

ESD に向けての ^{14}C 測定の利用
ESD: Application of AMS ^{14}C measurement to confirm utilization of sustainable
carbon instead of fossil carbon

中村俊夫¹・太田友子¹・西田真砂美¹
Toshio Nakamura¹, Tomoko Ohta¹ and Masami Nishida¹

¹名古屋大学年代測定総合研究センター

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602 Japan

Corresponding author: Toshio Nakamura: e-mail:nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp

We have measured ^{14}C concentration of plastic bag samples to confirm that the plastic bags were produced from sustainable carbon, carbon contained in living plants, instead of fossil carbon. Three plastic bags used for normal shopping of food carrier had descriptions on the bag that they were produced from sustainable carbon in some amount. To check the amount of carbon from recent plant remains, we have measured ^{14}C concentrations of the plastic bag samples. The ^{14}C contents were consistent with the statements described on the bags. However, $\delta^{13}\text{C}$ values of carbon from the bags were not consistent with the remarks. It was clearly indicated that C3 plants were used instead of C4 plants to produce bags, contradictory to the remarks on the bags that insists C4 plants were used.

キーワード：持続可能な開発のための教育，バイオプラスチック，放射性炭素，加速器質量分析，レジ袋

Keywords: Education for Sustainable Development (ESD), *bio-plastics*, *radiocarbon*, *accelerator mass spectrometry*, *Plastic bag for shopping*

1. はじめに

近年、さまざまな場面で、持続的発展性 (sustainable development: SD) のある社会を目指してリサイクル可能な資源の有効活用、あるいは資源のリサイクルが熱く語られている。ESD (Education for Sustainable Development : 持続可能な開発のための教育) ユネスコ世界会議が 2014 年 11 月 10~12 日に名古屋の国際会議場にて開催された。持続可能な開発を目指す取り組みがさまざまに行われてきており、その一環として、プラスチック類のリサイクルと共に、現生のバイオ資源から作られるプラスチックが登場している。現生植物から合成したプラスチックは、燃やされて二酸化炭素になっても、

いずれは、その二酸化炭素は光合成により元の植物体に戻り、このプラスチック資源から再度プラスチックが合成可能というリサイクルプロセスが成り立つ。一方、長い地質時代を経て作られた化石燃料は、さまざまに使用されて最終的には二酸化炭素に行き着く。この化石燃料起源の炭素が再び化石燃料に戻ることは、容易なことではない。地球上を循環する炭素をできるだけ増やさないためには、すなわち、地球温暖化の原因物質の一つと目される二酸化炭素の増加を抑制するためには、プラスチック利用の際には、化石燃料から合成されるプラスチックの消費を抑えて、代わりに現生植物から種くられるプラスチック（バイオプラスチック）を用いて炭素をリサイクルすることが重要と考えられている。その一歩として、最近では無公害を謳う水素を燃料とする車「MIRAI」が発売されているが、化石燃料であるガソリンや天然ガスではなく、現生植物から合成した発酵アルコールを車の燃料として用いる活動も進められている。

また最近では、ポリエチレン製のレジ袋やゴミ袋に、植物炭素から合成して作ったバイオポリエチレンを或る割合で混合した原料から作成したことを明記したものが回ってきた。このような“持続可能な開発のため”に寄与しているという企業宣伝が確かなことであるかを、放射性炭素 (^{14}C) を用いて検証することができる。この度、数社のレジ袋やゴミ袋について、この検討を行ったので報告する。

2. 化石燃料起源の炭素と現生植物起源の炭素成分の違い

化石燃料である石油・石炭・天然ガスから現生植物への炭素資源の切替が進められているが、両者の炭素成分にはどのような違いがあるのか。炭素には、安定な炭素 ^{12}C 、 ^{13}C と放射性を持つ炭素 ^{14}C がある。放射性炭素 ^{14}C は、地球外から地球大気へ入射する宇宙線の作用により大気中で生成されている。宇宙線と大気窒素原子核との核反応で中性子が作られ、この中性子が窒素原子核と反応して ^{14}C が生成される。地表面 1cm^2 あたり 1 秒間に約 2 個の割合で生成されている。放射性であることから、適宜放射性崩壊（半減期は 5730 ± 40 年）を起こし、単位時間に生成される数と崩壊して減少する数とが釣り合って、地球に存在する ^{14}C の個数は時間的に増減が無く平衡状態にある。もちろん、宇宙線強度の微変動に応じて、 ^{14}C の個数には多少の時間的増減がある。また、第二次世界大戦後に、米ソを主とした大気圏内の核兵器実験競争が繰り広げられ、ウラン、プルトニウムの核分裂、水素の核融合反応で中性子が発生し、この中性子が大気中の窒素原子核と反応して ^{14}C が生成された。核兵器実験競争が激しかった 1962-1963 年頃には、大気中二酸化炭素の ^{14}C 濃度は、核兵器実験が開始される前の平常時の 2 倍近くまで増加した (Hua et al. 2013)。大気中二酸化炭素は、光合成により植物に固定され、それを食する動物体内に取り込まれる。従って、例えば、樹木年輪中の炭素には、年輪形成の時期に応じて大気中二酸化炭素の ^{14}C 濃度が記録され、人体の歯や骨にも、核実験起源の ^{14}C が蓄積されている。この核兵器実験で増加した ^{14}C の

濃度は独特の経年変化を示し、その経年変化曲線は高精度の年代推定に利用されている（中村ほか、2005, 2006）。

現生植物の ^{14}C 濃度（ここでは、安定炭素 ^{12}C の個数に対する ^{14}C 個数の比として表す）は、現在から数年遡って固定された炭素のものとして 110~100pMC、一方、地質時代に堆積した炭素から生成された化石燃料の ^{14}C 濃度は、 ^{14}C の半減期が 5730 年であることから、崩壊により完全に失われ 0 pMC としてよい。ここで、pMC (percent modern carbon) は、試料の ^{14}C 濃度を表す単位の一つである。標準試料の ^{14}C 濃度（西暦 1950 年の ^{14}C 濃度に相当する）を 100.0% とするとき、未知試料の ^{14}C 濃度をそれに対する比として % で示す。

一方、安定炭素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比に着目すると、試料炭素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比 ($(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$) は、下記の式 (1) で表すことになっている。

$$\delta^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1.0] \times 1000 (\text{‰}), \quad \text{----- (1)}$$

ここで、PDB は Pee Dee Belemnite の略記で炭酸カルシウムからなる矢石類の化石であり、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の標準体として用いられる。この報文で報告する $\delta^{13}\text{C}$ の値は、AMS によって測定された値であり、誤差はほぼ $\pm 1\text{‰}$ と見積もられる。

大気中二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は -7~-9‰ であり、この二酸化炭素が光合成により植物に取り込まれる際には、光合成サイクルの違いにより、C3 植物（カルビン=ベンソン回路による光合成）の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ 値 -25~-30‰、と C4 植物（ハッチ=スラック回路による光合成）の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ 値 -10~-15‰ を示す。C3 植物は、ほとんどの木本類や草本類、C4 植物は、草本類の一部で、ヒエ、アワ、キビ、サトウキビ、モロコシなどの雑穀類やトウモロコシなどがあげられる。化石燃料は、C3 植物を原料にして生成されたものと考えられる。表 1 に、現生植物と化石燃料に含まれる炭素の同位体比の特徴をまとめる。

表 1 現生植物と化石燃料に含まれる炭素の同位体比

炭素の素材	$\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)	^{14}C 濃度 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)
現生植物	C3 植物：-27‰（平均値） -25~-30‰ C4 植物：-12‰（平均値） -10~-15‰	^{14}C 濃度： $\geq 100\text{pMC}$
化石燃料	C3 植物：-27‰（平均値） -25~-30‰	^{14}C 濃度：0 pMC

3. バイオプラスチック試料

最近では、レジ袋の有料販売と共に、現生植物を原料としたレジ袋が現れている。筆者らが目にした例は、

1. サークル K, サンクス (試料番号: BP-1)
2. サークル K, サンクス (試料番号: BP-2)
3. イオンディライト(株) (試料番号: BP-3)
4. ゴミ収集袋 (東京都推奨) (試料番号: P-CaCO₃-1)

などである。例えば、サークル K 社では、サトウキビ由来のバイオポリエチレンを 10% 使用したポリエチレンから作ったレジ袋を使用していると宣伝している (表 2, BP-1, -2) また、イオンディライト(株)製のレジ袋には、植物由来度 70% と表示している (BP-3)。さらに、東京都のゴミ収集袋では、炭酸カルシウム 30% 入りポリエチレンを使用している (無公害フィルム使用) と宣伝している (P-CaCO₃-1) ものを見つけた。そこで、これらの主張が実情に合致しているか否かを調べるために、袋の炭素同位体比 (¹³C/¹²C, ¹⁴C/¹²C 比) を、タンデム AMS 装置を用いて測定した。

4. 炭素同位体比の分析方法

プラスチックの構造は、(---CH₂-CH₂-CH₂---) となっており、炭素重量比は 12/14 (=0.86) である。測定に必要な量の炭素が回収できるように試料量を取り、蒸留水で洗浄したあと乾燥し、酸化銅と共に石英管に入れ真空中に排気して、石英管を封じきった。これを 900°C で 4 時間加熱して燃焼し、真空装置で二酸化炭素を精製して回収した (中村 2006)。用いたプラスチックの量、回収された炭素の量、炭素回収率を表 2 に示す。炭素の回収率はほぼ 100% であることがわかる。回収した二酸化炭素は、鉄粉触媒のもとに水素を用いて還元してグラファイトに変えた。グラファイトと鉄の混合物を試料ホルダーに詰めて ¹⁴C 測定用のターゲットとした。

表 2 バイオプラスチック試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値及び ¹⁴C 濃度

No.	試料番号	資料の種類	ポリエチレンから回収された CO ₂ の重量 (mgC) (%)	$\delta^{13}\text{C}^*$ (%)	¹⁴ C 濃度 (F ¹⁴ C)	Modern carbon の混合の割合	測定番号 (NUTA2-)
1	BP-1	ポリエチレン	3.09/3.74mg (82.6%)	-27.4±1.0	0.1464 ±0.0009	14.6±0.1%	21746
2	BP-2	ポリエチレン	3.53/4.10mg (86.1%)	-26.7±1.0	0.1109 ±0.0008	11.1±0.1%	21747
3	BP-3	ポリエチレン	3.05/3.65mg (86.1%)	-15.9±1.0	0.9245 ±0.0031	92.4±0.3%	21748
4	P-CaCO ₃ -1	ポリエチレン	3.00/3.46mg (86.7%)	-25.6±1.0	0.0059 ±0.0002	0.59±0.02%	22419

*) $\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1.0] \times 1000$ (‰),

ここで、PDB は Pee Dee Belemnite の略記で炭酸カルシウムからなる矢石類の化石であり、¹³C/¹²C 比の標準体として用いられる。この $\delta^{13}\text{C}$ は、AMS によって測定された値で

あり、誤差はほぼ±1%と見積もられる。

**）pMC (percent modern carbon)は、試料の ^{14}C 濃度を表す単位の一つである。 ^{14}C 年代が0 BPに相当する標準試料の ^{14}C 濃度を100.0%とするときに、未知試料の ^{14}C 濃度をそれに対する比として%で示す。105.9 pMCでは、試料の ^{14}C 濃度は、 ^{14}C 年代が0 BPに相当する標準試料の ^{14}C 濃度よりも、5.9%高いことを意味する。

試料から得たグラファイト及びシュウ酸(^{14}C 濃度標準体、HOxII; 中村 2003)を処理して得たグラファイトについて、名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計を用いて ^{14}C 年代測定を行った。タンデトロン分析計では、 ^{14}C 、 ^{13}C 及び ^{12}C が測定される(中村 1999)。同分析計を用いて得られた炭素安定同位体比 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ を用いて同位体分別の補正を行ったのち、試料の ^{14}C 濃度を算出した(表 2, 中村 2001; 中村 2003)。

5. バイオプラスチックの ^{14}C 測定結果

バイオプラスチックについて測定された ^{14}C 濃度及び $\delta^{13}\text{C}$ 値を表 2 に示す。

Rを ^{14}C 濃度、現生植物由来炭素の割合をaとすると、製品の ^{14}C 濃度R(製品)は、

$$R(\text{製品}) = a R(\text{現生植物}) + (1-a) R(\text{石油}) \quad \text{-----} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $R(\text{石油})=0$ pMC、 $R(\text{現生植物})=100$ pMC(表記については、表 2 の注を参照のこと)であることから、 $R(\text{製品})$ を測定すれば、aの値が推定できる。4個の試料について、 ^{14}C 濃度の測定結果を表 2 に示す。また、製品の ^{14}C 濃度から、現生植物由来炭素の割合aが推定されている。

BP-1, 2では、 $a=11\sim 15\%$ となり、ほぼ宣伝通りの割合である。BP-3では、70%とされているが、実際は90%を超えて現生植物由来炭素が付加されていることになる。石灰岩起源の炭酸カルシウムでは、 $R=0$ pMCであることから、 ^{14}C 濃度の測定結果は調和的である、一方、安定炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ について検討すると、 $\delta^{13}\text{C}$ (サトウキビ) $\approx -12\%$ (-10 \sim -15%)、 $\delta^{13}\text{C}$ (石油) $\approx -27\%$ (-25 \sim -30%)であることから、現生サトウキビから合成されたポリエチレンが10%使用されていることからすると、BP-1, -2の $\delta^{13}\text{C}$ 値はもう少しプラスの側にシフトするべきであり、C4植物であるサトウキビを使用しているという点に疑問が残るところである。

BP-3は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が-16%であり、中国で生産されたポリエチレンであることからすると、C4植物であるトウモロコシが原料として用いられている可能性がある。

P-CaCO₃-1では、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が-26%であることから、石灰岩起源のCaCO₃($\delta^{13}\text{C}=0\%$)が使用されているとは考えられない。東京都としては、どのような起源のCaCO₃が30%用いられているのかを調査するべきであろう。

6. まとめ

プラスチック製品の炭素同位体比測定結果および結果の調和点と矛盾点を表 3 に示す。以下のような点が、明らかとなった。

表 3 プラスチック製品の炭素同位体比測定結果、結果の調和点と矛盾点

材料	測定結果	調和点	矛盾点
レジ袋： サトウキビ由来のバイオ ポリエチレンを 10%使用	$\delta^{13}\text{C}$: -27.4, -26.7‰ ^{14}C : 14.6±0.1pMC 11.1±0.1pMC	現代炭素が 11～ 15%混ざってい る	サトウキビ： $\delta^{13}\text{C}$: -11‰
レジ袋： 再生利用（現生）ポリエチ レンを 70%使用	$\delta^{13}\text{C}$: -15.9‰ ^{14}C : 92.4±0.3pMC	現代炭素が 70% 混ざっている	
ゴミ収集袋： 炭酸カルシウム 30%混入 ポリエチレン	$\delta^{13}\text{C}$: -25.6‰ ^{14}C : 0.59±0.02pMC	石灰岩： ^{14}C : ~0pMC	石灰岩： $\delta^{13}\text{C}$: ~0‰

(1) レジ袋 (BP-1, BP-2) (サトウキビ由来のバイオポリエチレンを 10%使用)

・BP-1, BP-2 は、現代炭素を 11～15%程度含んでいると、調和する結果が得られた。

・レジ袋の $\delta^{13}\text{C}$ は -27.4‰程度であることから、C4 植物であるサトウキビが 11～15%程度含まれているとは考え難い。

(2) レジ袋 (BP-3) (再生利用（現生）ポリエチレンを 70%使用)

・BP-3 は、現代炭素を 90%程度含んでいる。

・添加された現生植物の炭素源としてトウモロコシ、あるいはサトウキビが使われた可能性が高い。

(3) ゴミ収集袋 (P-CaCO₃-1) (炭酸カルシウム 30%混入のポリエチレンを使用)

・添加された炭酸カルシウムの由来に疑問が残る。ゴミ収集袋の $\delta^{13}\text{C}$ が -25.6‰であることから、添加物が石灰岩とは考えられない。

最近では、持続可能性のある資源活用が叫ばれていることから、バイオプラスチックの利用に関して、 ^{14}C 測定の活用例を報告した。研究成果の社会貢献の観点からも、今後、この方面における加速器のさらなる活用がのぞまれるところであろう。

引用文献

- Hua, Q., Barbetti, M. and Rakowski, A.Z. (2013) Atmospheric radiocarbon for the period 1950-2010. *Radiocarbon* 55, 42059.
- 中村俊夫 (2001) 放射性炭素年代測定と高精度化. 第四紀研究, 40 (6) 445-459.
- 中村俊夫 (2003) 加速器質量分析 (AMS) による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定. *Radioisotopes*, 52 (3), 144-171.
- 中村俊夫 (2006) AMS による ^{14}C 年代測定結果の留意点-第 2 回-AMS による ^{14}C 年代測定のための試料採取・保存・調製. 考古学ジャーナル, 548, 43-46.
- 中村俊夫・太田友子・浅田梨詠・丹生越子 (2002) ^{14}C 測定の法医学的利用
- 中村俊夫・太田友子・西田真砂美 (2004) AMS ^{14}C 年代測定の法医学的利用(II)