

生物体内の水の酸素同位体組成 予備的分析および考察

木 島 宣 明

岡山大学温泉研究所 温泉化学部門

1975年1月31日受付

1. 緒 言

質量分析計*による水の酸素同位体組成(原子存在度の比 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)の測定精度は、次の式で定義される δ 値の表現を用いていうと約 $\pm 0.1\%$ (パーミル)である。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{試料}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準}}} \times 1,000(\%) \quad (1)$$

これに対して、例えば、海水と河川水との差は日本で約 8% であり、また、この報告中に示されているように、狭い地域内でも生物界の δ 値の変動幅は 3% に及ぶことがある。質量分析計がいかに有能な測定器であるかは、これら前後の数字を比較するとき直ちに納得せられよう。

このことは水文学の分野で広く水の動態の研究に活用されているが、生物学・生態学においては、自然の酸素同位体組成の変動を測定した例は、まだ極めてわずかである。

生物にとっての水の重要性については改めて言うまでもない。生物体の含水量、水収支、水の移動経路、水ポテンシャル、水の存在状態、等々の側面が種々の測定手段を用いて研究されており、同位体の利用に限ってみても、同位体希釈法による動物の含水量の測定例や、重水・トリチウム水・ ^{32}P ・ ^{131}I をトレーサーに用いた植物汁液の動きの研究例などは、既にかかなりな数に上っている。

しかし、水の同位体組成の精密測定という手段を生物学・生態学に応用することには、今なお、次のような意義があると考えられる。(1)自然界の酸素(元素)の循環に対して生物が深く関与している部分があり、生物による同位体分別効果を理解することは、酸素に関する同位体地球化学にとって重要なことである。(2)場所的・時間的な制限なく、任意の個体の間、または部分の間の水分

状態の比較ができる。(3)前記のようなトレーサーの代りに天然水を使って実験が行える場合があり、この時には量的・経済的な制約が除かれる利益があると同時に、無害という点も有利である。

水の酸素同位体分析のための CO_2 調製法のうちで最も一般的に用いられるのは、 CO_2 平衡法 (Cohn-Urey 1938; Epstein-Mayeda 1953) と呼ばれるものである。これは操作の比較的簡単な、しかも精度の良い方法である(堀部 1966)が、通常の仕方では、1回の分析のために 0.5 ないし数グラムの水試料を必要とする。 CO_2 平衡法のこの制約のために、一般に、このような量の試料を得にくい研究分野では酸素同位体分析的方法の活用が遅れている。 10mg 以下の水に対しては気相 CO_2 - H_2O 平衡法 (Dostrovsky-Klein 1952; Suzuoki-Itoh 1974)、guanidine 法 (Boyer *et al.* 1961)、 BrF_5 法 (O'Neil-Epstein 1966; 松久ら 1971) 等の分析法があるが、それぞれに難点があり、今後の改良が待たれている。

ここでは、 CO_2 の調製は、約 40mg 以上の水に対して用い得る筆者の考案したシュウ酸塩平衡法(木島1974)によって行った。分析精度、実施の容易さの点もほぼ満足できるこの方法が、今の目的に最も適している。

この研究のねらいは、生物界の水の ^{18}O 分布の概略像を得ること、生物学・生態学へ酸素同位体分析という手段を適用する場合の問題点の所在を探ること、である。

植物の水に関する多くの知見は Kramer (1969) の教科書によく整理されており、この報告の中でその記述をしばしば引用した(これを K と略記)。

生物試料の大部分は鳥取県東伯郡三朝町の山田、横手、三朝などで採取した。この地域は三徳川の両岸が狭い平地で、雑木林に覆われた山が迫っている。年間雨量約 $2,100\text{mm}$ 、年中ほぼ一様に降水がある(井上-森永 1972)。また試料の一部は、三朝町の北 10km に位置

* Double gas-inlet system と double ion-beam collector とを備えた McKinney 型質量分析計 (McKinney *et al.* 1950) のことである。国内では岡山大学温泉研究所(酒井ら 1970)のほか、5、6 個所で稼動しているが、いずれも主として地球科学の分野の研究に使用されている。

Table 1. List of water samples

- Most of the samples were collected in Misasa Town, especially near the Institute for Thermal Spring Research (I. T. S. R.), in Tottori Prefecture. Some were collected at Hashizu Coast (H. C.), 10.3 km north of I. T. S. R. The number in brackets is the sample number corresponding to that in Fig. 1, and the numbers in parentheses are the date and time (all in 1974) of sampling.
- ENVIRONMENTAL WATERS
- (1) Sea water, the Japan Sea, at H.C. (11. 3. 15). (2) Ground water, I. T. S. R. (10. 29. 19). (3) Water of a brook, beside I. T. S. R. (9. 28. 11, 12. 19. 4). (4) River water, the Mitokugawa R., beside I. T. S. R. (8. 8. 14).
- PLANT SAP
- Stem sap: (5) *Polygonum thunbergii* (Japanese name, *Mizosoba*), 50 cm tall, grown on a wet sand bar of the Mitokugawa R.; a stem segment was cut at a height of 20 cm, beneath the lowest branch (9. 26. 15). (6, 7) *Sanctus oleraceus* (*Nogeshi*), 1 m tall; segments of the inner (6) and the outer layers (7) separated by the cambium at a height of 10 cm (11. 30. 16, 11. 30. 16). (8) *Pueraria thunbergiana* (*Kudzu*), exudate from a tip of vine (9. 18. 14). Leaf water: (9) *Brassica pekinensis* (*Hakusai*) (10. 10. 17). (10) *Polygonum cuspidatum* (*Itadori*) (11. 7. 15). (11) *Artemisia vulgaris* var. *indica* (*Yomogi*) (11. 8. 15). (12) *Calystegia soldanella* (*Hamahirugao*) grown on sea sand, 4 m from the sea level and 15 m from the beach line, H.C. (11. 3. 15). (13, 14, 15) *Pinus thunbergii* (*Kuromatsu*), 5 m tall; the leaf samples were 2 m in height (10. 30. 0, 10. 29. 16, 11. 23. 14). (16, 17, 18) *Pinus thunbergii*, three different stands, about 2 m tall each, grown on sea sand, 3 m from the sea level and 19 m from the beach line, near the plant (12), H.C. (11. 3. 15, 11. 23. 15, 11. 23. 15). (19, 20) *Pinus densiflora* (*Akamatsu*), 9 m tall; leaves were 7 (19) and 2 m (20) in height (11. 29. 15, 11. 29. 15). (21) *Alnus firma* (*Yashabushi*), 1.5 m tall (11. 28. 14). (22) *Raphanus sativus* var. *acanthiformis* (*Daikon*) (11. 28. 13). (23, 24) *Linaria japonica* (*Uran*), two different plants grown beside the plant (12) (11. 23. 15, 11. 23. 15).
- Water in petal: (25) *Commelina communis* (*Tsuyukusa*) (9. 28. 11). (26) *Aster yomena* (*Yomena*) (9. 26. 15). (27) *Cosmos bipinnatus* (*Kosumosu*) (9. 26. 12).
- Fruit juice: (28) *Solanum melongena* var. *depressum* (*Semarinasu*), in enlarging stage (9. 30. 16). (29) *Solanum lyratum* (*Hiyodori-jogo*), mature (9. 30. 14). (30) *Taxus cuspidata* (*Kyaraboku*), mature aril (10. 7. 16). (31) *Elaeagnus umbellata* (*Akigumi*), mature (11. 4. 16). (32, 33) *Cocculus trilobus* (*Kamiebi*, or *Aotsuzura-fuji*), mature, grown at different locations (11. 27. 14, 10. 7. 14). (34, 35, 36) *Ginkgo biloba* (*Icho*), pulp (34) and albumen (36) of a single fruit, and albumen of another (35) (10. 12. 15, 10. 11. 17, 10. 12. 15). (37) *Citrus unshu* (*Unshu mikan*), grown in Hiroshima Prefecture (11. 7. ?).
- BODY FLUID OF INSECTS
- Herbivorous insects (imagines): (38) *Sphingonotus japonicus* (*Kawara-batta*) (9. 12. 18). (39, 40) *Oxya velox* (*Hanenaga-inago*) (39) and *O. japonica* (*Kobane-inago*) (40) (10. 11. 14, 11. 27. 14). (41) *Locusta migratoria* (*Tonosamabatta*) (11. 8. 15). Aphides: (42) *Macrosiphum granarium* (*Mugihigenaga-aburamushi*), sucking from blades of *Miscanthus sinensis* (*Susuki*) (9. 30. 15). (43) *Lachnus tropicalis* (*Kurio-aburamushi*), sucking from a twig of a chestnut tree (11. 11. 14).
- Herbivorous Larvae: *Euproctis piperita* (*Kidokuga*), nibbling the leaf (10) (11. 7. 15). (45) *Phaedon brassicae* (*Daikon-saruhamushi*), nibbling the leaf (9) (10. 10. 17). (46) *Croesus japonicus* (*Hira-ashi-habachi*), resting on the leaf (21) (11. 28. 14).
- Carnivorous insects (imagines except (52)):
- (47) *Gynacantha japonica* (*Katoriyamma*), flying over a stream in the evening (9. 13. 18). (48) *Orthetrum albistylum* (*Shiokara-tombo*) (9. 16. 13). (49, 50) *Symptetrum darwinianum* (*Natsuakane*) (49) and *S. frequens* (*Akiakane*) (50) (9. 17. 14, 11. 7. 14). (51) *Conocephalus melas* (*Sasaki*) (11. 8. 14). (52) Ant-lion (*Arijigoku*), *Glenarodes japonicus* (*Hoshi-usubakagero*), larva (10. 11. 17). (53) *Paratenodera angustipennis* (*Kamakiri*) (11. 8. 14). (54) *Vespa xanthoptera* (*Kiirusuzumebachi*), visiting a group of flowering *Polygonum thunbergii* (10. 11. 15).
- Miscellaneous: (55) *Stenopsyche griseipennis* (*Higenagakawatobikera*), coming flying to the light (9. 14. 22). (56) *Tipula* and *Chironomus* (*gagambo*, *yusurika*), making a swarm (12. 12. 14).
- BODY FLUIDS OF HIGHER ANIMALS
- (57) *Nycticorax nycticorax* (*Gotsagi*), young; blood (11. 30. 15). (58, 59) Mouse; blood (58) and urine (59) obtained by dissection (12. 17. 18, 12. 17. 18). (60, 61) Man, 22 years old; urine (60) and venous blood (61) (12. 17. 23, 12. 17. 23). (62, 63) Man, 33 years old; venous blood (62) and urine (63) (12. 17. 23, 12. 17. 23).

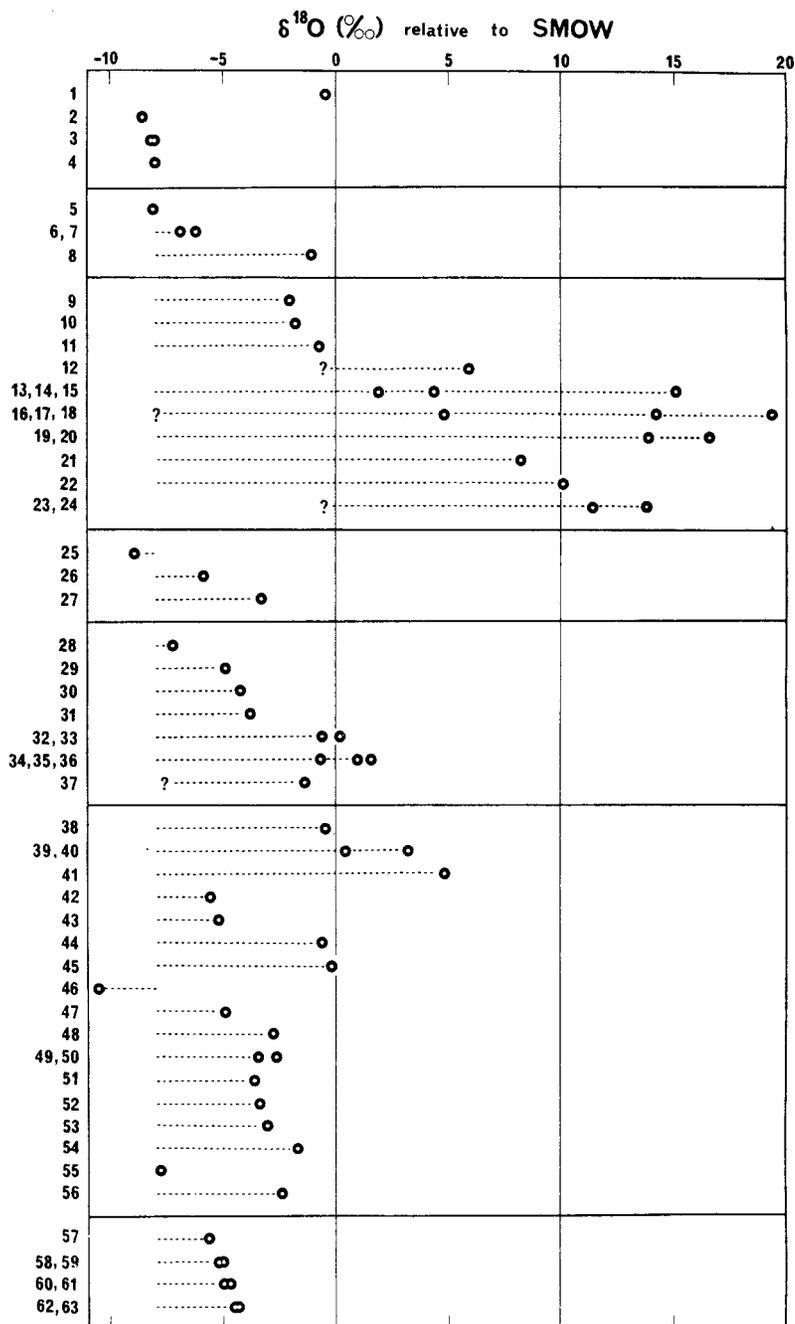


Fig.1 Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values in natural biological water samples.

する橋津海岸で採取した。

2. 実験方法

生物試料と大気との間の水分の出入りを避けるべく、その取扱いは常に迅速を心掛けた。

試料が水分を多く含む場合は搾り出した液から、水分の少ない場合は適当にきざんだ試料から、真空蒸留によって水を分離した。蒸留の最後には原試料の側を約80°Cまで加熱した。

シュウ酸塩平衡法の詳細は別に公表の予定であり、ここでは原理のみを述べる。

乾燥したシュウ酸カリウム ($K_2C_2O_4$) の粉末と試料水と (重量比 1 : 2) を銀管に封入し、170°Cで同位体交換平衡を達成せしめる。この後、シュウ酸イオンをシュウ酸銀として沈澱させ、これから熱分解によって二酸化炭素を得、質量分析を行う (Kishima 1972)。

試料水の δ 値は物質収支の関係から求める。この計算に必要な同位体分別係数 (C_2O_4/H_2O) には暫定値 1.01000 を用いた。また式(1)の標準に、国際的に使われている、定義された標準平均海水 SMOW を用いたものとして $\delta^{18}O$ の値を表現した (Craig 1957, 1961)。

δ 値に伴う誤差は、元の試料からの水の完全な分離が容易な場合は $\pm 0.1\%$ 、それが困難または疑わしい場合 $-0.4 \pm 0.1\%$ 以内である。

3. 分析結果

表 1 に挙げた試料について同位体分析した結果を図 1 に示した。図中の点線は、環境の水に対する生物体内の水の ^{18}O 濃縮の程度を表わしている。

4. 考 察

初めに、生物体の水の酸素同位体組成を変化させる諸原因について簡単に整理しておきたい。

(i) 環境の水の δ 値

海水の δ 値は日本の海では大体 $-0.5 \pm 0.5\%$ 位の間であり、ほとんど均一である。ただし河口付近は別である。

河川水は、全国的には $-8.5 \pm 4\%$ 位の広がりをもっ

ている (例えば Matsubaya *et al.*, 1973)。一つの河川の年間の変動は一般にもっと小さく、その δ 値は流域の降水の年間平均 δ 値にほぼ等しい。ただ、流域の保水容量が小さい川においては降水の δ 値の季節的変動の影響が現われる。

降水の δ 値は年間でしばしば 10% 程度の変動幅を示す。概ね夏は高く、冬は低いが、単純な正弦曲線を描いてはいない (例えば Kusakabe *et al.*, 1970)。 δ 値の変動の様子は地方によっても異なる。ひと降りの雨の間においてさえ δ 値は変化する (例えば 松葉谷 1969)。

土壌水の δ 値は一般的に言って降水のそれに追従する。Zimmermann *et al.* (1967) によれば、降雨以前にあった土壌水は、染み込んで来る雨水と混じり合うというよりは、むしろ、それによって成層的に流下させられる。また、地面からの蒸発の結果、裸地の地表近くで δ 値が数パーミル高い場合がある。粘度鉱物粒子の中の水は外部の水と、数時間の内に交換してしまう (Savin 1967)。

地下水層の δ 値は降水のその平均値と一致し、安定している。

大気中の水蒸気の δ 値は、その源となった水面の δ 値よりも、ほぼ平衡分別係数 (表 2) に相当するだけ軽い。相対湿度の低い場所では、それ以上に軽い。降雨によって生じる水蒸気は、それほど軽くない (Knott 1964)。

(ii) 同位体分別効果

水分子が 2 相の間に分配されており、その境界を通過して水分子の交換することが許されているとき、一般に (静的な) 同位体分別が生じる (2 相の間で水の δ 値が異なる)。この場合は、水分子の振動・回転・併進運動の状態が 2 相の間で異なるということが原因になっている。^{*}

2 相が単に温度についてのみ異なる場合でも、同位体分別が起こる。個々の物質 (相の違いによっても区別される) は独自の「同位体的性質」をもっており、それはその物質の同位体置換に対する reduced partition function ratio (r. p. f. r.) によって数値的に表現される (Urey 1947; Bigeleisen-Mayer 1947)。これが温度の関数なのである。

表 2 に、報告されている酸素同位体分別係数と r. p. f. r. の中から、参考になりそうなものをいくつか選んで掲げておいた。

* 生体内の水は電解質・低分子・高分子・コロイドを溶かした溶液として、またゲルとして存在し、その中で水分子の運動は様々な程度に束縛されている。しかし、水-水蒸気の系の同位体分別係数に比べれば、束縛された水と自由水との間のそれは一般に小さいであろうということが、表 2 の値から推察される。

ここで、それらの量および δ 値の間の関係を示すと、次のようになっている。

$$\alpha_{A-B} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_A}{(^{18}O/^{16}O)_B} = \frac{1 + \delta_A/1000}{1 + \delta_B/1000}$$

$$= \frac{(Q^*/Q)_A^{1/a}}{(Q^*/Q)_B^{1/b}} = \frac{(Q^*/Q)_{r,A}^{1/a}}{(Q^*/Q)_{r,B}^{1/b}}$$

ただし、A, Bは酸素交換を行う2物質； δ_A, δ_B はそれらの δ 値(式(1)による)； Q^*/Q は同位体置換に対する分配函数比(*印が ^{18}O の入った分子)；a, bは分子式またはイオン式で表現した物質A, Bの中の、交換反応について等価な酸素原子の個数； $(Q^*/Q)_r$ はr, P, f, r. で $(Q^*/Q)_{r,A} = (Q^*/Q)_A (m/m^*)^{3a/2}$ など；m, m*は $^{16}O, ^{18}O$ の重さ。

静的な同位体分別効果に対してkineticなそれが、拡散、蒸発、吸着などで起り得る。強制的蒸発において $\alpha_{H_2O(l) - H_2O(v)}$ に27°Cで1,015 (Craig *et al.* 1963), 15°Cで1,0245 (Gonfiantini 1965), といった、大きな分別効果が観測されている。

水と他の化合物との間に酸素交換が進み得る場合、もし始めの ^{18}O の分配が平衡から著しくはずれており、さらに、水の量的割合がその場で小さければ、水の δ 値の変化が認められるであろう。常温、無触媒、pH 7前後の条件下で、問題になる程の速度で水と酸素を交換する物質は少ないが (Taube 1956; 井唯・早石 1964), 生体内で酵素の触媒作用を受けて、案外速かに交換するものがあるにちがいない (例えば Sprinson-Rittenberg 1951)。

(iii) 水の消費・生成を伴う反応

生体中では加水分解反応、脱水反応、脱水縮合反応などが多様に広汎に進行している。例えば合成澱粉が葉の水で加水分解され、別の場所で再び貯蔵澱粉と水になる。この過程で葉の水の δ 値が貯蔵組織の水の δ 値にどのくらい影響するか、など問題となるであろう。有機物の $\delta^{18}O$ を、 $\pm 1\%$ 以下の精度で測定するのはかなり難しいことであり、有機物-水の系の同位体分別係数はほとんど実測されていない。

内呼吸によって生じる水の δ 値の推定を、この後の4, 6節で試みた。

(iv) 水の出入りのある部分の δ 値の時間的変化

いま生体のある部分(P)に注目し、この部分の水が同位体的に均一であるとし、ある時刻のその $^{18}O/^{16}O$ (R)の値をRpとする。Pに水の出入りがある時のRpの時間的変化は、Pの水の重量をV、入る水および

出る水の速度(重量/時間)とRをそれぞれ $\phi_{IN}, R_{IN}, \phi_{OUT}, R_{OUT}$ とすると、次の式で決定される。

$$\frac{d(VRp)}{dt} = \sum_{IN} \phi_{IN} R_{IN} - \sum_{OUT} \phi_{OUT} R_{OUT} \quad (2)$$

4.1 植物の茎に含まれる水

強い日差の下で、三徳川の川水で湿っている砂地に生えていた背丈約50cmのミゾソバから、高さ20cmの位置(最下枝の下)で1cmだけ切取った茎が材料〔5〕である。それに含まれる水の δ 値(-8.1‰)が川水〔4〕の δ 値(-7.9‰)と殆んど一致していることに注意したい。

試料採取当日の気象条件から考えて、この植物がすでに数時間の間、葉から盛んに蒸散していたこと、従って木部を新鮮な汁液が速やかに(数mm/秒の速度で)上昇し続けていたことは間違いない。木部と節部との間で水の移動がわずかずつながら起り得る(K, P.31)ので試料を切取った位置では、節部の水も優勢な木部の水と殆んど交代していたと考えられる。そして、この δ 値はミゾソバの根から水が吸収される時に同位体分別が生じないことを示している。

Zimmermann *et al.* (1967)も同様のことを観察している。彼等は根付の*Tradescantia fluminensis*などを瓶から吸水させ、残り半分になった水の水素同位体組成を測り、最初の水のそれと変わっていないことを見た。

根から吸収された水が外部の水(土壌水)と等しい酸素同位体組成をもつという仮説は今後の議論にとって重要である。そこで、その原因と一般性を確めておきたい。

水が根の表面で吸収されて導管に至るまでに同位体分別が生じるためには、この間を、水が単分子ないしは小さなclusterの状態に拡散的に移動すること、それと同時に、外部の水が自然によく流動していて、定常的な ^{18}O の濃度勾配が根の表面外にできないこと、が必要である。

ところが、水は根の表皮の大小の孔(pore)から入り(K, P.181),細胞壁を主たる通路として木部まで流動し(同P.154),蒸散の速い時は根の表面から葉に至るまで一貫してmass flowで移動する(同P.286),と理解されている。(蒸散の遅い時には拡散的な移動も考えられる(同前))。しかも、根の表皮表面は一般的に粘液質の物質で覆われている(Scott 1963),これによって今問題にしている同位体分別の可能性は完全に、また一般的に否定されるものと考えられる。

蒸散の遅い時、根の導管の先端部の液には溶質(主と

して塩類)が集積しており, osmotic potential がおよそ -2 bars になっている(K, P.158). 仮にこの液を 0.04 Mの KCl 溶液と見なし, 土壤水を純水と見なすと, 水の流れが止まっている時, 表2の数値(K^+ (H_2O) $_4$, Cl^-/H_2O の α)を用いて, 導管汁液は土壤水より $25^\circ C$ で 0.063% だけ δ 値が低い, と計算される.

試料〔6〕と〔7〕は, 朝から曇りであった日の午後, 丈 1 mのノゲシの茎から得たものである. 地上 10 cmの位置で茎を切断し, その直上で, 形成層を隔てて内側の層〔6〕と外側の層〔7〕とを分けて取った.

試料〔6〕の δ 値(-6.8%)が土壤水について推定される -8% より明らかに高いこと, 外側の層(表皮・皮層・外皮・篩部・乳液分泌組織を含む)の水(-6.2%)が内側より高い δ 値を示していることは次のように説明される.

この植物の葉では緩やかにではあるが蒸散が起っており, その結果, 葉の水の δ 値が -6% よりは数%高くなっていたと考えて誤りあるまい(次節参照). 蒸散の遅い時の方が, 葉から篩部を経て移動する汁液の動きは活発である(それは有機物の移動の観察から知られる, K, P.371). 従って, 試料〔7〕の値は, その位置まで葉部の水が流下していた結果と考えられ, 試料〔6〕の高い δ 値も, 劣勢な木部の水に篩部の水が拡散によって混じった結果であると考えられる.

ただし, 筆者は, 形成層の内部の δ 値にはもっと低い値を予想していた. 試料採取の手際が良くなかったかも知れない.

試料〔8〕は, 三徳川の河川敷に根を下ろす, 全長約 6 mのクズの蔓の先端を切り取った時に得られた浸出液である. その δ 値(-1.1%)は茎としては著しく高く, 一般的な葉の水準に達している.

クズの蔓の成熟した部分を切断しても汁液の浸出は見られないが, 先端の未成熟の部分からは数分間に $0.1\sim 0.2$ ccの液が出る. 出た直後は透明であるがやがてかなりの量の白い凝固物を生じる. これは炭水化物のようである.

炭水化物の源としては葉のほか根や茎も考えられるが, 蔓の先端に届いているその運搬媒体である水は, 大部分が葉からもたらされたものであることが δ 値から推察される. 浸出を支えているのが根圧でないことからそれがうかがわれる. 葉で光合成が行われるのと同時にその生成物が積極的に送り出されている場面と考えられるほかに, この植物が全体として水分不足の状態にあり蔓の先端部が(一般的に成長中の部分)葉の犠牲によって水の補給を受けている場面(K, P.355)とも考え

られる.

4.2 葉に含まれる水

茎の維管束は分岐し, 葉脈となって葉身に細かく分布する. 葉脈から数個以上の細胞で隔てられた細胞が殆んどないというくらいであるから(K, P.277), 葉の水に, 葉肉組織の水のほか葉脈の水がいくらか含まれるのは避けられない.

葉の水は蒸散によって絶えず大気中に失われつつあるが, この過程の同位体分別効果は比較的大きい. 蒸散速度は, 日射強度, 葉肉組織から大気へかけての水蒸気濃度の勾配, 水蒸気の拡散に対する通路の抵抗, などの因子に依存するが(K, P.298), これらはまた数々の外的条件や, 個々の植物種の個性に支配される. 葉の水の一部分は篩管細胞を伝わって, 他の部分へ転流する.

葉の水の δ 値は図1に見られるように広い範囲に散らばっているが, 何か目安となる水準を設けることはできないであろうか.

そこで, 次のような条件を満足する模型的な葉を考え式(2)を使って, δ 値の目安値を求めよう. (i)土壤水の同位体組成(R_s)と等しい水が供給されている; (ii)篩管から流出する水の量は無視できる; (iii)蒸散で葉を去る水蒸気同位体組成は葉の水と平衡にある水蒸気のそれに等しい; (iv)葉身で水の供給と損失は釣り合っており, それらの流量はある時間の間, 一定である.

この時, 葉の水の同位体組成 R_L は式

$$R_L = \alpha R_s - (\alpha R_s - R_L^0) \exp\left(-\frac{\phi}{\alpha V} t\right) \quad (3)$$

に従って時間的に変化する. ただし R_L^0 は時刻0における R_L の値, $\alpha = \alpha_{H_2O}^{(l)} - H_2O^{(v)}$ である. 長時間を経た後に R_L は極限值 $R_s\alpha$ に達する. 時間 t を1時間単位で計ると, 通常の薄肉の葉で, 蒸散の速い日中, $\phi/\alpha V$ は大体1に近い値となる. この場合, 仮に午前11時に $R_L^0 = R_s$ であっても(後で述べるように, 草の葉水の ^{18}O 濃度は夜の間土壤水に近いところまで下がる)午後3時には, 分析誤差内で, $R_L = R_s\alpha$ となり, 午前11時に $R_L^0 = (R_s + R_s\alpha)/2$ であれば午後2時には, 同じく $R_L = R_s\alpha$ になる.

従って, この葉の模型が現実的である程度と同じ程度に, $R_s\alpha$ は現実的な目安値になるわけである. これを δ 値の表現で言えば, 温度(葉温)が $30, 35, 40^\circ C$ の時それぞれ, $+0.6, +0.3, 0.0\%$ である.

しかし実際の葉における条件は, 上に挙げた条件と異なっているのが通常である. (i)に対しては, 柔組織などからの, 以前に貯えられた δ 値の高い水の補給; 気孔か

らの、低い δ 値を持った大気中の水蒸気の浸入（水面から自然に蒸発が起きている時、大気水蒸気の効果が明瞭に認められる。Craig *et al.* 1963; Gonfiantini 1965）；(ii) に対しては、実際には篩管汁液の流れがあること；(iii) に対しては、水蒸気は葉面境界層を拡散によって通過した後、外気の流れで運び去られること（単に、空気中の拡散係数の比を見れば $D(H_2^{16}O)/D(H_2^{18}O) = 1.0314$ ）；風速によって葉面境界層の構造や葉温が変動すること（例えば 武智 1968）；大気の湿度が低い時、強制的蒸散の効果があり得ること；(iv) に対しては、日射の強い時には常に葉で水欠差が生じていること（K, P. 283）、等々が指摘される。これらの実際の条件がそれぞれ R_L を $R_s\alpha$ より高めるか、低めるかは明らかである。

葉の水の $\delta^{18}O$ を測定した報告は、筆者の知っている限りでは、2編ある。Gonfiantini *et al.* (1965) は葉における ^{18}O の濃縮が蒸散の結果であることを立証し、*Aristolochia longa* と *Sambucus nigra* については δ 値の日周変化を測定し、そのほか数種については昼夜の比較を行っている。その結果を概括的に言うと、草本植物の δ 値は日中+4%位まで上昇し、夜間には-4%位まで低下する（土壌水は-6.0%）が、一方、広葉樹の δ 値では昼夜の変動の中心は高い水準（例えば+10%）にあり、幅も狭い（例えば5%）、ということであった（季節は不明、日中の気温は27-28°C）。Dongmann *et al.* (1972) も、欧州のブナとカシの葉について同様の日周変化を観察しており、蒸散速度の速い熱帯植物 *Spathodea campanulata* では日中、数パーセントの ^{18}O 濃縮があったという。蒸散速度の早い時、Rayleigh蒸留のような（強度の水欠差が生じた状態の） ^{18}O 濃縮効果に加わると考えて高い δ 値を説明しようとしている。

我々の分析結果を見てみよう。ハクサイ〔9〕、イタドリ〔10〕、ヨモギ〔11〕の δ 値は大体において「正常」であり、このほか、クズの葉も同様であるらしい。

ハマヒルガオ〔12〕は海面からの高さ約4m、波打ち際からの距離約15mの砂の上に生えていたもので、〔8〕～〔11〕よりおよそ、海水と陸水との差に相当する分だけ高い δ 値を示している（+5.9%）。これを当然の事と見てもよいが、むしろ、それが生えていた位置まで海水の供給があって生育を支えていた点が興味深い。砂地の毛管作用による吸い上げだけでは海水はそこまで達しない（例えば小谷 1963）。飛沫による供給がかなりあるのであろう。

試料〔13〕～〔15〕は同じ松の株（高さ5m）

の、南向きの枝先から取った葉の水である。

試料〔13〕と〔14〕は夜と昼の差を示すもので、それぞれ、+1.9%、+4.4%となっている。Gonfiantini *et al.* (1965)の広葉樹の場合と比べて、これらの δ 値も、その間の差も小さい。少くともこの後の点については松葉の特殊な組織形態が影響していると考えられる。すなわち、松葉の中軸には維管束が1本だけ走り、その全周に、一説に貯水組織とも言われている「移入組織」があり、その外に顕著な内皮がある；また葉肉の部分は全部が柵状組織であり、空気に触れた細胞間隙が比較的少ない（猪野 1964）。

試料〔16〕は、ハマヒルガオ〔12〕の位置からやや陸寄りの、海面からの高さ約3m、汀線からの距離約19mの位置に生えていた、丈2mの松の葉の水である。この試料の δ 値が殆んど試料〔14〕の δ 値と一致することから、この海岸の砂地に育つ松の根系の深さでは、上から供給される雨水か、または陸の方から供給される地下水が支配的である、と推定される。ハマヒルガオの δ 値の解釈と両立するのは、そのうち、地下水の供給である。

試料〔15〕は〔14〕に対して、試料〔17〕、〔18〕は〔16〕に対して、 δ 値の著しい上昇を示している（試料〔16〕～〔18〕は互に近接した別株から取った）。同じ頃、山地で採取した松葉〔19〕、〔20〕の δ 値も高い。

高い δ 値の松葉を採取した数日と、低い δ 値の松葉を採取した数日との間には、約20日間の隔たりがあるが、その内の後寄りの2週間は晴れの日が続かず、日平均気温が10°Cを割り、冬の到来を感じさせる日々であった（図2）。この間に松葉ばかりでなく、ヤシバシの葉〔21〕も、ダイコンの葉〔22〕も、およそ10%の δ 値の上昇を遂げたようである。そうだとすると、この δ 値の上昇は特定地域、特定種属に限られたものではないから、気候の変化に原因を求めべきであろう。

植物生理に対する低温の影響はよく研究されており、低温がさまざまな効果をもたらすことが知られているが冬の植物の研究は比較的少ないようである。

地温の低下に伴って根からの水の吸収は減少する（K, P. 198）。従って植物体全体の水の動きが緩慢になるものと考えられる。しかし、冬でも、日中日差しのある時の蒸散量は決して少なくはない（K, P. 114；村松 1967）。葉において蒸散による ^{18}O 濃縮もまた持続するであろう。

ところで、前に述べたような、葉の水の δ 値の夜間における低下はなぜ起こるのであろうか。この疑問には誰

も答えを与えていない。可能性のあるのは、(i) 根圧による導管の液の流れが、または篩管の液の流れを生じる機作が、葉の水を他部分へ転流させる、(ii) 日中に生じた δ 値の高い水が水孔から排出され、葉が新しい水で置換される、(iii) 葉に結ばれた夜露が葉内に浸透することなどである。

冬期には(ii)、(iii)はあり得ず(i)も弱まっているであろう。そうであるなら、日々の(または時々の) ^{18}O 濃縮の結果が葉に留まって徐々に蓄積されていくことは大いに考え得ることである。

試料〔23〕、〔24〕はハマヒルガオ〔12〕と同じ場所に生えていた2株のウンランから抽出した水である。ハマヒルガオもウンランも共にやや肥厚した葉を有するが、これは塩素イオンを吸収していることを示している(K, P₁212)。

4.3 花卉の中の水

花卉も蒸散の場であり、その影響により δ 値は変化するものと考えられる。

ツユクサ(〔25〕-8.9%)、ヨメナ(〔26〕-5.9%)、コスモス(〔27〕-3.3%)はいずれも葉の水の水準より低い δ 値を示しているが、これは含水量に対して蒸散速度が小さいためであろう(式(3))

ツユクサの花卉の δ 値が特に低い理由のひとつには採取時刻が早かった(午前10時40分)ことも考えられるが、この花の短命(半日)という特性と関連する理由によるかもしれない。

4.4 果実の中の水

食用果実の生理については、学理的にも、実際の栽培法の面でも、よく研究されている。この節の一般的記述は、苔名(1970)の著書などを参考にした。

一般に、果実は、細胞分裂の時期、細胞質の充実の時期、液胞の発達による肥大期、(後期肥大期)、成熟期、老衰期、を急速に経過する。この間に、必要なアミノ酸、リン酸、炭水化物などは根や葉から送り届けられる。 δ 値の異なる汁液が果実に向かうわけである。

水は果実中に連絡する維管束を通じて出入りしている。多汁の果肉は柔細胞から成り、柔組織には細胞間隙が多く、果実内で水蒸気の移動が起こり得る(K, P. 22)。

果実の水は、その果樹全体の水分状態の影響下にある。果実の大きさは土壤水分量に左右され、蒸散の緩急により果径は伸縮し(K, P. 355)、果実の発育の後期に給水を調節して葉や枝の糖分を果実に集めることができる(村松 1967)、などの事実が知られている。

また果実は呼吸しており、気孔やクチクラ層などから蒸散によってかなりな量の水を失っている。ペクチン質

・糖質は水を保留する効果大きい。果皮を通して水は浸透する。そのためある種の果実は雨にあたって裂果することがある。

このように、果実の水の δ 値を変動させる要因はいろいろあるが、水分含量の大きい果実では短期的な変動はあるまい。

畑に育った果長13cmのナス(干成ナス系の品種)の水〔28〕の δ 値は-7.2%で、陸水に近い。ナスの収穫期は肥大期の途中に当たり、この時期では、実の水分は主として根から直接もたらさせることを示している。ナスと同属のヒヨドリジョウゴは成熟度が色でわかる。試料〔29〕は紅熟したのから得た水で、 δ 値は予想される通り〔28〕より高い。

キャボクの仮果皮〔30〕は赤く熟したもので、その汁は著しく粘稠である。アキグミ〔31〕も熟果である。

試料〔29〕～〔31〕の δ 値(-4.9, -4.2, -3.8%)は陸水の δ 値と、日中の葉の水の目安値との中間にあるが、これらは成熟期の果実の水準を暗示しているように思われる。この時期では、果実の水は主として葉の方から来ると推測される。それで、液質の果実の δ 値は、昼夜を合わせた葉の水の平均 δ 値に近い値になるにちがいない。

カミエビ(アオツツラフジ)の2試料〔32〕、〔33〕は、採取日が離れているが、共に熟果である。やや高い δ 値を示した理由が何であるかわからない。

1個のギンナンの胚乳〔36〕と果肉〔34〕とから水を抽出して比較したところ、それぞれ+1.7%と-0.7%で、かなりな差を示した。最近の降雨は3日前に1mmであったが、果肉への雨水の浸透と、殻(木化した内層)を通過する水の拡散が遅いということで、この δ 値は正しく説明されるのか、それともより本質的な問題を含んでいるのか、今後の調査を待たねば結論は出せない。試料〔35〕は別株のギンナンの胚乳の水である。これらのイチョウの高さは約10mであり、大きな体積を持っているのであるから、それらの実の δ 値がやや高いのは当然のことである。

広島県産の温州ミカンの果汁の1例が試料〔37〕である。Bricout(1973)は同位体分析による果汁の希釈度の検査について報告しているが、日本のミカンジュースについても、数%の水を加えて希釈したものを検知できることがわかる。

4.5 昆虫の体液

昆虫の水分生理を要約すると次のようになる(素木 1964)。

水を摂取する方法は(i)食物に含まれる；(ii)水を飲む，(iii)空気中の水分を吸収する；(iv)脂肪などの燃焼で生成する水の利用。飲水しないことが飼育によって確かめられている昆虫も多数ある。昆虫の水分が失われる過程とそれを防ぐ機能は(i)体表表面からの蒸発—クチクラ表面のワックス層や脂肪層；(ii)呼吸—気管呼吸の形態，気門の開閉調節；(iii)排泄—後腸での水分の再吸収。

昆虫体液の δ 値を見てまず目に止まることは植食性の成虫〔38〕～〔41〕および幼虫〔44〕〔45〕と、肉食性昆虫〔47〕～〔53〕とが-1‰の所で明らかに一線を画していることである。

植食性昆虫の一群が示す比較的高い δ 値が、葉の水の昼過ぎの δ 値に対応することは明らかである。しかし、呼吸または昆虫体からの蒸発による δ 値の若干の増加もあり得よう。キドクガ幼虫〔44〕とそれが食っていたイタダリの葉〔10〕とは1.2‰の差、ダイコンサルハムシ幼虫〔45〕とそれが食っていたハクサイの葉〔9〕とは1.8‰の差、を示しているのがそれではなかろうか。

ヒラアシハバチの幼虫〔46〕は通則に反して極めて低い δ 値(-10.5‰)を示した。これはヤシャブシの葉〔21〕の上で採取したものである。なお、最近の降雨は3日前の3mmであった。

この幼虫については次のような事情がある。11月初旬、同じ木にヒラアシハバチ幼虫の群が付き、しきりに葉を食っていたが、11月23日は1匹も見られず、11月28日になり1匹だけ見つかった。それが試料〔46〕である。20分間の観察中には葉を食わず腹部を上げて休息の姿勢を続け、近くの食痕も新鮮なものではなかった。

この種は孵化後50日位で土中に入り、繭内幼虫で越冬する。冬眠に際して昆虫は一般に体内の水分を減らし、氷点の低い結合水のみを残すといわれる。そのような生理的変化の時期にこの幼虫が遭遇していたことはほぼ確かである。低い δ 値が、雨水に由来するか、大気中の水蒸気に由来するかは残念ながら判断できない。

スキの葉の裏に着いていたムギヒゲナガアブラムシ〔42〕と、クリの小枝に着いていたクリオオアブラムシ〔43〕とは、植物に依存して生活しているにもかかわらず、共に比較的低い δ 値を示している。

植物の汁液を吸っているアブラムシの吻針の先端はつねに篩管細胞中に差込まれている(熊沢 1972)。それゆえ、すでに4.1節で述べたところに従い、アブラムシの δ 値は納得できる。篩管汁液の採集にアブラムシの吻針を利用した例があるが(Kennedy-Mittler 1953)その δ 値の研究にアブラムシ自体が利用できることを指

摘しておきたい。

次に肉食性の昆虫について述べる。夕方に川の面を往復しながら捕虫するカトリヤンマ〔47〕が(予想されるとおり)やや低目の δ 値(-4.9‰)を示し、ミゾツバの花に来ていたキロスズメバチ〔54〕がやや高目の値(-1.7‰)を示しているほかは、シオカラトンボ〔48〕、ナツアカネ〔49〕、アキアカネ〔50〕、ササキリ〔51〕、アリジゴク(ホシウスバカゲロウ幼虫)〔52〕、カマキリ〔53〕などが大体同じ δ 値をもっている。この-3‰辺りの水準が何によって決まるかは興味ある問題である。

当然、彼等の餌食になった、より弱小の虫の δ 値に依存していることが考えられ、事実、ひとつの蚊柱を作っていたマダガガンボ・オオユスリカ〔56〕も同じ水準の値(-2.4‰)を示した。しかし、食物連鎖に従って決まると断定する前に、昆虫生理上、必然的に一定の δ 値になる可能性も検討されねばなるまい。

灯火に飛来したヒゲナガカワトビケラ〔55〕の δ 値(-7.8‰)は三徳川の水のそれと一致している。この昆虫はそこで羽化して間もなく飛来したもののようである。

4.6 サギ、ハツカネズミ、ヒトの体液

試料〔57〕はトビに襲われたゴイスギの幼鳥の死の直後、心臓から採血し、それから得た水である。サギは主として川魚を捕食していると言われるが、 δ 値(-5.6‰)はかなり川水の値と違っている。魚の δ 値が必ずしも棲息水域の δ 値と一致するとは限らず、実際に測ってみる必要があるが、サギの血液の δ 値も、次に述べるヒトの場合と同様に、水の収支関係全体で決まると言うべきであろう。

ハツカネズミとヒトについては血液と尿と両方を分析したが、いずれもその間の差はわずかであった。すなわちハツカネズミでは血液〔58〕が-5.2‰、尿〔59〕が-5.0‰；ヒト(23才、男)では静脈血〔61〕が-4.6‰、尿〔60〕が-4.9‰；ヒト(33才、男)では静脈血〔62〕が-4.2‰、尿〔63〕が-4.1‰を示し、血液と尿のどちらがより高い δ 値をもつかは、決まっているものではないようであった。

ヒトの体液の同位体的研究をZimmermann(1973)も発表している。彼は、一人の中欧人が西アフリカを旅行し帰着した前後の、尿中のD/Hの変化を測定・解析しているが、 O^{18}/O^{16} については、血清が尿より0.2‰高いと記している。

ヒトの体重の約65%が水で、血漿が4.5%、細胞間液が約16%、細胞内液が約40%という内訳である。消化管

Table 2. Some relevant oxygen isotopic fractionation factors and reduced partition function ratios for oxygen isotopic substitution.

Temp., °C	$\alpha^1)$ H ₂ O(l)-H ₂ O(v)	$\ln(Q^*/Q)_r$		
		x1000, H ₂ O(v) ²⁾	x 1000/2, CO ₂ ²⁾	x 1000 H ₂ O(l) ³⁾
0	1.01130	68.22	125.30	80.14
5	1.01083	66.80	122.24	78.22
10	1.01038	65.44	119.29	76.37
15	1.00995	64.13	116.46	74.58
20	1.00955	62.86	113.72	72.86
25	1.00916	61.63	111.08	71.19
30	1.00880	60.45	108.53	69.58
35	1.00845	59.30	106.08	68.02
40	1.00812	58.19	103.70	66.51
45	1.00781	57.12	101.41	65.05

	System	α	Ref.
0	ice/water	1.0028	4)
0	conc. dioxane-water mixture/water	0.9960	3)
25	Na ⁺ (H ₂ O) ₄ , Cl ⁻ /water	1.0000	5)
25	K ⁺ (H ₂ O) ₄ , Cl ⁻ /water	0.9978	5)
25	Ca ⁺⁺ (H ₂ O) ₆ , 2 Cl ⁻ /water	1.0043	5)
25	Mg ⁺⁺ (H ₂ O) ₆ , 2 Cl ⁻ /water	1.0104	5)
15	OH ⁻ /water	0.957	6)

References: 1) Pupezin *et al.* (1972), 2) Bottinga (1968),
3) O'Neil-Adami (1969), 4) Suzuoki-Kimura (1973),
5) Sofer-Gat (1972), 6) Green-Taube (1963).

中の水分は小腸で大部分が吸収され、そこではおもに絨毛の毛細血管内に吸収される。血液の平均循環時間は安静時でも1分以内であり、血漿が水の同位体組成について均一になるのに要する時間は5~10分位であろう。

腎小体で濾過された水(約170 l/日)のうち、尿細管で再吸収された残り(およそ1%程度)が尿の水となる。(生理学的記述は主として「生理学体系」(医学書院)による。)

例えば体重60 kgの人が150 ccの茶(-8%)を飲むとその前に-4.4%であった血液は、一時的には-4.6%に下がるかも知れない。そして、これだけの余分の水は1時間位の間尿として排泄され、やがて血液の δ 値は元の値にもどるのである。

従って採血と採尿の時刻の前後の関係で、血液の方が

尿より軽かったり重かったりするであろうが、確率的には、尿の方がより軽いという結果の方が出やすいことが考えられる。しかし、いずれにしてもわずかな差であるから、まず血液から水を抽出する条件を吟味する必要がある。

次に体内水分の量的および同位体的収支を概算してみよう(季節は冬)。

ある人が1日に炭水化物を460 g、脂肪を40 g、蛋白質を80 g摂取し、これらが燃焼で消費されるものとする、約330 gの水を生じる(White *et al.*, 1959)。この水の δ 値は、次のような収支計算により、およそ-6%と推定される。*

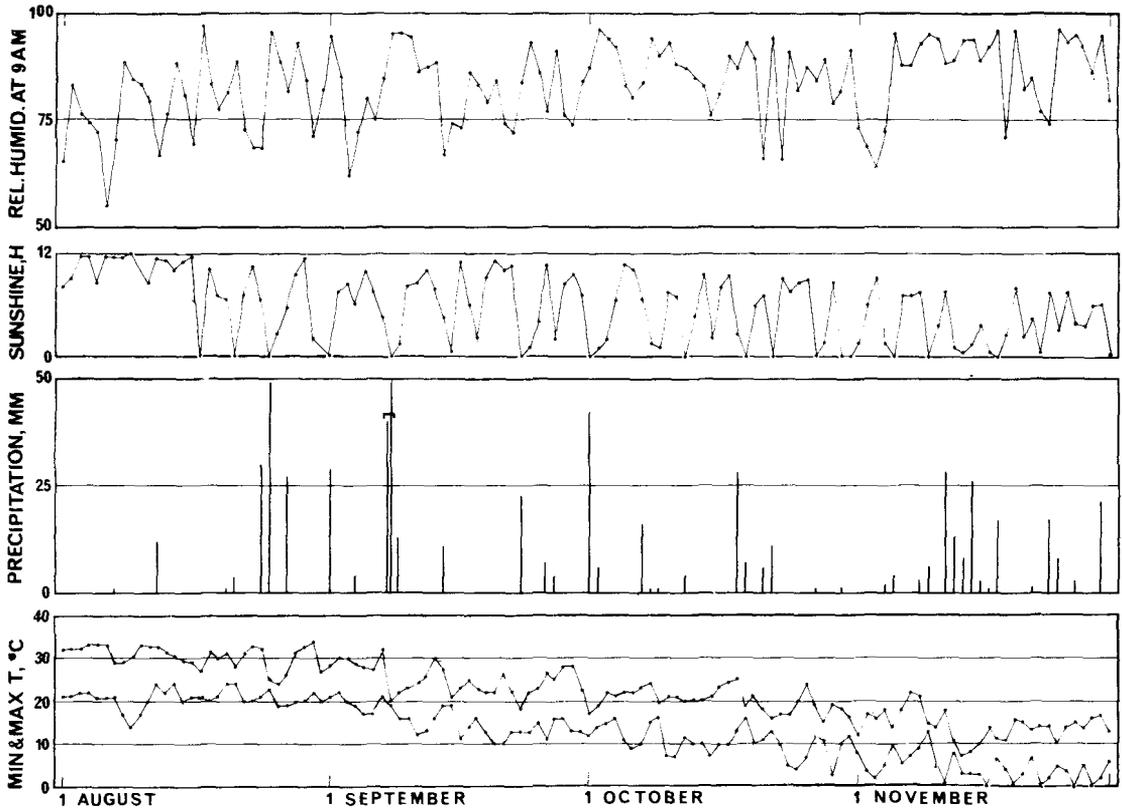


Fig.2 Climatological record of Misasa Town, Tottori Prefecture, from August to November 1974.

[Unpublished data obtained by T. Inoue of the Branch Hospital of Okayama University Hospital at Misasa Spa]

取得分	損失分
飲食：1,840 g (-7.0%)	尿：1,200g(-4.2%)
吸気：130 g (-17.5%)	不感蒸泄：500g(-12.4%)
酸化水：330 g	汗：200g(-4.2%)
	呼気：400g(-12.4%)

この水を生じるのに 770g の酸素が使われ、980g の二酸化炭素が生じる。前記の栄養素の中の酸素の δ 値を知りたいが分析データはほとんどない。Morita *et al.*

* 飲食によって摂取される水の δ 値は、そこに果物野菜、牛乳等々の δ 値の高い水が含まれることを考慮し、-7.0%とした。このほかの δ 値は表2の値を用いて決めた。

(1938)は、若干の炭水化物(蔗糖、セルロース)の中の酸素を用いて水を作ると、通常の水より5+17重の水が得られると報告している。これをSMOW に対する δ 値になおすと、+14.5 ± 4.5%位になるはずである。

Libby-Pandolfi (1974) は木材について¹³C/¹²C、D/Hとともに¹⁸O/¹⁶O を測定しているが、(式(1))に彼等独自の標準物質を用いているので、数値を引用することができない。またLibby (1972) はセルロースの分配函数比(Q*/Q)を計算し、25°Cにおけるセルロースと水との間の¹⁸Oの分別係数として1.1956を与えているが、これはとても信じ難い値である。脂肪、蛋白質の¹⁸Oを測定した例は見当たらない。

そこで仮に栄養素の平均的 δ 値を約+15%とみつみると、人体内の酸化反応で生じるCO₂の δ 値は、次のような収支計算によって約+13.5%ということになる。

反応物中の酸素

生成物中の酸素

O₂ 770g (+5.7%) H₂O: 294g (-5.8%)
 栄養素: 237g (+15%) CO₂: 713g

ただし、O₂ に与えた δ 値は、空気中の O₂ の δ 値、+2.3.8‰ (Horibe *et al.*, 1973) と外呼吸の際の ¹⁸O 分別係数、1.018 (Lane-Dole 1956) とから算出した値である。

現在のところ筆者は呼気中の二酸化炭素の δ 値に関する正確なデータを持っていない。しかし、体液と 37°C ではほぼ同位体的平衡にある (すなわち、 δ 値は計算値 34.5‰ に近い) ものようである。従って CO₂ という水との間の酸素交換の比較的早い分子が呼吸で放出されることによって、人の体液は約 0.4‰ 引き下げられる。

謝 辞

岡山大学温泉研究所の酒井均教授には研究室において全面的な御指導をいただき、またこの報告の御校閲を賜りました。厚く御礼申し上げます。また松葉谷治博士には文献をお借りするなど、何かと助けていただきました。

同研究所の仲原泰博教授と高杉潔博士には動物の解剖をしていただきましたことに対して、また岡山大学医学部附属三朝分院の森永寛教授と井上妙子技官には未発表の気象観測データを快くお貸し下さいましたことに対して、心から御礼申し上げます。

岡山大学理学部生物学科の藤茂宏教授と佐藤公行博士には御助言とお励ましをいただき、大変元気づけられました。深く感謝いたします。

岡山大学医学部附属三朝分院の高木章之助先生と温泉研究所の伊東恵子先生には植物野外観察の月例会のたびにいろいろとご教示をいただきました。誠にありがたいことと思っております。

引 用 文 献

- Bigeleisen, J. and Mayer, M. G. (1947). Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261-267.
- Bottinga, Y. (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.* 72, 800-808.
- Boyer, P. D., Graves, D. J., Suelter, C. H. and Dempsey, M. E. (1961). Simple procedure for conversion of oxygen of orthophosphate or water to carbon dioxide for oxygen-18 determination. *Anal. Chem.* 33, 1906-1909.
- Bricout, J. (1973). Control of authenticity of fruit juices by isotopic analysis. *J. Assoc. Official Anal. Chemists* 56, 739-742.
- Cohn, M. and Urey, H. C. (1938). Oxygen exchange reactions of organic compounds with water. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 679-687.
- Craig, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 133-149.
- Craig, H. (1961). Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural water. *Science* 133, 1833.
- Craig, H., Gordon, L., and Horibe, Y. (1963). Isotopic exchange effects in the evaporation of water. I. Low temperature experimental results. *J. Geophys. Res.* 68, 5079-5087.
- Dongmann, G., Foerstel, H. and Wagener, K. (1972). ¹⁸O-rich oxygen from land photosynthesis. *Nature New Biol.* 240, 127-128.
- Dostrovsky, I. and Klein, F. S. (1952). Mass

- spectrometric determination of oxygen in water samples. *Anal. Chem.* **24**, 414-415.
- Epstein, S. and Mayeda, T. (1953). Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 213-224.
- Gonfiantini, R. (1965). Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate. *Atti Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Proc. Verbali Mem.*, Ser. A **72**, 550-569.
- Gonfiantini, R., Gratziu, S. and Tongiorgi, E. (1965). Oxygen isotopic composition of water in leaves. "Isotopes and Radiation in Soil-Plant Nutrition Studies", Proc. Symp., IAEA, Vienna 1965.
- Green, M. and Taube, H. (1963). Isotopic fractionation in the OH^-H_2O exchange reaction. *J. Phys. Chem.* **67**, 1565-1566.
- 堀部純男 (1966). 軽元素の同位体比測定法. 質量分析 **14**, 113-120.
- Horibe, Y., Shigehara, K., and Takakuwa, Y. (1973). Isotope separation factor of carbon dioxide-water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *J. Geophys. Res.* **78**, 2625-2629.
- 猪野俊平 (1964). 「植物組織学」. 内田老鶴圃.
- 井上妙子・森永寛 (1972). 三朝温泉地の気候について (第3報). 岡大温研報 **41**, 13-33.
- 井唯信友・早石修 (1964). 酸素の安定同位元素を用いる実験法. 蛋白質核酸酵素 **9**, 795-800.
- Kennedy, J. S. and Mittler, T. E. (1953). A method of obtaining phloem sap via the mouth-parts of aphids. *Nature* **171**, 528.
- Kishima, N. (1972). Recommendation of sodium oxalate as a laboratory standard for δO^{18} measurement. *Mass Spectroscopy* **20**, 253-254.
- 木島宣明 (1974). 水の O^{18} 分析の新しいセミマイクロ法. 質量分析 **21** (特集号), 31.
- Knott, K. (1964). Jahreszeitliche Variation im Deuterium- und Sauerstoff- 18 -Gehalt von Niederschlägen. Diplomarbeit Heidelberg. Quoted by Zimmermann *et al.* (1967).
- 小谷佳人 (1963). 砂丘畑かんがいの土壌水分学的考察. [II]. 砂丘土壌の土壌水分について. 鳥取農学会報 **15**, 84-91.
- Kramer, P. J. (1969) "Plant and Soil Water Relationships: A Modern Synthesis." McGraw-Hill Book Co. Inc.
- 熊沢喜久雄 (1972). 植物体中の物質の移動. 「植物生理学講座5. 物質の交換と輸送」. 朝倉書店.
- Kusakabe, M., Wada, H., Matsuo, S., and Horibe, Y. (1970). Oxygen and hydrogen isotope ratios of monthly collected waters from Nasudake volcanic area, Japan. *J. Geophys. Res.* **75**, 5941-5951.
- Lane, G. A. and Dole, M. (1956). Fractionation of oxygen isotopes during respiration. *Science* **123**, 574-576.
- Libby, L. M. (1972). Multiple thermometry in paleoclimate and historic climate. *J. Geophys. Res.* **77**, 4310-4317.
- Libby, L. M. and Pandolfi, L. J. (1974). Temperature dependence of isotopic ratios in tree rings. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **71**, 2482-2486.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., and Urey, H. C. (1950). Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Instr.* **21**, 724-730.
- 松葉谷治 (1969). 降水の重水素濃度と重酸素濃度. 化学の領域 **23**, 61-65.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Kusachi, I., and Satake, H. (1973). Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems. *Geochem. J.* **7**, 123-151.
- 松久幸敬, 松葉谷治, 酒井均 (1971). BrF_5 法によるケイ酸塩, 水の酸素同位体比の分析. 質量分析 **19**, 124-133.
- Morita, N., Goto, K., and Titani, T. (1938). Über den Gehalt der Kohlenhydrate an schwerem Sauerstoff. *Bull. Chem. Soc. Japan* **13**, 99-110.
- 村松久雄 (1967). 「ミカンの生理と栽培」農山漁村文化協会.

- O'Neil, J. R. and Adami, L. H. (1969). The oxygen isotope partition function ratio of water and the structure of liquid water. *J. Phys. Chem.* **73**, 1553-1558.
- O'Neil, J. R. and Epstein, S. (1966). A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *J. Geophys. Res.* **71**, 4955-4961.
- Pupezin, J., Jakli, G., Jancso, G., and Van Hook, W. A. (1972). The vapor pressure isotope effect in aqueous systems. I. H_2O-D_2O (-64° to 100°) and $H_2^{16}O-H_2^{18}O$ (-17° to 16°); Ice and Liquid. II. Alkali metal chloride solution in H_2O and D_2O (-5° to 100°) *J. Phys. Chem.* **76**, 743-762.
- 酒井均, 松葉谷治, 中島康雄 (1970). 岡山大学温泉研究所に設置したMcKinney 型質量分析計について. 質量分析 **18**, 1195-1204.
- Savin, S. M. (1967). Ph. D. Thesis. Quoted by Savin, S. M. and Epstein, S., *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 25-42 (1970).
- Scott, F. M. (1963). Root hair zone of soil-grown roots. *Nature* **199**, 1009-1010.
- 素木得一 (1964). 「基礎昆虫学」北隆館.
- Sofer, Z. and Gat, J. R. (1972). Activities and concentration of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: Analytical and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Letters* **15**, 232-238.
- Sprinson, D. B. and Rittenberg, D. (1951). Nature of the activation process in enzymatic reactions. *Nature* **167**, 484.
- Suzuoki, T. and Itoh, T. (1974). A method of oxygen isotope analysis of milligram quantities of water using CO_2-H_2O equilibration. *Mass Spectroscopy* **22**, 135-141.
- Suzuoki, T. and Kimura, T. (1973). D/H and $^{18}O/^{16}O$ fractionation in ice-water system. *Mass Spectroscopy* **21**, 229-233.
- Taube, H. (1956). Applications of oxygen isotopes in chemical studies. *Ann. Rev. Nucl. Chem.* **6**, 277-302.
- 苔名孝 (1970). 「果実の生理」養賢堂.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* **1947**, 562-581.
- White, A., Handler, P., Smith, E. L., and Stetten, D., Jr. (1959). "Principles of Biochemistry", McGraw-Hill Book Co. Inc. 1959.
- Zimmermann, U. (1973). Der Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalt der Körperflüssigkeit des Menschen und seine Änderung bei Ortwechsel. *Naturwiss.* **60**, 243-246.
- Zimmermann, U., Ehhalt, D., and Münnich, K. O. (1967). Soil-water movement and evapotranspiration: Changes in the isotopic composition of water. "Isotopes in Hydrology", 567-585. Proc. Symp., IAEA, Vienna, 1967.

Oxygen Isotopic Composition of Water in the Living Things : Preliminary Analyses and Discussions

by Noriaki KISHIMA, Division of Chemistry, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University.

Abstract

Oxygen isotope analysis was carried out, by use of a new method (oxalate equilibration method) of preparing CO_2 for mass spectrometry, on water samples extracted from a number of biological samples collected in Misasa Town and Hashizu Coast, Tottori Prefecture.

The δ values (the per mil enrichment of ^{18}O in sample waters relative to the Standard Mean Ocean Water) were suggested to be distributed in the living things as follows.

The water absorbed by plant roots was supposed to have the same δ value with the water outside it (δ_s , about -8%), and in a rapidly transpiring plant, this water reached the leaves, partly infiltrating into the phloem. When transpiration was slow, on the other hand, the isotopic composition of ascending xylem sap was modified by the exchange of water with phloem, where leaf water with a higher δ value was migrating.

As Gonfiantini et al. (1965) and Dongmann et al. (1972) have observed, leaf waters were enriched markedly in ^{18}O in the daytime. A criterion of the δ of leaf water may be the sum of δ_s and $\Delta\delta$ that corresponds to the ^{18}O fractionation factor in the $\text{H}_2\text{O}(l)-\text{H}_2\text{O}(v)$ system. The sum comes to about 0% at ordinary leaf temperatures, and really δ values near 0% were observed in leaves of some herbaceous plants, in exudate from a tip of vine of Kudzu, in body fluid of herbivorous insects, etc., but higher δ 's (up to $+19\%$) were also observed in some other leaves such as pine needles. Especially

leaves showed an increase in δ by about 10% toward the end of November when the average temperature fell below 10°C , probably because of accumulation of the daily enrichment as a result of slow water absorption and circulation.

A few plant species grown on a dune were analyzed and it seemed that, among them, herbaceous plants were dependent on sprayed sea water and pine trees on ground water.

δ 's of petal water were dispersed ($-9 \sim -3\%$), probably according to the volume-to-transpirational flux ratio of water in the petals.

Succulent fruits in enlarging stage seemed to have lower δ 's near δ_s , but in maturing stage their δ 's increased to about -4% , i.e., to the averaged δ of leaf water in the day and night.

Herbivorous insects (imagines and larvae) in general had distinctly higher δ values than carnivorous insects, the border being at -1% . However, lower δ 's at about -5% were observed on aphides which might have been sucking somewhat diluted leaf water from seave tube cells. Sometimes the δ of a herbivorous insect was a few per mil higher than that of the leaf it was nibbling, probably as a result of evaporation of water from the insect and of respiration. The level at about -3% common for carnivorous insects could not be explained, although tipula and chironomus making a swarm also showed a δ value on the level.

Blood of a heron did not show such a low δ as supposed from its food habit. As compared with the drinking water of -8% , blood and urine were found to have an identical δ in the range of -4 to -5% in either mouse or man. The δ value of the oxidation water produced in man's body was estimated to be about -6% from an approximate water balance.