

環境試料の  $^{14}\text{C}$  濃度変動  
-名古屋大学東山キャンパスに生育する松の葉の  $^{14}\text{C}$  濃度の  
経年変動と生育場所依存性-  
Variations of  $^{14}\text{C}$  Concentration for Environmental Samples  
- Secular Variation and Locality Dependence of  $^{14}\text{C}$  Concentration of  
Pine Needles Collected from the Higashiyama Campus of Nagoya University -

中村俊夫<sup>1</sup>・太田友子<sup>1</sup>  
Toshio NAKAMURA<sup>1</sup>, Tomoko OHTA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学年代測定総合研究センター

<sup>1</sup> Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602 Japan

Corresponding author: *E-mail:nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp*

**Abstract:**

$^{14}\text{C}$  concentrations were measured for needle leaves from pine trees growing several locations on the Higashiyama campus of Nagoya University, in the east suburbs of Nagoya city, Aichi prefecture, central Japan, to investigate the local Suess effect of diluting  $^{14}\text{C}$  concentration in the atmosphere by  $^{14}\text{C}$ -free  $\text{CO}_2$  exhausted in combustion of fossil fuel, in particular, that from motor vehicles in Nagoya city.

Pine needles formed in the previous year were collected in early spring before the formation of any new-year needles. The pine-needle samples collected from the campus were rinsed with acetone and distilled water using a supersonic cleaner and processed chemically by an acid-alkali-acid treatment to get rid of fats and oils as well as other pollutions contaminating the sample surface, and finally dried in an electric oven. A part of the samples were combusted to produce  $\text{CO}_2$  and the produced  $\text{CO}_2$  was changed to graphite for  $^{14}\text{C}$  measurements with an AMS  $^{14}\text{C}$  system at Nagoya University. The measured  $^{14}\text{C}$  concentration was given in the ratio of sample  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  to that of standard. For both sample and standard, isotopic fractionation was corrected. In addition, the decrease of  $^{14}\text{C}$  concentration by radioactive decay for the sample from the year of collection to the year of  $^{14}\text{C}$  measurement, and that for the standard from AD1950 to the year of  $^{14}\text{C}$  measurement, were corrected.

The following results were obtained in the present experiment: (1)  $^{14}\text{C}$  concentrations were lower for the needles grown along the road with heavy traffic by about 1-2.5% than those grown at other places in the campus. This is caused by the local dilution of atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  by  $^{14}\text{C}$ -free  $\text{CO}_2$  exhausted from motor vehicles. (2) the values of  $^{14}\text{C}$  concentration in average for the needles grown in the Higashiyama Campus were lower by 6.2% and 7.4% in 2005 and 2008, respectively, compared to an average value of  $1.081 \pm 0.016$  for the plants grown in the rather clean atmosphere almost free from artificial  $\text{CO}_2$  at the Tibetan Plateau at the altitude of 5000m above the mean sea level. (3)  $^{14}\text{C}$  concentrations of the needle samples grown at the Higashiyama campus in 2008 is lower than those grown in 2005. This suggests that the Suess effect is getting larger in the Nagoya city area by about 1% in 2008 than in 2005.

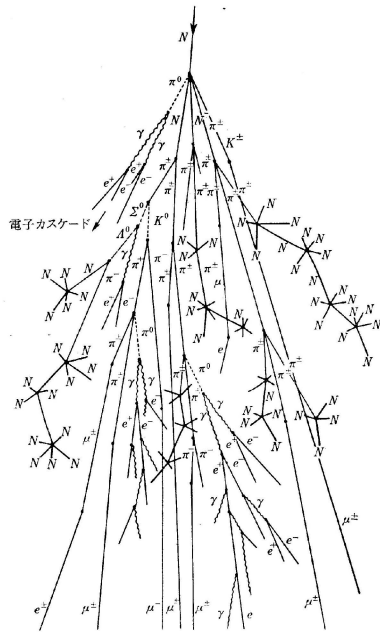
Key words: atmospheric  $\text{CO}_2$ ,  $^{14}\text{C}$  concentration, Suess effect, fossil fuel, pine needle

キーワード：大気中二酸化炭素， $^{14}\text{C}$ 濃度，シュース効果，化石燃料，松葉

## 1. はじめに

放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 年代測定に利用される放射性同位体  $^{14}\text{C}$  は、宇宙線生成核種である。太陽系外から地球に降り注ぐエネルギーの高い銀河宇宙線が、地球大気を構成する窒素、酸素などの原子核と衝突して核反応を起こし、生成された二次粒子がさらに核反応をおこして核反応の規模が拡大する。高エネルギー宇宙線と大気中の原子核との衝突のモデルを図1に示す(小田1972)。こうした粒子衝突、核反応過程において二次的に生成された中性子が、大気中に多量に存在する窒素の原子核と反応して  $^{14}\text{C}$  が生成される。地表  $1\text{cm}^2$  あたり毎秒2個の  $^{14}\text{C}$  が作られるとされる。

一方、原子爆弾による  $^{235}\text{U}$  の核分裂や水素爆弾による水素の熱核融合反応において過剰の中性子が作られる。大気圏内でこうした核兵器実験が行われると生成された中性子が大気中に広がり、それらが大気中の窒素原子核と核反応を起こして、大気中にて  $^{14}\text{C}$  が生成される。また、核兵器実験ほど大規模ではないが、原子力発電においても  $^{14}\text{C}$  が生成され、さまざまな形で環境中に放出される。これらを人工起源の  $^{14}\text{C}$  と称する。1950年代後半から1960年の始めにかけて、米ソ両国による核兵器開発競争により大気圏内で核兵器実験が実施され、これに伴って大量の  $^{14}\text{C}$  が人工的に作られた。核兵器の爆発により発生するキノコ雲は成層圏に達しており、成層圏内でも  $^{14}\text{C}$  が生成されている(Nakamura et al.1994)。



6-2 図 高エネルギーの1次宇宙線が大気上層で空気の原子核と衝突し、核子カスケードと電子カスケードの集積としてあらゆる種類の粒子を作りながら発達、消滅していくようす。これは粒子の数、その比率等を忠実に表わしたのではない。

図1 大気圏内における、高エネルギー宇宙線と大気中の原子との核反応 (小田 (1972) による)

大気圏内の核実験による大気中  $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  濃度の経年変動の一例を図2に示す(中村ほか1987: Nakamura et al 1987). 木曾ヒノキの年輪, 硬骨カイメンの年輪及び生育した年のわかった松葉について  $^{14}\text{C}$  濃度を測定することにより, 対流圏の二酸化炭素の  $^{14}\text{C}$  濃度を求めたものである. 北半球の対流圏大気中の二酸化炭素の  $^{14}\text{C}$  濃度は, 図2のような経年変動を経たと考えて良い (Hua and Barbetti 2004). 図2の縦軸のうち左側の  $\Delta^{14}\text{C}$  は, 試料の  $^{14}\text{C}$  濃度の標準初期濃度からのずれを, さらに標準初期  $^{14}\text{C}$  濃度で除して1000分率をとったもの(後述の(1)式)である.  $\Delta^{14}\text{C}$  が1000‰のときは, 試料の  $^{14}\text{C}$  濃度が標準初期  $^{14}\text{C}$  濃度の2倍であることを意味する. 右の縦軸は, 標準初期  $^{14}\text{C}$  濃度を1.000としたときの試料の  $^{14}\text{C}$  濃度を示す. 2.000の値は, 試料の  $^{14}\text{C}$  濃度が標準初期  $^{14}\text{C}$  濃度の2倍であることを示す. 1962年には, 大気圏内で大規模な核兵器実験が行われたが, 1963年には米ソ間の条約締結により中止され, それ以降は地表下での核実験が主流になった. 1964年の  $^{14}\text{C}$  濃度のピークは, 成層圏内で作られた  $^{14}\text{C}$  の多くが対流圏に降下したためである. 1964年以降, 対流圏内の  $^{14}\text{C}$  は, 海洋との二酸化炭素交換により大気中から海洋へと移行して薄められてきた(図2の硬骨カイメンの  $^{14}\text{C}$  濃度を参照). ここで注意すべきことは, 核実験の実施場所が, ほぼ米ソの領土内の限られた地点にあることである. 従って, 図2の  $^{14}\text{C}$  濃度のピークの大きさは, 地表で核実験が行われた

場所に依存して、強い緯度依存性を示すが、大気圏内核実験が停止された後は、経年と共に徐々に緯度効果は薄れる。しかしながら、実験が開始された前後の1955-1970年の間には、大気中二酸化炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度には、緯度依存性がある (Hua and Barbetti 2004)。一方、1970年頃から2000年にかけての $^{14}\text{C}$ 濃度の単調な減少区間については、図1に示される $^{14}\text{C}$ 濃度の変動パターンは全地球的なグローバルものと考えて良い。すなわち、西暦年と $^{14}\text{C}$ 濃度がほぼ一対一の対応を示す。

一方では、産業革命以後の化石燃料使用の増大により、大気中二酸化炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度は希釈されてきた。これは Suess 効果と呼ばれる (Suess 1955)。化石燃料の使用により、大気中に二酸化炭素が放出されてきたため、大気中の二酸化炭素の濃度が1850年頃に急増し始め、1950年以降には特に急激に増大して現在に至っていることはよく知られている (Etheridge et al 1996)。

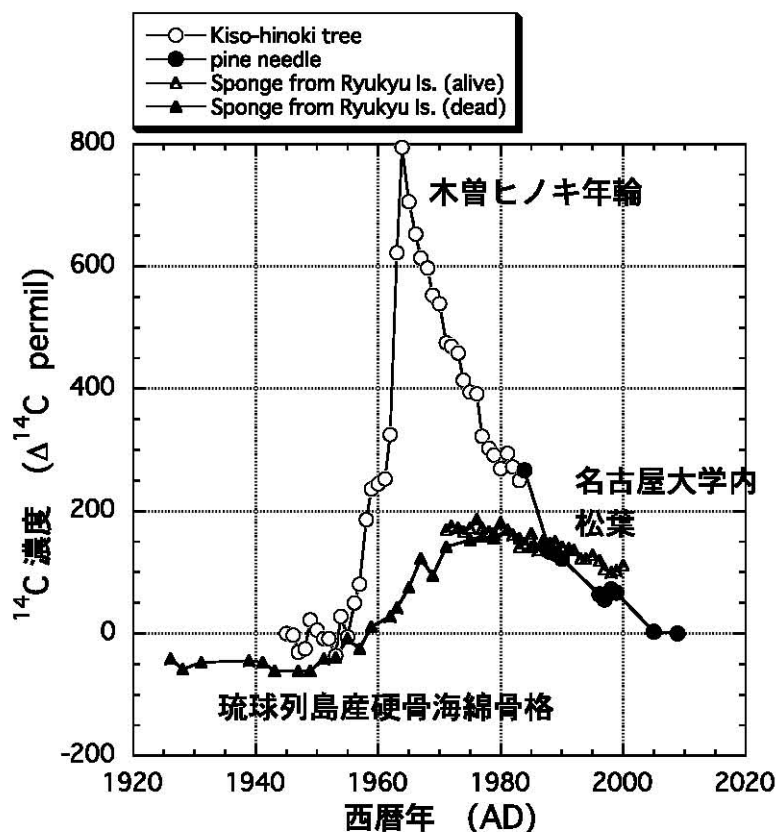


図2 大気中及び海水中の炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度経年変動

琉球列島産硬骨カイメン骨格の $^{14}\text{C}$ 濃度は森 (2000) による。

名古屋大学では1983年から、大学周辺大気の大気自動車排気ガス等による汚染の程度や状況を調査する目的として、名古屋大学東山キャンパス内の松葉を採集しその $^{14}\text{C}$ 濃度

経年変動を調査している (図 2 ; Nakamura et al 1990). 本稿では, 2005 年および 2008 年に形成された松葉の  $^{14}\text{C}$  濃度を比較して, 経年変化や東山キャンパス内の松の生育場所による  $^{14}\text{C}$  濃度の違いなどを報告する.

## 2. 実験

### 2. 1 名古屋大学東山キャンパス内松葉の採取

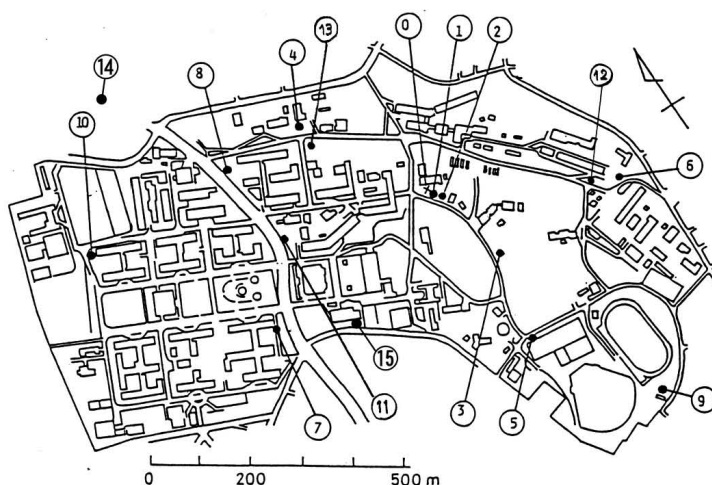


図 3 名古屋大学東山キャンパス内の松葉試料採取地点と地点番号

ゼロ番の地点は, アイソトープ総合センターの有機廃液焼却炉の位置を示す.



写真 1 表 1 の試料番号 14 番の松葉試料を採取した四谷通り交差点南西角の一本松

名古屋大学東山キャンパス内にて, 2005 年に形成された松葉を 2006 年 3 月に, また 2008 年に形成された松葉を 2009 年 5 月に採取した. 採取地点を図 3 に示す. この学内松葉の採取は, 1983, 1988, 1989 年と, 近年まで断続的に行っており, 初期の成果は

Nakamura et al (1990) に報告されている。2006, 2009 年の試料採取地点も、これまでの地点をほぼ踏襲している。松の木の枝先にある新鮮な松葉がついた小枝の先を切り取り、プラスチックバックに入れ実験室に持ち帰った。採取した松葉は、 $^{14}\text{C}$  測定のための試料調製を始める前まで、 $-20^\circ\text{C}$  で冷凍保存した。

## 2. 2 試料調製と $^{14}\text{C}$ 測定

それぞれの試料について、枝先から松葉を 10 数本分取し、水道水で良く洗浄したあとハサミを用いて 2cm の長さに切断した。蒸留水を用いて超音波洗浄したあと、アセトンを用いて超音波洗浄したあと、一晚アセトンに浸して放置した。再度、超音波洗浄したあと、蒸留水を用いて良く洗浄し、その後は、 $^{14}\text{C}$  年代測定のための通常の化学処理と同様にして、1.2 規定塩酸、1.2 規定水酸化ナトリウム水溶液、1.2 規定塩酸を用いて順次洗浄した。その後、蒸留水で洗浄したあと乾燥した。

乾燥した松葉試料を、約 6mg 分取し助燃剤である線状酸化銅約 500mg と共に石英ガラス試験管に詰め、真空装置で排気してガラス試験管内の空気を完全に除去した。次に石英ガラス管をパーナーで溶かして封じきり、試料および酸化銅の入ったガラス管を電気炉で  $900^\circ\text{C}$  に加熱して試料を燃焼し、試料に含まれる炭素を全て二酸化炭素に変えた。真空装置と冷媒を用いて、生成された二酸化炭素を分離・精製し、鉄粉末触媒による水素還元法で二酸化炭素をグラファイトに変えた。合成したグラファイトをアルミニウム製の試料ホルダーに充填圧縮して直接の分析試料であるグラファイトターゲットを作成し、その炭素同位体組成 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比) をタンデトロン加速器質量分析装置を用いて測定した。

炭素同位体組成比の表示は、さまざまな方法が用いられているが、ここでは、放射性炭素年代測定の標準初期濃度 (西暦 1950 年の標準  $^{14}\text{C}$  濃度として、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{AD}1950}$  で表される) に対する比の値  $R$  ((1) 式), あるいは, (2) 式で定義される偏差を千分率で表現する (Mook and van der Plicht 1999)。なお、この際に、タンデトロンを用いて測定した  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を用いて、試料及び標準体の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比について炭素同位体分別の補正を行った (Mook and van der Plicht 1999)。

$$R = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample, corr}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{AD}1950, \text{corr}} \text{ ----- (1)}$$

$$\Delta^{14}\text{C} (\text{‰}) = [R - 1.0] \times 1000 \text{ ----- (2)}$$

ここで、添字の「corr」は、炭素の同位体分別の補正が為されていることを示す。また、松葉試料については、松葉を採取してから  $^{14}\text{C}$  測定を実施するまでの、 $^{14}\text{C}$  の放射性崩

壊による減衰を補正した。

表1 名古屋大学東山キャンパスに生育する松の葉の $\delta^{13}\text{C}$ および $^{14}\text{C}$ 濃度

試料採取年	2005年生育分			2008年生育分			松葉採取場所, コメント
	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	$^{14}\text{C}$ conc. (R in Eq.1)	Lab code # (NUTA2-)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	$^{14}\text{C}$ conc. (R in Eq.1)	Labcode # (NUTA2-)	
1							RIC 焼却炉横
2	-27.5	1.0214±0.0037	12515	-29.1	1.0009±0.0038	14681	年測第1実験室玄関
3	-25.6	1.0177±0.0036	12517				環境医学研究所の東
3'				-29.1	1.0061±0.0038	14686	STE 宇宙線望遠鏡北
4	-28.9	1.0175±0.0037	12518				工学部超高压電子顕微鏡施設
5	-25.6	1.0152±0.0037	12519	-29.2	1.0040±0.0038	14682	総合グラウンドテニス場
6	-26.4	1.0200±0.0036	12520	-27.6	1.0042±0.0038	14687	旧プラズマ研究所の北
7							経済学部東, 枯れて伐採
8	-29.0	1.0003±0.0036	12521	-26.0	0.9966±0.0035	14880	名大生協バス道路
9	-29.5	1.0169±0.0037	12522	-26.9	1.0138±0.0036	14881	総合グラウンド南
10	-28.2	1.0178±0.0037	12523				鏡池南
10'				-28.4	1.0085±0.0036	14882	工学部1号館玄関横
11	-28.0	1.0015±0.0036	12525				名大郵便局南
11'				-28.4	1.0092±0.0036	14883	理学部A2館玄関前
12	-27.6	1.0105±0.0037	12526	-29.5	1.0124±0.0036	14884	環境学研究科環境館玄関
13	-30.2	1.0291±0.0033	13392	-28.4	1.0077±0.0038	14683	工学部6号館出入坂道
14				-28.1	0.9799±0.0035	14885	四谷通り交差点
15	-30.1	1.0191±0.0026	13603	-28.6	1.0030±0.0036	14887	古川記念館裏東端

注) 場所番号は, 図3による。

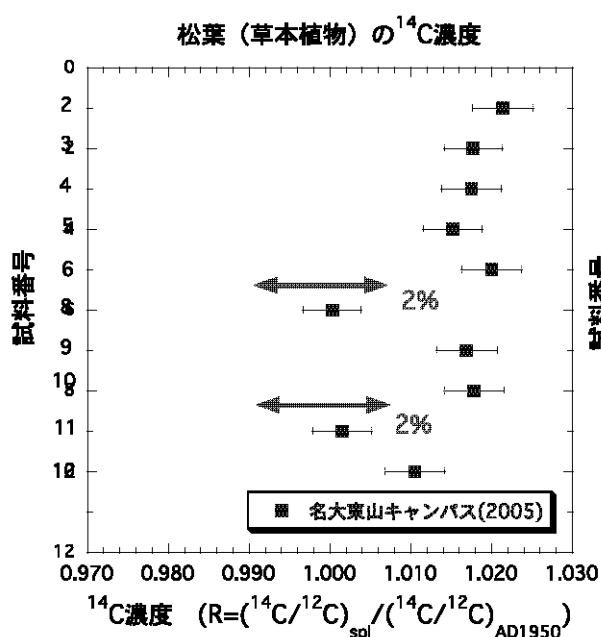
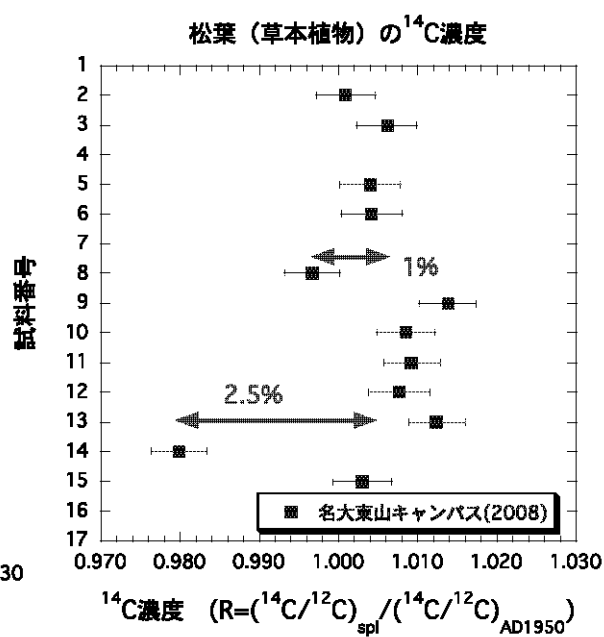
### 3. 測定結果および考察

試料の採取地点,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ,  $^{14}\text{C}$ 濃度, 実験室番号を表1に示す。また, 試料の $^{14}\text{C}$ 濃度を比較して図4及び図5に示す。

#### 3.1 生育場所による $^{14}\text{C}$ 濃度変動

図4に示されるように, 2005年に形成された松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度は, 2地点⑧と⑩で, 他の松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度に比較して著しく低い。ずれは, 約2%程度である。この2地点は, 名古屋大学東山キャンパスを縦断する主要道路となっており自動車の交通量は多い。太陽光がある間に自動車から排出された二酸化炭素は光合成により松葉に取り込まれる。従って, 2地点⑧と⑩の松葉が成長する際に固定された炭素は, 自動車の排気ガス起源のデッドカーボン(石油に含まれる炭素は, 炭素固定されてから十分に長い時間が経過しているため含まれていないはずの $^{14}\text{C}$ は全て放射性崩壊で失われており, 現在では $^{14}\text{C}$ を含まないため,  $^{14}\text{C}$ が死滅(失われた)炭素としてデッドカーボンと呼称される)か

ら構成される  $\text{CO}_2$  が多く混ざっている大気中二酸化炭素であるため、 $^{14}\text{C}$  濃度が低くなる。大気中二酸化炭素の増加は、1960年から1980年にかけて310ppmから340ppmに増加している。すなわち、1.5ppm/年であり、その割合は、1.5ppm/340ppm=0.001と0.1%程度である。一方、道路のごく近傍とそれ以外の場所（東山キャンパス内で）による差は1%～2.5%のずれがあることから、化石燃料起源の二酸化炭素の供給源の近傍では Suess 効果が相対的に大きくなっていることがわかる。

図4 2005年に形成された松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度図5 2008年に形成された松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度

他方、人里離れたクリーンな空気が存在する場所として、チベット高原の標高5000mに位置するプマユム湖(28.6N, 90.4E)周辺を例にとると、ここでの大気中二酸化炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度は、2006年に形成された植物の $^{14}\text{C}$ 濃度を用いて評価すると、5点の試料のR値の平均値と1標準偏差は $1.081 \pm 0.016$ となっており、この値は、大都市の近郊に位置する名古屋大学東山キャンパスにて形成された松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度と比較すると約6～7%高く Suess 効果の影響が小さいことがわかる。これは、植物体形成における地理的な条件の違いから説明できる(中村ほか2009)。

### 3. 2 $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化

名古屋大学東山キャンパス内にて2005年に形成された松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度について、特に Suess 効果の大きい2点の試料(表1のNo.8, 11)を除いて、 $^{14}\text{C}$ 濃度の平均を求めると $1.0185 \pm 0.0048$ と得られる。同様に、2008年に形成された松葉の $^{14}\text{C}$ 濃度について、



特に Suess 効果の大きい2点の試料(表1のNo.8, 14)を除いて,  $^{14}\text{C}$ 濃度の平均を求めると  $1.0070 \pm 0.0041$  となる. この生育年の違う松葉試料から, 3年間の  $^{14}\text{C}$ 濃度の平均的な変化をみると,  $0.0115 \pm 0.0063$  となり, 3年間で約1%程度  $^{14}\text{C}$ 濃度が薄まっていることがわかる. これは, 化石燃料起源の二酸化炭素放出による Suess 効果の経年変化ととらえることができる.

東山キャンパス周辺の大気はもちろんのこと, 名古屋の大気も, 日本を覆う大気も, 大気大循環に基づき, 他所へ移動していくはずである. 移動と共に攪拌され大気は一樣になる. 二酸化炭素の  $^{14}\text{C}$ 濃度も同様である. 従って, 地球全体で同様な Suess 効果の経年変化がみられると思われるが, 直接的に化石燃料燃焼による二酸化炭素放出の影響のないクリーンな空気について, 含まれる二酸化炭素の  $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化を観測して, 名古屋大学東山キャンパス内のそれと比較することを検討したい.

#### 4. まとめ

名古屋大学東山キャンパス内の十数地点にて2005年および2008年に形成された松葉の  $^{14}\text{C}$ 濃度について, 名古屋大学年代測定総合研究センターの加速器質量分析計を用いて測定した. その結果, 以下のことが明らかとなった. (1) キャンパス内の松葉生育地点のうち特に車道の近くの地点が他の箇所と比較して,  $^{14}\text{C}$ 濃度が1~2.5%低いことが, 確認された. この効果は, 車の排気ガスに含まれる化石燃料起源の二酸化炭素に起因すると考えられる. (2) 東山キャンパス内で生育した松葉の  $^{14}\text{C}$ 濃度は, 直接的に化石燃料燃焼による二酸化炭素放出の影響の少ないクリーンな空気に含まれる二酸化炭素を固定した植物の  $^{14}\text{C}$ 濃度に比較して, 2005年で6.2%, 2008年で7.4%低いことが示される. 名古屋の大気は慢性的に Suess 効果が高いことがわかる. (3) 2005年から2008年へと3年の時間経過により, Suess 効果は約1%程度大きくなっている.

#### 参考文献

- D.M. Etheridge, L.P. Steele, R.L. Langendeld, R.J. Francy, J-M. Barnola, V.I. Morgan (1996) Natural and atmospheric changes in atmospheric  $\text{CO}_2$  over the last 1000 years from air in Antarctic ice firn. *J. Geophys. Res.*, 101, 4115-4128.
- Q. Hua and M. Barbetti (2004) Review of tropospheric bomb  $^{14}\text{C}$  data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon*, 46(3) 1273-1298.
- W.G.Mook and van der Plicht (1999) Reporting  $^{14}\text{C}$  activities and concentrations. *Radiocarbon*, 41, 227-239.

- 森矛都美 (2000) 硬骨海綿骨格中の  $^{14}\text{C}$  濃度変動. 第 13 回名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計シンポジウムにて報告.
- 中村俊夫, 中井信之, 木村雅也, 大石昭二, 服部芳明, 木方洋二 (1987) 樹木年輪 (1945-1983) の  $^{14}\text{C}$  濃度変動, 地球化学, 21, 7-12.
- T. Nakamura, N. Nakai and S. Ohishi (1987) Applications of environmental  $^{14}\text{C}$  measured by AMS as a carbon tracer, *Nucl. Instrum. and Methods in Nucl. Physics*, B29, 355-360.
- T. Nakamura, N. Nakai and M. Furukawa (1990) Techniques of Tandem Accelerator Mass Spectrometry and Their Applications to  $^{14}\text{C}$  Measurements. Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research – Evolution by Accelerators-. January 24-26, 1990 held at Mito, Ibaraki, Japan, 596-601.
- T. Nakamura, T. Nakazawa, H. Honda, H. Kitagawa, T. Machida, A. Ikeda, E. Matsumoto (1994) Seasonal variations in  $^{14}\text{C}$  concentrations of stratospheric  $\text{CO}_2$  measured with accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instrum. and Methods in Nucl. Physics*, B92, 413-416.
- 中村俊夫・渡邊隆広・太田友子・藤井智康・松中哲也・西村弥亜・朱立平 (2008) 標高 5000m のチベット高原に生育する植物は低地の植物より  $^{14}\text{C}$  濃度が高いのか? 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIX, 110-116.
- 小田稔 (1972) 宇宙線. 裳華房
- H.E. Suess (1955) Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, 122, 415-