

土壌ガスCO₂同位体分析—試料採取および調製法の検討

Isotopic analysis of CO₂ in soil gas - Preliminary investigation of sampling and pretreatment

藤吉亮子¹⁾ 天野 光²⁾

Ryoko Fujiyoshi Hikaru Amano

¹⁾北海道大学 ²⁾原子力機構

土壌空気に含まれる二酸化炭素の起源を明らかにする研究の一環として、北大構内半原生林中の観測ポイントにおいて土壌ガスCO₂のAMSによる炭素同位体分析のための基礎的検討を行った。

キーワード：土壌空気、CO₂、炭素同位体組成、試料採取、前処理

1. 緒言 北大構内半原生林中に設置した観測ポイントにおいて気象パラメータおよびラドン (²²²Rn) の放射能濃度を測定してきた。これまでに気象パラメータのみでは解釈できない“ラドン異常値”を観測した。本研究では、土壌空気の起源を明らかにすることを目的として、土壌中にCO₂センサーを設置してその連続測定を行う一方、CO₂炭素同位体分析を試みる。平成18年度は同位体分析のための試料採取および調製法を検討した。

2. 方法

観測ポイントおよび土壌空気採取 - 北海道大学構内の半原生林中に観測ポイントを設置し、深さの異なる2本の試坑(径3cm 深さ30cm, 100cm)を掘削して、アクリル管(内径2.2cm)を挿入した。2007年2月及び3月に試坑の上端に吸湿剤(ドライアライト)を介してミニポンプ(MPΣ100H, 柴田科学)を接続し、大気の混入がないように注意しながら一定流量で土壌空気を30Lアルミニウムバッグ(CCK30, GLサイエンス)に捕集した。吸引速度は0.5L/minに設定した。また観測ポイントの地表面から1mの高さにおいて大気30L(吸引速度;1L/min)を採取した。

試料前処理 - JAEAむつ事務所において試料の前処理を行い、AMS用ターゲットを作成した。すなわち、試料ガスを真空ラインに導入し寒剤(アルコール入ドライアイスおよび液体窒素)を用いて水分除去およびCO₂精製を行った後、高純度鉄粉を触媒として650°Cで水素によりグラファイトに還元した。これをターゲットピースに充填してAMS用試料とした。

3. 研究成果 土壌空気採取時(2007年2月)の観測ポイントにおける積雪深は約60cm、気温は0.6-6.5°Cの範囲であった(表1)。試料採取時における採取量及びアルミニウムバッグからのリーク等の問題が前処理段階で明らかになった。本ポイントにおいて冬季には、平均流量0.5L/minで100程度の土壌空気を採取する必要のあることが判明した。

同位体分析の結果を表2に示す。データ数が不足しているものの、本観測ポイントの¹³Cに関するCO₂炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)は現在の標準的な値(-8.5)に比較してより低い値(-10)であることがわかった。土壌の深さ30cmと100cmにおいて異なる $\delta^{13}\text{C}$ が得られ、深い部分は表層部に比較して大きい負の値を示すことがわかった。また¹⁴Cに関するCO₂炭素同位体比($\Delta^{14}\text{C}$)も土壌空気は大気と比較して低い値を示し、土壌深部からのCO₂ガス湧出や古い有機物炭素や炭酸塩の分解によるCO₂ガスの存在が考えられる。

4. 結論・考察 土壌空気に含まれるCO₂の炭素同位体分析には試料採取を適性に行うことが重要である。今回の採取は冬季の積雪時であったため生物活動も低く土壌空気の採取量が不足した。また、採取時における流量をできるだけ低くして大気の混入をおさえる必要があった。2007年5月にCO₂の連続測定装置を購入したため、今後は土壌空気採取時前後におけるCO₂濃度変動のデータを蓄積することが可能になった。今後は季節ごとに土壌空気を採取し、得られたデータをあわせて解析してゆく予定である。

5. 参考文献

1. Tom M.S., Davis S., Bird J.A., Shaw M.R. and Conrad M., Automated analysis of ¹³C/¹²C ratio in CO₂ and dissolved inorganic carbon for ecological and environmental applications, Rapid Comm. Mass Spectrom., 2675-2682 (2003).

表 1 土壤空気採取時における気象データ

| 日時 | 気圧 (hPa) | 気温 (°C) | 積雪深 (cm) | 天候 | 採取試料 |
|------------|-------------|------------|-------------|--------|---------------|
| 2007/02/20 | | | | 曇 | |
| 13:00 | 1013.8 | 1.6 | 61 | 晴 | 大気 |
| 14:00 | 1013.7 | 1.2 | 61 | | 土壤空気 (30 cm) |
| 15:00 | 1013.9 | 0.8 | 61 | | 土壤空気 (100 cm) |
| 16:00 | 1014.1 | 0.4 | 61 | | |
| 2007/02/22 | | | | 晴 | |
| 13:00 | 1012.2 | 5.5 | 64 | | 大気 |
| 14:00 | 1011.8 | 6.5 | 62 | | 土壤空気 (30 cm) |
| 15:00 | 1011.8 | 5.1 | 62 | | 土壤空気 (100 cm) |
| 16:00 | 1011.6 | 5.2 | 62 | | |
| 2007/02/23 | | | | 雨 雪 | |
| 13:00 | 998.5 | 5.7 | 57 | | 大気 |
| 14:00 | 1001.6 | 2.9 | 56 | | |
| 15:00 | 1001.8 | 1.8 | 56 | | |
| 16:00 | 1003.0 | 1.6 | 55 | | |
| 2007/03/09 | | | | 曇 | |
| 13:00 | 1016.9 | 0.9 | 35 | | 大気 |
| 14:00 | 1016.9 | 1.5 | 34 | | 土壤空気 (30 cm) |
| 15:00 | 1017.3 | 0.5 | 35 | | 土壤空気 (100 cm) |
| 16:00 | 1017.6 | 0.3 | 35 | | |

表2 土壤空気 (およびIAEA 標準試料) の AMS 分析結果

| No (測定日) | 試料 | 炭素 ± 誤差(pMC) | $\delta^{13}\text{C}$ (vs PDB) | $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ± 誤差 | |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---|---|
| 1. (2007/3/13-15) | Modem $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ | | | 1.0154×10^{-12} | |
| | 標準 | IAEA C1 | 0.29 0.02 | $\pm 6.4 \times 10^{-15}$ | |
| | | IAEA C2 | 41.12 0.35 | | |
| | | IAEAC3 | 127.98 0.90 | | |
| | | IAEA C6 | 150.10 1.05 | | |
| | | | 149.46 1.05 | | |
| | | | 149.70 1.05 | | |
| | 大気 | (07/02/22) | 99.36 0.73 | -10.965 | 1.0088×10^{-12} $\pm 3.7 \times 10^{-15}$ |
| | 土壤空気 | 30cm (07/02/20,22) | 95.99 0.70 | -11.742 | 9.7464×10^{-13} $\pm 3.6 \times 10^{-15}$ |
| | | 100cm (07/02/20) | 70.51 0.54 | -21.005 | 7.1598×10^{-13} $\pm 3.1 \times 10^{-15}$ |
| | (07/02/22) | 95.72 0.70 | -17.651 | 9.7195×10^{-13} $\pm 3.4 \times 10^{-15}$ | |
| 2. (2007/3/26-30) | Modem $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ | | | 1.0255×10^{-12} | |
| | 標準 | IAEA C1 | 0.23 0.02 | $\pm 4.1 \times 10^{-15}$ | |
| | | IAEA C2 | 41.06 0.28 | | |
| | | | 41.15 0.28 | | |
| | | IAEA C6 | 148.88 0.74 | | |
| | | | 150.10 0.75 | | |
| | | | 149.21 0.74 | | |
| | 大気 | (07/03/09) | 103.04 0.55 | -10.284 | 1.0567×10^{-12} $\pm 3.8 \times 10^{-15}$ |
| | 土壤空気 | 30cm (07/03/09) | 103.34 0.55 | -9.968 | 1.0598×10^{-12} $\pm 3.7 \times 10^{-15}$ |
| | | 100cm (07/03/09) | 103.45 0.55 | -9.700 | 1.0609×10^{-12} $\pm 3.8 \times 10^{-15}$ |