

# 日本産米の $^{14}\text{C}$ 濃度の分析

山下浩司, 西澤邦秀\*

古賀誠司

名古屋大学人間情報学研究科 464 名古屋市千種区不老町  
\*名古屋大学アイソトープ総合センター 464 名古屋市千種区不老町

## 1. はじめに

1945年以降に行われた核実験によって大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度が著しく上昇した<sup>2)</sup>。人体各種組織は核実験由来の $^{14}\text{C}$ を摂取し、異常高 $^{14}\text{C}$ 濃度を示した<sup>1, 5, 7, 14)</sup>。

西沢ら<sup>12)</sup>はこの $^{14}\text{C}$ が現在生存している日本人の歯牙コラーゲン中に高濃度に蓄積残存していることをレトロスペクティブに明らかにした。これは大気中の $^{14}\text{C}$ が食物連鎖により人体へ移行したことを示唆している。

しかしながら常食される特定の食品の $^{14}\text{C}$ 濃度と人体組織中の $^{14}\text{C}$ 濃度との相関を経時的に調べ食物連鎖を明示した報告はこれまでなされていない。

そこで日本人の主食とする日本産米の最近30年間の $^{14}\text{C}$ 濃度を測定し、歯牙コラーゲン中 $^{14}\text{C}$ 高濃度との相関関係を調べることを目的に本研究を行った。

## 2. 材料及び方法

### 2.1 試料

試料として穀類の一種である米を選択したのは以下の理由による。(1)稲は光合成により $^{14}\text{CO}_2$ を取り込むため、その結果種子である種籾には $^{14}\text{C}$ が残存蓄積している<sup>6)</sup>。(2)米は主食として日本人が普遍的に摂取している食物である。(3)米は1年をサイクルとして消費されるので消費期間が限定される。従って米の産出年と歯牙の歯根完成年を対応させることができる。(4)米は数十年単位の保存が可能であるため<sup>4, 13)</sup>、古い試料も入手可能である。貯蔵中に米の $^{14}\text{C}$ 濃度に変化しないならば、遡及的に $^{14}\text{C}$ 濃度を追跡できる。

1963年から1992年の間の29年間の内の21年分、9銘柄の種籾を使用した。銘柄は農林11号が1試料、峰光が1試料、Te-tepが1試料、秋晴が1試料、農林22号が1試料、O. perrennis W120が1試料、新山吹が2試料、コシヒカリが2試料、日本晴が11試料であった。産出地は北陸農業試験場が1試料、東海近畿農業試験場が1試料、名古屋大学農学部が1試料、滋賀県農業試験場が5試料、愛知県農業試験場が13試料であった。

### 2.2 米の炭素抽出及び測定

種籾は玄米と籾殻に分離した。玄米はグラファイト又はアモルフ

ァス炭素にし、粃殻はアモルファス炭素にした。玄米のアモルファス炭素は超音波洗浄乾燥後、液体窒素中で凍結粉碎し、乾燥した。この粉碎試料を真空中で加熱して作成した<sup>8)</sup>。粃殻の場合セルロースを抽出<sup>9)</sup>し、玄米と同様な方法でアモルファス炭素にした。玄米のガスは粉碎試料を0.6mmφ×2~5mmの線状酸化銅(キシダ化学社製)と共に真空中で加熱して作成した。この生成ガスから真空ラインを用いてCO<sub>2</sub>を精製<sup>3)</sup>した。精製後、8~20meshのサルフィックス(キシダ化学社製)を用いて微量残留SO<sub>2</sub>を除去し、325meshの触媒鉄(Aldrich社製)と純度99.99999%の水素ガス(日本酸素社製)共存下においてグラファイト<sup>3)</sup>を作成した。δ<sup>13</sup>C<sup>10)</sup>測定用CO<sub>2</sub>を玄米及び粃殻から作成した。

アモルファス炭素及びグラファイトから測定用ターゲットを作製した<sup>11)</sup>。δ<sup>14</sup>Cは加速器質量分析計(General Ionex社)で測定した<sup>10)</sup>。δ<sup>13</sup>Cはガス用安定同位体質量分析計(Finnigan MAT 252)で測定した<sup>10)</sup>。<sup>14</sup>C濃度Δ<sup>14</sup>C‰は実測した<sup>14</sup>C濃度δ<sup>14</sup>C‰を炭素の安定同位体分離比δ<sup>13</sup>C‰で補正して求めた<sup>10)</sup>。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 玄米及び粃殻のδ<sup>14</sup>C, δ<sup>13</sup>C, Δ<sup>14</sup>C

表1は玄米及び粃殻のδ<sup>14</sup>C, δ<sup>13</sup>C, Δ<sup>14</sup>Cを示している。玄米No.21のδ<sup>13</sup>Cは6試料の平均とその標準偏差であり、粃殻のδ<sup>13</sup>Cは2試料の平均とその標準偏差である。他は全て1試料の値である。\*はサルフィックス処理を行った時のδ<sup>13</sup>C, ---は未測定であることを示している。

玄米のδ<sup>14</sup>Cは75.1±18.7~892.5±22.4‰の間であった。δ<sup>13</sup>Cは-28.0~-23.9‰の間にあり、平均は-26.3±1.4‰であった。

Δ<sup>14</sup>Cは77.8±18.8~891.0±22.4‰となり、δ<sup>14</sup>Cより-1.9~3.4‰, 平均1.5±1.8‰大きな値となった。玄米のδ<sup>14</sup>CとΔ<sup>14</sup>Cの1標準偏差12~24‰を考えると両者の間には有意な差が見られなかった。従って玄米のΔ<sup>14</sup>Cはδ<sup>14</sup>Cで代用できることを示している。

粃殻のδ<sup>14</sup>Cは58.7±19.3~408.8±16.0‰の間であった。δ<sup>13</sup>Cは-28.8~-26.5‰の間にあり、平均は-27.9±0.1‰であった。

Δ<sup>14</sup>Cは62.4±19.3~410.9±16.0‰となり、δ<sup>14</sup>Cより2.0~4.2‰, 平均3.4±0.7‰大きな値となった。粃殻のδ<sup>14</sup>CとΔ<sup>14</sup>Cの1標準偏差13~21‰を考えると両者の間には有意な差が見られなかった。従って粃殻のΔ<sup>14</sup>Cはδ<sup>14</sup>Cで代用できることを示している。

同一の産出年における玄米と粃殻のΔ<sup>14</sup>Cを比較すると、最大の差はNo.15の186.0‰, 最小の差はNo.17の8.8‰, その他の年は16.3~184.4‰であった。玄米と粃殻のΔ<sup>14</sup>CはNo.11, 17, 18, 19, 20, 21の13試料中6試料は1標準偏差13~21‰の範囲内で一致したが、残り7試料の値は1標準偏差より大きな差を示した。両者のΔ<sup>14</sup>C

Table 1 The  $\delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\Delta^{14}\text{C}$  in rice harvested in Japan

番号 N0.	産出年	玄米		米		籾		$\Delta^{14}\text{C}$ の差** (%)
		$\delta^{14}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{14}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{14}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
1	1963	892.5±22.4	-24.2	891.0±22.4	---	---	---	---
2	1965	737.1±20.6	-26.9	740.3±20.6	---	---	---	---
3	1966	707.5±24.0	-23.9	705.6±24.0	---	---	---	---
4	1967	659.6±24.2	-24.1	658.0±24.2	---	---	---	---
5	1969	572.2±19.5	-25.7*	573.4±19.6	---	---	---	---
6	1971	508.9±17.9	-24.27	507.8±17.9	-24.30*	---	---	---
7	1973	427.2±17.0	-24.3*	426.2±17.0	---	---	---	---
8	1976	557.6±20.5	-26.7	560.2±20.5	---	---	---	---
9	1977	440.3±14.4	-26.0	441.7±14.4	---	---	---	---
10	1980	289.6±21.1	-26.9	292.1±21.1	---	---	-26.5±0.0	410.9±16.0
11	1982	153.2±17.7	-27.1	155.6±17.7	---	---	-28.1±0.0	333.6±15.1
12	1983	193.7±18.5	-27.1	196.3±18.5	---	---	-28.3±0.0	173.5±12.6
13	1984	81.8±17.2	-26.6	83.5±17.2	---	---	-27.5±0.1	301.1±14.9
14	1985	302.6±12.0	-27.6	306.0±12.0	---	---	-26.6±0.0	267.9±15.0
15	1986	133.6±20.1	-26.3	135.0±20.1	---	---	-28.5±0.0	217.4±20.1
16	1987	215.8±23.4	-27.7	219.1±23.5	---	---	-27.0±0.0	321.0±13.9
17	1988	102.1±19.0	-27.5	104.9±19.0	---	---	-28.5±0.0	62.4±19.3
18	1989	120.1±19.3	-28.0	123.4±19.3	---	---	-28.8±0.0	96.1±20.7
19	1990	75.1±18.7	-27.5	77.8±18.8	---	---	-28.5±0.0	107.1±20.6
20	1991	121.5±19.5	-28.0	124.8±19.5	---	---	-28.0±0.0	111.0±20.2
21	1992	93.6±18.8	-26.7±0.3	95.5±18.8	---	---	-28.1±0.0	91.2±19.2
		平均	-26.3±1.4	平均	-27.9±0.1	平均	-28.4±0.0	123.6±20.4

\*: サルフイックス処理有

---: 未測定

\*\* :  $\Delta^{14}\text{C}$  の差 = 玄米  $\Delta^{14}\text{C}$  - 籾殻  $\Delta^{14}\text{C}$

が1標準偏差内で一致した6試料の内3試料は玄米 $\Delta^{14}\text{C}$ が粃殻 $\Delta^{14}\text{C}$ より大きく、残り3試料は小さかった。更に1標準偏差より大きな差を示した7試料の内玄米 $\Delta^{14}\text{C}$ の方が大きい年が3試料、粃殻の方が大きい年が4試料であり、その大小関係に一定の規則性が見られなかった。従って現状では誤差が大きいため両者の差の有無について確定的なことを述べることはできないが、両者の差はないものと推定される。今後の検討課題である。

玄米及び粃殻の同一産出年における $\Delta^{14}\text{C}$ の銘柄間の差は検討していない。次節で述べるように稲とは異種の植物である木曾檜、松葉と比較すると相似性が見られることから同種間の差に相当する銘柄間の差はないものと考えられるが、確認しておく必要はある。

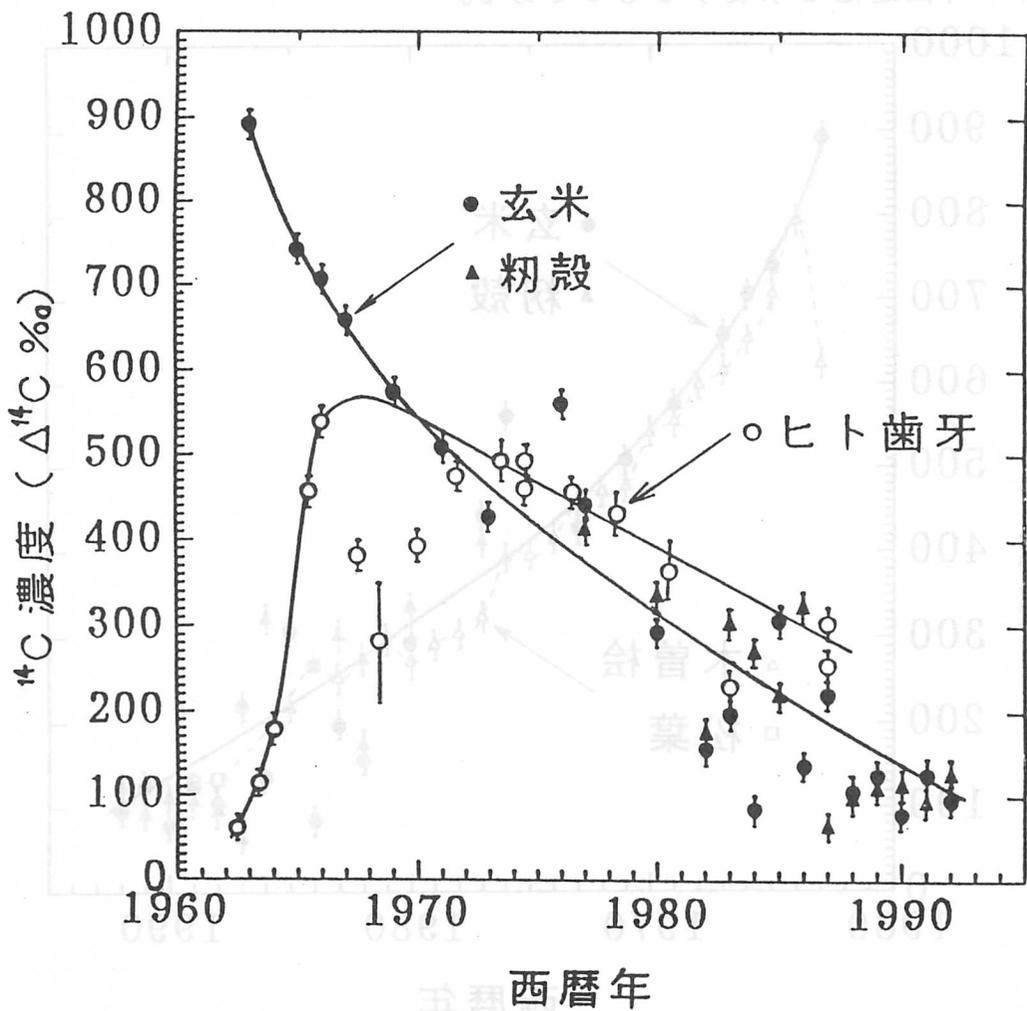


Fig. 1 The comparison of the  $^{14}\text{C}$  concentration in rice with that in human tooth collagen<sup>1,2)</sup>

### 3.2 米とヒト歯牙コラーゲン, 木曽檜, 松葉との $\Delta^{14}\text{C}$ 比較

図1は米中  $\Delta^{14}\text{C}$  と西沢ら<sup>12)</sup>が測定したヒト歯牙コラーゲン中  $\Delta^{14}\text{C}$  との比較を示している。縦軸が  $^{14}\text{C}$  濃度, 横軸が西暦年である。●印は玄米, ▲印は粃殻, ○印はヒト歯牙コラーゲンである。米の濃度は1963年から1992年の間で一貫して減少傾向にあったが, 歯では1963年から上昇し, 1967年から1968年の間でピークに達した後減少している。1970年で両者はほぼ一致し, 以降は歯の方が米より高濃度であった。このような差が生じる理由は稲は種子形成時における数ヶ月の大気中  $^{14}\text{C}$  濃度を反映しているのに対して, 歯牙は歯根完成までの数年から十数年の間の食物中  $^{14}\text{C}$  が混合平均化された値となるためと考えられる。これは食物連鎖による歯牙への  $^{14}\text{C}$  移行の時間遅延を示唆するものである。

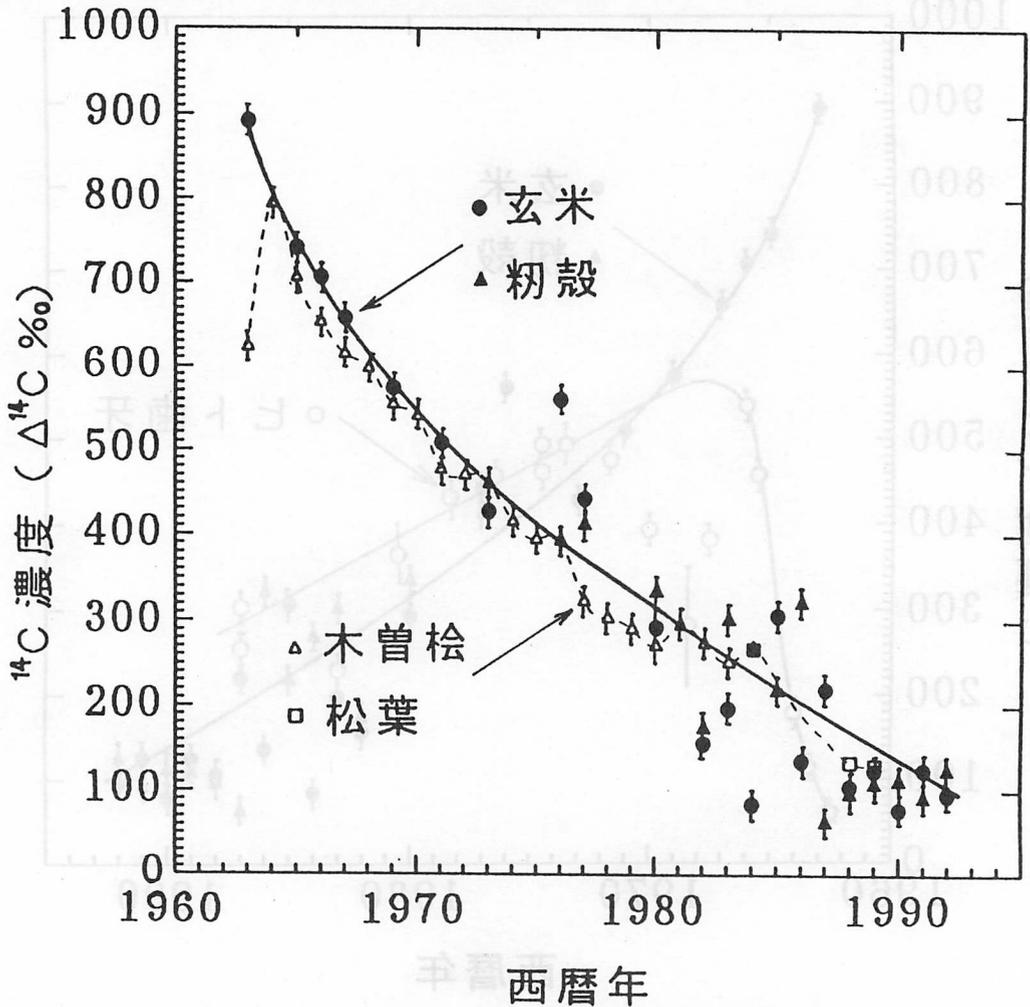


Fig. 2 The comparison of the  $^{14}\text{C}$  concentration in rice with that in Kiso hinoki<sup>8)</sup> and pine needle<sup>9)</sup>

図2は中村ら<sup>8,9)</sup>が測定した木曽檜年輪中 $\Delta^{14}\text{C}$ 、松葉中 $\delta^{14}\text{C}$ との比較を示している。●印は玄米、▲印は粳穀、△印は木曽檜年輪、□印は松葉である。1963年では玄米と木曽檜の間に差が見られるもののそれ以降は全域にわたり米の方がやや高濃度で両者共にほぼ平行して減少した。このことは植物の $^{14}\text{C}$ 濃度変動の相似性を示唆するものである。

### 3.3 玄米及び粳穀の $\delta^{13}\text{C}$ とサルフィックスの影響

表3のように玄米の $\delta^{13}\text{C}$ は $-28.0\sim-23.9\%$ の間にあり、平均は $-26.3\pm 1.4\%$ であった。これを柴田ら<sup>15)</sup>が計算した値 $-26.53\pm 0.52\%$ と比較するとよく一致しており、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定が正しく行われていたことを示すものと考えられる。粳穀の $\delta^{13}\text{C}$ は $-28.8\sim-26.5\%$ の間にあり、平均は $-27.9\pm 0.1\%$ であった。玄米及び粳穀の $\delta^{13}\text{C}$ は各々年度間に有意な差は見られず、両者の間にも有意な差は見られなかった。

玄米及び粳穀の同一産出年における $\delta^{13}\text{C}$ の銘柄間の差は検討していない。しかし玄米、粳穀共に年度間の差は見られず、又双方の間にも差が見られなかったことから、銘柄間の差はないと考えられる。

表3, No.6に示すように1971年産玄米の $\delta^{13}\text{C}$ 測定においてサルフィックス処理しなかった場合は $-24.27\%$ で、処理した場合は $-24.30\%$ であり、両者の差は $0.03\%$ であった。両者の間には有意な差は見られず、サルフィックス処理により試料ガス中の炭素の安定同位体比に差は生じなかった。しかし1試料の結果であるので今後多数の試料について測定し、確認する予定である。

## 4. 結論

1963年から1992年の間の21試料の玄米及び粳穀の $\delta^{14}\text{C}$ 及び $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、 $^{14}\text{C}$ 濃度 $\Delta^{14}\text{C}$ を求め、ヒト歯牙コラーゲン中 $^{14}\text{C}$ 濃度 $\Delta^{14}\text{C}$ と比較した。

(1)玄米及び粳穀の $\delta^{13}\text{C}$ は年度間で差がなく、玄米と粳穀の $\delta^{13}\text{C}$ の間にも有意な差がなかった。 $\delta^{13}\text{C}$ の補正効果は小さく米の $\Delta^{14}\text{C}$ は $\delta^{14}\text{C}$ で代用できる。サルフィックス使用によって玄米の $\delta^{13}\text{C}$ は変化しない。

(2)米中 $^{14}\text{C}$ 濃度は1963年から1992年の間において連続的に減少した。米中 $^{14}\text{C}$ 濃度とヒト歯牙コラーゲン中 $^{14}\text{C}$ 濃度との間には相関関係が観察された。歯牙コラーゲンの代謝特性により歯の濃度減少は米の濃度減少より遅延する傾向が見られた。

米中 $^{14}\text{C}$ 濃度と木曽檜年輪、松葉中 $^{14}\text{C}$ 濃度とはほぼ平行して減少し、植物の $^{14}\text{C}$ 濃度変動の相似性が示唆された。

## 5. 謝辞

本研究の端緒となった予備実験のために貴重な試料を御恵与下さ

いました。岐阜市教育委員会の石合義栄先生に心から御礼申し上げます。

試料の入手に際して多大な便宜を与えてくださった名古屋大学農学部山下興亜教授に深く御礼申し上げます。

試料の炭素抽出、測定において常に助言を頂いた名古屋大学年代測定資料研究センターの中村俊夫助教授、太田友子、池田晃子両女士に深く感謝致します。

## 6. 参考文献

- 1) Broecker, W. S. et al. "Bomb carbon-14 in human beings".  
Science 130, 331-332(1959).
- 2) Harkness, D. D.; Walton, A. "Further investigations of the transfer of bomb  $^{14}\text{C}$  to man". Nature 240, 302-303(1972).
- 3) 北川浩之ほか."水素還元法によるAMS法炭素-14測定のためのグラファイトターゲットの作成法".名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(II), 113-121(1991).
- 4) 倉澤文夫."最新食品加工講座 米とその加工".東京,建帛社,1982.
- 5) Libby, W. F. et al. "Replacement rates for human tissue from atmospheric radiocarbon". Science 146, 1170-1172(1964).
- 6) 増田芳雄著."絵とき植物生理学入門".東京,オーム社,1988.
- 7) Mok, H. Y. I. et al. "Dating gallstones from atmospheric radiocarbon produced by nuclear bomb explosions". The New England Journal of Medicine 314(17), 1075-1077(1986).
- 8) 中村俊夫."熱核兵器実験起源の $^{14}\text{C}$ をトレーサとした炭素循環の研究".名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(I), 46-51(1988).
- 9) 中村俊夫ほか."名古屋大学東山キャンパス内の松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度測定".名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(II), 104-112(1991).
- 10) 中村俊夫ほか."タンデム加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 測定における炭素同位体分別の補正について- $^{14}\text{C}$ 年代算出の手引き-".名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 237-243(1994).
- 11) 中村俊夫."加速器質量分析計法による高感度放射性炭素年代測定の現状と展望".名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 252-267(1994).
- 12) Nishizawa, K. et al. "Atmospheric nuclear weapon test history as characterized by the deposition of  $^{14}\text{C}$  in human teeth". Health Physics 59(2), 179-182(1990).
- 13) 農文協編."稲作大百科 I 総説/品質と食味".東京,農山漁村文化協会,1991.
- 14) Nydal, R. et al. "Bomb  $^{14}\text{C}$  in the human population". Nature 232, 418-421(1971).
- 15) Shibata, S. et al. "Estimation of low level carbon-14 in

environment(II): on rice grains harvested recently in Japan". Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture 27, 99-103(1986/1987).

Hiroshi Yamashita, Radiation Center, Nagoya University

Division of Informatics for Sciences, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

\*Radiosotope Research Center, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

The  $^{14}\text{C}$  concentration in rice harvested in Japan for 30 years (1953-1983) was investigated and was compared with that in the collagen of human teeth. Also Hiroki tree rings and pine needles. The  $^{14}\text{C}$  concentration was measured by an accelerator mass spectrometer (A M S). Rice spikelets were separated into husk and rice and bulk, converted to amorphous carbon or graphite, and then subjected to A M S measuring. The  $^{14}\text{C}$  concentration in rice decreased during the 30 years under study. The concentration in rice was significantly higher than that in teeth before 1970, but became slightly lower than that in teeth after the same year. The retardation of the decrease in  $^{14}\text{C}$  in teeth was attributed to the nature of its metabolism. The concentration in rice were remarkably similar to that in Hiroki tree rings and pine needles.

# $^{14}\text{C}$ CONCENTRATION IN RICE HARVESTED IN JAPAN

Hiroshi Yamashita, Kunihide Nishizawa\*

Division of Informatics for Sciences, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

\*Radioisotope Research Center, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

The  $^{14}\text{C}$  concentration in rice harvested in Japan for 30 years (1963-1992) was investigated and was compared with that in the collagen of human teeth, Kiso Hinoki tree rings and pine needles. The  $^{14}\text{C}$  concentration was measured by an accelerator mass spectrometer (AMS). Rice spikelets were separated into brown rice and hulls, converted to amorphous carbon or graphite, and then subjected to AMS measuring. The  $^{14}\text{C}$  concentration in rice decreased during the 30 years under study. The concentration in rice was significantly higher than that in teeth before 1970, but became slightly lower than that in teeth after the same year. The retardation of the decrease in  $^{14}\text{C}$  in teeth was attributed to the nature of its metabolism. The concentration in rice were remarkably similar to that in Kiso Hinoki tree rings and pine needles.

