

## 土壤有機物分解二酸化炭素の炭素同位体比

### The carbon isotopic ratio in CO<sub>2</sub> derived from soil organic matter decomposition

守屋 耕一<sup>1\*</sup>・森泉 純<sup>1</sup>・山澤 弘実<sup>1</sup>・飯田 孝夫<sup>1</sup>  
Koichi Moriya<sup>1\*</sup>, Jun Moriizumi<sup>1</sup>, Hiromi Yamazawa<sup>1</sup>, Tako Iida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan.

\*Corresponding author. E-mail: moriya.koichi@g.mbox.nagoya-u.ac.jp

#### Abstract

For precise understanding of the carbon cycle in a forest, it is important to estimate fractional contribution of root respiration and soil organic matter decomposition to forest floor CO<sub>2</sub> efflux. In the conventional research using carbon isotope, the isotopic ratio in CO<sub>2</sub> derived from soil organic matter decomposition (SOMD-CO<sub>2</sub>) is assumed to be equal to that of soil organic matter (SOM). However, this assumption is questionable. Therefore, to validate this assumption, we carried out a laboratory experiment to measure  $\delta^{13}\text{C}$  value in SOMD-CO<sub>2</sub>. The measurement results showed that in the surface soil,  $\delta^{13}\text{C}$  value in SOMD-CO<sub>2</sub> is equal to that of SOM, but in the depth soil,  $\delta^{13}\text{C}$  value in SOMD-CO<sub>2</sub> is larger than that of SOM.

*Keywords: SOMD, SOM,  $\delta^{13}\text{C}$*

キーワード: 土壤有機物; 土壤有機物分解二酸化炭素; 安定炭素同位体比

#### 1. はじめに

森林土壌は、森林に存在する有機炭素の約 3/4 を土壤有機物(SOM)として保持している。これら SOM が地球温暖化に対しどのように応答するかは、重要な課題の一つである。土壌から大気中への CO<sub>2</sub> フラックス(土壌呼吸フラックス)は、主に根の呼吸とリター及び SOM の分解により生じる。根の呼吸とリター及び SOM の分解はその温度応答が異なると考えられている。したがって、土壌呼吸フラックスを供給源毎に分けて評価することは重要である。炭素同位体をトレーサーとした従来の解析では、供給源の一つである SOM 分解に由来した CO<sub>2</sub> (SOMD-CO<sub>2</sub>)の炭素同位体比には SOM と等しい同位体比が仮定されてきた。そのため本研究では、その仮定の妥当性を検証するために、土壤有機物分解における同位体比の変化の有無を調べた。さらに、異なる深さの土壌でその変化に差異が生じるかを調べた。

## 2. 観測及び実験方法

愛知県豊田市(35°12'N, 137°24'E, 標高 1010 m)のカラマツ林(*Larix leptolepis*)で土壌空気及び土壌コアの採取を行った。土壌 CO<sub>2</sub> の安定炭素同位体比の測定を目的としたため、化学反応による同位体分別を生じないグラブサンプリング法により土壌空気を採取した。土壌空気は、観測サイトの土壌深さ 10・20・40・60・80 cm から採取を行った。土壌コアは、観測サイトのリターを取り除いた地表面を土壌深さ 0 cm とし、土壌深さ 0~60 cm まで採取を行った。採取した土壌コアは、現地で厚さ 5 cm の土壌コアに切り分け持ち帰った。土壌コアは SOM の安定炭素同位体比測定に用いた。

SOMD-CO<sub>2</sub> 採取のための実験は次のような手順で行った。観測サイトで SOMD-CO<sub>2</sub> 採取実験用の土壌を、土壌深さ 0~15 cm 及び 30~45 cm の層から採取した。実験室内で採取した土壌を 2 mm のふるいにかけて後、さらに細根や礫をハンドピッキングにより取り除いた。続いて土壌を容積 7 L の密閉容器に封入し、容器内空気を CO<sub>2</sub> フリーの空気 で置換した後密閉した。土壌の封入量は、0~15 cm 土壌は約 100 g、30~45 cm 土壌は約 300 g とした。密閉後恒温槽にて 30°C で保存し、24 h 経過後に容器内のガスを採取し、SOMD-CO<sub>2</sub> の安定炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )を測定した。また実験に用いた土壌の  $\delta^{13}\text{C}$  値は、土壌を 850°C で燃焼して得られた CO<sub>2</sub> 中の炭素同位体比を測定することで決定した。 $\delta^{13}\text{C}$  値の測定は、名古屋大学年代測定総合研究センターの同位体比質量分析計(Finnigan MAT252, Thermo Fisher Scientific)を用いた。

## 3. 結果

### 3-1. 観測結果

観測により得られた土壌空気中 CO<sub>2</sub> と SOM の  $\delta^{13}\text{C}$  値の分布を Fig. 1 に示す。土壌空気中 CO<sub>2</sub> と SOM の  $\delta^{13}\text{C}$  値には 4 ‰程の差がある。土壌空気中 CO<sub>2</sub> は、SOM 分解や根呼吸により生成した後、土壌中の間隙を拡散し大気へと放出されていく。したがって、SOM 分解過程以外にも、1.  $\delta^{13}\text{C}$  値の大きい大気 CO<sub>2</sub>( $\delta^{13}\text{C}=-7.8$  ‰程度)の混入、2. <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>・<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> の拡散係数の違い、3. 根呼吸 CO<sub>2</sub> の混合などにより、土壌空気中 CO<sub>2</sub> の  $\delta^{13}\text{C}$  値は変化する。そのため観測結果からは SOM 分解過程で SOM と SOMD-CO<sub>2</sub> の  $\delta^{13}\text{C}$  値に差が生じているか判断できなかった。

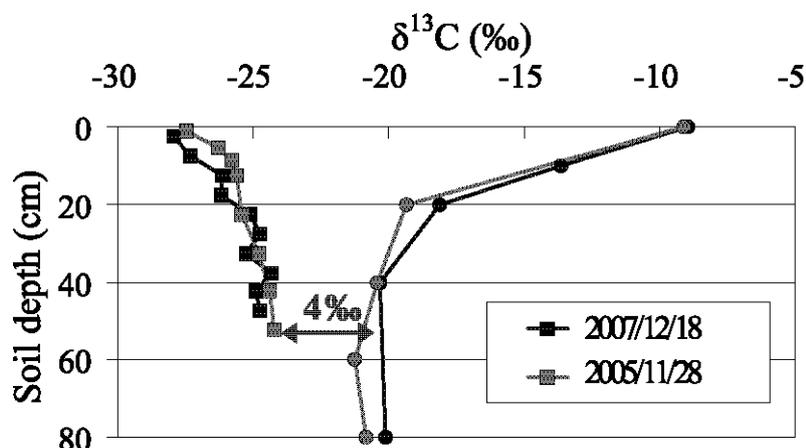


Fig. 1 土壌空気中 CO<sub>2</sub>(図中●)及び SOM(図中■)の  $\delta^{13}\text{C}$  値の土壌深さ分布

### 3-2. 実験結果

SOMD-CO<sub>2</sub>及びSOMの $\delta^{13}\text{C}$ 値測定の結果をFig. 2に示す。表層土壌ではSOMD-CO<sub>2</sub>及びSOMの $\delta^{13}\text{C}$ 値に有意な差は無かったが、深部土壌では4.5‰程度の差が生じた。次のような

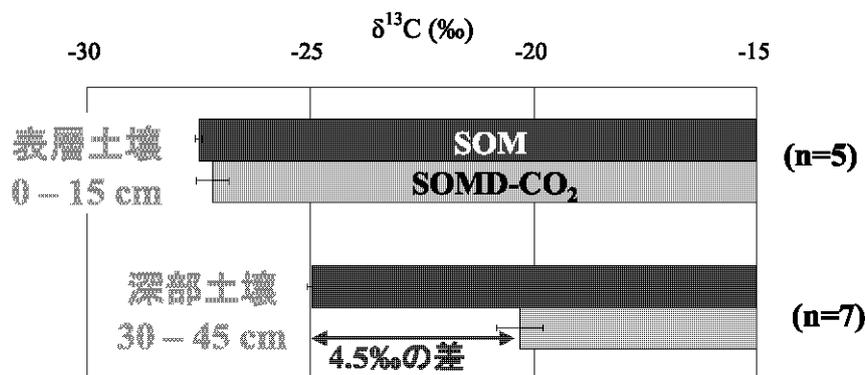


Fig. 2 SOMD-CO<sub>2</sub>及びSOMの $\delta^{13}\text{C}$ 値測定結果

理由からSOMD-CO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ 値が過大評価されている可能性がある。

1. 容器の漏れによる実験室内の空気が混入
2. 土壌中水分に溶解していたCO<sub>2</sub>の放出

これらの影響を検討するため、追加実験を行った。

#### 3-2-1. 密閉容器の漏れの補正

$\delta^{13}\text{C}$ 値の大きい(-8~-10‰)実験室内の空気が混入することで、SOMD-CO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ 値が過大評価される可能性があるため、これを検討した。

密閉容器の漏れによりどの程度実験室内空気が混入するかを、次の手順で実験を行い評価した。密閉容器に空気バランスのCO<sub>2</sub>濃度10220 ppmvのガスを流入し、容器内の初期CO<sub>2</sub>濃度( $C_0$ )を2500 ppmv程度に置換した。その後コックを閉じて、容器を密閉し24時間程度( $t$ )保存した。24時間経過後、容器内のCO<sub>2</sub>濃度( $C$ )を測定した。続いて実験室内のCO<sub>2</sub>濃度( $C_{room}$ )を測定した。これにより式(1)で定義される容器の漏れ率 $k$ (s<sup>-1</sup>)を求めた。

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \left( \frac{C_0 - C_{room}}{C - C_{room}} \right) \quad (1)$$

この実験を4回行い、結果の平均より密閉容器の漏れ率を

$$k = (5.68 \pm 0.32) \times 10^{-7} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

とした。この値とSOMD-CO<sub>2</sub>採取時の実験室内のCO<sub>2</sub>濃度( $C_{room}$ )及び密閉時間 $t$ を式(2)に代入し、容器の漏れにより混入したCO<sub>2</sub>の量 $C_{Leak}$ を決定した。

$$\begin{aligned} C_{Leak} &= C_0 \cdot e^{-kt} + C_{room} \cdot (1 - e^{-kt}) \\ &\approx C_{room} \cdot (1 - e^{-kt}) \end{aligned} \quad (2)$$

続いてマスバランス式(3)を用いて正味のSOMD-CO<sub>2</sub>の炭素同位体比を算出した。

$$\delta^{13}C_{SOMD-CO_2} = \frac{\delta^{13}C_{\text{測定値}} \cdot C_{\text{測定値}} - \delta^{13}C_{\text{Leak}} \cdot C_{\text{Leak}}}{C_{SOMD-CO_2}} \quad (3)$$

### 3-2-2. 土壌液層の影響

土壌液相には  $CO_2$  が溶解込み炭酸として存在している。30°C では、 $CO_2(g)$  と  $CO_2(aq)$  の間で 1.041 ‰、 $CO_2(g)$  と  $HCO_3^-$  の間で 7.392 ‰ の同位体効果が生じるとされている (Mook et al. 1986; Zhang et al.)。したがって、土壌中に溶けていた高い  $\delta^{13}C$  値をもつ炭素が液層から放出され、採取した  $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  値が SOMD- $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  値より高い値を示した可能性がある。

土壌を保存していたサンプリングバッグ内部の  $CO_2$  濃度は、

表層土壌保存用 … 5771.3 ± 26.7 ppmv

深部土壌保存用 … 1009.6 ± 6.7 ppmv

だった。土壌は一定条件で長時間保存していたため、袋内部のガス部分と土壌液相で  $CO_2$  放出と  $CO_2$  溶解は平衡に達していたと考えられる。この測定によって得られた  $CO_2$  濃度と、SOMD- $CO_2$  採取に用いた土壌の含水量をヘンリーの法則に代入し、それぞれの実験開始時に土壌液相に溶解していた  $CO_2$  の量  $C_{diss}$  を求めた。また、SOMD- $CO_2$  採取実験の終了時の  $CO_2$  濃度から、実験終了時に土壌液相に溶解していた  $CO_2$  の量  $C_{diss}^*$  を求めた。得られた  $C_{diss}$  及び  $C_{diss}^*$  とマスバランス式(4)を用いて正味の SOMD- $CO_2$  の炭素同位体比を算出した。

$$\delta^{13}C_{diss} \cdot C_{diss} + \delta^{13}C_{SOMD} \cdot C_{SOMD} = \delta^{13}C_{diss}^* \cdot C_{diss}^* + \delta^{13}C_{\text{測定値}} \cdot C_{\text{測定値}} \quad (4)$$

### 3-2-3. 補正後の結果

SOMD- $CO_2$  及び SOM の  $\delta^{13}C$  値測定の結果を Fig. 3 に示す。補正により SOMD- $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  値は表層土壌では 0.3 ‰、深部土壌では 1.1 ‰ 小さい値になった。密閉容器の漏れや土壌液層からの  $CO_2$  放出を考慮しても、深部土壌では 3.4 ‰ 程度の有意な差が生じていたことから、SOM 分解過程でこの差が生じていると判断した。

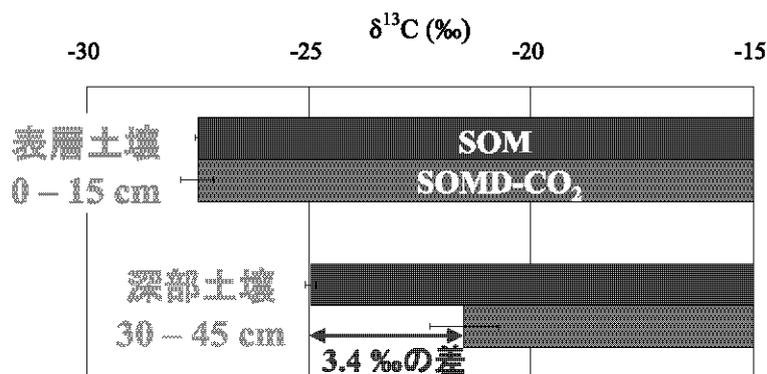


Fig. 3 補正後の SOMD- $CO_2$  及び SOM の  $\delta^{13}C$  値測定結果

4. 考察

深部土壌で SOMD-CO<sub>2</sub> 及び SOM の値に差が生じた原因として、

1. SOM 分解過程での同位体効果
2.  $\delta^{13}C$  値の大きい SOM の選択的分解が挙げられる。この内前者は、表層土壌果において誤差を考慮しても 0.5 ‰程度しかないことから、同位体効果の影響は 0.5 ‰以下と考えられる。そのため後者 SOM 分解過程では生じていると考えら

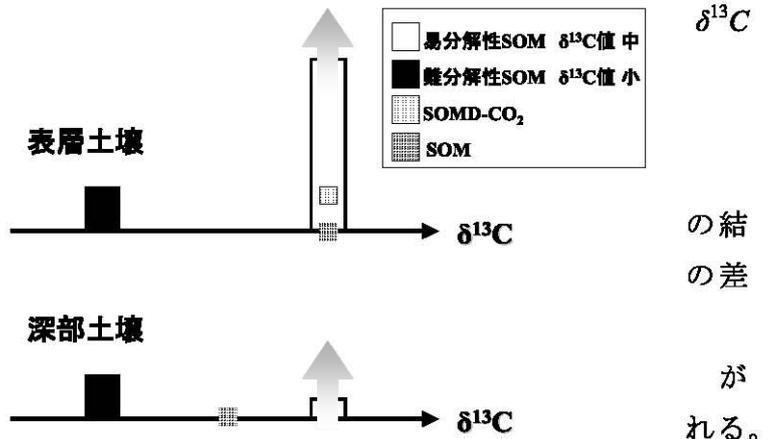


Fig. 4 SOMD-CO<sub>2</sub> と SOM の関係予想

CO<sub>2</sub>として放出されやすい SOM(易分解 SOM)は大きい $\delta^{13}C$  値を持っており、SOMD-CO<sub>2</sub>の $\delta^{13}C$  値を反映すると考えられる。表層土壌ではこの易分解性 SOM が多量存在するため SOM の $\delta^{13}C$  値も易分解性 SOM の $\delta^{13}C$  値を反映し、SOMD-CO<sub>2</sub> 及び SOM の $\delta^{13}C$  値には差が生じない。一方、分解の進んだ深部土壌では、易分解性 SOM の量が減少し難分解性 SOM の相対的な量が増すため、SOMD-CO<sub>2</sub> 及び SOM の $\delta^{13}C$  値には差が生じる(Fig. 4)。しかし、この考えでは分解が進むほど、SOM の $\delta^{13}C$  値は小さくなり SOM の $\delta^{13}C$  値の土壌深さ分布を説明できない。したがって実際には Fig. 5 に示すような $\delta^{13}C$  値及び分解性の異なる複数の SOM の分解が実環境では起きていると考えられる。

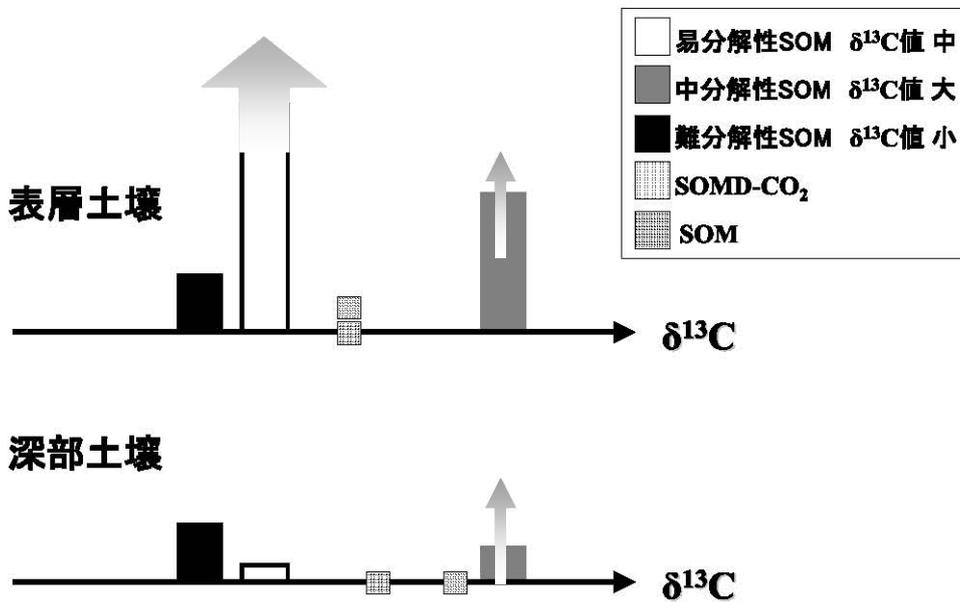


Fig. 5 SOMD-CO<sub>2</sub> と SOM の関係予想図

5. 結論

室内実験により SOMD-CO<sub>2</sub> の $\delta^{13}C$  値の測定を行った。表層土壌では SOMD-CO<sub>2</sub> 及び SOM の $\delta^{13}C$  値に有意な差は無かったが、深部土壌では SOM より SOMD-CO<sub>2</sub> の方が 3.4 ‰程度 $\delta^{13}C$  値が大きい

ことが確認された。この差は、 $\delta^{13}C$  値の大きい SOM の選択的分解により生じていると考えられる。今後これらの実験結果について詳細に検討すると共に、地表面からの  $CO_2$  フラックスを生成源毎に分別する際に、どの程度影響するか評価する必要がある。

#### 参考文献

Mook W. G., " $^{13}C$  in atmospheric  $CO_2$ , Netherlands Journal of Sea Research", 20(2/3), 211-223, 1986

Zhang J., Quay P. D., and Wilbur D. O., "Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of  $CO_2$ ", *Geochim, Cosmochim, Acta*, 59:107-114, 1995

#### 日本語要旨

土壌から大気中への  $CO_2$  フラックスを生成源毎に分けて評価することは、森林内の炭素循環を理解する上で重要である。炭素同位体利用による従来の解析では、生成源の一つである土壌有機物 (SOM) の分解に由来する  $CO_2$  (SOMD- $CO_2$ ) の炭素同位体比には SOM と等しい同位体比が仮定されてきた。そのため本研究では、仮定の妥当性を検証するために、山地森林での土壌中  $CO_2$  および SOM の炭素同位体比の観測を行うとともに、室内実験にて土壌有機物分解における同位体比変化の有無を調べた。実験により表層土壌では、SOM と SOMD- $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  値の間に有意な差はなかったが、深部土壌では SOM より SOMD- $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  値が大きいことが確認された。

【H21 年度分】

○学会発表など

蜂谷真史、森泉 純、山澤弘実

「安定炭素同位体比を用いた森林土壌呼吸中の根呼吸量の評価」

第 43 回日本保健物理学会 ポスター発表学生部 2009 年 6 月 3～4 日  
大阪

守屋耕一、森泉 純、山澤弘実、小嵐 淳、安藤麻里子

「土壌有機物とその分解放出 CO<sub>2</sub> の炭素同位体比」

蜂谷真史、森泉 純、山澤弘実

「炭素同位体比を用いた森林土壌呼吸中の根呼吸量の評価」

日本地球化学会第 56 回年会 2009 年 9 月 15～17 日  
広島大学

守屋耕一、森泉 純、山澤弘実、小嵐 淳、安藤麻里子

「土壌有機物分解 CO<sub>2</sub> 炭素同位体比の経時変化」

蜂谷真史、森泉 純、山澤弘実

「炭素同位体比を用いた森林床根呼吸の評価」

炭素 14 の環境中移行挙動評価専門研究会 2009 年 11 月 5～6 日  
京都大学原子実験所、大阪府熊取町

江川紗矢香

「<sup>14</sup>C 環境中蓄積評価のための水田土壌有機物分解の加速実験」

日本原子力学会中部支部第 41 回研究発表会 口頭発表 2009 年 11 月 30 日～12 月 1 日  
名古屋大学

蜂谷真史、森泉 純、山澤弘実

「炭素同位体を用いた森林土壌呼吸中の根呼吸の評価」

第 3 回日本保健物理学会学生発表会 口頭発表 2009 年 12 月 17～18 日  
神戸大学

【H20 年度分】

○投稿論文

Wei LIU, Jun MORIIZUMI, Hiromi YAMAZAWA and Takao IIDA,

Transformation of Soil Organic Mater in a Japanese Larch Forest: Radiocarbon and Stable Carbon Isotope Compositions Versus Soil Depth.

Journal of Nuclear Science and Technology, Supplement 5, 158-160 (2008).

○学会発表など

伊藤恒太、森泉 純、山澤弘実、飯田孝夫

「安定炭素同位体比を用いた森林内 CO<sub>2</sub> フラックスの定量評価」

第 14 回大気化学討論会 2008 年 10 月 29～31 日

独立行政法人海洋研究開発機構・横浜研究所（横浜市）

守屋耕一、森泉 純、山澤弘実、飯田孝夫

「土壌有機物とその分解により生成する CO<sub>2</sub> の安定炭素同位体比」

日本原子力学会中部支部第 40 回研究発表会 2008 年 12 月 9～10 日  
名古屋大学

伊藤恒太、森泉 純、山澤弘実、飯田孝夫

「安定炭素同位体比を用いた森林内 CO<sub>2</sub> フラックスの定量評価」

蜂谷真史、山澤弘実、森泉 純、飯田孝夫

「炭素同位体比を用いた森林土壌呼吸への根呼吸寄与率の評価」

守屋耕一、森泉 純、山澤弘実、飯田孝夫、小嵐 淳、安藤麻里子

「土壌有機物とその分解により生成する CO<sub>2</sub> の安定炭素同位体比」

日本保健物理学会学生発表会 2008 年 12 月 11～12 日  
東京大学 ラジオアイソトープセンター