

B-4 シベリア凍土地帯における温暖化フィードバックの評価に関する研究

(3)シベリアにおける温暖化検出手法に関する研究

③降雨中酸素同位体測定によるシベリアの水循環の研究

研究代表者 国立環境研究所 井上 元

環境庁 国立環境研究所

大気圏環境部

井上元

(委託先)

名古屋大学

吉田尚弘

京都大学

川崎昌博

平成7-8年度合計予算額 9,567千円

(平成8年度予算額 4,915千円)

〔要旨〕

地球温暖化を始めとする気候変動の研究において、エネルギーを輸送する水蒸気の輸送・凝結・降雨・流水の実態を把握することは重要である。また、その結果としての降水量の変化は陸生生態系に大きな影響を及ぼし、そのフィードバックも重要な要素である。

降雨中の酸素同位体比はそのような水蒸気の輸送・凝結・降雨を反映したものになるので、この研究の重要な一方法である。ここではシベリア全域の降雨を集め、その中の酸素同位体比を精密に測定する事とした。ロシア全域で12点のサンプリングのネットワークを作り、降雨のサンプリングを開始した。

同位体の測定法は従来二酸化炭素と平衡させCO<sup>18</sup>O比を同位体質量分析器で測定する方法が用いられてきたが、in situ の測定に向かないので研究の効率が悪い。そこでレーザーを使用した水の同位体測定の可能性について研究を行った。

〔キーワード〕

シベリア、酸素同位体比

1.序

北ユーラシアの中で、シベリアはヨーロッパに比べ雨量は少なく、特に東シベリアは年間降水量が200mmという本来は砂漠化する雨量しかない。これは大西洋から遠く離れているためである。蒸散の盛んな夏期には北極海からの風が弱く、北からの風の優勢となる冬期は北極海が結氷しているため水蒸気を含まない。太平洋側から運ばれる水蒸気はスタノボイ山脈などの山脈で降雨となり内陸に届かない。

大西洋で蒸発し偏西風に乗って東に運ばれる水蒸気は、ヨーロッパからシベリアにかけて移動する間、何度も降雨・蒸散を繰り返して東シベリアに到達している。海洋性大気中水蒸気のプロセスとその間の $\delta^{18}\text{O}$

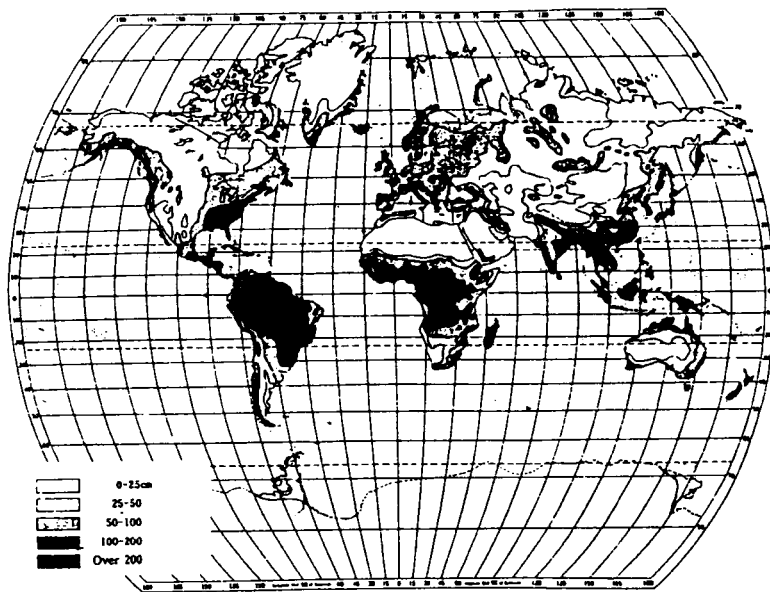


図1. 世界の平均年降水量の分布 (Critchfield)

の変動を図2に示す。海洋から蒸発する水蒸気は $\delta^{18}\text{O} = -4\%$ であり、混合層の一般的値は $-13\%$ である。PBLを抜けて雲が生成し降雨となるが、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の蒸気圧が低いため優先的に凝固し降雨の $\delta^{18}\text{O}$ は $-4\%$ である。残った自由対流圏下部の水蒸気は $\delta^{18}\text{O}$ は $-17.5\%$ となる。こうして $\delta^{18}\text{O}$ の小さい水蒸気が内陸部に運ばれる。凝固した水蒸気/降雨がどのような $\delta^{18}\text{O}$ となるかは、そのときの温度に依存する。また、内陸部では大気中水蒸気の $\delta^{18}\text{O}$ が小さくなるので、同一の温度でも $\delta^{18}\text{O}$ は小さい。(図3)このようにいわば蒸留を何度も繰り返しているため、東シベリアの降雨中の酸素同位体( $^{18}\text{O}$ )比は極めて低くなっている可能性がある。しかしながら、降雨中の酸素同位体の測定に関しては、東欧、シベリアのデータが欠落しており、推論の域を出ていない。

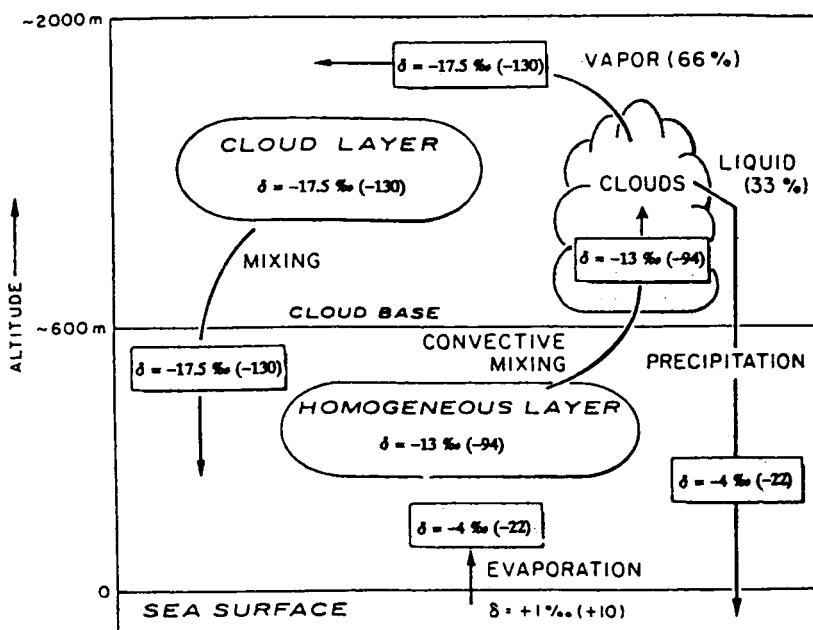


図2. 海洋性大気中の $\delta^{18}\text{O}$ の値 (括弧内は $\delta\text{D}$ の値) (Yurtsever)

シベリアの温暖化は酸素同位体比を大きい方に変動させると考えられるので、気候変動前の状態を把握するためその観測を早急に行い、その変動から水循環の変動を明らかにすることが重要である。

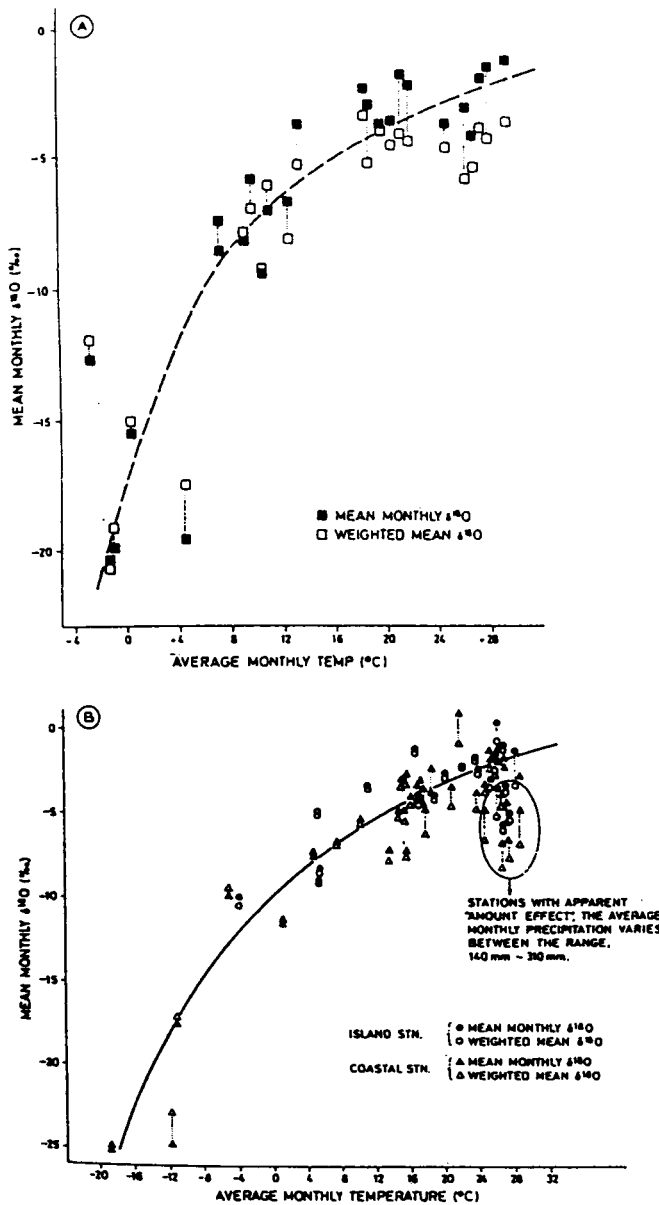


図3. 大陸 (A) と海洋 (B) の年間降雨の  $\delta^{18}O$  と年平均気温との関係。(Yurtsever)

## 2. シベリアの降雨サンプリング

シベリア全域の降雨を集め、その中の酸素同位体比を精密に測定する事とした。ロシアの水文学関連の研究機関と交渉を行った結果、大気水文委員会の降雨量測定ネットワークを利用する事とした。95年秋に関係機関の許可を得て、各観測所と契約を取り交わした。95年末に図4に既に得られている降水中の  $\delta^{18}O$  比のカウンターマップを示し、現在進行中の降雨サンプリング観測地点を示す。1995年末に、これらの気象観測所に手順を示したマニュアルと容器を配布し、現在降雨のサンプリングが進行中であり、得られたサンプルはモスクワに保管してある。97年末までの2年毎月の降雨を集め、 $\delta^{18}O$  値を正確に決定し、月毎あるいは季節毎の  $\delta^{18}O$  のカウンターマップを作成することとしている。

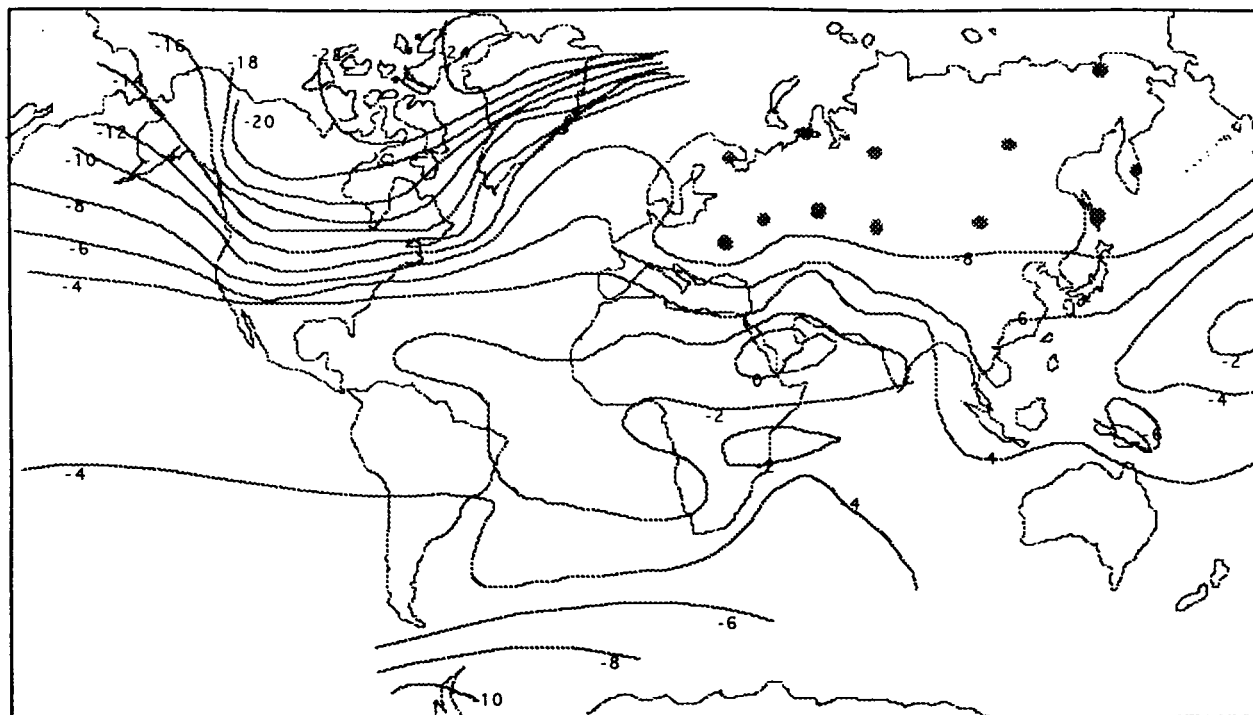


図4.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  の等濃度地図とシベリアにおけるサンプリング地点の分布 (Yurtsever)

表I サンプリング地点とその位置

Kandalaksha	67N,32E	Petropavlosk-Kamchatsky	53N,158E
Anderma	69N,61E	Yakutsk	62N,129E
Aion	69N,167E	Divnoe	45N,43E
Kursk	51N,30E	Novosibirsk	55N,82E
Kirov	58N,49E	Ust-Bargusin	53N,109E
Hanty-Mamsiysk	61N,67E	Terney	45N,142E
Turuhansk	65N,87E		

### 3. レザ一分光による $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の分析

同位体は化学的な性質が同一で分子量だけが異なるので、その分離は物理的な方法によってのみ可能である。分子量が異なる事によって生じる物理現象としては、拡散常数、蒸気圧、赤外やマイクロ波吸収など様々あるが、分析手段として明確に分離する方法としては、質量分析と赤外（マイクロ波）分光である。従来同位体の分析には、感度の安定性、線形性に特別に留意した同位体質量分析器が用いられてきた。しかしながら、水の場合はHDOが大量に存在し、HやDを失った $\text{OH}^+$ 、 $\text{OD}^+$ などや、 $\text{H}^+$ などが付加した $\text{H}_3\text{O}^+$ などが生成するため、直接のイオン化測定は不可能である。そのため、ある温度で $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ との間の同位体交

換の平衡を実現し、CO<sub>2</sub>の同位体を測定する方法が用いられてきた (Cohn, Epstein)。従って、質量分析による同位体分析には1mL程度の量が必要で、また、In Situ の測定は不可能である。

そこでレーザー分光など分光学的な測定法の利用可能性を検討することとした。

#### ①紫外発光法

水蒸気の濃度測定には水素原子 (ライマン- $\alpha$ ) やクリプトンの共鳴線の吸収を測定する方法があるが、この真空紫外光領域では同位体効果は明瞭には現れない。これらの真空紫外光を吸収した後、一定割合のOHが310nmに発光し、この発光は2原子分子の安定状態間の遷移に伴うものであるため、同位体は完全に分離して測定できる。大気中では発光する前に酸素分子との衝突で失活するので発光効率は極めて悪いが、有力な方法のひとつである。真空紫外ではなく放電で電子衝撃によりOHラジカルを発光させる方法も検討するに値する。

#### ② 赤外吸収法

水分子は赤外域に強い吸収があり、同位体による差は明確に測定できる。赤外吸収のスペクトルは大変混んでおり、FTIRでの測定ではこれを完全に分離することは困難である。中赤外のレーザーによる分離は分解能が優れているため比較的容易であるが、装置はかなり大がかりになる。近赤外の半導体レーザーは小型で電力を擁しないので有力な光源であり、水の $\Delta v = 2$ の遷移に伴う吸収を測定することは可能である。しかしながら、通信などに利用する目的で開発された半導体レーザーは水の吸収を避ける波長領域を選んでおり、市販では必要な波長帯のレーザーはない。必要な波長領域で発進する半導体素子の開発は可能であるが、開発のコストはかなりの額になる。

#### ③ 可視光吸収

水分子は震動モード間のカップリングが大きく非調和性が大きいので、 $\Delta v$ の大きな遷移が比較的効率よくおこる。OH伸縮震動の $\Delta v = 4$ に相当する赤の波長領域での吸収を利用する方法は、強力なレーザー光が利用できる所以で実用化の可能性が大きい。

水分子が低圧におかれた場合はレーザー蛍光法で測定できることを既に1970年代に確認しているが、大気中での測定ではレーリー散乱が強く、消光の効率も高いので、ここでは光音響法で吸収量を測定することとした。

### 3-1. 光音響分光に用いた実験装置

光音響法は、分子が光を吸収した後周囲の分子と衝突し、震動や電子状態エネルギーを分子の並進エネルギーに変換し、その結果生じる音をマイクロフォンなどで測定するという原理に基づく。これに必要なのは、①繰り返し光源 (パルスかon/offを繰り返す連続光源)、②サンプルを入れる光学容器、③音響を測定する方法、④信号の処理装置である。

#### ①繰り返し光源

光音響法の光源としては灼熱した黒体からの赤外光 (二酸化炭素の測定に広く用いられている) を機械的なチョッパーで断続光源としたもの、紫外などの光源を点滅する方法などが用いられる。しかしながら、こ

これらの光源はバンド幅が広く、スループットも大きくない。このため更に分光器を通すと出力が大幅に低下する。同位体の分析には、したがって、単色光であり、指向性にも優れたレーザーを用いるのが有利である、ここでは700nm領域のヤグレーザー-励起の色素レーザーを用いた。

### ②光音響セル

試料ガスを入れ照射した光を音波に変換する容器には二つの方法がある。一つは共鳴型とよばれ、ある周波数の音波に対し共鳴させることにより、他の雑音を取り除き効率よく信号を取り出すものである。もう一つは非共鳴型で、あらゆる周波数の信号を取り出す。前者は容器の窓での光吸収に伴う信号を取り除く事が出来る点で極めて優れており、他方、後者は感度に優れている。ここでは微量な同位体分析を目的とするので、非共鳴型を用いた。

### ③検出器

音響を測定する方法としては、圧力測定、屈折率測定、温度測定の方法がある。屈折率測定は光学的な安定性が必要とされ、また、温度測定は希薄な気体の測定にはセンサーの熱容量が大きく適していないので、圧力変化をマイクロフォンで測定する方法を選んだ。マイクロフォンは15kHzまでの周波数に応答し、力学的震動に応答しないので、パルスの光を照射する場合に有利である。

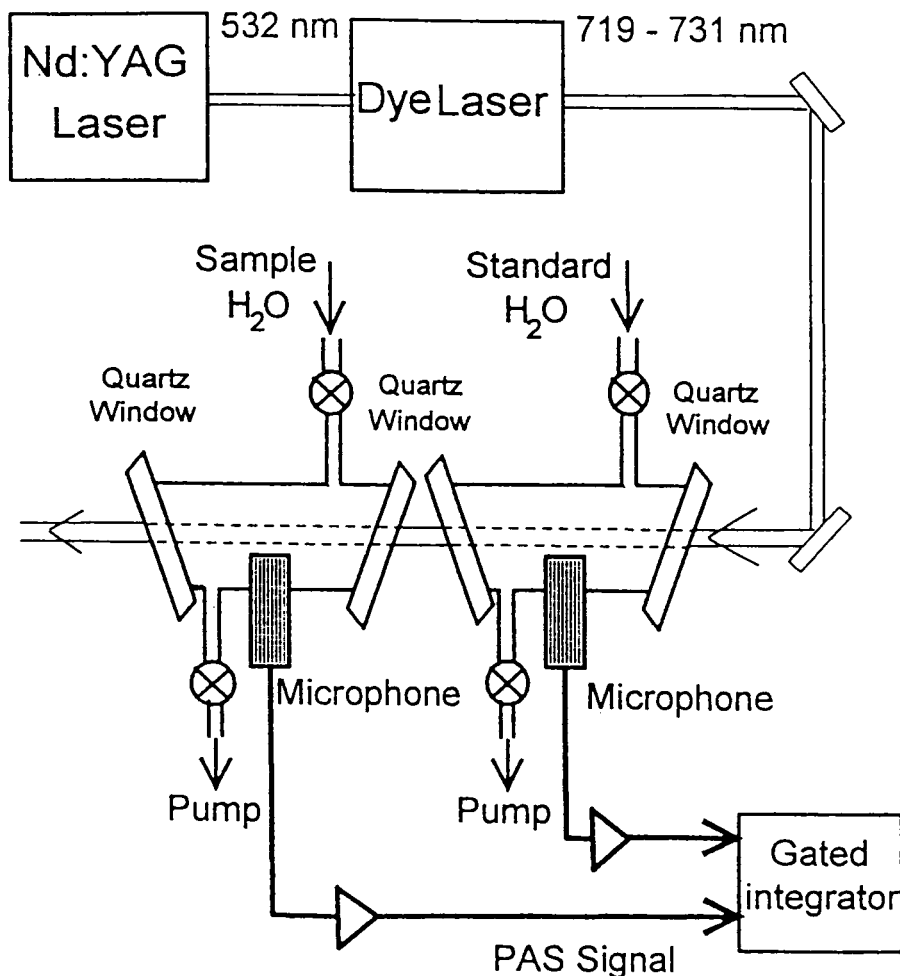


図5.  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ 同位体比測定に用いた実験装置の概略図

#### ④検出限界を決める要因とその解決

水分子による高調波吸収は他の分子に比べ大きいとは言え、極めて小さな吸収なので、レーザー光が数十mJ程度では飽和しない。従って、光量を増やすことは感度を上昇させることになる。レーザーの出力には限界があるので、多光路吸収の光学系を用いることは有効である。しかしながら、主要な雑音はセルの窓や壁に光が当たり音波を発生する問題であり、これはレーザー光の強度に比例する。

本実験では水分子の  $4 \nu_{OH}$  に相当する717 - 738nm のレーザー光を用いた。これはNd:YAG のパルスレーザー励起の色素レーザー (LDS-750) で、パルスの出力は20mJ、繰り返しは10Hzである。線幅は0.05cmで、パルス幅は7nsである。

光音響セルの窓は石英製で、セルの長さは30cmである。音波の測定にはコンデンサーマイクロホンを使った。レーザービームからマイクロホンまでの距離は15mmである。出力は全置増幅器で増幅した後、ゲート付のインテグレーターで測定した。

レーザーのパルス間のふらつきによるセルの窓で生じるの雑音を打ち消し合うために、図5に示すような二つのセルを使用した。

感度を向上させるため4回レーザー光を折り返し、1回の場合に比べ1.7倍の感度向上を実現した。

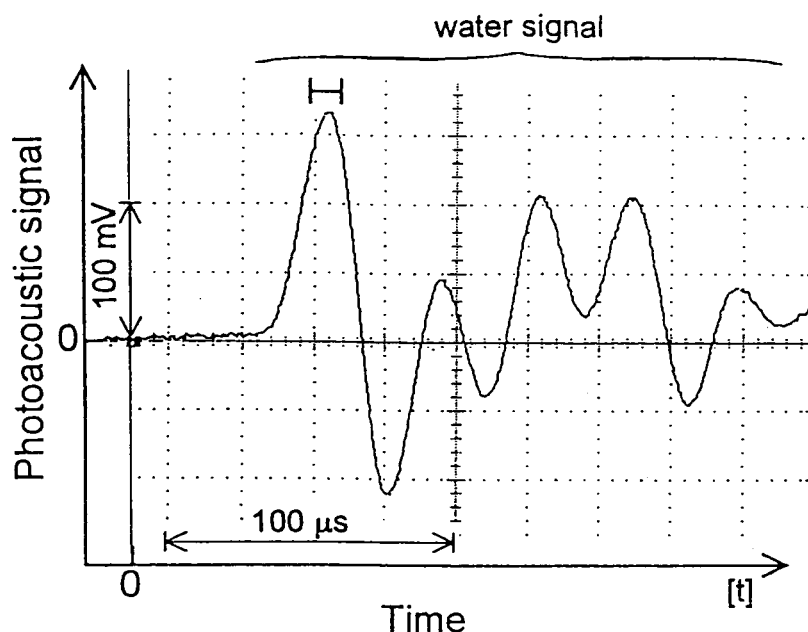


図6. 水蒸気による光音響効果の信号。レーザー光照射時を $t=0$ に取っている。以下の実験では図の上部に示す横棒の範囲を積分して信号強度とした。励起波長は720.925nm。

#### 3.2.標準サンプルによる実験結果

典型的な光音響信号の出力波形を時間軸を変えて図6および図7に示す。時間軸の零点はレーザーのトリガー位置で、信号はレーザー照射から約 $66 \mu s$ 遅れてピークとなる(図6)。このピークの $15 \mu s$ の間にゲートを開けて信号を取り込む。レーザーパルスから $47 \mu s$ で最初の音響信号が現れるが、マイクロホンの信号の最大値は更に $19 \mu s$ 遅れて現れている。これはマイクロホンの応答の遅れに起因する。

図7 (A) はその後の信号を時間スケールを大きくして表示している。最大の信号は更に $450 \mu s$ 遅れて現れる。これはセルの窓で生じた音が反射した到達したものである。窓とマイクロホンの距離は15cm程度であることからこの程度の遅れが生じる。図7 (B) は更に大きな時間スケールの信号を示しており、窓で生じた大きな音波が徐々に減衰する様をしめしている。レーザーの繰り返しは10Hzであるから、次の

レーザーの照射までにはほぼ減衰し終わる。

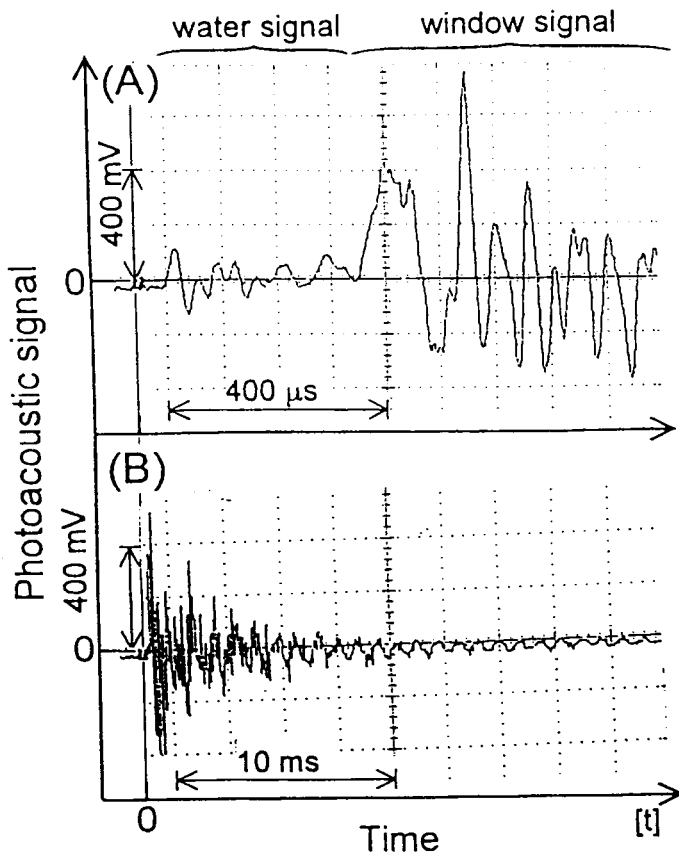


図7. 水蒸気とセルの窓で生じた光音響効果信号。(A)水蒸気信号は最初の350 μs部分。350nm 以降の大きな信号は窓で生じた信号である。窓で生じた大きな信号は減衰しつつ長時間継続する(B)。

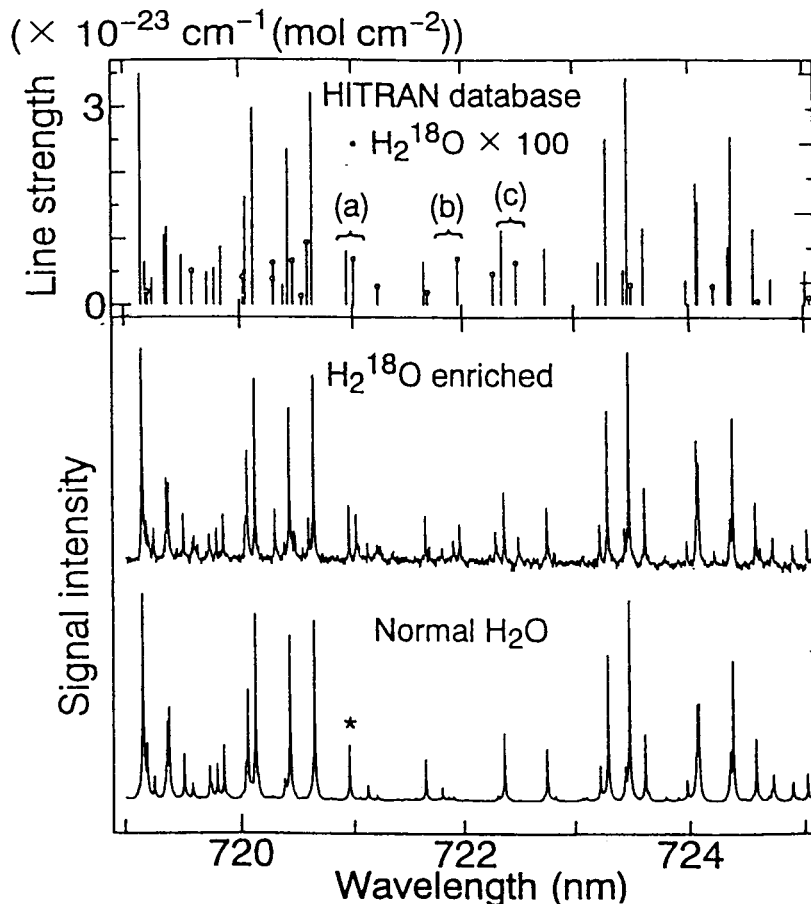


図8. 通常の水蒸気(下段)と $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を添加した水蒸気(中段)の719-725nmの光音響スペクトル。上段にHITRANデータベースで計算した吸収線の位置と強度を示す。上段で $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の線に○印を付け、通常の水の100倍の強度としてある。下段に比べ中段に新たに加わった線が $\text{H}_2^{18}\text{O}$ によるものであり、上段に示した $^{18}\text{O}$ の位置、強度に良く一致する。



通常の水蒸気（下段）と $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を添加した水蒸気（中段）の719–725nmの光音響スペクトルを図8にしめす。ここでは15Torrの水蒸気に85Torrの空気を加えてある。 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ のサンプルの $^{18}\text{O}$ の割合は約50%である。図の上段にHITRANデータベースから計算した吸収線の位置と強度を示している。○印で示した吸収線は $\text{H}_2^{18}\text{O}$ によるものである。ここでは通常の水（ $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の割合は約0.2%）に対して $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の強度を100倍強くしてあり、 $\text{H}_2^{16}\text{O}$ の吸収強度が $1 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-1} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^2$ 以下の線は省いてある。通常の水蒸気と $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を添加した水蒸気のスペクトルで大きく異なる吸収線は $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の吸収線でありその位置は計算結果と良く一致している。また、水蒸気の吸収線強度分布は $\text{H}_2^{18}\text{O}$ 、 $\text{H}_2^{16}\text{O}$ 共に計算結果と良く一致している。

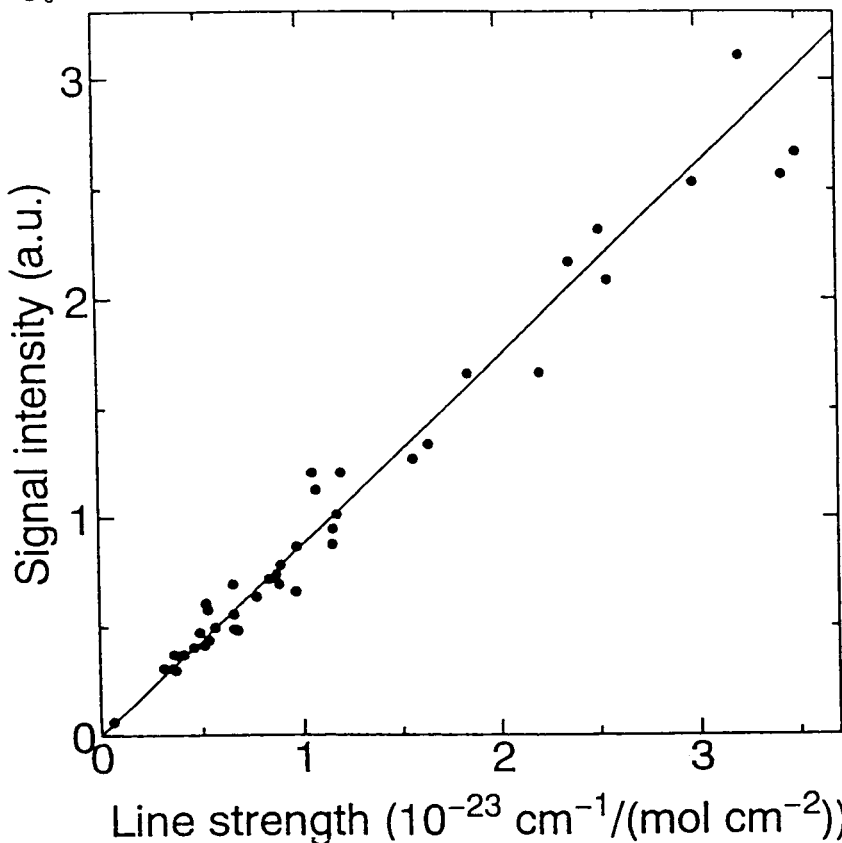


図9. 実験的に得られた通常の水の光音響スペクトルのピーク強度をHITRANデータベースの吸収強度に対してプロットした。両者は良い直線関係にある。

通常の水について、HITRANデータベースで計算した吸収強度と、光音響スペクトル強度との関係を図9にしめす。両者は良い直線関係にあり、光音響スペクトルと光吸収スペクトルの強度は一致することを示している。即ち、光吸収した水分子はその振動回転レベルによらず同じ音響信号を出すことが分かった。

### 3-3. 実際の測定への応用可能性

この方法を実際に応用するには① $\text{H}_2^{18}\text{O}$ と $\text{H}_2^{16}\text{O}$ の吸収強度が同程度であり、②二つの吸収線が近い波長範囲にあることが必要である。図10に候補となる吸収線の例を示す。上段のスペクトルは中段に示す通常の水のスペクトルを縦に拡大したもので、下段が $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を添加したものである。波長範囲は720.9 – 721.1nmであり、スキャンスピードは0.000625 nm/sである。矢印で示したピーク（1）（721.018nm）は $\text{H}_2^{18}\text{O}$ に帰属され、ピーク（2）（721.029nm）は $\text{H}_2^{16}\text{O}$ である。

以上のスペクトルは0.1気圧程度の低圧でのデータであり、実際の気圧では圧力幅により線幅が広がり、測定が困難になる可能性がある。図10の波長領域で水蒸気を15 Torrに保ち、空気圧を760、200、50

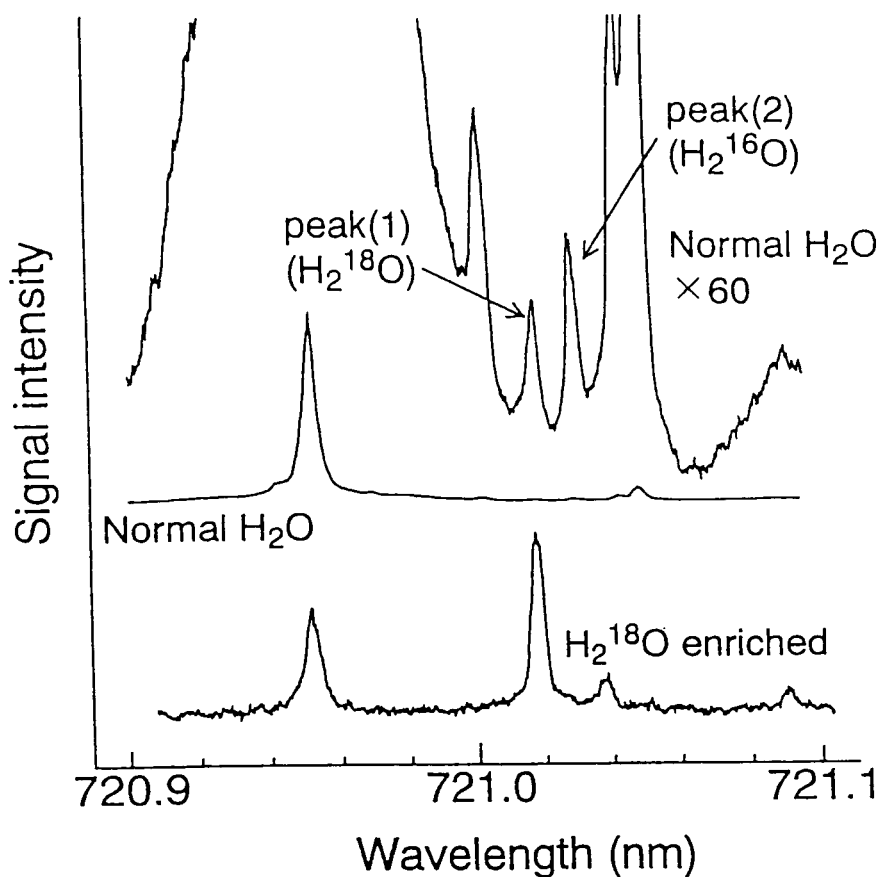


図10. 720.9~721.1nm 領域での通常の水蒸気 (中段) と H<sub>2</sub><sup>18</sup>O 添加の水蒸気 (下段) の光音響スペクトル。波長のスキャンスピードは0.000625 nm/s と遅くしており、図8で見られなかった小さい吸収も現れている。上段は通常の水蒸気のスペクトル (中段) を60倍に拡大したもの。

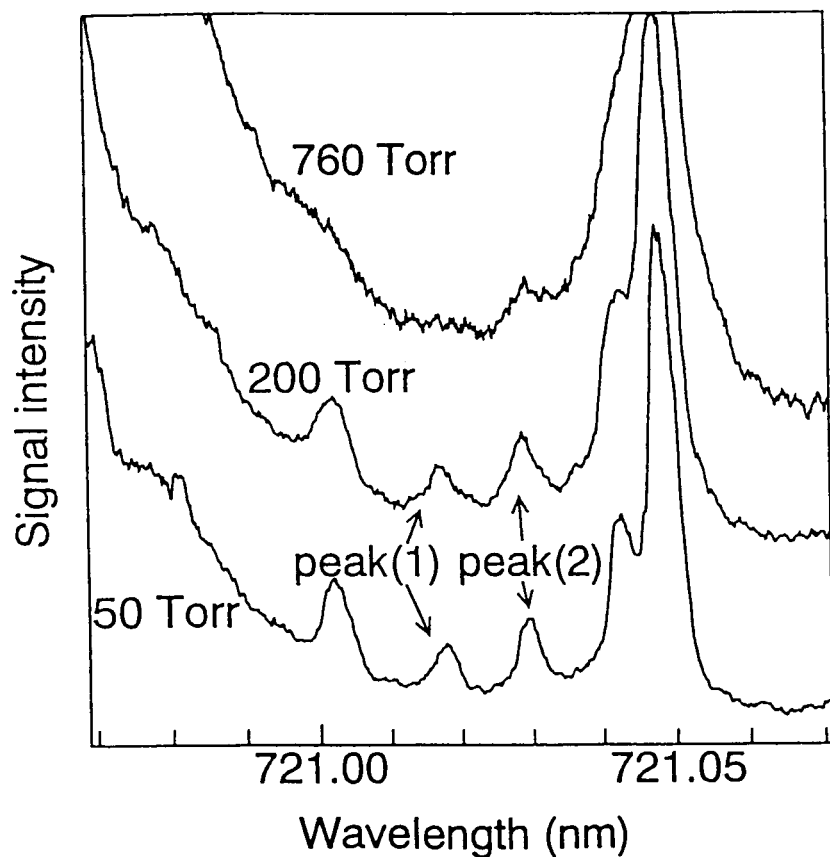


図11. 720.97~721.07nm 領域での通常の水蒸気的光音響スペクトル。上から全圧760、200、50 Torr、水蒸気分圧は15 Torr。横軸はレーザーの励起波長。縦軸は光音響信号。

Torr に変化させた時のスペクトルを示す。760Torr の圧力では、圧力による線幅の拡がりにより、ピーク (1) および (2) は線幅が広がると同時に、隣接する大きなピークの裾が大きくなりベースが上がり、判別が出来なくなる。従って、この様な近接した弱い吸収測定で、 $\text{H}_2^{18}\text{O} / \text{H}_2^{16}\text{O}$  比を求める測定は200 Torr 以下の低圧で、圧力幅が小さい領域で測定する必要がある。

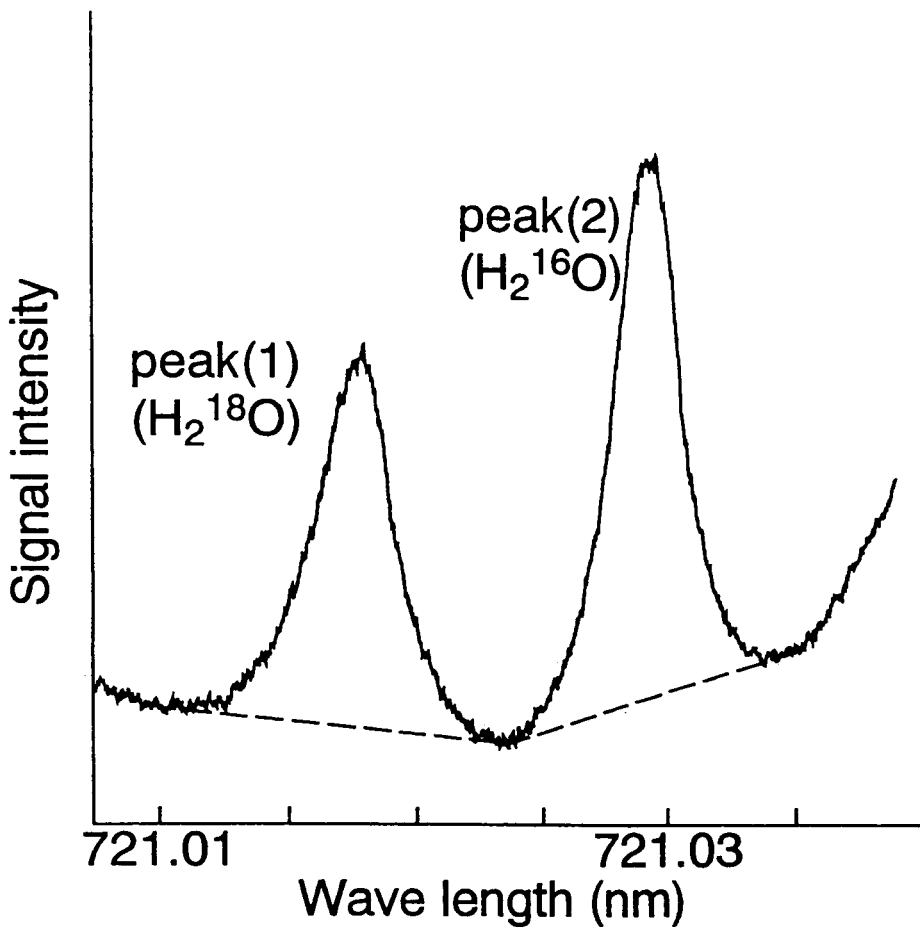


図12. 蒸留水の光音響スペクトル。全圧は50Torr。破線はピークの面積を求める際に引いたベースラインで、これより上のピークを積分して信号強度とした。

### 3.4. $\delta^{18}\text{O}$ の測定

図12に  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})} = -5.4\%$  の蒸留水を水蒸気分圧を15Torr 加え、空気分圧35 Torr としたサンプルのスペクトルを示す。最低点を結ぶ方法 (図の破線) でピーク面積を求めるた。標準水が  $a\%$  の  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  と  $b\%$  の  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  を含んでいるとすると ( $a + b = 100$ )、ピーク (1) とピーク (2) の面積は  $a\alpha$  と  $b\beta$  になる。

$$\frac{\text{peak}(1)}{\text{peak}(2)} = \frac{a}{b} \left( \frac{\alpha}{\beta} \right) = R_{\text{standard}} \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)$$

同様にサンプルの同位体濃度をそれぞれ  $c\%$ 、 $d\%$  とするとサンプルについても同様になり、結局

$$\left[ \frac{R_{\text{sample}} \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)}{R_{\text{standard}} \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)} - 1 \right] \times 1000 = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 = \delta^{18}\text{O}$$

従って、その面積比Rから式で $\delta^{18}\text{O}$ を計算することが出来る。実際に正確に測定されたサンプルを測定して見たところ、蒸留水に対する $\delta^{18}\text{O}$ は $-24.1 \pm 25.4\%$ となり、正しい値 $-28\%$ に一致した値となった。

(この項、北海道大学 川崎昌博、松見豊、岸上勝博らとの共同研究)

### 3.5. 結論

降水中の酸素同位体比は大規模な水循環や局所的な凝結温度などの情報を含み、水循環を研究する上で重要な研究手法である。しかしながら、北ユーラシアの東ヨーロッパやシベリア部の降雨中の酸素同位体比測定の例が無く、大陸規模の水循環を理解するうえで、このデータを得ることは重要である。また、将来の温暖化した気候下では、水循環が大きく変化する可能性もあり、将来再びこのような測定を行い比較する事も、大きな意味を持つであろう。現在、2年間の試料が集まりつつあるが、本報告書には間に合わないので、結果は次期の報告書に添付することにした。

局所的な水循環を明らかにするためには、in situ の測定が望ましく、北海道大学との共同研究でレーザーによる同位体比測定を行い、そのフィールド観測への応用の可能性について検討した。同位体比の測定は、高調波吸収=光音響法を用い、通常の水や $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を添加した水について分光学的研究を行った。低圧では同位体は良く分離して測定でき、質量分析器で正確に測定した値と比較して良い結果が得られた。しかしながら、大気圧では吸収線の広がりにより測定が困難であることが明らかになった。したがって、大気や水のサンプルを減圧下で測定することが必要で、オープンな空間では測定できない。測定精度は現状では実用的な精度が出るにはほど遠いが、未だ改良の余地がある。

### [国際共同研究等の状況]

国際的にはIGBP-Northern Eurasia Studyの一部として、BAHC (Biological Aspect of Hydrological Cycle)のサブグループの計画として実施した。また、水のサンプリングはCAOとの共同研究として遂行している。

### [参考文献]

Cohn, M. and Urey, H.C., J. Am. Chem. Soc., 60, 679 (1938)

Critchfield, H.J.: General Climatology. 2nd.ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 420pp, 1996

Dpstein, S. and Mayeda, T.: Geochim. Cosmochim. Acta., 3, 213 (1953)

Rothman, L.S., Gamache, R.R., Goldman, A., Brown, L.R., Toth, R.A., Pickett, H.M., Poynter, R.L., Flaud, L.M.,

Peret, C.C., Barbe, A., Husson, N., Rinsland, C.P., and Smith, M.A.H.: Appl. Opt. 26, 4058 (1987); AFGL

Hitran Data Base (1986)

Yurtsever, Y.: Rep. Sect. Isotope Hydrol., IAEA, November 1975