

杉材セルロースの炭素同位体比

—測定法及び杉材年輪の1層内の変化—

北川 浩之*

Carbon Isotopic Ratios of Cellulose
Extracted from Sugi Tree (*Cryptomeria japonica*)

Hiroyuki KITAGAWA*

Stable carbon isotopic variations within an annual tree ring were determined for a Sugi tree (*Cryptomeria japonica*) which was collected from the north flank of Mt. Amagi, Izu Peninsula, Central Japan.

Cellulose from tree rings were purified by benzene-methanol and acetone extractions, delignification by sodium chlorite (NaClO_2), and alkali treatments. The purified cellulose was combusted for 1 hour at 700°C in vycor tube (6 mm in outer diameter) with CuO as an oxidization agent.

It is found that the carbon isotope ratio regularly varies within annual tree rings. $\delta^{13}\text{C}$ value of early wood is smaller than that of late wood amounting to 1.5 ‰ on the average. Such a variational pattern of carbon isotope within an annual tree ring is similar to that of carbon isotope in atmospheric CO_2 in the Tsukuba district which was reported by INOUE and SUGIMURA (1985). Such variations within an annual tree ring may be mainly controlled by variation of atmospheric CO_2 .

1. はじめに

大気中の CO_2 濃度は、産業革命以来年々増加している。これは、化石燃料の大量消費や、森林破壊に伴う土壌有機物の酸化といった人間活動に起因していると考えられている。大気中の CO_2 の増加は、いわゆる「温室効果」により、気温の上昇、気候変化、またそれに伴う砂漠の拡大などの自然環境の変化を引き起こすと考えられ、世界的に大きな関心を呼んでいる。この人間活動による大気中 CO_2 の変化を明らかにすることは、将来の自然環境・気候変化を予

測するうえで、有益な情報をもたらすだろう。

大気中 CO_2 の直接測定は、1957年より現在まで、ハワイ島の Mauna Loa で C. D. KEELING によりなされている (KEELING *et al.*, 1979)。それ以前の大気中 CO_2 の変化は、樹木に固定された炭素同位体比の変化から推定することができる (FARMER and BAXTER, 1974; TANS *et al.*, 1980; WILSON, 1977; STURVER, 1978)。

化石燃料や森林の土壌中に含まれている有機炭素の同位体比は、大気中 CO_2 の炭素同位体比(約 -6.5 ‰_{PDB})と比較すると、約20%ほど ^{13}C が少ない。この

炭素の大気への放出は、大気 CO_2 を ^{13}C に少ないものに変える。大気 CO_2 の炭素同位体比が変化すれば、大気 CO_2 を光合成で固定している樹木の炭素同位体比も変化すると考えられる。つまり、この方法は、大気 CO_2 の炭素同位体比を知ることによって、人間活動により付加された CO_2 の量を求めるものであり、大気中の炭素同位体比の変化を樹木の炭素同位体比から知ろうとするものである。

この方法における量も基本的な問題として、樹木の炭素同位体比の変化が、大気中 CO_2 の炭素同位体比の変化を代表するものであるかどうかが挙げられる。大気中 CO_2 の炭素同位体比には、陸上植物の活性量の変化などによる季節変化が認められている。もし樹木の炭素同位体比が大気中 CO_2 の炭素同位体比を代表しているなら、樹木にも、この大気中 CO_2 の炭素同位体比の季節変化が認められると考えられる。そこで、年輪1層内の炭素同位体組成の変化について調べた。今回用いた杉材は伊豆半島天城山山麓カワゴ平に生育していた杉材(樹齢153年)である。また今回の測定のために開発した木材の処理及びその炭素同位体比の分析法についても述べる。

2. 木材処理

木材の炭素同位体比の分析は、木材を構成する成分によって同位体比が異なるため、単成分を抽出して行なわれている(WILSON and GRINSTED, 1977; FREYER, 1979)。最も一般的に用いられている成分は、木材の主成分で、基本骨格であるセルロースである。本研究においても、セルロースを単離して同位体分析を行った。

本研究では、木材を厚さ約3 cmの円板に切り出し、年輪に直角な方向に3 cm幅で切り出し、棒状試料を得た。この棒状試料の正目面をカンナを用い約0.3 mmの厚さに削り取り木材薄片とした。セルロースの単離の際に木材薄片が分離しても認識できるように、10年ごとに木材薄片の一部を切断し、これからセルロースを単離した。

本研究でのセルロースの単離は、リグニンを亜塩素酸ナトリウムにより塩素化し、除去する方法(右田・他, 1968)により行った。この方法は、操作が簡単のため、FREYER (1979)を始めとして多数の研究者

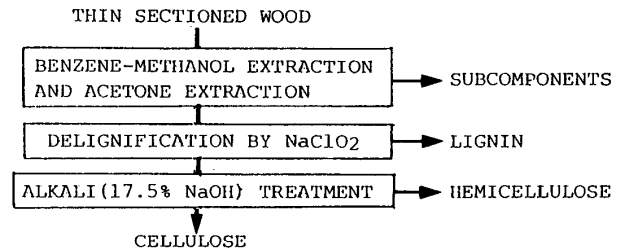


Fig. 1. Preparation procedure of cellulose purification from wood sample.

によって採用されている。セルロースの単離の方法についてのフローチャートを Fig. 1 に示した。まずソックスレイ抽出器を用い、ベンゼン・メタノール混合液(1:2, v/v)及びアセトンを溶媒として各々24時間、樹脂や色素から構成される副成分を溶出・除去した。副成分を除いた試料1 gに、亜塩素酸ナトリウム(NaClO_2) 1 g、酢酸0.2 ml、蒸留水150 mlの割合で加え、60°Cで1時間放置する操作を合計4回繰り返す。リグニンを溶解・除去した。ヘミセルロースは、17.5%水酸化ナトリウム水溶液に40分間浸して溶解・除去した。最後に温蒸留水(約90°C)で洗浄し、同位体測定用のセルロース試料とした。

抽出されたセルロースは、実体顕微鏡下でデザインカッターを用い、年輪1層を年輪に平行に5つに分割した。

3. セルロースの炭素同位体分析

セルロース試料の炭素同位体分析を行うには、 CO_2 ガスにしなければならない。その方法には、酸素ガス雰囲気中で燃焼する方法がある(CRAIG, 1953)。しかし、特に少量の試料を扱う際、この方法は、ボンベ酸素ガスに含まれる炭素ガス、あるいは、炭化水素ガスがバックグラウンドとして問題となる。試料に酸化剤を加え加熱し CO_2 ガスにすることで、バックグラウンドを低くすることが出来る(和田・他, 1984 a)。本研究では、後述の方法を採用した。

酸化剤は酸化銅を用いた。セルロースの燃焼温度700°Cでは、他の酸化剤と比べて、酸化銅の酸素解離圧が高い。また、測定に用いた酸化剤 CuO 30 mgからは、約0.1 μl の CO_2 が放出される程度である(Fig. 2)。試料セルロースからは50 μl 程度の CO_2 ガスが得られる。 CuO のバックグラウンドは、その数百分の

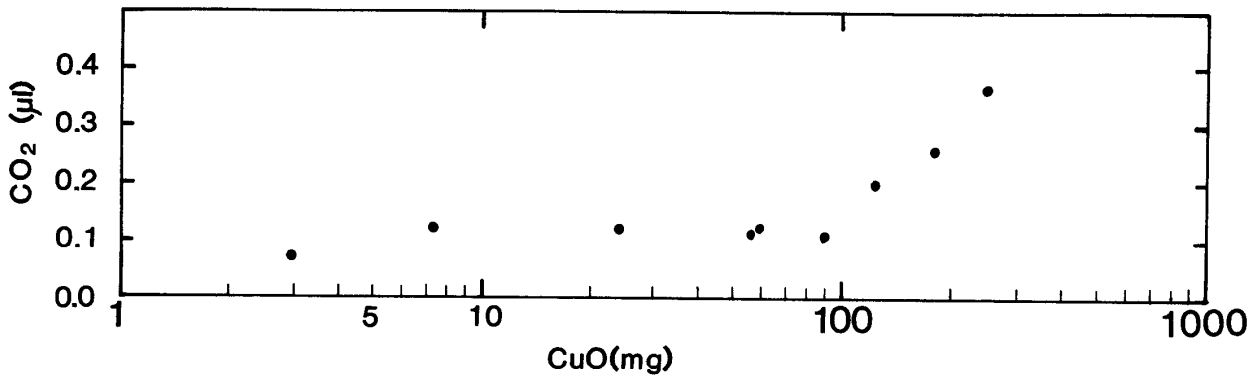


Fig. 2. Relationship between CO₂ background and the amount of CuO used.

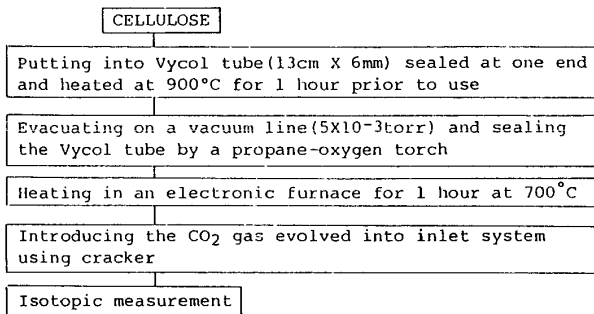


Fig. 3. Preparation procedure of cellulose combustion method.

1で測定に影響はない。本研究で用いた酸化銅は、銅の金網を酸素気流中で酸素を吸収しなくなるまで700°Cで加熱し得た。

セルロースの燃焼容器は、前もって一端をとじ、附着した有機物、塵などを取り除くために、900°C、1時間 pre-heating したバイコール管(外径6 mm)を用いた。

炭素同位体比測定のためのセルロース試料の処理について、フローチャートを Fig. 3 に示した。試料セルロースと CuO をバイコール管に入れる。このバイコール管を Cajon ジョイントを用い真空ラインに接続し、 5×10^{-3} torr の真空下でプロパンガス・酸素炎のハンドバーナを用いて封入した。950°C 以上では酸化銅とシリカガラスが容易に反応することが知られているので、700°C で1時間、電気炉で加熱して炭酸ガスに変えた。

安定炭素同位体分析は静岡大学理学部地球科学教室に設置されている MAT250 型質量分析計 (Finnigan Mat 社製) を用いて行った。この質量分析計は、

試料ガス10 μl で炭素同位体比を±0.02‰の精度で決定することができる。質量分析の測定方法は、和田・他 (1982), 和田・他 (1984b) に従った。

4. セルロースパウダーの炭素同位体分析

先に述べた手順でセルロース (東洋濾紙社製, セルロースパウダー) を CO₂ ガスに替え、真空封入、加熱し発生した CO₂ ガスの量を測定した。その結果、 $\delta^{13}\text{C}$ 及び2回目の燃焼で得られた CO₂ ガスの量は、セルロースの量が変わっても変わらず、酸化銅のバックグラウンドと考えられる CO₂ ガスしか発生していない。燃焼は1回で完全に行なわれていると考えられる。

前述の燃焼条件について検討するために、セルロースパウダーの量を変化させて質量分析を行った (Fig. 4)。試料ガスの量は4.1 μ から1290.3 μl である。セルロースパウダーを燃焼することで得られる CO₂ ガスの $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) は、-24.95‰ から -25.28‰ の範囲で、平均値 $-25.1 \pm 0.1\%$ である。Fig. 4 に示されるように、CO₂ ガスの量が変わっても $\delta^{13}\text{C}$ には系統的な変化は認められない。セルロースパウダーから得た炭酸ガスの標準偏差 $\pm 0.10\%$ (1σ) は和田他 (1984 a) に報告されている NBS21 (石墨 $\delta^{13}\text{C} = -28.21\%$) の標準偏差 $\pm 0.04\%$ (1σ) と比べると、幾分大きい。これは、セルロースパウダーの炭素同位体比の不均質によると考えられる。先に述べたセルロースの処理で $\pm 0.1\%$ 以下の精度で炭素同位体が決定することができる。

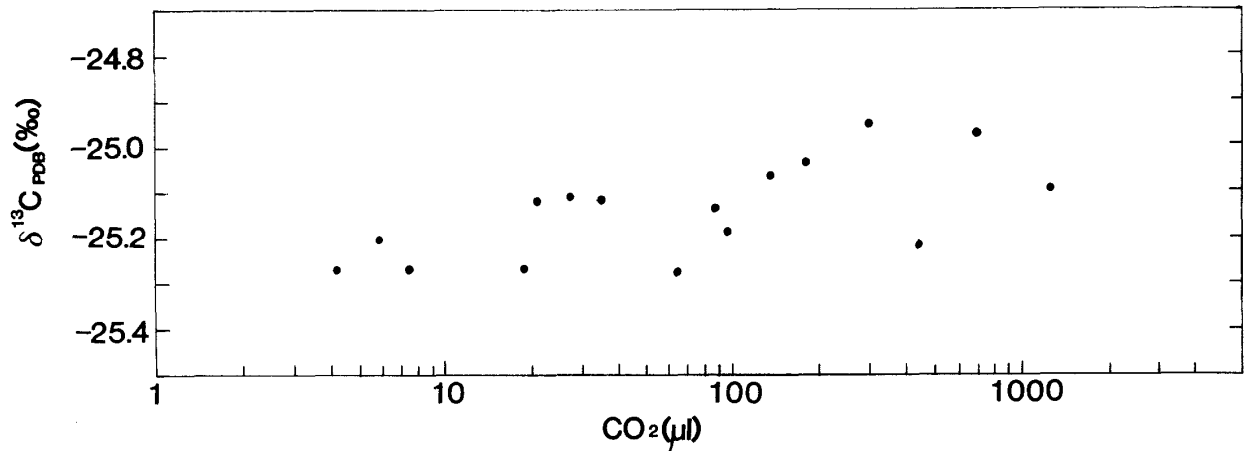


Fig. 4. Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ value and sample size of the commercial cellulose.

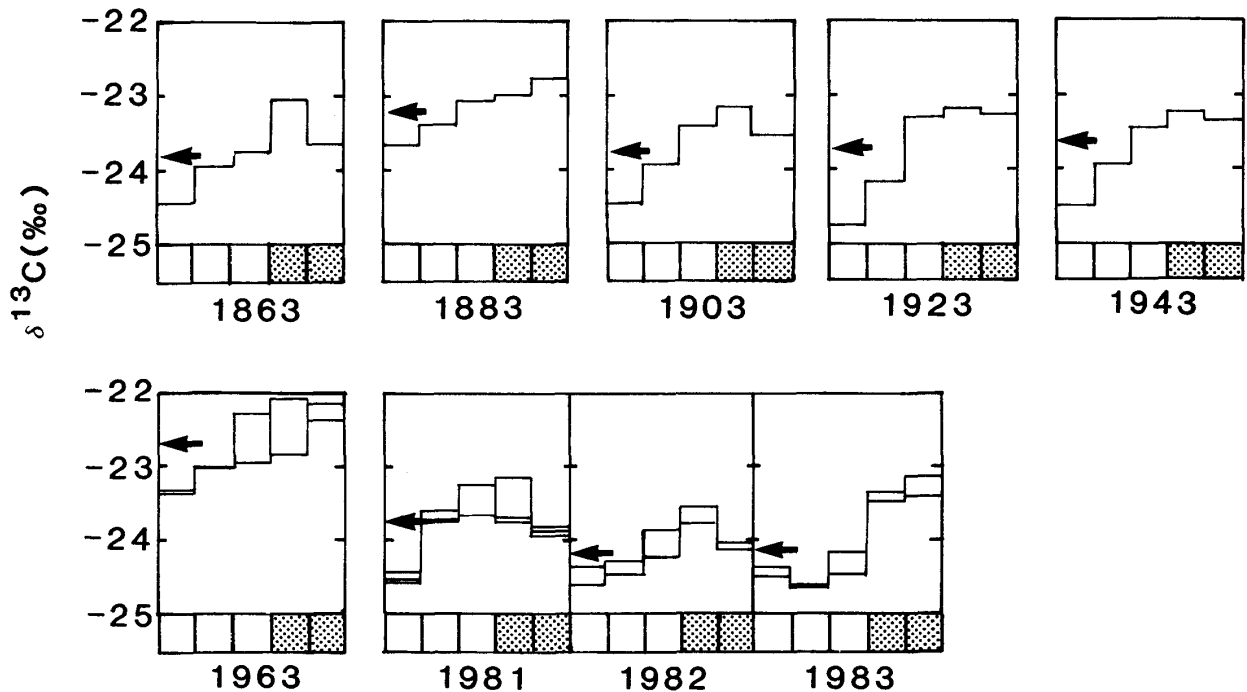


Fig. 5. $\delta^{13}\text{C}$ variations within annual tree rings of Sugi which had grown on the north flank of Mt. Amagi, Izu Peninsula, Central Japan. Open and shaded parts indicate the early wood and late wood, respectively. Arrow shows the average of an annual tree ring.

5. 杉年輪 1 層内にみられる 炭素同位体組成の変化

年輪 1 層は早春から夏にかけて形成される色が白っぽく組織が粗な部分(春材)と、夏から秋にかけて形成される色が濃く組織が密な部分(晩材)からなる。春材から晩材へは、徐々に変化している。この組織、木材の色をもとに春材部分を 3 分割、晩材部分

を 2 分割し、年輪 1 層を計 5 分割して各々炭素同位体分析を行った。また、杉材の 100 年程度の $\delta^{13}\text{C}$ 変化について調べるために 1863 年から 1983 年の年輪から 20 年ごとに 9 箇所選定し年輪内の変化についても調べた (Fig. 5)。1 回の抽出試料について、1981 年は 3 回、1963 年、1982 年及び 1983 年は、各々 2 回づつ同一年度に形成された年輪を分割して、各々質量分析を行った。それ以外は各々 1 回づつ分割、測定を

行った。晩材から春材へ変わるところは $\delta^{13}\text{C}$ の変化パターンがやや一定していない。これは晩材から春材に変わるところで大きく $\delta^{13}\text{C}$ が変化し、年輪の分割による春材、晩材の混合によるものと考えられる。また、春材から晩材へ変わるところでは、 $\delta^{13}\text{C}$ のバラツキが他の所より大きい。これは、春材から晩材へ連続的に変化しているためである。今後、分割の方法については検討していく必要がある。

Fig. 5 から、年輪 1 層内の変化は、生育期の初期(春)に $\delta^{13}\text{C}$ が小さく、次第に $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなり、生育期が終わる少し前に最も $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなるという年周変化が認められ、その年周変化の振幅は 0.9% (1883年) から 2.11% (1963年) の範囲で、平均 $1.34 \pm 0.34\%$ である。また、この変化パターンは 100 年前から現在に至るまで同一傾向と考えられる。しかし、その変化の中心、つまり年平均の $\delta^{13}\text{C}$ は年代と共に変化がみられる。この変化は人間活動によって大気に放出された CO_2 の変化に因るものかもしれない。この変化については稿を新ため今後検討する予定である。

INOUE and SUGIMURA (1985) は、1981年 6 月から 1983年 10 月の筑波学園都市の空気中の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ の変化について報告し、夏に $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなり、その後次第に小さくなり、冬に最も小さくなる季節変化があること、またその変化の大きさは、約 1% であることを示している。この空気中の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ の変化は、本研究で見られた春に年輪 1 層内の $\delta^{13}\text{C}$ が小さく、夏に向かって次第に大きくなる年輪内の変化と一致している。しかし変化の幅は、幾分年輪内の $\delta^{13}\text{C}$ の方が大きい。この差は、海に近い伊豆半島と内陸である筑波の違いによる大気 CO_2 の地域差、あるいはこの木が固定している森の中の局所的な CO_2 の差で説明できるかもしれない。また、WILSON and GRINSTED (1977) は、ニュージーランドで生育した松材 (*Pinus radiata*) から抽出したセルロース、およびリグニンの年輪 1 層内の炭素同位体組成の変化について調べ、生育していた地域での気温変化とよく相関していることから、その変化の原因を光合成の生化学反応の、温度依存性と解釈している。この温度依存性については、LIBBY (1972) も熱的平衡から理論的にも導いている。樹木が固定している大気

CO_2 の年周変化、大気から固定されるセルロースの炭素同位体比の温度依存性について今後検討していく必要がある。

謝 辞

本研究は静岡大学理学部地球科学教室の和田秀樹博士指導の卒業研究の一部である。静岡大学和田秀樹博士、新妻信明博士、鮫島輝彦博士には、終始貴重な助言をいただき、本原を査読していただいた、木材の処理について、静岡大学農学部甲斐勇二博士に御指導いただいた。これらの方々に心から感謝いたします。

文 献

- CRAIG, H. (1953), The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, 53-92.
- FARMER, J.G. and BAXTER, M.S. (1974), Atmospheric carbon dioxide levels as indicated by the stable isotope record in wood. *Nature*, **247**, 247-275.
- FREYER, H.D. (1979), On the ^{13}C record in tree rings. Part I. ^{13}C variations in northern hemispheric trees during the last 150 years. *Tellus*, **31**, 124-137.
- INOUE, H. and SUGIMURA, Y. (1985), The carbon isotope of atmospheric carbon dioxide at Tsukuba, Japan. *Jour. Atoms. Chem.*, **2**, 331-344.
- KEELING, C.D., MOOK, W.G. and TANS, P.P. (1979), Recent trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature*, **277**, 121-123.
- 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄 (1968), 木材化学, 下, 455pp, 共立出版
- LIBBY, L.M. (1972), Multiple thermometry in paleoclimate and historic climate. *Jour. Geophys. Res.*, **77**, 4310-4317.
- STUIVER, M. (1978), Atmospheric carbon dioxide and carbon reservoir changes. *Science*, **199**, 253-258.
- TANS, P.P. and MOOK, W.G. (1980), Past atmospheric CO_2 levels and the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in tree ring. *Tellus*, **32**, 268-283.
- 和田秀樹・新妻信明・斉藤常正 (1982), 超微量試料による炭素同位体比の測定について, 静大地球科学研報, no. 7, 35-50.
- ・伊藤良三・秋山文孝 (1984a), 微量石量の炭素同位体分析用試料の調整と測定, 静大地球科学研報, no. 10, 133-141.
- ・藤井 昇・新妻信明 (1984b), MAT250 による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法, 静大地球科学研報, no. 10, 103-112.

WILSON, A.T. and GRINSTED, M.J. (1977), $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ in cellulose and lignin as palaeothermometers. *Nature*, **265**, 133–135.

————— (1978), Pioneer agriculture explosion and CO_2 levels in the atmosphere. *Nature*, **277**, 40–41.