

水素及び酸素安定同位体比を利用した水の分析について

九電産業株式会社
能登征美

1. はじめに

食品の産地偽装に関する事件がしばしば報道されるなか、消費者の食の安全に対する関心はますます高まっている。産地判別のための科学的な技術としては、DNA解析、無機成分組成分析、同位体比分析などが挙げられる¹⁾。このうち同位体比分析は、軽元素の安定同位体比(水素・酸素・炭素・窒素・硫黄)、重元素の同位体比(ストロンチウム・鉛など)などが用いられる。今回は水の水素及び酸素同位体比について取り上げ、分析方法、水の同位体比が変化する要因、同位体比分析の応用例の紹介を行う。

2. 同位体とは

多くの元素には同位体が存在する。同位体とは、原子核を構成する陽子の数が同じで中性子の数が異なるものをいう。水分子(H₂O)は水素原子1個と酸素原子2個からなる。水素は、原子番号1番で、質量数1(陽子1)、質量数2(陽子1と中性子1)、質量数3(陽子1と中性子2)の3種類の同位体が存在する。このうち、質量数3(³H)はトリチウム(三重水素)と呼ばれTと表記される。トリチウムの原子核は不安定なため、β線を放射しながらHeという別の元素に変化していく。このように放射線を放出しながら別の元素に変化していく同位体は放射性同位体と呼ばれる。これに対し、質量数1の¹Hと質量数2の²Hは原子核が安定であり、他の元素に変わることはなく安定同位体と呼ばれる。²Hはデューテリウム(重水素)と呼ばれdeuteriumの頭文字を取ってDとも表記される。原子番号8番の酸素には、質量数16(陽子8と中性子8)の¹⁶O、質量数17(陽子8と中性子9)の¹⁷O、質量数18(陽子8と中性子10)の¹⁸Oの3種類の安定同位体が存在する。

自然界での水素及び酸素安定同位体の平均的存在度は以下の割合である²⁾。

¹H : 99.9844%, D(²H) : 0.0156%

¹⁶O : 99.763%, ¹⁷O : 0.0375%, ¹⁸O : 0.1995%

同位体は、化学的性質はほぼ同じで、物理的性質が異なるといわれる。そのため、水素や酸素を含む化合物ごとに同位体存在度が異なる。また、同じ化合物、ここでは水を対象としているので河川水を例に取っても、河川ご

とに同位体存在度が異なる。

3. 分析方法

水素安定同位体比とはDと¹H(以下Hとする)の比、酸素安定同位体比は通常¹⁸Oと¹⁶Oの比を表すが、炭素、窒素、硫黄を含めた軽元素の安定同位体比は一般的にδ(デルタ)値で表記される。

xという物質の水素同位体比δDは、標準物質sのD/H比に対するxのD/H比の千分偏差として次式で表され、単位は‰(パーミル)である。

$$\delta D = ((D/H)_x / (D/H)_s - 1) \times 1000$$

酸素同位体比δ¹⁸Oも同様である。

$$\delta^{18}O = ((^{18}O / ^{16}O)_x / (^{18}O / ^{16}O)_s - 1) \times 1000$$

標準物質sはSMOW(standard mean ocean water, 標準平均海水)が用いられていたが、現在では入手できないため代わりにVSMOW(vienna standard mean ocean water)が用いられる。

水素、酸素などの軽元素の安定同位体比の分析には従来、質量分析法が用いられてきた。複式試料導入型(デュアルインレット型)安定同位体比質量分析計(IRMS, isotope ratio mass spectrometer)が古くから使われてきたが、近年ではより少量の試料で分析が可能な連続フロー型同位体比質量分析計も多用されている。いずれにしても質量分析計に試料を導入する前に、試料を何らかの方法で気体に変換する前処理を行わなければならない。水の水素同位体比の前処理は、クロム粉末などの還元剤を用いて水を還元し水素ガスとする方法や、水試料と水素ガスを一定温度で一定時間密閉容器に触媒と共に入れ水素同位体交換平衡状態となった水素ガスを質量分析計に導入する方法などがある。水の酸素同位体比の前処理は、多くの場合、古くからある二酸化炭素-水平衡法で、水試料と二酸化炭素ガスを一定温度で一定時間密閉容器内に置き酸素同位体交換平衡状態となった二酸化炭素ガスを質量分析計に導入する。前処理装置と連続フロー型同位体比質量分析計がオンライン化されたシステムが汎用的である。

質量分析法以外にも波長可変半導体レーザー吸収分光法^{3), 4)}、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)、核磁気共鳴

法(NMR)などがある。

4. 水の同位体比から何がわかるか

地球上の気象現象を通してできる水、すなわち雨、雪などやそれらを起源とし循環している水、河川水、地下水、湖沼水、氷河などはまとめて天水と呼ばれる。天水の水素同位体比と酸素同位体比の間には次のような関係があり⁵⁾、この関係式は天水線と呼ばれる。

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

天水の同位体比が地域ごとに異なる大きな要因となるのは、水(液体)と水蒸気(気体)との間での同位体分別である。水が蒸発して水蒸気ができるとき、水蒸気にはより軽い同位体(¹Hや¹⁶O)が集まりやすい。河川水の元となっているのは降水であり、降水をもたらすものは雲である。海水から蒸発した水蒸気の塊が雲を作り、水蒸気の一部が凝結し降水となる。その時、降水は水蒸気より重い同位体(Dや¹⁸O)に富むので、残った水蒸気は最初の水蒸気より軽い同位体(¹Hや¹⁶O)に富む。それを繰り返すため、より後の降水が軽い同位体(¹Hや¹⁶O)に富む。模式図で表すと図1のようになる。

海水から蒸発した水蒸気の塊が雲を作り、雨を降らせながら高緯度の寒い地方へと移動していくと、低緯度の降水はδ値が大きく、高緯度になるにつれδ値が小さくなっていく(緯度効果)。山岳地帯では高度が増すにつれ降水のδ値は小さくなっていく(高度効果)。また、海岸から内陸側に向かっていくほど降水のδ値は小さくなっていく(内陸効果)。図2に世界の降水のδD(δ²H)とδ¹⁸Oを示す。

このような同位体分別により、場所ごとに河川水や地下水の同位体比に僅かな差が生じるため、水の同位体比を測定することで水の起源の推定、水の流動・循環についての調査、水とその他の物質の反応プロセスについての調査などに応用されてきた。以下にいくつかの測定例、応用例を紹介する。

日本では古くから火山ガス、温泉水、地熱発電に利用される地熱水の水素・酸素同位体比が測定されてきた。多くの温泉水・地熱水は天水を起源としているが、中には海水、深部熱水、マグマ水を起源とするものや、それらと天水との混合物なども存在する。また、地下深部で高温の熱水と周囲の岩石との間で酸素同位体交換が起こり、熱水の酸素同位体比が元の天水より高くなることがある^{2), 8)}。温泉水や地熱熱水の起源の推定、熱水のモニタリングなどの目的で溶存成分とともに同位体比分析が行われている。

早稲田・中井(1983)⁹⁾は、中部日本・東北日本の降水・地表水のδDとδ¹⁸Oを測定し、地表水の高度効果の大きさを明らかにした。また、中部日本・東北日本付

近の気団の動きと降水・地表水のd値の変化の模式図(図3)を示した。おもに夏には湿潤な海洋性気団(小笠原気団)が太平洋からゆっくり海水を蒸発させ、d値が10以下の降水を太平洋側にもたらす。一方、冬には乾燥した大陸性寒気団(シベリア気団)が温かい日本海から急速な蒸発をひきおこし、d値が20以上の降水を日本海側にもたらす。d値は次のように定義されδDとδ¹⁸Oの関係図の切片に当たる。

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}O$$

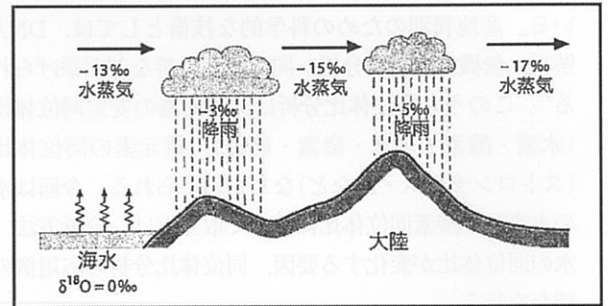


図1 大気中での水の酸素同位体分別の模式図⁶⁾

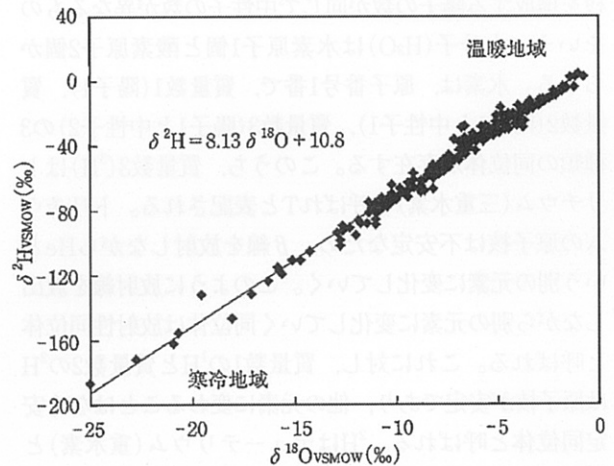


図2 世界の降水のδ²Hとδ¹⁸Oの関係図⁷⁾

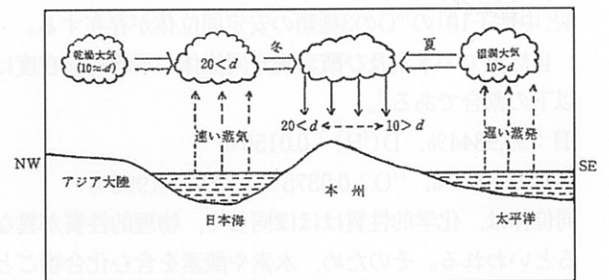


図3 本州太平洋側と日本海側の気団の違いによる降水のd値の差を示す模式図⁹⁾(酒井・松久(1996)²⁾より図を引用)

Mizota and Kusakabe(1994)¹⁰⁾は日本各地、韓国、中国東部の地表水と浅層地下水の δD と $\delta^{18}O$ を測定した。地表水と浅層地下水の緯度効果、高度効果、内陸効果について研究し、既存のデータも合わせて、日本列島の同位体比の等値線図を作成した。地表水・浅層地下水の δD の分布を図4に示す。

田上ほか¹¹⁾はそれまでに日本各地で観測された降水の安定同位体比のデータを統合解析し、気象データより、降水の $\delta^{18}O$ の季節変動、降水の季節ごとの $\delta^{18}O$ の緯度効果、地域や季節ごとのd値の変動などについて報告した。

水谷・小田(1983)¹²⁾は、富山県庄川扇状地の複数の地下水と、扇状地の両側に位置する2つの河川水(庄川および小矢部川)の δD と $\delta^{18}O$ を測定し、扇状地を庄川起源の地下水が分布する地域と小矢部川起源の地下水が分布する地域に区分した。

岩本ほか(2003)¹³⁾は、東京都の公衆浴場やホテルでの井戸水無届使用を発見する手法として水の同位体比を用いた。井戸水、水道水、汚水の δD と $\delta^{18}O$ を測定し、汚水と水道水の同位体比に明確な有意差が認められる場合には、井戸水使用の判別が可能であることが判明した。

前野ほか(2013)¹⁴⁾は、日本国内で販売されている100本余りのミネラルウォーターの δD と $\delta^{18}O$ を測定し、原材料(原水)と採水地などの判別手法として同位体比の差異が適用できるかを調査した。ミネラルウォーターの δD と $\delta^{18}O$ の関係を図5に示す。

海水が原材料である海洋深層水は、 δD 、 $\delta^{18}O$ 共に海水の平均的な値である約0‰であった。海洋深層水とそれ以外のミネラルウォーターの同位体比は離れており、原材料が海水由来かどうかの判別には有効である。日本産のミネラルウォーターの δD と $\delta^{18}O$ との関係は、 $\delta D=7.0\delta^{18}O+7.5(R^2=0.92, n=112)$ であった。Mizota and Kusakabe(1994)¹⁰⁾で示された地表水と浅層地下水の関係式、 $\delta D=7.0\delta^{18}O+7.4(R^2=0.93, n=300)$ と一致していた。また δD はミネラルウォーターと地表水・浅層地下水とは近い値であった。d値も地表水・浅層地下水と同じく太平洋側で低く、日本海側で高い値であった。ミネラルウォーターの δD と $\delta^{18}O$ との関係式の勾配、d値(切片)、 δD などから産地判別に使用できる可能性が示された。

地域によって地表水・地下水の同位体比が異なることは、それらを使って生育されている植物(穀物・野菜・果物など)や動物(食肉など)の産地判別にも利用することが可能である。

5. おわりに

30年以上前までは、同位体比分析は特殊なものであり、国内では限られた大学の研究室や研究機関でしか分析できないものであった。しかし、前処理装置と質量分析計のオンライン化や、分析が簡便な波長可変半導体レーザー吸収分光法の普及などにより、水の酸素同位体比・酸素同位体比の分析は汎用的になってきた。測定例としていくつかの文献を紹介したが、それ以外にも多くの測定結果が報告されている。今後より一層、水の起源、水循環の解明、食品の産地判別などに利用されていくものと期待される。

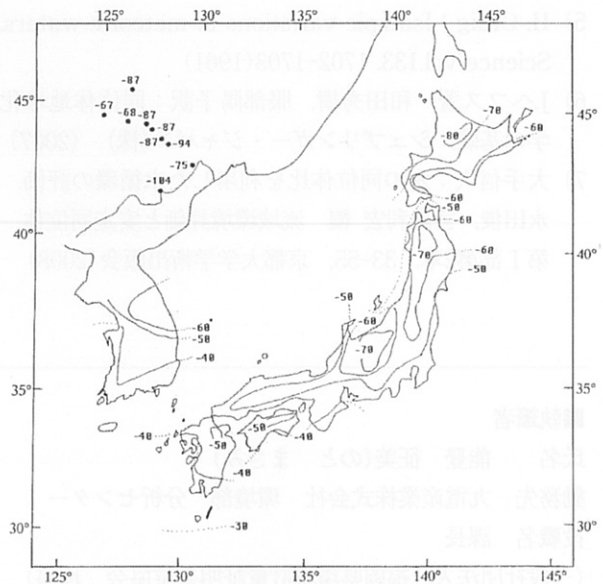


図4 日本各地、韓国の地表水と浅層地下水の δD の分布¹⁰⁾

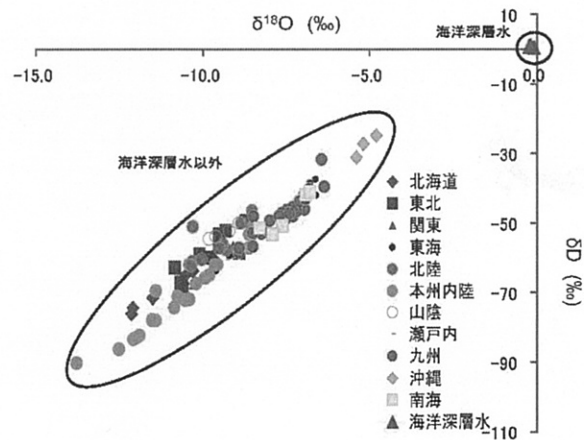


図5 日本産のミネラルウォーターの δD と $\delta^{18}O$ の関係¹⁴⁾

〈引用文献〉

- 1) 植木隆：食品表示と鑑定技術—食生活を支える検査分析技術—。日本食生活学会誌 vol.20, No.4, 275-278(2010)
- 2) 酒井均, 松久幸敬：安定同位体地球化学。東京大学出版会 (1996)
- 3) 山中勤, 恩田裕一：波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた水同位体分析計の測定精度について。筑波大学陸域環境研究センター報告 No.12, 31-40(2011)
- 4) 勝山正則：波長スキャンキャビティリングダウン分光法による水同位体比測定装置を用いた微量サンプル測定について。水文・水資源学会誌 vol.27, No.6, 304-310(2014)
- 5) H. Craig : Isotopic variations in meteoric waters. Science vol.133. 1702-1703(1961)
- 6) J.ヘフス著 和田秀樹, 服部陽子訳：同位体地球化学の基礎。シュプリンガー・ジャパン(株) (2007)
- 7) 大手信人：水の同位体比を利用した水循環の評価。永田俊, 宮島利宏 編 流域環境評価と安定同位体, 第1部第2章, 33-55, 京都大学学術出版会(2008)
- 8) 松葉谷治：熱水の地球化学。 (株)裳華房(1991)
- 9) 早稲田周, 中井信之：中部日本・東北日本における天然水の同位体組成。地球化学 vol.17. 83-91 (1983)
- 10) C.Mizota and M.Kusakabe : Spatial distribution of δD - $\delta^{18}O$ values of surface and shallow groundwaters from Japan, south Korea and east China. Geochemical Journal vol.28. 387-410 (1994)
- 11) 田上雅浩, 一柳錦平, 嶋田純：日本における降水の安定同位体比の季節変動と空間分布。日本水文科学会誌 vol.43, No.3. 73-91(2013)
- 12) 水谷義彦, 小田松尚：安定同位体比による富山県庄川扇状地地下水のかん養源および流動状況の研究。地球化学 vol.17. 1-9(1983)
- 13) 岩本日出雄, 関根康生, 楯石和男, 成澤智司：汚水の安定同位体比分析による井戸水使用の判別。下水道協会誌 vol.40, No.491 109-117(2003)
- 14) 前野真実子, 能登征美, 岩永達人：ペットボトル中の天然水における水素及び酸素安定同位体比分析。環境と測定技術 vol.40, No.1 15-21(2013)

■執筆者

氏名 能登 征美(の と まさみ)

勤務先 九電産業株式会社 環境部 分析センター

役職名 課長

(一般社団法人 福岡県環境計量証明事業協会 理事)

所在地 813-0043 福岡県福岡市東区名島2-18-20

電話番号 092-671-6071

FAX 番号 092-682-5421