

軽元素同位体

陀安一郎
(総合地球環境学研究所)

地球上には100を超える元素が存在しますが、どこまでを「軽元素」、「重元素」と呼ぶかという定義はありません。ここでは、気体試料で同位体比を分析する、水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、イオウ (S) といった有機物を構成する主要元素の同位体を便宜上「軽元素同位体」と表記します。ここでは、これらの元素に関して簡単な特徴を示します。

1. 軽元素同位体比の表記

軽元素の安定同位体に関して、表1にそれぞれの存在割合の例を示しました。自然界では、それぞれの同位体の存在割合は変動しますので、代表的な値として国際機関であるIAEAが「標準物質」としている物質の存在割合を記載しています。

試料における軽元素の同位体比は、「元素の同位体比」の項目で示したように、表1に示したそれぞれの標準物質に比べて「重い同位体」がどれだけ多いかという「標準物質に対する偏差(δ値)」で表します。水素の場合は、試料中の重い同位体²Hと軽い同位体¹Hの比が、標準物質の標準海水(VSMOW)に比べて多ければプラスの値、少なければマイナスの値になります。

$$\delta^2\text{H} = \frac{\left[\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right]_{\text{試料}}}{\left[\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right]_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{式 1})$$

酸素の同位体比も同様に表します。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left[\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{試料}}}{\left[\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{式 2})$$

表 1. 軽元素の安定同位体の種類、標準物質として定められている物質、およびその同位体存在割合 (Meija et al. 2016)。

元素名	標準物質及びその同位体存在量		
水素 (H)	標準海水 (VSMOW)	¹ H	99.984%
		² H	0.016%
炭素 (C)	矢石 (VPDB)	¹² C	98.894%
		¹³ C	1.106%
窒素 (N)	空中窒素 (Air)	¹⁴ N	99.634%
		¹⁵ N	0.366%
酸素 (O)	標準海水 (VSMOW)	¹⁶ O	99.762%
		¹⁷ O	0.038%
		¹⁸ O	0.200%
イオウ (S)	トロイライト (VCDT)	³² S	95.040%
		³³ S	0.749%
		³⁴ S	4.197%
		³⁶ S	0.015%

2. 水素・酸素同位体比

まず、水のことを考えてみましょう。地表のほとんどの水は海に存在しています。海や陸から蒸発した水蒸気は雲を作り、雨として降ってきます。地表から浸透した水は地下水になり、地表面を流れる水は河川となり、ともに海へと注ぎます。これら一連の水の動きを水循環といいます。

水素 (H) と酸素 (O) は水 (H₂O) を構成する元素のため、水循環の研究に用いることができます。水の蒸発や凝結には、同位体分別 (Isotopic fractionation)¹⁾ が起き、同位体比が変化します。

図1に示しますように、標高の低い場所では水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) とともに高い同位体比を持つ雨が降り、標高が高くなるほど低い同位体比を持つ雨が降ります。これを「高度効果」といいます。そのほか、一般に緯度が高いほど (緯度効果)、内陸になるほど (内陸効果)、気温が低いほど (温度効果)、雨量が多いほど (雨量効果)、同位体比は低くなり、「水」に特徴が生まれることとなります。

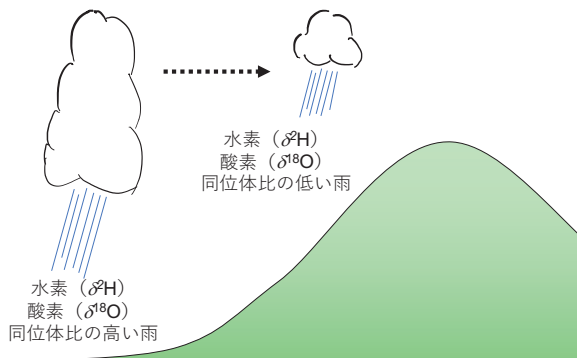


図1. 水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の「高度効果」の概念図。

また、水 (H_2O) には水素と酸素の両方の同位体比が存在しますが、世界全体の雨の水素と酸素の同位体比の関係を見ると、

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \quad (\text{式3})$$

の関係があります。これを天水線 (Meteoric water line) の式といいます (Craig 1961)。実際の降雨や湖沼の水は、蒸発などの影響を受けて必ずしも式3のような関係を持っていない場合があります。そこで、d-excess 値 (d 値とも略す: deuterium excess) という値を計算して水の特徴を表します。

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O} \quad (\text{式4})$$

水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$)、d-excess 値の3つの値は水の特徴を示すため、降水がどのような経路で河川水や地下水を形成するかといった水の流動や、地下水の起源となる降水がどの標高に降ったのかなどの研究に用いることができます。

また、水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は、水以外の物質でも用いることができます。例

えば、植物を構成する有機物の水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は、植物が吸収した水の水素・酸素同位体比の値と、蒸散の影響を受けます。これらの関係をうまく使うと、水循環と生態系の関わりについての研究を行うことができます。

3. 炭素・窒素同位体比

炭素 (C) と窒素 (N) は生物の体などの有機物を構成する主要な元素であるために、生態系の研究によく用いられます。植物は、大気中の二酸化炭素 (CO_2) と水 (H_2O) から光のエネルギーを用いて糖 (デンプン) を作ります。植物体の窒素は、土壤中で分解された無機態の窒素を取り込んで作られます。

炭素・窒素の同位体比の定義は、それぞれ化石の矢石 (VPDB) と空中窒素 (Air) とを標準物質として、

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{試料}}}{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{VPDB}}} - 1 \quad (\text{式5})$$

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{[^{15}\text{N}/^{14}\text{N}]_{\text{試料}}}{[^{15}\text{N}/^{14}\text{N}]_{\text{Air}}} - 1 \quad (\text{式6})$$

と表します。大気中の二酸化炭素 (CO_2) の炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ は、光合成と呼吸という生物圏とのやり取りによって影響されていますが、産業革命以降は人間の影響も強く現れています。今の大気中の二酸化炭素濃度は産業革命前の 280 ppm (0.028%) から上昇して 400 ppm (0.040%) を超えつつあります。この原因は、化石燃料 (石炭および石油) ですが、大気中の二酸化炭素の炭素同位体比の変化からも証明できます。化石燃料は昔の生物が光合成によって大気中から固定した炭素が地中深く埋められたものです。生物の光合成には、C3 植物 (木本 (いわゆる「木」)、米や麦などの多くの草本: $\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$ 前後)、C4 植物 (とうもろこしやサトウキビ、乾燥熱帯に生息するイネ科の草本: $\delta^{13}\text{C} = -12\text{‰}$ 前後)、CAM 植物 (サボ

テンなどの多肉植物： $\delta^{13}\text{C} = -12 \sim -30\%$ と広い範囲)といったタイプがありますが、多くを占めるC3植物では同位体分別により $\delta^{13}\text{C}$ が低い有機物を生成します。化石燃料は、昔の生物の「化石」ですので、これを燃焼することで $\delta^{13}\text{C}$ が低い CO_2 を大気中に放出することになります。大気中の二酸化炭素の炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)は、産業革命前には -6.5% でしたが、現在は $-8\% \sim -9\%$ へと下がっています。この事実は、現在の大気中の二酸化炭素上昇が、人類が化石燃料の燃焼によって起きていることの証拠にほかなりません。

では、動物はどうでしょうか？草食動物は、植物の炭素・窒素を利用しますし、肉食動物は餌となる動物の炭素・窒素を利用します。動物が餌を食べる時、一般的に餌の炭素・窒素同位体比よりも炭素同位体比は 0.8% 程度、窒素同位体比は 3.4% 程度高い値を示します(栄養濃縮係数)²⁾。この経験則を用いますと炭素・窒素同位体比を用いて「食物網」(食う—食われる関係)を描くことができます。

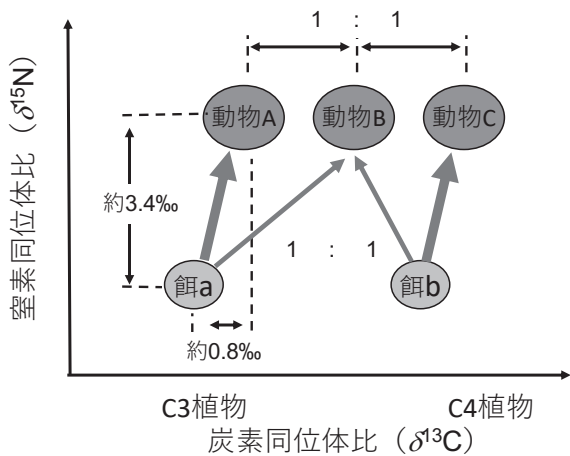


図2. 炭素・窒素同位体比を用いた「食物網」の概念図。餌aだけを食する動物Aと、餌bだけを食する動物Cはそれぞれの餌の「右上」に位置します。餌aと餌bを食する動物Bは、ちょうどその真ん中に位置します。

炭素・窒素同位体比を測定するためによく用いられているのは、動物の筋肉部分です。図2のように、植物などの「餌の候補」も一緒に測って図示すると、動物がどの植物を主に食べているかが

わかります。また、これらの動物を食べる捕食者はさらに窒素同位体比が高くなるので、動物を食べる動物(高次捕食者)の「栄養段階」も推定することができます。人間の髪の毛の同位体比を測定することで、私たちの体が主に何からできているのかに関しては、「髪の毛の安定同位体比からわかる食生活」で説明していますので、興味ある方はご覧ください。

このように、一般に使われている「バルク(組織全体)」分析での同位体分析に対し、近年は「成分別」安定同位体分析も用いられています。特に、「個別のアミノ酸」の窒素同位体比を用いることによって、図2のように餌の元となる植物の窒素同位体比を測定することなく、動物の窒素同位体比を測定するのみで「栄養段階」を推定することもできるようになりました。興味のある方は、「アミノ酸の窒素同位体比が開く世界」をご覧ください。

また、食物網以外にも窒素同位体比はいろいろな使い方ができます。例えば、植物の栄養源になる硝酸イオン(NO_3^-)は、微生物が有機物を分解しアンモニウムイオン(NH_4^+)になったものが酸化(硝化)されたものですが、過剰な硝酸イオンは富栄養化の原因になったり健康被害をもたらしたりします。水環境の評価・管理を行う上では、その起源に関する情報が重要になります。硝酸イオンの起源、すなわちどのような経緯でこの硝酸イオンができたかを調べるために、硝酸イオン(NO_3^-)の窒素同位体比($\delta^{15}\text{N}$)、酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$)を用いることができます(「兵庫県千種川流域」の項目を参照)。

同様の栄養成分に関して、リン酸イオン(PO_4^{3-})についても考えたいのですが、残念ながらリン(P)には安定同位体が1種類しかないため、重要な元素であるにもかかわらず、リンについて安定同位体手法は用いることが出来ません。しかしながら、近年リン酸イオン中の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$)を用いる研究が行われています(「リン酸素安定同位体比を使ってリンはどこからやってくるのかを調べる」の項目を参照)。

4. イオウ同位体比

イオウも、炭素や窒素と同様に、有機物を構成する主要な元素の一つで、生態系の研究に用いられています。イオウ (S) 同位体比は、本項の他の同位体比同様、隕石のトロイライト (VCDT) を標準物質として、

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{試料}}}{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{VCDT}}} - 1 \quad (\text{式 7})$$

と表します。

陸上におけるイオウの起源は岩石に起因しますが、硫酸イオンの形で水に溶けて生態系を循環します。この循環を解明するために硫酸イオン (SO_4^{2-}) のイオウ同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) を用いることができます (「兵庫県千種川流域」の項を参照)。一方、海には多量の硫酸イオンが存在し、海の硫酸イオンのイオウ同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は均一な値 (21.0%) をとります (Rees et al. 1987)。

イオウ同位体比について、図2で示した栄養濃縮係数は0%に近い値を示しますので、動物の体のイオウ同位体比は餌のイオウ同位体比とほぼ同じと考えられます。これらの関係を用いて、例えばある生物が陸由来のものと海由来のものとをどのくらいの割合で利用しているのかを推定することが可能になります (「骨が記憶する過去の生態系」の項目を参照)。

注釈

- 1) 蒸発や凝結といった物理過程や、化学反応においては、反応が起こる前の物質 (基質) と反応が起こった後の物質 (生成物) の同位体比が異なり、それを同位体分別といいます。一般には、「軽い」同位体の方が「重い」同位体に比べ反応速度が速いため、基質に比べ生成物の同位体比の方が低くなります。反応においてどれだけ同位体比が変わりうるかを示す係数を「同位体分別係数 (Isotopic fractionation factor)」と呼びます。

- 2) 生物の捕食により、餌に比べて体の同位体比がどれくらい変わるかを示す値を栄養濃縮係数 (trophic discrimination factor) と呼びます。同位体分別係数が化学的プロセスを示すのに対し、濃縮係数は体内の複雑な代謝の結果を示しています。

文献

- Coplen TB (2011) Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25: 2538-2560.
<https://doi.org/10.1002/rcm.5129>
- Craig H (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133:1702-1703.
<https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- Meija et al. (2016) Isotopic compositions of the elements 2013. *Pure and Applied Chemistry* 88:293-306.
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503>
- Rees CE, Jenkins WJ, Monster J (1978) The Sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42:377-381.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90268-5)

著者情報



陀安一郎 (総合地球環境学研究所 研究基盤国際センター教授) 1997年京都大学大学院理学研究科修士、博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員・日本学術振興会海外特別研究員を経て2002年総合地球環境学研究所助手、2003年京大生態学研究センター助教授・准教授、2014年より現職。

(2020年3月31日掲載)

(2020年4月7日改版)

(2022年3月31日改版)