

# 樹木年輪を利用した最終氷期以後の 대기二酸化炭素の 炭素安定同位体組成の移り変わり と グローバルバイオマスの推定

青木 浩<sup>1)</sup>・米延仁志<sup>2)</sup>・池田晃子<sup>3)</sup>・中村俊夫<sup>3)</sup>・和田秀樹<sup>4)</sup>

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1)名古屋大学 大学院 理学研究科    | 〒464-01 名古屋市千種区不老町 |
| 2)鳴門教育大学 学校教育学部      | 〒772 鳴門市鳴門町高島      |
| 3)名古屋大学 年代測定資料研究センター | 〒464-01 名古屋市千種区不老町 |
| 4)静岡大学 理学部           | 〒422 静岡市大谷836      |

## はじめに

<sup>14</sup>C年代測定にとって樹木年輪は、その年代を補正する手段のひとつとして活用されている。樹木年輪は、年輪の形成された時点での大気中の<sup>14</sup>C濃度を反映した成分で構成されていると考えられている。このことは、同じ炭素の同位体である<sup>13</sup>Cについても言うことができる。<sup>13</sup>Cは<sup>14</sup>Cに比べてその存在量が非常に大きく、より高い精度の測定ができる。また、測定に必要な試料の量も極めて少量でも良いことなど、その長所はいくつかある。

今回、その様な長所を活かした研究として樹木年輪における炭素安定同位体組成の測定を行った。本研究は静岡大学理学部地球科学教室において開始され、その後名古屋大学年代測定資料研究センターでの研究に続いている。

安定炭素同位体比測定には2つ質量分析計を用いた。ひとつは静岡大学理学部地球科学教室の質量分析計Finnigan MAT社製・MAT-250、もうひとつは名古屋大学年代測定資料研究センターのガス型質量分析計Finnigan MAT社製・MAT-252である。前者のMAT-250のシステムについては和田 他(1982, 1984a, b, 1991)に詳しく述べられている。後者のMAT-252のシステムは、名古屋大学年代測定資料研究センターに平成5年に設置された。6つのファラデーカップを持ち、MAT-250と同様にマルチ・スタティックの測定を行う。また、質量分析には電磁石を用いている。さらに、コールドフィンガーと呼ばれる微量試料測定用の特別な試料ガスの導入システムがあり、静岡大学理学部地球科学教室のMAT-250の特製インレットシステムのように手を加えることなく微量試料の測定が行えるようになっていることもその特長のひとつである。

今回の試料である樹木年輪内のセルロースの持つ $\delta^{13}\text{C}$ やその季節変動がどの様な情報を持つのか簡単にまとめてみる。

光合成の原料である大気中の $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ が変化すれば、樹木の $\delta^{13}\text{C}$ も変化すると考えられ、樹木の $\delta^{13}\text{C}$ の測定により、長期的な大気中の $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ の変化を知る手がかりが得られる。しかしながら、気温・湿度・光量などの気象因子によって、その記録が乱されている可能性は十分に考えられる。

また、1年間でのグローバルなバイオマスの変動により、大気中の $\text{CO}_2$ の濃度や $\delta^{13}\text{C}$ が変動することが知られており(Keeling *et al.* 1995, Inoue & Sugimura 1985), そのような変動が樹木年輪に記録されていると考えられる(Kitagawa & Wada 1993, 青木 他 1995). 従って、樹木年輪の $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動の測定によって、グローバルなバイオマスの変動を推定することができるはずである。

そこで本研究では、(1)年輪内の $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動が、名古屋大学年代測定資料研究センターにおいても確認できるか。(2)最終氷期の樹木の年輪内に残された $\delta^{13}\text{C}$ の変化と現生の産業革命前後のそれを比較し、大気中の $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ の変化を明らかにすること。(3)最終氷期と産業革命以前の試料の $\delta^{13}\text{C}$ を直接比較し、さらに、極地域のアイスコアの気泡中の $\text{CO}_2$ の測定による最終氷期以降の大気 $\text{CO}_2$ の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の関係から、最終氷期のグローバルなバイオマスを推定することを目的としている。その為に、最終氷期の富士山噴出物である古富士泥流中より得た埋没試料と現生の試料を測定の対象とした。

## 試 料

本研究で用いた試料は、青木 他(1995)のものに1個体追加した3個体のヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* ENDL.)で、そのうちの1個体は最終氷期の地層に埋没していたものである。それらについてまとめたものがTable 1になる。また、それらの採集及び生育地点をFig. 1に示す。

埋没材は1969年3月1日に静岡県富士宮市の古富士泥流より掘り出されたもので、樹種鑑定は山梨林業試験場による。試料名をOLFJCOとする。試料は富士宮市黒田の潤井川右岸に露出した古富士泥流層から直立して発見され、その長さは約2.2m、樹芯と辺材は既に失われており、幹の1/4ほどが発見された。年輪と垂直方向の大きさは最大30cmである。確認された年輪数は394で、平均年輪幅は0.71mmである。この試料は、合成メタノールによる液体シンチレーション法で $^{14}\text{C}$ 年代が求められており、 $18500 \pm 300$  yB. P. である(山田 1972)。この試料を1993年7月に富士宮市教育委員会より提供して頂いた。

古富士泥流は古富士火山の活動により発生した火山泥流であり、その成因として、

Table 1 Sample trees.

試料名	採集・生育地点	状態	胸高直径 (cm)	平均年輪幅(mm)/ 年輪数	年代
OLFJCO	富士宮市黒田 潤井川右岸	古富士泥流に 埋没	65 (推定)	0.71/ 394	18500±300 B.P.
KSCO-Y1	岐阜県 夕森山南西麓 (裏木曾)	生立木を 伐採	67	0.84/ 378	1600 A.D. } 1987 A.D.
AMGCO	静岡県 天城山南麓 (伊豆半島)	生立木を 伐採	50	1.27/ 192	1794 A.D. } 1986 A.D.

樹種: ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.)

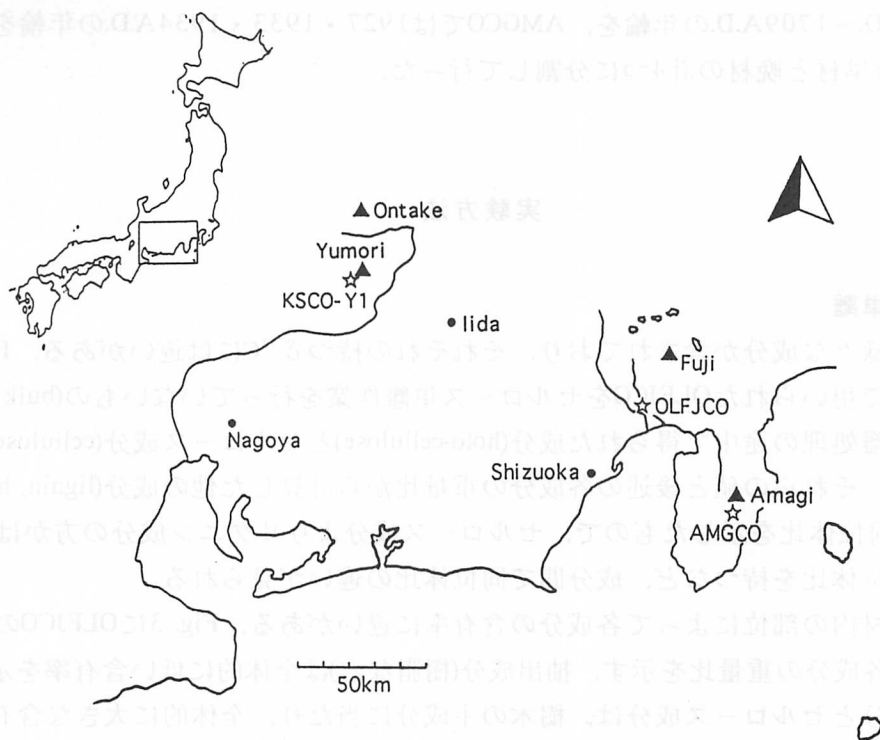


Fig. 1 Sampling plots of Japanese cypress.

町田(1964a, b) は特に3~1.5万年前の最終氷期の厳寒期に富士山頂の氷河が、高温の火山噴出物によって溶かされ、泥流が発生したという仮説を提唱した。現在では、Yamazaki(1992)によって層序学的に研究が進められ、富士山南西部には5枚の泥流堆積物があることが報告されている。

現生のヒノキのうち今回追加された1個体は岐阜県有森山南西麓のヒノキ林において1986A.D.に伐採されたもので、その生育地点は $35^{\circ} 40' N \cdot 137^{\circ} 70' E$ で標高は約1420mである。試料名をKSCO-Y1とする。胸高直径は67cm, 平均年輪幅0.84mm, 年輪形成年は1600A.D.~1986A.D.の387年である。

現生のヒノキの試料のもうひとつは、伊豆半島中央部の天城山南麓において、1986A.D.に伐採されたもので、試料名をAMGCOとする。胸高直径は約50cm, 平均年輪幅は1857A.D.~1986A.D.の間で1.27mm, 年輪形成年は1794A.D.~1986A.D.の193年である。

同位体比の測定は、OLFJCOでは最内年輪から数えた年輪数で156・159・160・171~179(177を除く)の計11年分を3つの早材と2つ晩材の計5つに分割し、KSCO-Y1では1703A.D.~1709A.D.の年輪を、AMGCOでは1927・1933・1934A.D.の年輪を、それぞれ3つの早材と晩材の計4つに分割して行った。

## 実験方法

### セルロース単離

木材には様々な成分が含まれており、それぞれの持つ $\delta^{13}C$ には違いがある。Fig. 2は、本研究で用いられたOLFJCOをセルロース単離作業を行っていないもの(bulk)とセルロース単離処理の途中で得られた成分(holo-cellulose)とセルロース成分(cellulose)の同位体比と、それらの値と後述の各成分の重量比から計算した他の成分(lignin, hemicellulose)の同位体比を示したもので、セルロース成分よりリグニン成分の方がはるかに小さい同位体比を持つなど、成分間で同位体比の違いが見られる。

また、木材内の部位によって各成分の含有率に違いがある。Fig. 3にOLFJCOの様々な部位での各成分の重量比を示す。抽出成分(樹脂など)は全体的に低い含有率を示す。リグニン成分とセルロース成分は、樹木の主成分に当たり、全体的に大きな含有率を示しているが、木材内の部位によってその含有率が大きく異なっている。

年輪の形成時において、これらの各成分は同時に作られるのではなく、異なる時期に形成もしくは沈着する。非常に細かい時間軸を用いた解析を行うためには、同位体比も含有率も形成時期も違う各成分が混在する木材試料をそのまま測定するのではな

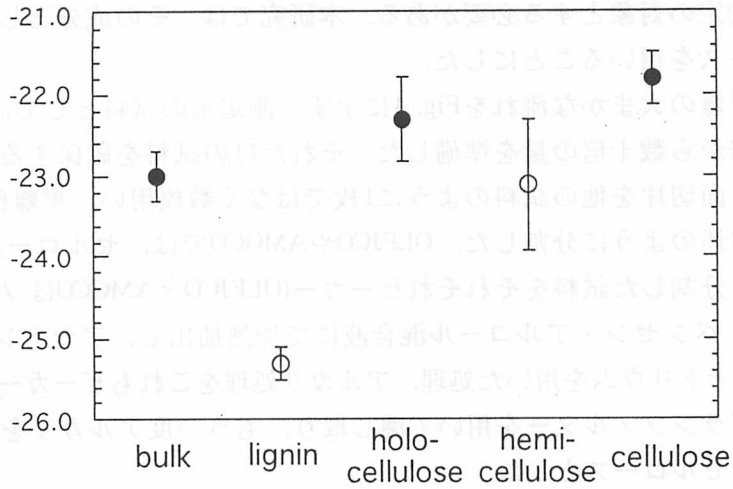


Fig. 2  $\delta^{13}\text{C}$  of each chemical composition in OLFJCO. The solid circles show measured values. The open circles show calculated values.

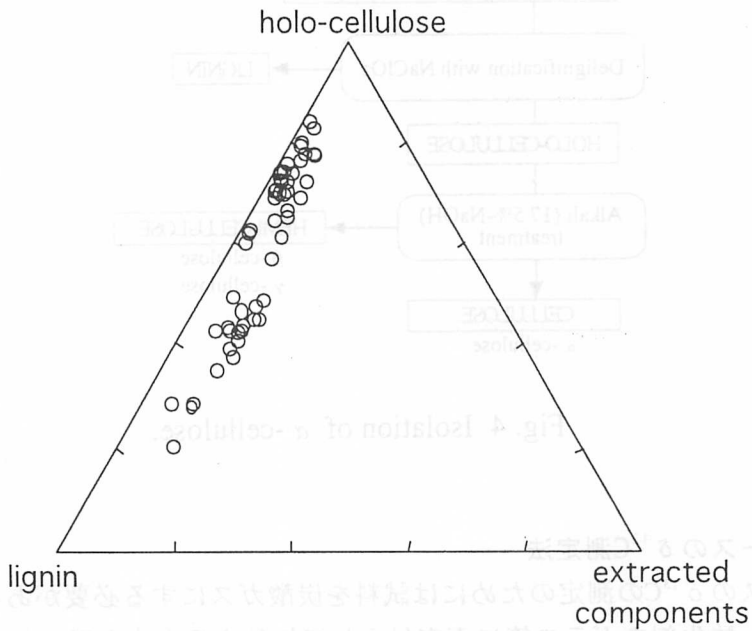


Fig. 3 Proportional weight diagram of three chemical compositions (extracted component, lignin and holo-cellulose) in OLFJCO.

く、単成分を測定の対象とする必要がある。本研究では、その成分として単離処理の簡便なセルロースを用いることにした。

セルロース単離の大まかな流れをFig. 4に示す。測定用の試料として、KSCO-Y1は他の試料の数倍から数十倍の量を準備した。それだけの試料を確保するために、スライスされた柾目面切片を他の試料のように1枚ではなく数枚用い、単離作業の前にまず顕微鏡下で前述のように分割した。OLFJCOやAMGCOでは、セルロース単離の後に分割を行った。分割した試料をそれぞれビーカー(OLFJCOとAMGCOはソックスレー抽出器)に入れ、ベンゼン・アルコール混合液にて加熱抽出し、アセトンで洗う。さらに、亜塩素酸ナトリウムを用いた処理、アルカリ処理をこれもビーカーにて行った。最後に、メンブランフィルターを用いて濾し取り、もう一度アルカリを加えた後に洗浄して測定用のセルロースとした。

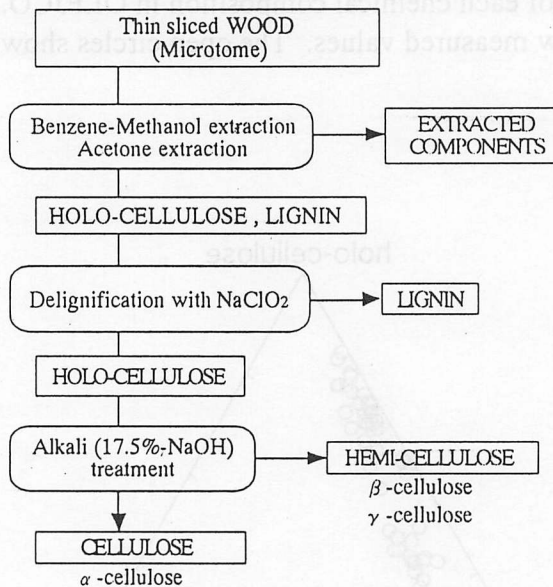


Fig. 4 Isolation of  $\alpha$ -cellulose.

#### 樹木セルロースの $\delta^{13}\text{C}$ 測定法

セルロースの  $\delta^{13}\text{C}$ の測定のためには試料を炭酸ガスにする必要がある。燃焼方法として試料と酸化剤をガラス管に真空封入して加熱する方法を用いた。この方法を用いることにより低バックグラウンドで試料を燃焼させることができる。本研究では、セルロースの酸素同位体比の測定は行わないため、酸素を含んだ酸化剤を用いること

ができる。そこで、酸化剤として酸化銅を用いた。

試料を酸化銅とともに外径9mmのバイコール管あるいは外径6mmのパイレックス管に入れる。用いる酸化銅の量は、試料の重量に応じて変化させている。これらのガラス管は、あらかじめ一方を閉じ前者では1000℃、後者では550℃で空焼きをしたものである。試料と酸化銅を入れたバイコール管をCajonジョイントを用いて真空ラインへ接続し、バーナーを用いて焼き切り真空封入した。

ところで、銅は950℃以上になると石英と反応して珪酸塩を容易に形成することが知られている。そのことが原因でガラスの石英と酸化銅の銅が反応して、管が割れたり穴が開いたりすることもある。これらのことやガラス管の軟化点を考慮して、850℃・2時間（MAT-252/バイコール管）と550℃・10時間（MAT-250/パイレックス管）の2通りの条件で加熱を行い試料をガス化した。

試料の精製は、静岡大学理学部地球科学教室と名古屋大学年代測定資料研究センターの試料調製室に設置の精製ラインを用いた。測定の対象となる試料のセルロースの構造単位は、 $C_6(H_2O)_5$ で表せ、燃焼後は $CO_2$ と $H_2O$ がほとんどである。これを前者においては和田 他(1991)と青木 他(1995)に従って精製を行い、後者においてはエタノール・液体窒素トラップを用い、およそ-100℃前後の温度で精製した。

測定結果はPDB標準(Craig 1957)を用いて表記した。質量分析はMAT-250では和田 他(1982, 1984a, b)に従い、MAT-252では付属のISODATによる制御を用いている。また、測定に際して、コールドフィンガートラップを用いずに通常の導入法を用いた。ひとつの試料について連続して3回測定し、それを平均して試料の $\delta^{13}C$ とした。

## 測定結果と考察

### セルロース試料の測定法とMAT-252・MAT-250の測定値の違いの検討

用いた試料の重量と発生したガスの量をFig. 5に示す。両者がほぼ比例関係にあることから、反応は化学量論的に進んでいると考えられる。現生試料と埋没試料の間に差が見られない。むしろ、燃焼温度によりガスの発生量に違いが見られる。このことは、埋没試料のように古い時代の試料であっても、現生の新しい試料であっても単離されたセルロースの炭素含有率に差がないことを示している。従って、埋没試料のセルロースが変質していないと考えられる。また、セルロースと示した実線は、セルロースから発生すると見込まれる理論量を示している。実際のガスの発生量がこれよりやや落ち込んでいるが、これはセルロースの秤量時の水分などによる誤差であろうと考えられる。

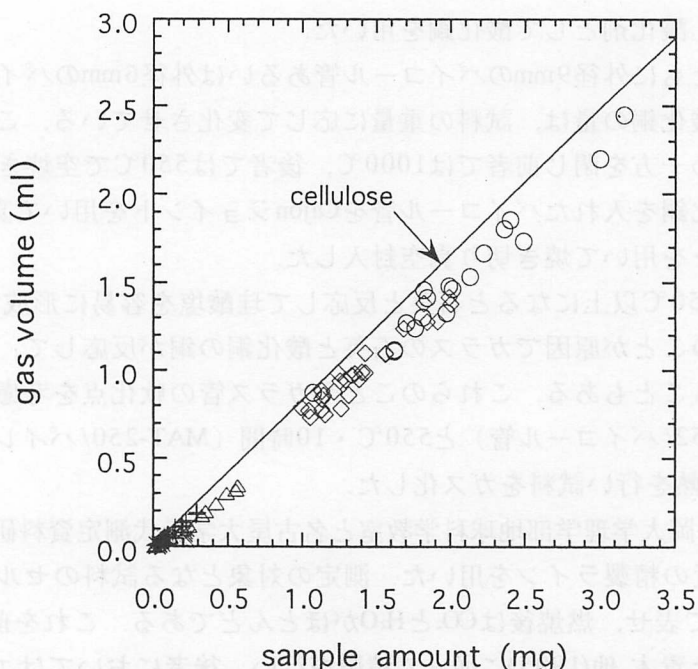


Fig. 5 Relationship between  $\text{CO}_2$  gas evolved (ml) and sample amount (mg). The solid line shows estimation of  $\text{CO}_2$  gas release from cellulose (Its carbon contents is 44.4%). +: OLFJCO ( $550^\circ\text{C}/10\text{hrs.}$ ), O: OLFJCO ( $850^\circ\text{C}/2\text{hrs.}$ ), ◇: KSCO-Y1 ( $850^\circ\text{C}/2\text{hrs.}$ ), ×: AMGCO ( $550^\circ\text{C}/10\text{hrs.}$ ), △: cellulose powder ( $550^\circ\text{C}/10\text{hrs.}$ )

本研究で用いた2つのシステムの質量分析計の測定値の違いが、どの程度存在するのか確認した。セルロースパウダーを標準試料として測定した。測定結果をFig. 6に示す。これを見ると、2つの質量分析計の測定値は一致している。試料調整の段階で測定結果に系統的な違いをもたらす事柄が起こっていないければ、本研究で用いた2つのシステムの質量分析計の測定値の違いはないと言える。

両者の試料調整において大きく条件の異なる点は、燃焼の温度と時間である。しかし、燃焼条件の違いによる測定値の系統的な違いはないと考える。Fig. 5を見ると、2つの燃焼条件で発生するガス量にはやや違いが見られるが、両者の測定結果に違いが見られないことは、試料の燃焼には同位体分別がなく、燃焼の進み具合は同位体比に影響しないと考えられる。

また、精度のよい測定のために必要な試料の量は、 $10\ \mu\text{l}$ 以上であることが確認された。本研究での測定はMAT-250では $10\sim 100\ \mu\text{l}$ 、MAT-252では $800\sim 1200\ \mu\text{l}$ の試料ガスを用いた。



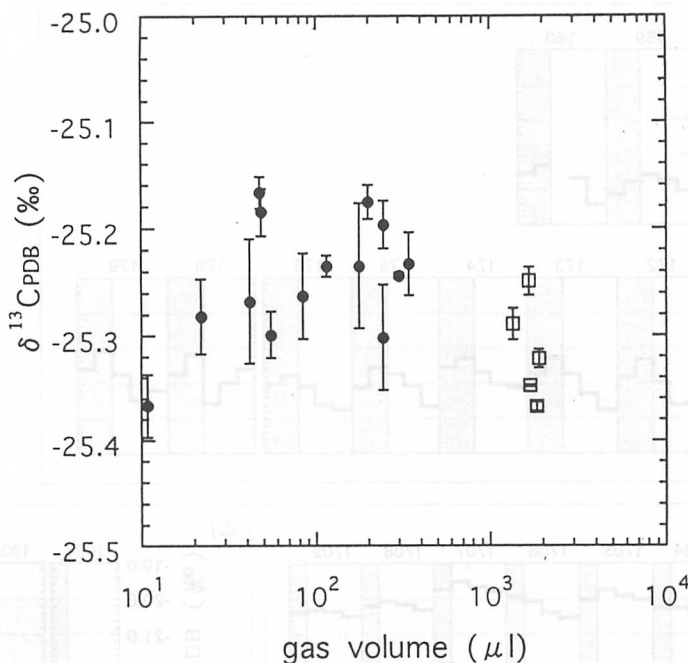


Fig. 6 Inter-machine comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  between MAT-250 at Shizuoka University (●) and MAT-252 at Nagoya University(□).

#### 樹木年輪を用いた測定の結果

1年輪をいくつかに分けた同位体比測定の結果をFig. 7に示す。それぞれのグラフの上の数字は測定した試料の年輪形成年か最内年輪から数えた年輪数を示している。また、横軸は年輪の分割を示しており、影の付いていない部分が早材部で付いている部分が晩材部を示しているが、その間隔は等間隔になっており実際の分割の幅と対応しているわけではない。

また、これらの結果をまとめたものがTable 2である。

埋没試料であるOLFJCOでは各測定の最小値は-23.77‰、最大値は-21.08‰、各々の年輪ごとの平均値は-23.00~-21.23‰で平均すると $-22.16 \pm 0.40(1\sigma)\%$ となる。また、1年輪内の変動幅は0.54~1.49‰で平均すると $1.20 \pm 0.32(1\sigma)\%$ である。

KSCO-Y1(産業革命前)では、各測定の最小値は-21.23‰、最大値は-19.51‰、各々の年輪ごとの平均値は-20.73~-19.91‰で平均すると $-20.21 \pm 0.34(1\sigma)\%$ となる。また、1年輪内の変動幅は0.18~0.85‰で平均すると $0.38 \pm 0.25(1\sigma)\%$ である。

AMGCO(産業革命後)では、各測定の最小値は-23.07‰、最大値は-21.41‰、各々の年輪ごとの平均値は-22.78~-21.88‰で平均すると $-22.29 \pm 0.45(1\sigma)\%$ となる。また、1年輪内の変動幅は0.47~1.17‰で平均すると $0.73 \pm 0.38(1\sigma)\%$ である。

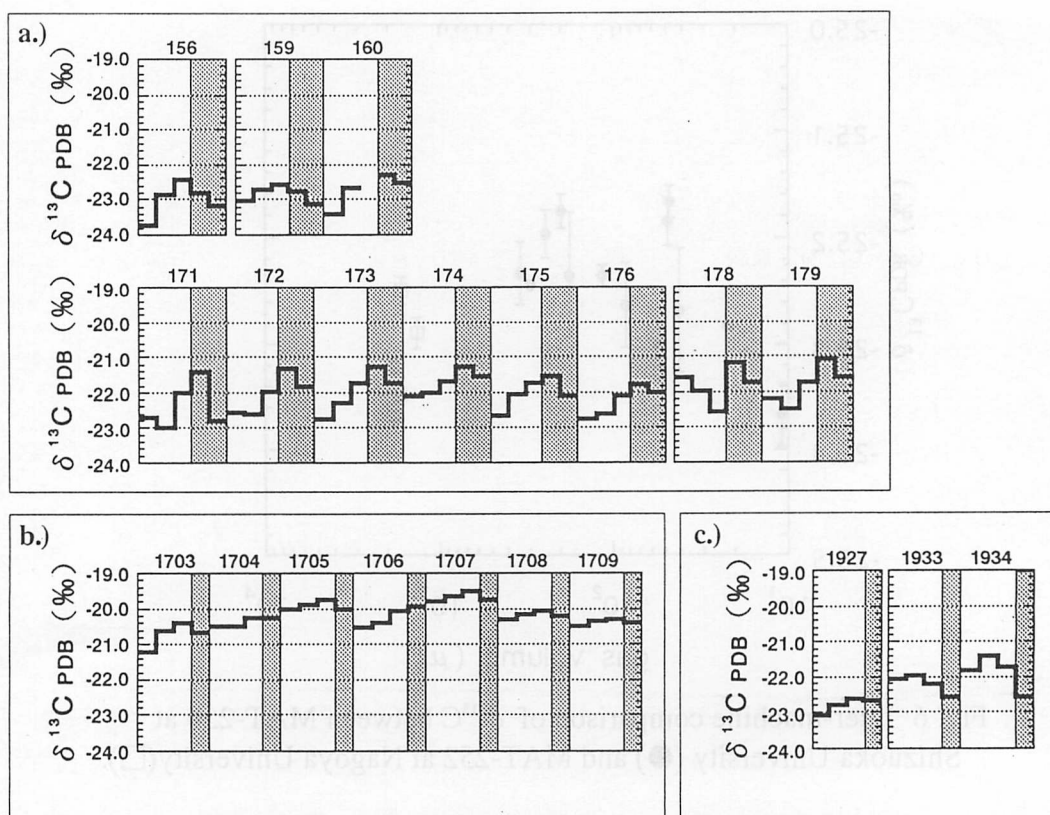


Fig. 7 Seasonal fluctuations within annual rings of Japanese cypress. The shadowed parts show latewood. The numbers indicate the ring numbers counted up from innermost ring (a. OLFJCO) and the year of growth, A.D. (b. KSCO-Y1 and c. AMGCO).

Table 2 The annual mean  $\delta^{13}\text{C}$  and its amplitude of annual rings compared among three plots.

Samples	annual mean $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (N)	mean amplitude (‰) (N)
OLFJCO	$-22.10 \pm 0.48$ (37)	$0.97 \pm 0.27$ (10)
KSCO-Y1	$-20.21 \pm 0.34$ (7)	$0.38 \pm 0.25$ (7)
AMGCO	$-21.91 \pm 0.21$ (3)	$0.73 \pm 0.38$ (3)

まず、3つの時代の試料の1年ごとの平均値を比較する。

最終氷期から1700年代(産業革命前)までは $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなり、その差は1.9%である。Marino *et al.*(1992)では、北米大陸にすむモリネズミが巣に持ち込んでいた $\text{C}_4$ 植物である低木の *Atriplex confertifolia* の  $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、最終氷期から産業革命前までの大気中の $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ の変化は0.8%と示しており、また、南極氷床のアイスコア内の気泡の中の $\text{CO}_2$ を測定した結果は、産業革命の前の頃の大気の $\delta^{13}\text{C}$ が-6.5%で最終氷期では-6.9%である (Leuenberger *et al.* 1992)。これらの結果と本研究のヒノキ材の結果において、氷期から産業革命前まで $\delta^{13}\text{C}$ の変化は調和的であるが変化は大きい。

最終氷期の大気より産業革命前までの大気中の $\text{CO}_2$ の方が小さい $\delta^{13}\text{C}$ を持つと言うことは、大気中の $\text{CO}_2$ 変化が光合成のみによるものとするれば、植物による光合成の量が最終氷期の方が小さかったことを示すと考えられる。なぜなら、植物は光合成に際して同位体的に軽い $^{12}\text{C}$ を選択的に固定していくため、光合成量が増すほど、大気に残される $\text{CO}_2$ の同位体比は大きくなって行くはずだからである。

産業革命の前後での値を比較してみると今度は逆に産業革命後 $\delta^{13}\text{C}$ は小さくなっており、その差は1.7%である。このような変化はSuess(1955)によって既に報告されており、産業革命以後の大気への同位体的に軽い $\text{CO}_2$ の人為的放出(化石燃料の消費)の影響が木材中の $\delta^{13}\text{C}$ に現れた結果とされ、Freyer & Belacy(1983)によれば、ヨーロッパで生育したオーク材では、1850 A. D. から1980 A. D. の間にセルロースに固定されている炭素の同位体比はおよそ2%減少していると報告している。また、Kitagawa & Wada(1993)によれば伊豆半島天城山のスギ材セルロース $\delta^{13}\text{C}$ は、産業革命以降確実に減少傾向を示し、1960年代には、ヨーロッパ等でも見られたような $\delta^{13}\text{C}$ の増加が一時認められ、1980年頃にかけて再び減少している。この変化は大気 $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ の変化と大変よく似ていて、樹木年輪セルロースの $\delta^{13}\text{C}$ は、大気 $\text{CO}_2$ の $\delta^{13}\text{C}$ の変化を反映していることは、かなり確かであると考えられる。

しかしながら、本研究の試料は同一地点から得られたものではない。そこで、他の地域でのヒノキの測定値と比較する必要がある。Okada *et al.*(1995)では、静岡県水窪で生育したヒノキの $\delta^{13}\text{C}$ をおよそ-22.0%と報告している。この値は本研究での現生の試料であるKSCO-Y1とAMGCOの値とほぼ等しいと言え、地域による差はほとんどないかそれ程大きくないと思われる。

次に、それぞれの時代の試料の1年輪内の $\delta^{13}\text{C}$ の変動量を比較するとKSCO-Y1は明らかにその変動量が小さい。これが前述の理由や青木 他(1995)で示される様に大気中の $\text{CO}_2$ の同位体比の変化を反映しているならば、少なくとも1704年~1709年までの期間ではグローバルなバイオマスの変動が極めて小さいということになる。しかしながら、変動が半分になってしまうような大規模な変化がまさにこの時に起こっていた

とは考えにくい。本研究では、年輪内の変動を検出するために複数枚の柾目面切片を用いており、それらが全て同じ部位で分けられている訳ではない。そのため、測定結果が平均化されてしまったものと考えた方が妥当ではないかと考えている。従って名古屋大学年代測定資料研究センターにおいてこのような測定を行うためには、少量の試料ガスで精度の良い測定ができるようにする必要がある。

ところで、OLFJCOとAMGCOではその1年内での変動は誤差範囲で一致している。これを受けて、最終氷期と現在のグローバルなバイオマスの変動が同様なものであったとは、以下の理由から結論づけることはできない。CO<sub>2</sub>のリザーバーである大気はそのCO<sub>2</sub>濃度の変化によりリザーバーとしての大きさを変化させる。大気のCO<sub>2</sub>濃度が異なれば、グローバルなバイオマスの変動が大気に与える影響の割合は変化すると考えられる。このことを考慮すると、たとえ同程度のグローバルなバイオマスの変動が起こっても、年輪試料から検出される同位体比の変動量は異なるものになることが十分に考えられる。実際に、アイスコアによるCO<sub>2</sub>濃度の測定では、最終氷期には約200ppmvであり、産業革命前の約280ppmvより低濃度を示している(Lorius *et al.* 1985, Barnola *et al.* 1987, Leuenberger *et al.* 1992)。つまり、最終氷期と現在の試料において、同じくらいの変動が年輪試料から検出されているということは、実際のグローバルなバイオマスの変動はCO<sub>2</sub>濃度が低い最終氷期の方が小さいものであったと考えることができる。このことは、前述の1年輪の平均値の比較から考えられる結果とも合致するものである。

## おわりに

日本中部に生息したヒノキ樹幹の $\delta^{13}\text{C}$ は、最終氷期から1700年代(産業革命前)までは増加傾向にあり、その差は1.9%である。また、産業革命後は減少傾向を示し、その差は1.7%である。この傾向は、これまでに報告されてきた値と同様の傾向を示している。また、この結果や1年内の変動量から推定されるグローバルな光合成によるバイオマスの変動はCO<sub>2</sub>濃度が低い最終氷期の方が小さかったと考えることができ、氷期以降の大気のCO<sub>2</sub>の濃度の上昇を説明するために、同位体比の変化があまりないようなアルカリポンプやサンゴ礁による海洋への吸収と放出などが提唱されているが、それらの仮説を支持するような結論が得られるのではないと思われる。

このような年輪内の変動を検出するために、複数枚の柾目面切片を用いると、測定結果が平均化されてしまうことが考えられる。従って、少量の試料ガスで精度の良い測定ができるようにすることで、今後このような議論を展開できると考える。

## 謝 辞

本研究にあたり静岡大学理学部の鈴木敦博士には多くの助言を頂いた。微細木片試料の調整法について名古屋大学の木方洋二名誉教授に助言を頂いた。また、測定に際し大阪市立大学大学院理学研究科のM. Satish KUMAR氏、OLFJCO試料の採集時の情報について富士宮市教育委員会の伊藤昌光氏の協力を得た。記して謝意を表する。

## 引用文献

- 青木 浩・和田秀樹・新妻信明 (1995), 最終氷期の古富士泥流層に発見された埋没ヒノキ年輪の炭素同位体組成. 静岡大学地球科学研究報告, **22**, 37-46.
- Barnola, J. M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S. & Lorius, C. (1987), Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, **329**, 408-414.
- Craig, H. (1957), Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of CO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133-149.
- Freyer, H. D. & Belacy, N. (1983), <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C records in Northern Hemispheric trees during the past 500 years — Anthropogenic impact and climatic superpositions. *Jour. Geophys. Res.*, **88**, 6844-6852.
- Inoue, H. & Sugimura, Y. (1985), The carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide at Tsukuba, Japan. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2**, 331-344.
- Keeling, C. D., Whorf, T. P., Wahlen, M. & van der Plicht, J. (1995), Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, **375**, 666-670.
- Leuenberger, M., Siegenthaler, U. & Langway, C. C. (1992), Carbon isotope composition of atmospheric CO<sub>2</sub> during the last ice age from an Antarctic ice core. *Nature*, **357**, 488-490.
- Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C. Merlivat, L., Barkov, N. I., Korotkevich, Y. S. & Kotlyakov, V. M. (1985), A 150,000-year climatic record from Antarctic ice. *Nature*, **316**, 591-596.
- 町田 洋 (1964a), Tephrochronologyによる富士火山とその周辺地域の発達史—第四紀末期について— (その1). 地学雑誌, **73**, 293-308.
- (1964b), Tephrochronologyによる富士火山とその周辺地域の発達史—第四紀末期について— (その2). 地学雑誌, **73**, 337-350.

- Marino, B. D., McElroy, M. B. & Salawitch, R. S. (1992), Glacial-to-interglacial variations in the carbon isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, **357**, 461-466.
- Okada, N., Fujiwara, T., Ohta, S. & Matsumoto, E. (1995), Stable carbon isotopes of *Chamaecyparis obtusa* grown at a high altitude region. *Proceedings of the international workshop on Asian and Pacific dendrochronology.*, 165-169.
- Kitagawa, H. & Wada, H. (1993), Seasonal and secular  $\delta^{13}\text{C}$  variations in annual growth rings of a Japanese cedar tree from Mt. Amagi, Izu Peninsula, Central Japan. *Geochemical Journal*, **27**, 391-396.
- Suess, H. E. (1955), Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, **122**, 415-417.
- 和田秀樹・新妻信明・斉藤常正 (1982), 超微量試料による炭素・酸素同位体比の測定について. 静岡大学地球科学研究報告, **7**, 35-50.
- ・藤井 昇・新妻信明 (1984a), MAT250による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法. 静岡大学地球科学研究報告, **10**, 103-112.
- ・伊藤良三・秋山文孝 (1984b), 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定. 静岡大学地球科学研究報告, **10**, 133-141.
- ・長井洋一・安藤隆丸・新妻信明 (1991), MAT250による同位体比測定のための微量炭酸ガス試料精製用新型トラップ. 静岡大学地球科学研究報告, **17**, 161-167.
- 山田 治・和田秀樹・鮫島輝彦 (1972), 合成メタノール法による<sup>14</sup>C液体シンチレーション年代測定と本法による富士火山噴出物の年代測定結果. 地質学雑誌, **78**, 235-239.
- Yamazaki, H. (1992), Tectonic of plate collision along the northern margin of Izu Peninsula, central Japan. *Bulletin of Geological Survey of Japan*, **43**, 603-657.

**Possible estimation of global biomass  
from stable carbon isotopic fluctuation of atmospheric carbon dioxide  
using tree ring of *Chamaecyparis obtusa* ENDL.**

Hiroshi AOKI<sup>1)</sup>, Hitoshi YONENOBU<sup>2)</sup>, Akiko IKEDA<sup>3)</sup>, Toshio NAKAMURA<sup>3)</sup> and Hideki WADA<sup>4)</sup>

1) Graduate school of Science, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

2) College of Education, Naruto University of Education, Naruto 772, Japan

3) Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

4) Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422, Japan

Abstract

The  $\delta^{13}\text{C}$  of tree cellulose from annual rings of three Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) was measured to investigate their seasonal and annual fluctuations comparatively.

The sample trees consist of the one excavated from Old Fuji mudflow, the last glacial period, 18500 $\pm$ 300 yB.P. (OLFJCO), and the others taken from modern living trees of Kiso, Gifu pref. (KSCO-Y1) and Amagi, Shizuoka pref. (AMGCO). The numbers of annual rings taken were eleven from OLFJCO, seven of 1703-1709 A. D. from KSCO-Y1, and three of 1927, 1933, 1934 A. D. from AMGCO.

Each annual ring was radially divided into four or five segments, consisting of three from earlywood segments and two/one from latewood, to obtain seasonality of  $\delta^{13}\text{C}$ .

The  $\delta^{13}\text{C}$  for OLFJCO, KSCO-Y1, and AMGCO are  $-22.16\pm 0.40\%$ ,  $-20.21\pm 0.34\%$ , and  $-22.29\pm 0.45\%$  on average, and is ranging from  $-23.77$  to  $-21.08\%$ , from  $-20.73$  to  $-19.91\%$ , and from  $-23.00$  to  $-21.41\%$ , respectively. The mean seasonal fluctuations of KSCO-Y1 is  $0.38\pm 0.25\%$ , showing smaller than those of the other samples,  $1.20\pm 0.32\%$  (OLFJCO) and  $0.73\pm 0.38\%$  (AMGCO), possibly due to mixing of xylem formed in slightly different period.

Assuming that the  $\delta^{13}\text{C}$  value of Hinoki cellulose reflected directly by that of atmospheric  $\text{CO}_2$  and its secular depletion by Suess effect, the results show good accordance with those previously analyses of ice core and  $\text{C}_4$  plants. The comparison of the isotopic result of OLFJCO with KSCO-Y1 allow us the estimate that the global biomass of last glacial is smaller than that of modern.

The  $\delta^{13}\text{C}$  was measured with two different mass spectrometer systems, MAT-250 at Shizuoka University and MAT-252 at Nagoya University. These two systems give the same values of cellulose powder standard.

We confirmed that the cellulose powder isolated from samples, both of the last glacial and the modern wood were combusted into  $\text{CO}_2$  gases according to stoichiometry.

**Key words:** stable carbon isotope, tree ring, last glacial, atmospheric  $\text{CO}_2$ , global biomass.

学会発表

青木 浩・和田秀樹: 埋没樹幹試料セルロースの炭素同位体組成. 1995年度日本地球化学会年会. 1995年11月.

青木 浩・米延仁志・和田秀樹・中村俊夫: 樹木年輪内の炭素同位体組成. 1995年度質量分析学会同位体比部会. 1995年11月.

Abstract

The  $\delta^{13}\text{C}$  of tree cellulose from annual rings of three Japanese cypress (*Chamaecyparis japonica* ENDL.) was measured to investigate their seasonal and annual fluctuations comparatively. The sample trees consist of the one excavated from Old Fuji mounds, the last glacial period, 18500  $\pm$  300 yr B.P. (OLFI10), and the others taken from modern living trees of Kisar, Old post (KSC0-Y1) and Amagi, Shizuoka pref. (AMG00). The numbers of annual rings taken were eleven from OLFI10, seven of 1703-1709 A.D. from KSC0-Y1, and five of 1937, 1938, 1941 A.D. from AMG00.

Each annual ring was radially divided into four or five segments, consisting of five from emptywood segments and two from latewood, to obtain seasonality of  $\delta^{13}\text{C}$ .

The  $\delta^{13}\text{C}$  for OLFI10, KSC0-Y1, and AMG00 are  $-22.16 \pm 0.40\text{‰}$ ,  $-20.21 \pm 0.34\text{‰}$ , and  $-22.29 \pm 0.42\text{‰}$  on average, and is ranging from  $-23.77$  to  $-21.08\text{‰}$ , from  $-20.73$  to  $-19.91\text{‰}$ , and from  $-23.00$  to  $-21.41\text{‰}$ , respectively. The mean seasonal fluctuations of KSC0-Y1 is  $0.38 \pm 0.22\text{‰}$ , showing smaller than those of the other samples,  $1.20 \pm 0.32\text{‰}$  (OLFI10) and  $0.75 \pm 0.28\text{‰}$  (AMG00), possibly due to mixing of oxygen formed in slightly different period.

Assuming that the  $\delta^{13}\text{C}$  value of linnite cellulose reflected directly by that of atmospheric  $\text{CO}_2$  and its secular depletion by Suess effect, the results show good accordance with those previously analyses of ice core and C-plant. The comparison of the isotopic records of OLFI10 with KSC0-Y1 allow us to estimate that the global biomass of last glacial is smaller than that of modern.

The  $\delta^{13}\text{C}$  was measured with two different mass spectrometer systems, MAT-250 at Shizuoka University and MAT-252 at Nagoya University. These two systems give the same values of cellulose powder standard.

We confirmed that the cellulose powder isolated from samples, both of the last glacial and the modern were converted into  $\text{CO}_2$  gases according to stoichiometry.

Key words: stable carbon isotope, tree ring, last glacial, atmospheric  $\text{CO}_2$ , global biomass.