

# 陸域環境研究における同位体利用

---

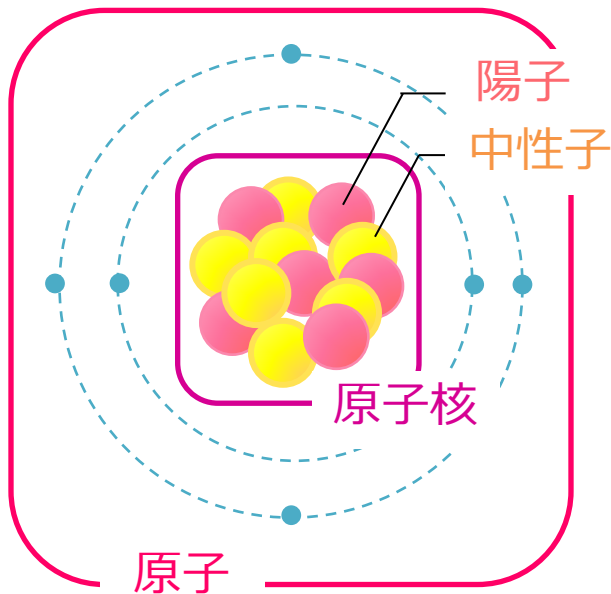
# 目次

---

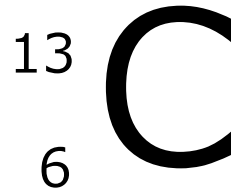
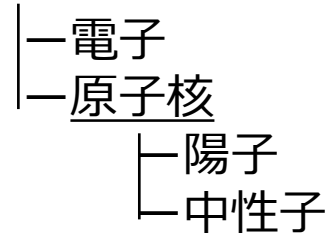
- ◆ 同位体の性質、測定方法
- ◆ 環境中における炭素同位体
- ◆ 環境中における窒素同位体
- ◆ 同位体利用の研究事例

- 
- ◆ 同位体の性質、測定方法
  - ◆ 環境中における炭素同位体
  - ◆ 環境中における窒素同位体
  - ◆ 同位体利用の研究事例

# 同位体の定義



物質：原子から構成されている



元素記号・・・元素の名前  
原子番号・・・陽子の数  
質量数・・・陽子の数 + 中性子の数

## 同位体とは？

→ 原子番号が同じで質量数が異なるもの = 中性子の数が異なるもの

- ✧ 化学的な性質はほぼ同じ  
：化学反応にほとんど違いはない
- ✧ 物理的な性質が異なる  
：原子核の安定性の違い

# 同位体の性質と利用

## 同位体の性質

### ✧ 化学反応

電子の数が同じなので化学的性質はほぼ同じ

→同様の**化学反応**がおこる

### ✧ 同位体分別

原子質量の違いにより結合エネルギーが変化し、**化学反応速度**が変化

→重い同位体ほど反応速度が遅い

### ✧ 生成源の違い

恒星内部での合成、宇宙線による核反応、原子炉内での核反応など

物質の起源により**同位体比**が異なる

✓ トレーサーとしての利用

✓ 物質循環の解明

### ✧ 放射性壊変

不安定な原子核が**放射線**を出して別の原子に壊変する

→安定同位体、放射性同位体

✓ **放射年代測定**

# 同位体の紹介

元素名 (原子量)	同位体	生成源	環境中の存在形態
H(1.0)	$^2\text{H}$ , $^3\text{H}$	原子力施設からの放出 宇宙線による生成： $^{14}\text{N}(n, T)^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}(n, T)^{14}\text{N}$	水など
C(12.0)	$^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{C}$	宇宙線による生成： $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$	生物、ガスなど
O(16.0)	$^{18}\text{O}$		水、生物、ガスなど
N(14.0)	$^{15}\text{N}$		生物、ガスなど
S(32.1)	$^{32}\text{S}$ , $^{34}\text{S}$		ガス、エアロゾルなど
Sr(87.6)	$^{86}\text{Sr}$ , $^{87}\text{Sr}$	地質起源、放射性壊変など	岩石など
Cs(133)	$^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$	原子力施設からの放出	溶存態、土壌と結合
I(127)	$^{129}\text{I}$ , $^{131}\text{I}$	原子力施設からの放出	溶存態、生物へ取り込み

→調べる元素によって得られる情報が異なる！

- ✓ 食物連鎖網の解明
- ✓ 環境中への原子力施設の影響
- ✓ 地層の年代測定

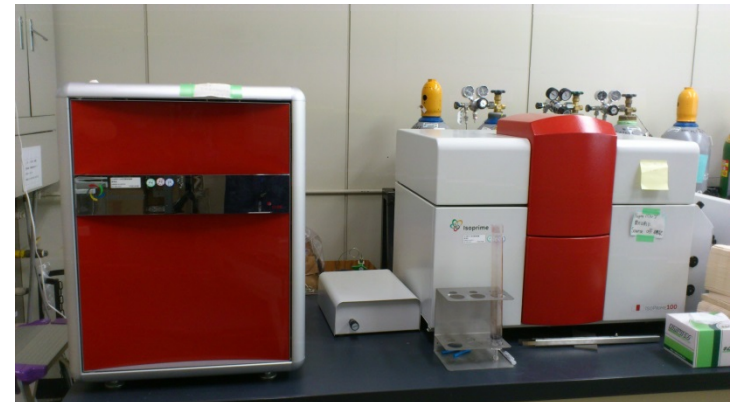
# 同位体に関する測定

## 同位体に関する測定

- ◇ 放射線測定
  - ✓  $\gamma$ 線測定(Ge半導体検出器)
  - ✓  $\beta$ 線測定 (液体シンチレーション検出器)
- ◇ 質量分析
  - ✓ 同位体比質量分析(IRMS)
  - ✓ 加速器質量分析(AMS)



加速器質量分析装置(AMS)



元素分析/質量分析(EA/IRMS)

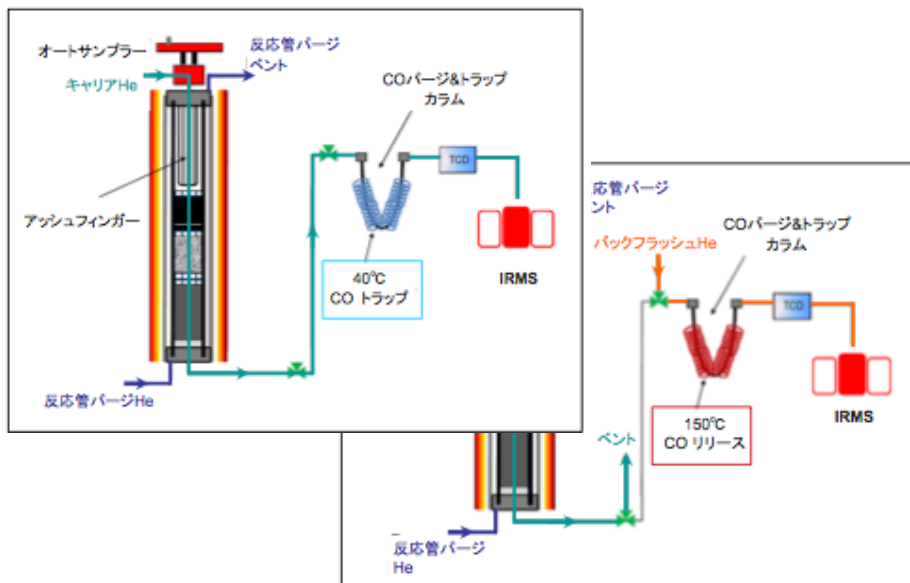
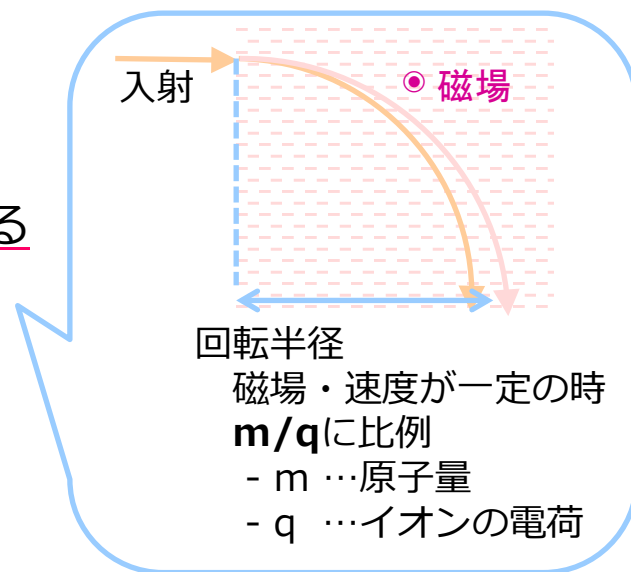
# 同位体に関する測定(IRMS)

## 同位体比質量分析(IRMS)

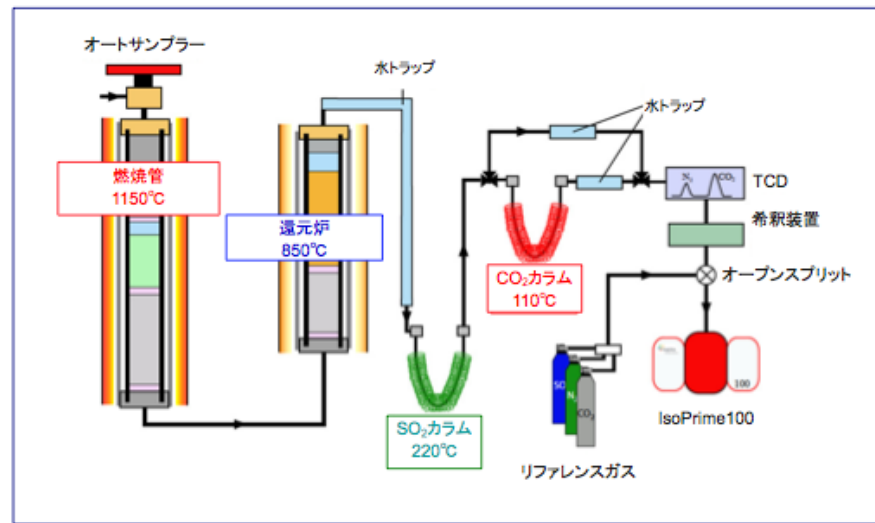
同位体の質量が異なる事を利用し、標準物質と比較して同位体比を測定

1. イオン化した粒子に磁場をかけると軌道が曲がる
2. 回転半径が異なるので同位体を判別可能

✓ 1-318 : IsoPrime100  
→ **N, C, S, O, H** の同位体比を測定可能



▲ H / HO / O 測定モード



▲ CNS / CN / N 測定モード

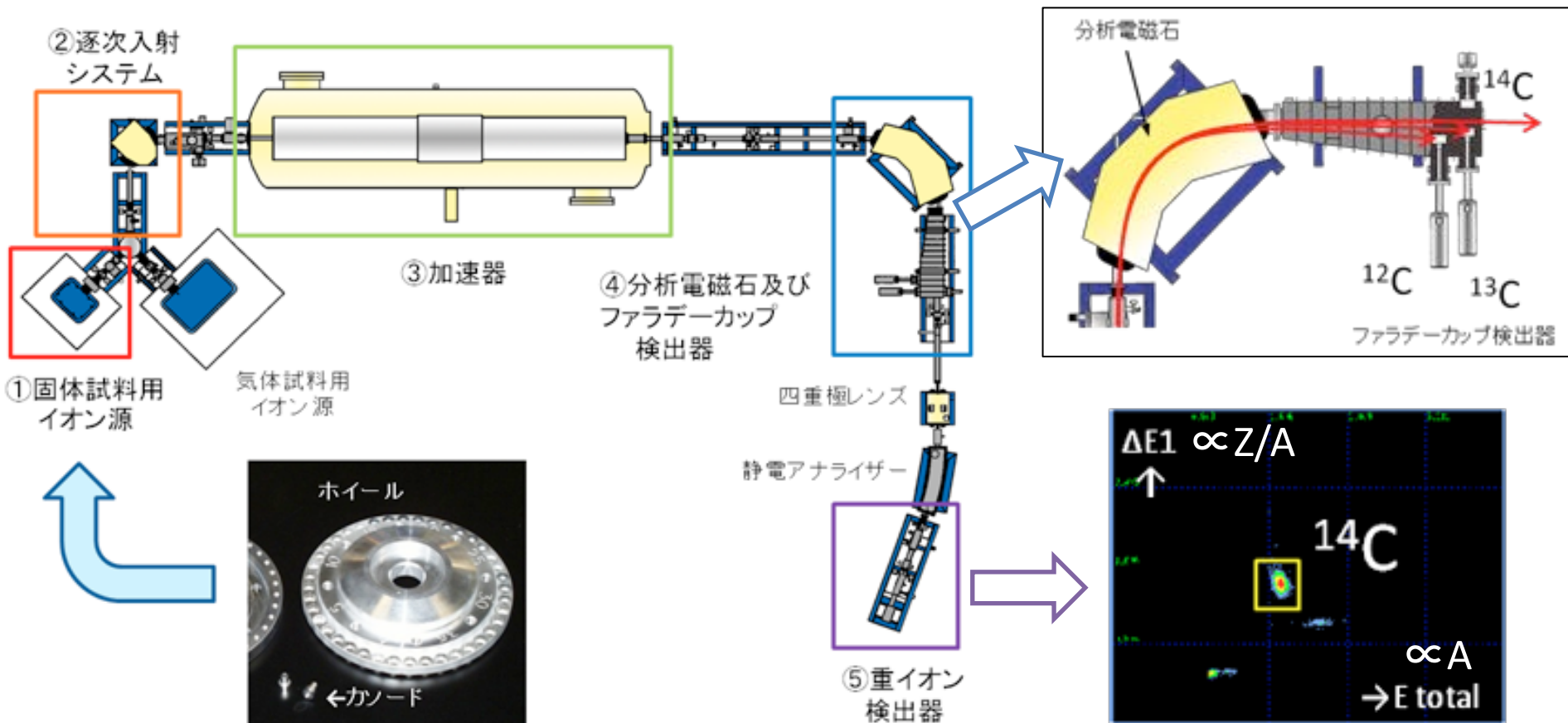


# 同位体に関する測定(AMS)

## 加速器質量分析(AMS : Accelerator Mass Spectrometry)

試料をイオン化して加速器で加速し質量分析を行う。同位体を精度良く分離できるため、微量な同位体の測定が可能。

- ✓ むつ : JAEA-AMS-MUTSU (3MV,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{129}\text{I}$  )
- ✓ 東濃 : JAEA-AMS-TONO (5MV,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$  等)



# 目次

---

- ◆ 同位体の性質、測定方法
- ◆ 環境中における炭素同位体
- ◆ 環境中における窒素同位体
- ◆ 同位体利用の研究事例

# 炭素同位体について

## 炭素の同位体(自然界)

		同位体存在度(%)
$^{12}\text{C}$	安定	98.89
$^{13}\text{C}$	安定	1.11
$^{14}\text{C}$	放射性	$1.2 \times 10^{-10}$

## 炭素同位体比

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{\text{試料の} (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})}{\text{標準物質の} (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})} \right) - 1 \right] \times 1000$$

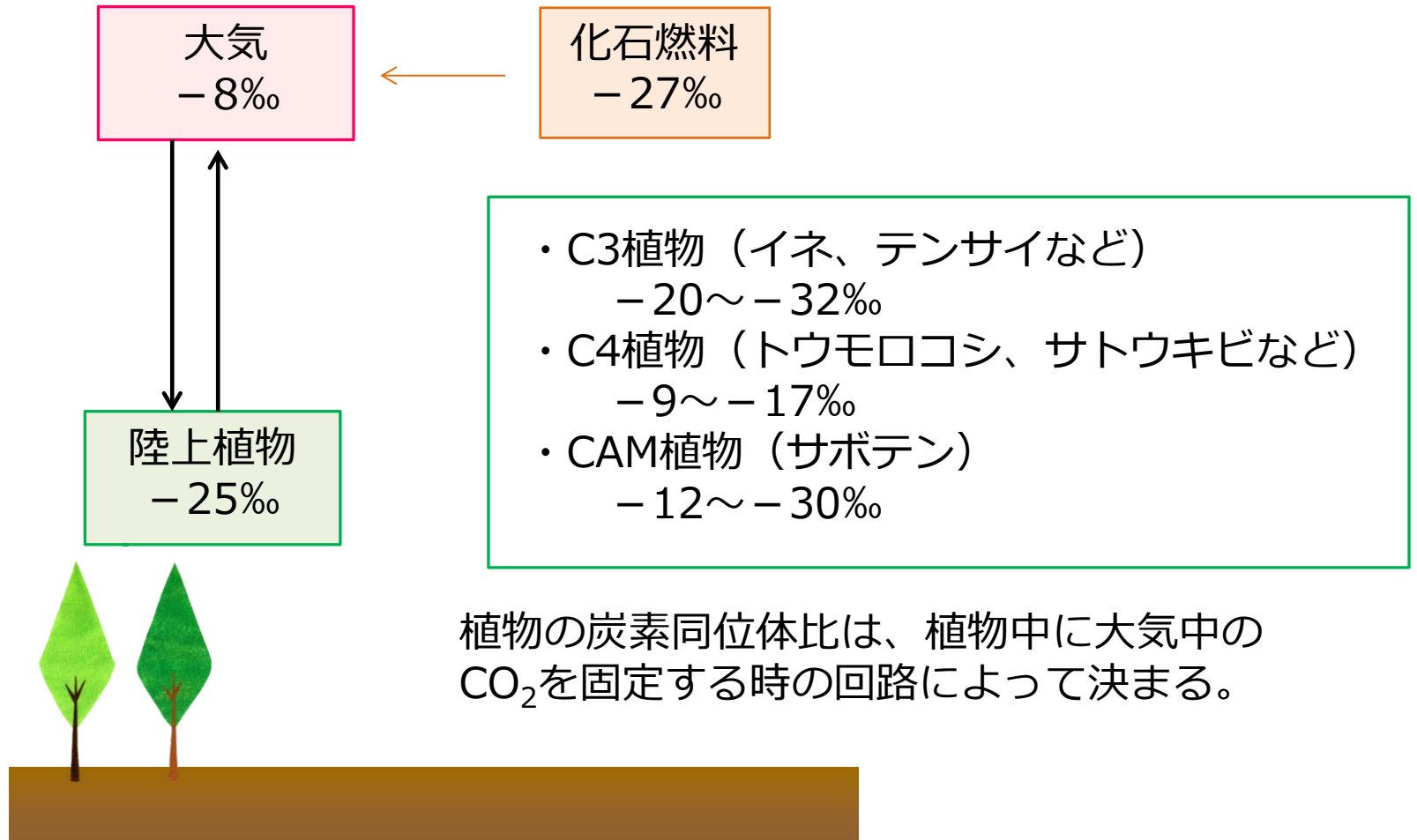
標準物質=ベレムナイト化石の炭酸カルシウム(PDB)

## 同位体分別

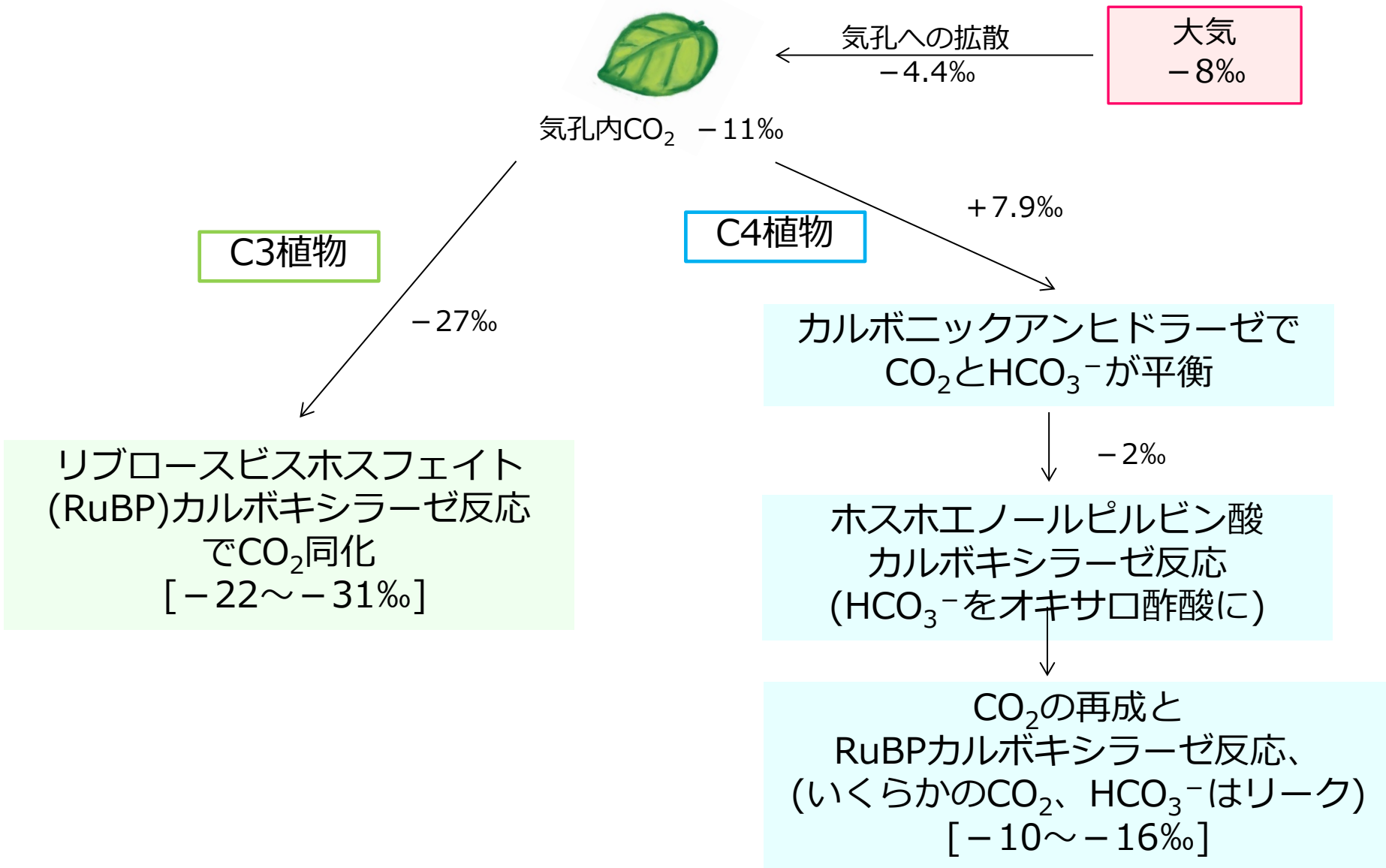
$$\Delta^{13}\text{C} = \frac{\text{プロセス前の} ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{プロセス後の} ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} - 1$$

$\delta > 0$  重い同位体が多い  
 $\delta = 0$  標準物と同じ同位体  
 $\delta < 0$  重い同位体が少ない

# 環境中の炭素同位体比



# C3、C4植物における同位体分別



# 光合成における同位体効果

$$\Delta = a + (b-a) P_{\text{int}}/P_{\text{atm}}$$

$\Delta$  : 大気と植物の $\delta^{13}\text{C}$ の差

$a$  : 細胞膜を通過する際同位体効果 = -4.4‰

$b$  : 炭酸固定系における同位体効果 (C3植物では-29‰、C4植物では-5.7‰)

$P_{\text{int}}$ ,  $P_{\text{atm}}$  : 細胞内と大気中の二酸化炭素分圧

光合成系における同位体効果 (大気 $\delta^{13}\text{C}$ を-7と仮定)

環流比 ( $P_{\text{int}}/P_{\text{atm}}$ )	大気と植物の差	植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値
0	-4.4	-11.4
0.3	-11.78	-18.78
0.5	-16.7	-23.7
0.7	-21.62	-28.62
1	-29	-36

↑  
気孔内外の $\text{CO}_2$   
交換少ない  
光合成活性高い

- 光合成炭酸固定の活性で変化 (活性大→植物 $\delta^{13}\text{C}$ 高)
- 水ストレス、栄養状態で変化  
湿度高い→気孔開く→植物 $\delta^{13}\text{C}$ 低



日変動や年変動  
がある

# 放射性炭素 $^{14}\text{C}$

	同位体存在度	半減期
$^{14}\text{C}$	$1.2 \times 10^{-10}\%$	5730年



安定炭素同位体と同じ挙動をとる

## $^{14}\text{C}$ の生成

1. 天然起源： $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$

年間生成量は、約1.5 PBq

2. 大気圏内核実験：1950–60年代に行われ、bomb  $^{14}\text{C}$ が大量に放出

総生産量は、約213 PBq

3. 原子力施設：燃料や構造材等に含まれるN、C、Oと中性子との反応

総量は約2.8PBq

# 一般的な $^{14}\text{C}$ の指標

$$\delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sam}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

標準物質=1850年前後の木の年輪、米国NISTシュウ酸(SRM4990) など

米国NISTシュウ酸が導入される以前は木材が利用されていたため  
→ 現在でも同位体効果の補正には、 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = -25\text{‰}$ を標準とする。

$$\Delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C}_{\text{sam}} + 25) \times \left( 1 + \frac{\delta^{14}\text{C}}{1000} \right)$$



- 
- ◆ 同位体の性質、測定方法
  - ◆ 環境中における炭素同位体
  - ◆ 環境中における窒素同位体
  - ◆ 同位体利用の研究事例

# 環境中における窒素の安定同位体

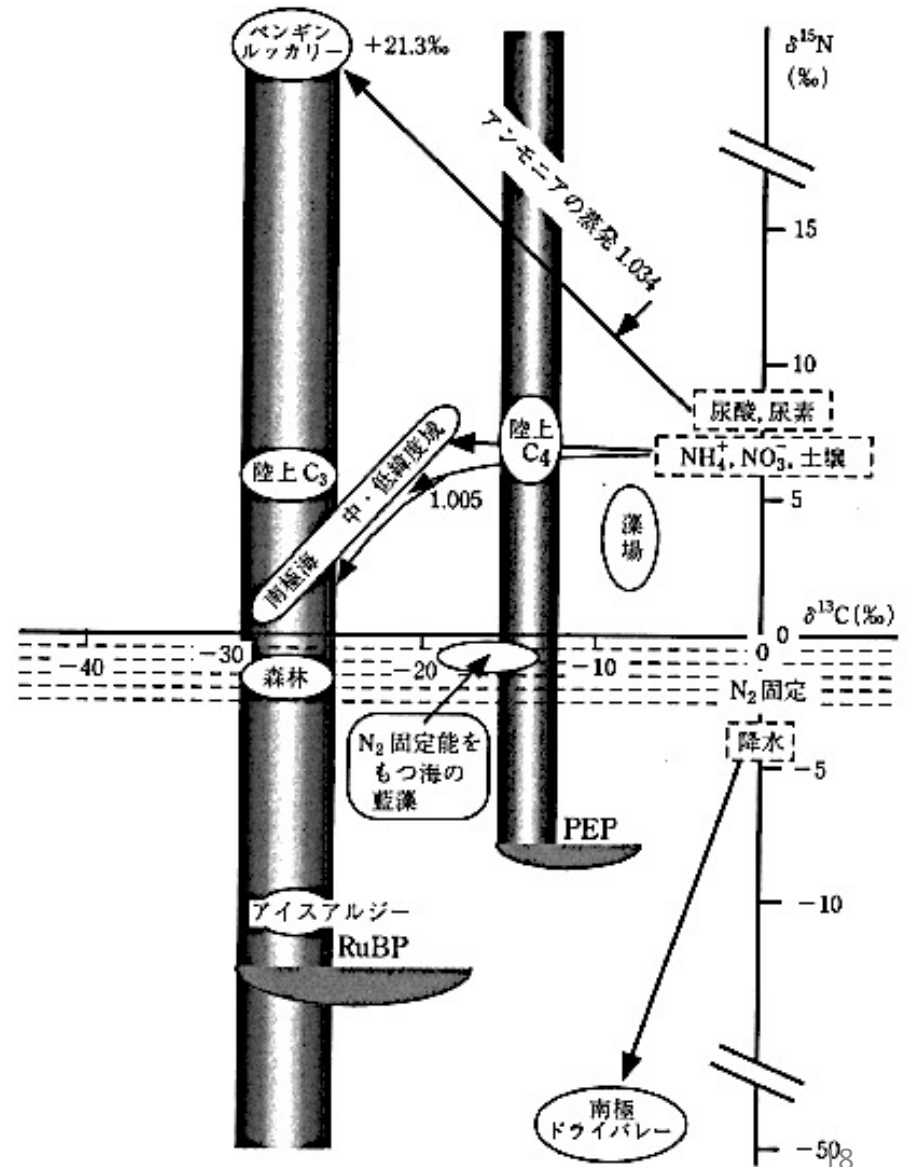
- ・ 窒素安定同位体 :  $^{14}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}$
- [自然界での存在比]
- $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 99.6337\% : 0.3663\%$

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) =$$

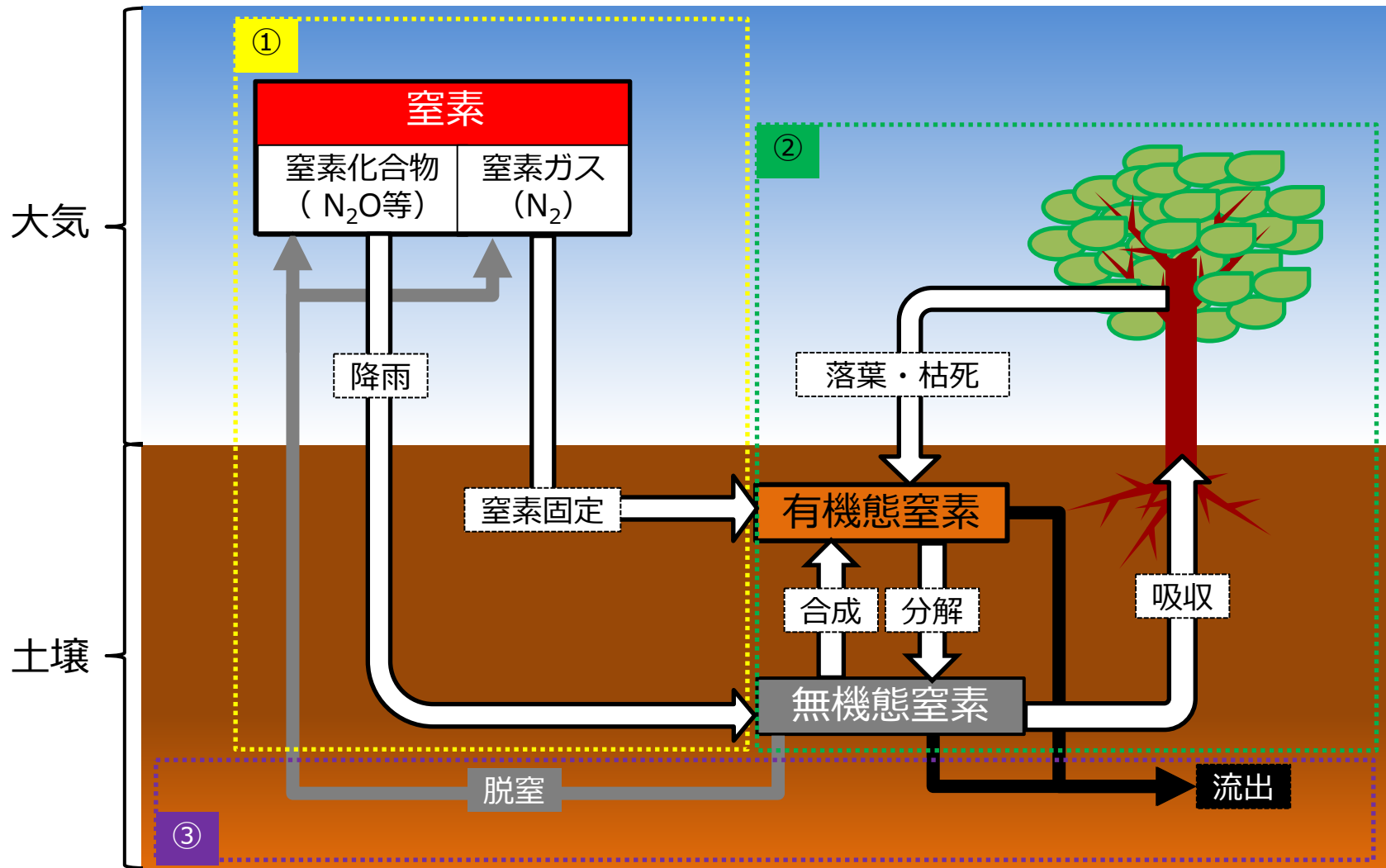
$$\left[ \frac{\text{試料の } (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})}{\text{標準物質の } (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})} - 1 \right] \times 10^3$$

※標準物質：  
大気中の窒素ガス ( $\text{N}_2$ ,  $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ )

生態系における $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ マップ

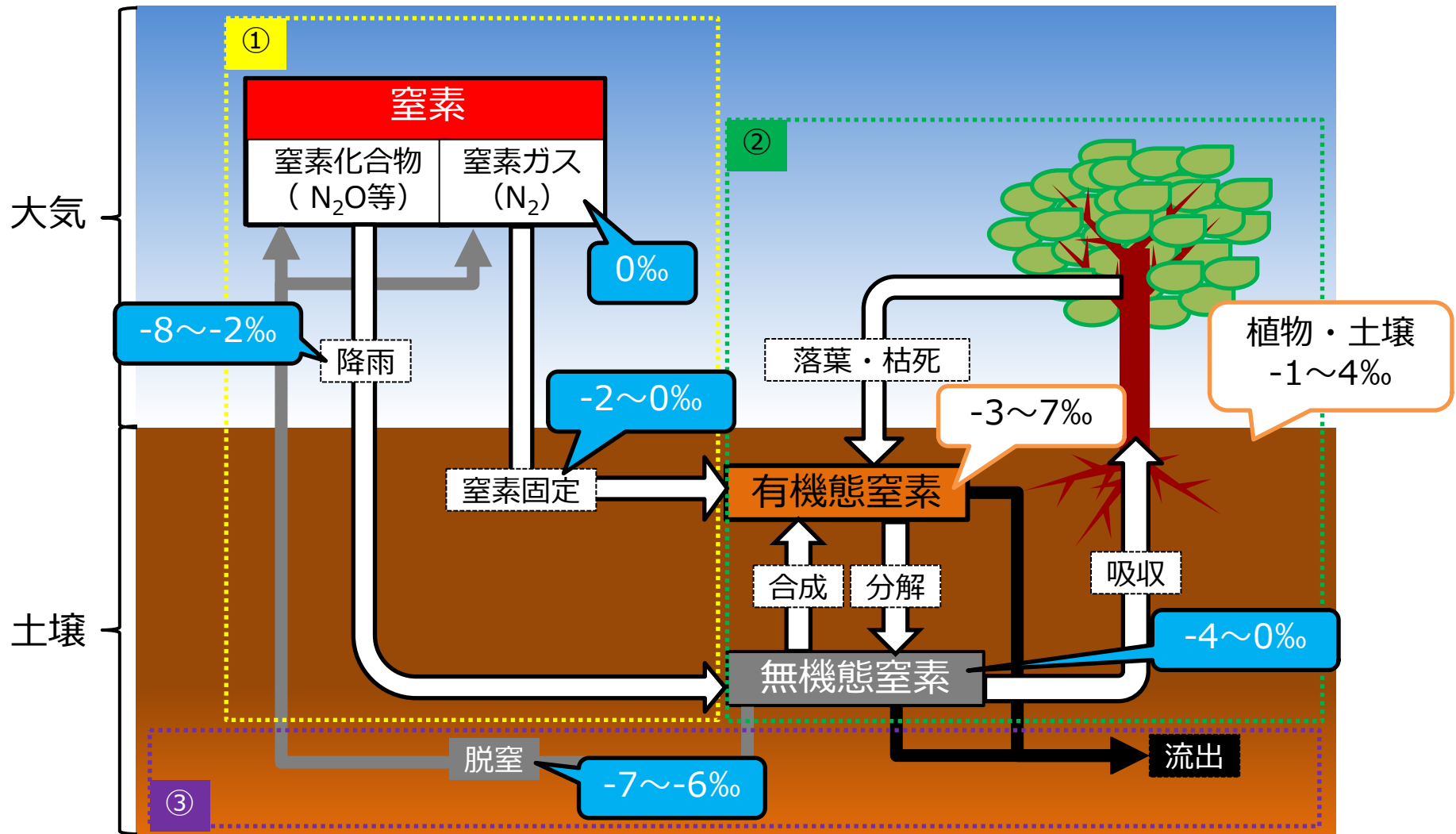


# 陸域生態系の窒素循環



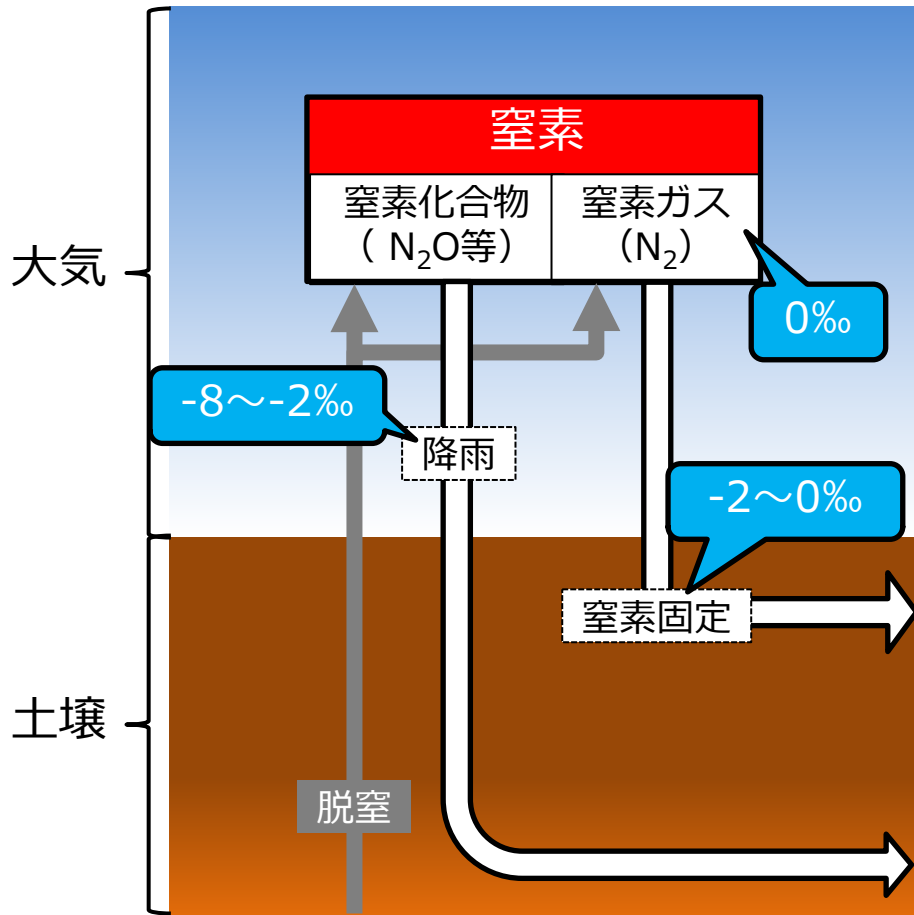
- ① 降雨や微生物の窒素固定によって土壌中へ窒素を供給
- ② 土壌内の窒素を植物が吸収し、その植物の遺体は分解され、分解された窒素は植物に再吸収される
- ③ 流出や微生物の脱窒による土壌中からの窒素の損出

# 陸域生態系の窒素循環における $\delta^{15}\text{N}$ 値



- ① 降雨や微生物の窒素固定によって土壌中へ窒素を供給
- ② 土壌内の窒素を植物が吸収し、その植物の遺体は分解され、分解された窒素は植物に再吸収される
- ③ 流出や微生物の脱窒による土壌中からの窒素の損出

# ① 土壌への窒素供給時の窒素同位体分別

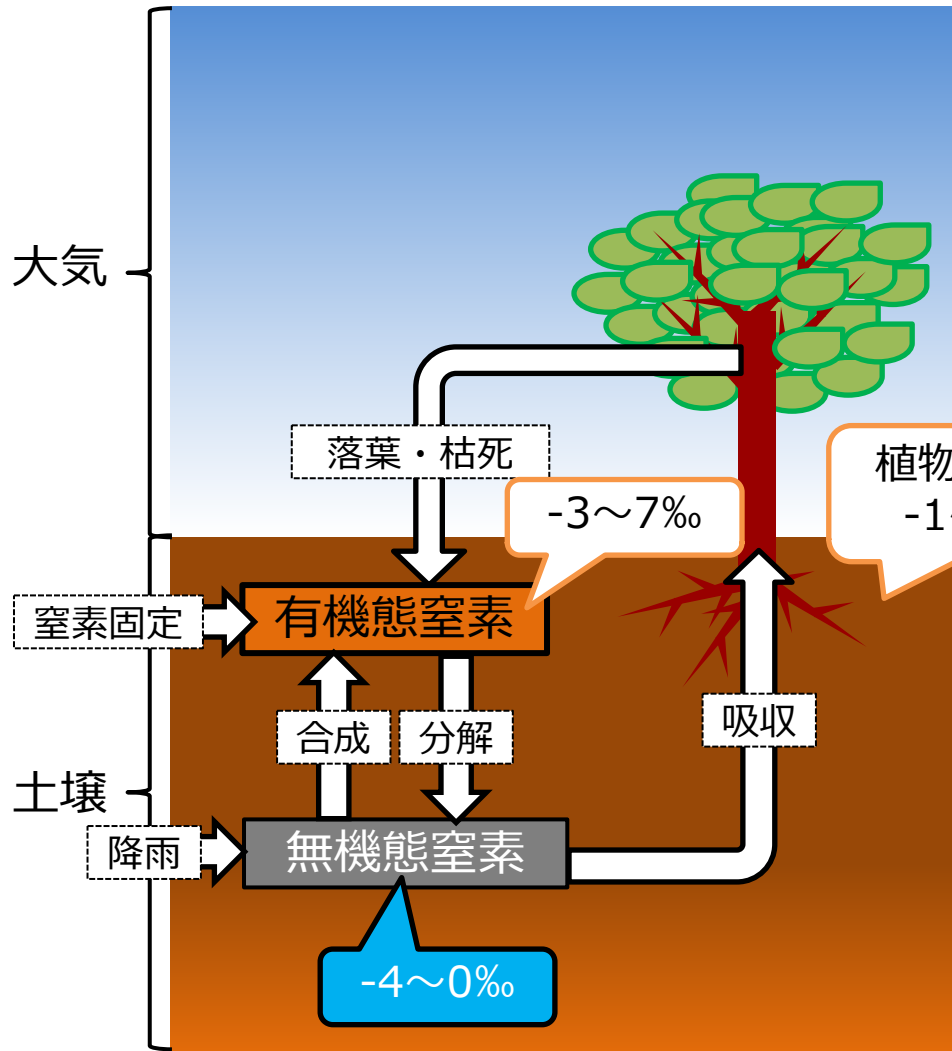


## ○ 大気中の窒素

- 窒素ガス (N<sub>2</sub>) :  
自然界での存在比より0‰
- 窒素化合物 (N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) :  
脱窒時の同位体効果により<sup>14</sup>Nを多く含有  
(後述詳細)
- 窒素固定 :  
マメ科植物に共生する根粒菌 ( *Rhizobium*属  
等の微生物) によってN<sub>2</sub>が菌体に取り込まれ  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を生成

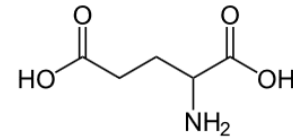


# ② 土壌・植生の窒素循環の窒素同位体分別

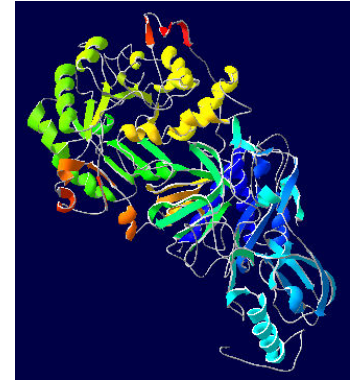


## ○ 有機態窒素：

- ・微生物によりアミノ酸（グルタミン酸等）やタンパク質（酵素等）が合成
- 窒素の濃縮 [ $^{15}\text{N}$ 含有量増加 =  $\delta^{15}\text{N}$ 増加]



アミノ酸（グルタミン酸）  
Wikipedia



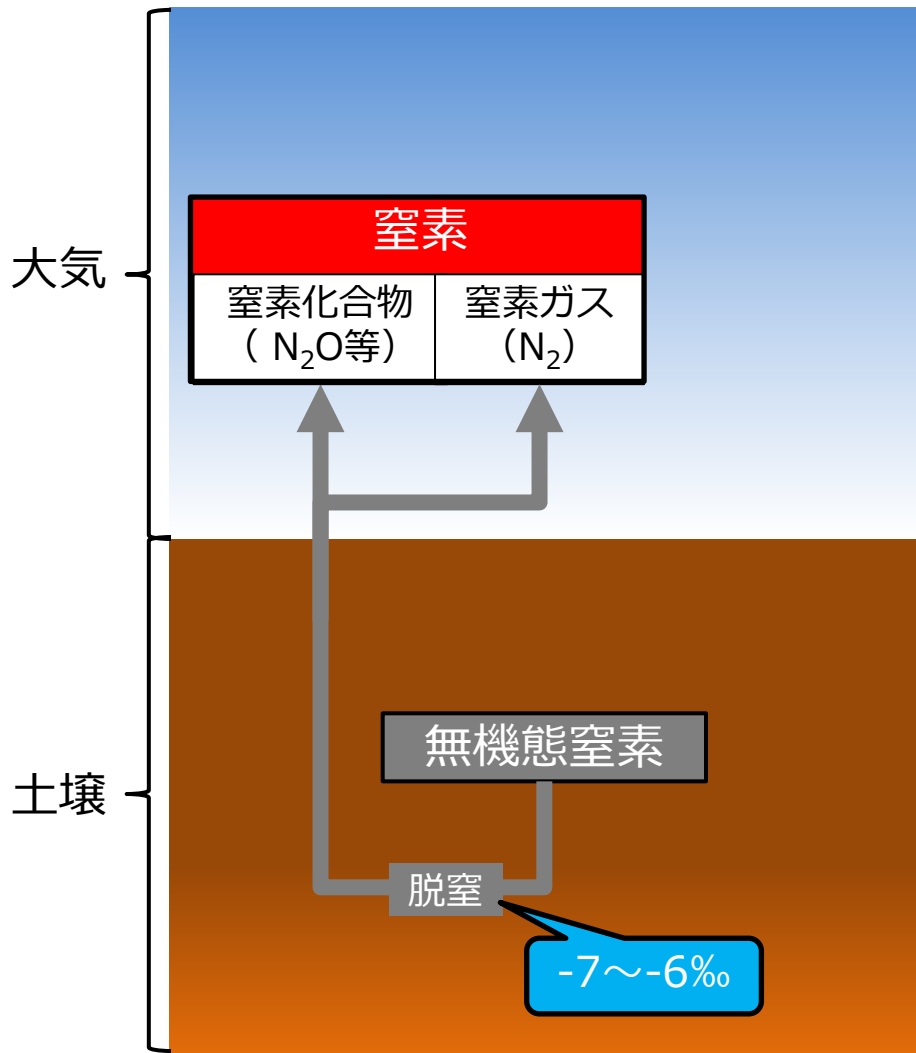
酵素（ウレアーゼ）  
[尿素を $\text{CO}_2$ と $\text{NH}_3$ に分解]  
Wikipedia

- ・植生からの落葉・枯死が分解
- 窒素濃縮物の供給

## ○ 無機態窒素：

- ・大気からの供給
- ・微生物による有機態窒素分解（有機態 $\text{N} \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ ）
- 分解時、同位体分別により $^{14}\text{N}$ から消費 [ $^{14}\text{N}$ 含有量増加 =  $\delta^{15}\text{N}$ 減少]

# ③脱窒時の窒素同位体分別



## ○脱窒

- 脱窒菌 (*Pseudomonas* 属) が無機態窒素 (NO<sup>3-</sup>) を分子化合物(N<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>O)にして大気中に放出
- 同位体効果により<sup>14</sup>Nが優先的に放出  
[<sup>14</sup>N含有量増加 = δ<sup>15</sup>N減少]
- ※脱窒は、嫌気 (低酸素) 条件下でしか発生しない

- 
- ◆ 同位体の性質、測定方法
  - ◆ 環境中における炭素同位体
  - ◆ 環境中における窒素同位体
  - ◆ 同位体利用の研究事例



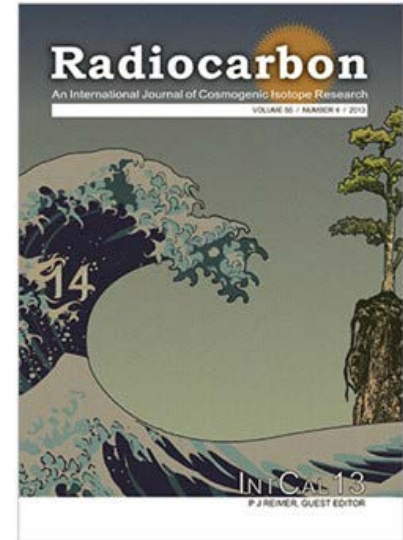
# 同位体を利用した研究事例

## 安定同位体 ( $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ ) の利用

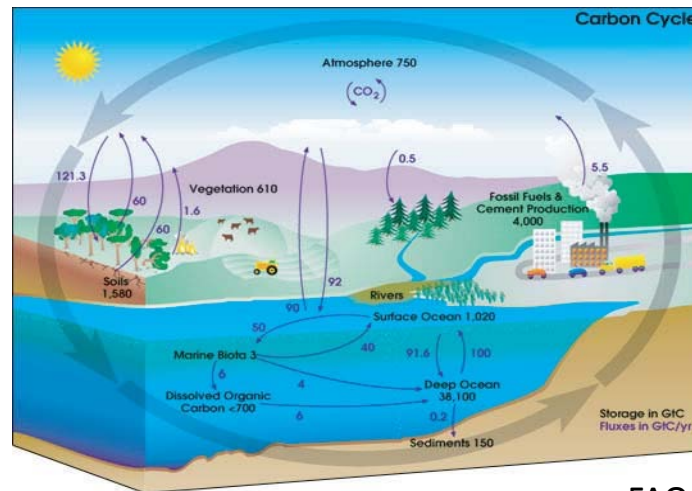
- (1) 過去の植生やその変遷の解明 (環境変遷学、地球科学)
- (2) 食物連鎖網の解析 (生態学)
- (3) 有機物分解プロセスの解明 (土壌科学、地球科学)

## 放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) の利用

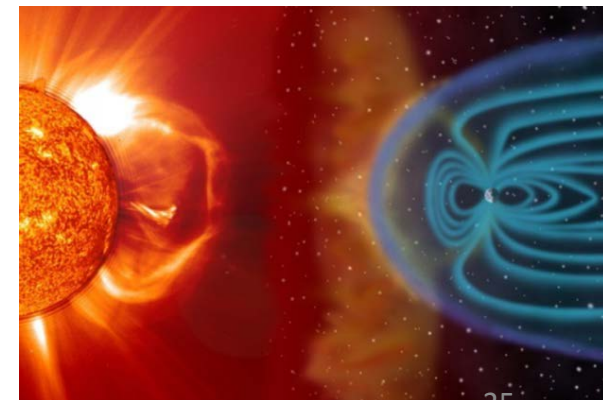
- (4) 年代測定 (年代測定学)
- (5) 原子力施設起源 $^{14}\text{C}$ の環境動態解明 (環境放射能学)
- (6) 炭素循環の解明 (地球科学)
- (7) 太陽活動変動の解析 (宇宙・地球科学)



横浜市環境創造局



FAO



SOHO/LASCO/EIT NASA, ESA

# (1) 過去の植生やその変遷の解明

## 主な原理

土壌や堆積層の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、植生の $\delta^{13}\text{C}$ 値を反映することを利用して、（花粉分析等と併用して）過去の植生やその変遷を調べる。

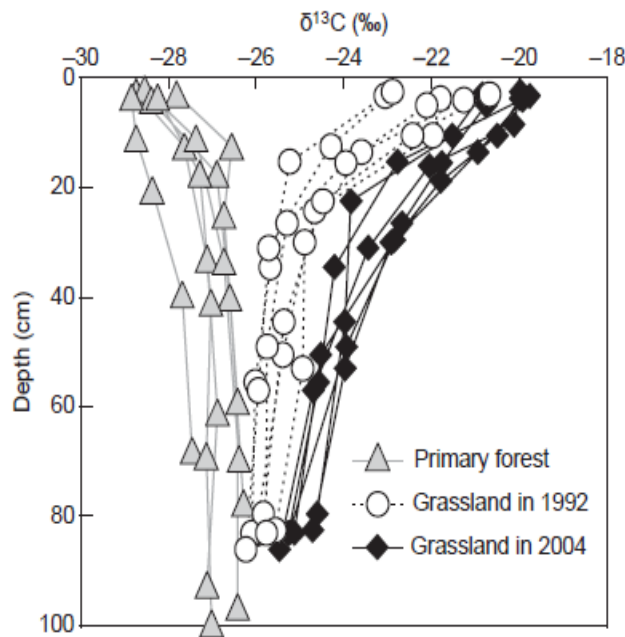
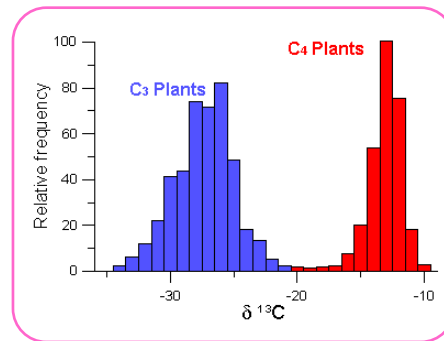
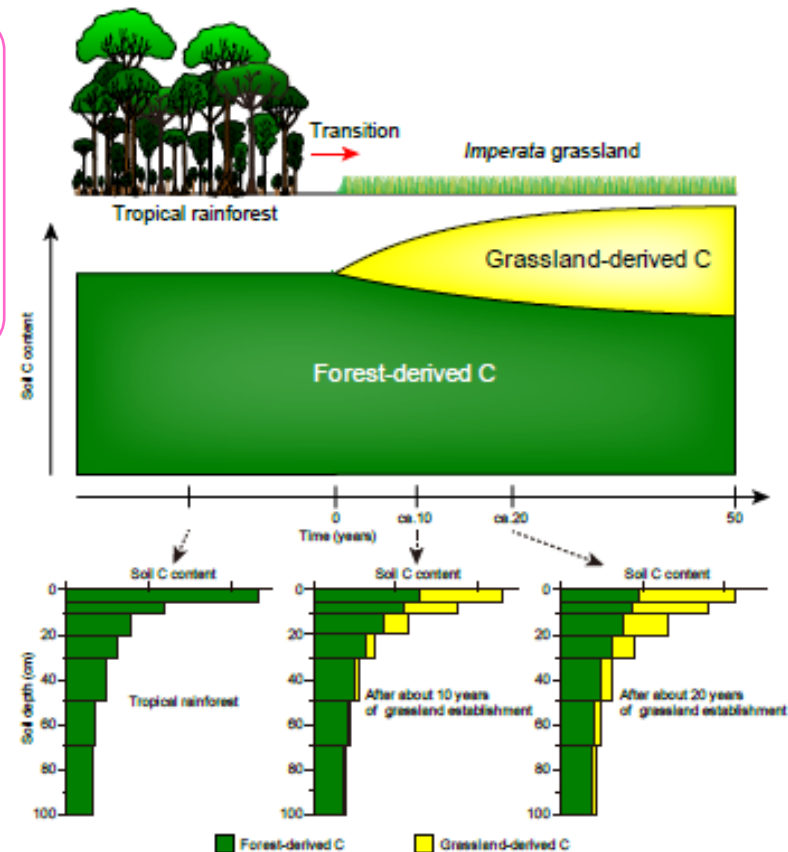


Fig. 1  $\delta^{13}\text{C}$  values of soil organic matter under primary forest, grassland in 1992, and grassland in 2004.  $n = 6$ .

植生遷移前後の土壌中の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化を測定



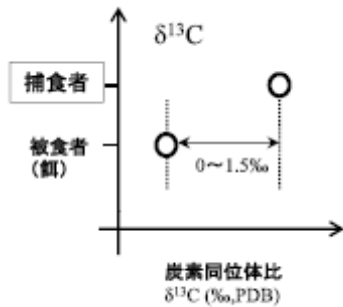
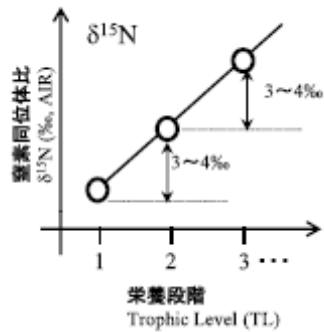
C3植物とC4植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の違いを利用して、土壌炭素の起源を分離



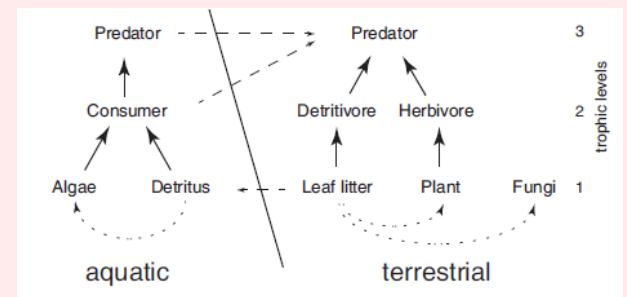
# (2) 食物連鎖網の解析

## 主な原理

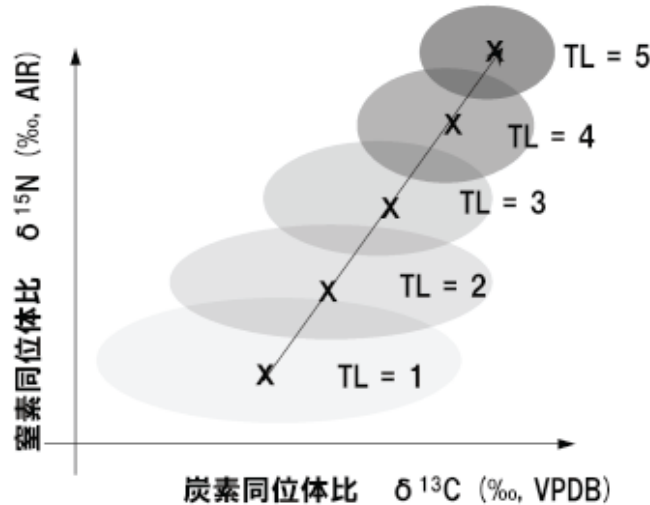
動物の $\delta^{13}\text{C}$ 値や $\delta^{15}\text{N}$ 値は、主に餌の同位体比を反映し、食物連鎖に伴って重い同位体が濃縮することを利用して、生態系の食物連鎖網の解析や栄養段階の推定を行う。



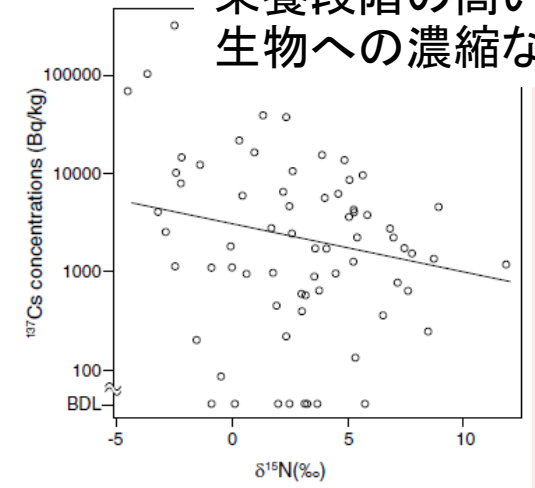
福島 $^{137}\text{Cs}$ の食物連鎖網における移行に利用



栄養段階が1段階上がると、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が3-5‰、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が0-1.5‰高くなる。



栄養段階の高い生物への濃縮なし



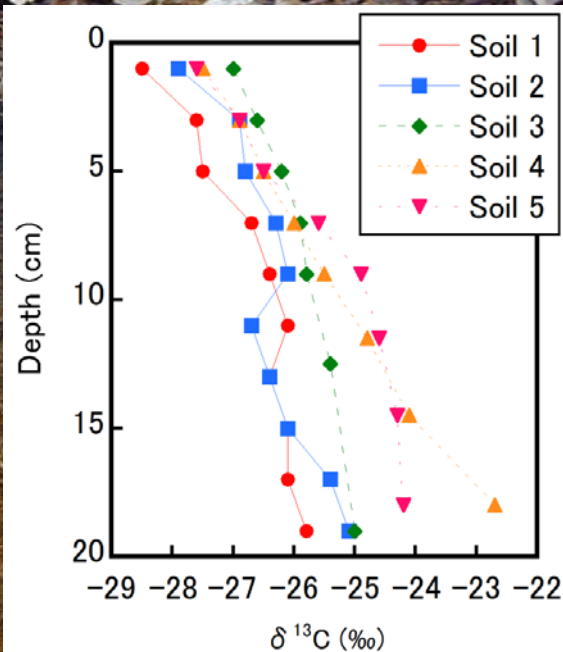
杉崎ら (2013) 水産技術<sup>27</sup>

Murakami et al. (2014) Sci Rep.

# (3) 有機物分解プロセスの解明

## 主な原理

植物を構成する有機化合物によって同位体比が異なること、微生物代謝によって重い同位体が濃縮することを利用して、土壌有機物の分解プロセスの解明する。その他、安定同位体ラベル植物を利用した野外・室内実験など。



植生遷移が無い場合、土壌の深さと共に、有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は高くなる(重くなる)。

リグニンやセルロースに比べて $^{13}\text{C}$ 比が低い(軽い。)

土壌有機物の分解・蓄積プロセスは未解明

### ① リグニン選択的保存説

分解しにくい植物由来有機物が残る。

### ② 微生物代謝産物保存説

深さと共に微生物代謝産物が有機物の主な構成成分に。

### ③ 易分解性有機物の物理的保存説

多糖類などの易分解性有機物が団粒の結合剤として働き、物理的に隔離

### ④ 溶存有機物の下方浸透・保存説

表面からの溶存有機物(易分解性)が、下層へ浸透し、分解されずに保存

小嵐、未発表データ<sub>28</sub>

Benner et al. (1987) Nature.

# (4) 年代測定

## 主な原理

$^{14}\text{C}$ は壊変すると $^{14}\text{N}$ になる。一方、 $^{14}\text{N}$ は宇宙線によって $^{14}\text{C}$ になる。現在は、 $^{14}\text{C}$ が $^{14}\text{N}$ になる速さと、 $^{14}\text{N}$ が $^{14}\text{C}$ になる速さが同じ、つまり平衡状態になっている。



植物が活着している間は、大気中の二酸化炭素を使うので、植物体の有機物も、それを食べる動物体の有機物も、その中の $^{14}\text{C}$ の割合は大気中の $^{14}\text{C}$ の割合と同じである。

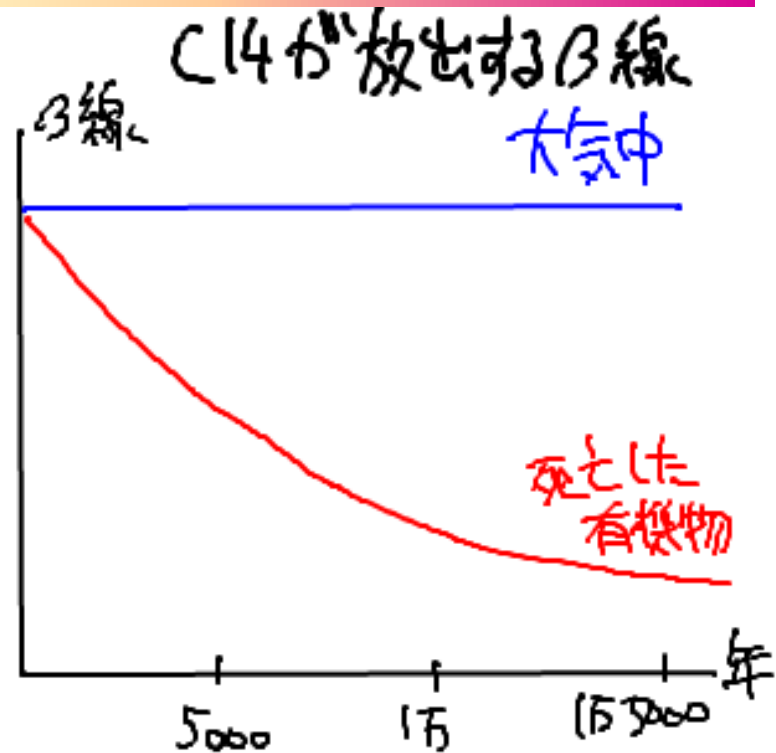


ところが生物が死んで地中に埋まってしまうと（宇宙線を浴びなくなってしまうと）、 $^{14}\text{C}$ だけが一方的に減っていくことになる。

昔も $^{14}\text{C}$ と $^{14}\text{N}$ が現在と同じ平衡状態にあったとすれば、生物の遺体中の $^{14}\text{C}$ もその生物が活着している間は現在と同じであったのが、死んでからは半減期5730年で減っていく。つまり生物の遺体中の $^{14}\text{C}$ が現在の1/2であればその生物は5730年前に死んだものと分かる。

炭素14法は、木片などに対してよく使われる。人類遺跡のたき火のあとなどもよい。近いところでは古文書などに対しても使われることがある。

(<http://www.s-yamaga.jp/index.htm>より)



(<http://dic.nicovideo.jp/>より)

# (4) 年代測定—考古学への応用

## アフガニスタンのバーミヤーン仏教壁画資料の $^{14}\text{C}$ 年代測定

アフガニスタンのバーミヤーン遺跡は、2体の巨大石仏と多数の洞窟で構成され、石仏の周囲や洞窟内の壁面には土壁が作られており、その壁面に仏教画が描かれている。AMS による $^{14}\text{C}$  年代測定を、バーミヤーン遺跡の仏教壁画が描かれている壁面から採取されたスサ（麦わら）および木材資料に適用した。スサ資料は、最近の同国内の紛争により破壊された洞窟壁画の壁面やそこから剥げ落ちた土壁破片から少量ずつ採取されたものである。年代測定の目的は、スサおよび木材資料の $^{14}\text{C}$  年代からそれぞれの洞窟壁画が作製された年代に関する情報を読み解くことである。

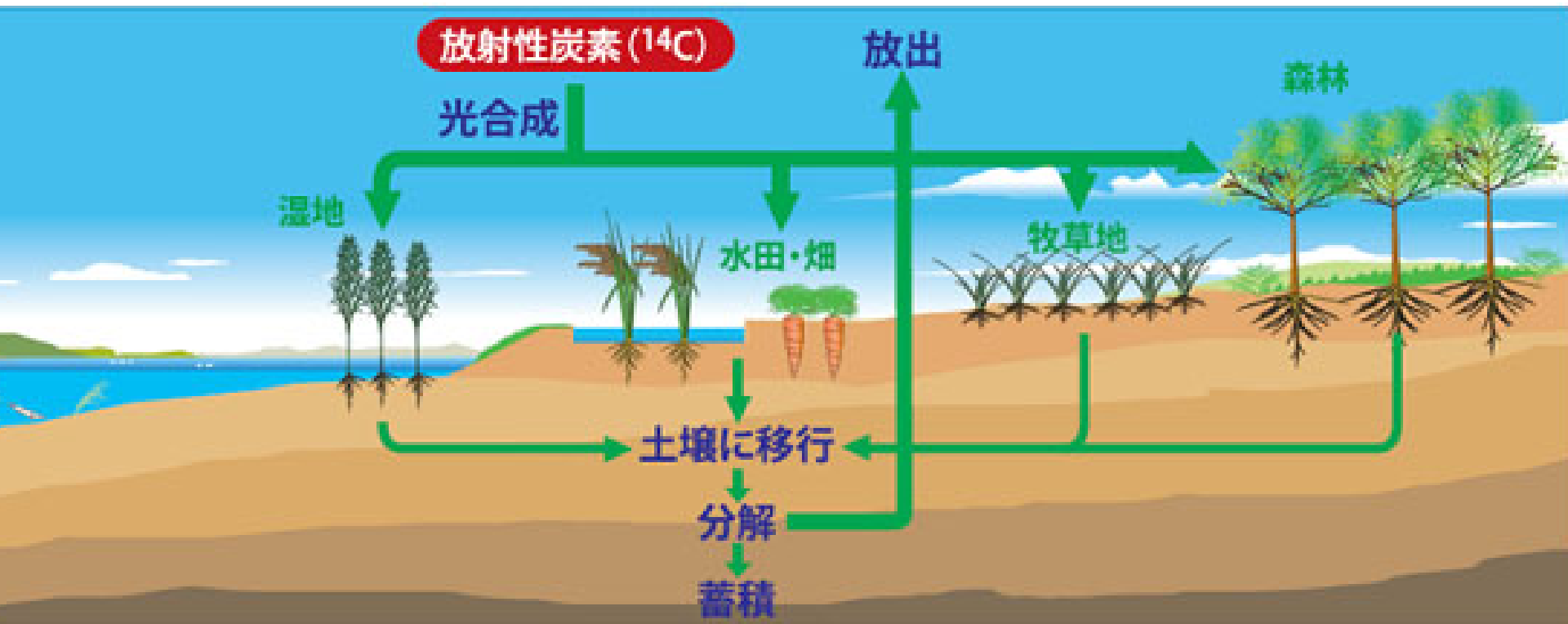
結果、バーミヤーン遺跡の主崖窟の土壁から採取された43 個のスサ資料および1個の木材資料について得られた $^{14}\text{C}$  年代及び $^{14}\text{C}$  年代から較正された暦年代による編年区分は、5世紀中頃から9世紀後半とされた。

これらの理化学的な年代測定結果は、仏教美術に基づく壁画の編年とおおよそ矛盾しないことが明白となり、 $^{14}\text{C}$  年代測定適用の有効性が示された。また、バーミヤーン遺跡の壁画作成が古く5世紀中頃まで遡る可能性が示され、シルクロード周辺に残る仏教壁画の総合的な編年の研究が $^{14}\text{C}$  年代測定を適用して推進されることが期待されている。（中村, FNCA HPより）



破壊されたバーミヤーン遺跡  
(Wikipedia HPより)

# (5) 原子力施設起源 $^{14}\text{C}$ の環境動態



([http://www.ies.or.jp/project\\_j/project01.html](http://www.ies.or.jp/project_j/project01.html))

## 概要

原子力発電所や核燃料再処理工場から大気・海洋放出される炭素14は半減期が長い  
ため環境中に長くとどまる。且つ炭素14は環境中の炭素（炭素12）循環に取り込  
まれ広範囲に分布する。以上のことから、放出された炭素14は長期間・広範囲に渡  
り被ばくを引き起こし得るため、大気・陸域・海洋の各系においてその物理・化学  
的挙動を考慮しつつ、移行予測・評価を実施する必要がある。

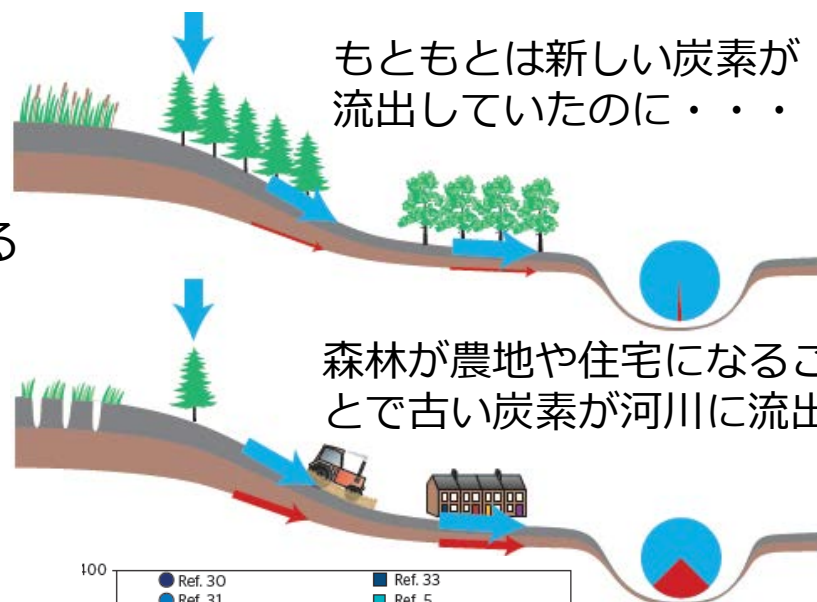
# (6) 炭素循環の解明

## 主な原理

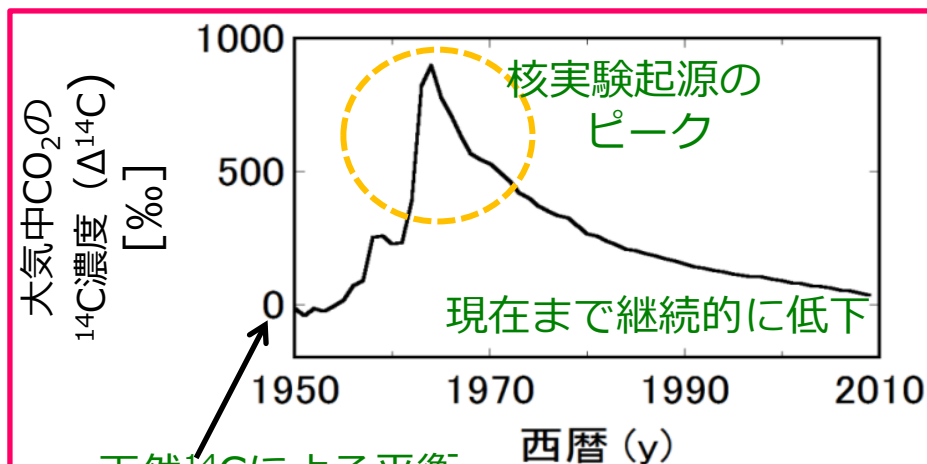
- 有機物中の炭素はいつ固定されたかによって $\Delta^{14}\text{C}$ 値が異なる
- 地殻起源の炭素は $^{14}\text{C}$ を含まない

最近発表された研究の一例

Butman, et al. 2015  
Evans 2015  
Nature Geoscience



炭素の動きについて、起源と時間の情報を与える

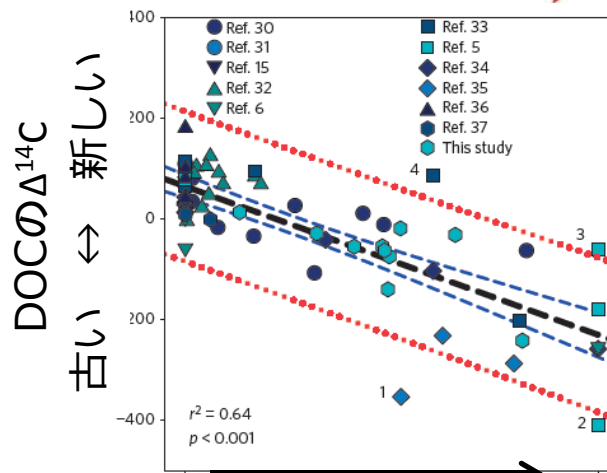


天然 $^{14}\text{C}$ による平衡

大気中 $^{14}\text{C}$ 濃度 ( $\Delta^{14}\text{C}$ )の変化

$\Delta^{14}\text{C}$ 値 [%] : 1950年の大気の $^{14}\text{C}$ 存在比との差を千分率で表した単位

- $\Delta^{14}\text{C} \ll 0$  : 古い炭素
- $\Delta^{14}\text{C} > 0$  : 1950年以降の炭素を含む



人の影響を受けている  
(農地化や都市化)

貯留されていた炭素の放出

温暖化の加速?



# (7) 太陽活動変動の解析

## 主な原理

太陽活動が弱くなると、太陽の磁場によるバリア機能（宇宙線から地球を守る機能）が低下し、地球に飛来する宇宙線が増えて大気中の $^{14}\text{C}$ 生成量も増えることを利用して、過去の $^{14}\text{C}$ 同位体比の変化より太陽活動の推移を知る。

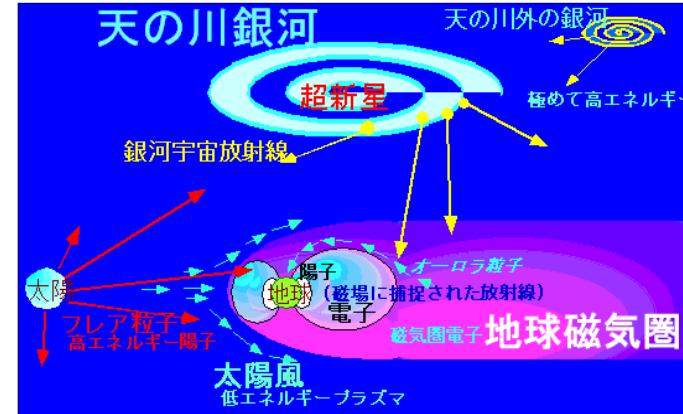
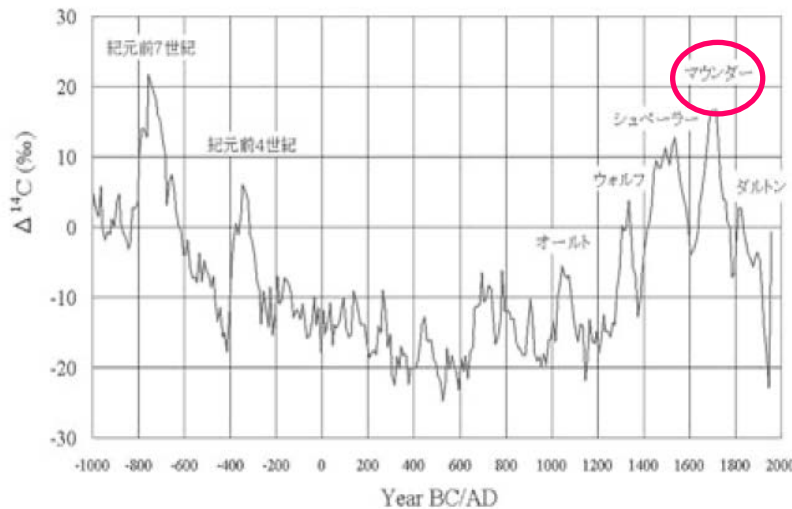


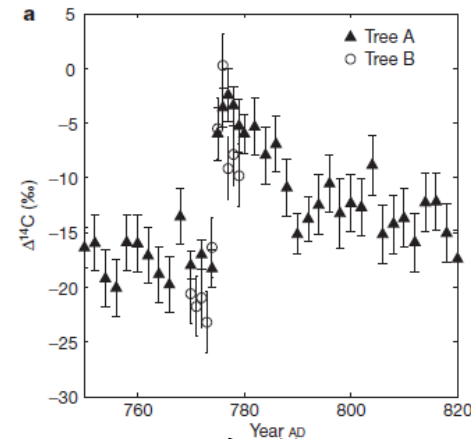
図1 宇宙放射線の種類

[資料提供]放射線医学総合研究所、藤高和信氏



## 過去3000年の $^{14}\text{C}$ 同位体比変動

(例) 1645~1715年は、太陽の黒点がほとんど消失し、太陽活動が特に弱かった時期であり、**マウンダー極小期**と呼ばれている。太陽活動の極小期には地球の気候が寒冷化するとされている。



774~775年の急激かつ大きな $^{14}\text{C}$ 同位体比増加

→ 地球外の高エネルギー現象（超新星爆発等）をとらえたものか？

# まとめ

## ◆ 同位体の性質

- ✧ 化学的性質：同じ化学反応、反応速度が異なる→**同位体分別**
- ✧ 物理的性質：核の安定性が異なる→**放射性同位体、安定同位体**
- ✧ 生成源の違い：宇宙線による反応、原子炉内での核反応

➡ トレーサーとしての利用、物質循環の解明、放射年代測定など

## ◆ 同位体比の評価

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{\text{試料の}^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{標準物質の}^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} \right) - 1 \right] \times 1000, \quad \delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{\text{試料の}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{\text{標準物質の}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

## ◆ 研究への応用例

- ✓ 過去の植生やその変遷の解明（環境変遷学、地球科学）
  - ✓ 食物連鎖網の解析（生態学）
  - ✓ 有機物分解プロセスの解明（土壌科学、地球科学）
  - ✓ 年代測定（年代測定学）
  - ✓ 原子力施設起源 $^{14}\text{C}$ の環境動態解明（環境放射能学）
  - ✓ 炭素循環の解明（地球科学）
  - ✓ 太陽活動変動の解析（宇宙・地球科学）
- 安定同位体  
( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) の利用
- 放射性炭素  
( $^{14}\text{C}$ ) の利用