

# 地表面近傍における $^{14}\text{CO}_2$ 移行特性に関する研究

山外 功太郎, 森泉 純, 小嵐 淳, 飯田孝夫

名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Tel.052-789-4677 Fax.052-789-3782

## 1. はじめに

環境中における炭素  $^{14}\text{C}$  は、様々なリザーバー、すなわち、大気中、陸域生物圏、水圏そして岩石圏に広く分布し、相互に交換される。 $^{14}\text{C}$  は主に二酸化炭素の形態で大気中に存在する。大気中の  $^{14}\text{CO}_2$  は光合成により植物に固定された後、根呼吸により再び  $^{14}\text{CO}_2$  の形で土壤空气中で放出されたり、枯死した植物体が土壤に堆積した後、微生物の有機物分解により土壤中で再び  $^{14}\text{CO}_2$  が生成され土壤空気中へと放出される。地表面近傍での  $^{14}\text{CO}_2$  の移行、特に土壤と大気の境界層の  $^{14}\text{CO}_2$  の交換は複雑である。土壤中で生成された  $^{14}\text{CO}_2$  は拡散や移流で地表から湧出する。 $^{14}\text{CO}_2$  の土壤空气中濃度を考察することは、フラックスが地下数 cm の濃度勾配に影響を受けるため  $^{14}\text{CO}_2$  のフラックスの正確な評価や予測を可能にする。

本研究では土壤での  $^{14}\text{CO}_2$  生成後の土壤空气中  $^{14}\text{CO}_2$  移行そして土壤-大気間  $^{14}\text{CO}_2$  フラックスの基本的な移行特性を解明することを目的とした。土壤空气中  $^{14}\text{CO}_2$  濃度と比放射能の分布から土壤空気中における  $^{14}\text{CO}_2$  移行状態の把握を試みた。

## 2. 測定方法および測定場所

### 2.1 土壤空气中濃度とフラックスの測定

土壤空気の採取にはグラブサンプリング法を用いた。グラブサンプリング法は Fig. 1 に示すように予め土壤中に目的の深さまで採取管を打ち込んでおく。採取管は 15、30、50、80、120、200cm の深さに設置した。採取管は径の細いステンレスパイプで先端に直径 4mm の穴が 3 つ空けられている。土壤空気の採取はフィルターの取付けられた小型のダイヤフラム式ポンプを用いて、流量  $1\text{L min}^{-1}$  で約 400～500mL の土壤空気を 2L のアルミニウムバッグに採取した。採取した土壤空気を研究室に持ち帰り、 $\text{CO}_2$  濃度の定量を行った。

土壤-大気間  $^{14}\text{CO}_2$  フラックスの測定は蓄積法を用いて行った。蓄積法は底の空いた密閉チェンバーを地表面に設置し、設置前後のガス濃度変化量からフラックスを決定する手法である。密閉チェンバーの大きさは持ち運びを簡便に行うため、大きさ  $50 \times 25 \times 20\text{cm}$ 、内容積 24L とした。材質を透明なメタクリル樹脂にすることで測定期間中の密閉チェンバー内の様子を視覚的に捉えられる様にした。その構成図を Fig. 2 に示す。密閉チェンバーの側面にチェンバー内空気の採取を行うための空気採取孔を設置し、ストップバルブを設けた。内部に温度計を設置した。圧力平衡孔はチェンバー外部の大気圧力変動を内部の空気に伝えるだけでなく、空気試料の採取そして設置中の圧力変化によるチェンバーの体積の変化を補うため設けた。圧力平衡孔は空気の採取時に圧力平衡孔を通じて大気空気を吸引しないために空気採取孔と離して設置した。その形状は Hutchinson 等に従って作成した(Hutchinson and Mosier 1981)。測定装置上部に設けた小型のファンはチェンバー内部の空気を混合してチェンバー内の濃度分布を一

様にするために設けた。チェンバーを設置した際の土壌との接触面からの空気の漏れを防ぐため、そしてチェンバーの設置を容易にし実験を手際よく行うために予めチェンバーの土台を設置した。チェンバー下部との接触面にはゴムシートを敷き、更に設置の際に土台と密閉チェンバーとの境界面を粘土で覆った。

CO<sub>2</sub>の定量にはFID検出器を用いたガスクロマトグラフ（GC-14A；島津製作所製）を使用した。CO<sub>2</sub>濃度の高感度分析を行うためにメタナイザー（MT-221；GL sciences 製）を設置した。分析カラムは長さ2m、内径3mmのステンレスカラム、そして充填剤としてシリカゲル（メッシュ:60/80）を用いた。恒温槽温度は135℃とした。キャリアガスは高純度N<sub>2</sub>（N<sub>2</sub>≥99.9999%，CO<sub>2</sub>≤0.1ppmv）を使用し、35mL min<sup>-1</sup>の流量で流した。燃焼用ガスとして、FIDに水素と空気を0.7kg cm<sup>-2</sup>と0.6kg cm<sup>-2</sup>の圧力で流した。メタナイザーの炉温度は390℃にした。

<sup>14</sup>C<sub>2</sub>濃度の測定には加速器質量分析を用いた。試料空気中CO<sub>2</sub>の精製後、グラファイト化を行った。CO<sub>2</sub>からグラファイトの調製には低バックグラウンドで長時間の安定な測定が可能な水素還元法を用いた（Kitagawa *et al.* 1993）。試料中の<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比を測定するために加速器質量分析は1mgC程度の試料を必要とする。CO<sub>2</sub>濃度の低い地表層の空気のように1mgCの確保が困難な場所から採取した空気試料に対しては同位体希釈法によって必要な試料量を確保した。精度の高い結果を得るためには希釈用CO<sub>2</sub>である<sup>14</sup>C-freeのデッドカーボンの添加量を最小限に抑える必要がある。名古屋大学タンデトロロン2号機を用いた希釈実験で、6%の希釈率でも高い精度で同位体比が評価可能であることが報告されている（後藤・他 2001.）。従って、同位体希釈を必要とする試料は希釈率を10%までに抑えることを前提とし600mlの土壌空気の採取を行った。<sup>14</sup>C<sub>2</sub>濃度測定の際の同位体希釈法はフラックス測定用試料と深さ15cmの土壌空気試料に対してのみ適用した。

## 2.2 測定場所

土壌空気中CO<sub>2</sub>の濃度、フラックスの測定は名古屋大学（愛知県名古屋市千種区不老町）構内の工学部6号館横の観測室の周辺土壌にて行った。名古屋大学構内の地図をFig. 3に示す。工学部6号館は小高い丘の上に位置する。測定場所の周辺は木々が生い茂り、雑草の生えやすい場所である。測定値から2.5mほど南側は緩やかな崖、2mほど東側は建屋である。測定期間は2001年10月4～15日である。<sup>14</sup>C<sub>2</sub>濃度測定用の空気は期間中に3度に渡って採取した。2回目の採取以降は80cmの採取管が不調であったため80cmの土壌空気の採取を断念した。<sup>14</sup>C<sub>2</sub>測定用の土壌空気を採取した時間をTable 1に示す。

Table 1 Soil air sampling time in the experiment.

Sample No.	Date	Time	Sampling point in soil	Flux
I	4 Oct. 2001	14:30	15, 30, 50, 80, 120, 200cm	Done
II	12 Oct. 2001	10:30	15, 30, 50, 120, 200cm	Done
III	14 Oct. 2001	16:00	15, 30, 50, 120, 200cm	Done

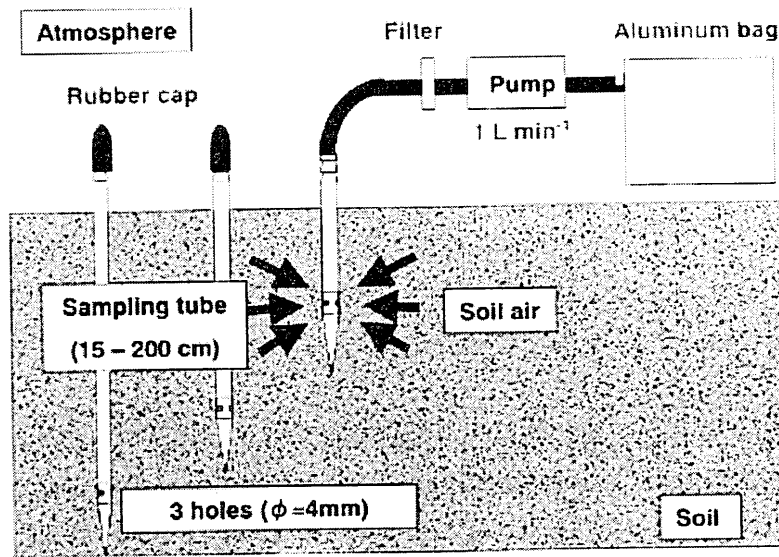


Fig. 1 The equipment to collect soil air for CO<sub>2</sub> and <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> concentration measurements in soil at various depths, which employed grab sampling method.

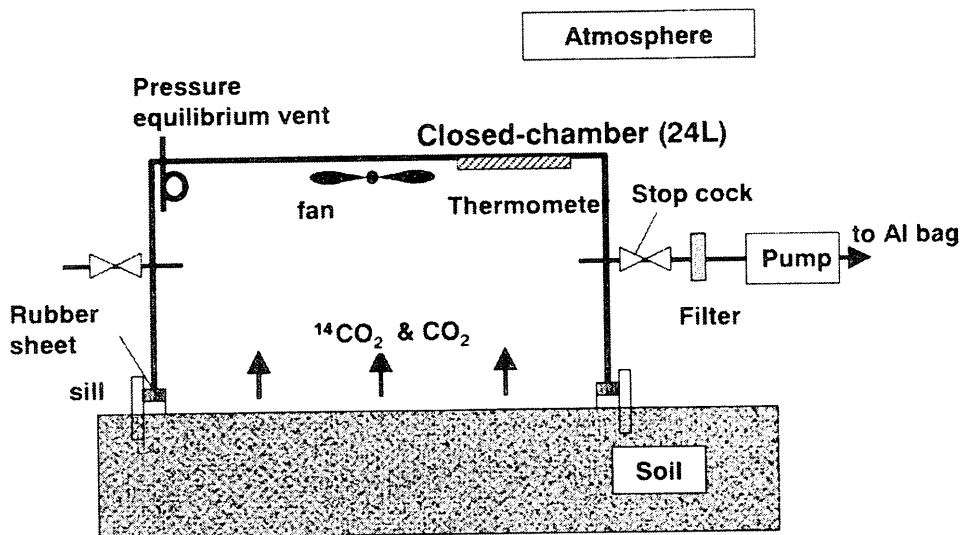


Fig. 2 Structure of the closed chamber to measure fluxes of CO<sub>2</sub> and <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>.

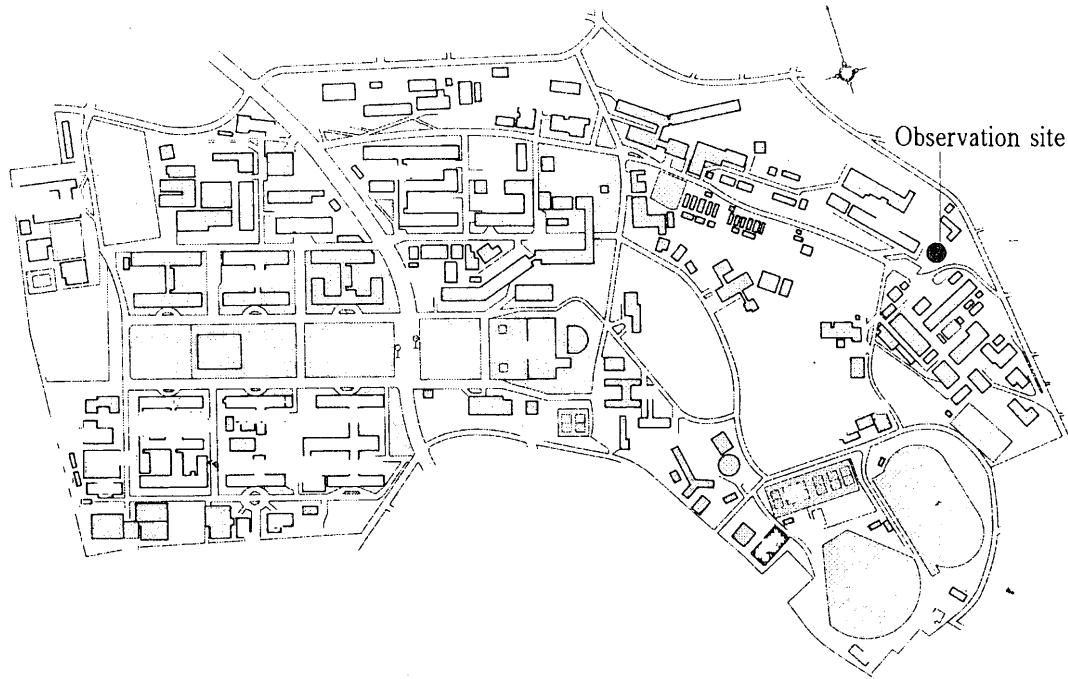


Fig. 3 The location of the observation site in Nagoya University.

### 3. 結果と考察

測定地点における地上 30cm の大気中  $^{14}\text{CO}_2$  濃度、比放射能、そしてを  $\Delta^{14}\text{C}$  を Table 2 に示す。文献値との比較のために  $\Delta^{14}\text{C}$  に換算した結果をのせた。ここで  $\Delta^{14}\text{C}$  は、 $-25\%$  の  $\delta^{13}\text{C}$  値で炭素同位体分別の補正を行った試料の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を大気圏内核実験の始まる前の 1950 年に相当する標準試料の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比からの変動量で表したもので以下の式で表される (Stuiver and Polach 1977)。

$$\Delta^{14}\text{C} = [F - 1] \times 1000 \quad (1)$$

ここで、

$$F = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}} \quad (2)$$

である。

大気中の  $^{14}\text{CO}_2$  濃度は  $(4.6 \pm 0.5) \times 10^{-2} \sim (4.9 \pm 0.9) \times 10^{-2} \text{Bq m}^{-3}$  の範囲、比放射能は  $230 \sim 244 \text{mBq gC}^{-1}$  の範囲で平均値が  $238 \text{mBq gC}^{-1}$  であった。大気中  $\Delta^{14}\text{C}$  は  $24 \sim 84\%$  の範囲で平均値は  $59\%$  であった。1996 年の春から夏における北半球大気中の  $\text{CO}_2$  の  $\Delta^{14}\text{C}$  値は  $97 \pm 5\%$  である (Trumbore 2000)。季節によって大気中  $\text{CO}_2$  の  $\Delta^{14}\text{C}$  の差に違いが観測され、冬季に低い  $\Delta^{14}\text{C}$  値が報告されている (Dörr and Münnich 1986)。1992 年における日本の大気中の  $^{14}\text{C}$  の比放射能は  $250 \text{mBq gC}^{-1}$  と見積もられている (Momoshima 1993)。今回の測定で得られた  $\Delta^{14}\text{C}$  と比放射能の値は上記の文献値より多少低い値であった。試料採取の時期により多少の  $\Delta^{14}\text{C}$  の変動があると考えられるため、測定で得た大気中  $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  の比放射能の値は妥当な値である。

名古屋大学構内の観測地における土壌空気中  $^{14}\text{CO}_2$  濃度分布と  $\text{CO}_2$  の比放射能分布を Fig. 4 の左側と右側に示す。得られた土壌空気中の  $^{14}\text{CO}_2$  濃度は  $0.19\sim 5.4\text{Bq m}^{-3}$  の範囲で、土壌中  $\text{CO}_2$  濃度分布とほぼ一致する分布傾向であった。 $^{14}\text{CO}_2$  濃度は  $\text{CO}_2$  濃度と  $\text{CO}_2$  の比放射能に依存する。比放射能の変動量が  $\text{CO}_2$  濃度の絶対値の変動量に対して小さいため土壌空気中  $^{14}\text{CO}_2$  濃度分布は比放射能より  $\text{CO}_2$  濃度値に影響を受ける。 $^{14}\text{CO}_2$  分布は  $\text{CO}_2$  分布と類似した時間変動を示し、土壌水分量など  $\text{CO}_2$  の挙動に影響を与える環境因子が  $^{14}\text{CO}_2$  に対しても共に成り立つと考えられる。

土壌空気中  $\text{CO}_2$  の比放射能は土壌中で一定の値をとらず、比放射能は地表層で高く、土壌中 50cm で最大値を示した。土壌深層になるほど比放射能が低下する傾向を示した。土壌空気中  $\text{CO}_2$  の比放射能は大気中  $\text{CO}_2$  の比放射能の値よりも大きい値であった。土壌中の  $\text{CO}_2$  は植物の根呼吸と微生物による土壌有機物分解で生成される。Dörr と Münnich は植物の根呼吸により生成される  $\text{CO}_2$  は大気中  $^{14}\text{C}$  存在比と等しく、微生物による土壌有機物分解により生成される  $\text{CO}_2$  は土壌有機物中  $^{14}\text{C}$  存在比に依存すると仮定している(Dörr and Münnich 1986)。土壌有機物中の  $\Delta^{14}\text{C}$  値は数 cm の地表層では 1950 年から部分的核実験停止条約が締結された 1963 年までに行われた大気圏内核実験の影響で大気中  $\text{CO}_2$  の  $\Delta^{14}\text{C}$  値より高い値を示し、土壌深層では  $^{14}\text{C}$  の放射性壊変の影響で減少傾向を示すことが報告されている(Trumbore 2000; Scharpenseel *et al.* 1989)。このように異なる比放射能を持つ  $\text{CO}_2$  が生成され土壌中で移行を行うために、土壌空気中  $\text{CO}_2$  の比放射能は深さ方向で分布を生じる原因となると考えられる。

$^{14}\text{CO}_2$  フラックスを評価した結果を Table 3 に示す。大気に放出される方向が正である。 $\text{CO}_2$  フラックス、 $^{14}\text{CO}_2$  フラックス、 $\text{CO}_2$  フラックスの比放射能を共に示す。3 度の測定で評価された  $^{14}\text{CO}_2$  フラックス値は  $(0.3\pm 2.2)\times 10^{-6}\sim (2.3\pm 2.0)\times 10^{-6}\text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$  で、その平均値は  $2.0\times 10^{-6}\text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$  であった。小嵐らによると日本原子力研究所・東海研究所構内(茨城県那珂郡東海村)の  $^{14}\text{CO}_2$  フラックスは 2000 年 11 月に  $1.41\times 10^{-5}\sim 1.74\times 10^{-5}\text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$  で平均  $1.59\times 10^{-5}\text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$  と見積もられている(Koarashi *et al.* 2002(*in press*))。この値は名古屋大学構内で測定した値と比べ約 8 倍の値を示している。本研究で低い  $^{14}\text{CO}_2$  フラックスが見積もられた原因として、 $\text{CO}_2$  フラックスが東海研究所構内で得られた  $0.11\sim 0.16\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  と比べ、本研究の観測地では降雨による影響もあり  $0.035\sim 0.12\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  と低かったこと、土壌中  $\text{CO}_2$  の比放射能が違うことなどが考えられる。

$\text{CO}_2$  フラックスの比放射能を計算した。その結果、試料番号 I、II、III に対しフラックスの比放射能は  $250\pm 200\text{mBq gC}^{-1}$ 、 $120\pm 780\text{mBq gC}^{-1}$ 、そして  $190\pm 250\text{mBq gC}^{-1}$  であり、大気中  $\text{CO}_2$  の比放射能より低い値であった。しかし、いずれも誤差が大きく有意に低いとは言えなかった。

**Table 2 Estimated atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  profiles.  $\text{CO}_2$  concentration, specific activity of sample carbon, atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  concentration and  $\Delta^{14}\text{C}$  were estimated.**

Sample No.	$\text{CO}_2$ conc. [ppmv]	$^{14}\text{CO}_2$ concentration [ $\text{Bq m}^{-3}$ ]	Specific activity [ $\text{mBq gC}^{-1}$ ]	$\Delta^{14}\text{C}$ [%]
I	$400\pm 8$	$(4.6\pm 0.5)\times 10^{-2}$	$230\pm 6$	$24\pm 19$
II	$402\pm 15$	$(4.9\pm 0.9)\times 10^{-2}$	$241\pm 8$	$69\pm 25$
III	$394\pm 12$	$(4.8\pm 0.8)\times 10^{-2}$	$244\pm 9$	$84\pm 28$
avg	399	4.8	238	59

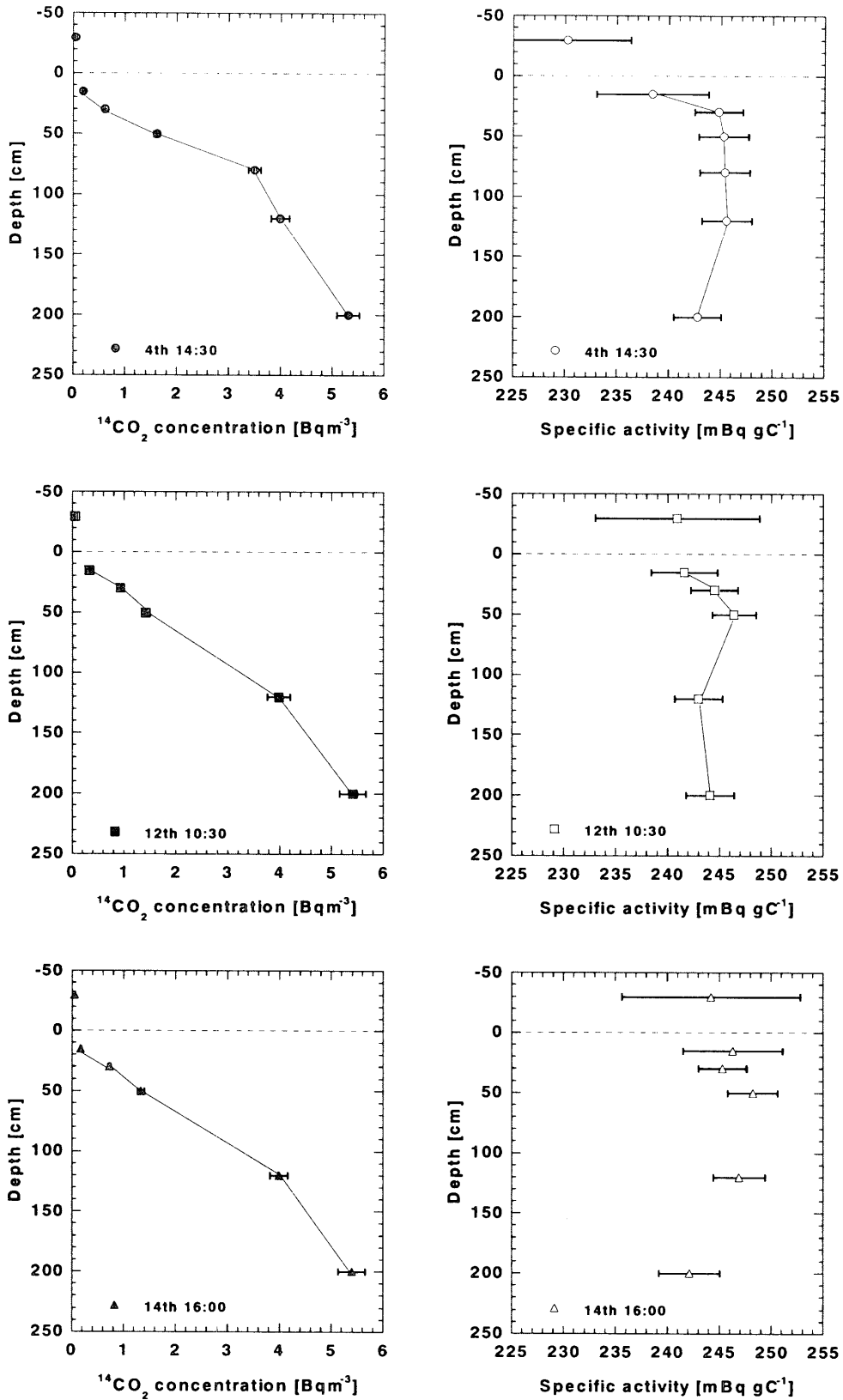


Fig. 4 Distribution of  $^{14}\text{CO}_2$  concentration and specific activity of  $\text{CO}_2$  in soil air at the observation site.

Table 3 Estimation of fluxes of  $^{14}\text{CO}_2$  from the ground surface.

Sample No.	$\text{CO}_2$ flux [ $\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ]	$^{14}\text{CO}_2$ flux [ $\text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	specific activity in $\text{CO}_2$ flux [ $\text{mBq gC}^{-1}$ ]
I	$0.119 \pm 0.003$	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^{-6}$	$250 \pm 200$
II	$0.035 \pm 0.005$	$(0.3 \pm 2.2) \times 10^{-6}$	$120 \pm 780$
III	$0.096 \pm 0.005$	$(1.9 \pm 2.0) \times 10^{-6}$	$190 \pm 250$

### 3. まとめ

地表面近傍における土壌空気中  $^{14}\text{CO}_2$  濃度および  $^{14}\text{CO}_2$  フラックスの測定を行い、 $^{14}\text{CO}_2$  の移行状態を調べた。土壌空気中  $^{14}\text{CO}_2$  濃度の深さ分布は  $\text{CO}_2$  濃度分布とほぼ同じ分布を示した。土壌水分量やその他の環境因子との関係が  $^{14}\text{CO}_2$  に対しても共に成り立つと考えられる。土壌空気中  $\text{CO}_2$  の  $^{14}\text{C}$  の比放射能は土壌中で一様な分布を持たず、地表層から土壌深さ数十 cm にかけて大気中  $^{14}\text{C}$  の比放射能より高い比放射能を有し土壌深層で減少する分布であった。土壌中で大気中と異なる  $^{14}\text{C}$  存在比を持つ  $\text{CO}_2$  が生成されるためと考えられる。大気中よりも高い比放射能を持つ  $\text{CO}_2$  が土壌中で存在するため、土壌自体が  $^{14}\text{CO}_2$  のソースとして存在する可能性がある。

$^{14}\text{CO}_2$  フラックスは  $\text{CO}_2$  フラックスの時間変動と酷似した。 $^{14}\text{CO}_2$  フラックスの値は  $0.3 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-6} \text{Bq m}^{-2}\text{s}^{-1}$  の範囲であり文献値と比べると低かった。地表からの  $\text{CO}_2$  フラックスの比放射能は大気中  $\text{CO}_2$  の比放射能より低い値を示した。測定誤差が大きく、土壌から大気への  $^{14}\text{CO}_2$  放出が大気中  $\text{CO}_2$  の比放射能を増加か減少する存在のどちらであるのか分からなかった。希釈法を用いないなど、精度の高い手法を用いてフラックスを評価することが必要である。

### 謝辞

中村 俊夫 教授をはじめとする名古屋大学年代測定資料研究センターの方々には試料のグラファイト化の調製の指導、またタンデトロン2号機での測定、その後の解析法など様々なご指導をいただきました。ここに心よりお礼を申し上げます。

### 引用文献

- Dörr H, and Münnich K. O., Annual variations of the  $^{14}\text{C}$  content of soil  $\text{CO}_2$ , *Radiocarbon*, **28**, 338-345, 1986.
- 後藤 晃彦, 森泉 純, 飯田 孝夫, 名古屋における大気中  $^{14}\text{CO}$  濃度測定, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XII), 名古屋大学年代測定資料研究センター, 162-168, 2001.
- Hutchinson G.L., and Mosier A.R., Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes, *Soil. Science Society of America Journal*, **45**, 311-316, 1981.
- Kitagawa H., et al., A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS  $^{14}\text{C}$  measurements, *Radiocarbon*, **35**, 295-300, 1993.
- Koarashi J., Amano H., Andoh M., Iida T., and Moriizumi J., Estimation of  $^{14}\text{CO}_2$  flux at soil-atmosphere interface and distribution of  $^{14}\text{C}$  in forest ecosystem, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2002, *in press*.

- Momoshima N., Kawamura H., and Takashima Y., Determination of  $^{14}\text{C}$  in environmental materials: combination of  $\text{CO}_2$  absorbent and a large-volume low-background liquid-scintillation counter, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **173**, 323-329, 1993.
- Scharpenseel H. W., Becker-Heidmann P., Neue H. U., and Tsutsuki K, Bomb-carbon,  $^{14}\text{C}$ -dating and  $^{13}\text{C}$ -measurements as tracers of organic matter dynamics as well as of morphogenetic and turbation processes, *science total environmental*, **81/82**, 99-110, 1989.
- Stuiver M. and Polach H. A., Discussion Peporting of  $^{14}\text{C}$  data, *Radiocarbon*, **19**, 355-363, 1977.
- Trumbore S., Age of soil organic matter and soil respiration: Radiocarbon constraints on belowground C dynamics, *Ecological Applications*, **10**(2), 399-411, 2000.