速　報

コジイ林における雨水の硫黄同位体比[*1]

酒井正治[*2]　・　岡田直紀[*3]

キーワード：コジイ（*Castanopsis cuspidata*），林内雨，樹幹流，硫酸イオン，硫黄同位体比

Ⅰ．はじめに

森林に降る雨の一部は樹冠に貯留され蒸発するが，大部分は葉や枝に補足された乾性降下物を洗い出すとともに，樹体からも成分を溶出しながら林内雨と樹幹流となって林床に達する。その過程で各種イオンが雨水に取り込まれるが，特にSO_4^{2-}は主要な成分として濃度が大幅に増加し，土壌の化学性にも大きな影響を及ぼしている（酒井，1997）。しかし，増加したSO_4^{2-}の起源が森林内にあるのか森林外にあるのかはよく分かっていない。そこで，硫黄同位体比（$^{34}S/^{32}S$）をマーカーとして雨水中のSO_4^{2-}の起源を推定することを目的に，コジイ林の林内雨と樹幹流および林外雨の硫黄同位体比を測定したので報告する。なお，硫黄同位体比は硫黄化合物が生成した過程やその環境および原材料を反映しているため，降雨に含まれる硫黄イオンの硫黄同位体比を測定することによって硫黄の起源を推定することが可能である（柳澤ほか，1994）といわれている。

Ⅱ．調査方法

１．試験地

森林総合研究所九州支所構内の立田山実験林内の45年生（1998年時点）コジイ林を試験地とした。標高は90m，方位は南西，傾斜は18°，土壌は弱乾性褐色森林土（Ｂｃタイプ）である。平均樹高は17.5m，平均胸高直径は26.4cm，立木密度は1200本/haである。

2．雨水採取

苗畑で林外雨（バルク）を，コジイ林で林内雨および樹幹流を一降雨イベントとして採取した。林外雨および林内雨は地上高約1.5mに設置したロート（直径30cm）で採取した。樹幹流は地上高約1.5mにウレタンラバーを幹に巻き付けホースでタンク（幹のサイズにあわせて35～500リットル）に導いた。なお，各雨水のバラツキを考慮し，林内雨，樹幹流および林外雨はそれぞれ5箇所で採取したサンプルを混合して分析試料とした。採水イベント回数は1998年２月から2002年７月までの20降雨イベントである。

３．一般成分分析

採取した雨水は直ちにpHおよびECを測定し，メンブレンフィルター（孔径1.0 μm）でろ過後，ろ液の一部は各種イオンの分析に，残りは硫黄同位体比分析に供与した。Ca^{2+}, Mg^{2+}は原子吸光分析装置（日立Ｚ－6100）で，それ以外のイオン（Cl^-, NO_2^-, NO_3^-，PO_4^-，SO_4^{2-}，Na^+，NH_4^+，K^+）はイオンクロマトグラフィ（DIONEX DX-500＆ DAS-80タイプ）分析装置で測定した。

４．硫黄同位体比分析

雨水試料を塩酸酸性とした後に５％塩化バリウム水溶液を加え，硫黄イオンを硫酸バリウムとしてガラスフィルター（ワットマンGF／A）上に捕集した。この硫酸バリウムをガス同位体比質量分析計（Finnigan MAT252）で測定した。結果は，国際標準試料（Canion Diable 鉄隕石中のトロイライト）に対する偏差の千分率（‰：パーミル）として次式のようにδ値で表した（酒井・松久，1996）。

$$\delta^{34}S_{mes} = \{(^{34}S/^{32}S)_{mes} / (^{34}S/^{32}S)_{std} - 1\} \times 1000$$

ここで，$(^{34}S/^{32}S)_{mes}$および$(^{34}S/^{32}S)_{std}$はそれぞれ測定試料および標準試料に含まれる^{34}Sと^{32}Sの比である。

Ⅲ．結果と考察

林外雨のSO_4^{2-}イオン濃度，硫黄同位体比（$\delta^{34}S$）を表－１に示した。

林外雨の硫黄同位体比の平均値，最大値，最小値は4.2，8.1，1.7‰となり広い範囲で変動していた。この変動には起源の異なる種々の硫黄が関係していると考えられるので，これを検討するために同位体比の明らかな海塩由来の硫黄　（$\delta^{34}S$ = 20.3‰）の寄与を以下のように除いた。まずNa^+を基準に非海洋起源SO_4^{2-}（nss-SO_4^{2-}）および海塩寄与率％（ｆ）を次式で算出した。なお，降水中に含まれるNa^+は全て海洋起源で，かつ海洋起源の成分濃度の比率は海洋→大気→降水で変化しないと仮定した。

$$\text{nss-}SO_4^{2-} = SO_4^{2-} - (0.551 \times Na^+)$$

$$f = (SO_4^{2-} - \text{nss-}SO_4^{2-}) / SO_4^{2-} \times 100$$

さらに，その値を基に非海塩由来の硫黄同位体比（$\delta^{34}S$）を次式で求めた。

$$\text{nss-}\delta^{34}S = (\delta^{34}S - 20.3 \times (f/100)) / (1 - (f/100))$$

その結果，林外雨の海塩粒子寄与率の平均値（範囲）5.0%（0.7～16.7）から，非海塩由来硫黄同位体比の平均値，最大値，

[*1] Sakai, M. and Okada, N. : Sulfur isotopic composition of rainwater in Kojii（*Castanopsis cuspidata*）stand

[*2] 森林総合研究所九州支所　Kyushu Res. Center., For. Forest Prod. Res. Inst., Kumamoto 860-0862
[*3] 京都大学農学部　Fac. Agric., Kyoto Univ., Kyoto 606-8502

表－１．林外雨の Na^+，SO_4^{2-}，nss-SO_4^{2-}濃度（mg/l），海塩寄与率（f%），硫黄同位体比（$\delta^{34}S$，nss－$\delta^{34}S$　‰）

通しNo.	回収日	Na^+	SO_4^{2-}	nss-SO_4^{2-}	f%	$\delta^{34}S$	nss-$\delta^{34}S$
1	98.02.16	0.10	1.98	1.95	1.3	3.3	3.1
2	98.07.01	0.10	0.61	0.58	4.1	2.8	2.0
3	98.09.28	0.07	1.98	1.96	0.9	8.1	8.0
4	99.06.20	0.14	0.64	0.60	5.5	1.9	0.8
5	99.06.26	0.24	0.61	0.55	9.9	4.3	2.5
6	99.07.03	0.11	0.68	0.65	4.1	3.4	2.7
7	99.07.19	0.10	3.70	3.67	0.7	4.1	4.0
8	00.06.29	0.25	2.47	2.41	2.5	4.9	4.5
9	00.07.12	0.30	0.45	0.37	16.7	6.0	3.1
10	00.08.02	0.14	1.51	1.47	2.3	4.9	4.5
11	00.09.04	0.25	1.98	1.92	3.2	2.2	1.6
12	01.07.09	0.10	0.37	0.34	6.8	7.1	6.2
13	01.10.18	0.17	2.24	2.20	1.9	6.8	6.5
14	02.02.24	0.69	2.27	2.10	7.6	3.0	1.6
15	02.03.01	0.16	3.14	3.10	1.3	1.7	1.5
16	02.03.23	0.76	3.85	3.66	5.0	3.5	2.7
17	02.06.26	0.18	2.21	2.16	2.0	3.6	3.2
18	02.07.01	0.04	0.38	0.37	2.6	3.7	3.2
19	02.07.07	0.13	0.54	0.51	6.0	5.6	4.7
20	02.07.21	0.34	0.74	0.65	11.5	6.0	4.1

最小値は3.3，8.0，0.8‰と算出されたが，依然として広い範囲で変動していた。このことは林外雨の硫黄イオンには海塩以外を起源とする幅広い同位体比の硫黄が関与することを示唆していた。柳澤ほか（1994）はある地域の硫黄の起源を考えるには海塩粒子以外に，１）火力発電所などの固定排出源からの硫黄酸化物　２）潮間帯の海岸の生物活動による硫化水素　３）陸上の生物活動による硫化水素　４）海面表面での生物活動によるジメチルサルファイド（DMS）など　５）火山活動による硫化水素や硫黄酸化物　６）黄砂に含まれる硫酸塩　７）肥料に含まれる硫酸塩を考慮する必要を報告している。これらのうちで生物由来の２）～４）は一般に硫黄同位体比が小さく，また発生には季節性がある。化石燃料に由来する１）と７）は幅広い同位体比を取りうるが，これまで日本で使用されてきた中東起源の石油は一般に同位体比が小さいことが報告されている（Nakai *et al.*, 1991）。５）は火山によっても成分によっても硫黄同位体比に変動がある。６）は黄砂の飛来する季節と経路によって硫黄同位体比は変動すると推定されるが，この点について著者らは現在観測を進めている。いずれにしても，上記のような起源を持つ硫黄が降雨とともに森林に流入しているのは確実であり，その時間的な変動と寄与率を明らかにすることが必要となる。

次に，林内雨および樹幹流の硫黄同位体比についてみてみる。表－２に，コジイ林の林内雨，樹幹流の SO_4^{2-}濃度，硫黄同位体比の各測定回の平均値（範囲）を示した。林内雨および樹幹流の硫黄同位体比の平均値（範囲）はそれぞれ3.6‰（0.8～6.2），2.4‰（－0.2～5.0）であった。硫黄同位体比の平均値で各雨水を比較検討してみると，林外雨（4.2‰），林内雨（3.6‰），樹幹流（2.4‰）の順に値が小さくなった。一方，SO_4^{2-}の平均値は，林外雨（1.6mg/l），林内雨（3.8mg/l），樹幹流（6.4mg/l）の順に高くなり，硫黄同位体比と逆の傾向を示した。このことは森林内を流下する林内雨，樹幹流に硫黄同位体比の小さい SO_4^{2-}が徐々に負荷されることを示していた。

表－２．各雨水の硫酸イオン濃度，硫黄同位体比（$\delta^{34}S$）

雨水	SO_4^{2-} mg/l	$\delta^{34}S$　‰
林外雨	1.6（0.4～ 3.9）	4.2（ 1.7～8.1）
林内雨	3.8（0.7～11.4）	3.6（ 0.8～6.2）
樹幹流	6.4（1.4～18.1）	2.4（－0.2～5.0）

（　）内は範囲

林内雨と樹幹流は樹体に補足された乾性降下物を洗い出すと共に樹体から物質を溶脱する。硫黄成分については，樹木からの溶脱が無視できるくらい小さいと考えられる（Takahasi *et al.*, 1997）ことから，硫酸イオンのほとんどは樹体表面に沈着していた硫黄化合物が洗い流されたものと推察された。従って，この乾性降下物の起源が何であるかを明らかにするためには，乾性降下物そのものの硫黄同位体比を測定することが今後の課題である。

引用文献

Nakai, N. *et al.*（1991）Environmental sulphur isotope studies in Japan.（*In* Stable isotopes. Krouse, H.R. & Grinenko,V.A.(eds.), John Wiley & Sons, Chichester）, 343-361.

酒井均・松久幸敬（1996）安定同位体地球科学の始まり，（安定同位体地球化学，403pp，東大出版，東京），5.

酒井正治（1997）環境技術 26（10）：43-47.

Takahasi, A. *et al.*（1997）Estimation of dry deposition of sulfur to forests in Japan,（*In* Proceedings of CRIEPI International Seminar on Transport and Effects of Acidic Substances, 東京）, 87-96.

柳澤文孝ほか（1994）山形大学紀要 13（３）：239-250.

（2003年11月５日　受付；2004年１月８日　受理）