>14</sup>C濃度と $\delta^{13}\text{C}$ を測定することで、処理の再現性の検証結果を報告する。

再現性の確認には、NaHCO<sub>3</sub>溶液 (1.2 mmol·L<sup>-1</sup> · 3 mmol·L<sup>-1</sup> · 6 mmol·L<sup>-1</sup>) とTakahashi et al. (2019c) にて提供された6種類の比較試料 (RICE-W) を用いた。拡散と捕集のサイクル数を1-4回に設定してCO<sub>2</sub>抽出を行い、AMS測定のためのグラフィイト化と $\delta^{13}\text{C}$ 測定に供した。使用した試料は反応フラ

スコに注入するときに分取して、産業技術総合研究所の連続フロー型の軽元素質量分析計 (Delta-V Advantage with Gas Bench II, Thermo Fisher Scientific, Inc.) により、DIC濃度と $\delta^{13}\text{C}$ を測定した (Takahashi et al., 2019a; 以後DIC分析と記す)。3種類の $\text{NaHCO}_3$ 溶液については、1と4サイクル、2と3サイクルでそれぞれ $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の $\text{NaHCO}_3$ 溶液から希釈を行っており、RICE-Wについては、注入前に均質化して、1-4サイクルの全てで、同じ試料水が注入されるようにした。

それぞれの試料のサイクルごとの収率、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ 濃度をTable 1に示した。RICE-W10のサイクル3については、実験記録から異常が認められたため、議論には用いない。また、本手法の反応容器への試料水の注入は、ジョイント上部のセプタムを通じて行っているが、真空になっている反応容器内にシリンジによる注入を行うと、どうしても圧力差によって試料水が反応容器の上部のジョイント内壁に飛び散ってしまう。試料のDIC濃度が高い場合には、注入する試料量が少ないため、内壁へ付着する試料水が無視できなくなるためか、RICE-W14では、収率や $\delta^{13}\text{C}$ 値が他の試料とは異なる傾向を示している。その原因について、はっきりしたことがわからないが、上記のように疑わしい要因もあるため、RICE-W14の収率と $\delta^{13}\text{C}$ 値は、議論に用いないこととする。

試料量が少ないほど、サイクル数が少なくても収率が高く、サイクル数が増すにつれて、収率が増加するが、どの試料の場合でも、4回のサイクルを実施すれば高い収率が得られることがわかった (Fig. 2a)。収率と $\delta^{13}\text{C}$ 値には関係があり、収率が上がるにつれて $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなり、DIC分析の $\delta^{13}\text{C}$ 値に近づき、ほとんどの試料で、両者の $\delta^{13}\text{C}$ 値は誤差範囲内で一致している (Fig. 2b)。しかし、その原因は不明であるが、一部の不一致も見られる。収率の上昇とともに、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が減少する変化の理由として、反応容器のヘッドスペースに抽出された $\text{CO}_2$ と、試料水中に留まっている $\text{CO}_2$ との間の同位体分別が考えられる。試料水にはリン酸が添加されており、pHは非常に低くなっているため、溶存 $\text{CO}_2$  (aqueous  $\text{CO}_2$ ) と $\text{CO}_2$ ガスの分別を考慮することになる。水温を $20^\circ\text{C}$ で平衡状態を仮定すると、同位体分別は $-1.21\text{‰}$ と求めることができる (Zhang et al., 1995)。この同位体分別の値を用いて、レイリー分別にしたがった $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化を求めると、抽出された $\text{CO}_2$ の収率と $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と同じように、収率が高くなるほど $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなり、その大きさも実験結果と同じくらいである (Fig. 2b)。もし、同位体分別が $-1.21\text{‰}$ ではなく $-0.85\sim-0.7\text{‰}$ くらいであれば、実測値と計算値の $\delta^{13}\text{C}$ 値がよく一致する。計算値は平衡を仮定して求めているが、実際には平衡状態に達していないことも考えられ、値の違いとして現れている可能性は高い。少なくとも、収率の変化に応じて、抽出された $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ 値は変化することは確かであって、その値を用いた議論では注意が必要である。ちなみに、仮定する同位体分別が $-1.21\text{‰}$ と $-0.7\text{‰}$ の場合では、収率90%で $0.13\text{‰}$ と $0.07\text{‰}$ 、95%で $0.06\text{‰}$ と $0.04\text{‰}$ 、98%で $0.02\text{‰}$ と $0.01\text{‰}$ の $\delta^{13}\text{C}$ の変化が想定される。

$^{14}\text{C}$ 分析においては、試料処理中の同位体分別を補正することができるため、AMS分析に必要な炭素量が確保できれば、収率は重要な要素ではないと考えられる。今回、分析を行った $\text{NaHCO}_3$ 溶液やRICE-W試料の $^{14}\text{C}$ 濃度のほとんどは、誤差範囲内で一致している。不幸なことに、分析時のAMSの状態が悪く、誤差が通常よりも大きくなっているようであるが、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化から予想される $\delta^{14}\text{C}$  (同位体分別の補正をしない値) の変化は、非常に小さいことが想定されることもあり、本抽出法によるDICの $^{14}\text{C}$ 濃度分析は、収率が低い場合においても問題がないことがわかる。

以上をまとめると、以下の通りである。サイクル数が増すにつれて、収率が増加し、試料量が少ない場合には、少ないサイクル数でも収率が高いことが示された。試料量に依らず、4回のサイクルを行えば十分な収率が確保できる。 $\text{CO}_2$ の収率による $^{14}\text{C}$ 濃度の違いは確認されず、抽出によるばらつきは、AMS測定の再現性よりも小さいことが示唆された。 $\delta^{13}\text{C}$ 値による議論では注意が必要である。1回のサイクルに要する時間は3-4分程度とそれほど長くないため、安全を見て、4回のサイクルを標準の手順として採用することにした。

Table 1 Results of CO<sub>2</sub> yield and carbon isotopic values against repeating cycles of extraction procedure using the artificial waters. RICE-W waters were provided by Takahashi et al. (2019c). The numbers in parentheses are omitted owing to experimental problems during the extraction.

サイクル	試料量 (mg)	収率 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ gas	$^{14}\text{C}$ (pMC)	NUTA2-
<b>1.2 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution #1 (DIC = 13.9 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -4.0‰)</b>					
1	248.84	53.9	-3.50	1.03 ± 0.02	27567
4	253.08	96.2	-3.80	1.07 ± 0.02	27570
<b>1.2 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution #2 (DIC = 13.9 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -4.0‰)</b>					
2	255.39	84.8	-3.74	1.47 ± 0.03	27568
3	249.13	92.4	-3.80	1.47 ± 0.03	27569
<b>3 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution #1 (DIC = 35.0 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -4.0‰)</b>					
1	103.58	67.3	-3.66	0.67 ± 0.02	27231
4	84.94	100.4	-3.89	0.85 ± 0.02	27235
<b>3 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution #2 (DIC = 34.6 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -4.0‰)</b>					
2	104.16	92.2	-3.77	0.70 ± 0.02	27232
3	97.93	96.0	-3.80	0.64 ± 0.02	27234
<b>6 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution #2 (DIC = 69.6 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -3.9‰)</b>					
2	49.83	92.0	-3.78	0.65 ± 0.02	27561
3	49.87	97.4	-3.78	0.72 ± 0.02	27562
<b>6 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution #1 (DIC = 68.2 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -3.9‰)</b>					
1	51.38	72.5	-3.71	0.71 ± 0.02	27560
4	49.95	101.3	-3.82	0.64 ± 0.02	27563
<b>RICE-W09 (DIC = 12.2 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = 2.1‰)</b>					
1	240.49	56.5	2.46	93.58 ± 0.49	27781
2	230.80	83.4	2.22	93.83 ± 0.49	27782
3	223.34	93.6	2.13	93.57 ± 0.49	27783
4	213.08	99.3	2.07	93.19 ± 0.49	27784
<b>RICE-W10 (DIC = 79.1 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -11.2‰)</b>					
1	44.27	80.8	-11.09	36.13 ± 0.27	27786
2	43.74	97.4	-11.12	35.63 ± 0.27	27799
3	44.48	(86.7)	(-11.67)	(37.07 ± 0.28)	27788
4	44.27	102.0	-11.21	35.65 ± 0.28	27789
<b>RICE-W11 (DIC = 245.6 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -5.1‰)</b>					
1	15.98	88.4	-4.94	54.66 ± 0.35	27790
2	15.08	96.9	-5.02	54.87 ± 0.35	27791
3	13.14	97.6	-4.99	54.18 ± 0.35	27792
4	13.89	97.0	-5.01	54.85 ± 0.35	27793
<b>RICE-W12 (DIC = 306.5 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -10.4‰)</b>					
1	11.45	92.3	-10.46	0.64 ± 0.05	27796
2	11.19	99.4	-10.49	0.61 ± 0.05	27797
3	11.05	99.2	-10.47	0.58 ± 0.05	27798
4	11.15	99.5	-10.52	0.61 ± 0.05	27787
<b>RICE-W13 (DIC = 39.9 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -1.0‰)</b>					
1	73.51	76.7	-0.67	70.21 ± 0.41	27800
2	71.83	92.5	-0.82	70.18 ± 0.41	27801
3	67.35	96.0	-0.87	71.20 ± 0.41	27803
4	63.80	96.6	-0.88	70.31 ± 0.41	27804
<b>RICE-W14 (DIC = 2597.4 mg·L<sup>-1</sup>, <math>\delta^{13}\text{C}</math> = -19.8‰)</b>					
1	1.28	(95.1)	(-19.93)	13.46 ± 0.16	27805
2	1.16	(91.6)	(-20.28)	13.61 ± 0.16	27806
3	1.22	(94.0)	(-20.03)	13.60 ± 0.16	27807
4	1.27	(92.5)	(-20.14)	13.45 ± 0.16	27808

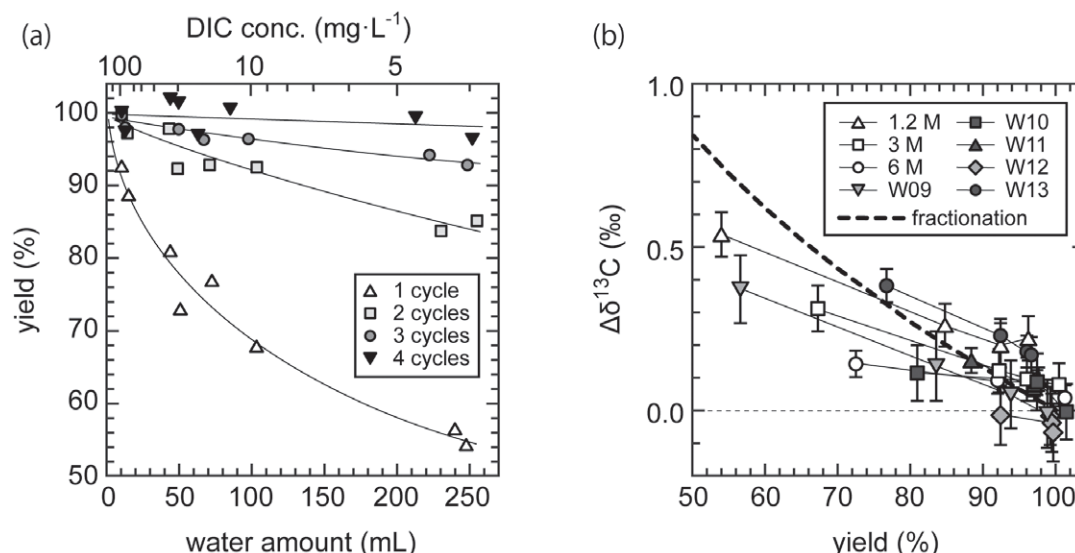


Fig. 2 (a) Relationship between CO<sub>2</sub> yield and water amount against repeating cycles of extraction procedure using the artificial waters. DIC concentration is shown as corresponding to 1 mg carbon at the respective water amounts. (b) Changes of the  $\delta^{13}\text{C}$  values of extracted CO<sub>2</sub> along the CO<sub>2</sub> yield. Y-axis is the difference values of  $\delta^{13}\text{C}$  between the extracted CO<sub>2</sub> and DIC. Solid dash line shows the isotopic change based on Rayleigh's fractionation at the  $\varepsilon_{\text{aq-g}}$  ( $^{13}\text{C}$  equilibrium fractionation between dissolved and gaseous CO<sub>2</sub>) of  $-1.21\text{‰}$ .

## 5. まとめ

本論では、水試料中のDICの<sup>14</sup>C測定を実施する上で必要なCO<sub>2</sub>抽出手法について、従来手法からの改良を行うために、いくつかの基礎測定を行なった。

試料を反応容器へ注入するときの汚染について検証するために、CO<sub>2</sub>フリーの環境下と大気中で注入作業を行った試料の<sup>14</sup>C濃度を比較したところ、両者の<sup>14</sup>C濃度に違いが見られなかった。したがって、この作業はCO<sub>2</sub>フリーの環境下で実施しなくても良さそうであることが示された。

CO<sub>2</sub>の収率と捕集のための繰り返し手順の回数・試料量・ $\delta^{13}\text{C}$ ・<sup>14</sup>C濃度の関係について検証した。CO<sub>2</sub>の収率による<sup>14</sup>C濃度の違いは確認されなかった。抽出によるばらつきは、AMS測定を実施する上で問題とならないと考えられる。抽出されるCO<sub>2</sub>の収率は、拡散と捕集のサイクル数が多いほど高くなるが、試料量が少ない場合には、少ないサイクル数でも高い収率が得られた。本論では、サイクル数と試料量と収率の関係を示しており、目的に応じたサイクル数を設定することが可能であるが、収率の低下によって、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が変化することもわかり、通常の処理手順では、サイクル数は4回が適切であるとした。

## 謝辞

本論の一部は、名古屋大学宇宙地球環境研究所「一般共同研究」ならびに「加速器質量分析装置等利用(共同利用)」として実施した。

## 引用文献

- Alvarado, J.A.C., Paces, T., Purtschert, R. (2013) Dating groundwater in the bohemian cretaceous basin: Understanding tracer variations in the subsurface. *Appl. Geochem.*, 29, 189-198.
- Aucour, A.M., Sheppard, S.M.F., Guyomar, O., Wattelet, J. (1999) Use of <sup>13</sup>C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the rhône river system. *Chem. Geol.*, 159, 87-105.
- Burg, A., Zilberbrand, M., Yechieli, Y. (2013) Radiocarbon variability in groundwater in an extremely arid zone—the Arava Valley, Israel. *Radiocarbon*, 55, 963-978.

- Carmi, I., Noter, Y., Schlesinger, R. (1971) Rehovot radiocarbon measurements I. *Radiocarbon*, 13, 411-419.
- Casacuberta, N., Castrillejo, M., Wefing, A.M., Bollhalder, S., Wacker, L. (2020) High precision  $^{14}\text{C}$  analysis in small seawater samples. *Radiocarbon*, 62, 13-24.
- Drimmie, R.J., Aravena, R., Wassenaar, L.I., Fritz, P., Hendry, M.J., Hut, G. (1991) Radiocarbon and stable isotopes in water and dissolved constituents, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Appl. Geochem.*, 6, 381-392.
- Elliot, T., Andrews, J.N., Edmunds, W.M. (1999) Hydrochemical trends, palaeorecharge and groundwater ages in the fissured Chalk aquifer of the London and Berkshire Basins, UK. *Appl. Geochem.*, 14, 333-363.
- Gao P, Xu X, Zhou L, Pack MA, Griffin S, Santos GM, Southon JR, Liu K. (2014) Rapid sample preparation of dissolved inorganic carbon in natural waters using a headspace-extraction approach for radiocarbon analysis by accelerator mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 12, 174-190.
- Haynes, C.V., Haas, H. (1980) Radiocarbon evidence for Holocene recharge of ground-water, Western Desert, Egypt. *Radiocarbon*, 22, 705-717.
- Iwatsuki, T., Xu, S., Mizutani, Y., Hama, K., Saegusa, H., Nakano, K. (2001) Carbon-14 study of groundwater in the sedimentary rocks at the Tono study site, central Japan. *Appl. Geochem.*, 16, 849-859.
- Kitagawa, H., Masuzawa, T., Makamura, T., Matsumoto, E. (1993) A batch preparation method for graphite targets with low-background for ams C-14 measurements. *Radiocarbon*, 35, 295-300.
- Matsumoto, K. (2007) Radiocarbon-based circulation age of the world oceans. *J. Geophys. Res.*, 112(C9), doi: 10.1029/2007jc004095.
- Mažeika, J., Martma, T., Petrosius, R., Jakimaviciute-Maseliene, V., Skuratovic, Z. (2013) Radiocarbon and other environmental isotopes in the groundwater of the sites for a planned new nuclear power plant in Lithuania. *Radiocarbon*, 55, 951-962.
- Molnár, M., Hajdas, I., Janovics, R., Rinyu, L., Synal, H.A., Veres, M., Wacker, L. (2013) C-14 analysis of groundwater down to the millilitre level. *Nucl. Instrum. Meth.*, B294, 573-576.
- Nakamura, T., Niu, E., Oda, H., Ikeda, A., Minami, M., Takahashi, H., Adachi, M., Pals, L., Gott dang, A., Suya, N. (2000) The HVEE tandetron ams system at Nagoya University. *Nucl. Instrum. Meth.*, B172, 52-57.
- Ostlund, H.G. (1987) Radiocarbon in dissolved oceanic  $\text{CO}_2$ . *Nucl. Instrum. Meth.*, B29, 286-290.
- Rose, T.P., Davisson, M.L. (1996) Radiocarbon in hydrologic systems containing dissolved magmatic carbon dioxide. *Science*, 273, 1367-1370.
- Sikes, E.L., Samson, C.R., Guilderson, T.P., Howard, W.R. (2000) Old radiocarbon ages in the southwest Pacific Ocean during the last glacial period and deglaciation. *Nature*, 405, 555-559.
- 高橋 浩・半田宙子 (2014) ヘッドスペース法による水試料の放射性炭素測定のための前処理法の検討. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, 25, 180-187.
- Takahashi, H.A., Handa, H., Minami, M., Sato, R., Nakamura, T. (2020) New procedure of  $\text{CO}_2$  extraction for radiocarbon analysis of DIC in water samples at Nagoya University and Geological Survey of Japan. *Proceedings of EA-AMS 8 & JAMS-22*, 60-63.
- Takahashi, H.A., Handa, H., Sugiyama, A., Matsushita, M., Kondo, M., Kimura, H., Tusujimura, M. (2019a) Filtration and exposure to benzalkonium chloride or sodium chloride to preserve water samples for dissolved inorganic carbon analysis. *Geochem J.*, 53, 305-318.
- Takahashi, H.A., Minami, M., Aramaki, T., Handa, H., Matsushita, M. (2019b) Radiocarbon changes of unpoisoned water samples during long-term storage. *Nucl. Instrum. Meth.*, B455, 195-200.
- Takahashi, H.A., Minami, M., Aramaki, T., Handa, H., Saito-Kokubu, Y., Itoh, S., Kumamoto, Y. (2019c). A suitable procedure for preparing of water samples used in radiocarbon intercomparison. *Radiocarbon*, 61, 1879-1887.

- Takahashi, H.A., Nakamura, T., Tsukamoto, H., Kazahaya, K., Handa, H., Hirota, A. (2013) Radiocarbon dating of groundwater in granite fractures in Abukuma province, northeast Japan. *Radiocarbon*, 55, 894-904.
- Wacker, L., Nemecek, M., Bourquin, J. (2010) A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple. *Nucl. Instrum. Meth.*, B268, 931-934.
- Zhang, J., Quay, P.D., Wilbur, D.O. (1995) Carbon-isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59, 107-114.

## 日本語要旨

水試料中のDICの<sup>14</sup>C測定を実施する上で必要なCO<sub>2</sub>抽出手法について、従来の手法を改良した。本手法の利点は、キャリアーガスを必要としないため、高圧ガスボンベが不要であること、これまで有機物試料の処理のために用いてきたCO<sub>2</sub>精製真空ラインに、簡単なユニットを追加するだけで実現可能であるため、安価かつ省スペースであることが挙げられる。また、処理を行う試料のDIC濃度の適用範囲が広いこと、多様な試料に適用できる。ただし、あまりにもDIC濃度が高い場合には、現状の反応容器の形状では、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定のための試料処理への対応が難しい。処理速度については、DIC処理の専用の処理装置に軍配が上がるため、非常に多くの試料を処理するためには不向きである。

本論では、試料を反応容器へ注入するときの汚染について、そして、CO<sub>2</sub>の収率と捕集のための繰り返し手順の回数・試料量・ $\delta^{13}\text{C}$ ・<sup>14</sup>C濃度の関係について検証した。その結果、大気中で注入作業を行っても、大気CO<sub>2</sub>の混入による<sup>14</sup>C濃度の上昇は確認されず、注入作業をCO<sub>2</sub>フリーの環境下で実施しなくても良さそうであることがわかった。また、CO<sub>2</sub>の収率の低下によって、抽出されたCO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ 値が変化することが示された。抽出されたCO<sub>2</sub>を用いて測定した<sup>14</sup>C濃度だけではなく、 $\delta^{13}\text{C}$ もデータとして用いる場合には、収率による同位体比の変化に注意が必要であることがわかった。試料量が少ない場合には、拡散と捕集のサイクル数が少なくても収率が高くなるが、多くの試料へ適用することを考えると、通常の処理手順として、サイクル数は4回が適切であることが示された。この手法の抽出による<sup>14</sup>C濃度のばらつきは、AMS分析を実施する上で問題とならないレベルであると考えられる。