

## 降水分取器内部での蒸発に伴う試水の同位体濃縮について

On the Isotopic Enrichment of Water Sample Stored  
in a Separable Precipitation Collector During Evaporation

若本 実希\*・山中 勤\*\*

Miki WAKAMOTO\* and Tsutomu YAMANAKA\*\*

### 1 はじめに

降水の同位体組成は、陸域水循環をトレースするためのインプットデータとして（たとえば、Clark and Fritz, 1997; Kendall and McDonnell, 1998）、あるいは降水システムの詳細を明らかにするための手段として（たとえば、Miyake *et al.*, 1968; Gedzelman and Lawrence, 1982; Jouzel, 1986）、極めて有用である。前者の目的には主に月単位で採取されたサンプルが用いられるが、後者に関してはより高い時間解像度が求められ、イベント単位（数時間～数日）もしくは単一イベント内で複数回（数分～数時間間隔）のサンプリングを行う必要がある。しかしながら、複数回のサンプリングを全て手作業で行うには相当の時間を拘束されるため、多地点での同時モニタリングの実施は困難である。

ところで、降水中の溶存成分濃度は一般にイベント初期に高く、徐々に低下してゆく特性を有するため、酸性雨のモニタリングにおいても、一つのイベント降水を分けて採取する必要性が生じる場合がある。現在では、電源不要の自動降水分取器（詳細は後述）が開発され、比較的安価なため

全国各地の小中学校等で広く用いられている。この酸性雨モニタリング用の降水分取器は同位体組成の時間変化を把握する際にも利用可能であり、多地点での観測によって降水システムの空間構造とその時間的変容過程を解明するための貴重なツールとなり得るが、ここで問題となるのは、分取器内部での試水の蒸発に伴う同位体濃縮の影響である。溶存イオン濃度の場合は蒸発損失率と濃縮率が線形関係にあるため、さほど問題視されないが、同位体組成の場合はほんの数%の蒸発損失でも無視しえぬ誤差をもたらす可能性がある。

一般に、同位体分析用降水サンプルの採取の際には、貯留時の蒸発を抑制するためにピンポン玉（嶋田・三條, 1987）やオイル（Clark and Fritz, 1997）を用いる。上述の降水分取器の場合、構造上、ピンポン玉を用いることはできないが、オイルを用いることは可能である。しかしながら、オイルによって完全に同位体濃縮の影響を回避できるかどうかは明らかではない。

そこで本研究では、降水分取器内部での蒸発に伴う同位体濃縮の有無とその程度ならびにオイルの蒸発抑制効果を、実験的に明らかにすることを目的とする。また、平衡／非平衡同位体分別の理

\* 筑波大学第一学群自然学類

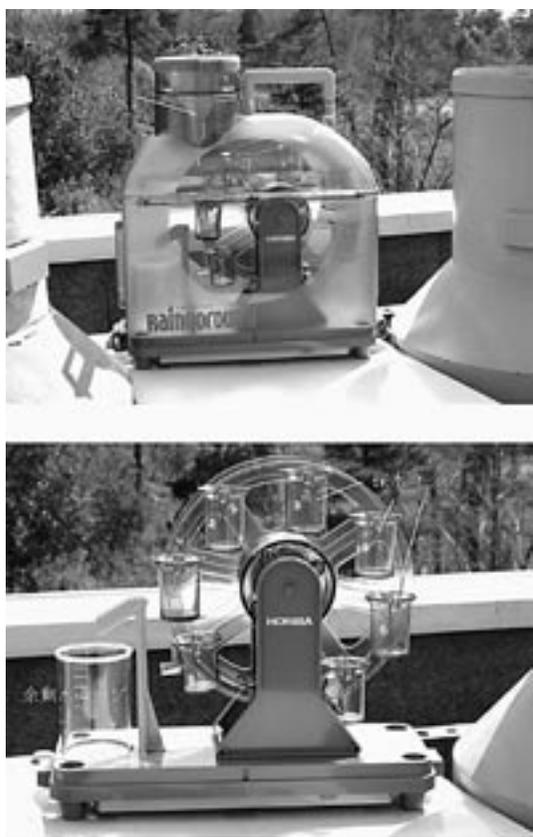
\*\* 筑波大学陸域環境研究センター

論を適用することにより，分取器内部で生じる同位体濃縮過程の詳細について考察を加える．

## II 実験方法

### 1. 降水分取器の構造

本研究で用いた降水分取器（レインゴーランドⅡ，HORIBA）の写真を第1図に示す．受水口に落下した水滴はロートを通過して，まず1番目の採水カップに貯められる．すると，その自重によってホイールが回転し，2番目以降のカップに5 ml（降水量換算で1 mm）ずつ降水が採取できる仕組みとなっている．一回転するとホイールはそこで固定され，最終の第8カップ内の水は越流し，左側の余剰水カップに100 ml（降水量換算



第1図 降水分取器：(上) 外観，(下) 内部構造

で20 mm)まで貯留できる．

装置自体は透明な合成樹脂製の外容器で覆われており，本研究ではさらに日射による加熱を防ぐためにアルミ蒸着マットで被覆したが，ロート通水部および底面の排水口を通じて水蒸気が流入する可能性は否定できない．

### 2. 屋外実験

蒸発に伴う同位体濃縮の影響を検討するため，2003年5月に屋外実験を実施した．陸域環境研究センター研究棟の屋上に3台の降水分取器を併設し，同位体組成既知の水を受水口から注入した．この際，3台のうち1台にはパラフィンオイル（流動パラフィン；128-04375，Wako；JIS K9003）を，また別の1台にはシリコンオイル（TSF451-50，東芝シリコン）を，それぞれ厚さ2 mm程度になるように予めカップ内に注入しておいた．実験開始日には3台それぞれから1カップずつ水を回収し，ひきつづいて翌日，2日後，5日後，10日後，および20日後にも同様に回収した．なお，オイルを注入したものについては，以下の方法で油分を吸着・除去した上で，同位体分析に供した．

まず，できる限り油分を含まぬようピペットで試水を吸引し，13 mlのガラスバイアル中にペレット状の固形パラフィン（ティシュー・テック パラフィンワックスⅡ 60，サクラファインテックジャパン）とともに封入する．この際，固形パラフィンの量は試水をほぼ埋める程度（ガラスバイアルの3/4程度）とした．次に，沸騰した水で湯煎し，固形パラフィンを融解させる．十分に攪拌し，エマルジョン状態になったことが確認されたら，室温で放置し，自然冷却させる．これらの操作を加えることにより，油分は固形パラフィンに吸着され，水分と完全に分離することができる．なお，冷却の際にガラスバイアルを上下転倒させておくと，パラフィンが上方（ガラスバイアル底部）で固化するため，試水の回収が容易になる．

### 3. 安定同位体測定

水素・酸素安定同位体測定には、筑波大学大学院生命環境科学研究科の質量分析計 (MAT252, ThermoFinnigan) を使用した。水素については白金触媒を用いた水素ガス平衡法を用い、酸素については炭酸ガス平衡法を用いた。平衡時間はそれぞれ 6 時間と 9 時間である。

測定結果は、次式で定義される  $\delta$  値を用いて表記した。

$$\delta = \left( \frac{R_{SA}}{R_{ST}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\%) \quad (1)$$

ここで、 $R_{SA}$  と  $R_{ST}$  はそれぞれ試料水と標準平均海水 (V-SMOW) の同位体比 (D/H or  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) である。測定精度は、 $\delta\text{D}$  で  $\pm 1\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  で  $\pm 0.1\%$  である。

## III 解析方法

### 1. 平衡同位体分別過程

ある水体が蒸発によってのみその量を減じてゆく場合を想定する。このとき、一定温度における平衡同位体分別を仮定すれば、水の残存率  $f$  ( $= 1 - (\text{蒸発損失率})$ ) と残存液相の同位体組成  $\delta$  ( $\%$ ) との間の関係は、一般に Rayleigh 式として知られる以下の式で表される (たとえば、酒井・松久, 1996)。

$$\delta = \left[ \left[ \frac{\delta_0}{1000} + 1 \right] f^{(\alpha-1)} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

ここで、 $\delta_0$  は初期の水の同位体組成 ( $\%$ ) であり、 $\alpha$  は温度によって定まる平衡同位体分別係数 ( $> 1$ ) である。

### 2. 非平衡同位体分別過程

自然界における蒸発では、平衡同位体分別の仮定が妥当でないことも多い。そこで以下に、非平衡同位体分別過程における  $f$  と  $\delta$  の関係式を、

Craig and Gordon (1965) および Gonfiantini (1986) にしたがって導出する。ただし、理解をより容易にするため、表記法や式形に若干の修正を加え、また原論文に見られる誤記を訂正した。

通常の水分子 ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) と同位体水分子 ( $\text{HDO}$  or  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) の双方に関する蒸発フラックス  $E$  ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ) はそれぞれ次の式で表される。

$$E = \rho_a q_s (1-h) / r_a \quad (3)$$

$$E^i = \rho_a q_s \left( \frac{R}{\alpha} - h R_a \right) / r_v^i \quad (4)$$

ここで、 $\rho_a$  は空気密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $q_s$  は飽和比湿 ( $\text{kg}/\text{kg}$ )、 $h$  は水面温度における飽和比湿に対する大気比湿の比としての相対湿度 (水面と大気が等温であれば通常の意味での相対湿度と等しい)、 $r_v$  は水蒸気輸送抵抗 ( $\text{s}/\text{m}$ )、 $R$  は水の同位体比、 $R_a$  は大気中水蒸気の同位体比であり、上付き添え字  $i$  は同位体分子に関するものであることを意味する。

水体を構成する通常の水分子と同位体水分子の質量 ( $\text{kg}$ ) をそれぞれ  $N$ 、 $N^i$  とすると、それらの時間変化率は次式で与えられる。

$$\frac{dN}{dt} = -E \times A_e \quad (5)$$

$$\frac{dN^i}{dt} = -E^i \times A_e \quad (6)$$

ここで、 $t$  は時間 ( $\text{s}$ )、 $A_e$  は蒸発面の面積 ( $\text{m}^2$ ) である。

(6) 式を (5) 式で除し、これに (3) 式と (4) 式を代入すると、次式が得られる。

$$\frac{dN^i}{dN} = \frac{R - h R_a}{(1-h) \frac{r_v^i}{r_a}} \quad (7)$$

$N^i = NR$  の関係が成り立つので、(7) 式左辺は次のように変形できる。

$$\frac{dN^i}{dN} = \frac{dNR}{dN} = N \frac{dR}{dN} + R \quad (8)$$

初期の水量を  $N_0$  とすれば、 $N = fN_0$  と置き換えられるので、(8) 式はさらに以下のように変形される。

$$\frac{dN^i}{dN} = f \frac{dR}{df} + R \quad (9)$$

ここで、 $d(\ln f) / df = 1/f$  の関係を用いれば、(7) 式と (9) 式から次式が得られる。

$$\frac{dR}{d(\ln f)} = \frac{R - hR_e}{(1-h) \frac{r_e^i}{r_e}} - R \quad (10)$$

(1) 式を用いて (10) 式中の  $R$  を  $\delta$  で書き換え、これを積分すると、最終的に次の式が得られる。

$$\delta = \left\{ \left( \frac{\delta_0}{1000} - \frac{A}{B} \right) f^B + \frac{A}{B} \right\} \times 1000 \quad (11)$$

ここで、 $A$  と  $B$  はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$A = \frac{h \left( \frac{\delta_e}{1000} + 1 \right) - \frac{1}{\alpha}}{C} + 1 \quad (12)$$

$$B = \frac{1}{C\alpha} - 1 \quad (13)$$

上の 2 式に含まれる  $C$  は次式で与えられ、動的な同位体分別（静止大気中の水蒸気分子拡散係数の差異に起因する）の効果を表わしている。

$$C = (1-h) \frac{r_e^i}{r_e} \quad (14)$$

同位体分子と通常の水分子の水蒸気輸送抵抗の比

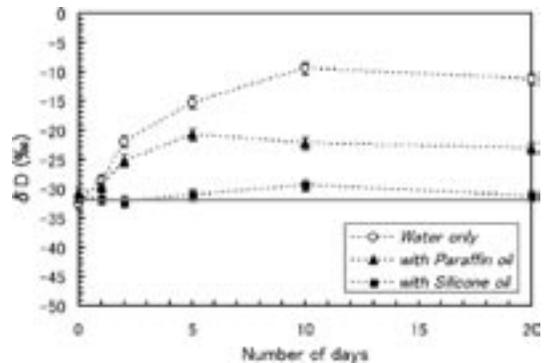
$(r_e^i/r_e)$  については幾つかの実験データが提出されているが、水素については 1.0125、酸素に関しては 1.0142 という値が妥当であるとされている (Gonfiantini, 1986)。

(11) 式は Rayleigh 式 ((2) 式) を非平衡過程に拡張した意味合いを持つが、ここで注意すべきは、動的な同位体分別のみでなく、大気からのバックフラックス（言い換えれば外部起源水蒸気との同位体交換）の影響も含んでいるという点である。つまり、 $h \rightarrow 1$  としても (2) 式とは一致しない。また、(11) 式から明らかなように、 $f \rightarrow 0$  で  $\delta$  は一定値 ( $B/A \times 1000$ ) に収束する。そして、その値は初期の水の同位体組成  $\delta_0$  に全く依存せず、大気水蒸気同位体組成  $\delta_a$  と湿度パラメータ  $h$  および平衡同位体分別係数  $\alpha$  (すなわち温度) によって決定されることが分かる。

## IV 結果と考察

### 1. 同位体濃縮の有無

第 2 図に、降水分取器内に貯留された試水の  $\delta$  値と経過日数の関係を示す。オイル無しの場合、20% 程度の  $\delta$  値の上昇が認められ、明らかに同位



第 2 図 降水分取器内に貯留された試水（水のみ・パラフィンオイル添加・シリコンオイル添加の 3 種類）の水素同位体組成の経日変化  
鉛直誤差線は質量分析計の測定誤差を示し、灰色太実線は元の水の同位体組成を示す。

体濃縮が生じていると考えられる。しかし10日後以降の上昇はなく、むしろやや低下する傾向を示している。一方、シリコンオイルを添加したものについては、元の水と概ね同じ値を示しており、同位体濃縮の影響はほぼ完全に無視することができる。10日後のサンプルのみ過大な値を示しているが、これはオイルの不足、あるいは固形パラフィンによる油分の除去過程で生じた誤差の可能性が高いと考えられる。パラフィンオイルを添加したものに関しては、オイル無しの場合ほどではないものの、明白な同位体濃縮の影響が認められる。これは表面張力によってオイルと水の界面が上方に向けて凸になる現象が生じたためである。採水カップ中央付近で水面が露出している様子は目視でも確認でき、その部分から蒸発が生じたものと考えられる。

以上の結果から、シリコンオイルを添加すれば問題はないが、オイル無し、およびパラフィンオイル添加の場合は、たとえ2日間程度の貯留でも同位体濃縮の影響が無視できないといえる。

## 2. オイル無しの場合の同位体濃縮

理論的な予測と実験結果との比較は、同位体濃縮の物理機構に関する理解を深めるうえで有益である。しかし残念なことに、(2)式および(11)式による $\delta$ 値変化の予測には残存率 $f$ が既知でなければならないが、本研究では残存水量を実測していない。また、(11)式の適用には相対湿度 $h$ を与える必要があるが、これも実測されていない。そこで、実験結果を概ね再現できるようにこれらのパラメータを試行錯誤的に求め、そのうえで理論式の適合性を検討することとした。

まず、(11)式から予測される $\delta$ 値は一定値に収束し、その時の値は $\alpha$ 、 $\delta_a$ および $h$ の3つのパラメータに依存するので、平衡同位体分別係数として温度15℃における値( $\alpha_D = 1.0911$ ; Majoube (1971)の式から算出)、大気水蒸気の同位体組成として5月初旬の値( $\delta_a D = -110\text{‰}$ ;

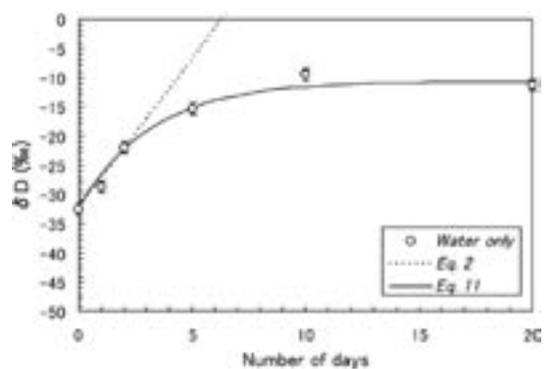
綱川(2004)より)を用いて、 $h$ を推定した。次に、蒸発の初期段階の $\delta$ 値の上昇傾向を良く再現できるような、1日あたりの蒸発損失率を試行錯誤的に探索した。こうしてオイル無しの場合の実験データから逆推定された $h$ の値は0.85で、蒸発損失率は1日あたり6%であった。

第3図に、(2)式および(11)式による予測値を実測値と共に示す。なお、(2)式の算出にあたっては、(11)式の場合と同一の蒸発損失率を仮定した。図より、平衡同位体分別を仮定した(2)式による予測値は直線的な増加傾向を示し、実験の初期段階しか実測値と適合しないことがわかる。これに対し、非平衡同位体分別を考慮した(11)式は、実測値の変化傾向を全期間通じて良く再現している(相関係数 $r = 0.991$ )。

以上の結果から、降水分取器内の同位体濃縮は非平衡分別過程であり、10日後以降の同位体組成は分取器内部の相対湿度と大気水蒸気の同位体組成を反映したものと考えられる。

## 3. パラフィンオイル添加の場合の同位体濃縮

前節同様に、パラフィンオイル添加時の実験データについても $h$ と蒸発損失率の逆推定を試みた。その結果、 $h = 0.93$ という値が得られたが、降水分取器内部の相対湿度がオイル無しの場

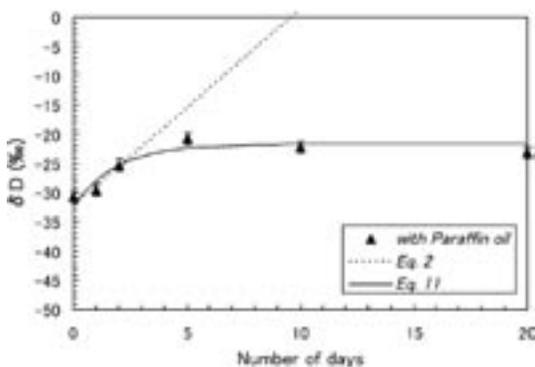


第3図 同位体組成経日変化の予測値((2)式および(11)式)と実測値の比較：オイル無しの場合

## V まとめ

合と比較して高くなることは有り得ない。こうした結果をもたらした要因として考えられるのは、オイルによる水の活量の低下である。高濃度の塩溶液などでは活量の低下により飽和水蒸気圧が低下する。このため、水面温度における飽和水蒸気圧に対する大気の水蒸気圧の比として定義される  $h$  は増加する。Gonfiantini (1986) によれば、水の活量を  $a$  ( $\leq 1$ )、活量低下を考慮しない相対湿度を  $h^*$  とすれば、 $h = h^*/a$  の関係が成り立つ。 $H = 0.93$  と  $h^* = 0.85$  (オイル無しの場合の値) を仮定して活量を逆算すると、 $a = 0.91$  という値が得られる。すなわち、パラフィンオイルによって、水の活量が 10% 程度低下したと考えられる。なお、蒸発損失率は 1 日あたり 4% と見積もられ、オイル無しの場合の 2/3 となっている。

第 4 図に、上述の値を用いて計算した理論値とパラフィンオイル添加時の実測値を併せて示す。オイル無しの場合と同様に、(11) 式の適合度は高い ( $r = 0.942$ )。ただし、5 日後以降の実測値の減少傾向は厳密には再現できていない。これは大気水蒸気の  $\delta$  値を一定と仮定していることに原因があると考えられる。



第 4 図 同位体組成経日変化の予測値 (2) 式および (11) 式) と実測値の比較：パラフィンオイル添加の場合

屋外での実験結果から、降水分取器内部に貯留された採取水は、2 日程度でも明らかな同位体濃縮の影響を受けていることがわかった。蒸発による損失率は 1 日あたり 6% 程度と推定された。また、長期間放置した場合、同位体組成の時間変化率は減少し、ある一定の値に収束してゆくが、それはもはや元の採取水の同位体組成とは関係がなく、分取器内部の相対湿度と大気水蒸気の同位体組成を反映したものとなっていた。

同位体濃縮の影響を避けるためには、シリコンオイルの使用が有効であることが示されたが、パラフィンオイルの場合は、相当の量を添加しない限り、蒸発損失を免れないことも明らかとなった。

本研究で得られた知見は、降水の同位体研究におけるサンプリング時の注意を促すものであるが、同時に、酸性雨モニタリングにおいても、同様の注意が払われるべきであることを示唆している。

## 謝辞

筑波大学大学院生命環境科学研究科の藪崎志穂氏には、同位体分析の実施にあたり大変お世話になった。また、米国 Yale 大学の Ronald B. Smith 教授には貴重な文献を提供していただいた。本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (若手研究 B: 15740289) および筑波大学学内プロジェクト (奨励研究) の補助を受けて実施された。

## 文献

酒井 均・松久幸敬 (1996) : 「安定同位体地球化学」東京大学出版会, 403p.

嶋田 純・三條和博 (1987) : 降水中の安定同位体測定用採取装置について。第一回日本水文

- 科学会秋期学術大会講演予稿集, 30-31.
- 網川明芳 (2004) : 草地上の大気水蒸気および蒸発散フラックスの同位体組成. 筑波大学自然科学類卒業論文, 39p.
- Clark, I. D. and Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publisher, New York, 311p.
- Craig, H. and Gordon, L. I. (1965): Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. Tongiorgi, E. ed. : *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Spoleto, Italy, 9-130.
- Gedzelman, S. D. and Lawrence, J. R. (1982): The Isotopic Composition of Cyclonic Precipitation. *Journal of Applied Meteorology*, **21**, 1385-1404.
- Gonfiantini, R. (1986): Environmental isotopes in lake studies. Fritz, P. and Fontes, J. Ch. eds. : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, **3**, Elsevier, New York, 113-168.
- Jouzel, J. (1986): Isotopes in cloud physics: Multiphase and multistage condensation process. Fritz, P. and Fontes, J. Ch. eds. : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, **3**, Elsevier, New York, 61-112.
- Kendall, C. and McDonnell, J. J. (1998): *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, New York, 839p.
- Majoube, M. (1971): Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *Journal of Chemical Physics*, **197**, 1423-1436.
- Miyake, Y., Matsubaya, O. and Nishihara, C. (1968): An isotopic study on meteoric precipitation. *Papers in Meteorology and Geophysics*, **19**, 243-266.
- (2004年6月11日受付, 2004年9月10日受理)