

スロベニア森林土壌および土壌空気の CO₂ 炭素同位体分析 IIICarbon isotope analyses of CO₂ in forest soil and soil air in Slovenia III藤吉 亮子¹⁾

Ryoko FUJIYOSHI

¹⁾北海道大学天野 光²⁾

Hikaru AMANO

²⁾日本分析センター

地質や植生の異なるスロベニア国内 6ヶ所の森林域において、アルカリ吸収-炭酸塩法を用いて土壌空気 CO₂ を捕集し AMS 炭素同位体分析を行った。平成 24 年度はスロベニアの観測サイトに加えて北海道大学構内の半原生林においても同様な検討を行い、土壌空気試料の炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$) のデータを得た。結果の妥当性を評価するため、スロベニア Jozef Stefan 研究所の Dr. Janja Vaupotič が本観測サイトで土壌空気を捕集し (2011 年 8 月)、同研究所の Dr. Nives Ogrinc らが測定した安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$) のデータと比較した。その結果、2012 年 8 月に採取した土壌空気 CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ は、Nives らの測定値とほぼ一致した。一方、スロベニアの森林域において得られた地表面下 1 m における土壌空気中の $\delta^{13}\text{C}$ と $\Delta^{14}\text{C}$ の間には負の相関関係 ($r = 0.97$) が得られ、地質や植生の違いに関わらず $\delta^{13}\text{C}$ と $\Delta^{14}\text{C}$ の同位体比はほぼ一定の相対比を示すことが明らかになった。森林土壌空気に関して得られた炭素同位体分析の結果を、同地域の森林土壌についてすでに得られている結果と比較したところ、9 月に捕集した土壌空気 CO₂ は、石灰岩地帯においてもほぼ土壌有機物に由来することが示唆された。

キーワード：スロベニア、森林土壌空気、CO₂、炭素同位体組成

1. 目的 地表における炭素循環を解明する研究の一環として、地質や植生の異なる森林域に注目し、土壌空気 CO₂ の発生源を明らかにすることを目的とした。研究対象地域は、土壌ラドンに関する研究を 2004 年以来継続しているスロベニアの森林域である。国土の約 60% が森林で覆われ、石灰岩地帯が広く分布し、人為的介入の少ないフィールドが多く存在する点、土壌空気の超微量成分であるラドンのモニタリングデータが蓄積しているという点が、土壌 CO₂ の発生源を明らかにするという本研究の目的に適した環境といえる。2011 年度までに CO₂ の発生源となりうる土壌成分の CO₂ 発生ポテンシャルを明らかにした。本年度は、実際に土壌空気を捕集して CO₂ の炭素同位体比を測定し、土壌炭素に関してこれまで得られた結果と比較することを目的とする。また、アルカリ水溶液による土壌空気 CO₂ の採取法に関して、同一観測サイトでスロベニアの共同研究者らによって行われた土壌空気の安定炭素同位体比の結果と比較することにより評価を行うことも本年度の目的の一つとした。

2. 方法 スロベニア国内 6ヶ所の森林域(Žirovski vrh, Idrija, Gorišnica, Rakitna, Otovci)において、金属チューブ付掘削装置(ステンレス製、内径 1 cm、長さ 120 cm)を用いて林床に試坑を掘削(深さ 1 m)し、定量ポンプ(平均流量 300 mL min⁻¹)を用いて土壌空気の捕集(1 時間)を行った。その際土壌空気は、容器内の空気をあらかじめチッ素で置換したアルカリ水溶液中(1 M NaOH)に導入した。バブリングを通して得られた試料溶液にアンモニア水を添加して pH を 10 に調整し(HI99121, HANNA, USA)、上澄みに白濁が生じなくなるまで 1 M CaCl₂ 水溶液を添加した後、密封して実験室に持ち帰った。数時間後、得られた懸濁液をろ過して得られた炭酸カルシウムの沈殿を乾燥器で乾燥(100°C, 24 時間)した。これらの試料を日本原子力研究開発機構青森研究開発センターむつ事務所に輸送し、試料の熱分解(900°C, 2 時間)、水分除去、CO₂ 精製の後グラフィイト化して炭素同位体分析を行った。

3. 結果及び考察 表 1 にスロベニア森林域 6ヶ所の観測サイト(Žirovski VRH, Idria, Gorišnica, Rakitna, Hotavlje, Otovci) について地質および森林特性をまとめた。落葉温帯樹林帯の主要な樹木はいずれのサイトもヨーロッパブナ(*Fagus sylvatica*)である。スロベニアの地質学的な特徴として、東部の一部を除いて石灰岩(主要鉱物: ドロマイトおよびカルサイト)が広範囲に分布し、それを反映して石灰質土壌が多く存在する。表 2 に本観測サイトで 2012 年 9 月に

捕集した土壤空気中の炭素同位体分析の結果を示す。得られたデータから各観測ポイントにおける土壤空気 CO₂ の安定炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) と放射性炭素同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}$) の関係を図 1 に示した。図から、観測サイトの違いにかかわらず両者の間に負の相関関係 ($R = 0.97$) が存在した。また、炭酸塩土壤 (Idrija, Rakitna, Hotavlje) はケイ酸塩土壤に比較してより低い $\Delta^{14}\text{C}$ 値 ($\Delta^{14}\text{C} < 0$) を示し、土壤空気 CO₂ への炭酸塩の影響が示唆された。一方、これら炭酸塩土壤に関しては、バルク試料、熱・化学処理を行った試料について炭素同位体比の測定データをすでに得ており (図 2)、土壤に含まれる有機および無機炭素からの CO₂ 放出の可能性を議論している(1)。これらの結果もあわせて考慮することにより、本研究で補習した 9 月の土壤空気はそのほとんどが土壤表層の微生物活動に由来する CO₂ からなることが改めて明らかにされた。

本研究で用いたアルカリ溶液による CO₂ の捕集法を評価するため、2011 年 8 月に北海道大学構内の冷温帯落葉樹林においてスロベニアの研究者ら (Dr. Vaupotič および Dr. Nives Ogrinc, Jozef Stefan 研究所) がシリンジを用いて土壤空気を採取して得た結果と本研究で得られた結果を比較した。図 3 から、土壤空気に含まれる CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 値は季節的に変化することが明らかになった。また、8 月に行った Ogrinc らの検討結果(●)はサイト内の異なるポイントで得られたデータであるが、本研究で得られた測定値の範囲内にほぼ収まることがわかった。図 4 には同観測サイトで 2012 年 5 月から 11 月に得られた土壤空気の $\Delta^{14}\text{C}$ の時系列変化を示す。春季から秋季にかけて土壤空気の $\Delta^{14}\text{C}$ の値はほぼ直線的に減少した。微生物活動の季節変動を反映していることが示唆された。森林大気に含まれる水溶性有機物エアロゾルや土壤呼吸の測定で得られる炭素同位体の季節変動に関しては、研究結果が公表されており(2, 3)、土壤空気に関して得られた本研究の結果も妥当なものと考えられる。

スロベニアの本検討サイトにおける土壤空気 CO₂ の炭素同位体組成に関しては、土壤深さの変化に依存した日・季節変動を含め、今後さらに詳細な検討が必要である。

表 1 スロベニア森林域観測サイトの地質および森林特性

Site	Coordinates	Geology	Forest description
Point 1 ŽIROVSKI VRH	5435856 E 5105634 N 482 m a.s.l.	Permian Gröden Formation (siliciclastics, predominant red-colored sandstone), locally enriched with uranium deposits	Oak trees (majority) Beech trees (ca 10%) Pine trees (some)
Point 2 IDRIJA	5421767 E 5095752 N 584 m a.s.l.	Anisian dolomite, dolomite conglomerate and limestone	Beech trees
Point 5 GORIŠNICA	5576846 E 5137187 N 251 m a.s.l./	Quaternary fluvial deposits (gravel, sand, silt, clay)	Beech trees Oak trees
Point 6 RAKITNA	5456902 E 5085191 N 905 m a.s.l.	Upper Triassic (Norian-Rhaetian) dolomite	Beech tree (majority) Pine trees (some)
Point 7 Hotavlje	5429445 E 5108799 N 477 m a.s.l.	Triassic dolomite Soil: Rendzic Leptosol	Beech trees
Point 8 Otoveci	5588165 E 5184820 N 315 m a.s.l.	Middle Pliocene gravel and sand with fine to coarse siliceous sand Soil: Eutric Cambisol	Beech trees

表 1 スロベニア森林域土壌空気中の炭素同位体分析結果

観測サイト	$\delta^{13}\text{C}(\text{vs PDB}) (\text{‰})$	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C} (\times 10^{-12}) \pm \text{error} (\times 10^{-15})$	
Rakitna	-30.85	1.013	3.5
	-30.34	1.027	3.3
Idria	-28.01	0.991	3.3
Hotavlje	-28.88	0.996	3.3
Otovci	-34.24	1.074	3.3
Žirovski VRH	-33.92	1.064	3.5
Gorišnica	-32.01	1.055	3.4
バックグラウンド	測定日 : 2013 月 2 月 26-28 日 Background $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$: $9.3687 \times 10^{-16} \pm 1.104 \times 10^{-16}$ Modern $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比: $1.0147 \times 10^{-12} \pm 1.700 \times 10^{-15}$		
標準物質	標準物質	pMC	$\delta^{13}\text{C}(\text{vs PDB})$
	C1-BD	0.07 ± 0.02	2.55
	C6-F0	149.12 ± 0.49	-10.35
	C6-FQ	149.69 ± 0.48	-10.33
	C6-FS	149.42 ± 0.49	-10.33

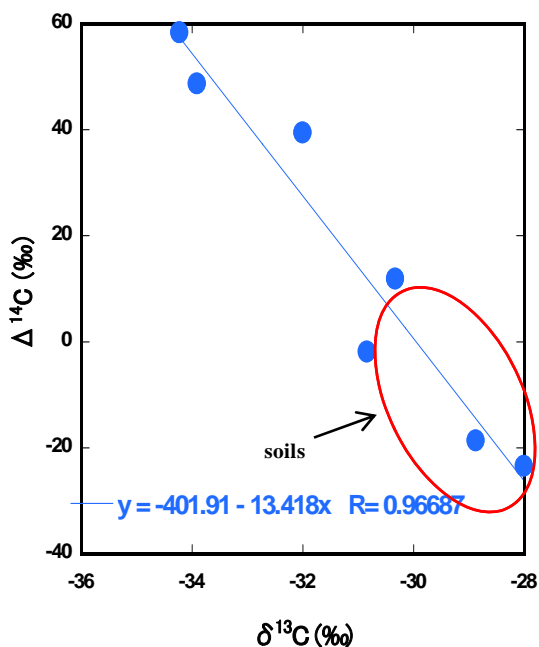


図 1 スロベニア森林域における土壌空気 CO_2 の安定および放射性炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$) の関係 (赤で示した部分は炭酸塩土壌)

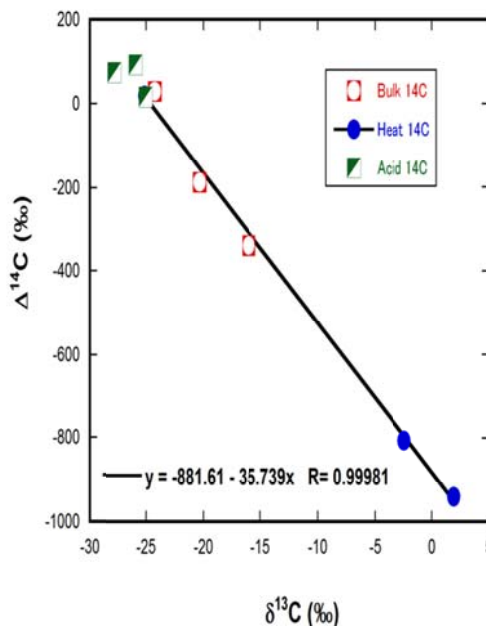


図 2 スロベニア炭酸塩土壌の熱・化学処理前後の炭素同位体変化 (1) 未処理(赤)、熱処理(青)、酸処理(緑)

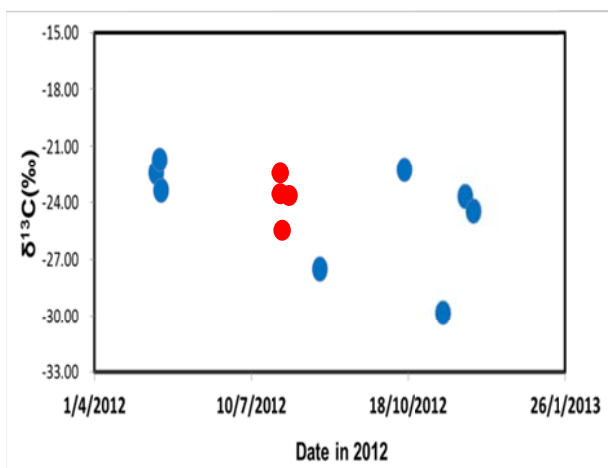


図3 北大構内冷温帯落葉樹林における土壌空気 CO₂ の安定炭素同位体(δ¹³C) 時系列変化 (2012年5月～11月)

●は Ogrinc らによる8月の測定値

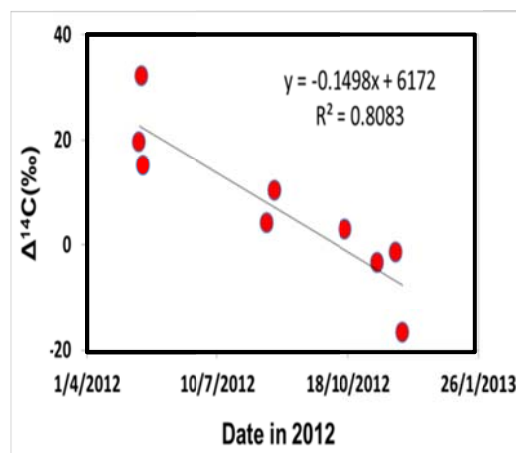


図4 北大構内冷温帯落葉樹林における土壌空気 CO₂ の放射性炭素同位体(Δ¹⁴C) 時系列変化 (2012年5月～11月)

4. 引用文献

1. Fujiyoshi R., Amano H., Sakuta Y., Okamoto K., Sumiyoshi T., Kobal I., Vaupotič J. (2012) Practical evaluation of carbon sources of forest soils in Slovenia from stable and radio-carbon isotope measurements, *Environ. Earth Sci.*, 67(1), 133-140.
2. Miyazaki Y., Fu P.Q., Kawamura K., Mizoguchi Y., Yamanoi K.(2012) *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1367-1376.
3. Kawai S., Yamazawa H., Moriizumi J., Liu W., Iida T.(2008) Analysis of carbon isotope radio variation in CO₂ efflux from forest floor, *J. Nucl. Sci. Tech.*, Suppl. 6, 152-157.

5. 謝辞

本研究は、独立行政法人日本原子力研究開発機構施設共用制度の支援によりタンデトロン加速器質量分析装置 (JAEA-AMS-MURAU)を用いた炭素同位体分析により遂行された。前処理および測定に関して、同機構青森研究開発センターむつ事務所の皆様に大変お世話をいただきました。心から感謝申し上げます。また、スロベニアにおける試料採取、土壌中の CO₂ およびラドン測定は、2004 年以来継続しているスロベニアとの共同研究 (Dr. Janja Vaupotič, Jozef Stefan 研究所) の一環として実施された。同研究所の Dr. Nives Ogrinc は、北海道大学構内における土壌空気 CO₂ の安定炭素同位体を測定してくださいました。感謝申し上げます。