戦略的創造研究推進事業 発展研究(SORST)

研究終了報告書

研究課題

「アイソトポマーによる温暖化気体 ソース・シンクの定量的評価」

研究期間:平成14年 4月 1日~ 平成19年 3月31日

吉田 尚弘 (東京工業大学、教授)

1. 研究課題名

アイソトポマーによる温暖化気体ソース・シンクの定量的評価

2. 研究実施の概要

分子には、同位体の組合せにより、多数の異なるアイソトポマー(isotopomer;同位体分 子種)が存在している。環境に存在する物質の起源に関する、この質的情報を定量的に読 みとる新しいコンセプトの物質解析法を提案してきた。この方法論の創出のために、新た な計測法を開発し、それらを実際の環境に適用し、現象解明する解析法を共同研究者とと もに開発した。環境物質のアイソトポマーを計測・解析し、起源を正確に推定する方法論 を確立し、物質循環を定量的に記述することにより、環境変化の現象解明に貢献すること を目指した。

環境変化を引き起こす物質循環の量的変化の中身を理解するには、環境物質の質的情報 を知ることが重要である。環境物質の主要構成成分である生元素には、¹H,²H,¹²C,¹³C,¹⁴N, ¹⁵N,¹⁶O,¹⁷O,¹⁸O,³²S,³³S,³⁴S,³⁵Cl,³⁷Clなど種々の安定同位体と、³H,¹⁴Cなどの宇宙線起 源放射性同位体がある比率で存在している。アイソトポマーとはこれらの中で、主に安定 同位体を含む分子種であり、元素や分子内位置の組合せによって、温室効果ガスのような 低分子では10種程度あり、生物起源有機物のような高分子ほど指数関数的に多種存在する。 アイソトポマーは環境物質の質的情報、即ち、1)起源物質はどのような自然物質、人工物 質、あるいは化石燃料であるか、2)どのような過程・環境で生成されたか、3)生成後にど のように変質したか、4)どのような過程・環境で消滅しているのか、といった複雑な履歴 を記録している。環境物質分子について、アイソトポマーの自然存在比を精密に計測して、 その豊富な履歴情報のほとんど全てを引き出す新しい方法論を創出し、地球系、生態系、 生体から分子に至る、様々なスケールの環境において物質循環システムの解析を行ってき た。

CREST 研究期間に開発した、アイソトポマー計測・解析法につき更なる発展展開に移っ た。具体的には環境物質として重要な温暖化ガスのアイソトポマーの質的情報を読みとり ながら、それらのサイクルを定量的に詳細に解析してきた。温暖化ガスの中では、未だに そのサイクルに不確実性が高い一酸化二窒素(N₂O)とメタン(CH₄)を主たる研究対象と し、二酸化炭素(CO₂),水・水蒸気(H₂O),酸素(O₂)、硫黄化学種、およびそれらの関 連分子をとりあげた。計測法の発展展開も継続して行っており、レーザー分光法について は CREST 期間中に波長 1.5~2.0µm 帯の近赤外領域でレーザー分光法の研究を行ってきた が、この波長領域では分子の吸収強度は小さく、分子の検出感度としては十分でなかった。 SORST では、波長 3~5µm 帯の中赤外領域で光源やセルの開発、及び解析法開発等を通し て、レーザー分光計測法の開発を行った。質量分析による計測法も、温暖化ガスおよび、 その起源物質あるいは関連の化学種などについて、様々な段階で開発を行った。

研究対象である温暖化ガスは地球表層環境に遍在するため、国内外の気球、航空機、研 究船、および地上観測で得た南極アイスコア、アフリカ沖海底、バイオスフィア2、イギリ ス・ドイツ草地、インド、オーストラリア、タイ熱帯林、太平洋、大西洋、インド洋、南 極海、アドリア海、オホーツク海、シベリア、アラスカ、スウェーデン、成層圏などの大 気、海水、陸水、生物試料、土壌・堆積物などの環境試料を対象とした。

人為起源の温暖化ガスのソースとして重要な農業起源、工業起源のキャラクタリゼーションを行った。工業起源としては火力発電や自動車からの燃焼系の排ガス、化学工場での 排ガスなどについて、排出源企業や研究所の協力を得て、試料採取と計測・解析を行った。 排出削減技術の導入前後で、排ガス中の濃度が変わる一方、アイソトポマー比も大きく変 動し、事業所・移動発生源単位で、排出削減技術の導入・未導入、工業起源排ガスの付加 とその削減による大気環境への影響を評価可能とした。農業環境技術研究所との共同研究 により、稲作期間を通じた密な定期的試料採取を行い、田面水の状況に合わせたサンプリ ングを実施し、アイソトポマー計測を行った。畑地についても同様に観測を行った結果、 水田および畑地から放出される CH₄ と N₂O アイソトポマー比に季節変動があり、そのメカ ニズムを明らかにした。畜産活動や汚水処理の過程で排出される温暖化ガスについても観 測を行った。またバイオマス燃焼で発生する CH₄ と N₂O アイソトポマー比について新たな 特徴づけを行った。大気組成、燃焼効率、燃焼植物の同位体比との関連を明らかにした。 また、環境物質の循環過程における同位体分別など、反応機構に関する知見を得るため に物理化学的・微生物学的な室内・室外模擬実験を行い、観測結果を解析するための基礎 的データとした。さらに、これらの観測、模擬実験に加えて、全球規模から生態系スケー ルまでの物質循環のシミュレーションとモデリングを行ってきた。

地球温暖化に関わる、温暖化ガスやその起源物質などの環境物質について、1)アイソ トポマー計測法の開発と改良、2)温暖化ガスの自然起源、人為起源のアイソトポマー・デ ータベース作成、3)「起源(ソース)推定」から、より高精度の「ソース・シンク(消滅 源)の特定および定量的評価」提案に向けたネットワーク活用モニタリング、4)ネットワ ーク観測の高精度解析に向けた室内模擬実験とモデリングによる定量的評価、5)温暖化ガ スおよび起源物質とシンク競合物質のアイソトポマー計測法適用の発展、6)アイソトポマ ー計測・解析法の国際標準化および客観的評価組織の構築を進めた。

研究成果は、8 章にまとめたように、研究期間の5年間で、Nature 誌3 編を含む原著論文 90 編、Proceedings・著書など85 編、学会発表180件、特許6件ほどに公表した。これらに 加えて、2001年7月に横浜で主宰した1st International Symposium on Isotopomers (第1回国 際アイソトポマー会議、JST 主催、IAEA及びヨーロッパ連合共催)に続き、第2回会議をヨ ーロッパ連合主催で2003年11月にイタリアで共催し、第3回会議をカリフォルニア大学 (UCSD)主催で2006年8月にアメリカで共催し、アイソトポマーに関しIAEAなどの公 的機関、国際機関との協力体制などの基礎を固めた。ちなみに第4回会議は2008年に日本 で開催予定である。2003年、2006年のISIでそれぞれBest Poster Award of ISIを、また2004 年4月に特別技術功労賞、2005年3月に日産科学賞、2006年6月にThe Best Presentation Award of ESF-JSPS Frontier Science Meeting、2007年3月に日本生態学会ポスター賞を受賞してい る。

環境適用グループは、環境物質の起源に関する、アイソトポマーの質的情報を定量的に 読みとる新しい計測法を開発するとともに、解析法を開発した。環境物質として重要な温 暖化ガスのサイクルを詳細に解析した。温暖化ガスとしては、未だにそのサイクルに不確 実性が高い N₂O と CH₄に加えて、CO₂、H₂O、O₂、硫黄化学種を研究対象とし、それぞれ について、及びそれぞれの反応基質のアイソトポマーを計測・解析し、ソース・シンクを 定量的に評価した。温暖化ガスの起源(ソース)の「推定」から、より高精度のソース・ シンク(消滅源)の「特定および定量的評価」提案に向けたネットワーク活用モニタリン グとソース・シンクのキャラクタリゼーションを行った。

自然起源としては、地球規模で成層圏大気、海洋海水、陸域環境試料、京大和歌山研究 林でのガス及び環境水、シベリア降水、アラスカ北部ツンドラ地域土壌、バイオスフィア2 等で試料収集・観測を各々国内・国外協力機関と連携して実施し、評価解析を行った。そ の結果、成層圏では光化学反応により N₂O が分解される結果、アイソトポマーが大きな分 別を受けて特徴的な高度分布を示すことがわかり、アイソトポマーが、現場の光化学過程、 大気の輸送などの物理過程と、対流圏収支を評価する上で有用な情報を与えることを明ら かにした。海洋の溶存 CH₄ と N₂O アイソトポマー比より、それぞれの生成過程の寄与率を 深度・海域ごとに明らかにし、大気—海洋間の交換についての理解を深め、全球収支に海 洋が果たす役割を明らかにした。森林では酸化還元環境の異なる土壌で、CH₄ と N₂O の吸 収と放出が見られている。このような不均一系においてもネットでのフラックスがどのメ カニズムにより規定されているかをアイソトポマー比とモデルにより明らかにした。伐採 直後であっても、大気由来の硝酸は流出しておらず、生態系が硝酸を保持していることが 判明した。陸域環境では、CH₄ と N₂O の起源物質、酸素濃度などの環境因子、および微生 物相が不均一に分布しており、変動が大きい。模擬実験等を通じて生成・消滅の関数化を 行い、環境ごとのソース・シンクの代表値を評価した。

上述したように、排出源企業や研究所の協力を得て、試料採取と計測・解析を行い、温 暖化ガスの人為起源ソースとして重要な耕作地や畜産活動などの農業起源、燃焼排ガスや 化学工場などの工業起源のキャラクタリゼーションを行った。

新たな計測法の開発として、複数同位体置換種である質量数47のCO2の計測法の開発と応

用、水蒸気など微小水試料のアイソトポマー計測と水の電解操作による¹⁷O計測の開発など を行った。雨滴一粒で水同位体比を分析するための、液体窒素による雨滴回収方法を確立 した。特に、雨滴氷結時の水素・酸素同位体比変化に関する定量評価を始めて行った。水 の¹⁷O計測法は企業と共同で考案し特許化した。南極降水試料のD/H、¹⁸O/¹⁶O、¹⁷O/¹⁶O分析 を行い、氷床コア同位体比分析による古環境復元研究を行う上で重要な現場の同位体比変 化に関する情報を提供した。また、水蒸気過飽和度の評価を行った。

温暖化ガス起源物質の計測法として重要な易分解性有機物や無機塩類などの計測法を新 たに開発し、実際の環境計測に応用した。中空糸膜脱気モジュールを利用した全溶存気体 抽出・捕集及び溶存酸素三種同位体分析の方法を確立し、環境に適用した。

与那国島で採取された90年間のサンゴ年輪の炭素同位体比分析から、人為起源CO₂の海洋への吸収量の変化を復元した。

レーザー分光開発グループでは、中赤外領域のレーザー分光法により高精度で温暖化ガスのアイソトポマー比を決定することを目的とした。このために、波長3µm帯で連続同調可能な中赤外光源を製作し、CH4および非メタン炭化水素のスペクトルをドップラー限界分解能、さらにサブドップラー分解能で観測する。また、アイソトポマー比決定のために最適な遷移の組み合わせを見いだし、特許化し、これを使って定量的測定を行った。

SORST に先行した CREST の期間中、レーザー分光法によるアイソトポマーの定量測法 開発では波長 1.5~2.0 µm 帯の近赤外領域で研究を行ってきた。この波長領域では光通信用 に開発された高性能で使いやすい半導体レーザーが光源として使える。また、光学素子も 豊富で電気的制御も容易であるため量子限界に近い感度を達成した。しかし、この波長領 域では分子の吸収強度は小さく、分子の検出感度としては十分とはいえなかった。また、 ドップラー効果により広がったスペクトル線が互いに重なりあい、これが精密な定量測定 の障害となることが CREST の研究で明らかになった。SORST では、波長 3 µm 帯の中赤外 領域でレーザー分光計測法の開発を行った。この波長領域には重要な OH、NH、CH 基の伸 縮振動の基本振動スペクトルがあり、その吸収強度は近赤外領域の吸収に比べ2桁以上強 い。このため、検出感度と比決定精度の向上が期待できた。また、スペクトル線が重なる 問題を解決するためにサブドップラー分解能をもつ分光システムの開発をした。これによ り複雑なスペクトルをもつ原子数の大きい分子もアイソトポマー計測の対象とすることが できた。

波長3µm帯の分光計測用光源として差周波法を採用する。直接3µmの光を発生する半 導体レーザーの技術水準は未成熟で、鉛塩系の半導体レーザーはヘリウムを使った冷却が 必要であり、量子カスケードレーザーはパルス発振しか得られないなど精密計測には不向 きである。一方、差周波法は、光源が2つ必要で、大きな光出力を得ることは難しいが、 高性能の近赤外半導体レーザーを光源に使え、擬似位相整合により高効率で使いやすい非 線形結晶が入手できるようになっている。光源が開発できれば直ちにドップラー限界分解 能の分光測定は可能となる。これにより、他のスペクトル線との重なりが問題にならない 分子(例えば CH₄)のアイソトポマー比決定を行った。

一方、スペクトル線が重なるという問題を解決するために、サブドップラー分解能をも つ分光システムの開発を進めた。サブドップラー分解能を目指すには光源の線幅狭窄化と 光パワーの増強が必要となった。前者のために狭線幅の近赤外光源を採用し、また、後者 のために光共振器型吸収セルを製作し、導入したところ、CH₄分子の吸収線を飽和させる には十分なパワーとなった。この方法の改良で、従来のフリンジの透過率ではなく、フリ ンジのスペクトル幅を測ることにより、装置が簡単でかつ高精度の測定ができることがわ かった(特許出願)。光共振器を使うことで、同時に感度も向上させた。 3. 研究構想

同位体の組み合わせで、上述したように多種存在するアイソトポマー(同位体分子種) の計測法の更なる発展展開を行うとともに、開発した分子レベルの解析評価法を地球温暖 化ガスとその起源物質・関連分子などの環境物質に適用し、温暖化ガスのサイクルを正確 に記述する。国内外のネットワーク共同研究機関とともに地球規模での時空間変化の観測 を継続し、自然起源、工業・農業起源など起源ごとのキャラクタリゼーションを行い、デ ータアーカイブを取得し、環境プロセスを模擬した室内模擬実験、モデルなどを通じて、 各ソース・シンクの寄与を定量的に解析した。

本研究では、温暖化ガスとして未だに不確実性の高い N₂O と CH₄について、自然起源や 人為発生源(家畜、バイオマス燃焼、水田など)に注目し、アイソトポマー比を計測する ことで、局所的、地域的および全球的温暖化ガス放出強度に対する、これら各ソースの貢 献度を定量的に評価することを主たる目的とした。

計測法に関しては、1) N₂O アイソトポマー計測法の自動化・高精度化すること、2) こ れまで計測が困難であった CH₄のオンライン水素同位体比計測法を確立すること、3) 溶存 温暖化ガスのオンライン計測を簡略化すること、4) CH₄ 関連物質として酢酸、アルコール、 アミノ酸などの分子のアイソトポマー計測を可能とすること、5) N₂O の前駆物質のひとつ としての硝酸(NO₃)の酸素同位体計測を可能とすること、6) CO₂の計測法として質量数 47 の CO₂ という、新たな指標を確立すること、7) 水蒸気など微少量の水試料の計測を可 能とすること、水の¹⁷O の計測を可能とすること、8) 4 種硫黄同位体(³²S, ³³S, ³⁴S, ³⁶S) 計 測を可能とすること、9) 吸収強度の高い中赤外領域の分光計測用光源として差周波法を適 用し、安定的な光源を得ること、10) アイソトポマーのスペクトル計測のためにサブドッ プラー分解能をもつ分光システムの開発をすることなどを計画し、多くの困難を克服して 実施した。これら確立した計測法を環境に適用して解析を行った。

各ソース・シンクのアイソトポマー比を計測し、それらのアイソトポマー代表値の決定 を試みた。実際の計測結果から、各ソース・シンクのイソトポマー比は一定ではなく、様々 な要因によって、様々な大きさで変動するものがあることがわかってきた。変動が小さく、 ほぼ一定なものや、代表値がほぼ一義的に決定できるソース・シンクは、それらを代表値 とした。大きく変動するものは、それらの変動要因を評価し、これまでのように定数では なく、変数として扱うことが、アイソトポマー比を用いた発生源強度の定量的評価に必要 であることが明らかになった。また、ソースの変動要因の一つとして、基質となる物質に ついてのアイソトポマー比を計測する必要性が明らかになった。そこで各発生源に対する 放出条件(基質情報を含む)とアイソトポマー比の関連付けを正確に行うことが、新たな 目標となった。ソースごとに温暖化ガスだけでなく、起源物質の計測を合わせて行うこと で、プロセスの理解を深めた。また、ソース・シンクの模擬実験を行うことで、アイソト ポマーの変動要因を明らかにし、環境の解析に適用した。生態系モデルや全球ボックスモ デルを構築し、ソース・シンクの定量的評価を行った。

環境適用グループは、研究の総括・推進、アイソトポマーの計測法開発、環境適用、レ ーザー分光法適用を担当した。環境物質の起源に関する、アイソトポマーの質的情報を定 量的に読みとる新しい計測法を開発し、解析法を開発する。温暖化ガスのアイソトポマー を計測・解析し、ソース・シンクを定量的に評価する。レーザー分光開発グループはアイ ソトポマー計測用レーザー分光システムの開発を担当し、中赤外領域の光源を差周波で実 現し、ドップラー幅分解能ではスペクトルが重なり合う場合にも高い感度と精度でアイソ トポマーを計測する方法を開発した。 4. 研究実施内容

4.1 環境適用グループ

(1)実施の内容

(1)-A-1. N₂Oの概要

N₂O は、温室効果ガスであると同時に成層圏のオゾン濃度を制御する重要な大気微量成分である。N₂O の総発生量のうち 80-90%は、微生物活動による硝化および脱窒に由来すると考えられており(図1)、産業革命以降の大気中濃度増加は人間活動に伴う環境中への無機態・有機態窒素の付加に起因すると推定されている。また、燃焼過程や窒素化学工業など人間活動により直接生成・放出される N₂O については、その寄与は小さいと推定されているものの、その放出量や近年の技術革新による変化は十分明らかになっていない。



図 1. 微生物による N₂O の生成・消滅過程

したがって、自然・人為の種々の発生源や消滅先が存在する N₂O の大気中濃度の変動を 予測したり有効な削減方法を提示したりするためには、ばらつきの大きい濃度観測に基づ く放出量推定だけでなく、N₂O の履歴や生成・消滅過程などの質的な情報を用いた解析が 必要である。同位体比は個々の生成・消滅プロセスにより固有の変化を示すので、プロセス の解析に役立つ。本研究においては N₂O のアイソトポマー比(分子内の同位体分布)の計 測を行った。従来の窒素同位体比($\delta^{15}N^{bulk}$)は、2 種類の窒素の平均値であったが、新た に ¹⁴N¹⁵N¹⁶O、¹⁵N¹⁴N¹⁶O の存在比(それぞれ $\delta^{15}N^{\alpha}$ 、 $\delta^{15}N^{\beta}$)の計測を行うことで、反応部位 ごとの同位体分別効果を観測できることから、N₂O の生成・消滅プロセスの解明を進めるこ とができる。しかしながら現在のところ N₂O のアイソトポマー比から N₂O の生成・消滅プ ロセスの知見を得る方法が確立されていない。そこで本研究の目的は、第一に N₂O アイソ トポマー比の解析法を確立すること、第二に環境中における N₂O の生成・消滅プロセスの解 明を行うこと、第三に N₂O のアイソトポマーごとの全球収支計算を行い、フラックスの見 積誤差を小さくすることである。

本研究では、CREST で開発した N₂O アイソトポマー計測法を大気(沖縄・波照間モニタ リングステーション、三陸・スウェーデン・南極上空成層圏)、海洋(西部北太平洋、東部 熱帯北太平洋、西部太平洋赤道域、南極海、アドリア海)、自然土壌ガス(ドイツおよび京 大演習林の温帯森林、米国の模擬熱帯森林)、農業土壌ガス(つくばの田畑、岡山の豚ぷん 堆肥化)、燃焼系排ガス(火力発電所、アジピン酸合成、バイオマス燃焼、自動車)、生成・ 消滅模擬実験試料(光化学分解、微生物による生成・消滅)など多種多様な試料に適用し た(図 2)。発生源・消滅先のキャラクタリゼーションや個々の生成・消滅機構の解析を行 うことにより、N₂O の全球収支の定量的評価を試みた。



図 2. N₂O アイソトポマー観測を行った主な大気・海水試料の採取場所

(1)-A-2. 東部熱帯北太平洋における N2O 生成経路の定量解析

海洋は、N₂Oの生成プロセスに基づき分類すると、脱窒が起きている貧酸素海域とその 他の好気的な海域とに分けられる。そこで貧酸素海域の一つである東部熱帯北太平洋およ びカリフォルニア湾において溶存 N₂Oの生成・消滅プロセスの解析を行った。

(1)-A-3. 西部北太平洋の溶存 N₂Oの起源としての脱窒の重要性

(1)-A-1 で行った東部熱帯北太平洋の研究の成果により、西部北太平洋の Station KNOT の酸素極小域 (500-600 m) において脱窒による N₂O の消費が起きていることが示唆された。 この知見は、Yoshinari (1976)の報告以降、通説となっている硝化説を覆すものであった。西 部北太平洋の深層における溶存 N₂O の濃度およびアイソトポマー比の鉛直分布を説明する ために、鉛直一次元移流拡散モデルを作成した。水塊が海洋大循環により輸送され、水塊 へ各発生源から N₂O が付加される過程をモデル化し、各発生源の寄与率を推定した。

(1)-A-4. 熱帯土壌から放出される N₂O の代表値の見積

土壌における N₂O の循環は不均質であり、N₂O の生成・消滅経路の定量的な解析を困難 にしている。たとえば、1mの違いにより N₂O 放出量および生成・消滅経路が大きく異なる (空間的な不均質性)。また降雨直後に N₂O 放出量が急激に増加し、乾燥とともに減少する ことが観測されている。このように N₂O 発生量は、土壌水分量や微生物活性の時間変化の 影響を強く受ける(時間的不均質性)。N₂O のアイソトポマー比は、このような環境中にお ける複雑な N₂O 循環の変動を定量的に理解するツールとしての可能性を持っているため、 そのための方法論の確立が課題となっている。

本研究では、Columbia 大学の Biosphere 2 Center との共同研究により、44 m×44 mの広大 な熱帯土壌面より放出される N₂O のアイソトポマー比を計測した (図 3)。土壌面全体から 放出される N₂O のアイソトポマー比の代表値を見積もった (空間的不均質性への対応)。また、降雨を制御できることから湿潤、乾燥、乾燥後の降雨というサイクルの中での N₂O 放 出速度およびアイソトポマー比の変化を観測した(時間的不均質性への対応)。



図 3. Biosphere 2 Center の熱帯雨林メソコスム(中規模閉鎖環境)(左)、メソコスム内部の植生 (低地熱帯 雨林)(右)

(1)-A-5. 西部太平洋赤道域における溶存 N₂Oの観測

(1)-A-2 および(1)-A-3 の研究の成果として、海洋に過飽和に溶存している N₂O の起源として、貧酸素水塊がこれまで考えられていた以上に重要であることが示唆された。一方、 好気的な一般外洋中においては、現場での N₂O 生成量は少なく、貧酸素水塊において生成した N₂O が拡散輸送された結果、過飽和になっていると推測される。

本研究では、東部熱帯太平洋にて生成した N₂O が拡散し、西部太平洋赤道域の N₂O 分布 に対してどの程度寄与しているのか定量的に解析することを目的としている。観測は、 JAMSTEC の観測船みらいの MR02-K06 Leg 3 の航海 (2003 年 1 月 16 日-27 日) にて行わ れ、Station 6~14 の観測点のうち、計 6 測点において溶存 N₂O のアイソトポマー比の鉛直 プロファイルを計測した (図 4)。



図 4. 観測船みらい(MR02-K06 Leg3)による N₂O アイソトポマー比の観測

(1)-A-6. ヒノキ人工林での N₂O と起源物質の動態

N₂O の生成消滅プロセスがほとんど理解されていない陸上生態系の中で、森林についての調査を行ってきた。森林土壌は酸化還元環境が複雑に変化する媒体であり、その中でN₂O がどのようなプロセスを受けているかを理解することは、N₂O の全球収支を捉える際に大変重要である。

本研究では N₂O のアイソトポマー比に加え、基質である硝酸の窒素酸素同位体比測定 を平行して行うことで、世界で類を見ないデータセットの構築が実現した。図 5 にあるよ うに、硝酸と N₂O の同位体比の差を取り、基質の同位体比変動を打ち消すことで、アイソ トポマー比の解析はより正確なものとなり、硝化・脱窒・還元といった複雑な N₂O のメカ ニズムが明らかになる。

実際、滋賀県のヒノキ人工林で行った結果は図6のようになり、森林地下水中の N_2O は 主に脱窒由来であることが、site preference- $\Delta^{18}O$ ダイアグラムで明らかになった。さらに、 N_2O の濃度変動自体は還元強度との関連は薄く、 N_2O の複雑な挙動を解析するためには、 濃度変動だけの情報では不十分であること、アイソトポマー比の利用が必要であることが 明らかになった。このダイアグラムを用いた N_2O の解析を琵琶湖、モンゴル Tuul 川などの 陸水生態系、畑地などの農業生態系でも現在展開している。



 $\Delta^{15} N^{\text{bulk}} \text{ or } \Delta^{18} O (\delta_{\text{source}} - \delta_{\text{product}})$

図 5. N₂Oのアイソトポマー解析。横軸を δ^{15} Nまたは δ^{18} Oではなく、基質(硝酸)との差でとることによって、基質の同位体比変動の影響を除去し、より正確な議論が可能となる。



 $Δ^{15}N (δ^{15}N_{NO3, (NH4)} - δ^{15}N_{N2O})$

図 6. 滋賀県ヒノキ人工林地下水中の N₂O についてアイソトポマー解析を行った例。横軸を δ^{15} N ではなく、 基質(硝酸)との窒素同位体比の差でとることによって、脱窒で生じる N₂O(D)と硝化で生じる N₂O(N) が分離することが出来、実際のデータが脱窒からの還元を示していることから、この地下水中では脱窒が N₂Oの生成プロセスであること、同時に還元も受けていることが明らかになった。さらに、N₂O濃度(\bigcirc の大きさで表記)と還元の強度(左上に行けば行くほど還元を受けている)とは相関がないことから、N₂O の挙動を明らかにするには濃度情報だけでは不十分なことが改めて明らかになった。

(1)-A-7. アンモニウム-硝酸-N₂O系の解析

N₂O の複雑な現場での挙動を明らかにするために、安定同位体比の情報が長年利用され てきた。しかし理想的には硝化(アンモニウムから N₂O)、脱窒(硝酸から N₂O)というプ ロセスを考える際のアンモニウム、硝酸、N₂O の全てについての同位体比測定が必要であ るにもかかわらず、その測定の困難さから、多くの研究では基質と生成物の両方について の測定がなされず、半定量的な議論に終始することが多かった。我々は、琵琶湖、河川な どの様々な陸水生態系において、有機態窒素、アンモニウム、硝酸、N₂O の全てにおいて、 窒素同位体比の測定を行い、窒素同位体比の変動について包括的な議論を可能にするだけ のデータセットを構築した。現在、特に琵琶湖については、湖水中の N₂O の増大は湖水中 のプロセスではなく堆積物表層の硝化によってもたらされていることが明らかになった。 また、ごく微量の硝酸についても窒素・酸素同位体比が測定可能となったことで、琵琶湖 堆積物深層での脱窒の確認を行うことも出来た。

(1)-A-8. 硝酸の流出

N₂Oの起源物質の一つである硝酸は、一方で生物によく利用される栄養分であり、その 挙動については多くの研究がなされている。それにも拘わらず、森林から時として高濃度 の硝酸が流出してくる現象がしばしば見受けられるが、その原因については不明である。 本研究では、流出してくる硝酸の窒素・酸素同位体比を通じ、森林伐採によって流出する 大量の硝酸が、降水から直接流出してくるものなのか、それとも森林土壌で生産されたも のなのかを判別した。ドイツでの先行研究とは異なり、日本の森林(和歌山県スギ人工林、 北海道針広混合林)では、流出してくる硝酸のほとんどが土壌由来であることが分かり、 比較的森林は健全に窒素を循環していること、言い換えれば、硝酸という酸性物質は森林 を素通りすることなく、植物や微生物によって利用されていることが明らかとなった。

(1)-B-1. グローバル窒素循環モデルを用いた N₂O 収支の解析

温室効果ガスであり、オゾン層破壊物質でもある N₂O の大気中での濃度が近年急速に増加しており、濃度抑制に向けた対策が急務となりつつある。このような N₂O 対策のためには、人為起源の N₂O 排出源に加えて、天然の N₂O 排出プロセスまでを含めた、N₂O のグローバルでの生物地球化学的循環について定量的に理解することが重要である。本研究では、最新の観測データを反映させたグローバル窒素循環モデルの構築により、N₂O 収支の解明、窒素循環システムへの人間活動の影響の解析、さらには N₂O 収支に影響を及ぼす因子の抽出を行った。

従来の研究とは異なり、窒素循環の中に N₂O を位置づけることにより、N₂O のみならず、 その他の窒素化学種との相互作用を考慮に入れた N₂O 収支の解析を行った。これに先立ち、 まず初めに窒素の地球化学的循環を支配する因子の抽出を行い、これらのプロセスを全て 取り入れたグローバル窒素循環モデルを構築した。本モデルは、成層圏 (N₂O、N₂、NO_x)、 対流圏 (NH₃、N₂O、N₂、NO_x)、陸域(生体窒素、土壌 N₂O、NO_x、PON、DON、NH₄⁺、 NO₃⁻)、海洋表層(生体窒素、PON、DON、N₂O、NH₄⁺、NO₃⁻)、海洋深層 (N₂O、NH₄⁺、 NO₃⁻)、堆積物有機態窒素の全 24 個の窒素リザーバーから構成されており、全ての主要な 窒素循環プロセスが各窒素リザーバー間でのフラックスとして設定されている(図 7)。

最適な窒素循環フラックスの組み合わせに関しては、人為起源の窒素排出量データ(対流圏への N₂O、NO_xの排出量および土壌への窒素注入量)を適用して、過去から現在に至る対流圏 N₂O 濃度変遷プロファイルを良好に再現できるものを抽出した(図 8)。次に、モデルのさらなる信頼性向上を目指して、モデル中の各窒素化学種について窒素同位体比あるいはアイソトポマー(同位体分子種)によるラベリングを行い、不確定性の高いパラメータに対して制約条件の強化を図った。





図8. 対流圏N₂O濃度プロファイルの再現結果の例、ここでは、観測データとの整合性が最も良好なRun1-2 が最適なケースとして選定される。

(1)-B-2. 窒素循環システムへの人間活動の影響の解析

構築した窒素循環モデルを用いて、各窒素リザーバーの過去から現在に至る窒素量変遷 プロファイルの解析を行った。ここでは、過去の定常状態値を基準として窒素量の増加率 を算出することにより、人間活動がグローバルの窒素循環に及ぼす影響を定量的に評価し た。

(1)-B-3. N₂O 収支に影響を及ぼす因子の抽出

各窒素循環プロセスが対流圏 N₂O 濃度に及ぼす影響を明らかにするために、構築した窒素循環モデルを用いて感度解析を行った。ここでは、個々の窒素循環プロセスについて、順に定常状態でのフラックス値から 10%ずつ増加させ、その結果として生じる対流圏 N₂O 濃度の変化を解析した。得られた結果に基づいて、対流圏 N₂O 収支に影響を及ぼすプロセ スを、時間スケールと変動幅の観点から評価した。

(1)-B-4. 陸上物質循環モデル計算

同位体比、アイソトポマー比の情報はその物質の履歴を表す、大変貴重なものであるが、 その時間蓄積的な特徴は時としてシンプルな解析を困難にすることが多い。さらに、アイ ソトポマー比の変動は予想より遙かに大きなことが(たとえば畑地から生じる N₂O のアイ ソトポマー比)、本研究で明らかになった。このような複雑なアイソトポマー比の解析を、 特に値の変動が大きい陸上生態系において詳細に行うためには、物質循環モデルに同位体 比・アイソトポマー比情報を組み込んで、シミュレーションを行うことが必要である。し かし現状では、水循環モデルに同位体比情報を組み込んだ研究が現在行われているものの、 同位体比を組み込んだ陸上窒素循環モデルはほとんど存在しない。本研究では当初、N₂O のアイソトポマー比計算を、既存の陸上物質循環モデル(CENTURY、PnET-DNDC)に組 み込んで行うことを試みたが、既存のモデルおよびアイソトポマー比を決定するパラメー タについての情報が圧倒的にまだ不足しており、計算結果は満足の行くものではなかった。 そのため、その前段階として、より一般的な窒素同位体比が陸上生態系でどのような変動 を取り得るかについて、既存の陸上物質循環モデルを用いて、同位体比の変動をもたらす 要因についての検討を行っている(図 9)。



図 9. 米国北東部の森林(Hubbard Brook; HB)とアラスカツンドラ(AK)での生態系窒素同位体比の CO₂ 負荷への応答。物質循環モデルとしては共同研究者の開発している Multiple Elements Limitation モデル (MEL)を用い、CO₂ 濃度が二倍になった場合に、生態系の窒素炭素収支およびその同位体比にどのよう な変化が認められるかについてシミュレーションを行っている。現在までアラスカのような寒冷地の生態 系は、窒素を溶存有機物の形で系から失うために、生態系全体の同位体比が低く保たれると考えられてい たが、シミュレーションの結果から、CO₂ 濃度が二倍に上昇し、有機態窒素の損失が増加したとしても、 生態系の窒素同位体比の変動はごくわずかであり、生態系全体の窒素同位体比を決定している要因は他に ある(恐らく脱窒)ことが示唆されている

同様に、地下水中の硝酸と N₂O について、その複雑な挙動を明らかにするために、硝酸の窒素酸素同位体比、N₂O の窒素酸素同位体比、アイソトポマー比の変動を表現するシミュレーション計算を行った。近年、当研究室のみならず世界中で、N₂O の同位体比・アイソトポマー比の変動を解析する室内実験が行われており、モデルを構築するのに最低限必要な同位体分別の情報がそろいつつある。それらの情報を用いて、地下水中で酸化的な環境で生成される硝酸と N₂O が、還元的な環境に入り、硝酸は消費され、N₂O は消費と生成を受け、最終的にはさらに還元的な環境で N₂O の消費が生じる、という複雑なシステムに

おいて、N₂Oの濃度、同位体比、アイソトポマー比はどのような関係を持って変動するのかを解析した(図 10)。



図 10. 硝酸と N₂O の窒素同位体比の変動(横軸)と N₂O の site preference、そして最終的に観測される N₂O の濃度の関係図。まだ、窒素、酸素、site preference がどのように硝化、脱窒、還元の作用を受ける際に変動するか、充分に明らかにはなっていないが、海洋や土壌中で観測される N₂O の挙動は近い将来定量的に 議論が可能になると期待される。ここでは、硝化由来と脱窒由来の N₂O が混合しながら還元されて行く、 地下水のような環境では、どのような濃度と同位体比、アイソトポマー比の関係が見いだされるかをシミ ュレーションした。

(1)-C-1. CH₄のソース・シンクとアイソトポマー比計測

CH4 も N₂O 同様、放射強制力および大気化学に対して重要な役割を担っている。自然過程(例えば、湿地やシロアリなど)や人為的な排出源(例えば、化石燃料燃焼、反芻動物、 稲作、埋立地、バイオマス燃焼など)によって大気中に放出され、その大部分は OH ラジ カルとの反応によって大気中から除去される。産業革命以前に約 700ppb であった大気中の 濃度は現在 1780ppb となり、この 250 年間で約 2.5 倍になった。この濃度増加は主として人 為排出源の増加に起因すると推定されている。また、近年の全球的なモニタリングネット ワークの充実によって、増加率に大きな経年変動があることが明らかになってきたが、こ の要因についてはよくわかっていない。

将来の大気 CH₄ 濃度変動が地球環境にもたらす影響を正確に予測・評価するためには、 現在および過去から現在に至る大気 CH₄ 濃度の決定要因(CH₄ 収支)およびその変動要因 を定量的に把握することが必要である。しかしながら、現在の大気 CH₄ 収支およびその変 動要因の推定は大きな不確定性を伴っており、これは主に各発生源からの CH₄ 放出量の時 空間分布を定量的に理解できていないことに起因している。

各発生源からの CH₄ 放出量の時空間分布を推定するために、1. 各発生源のフラックス 測定からのボトムアップ推定、2. 大気 CH₄ 濃度観測からモデルを用いたトップダウン推 定がこれまで行われてきた。発生源を特定する、あるいはこれらの推定に制約を与える(推 定幅を小さくする)ものとして、大気 CH₄ および各 CH₄ 発生源の炭素同位体比が利用され、 その有効性が認められてきた。

本プロジェクトでは、これまで計測されてこなかった CH₄の水素同位体比計測を実現し、 種々の発生源(バイオマス燃焼、水田など)および大気試料(都市大気、西シベリア域な ど)に適用し、各発生源における CH₄生成メカニズムの解明を試みるとともに、CH₄の局 地的、地域的、全球的収支の定量的評価を試みた。 (1)-C-2. CH₄の水素同位体比計測の実現

これまで測定が困難であった CH₄の水素同位体比について、大気濃度レベル(およそ 2ppm) 試料を 100cc 用いて、±3‰の精度での計測を可能とした(Yamada et al., 2003)。これ らを都市大気に適用し、CH₄ アイソトポマー比の日変動を見出すとともに、それらの変動 を、発生源として考えられる、埋立地、移動発生源、固定発生源の寄与率の変化として解 釈することが出来た。

(1)-C-3. 大気 CH₄ および各 CH₄ 発生源の計測

シベリア上空の大気 CH₄のアイソトポマー比を計測した (Yamada et al., 2005)。その結果、 CH₄ アイソトポマー比の全球平均値を推定することが出来た。さらに、シベリア域では、 これまで石油起源および湿地起源の CH₄ が重要であると考えられてきたが、未知の発生源 があることを示唆するデータが得られた。

人為発生源として重要なバイオマス燃焼について、模擬実験を行い、アイソトポマー比 を計測した(Yamada et al., 2006)。模擬実験の結果から、燃焼効率および基質情報とアイソ トポマー比を関連付けることができた。さらに、地域的・全球的バイオマス燃焼の燃焼効 率に関する情報を用いることで、バイオマス燃焼によって放出される CH₄のアイソトポマ ー比を推定することが出来た。

水田から発生する CH₄のアイソトポマー比計測を行った(Yamada et al, in prep.)。水田から放出される CH₄のアイソトポマー比が季節によって大きく変動することが明らかとなった。またその変動は、基質および酸化される割合によって説明することが出来た。

熱帯雨林を模したバイオスフェア 2 実験で得られた大気について、CH₄のアイソトポマー計測を行った(Yamada et al, in prep.)。熱帯雨林から多量の CH₄ が放出されていることが明らかになった。これまで森林が CH₄ 吸収源あるいは発生源ではないと考えられてきたことに対して、重要な示唆を与えた。

(1)-C-4. 亜熱帯北太平洋、東シナ海、インド洋、南極海における CH₄の生成と消滅

炭素・水素安定同位体の手法を用いて、生物関連温暖化気体である CH4 の地球化学的 物質循環の履歴を読み取る研究と海洋学への応用的研究を行うため、海洋研究開発機構 (JAMSTEC)の海洋地球研究船「みらい」による MR05-05 航海に参加して亜熱帯北太平 洋、東シナ海で表層から深層まで、CH4 濃度・炭素同位体比・水素同位体比を測定する ためのサンプリングを行った。この航海では、CH4 の亜表層極大の要因と考えられてい る粒子内での微小な還元環境下での CH4 生成の定量的議論を行うために船上培養実験 を行った。図 11 に CH4 飽和度、CH4 炭素同位体比の鉛直プロファイルを示す。

また南極海での CH₄ 動態と化学トレーサーとしての応用を目的として、南極底層水形 成域として注目されているインド洋セクター・アデリー島沖ケルゲレン海台で、同様の サンプリングを行った。本研究はオーストラリア南極観測隊による南極海観測研究の一 環である。

更に、CH₄抽出濃縮ラインの一部と測定方法の改良を行い、CH₄の炭素同位体比に、 かつて1サンプル測定するのに2時間要していたところを、測定精度を落とすことなく 1サンプル45~50分にまで短縮することに成功した。

2005 年度の航海で得られたサンプル約 600 本中の CH4 濃度・炭素安定同位体比を改 良型分離濃縮ラインを用いて測定した。その結果太平洋では亜表層に極大を持つ外洋構 造を示し、その直下で急激に酸化されてバックグラウンド CH4 濃度を形成していること、 東部北太平洋湧昇域では海洋から大気へ大量の CH4 が逃散していること、インド洋セク ター・アデリー島沖ケルゲレン海台海域では動物プランクトンによる表層での CH4 生成 や大気海洋の気体交換、一部では大気から CH4 を吸収している可能性が明らかになった。 Methane Saturation (%)

 δ^{13} C-CH₄ (‰)



図 11. CH4 飽和度、CH4 炭素同位体比の鉛直プロファイル

(1)-C-5. アラスカツンドラ生態系における CH4 の動態

アラスカツンドラ生態系は、巨大な CH₄のソースと考えられている。さらに極地域は温 暖化の影響を強く受けることが示唆されており、ツンドラ生態系からの CH₄ 放出が温暖化 によって促進されるのかどうかは、大変重要な研究課題である。本研究で利用したアラス カ大学フェアバンクス校、ツーリック研究地では、20 年間に渡って、グリーンハウスを利 用した温暖化模擬実験、施肥実験などがおこわなわれており、環境変動にどのように生態 系が応答するのかを、詳細に研究することが可能である。

アラスカツンドラ湿地帯において、10年以上毎年夏の気温を2度程度上昇した温室区 (GH)、窒素とリンを毎年添加した処理区(NP)、無処理区(CT)において、放出してく る CH₄の同位体比などの測定を行っている(図 12)。現在までの結果では、処理区間では、 CH₄の放出速度に有意な差は認められていない。しかし、CH₄の安定同位体比測定から、 CH₄生成と消費のバランスは大きな変化を見せており、養分を添加された NP 区では、CH₄ の生成が活発であるが、同時に消費(酸化)も活発であり、結果として土壌からの CH₄放 出速度は他の処理区と余り変わっていないことが明らかになった。現在、土壌中の CH₄に ついても同様の測定を行っており、生態系全体の CH₄生成・消費バランスが、異なる処理 でどのような変化を見せているかを明らかにすることが出来る。さらにこの研究結果は、 今後の陸上物質循環モデルの改良に大きく貢献することが期待されている。



図 12. アラスカ湿地から放出される CH₄の放出速度(右)とその同位体比(一部:左)。養分を与えている処理区(NP)のみ有意に高い炭素同位体比を示していた。これは、CH₄酸化が活発なことを示しており、 NP 区では CH₄生成も CH₄酸化も活発に生じていることが示唆された。このバランスの変化は、いわゆる 一般的なフラックス測定(右)では見て取ることが出来ない、同位体比が与える特徴的な情報である。

(1)-C-6. 35 億年前の岩石中流体包有物で見出された微生物起源の CH4

CH₄を生成する微生物は最も原始的な生物の一つであると考えられているが (Woese, 1987)、それがいつ地球上に出現したかは明らかでない。太古代 (25 億年以前)の地球において CH₄生成菌の放出する CH₄は地球の気候を安定させるのに重要な役割を果たしていた可能性がある(Kasting and Catling, 2003)。なぜなら当時の太陽は輝度が低かったと考えられており、地球表層が凍結状態とならないためには温室効果気体が現在より高濃度で存在していたと考えざるをえないからである。しかしながら、これまで CH₄生成菌が太古代に存在した直接的な地質学的証拠はなく、28 億年前の ¹³C に乏しいケロジェンがその存在を暗示しているに過ぎなかった(Hayes, 1994)。



図 13. 西オーストラリアに産する約 35 億年前の熱水岩脈から抽出した流体包有物の中に含まれる CH₄の 分析結果とその意義の要約 (Ueno et al., Nature, 2006)

我々は西オーストラリアに産する約35億年前の熱水岩脈から流体包有物を真空中で抽出 し、その中に含まれる CH₄を分析した(Ueno et al., 2006, 図 13)。その結果、炭素同位体比が. -56‰ より低い微生物起源と結論できる CH₄が見出された。この結果は、35億年前の初期 地球ではすでに微生物活動によって CH₄が生成されていたことを示している。さらに、こ の微生物起源 CH₄は熱水沈殿物中に見出されたため、好熱性の CH₄生成菌により生成され た可能性が高い。最近の遺伝子系統解析によると好熱性 CH₄生成菌は最も原始的な系統の 一つであると推測されており(Battistuzzi et al., 2004)、これは我々の結果と調和的である。ま た、CH₄生成菌は全生物の遺伝子系統樹ではアーキア(古細菌)のグループのみに属して いるため、本研究の結果はアーキアとバクテリア(真正細菌)の二つのグループが遅くと も 35億年前には分岐したことを示している。

(1)-D-1. 質量数 47 の CO₂ 計測法の開発

これまで大気 CO₂は、表1に示すように、炭素同位体比、酸素同位体比の計測が行われ てきた。我々は、新たなトレーサーとして、低存在度の重同位体が2種存在するアイソト ポマーの計測法を開発した。質量数47-CO₂計測に向けて、図14に概略を示した前処理装 置を構築し、質量分析計の改良を行った。質量分析計の分析装置を改良して、新たな、6 つのファラデイカップと高抵抗を用意し、N₂, CO, NO, O₂, CO₂, N₂Oのそれぞれについて、 多重同位体置換アイソトポマーの計測が可能なシステムを構築した。質量数47-CO₂につい ては1σの測定精度が±0.03 から 0.01 ‰の高精度を達成していて、精力的に計測を進めて いる。

Isotope			Isotopomer			
S						
		Abundanc			Abundanc	
С, О	Mass	e	CO_2	Mass	e	
^{12}C	12	98.89%	$^{16}O^{12}C^{16}O$	44	98.40%	
¹³ C	13	1.11%	$^{16}O^{13}C^{16}O$	45	1.10%	
			$^{17}O^{12}C^{16}O$	45	730ppm	
^{16}O	16	99.76%	$^{18}O^{12}C^{16}O$	46	0.40%	
^{17}O	17	370ppm	$^{17}O^{13}C^{16}O$	46	8.19ppm	
^{18}O	18	0.20%	$^{17}O^{12}C^{17}O$	46	135ppb	
			$^{18}O^{13}C^{16}O$	47	45ppm	
			$^{17}O^{12}C^{18}O$	47	1.5ppm	
			$^{17}O^{13}C^{17}O$	47	1.5ppb	
			$^{18}O^{12}C^{18}O$	48	4.1ppm	
			$^{17}O^{13}C^{18}O$	48	16.7ppb	
			$^{18}O^{13}C^{18}O$	49	46ppb	

表 1. CO2、炭酸塩を構成する同位体、アイソトポマーとその存在度



Reaction chambers with carbonate+acid

図 14. 質量数 47-CO₂ 計測のための CO₂ 前処理精製装置の概略

(1)-D-2. 過去 90 年間の人為起源 CO₂の海洋吸収量評価

海洋は石油・石炭等の化石燃料の消費により大気へと放出されるいわゆる人為起源 CO2 の最大の吸収圏である。海洋の人為起源 CO2 の吸収量の評価方法として、1) 溶存無機態

炭素(全炭酸)濃度の鉛直分布から有機物分解や炭酸塩溶解の寄与分を補正して見積もる 方法、2)大気—海洋の CO₂分圧差の観測、3)溶存無機態炭素濃度の定点連続観測、な どがある。1)の方法は産業革命以降に海洋に吸収された人為起源 CO₂の全現存量を産出 する方法であるため、吸収速度の正確な評価や年々の吸収量の変動を求めることは困難で ある。2)、3)については、1980年代以降に始まった観測結果に基づくため、それ以前の 状態を明らかにすることは原理的にできない。

海洋表層に生息する塊状の造礁サンゴ骨格の炭素同位体比は1980年代以前の吸収速度の 年々変動を明らかにすることができる可能性を持つプロキシである。人為起源 CO₂は大気 CO₂に対して大きく異なる低い炭素同位体比を有すため、大気 CO₂の同位体比は濃度の増 加とともに減少する傾向を持つ(図17上)。大気 CO₂同位体比の減少は海洋表層の溶存無 機態炭素同位体比の減少を招く。サンゴの炭酸カルシウム骨格はこの溶存無機態炭素をソ ースとして形成されることから、原理的にはサンゴ骨格年輪に人為起源 CO₂の量が記録さ れると考えられる。

ただし、既存のサンゴの炭素同位体比の研究例からは、サンゴ骨格の炭素同位体比は溶存無機態炭素の同位体比よりもサンゴ体内の代謝活動による影響が大きいと考えられてきた。サンゴは体内に渦鞭毛藻の一種である褐虫藻を共生させているため、この藻類の光合成活動等が骨格の炭素同位体比の支配要因であると考えられている。本研究は与那国島(図15)の造礁サンゴ試料の骨格年輪の炭素同位体比を分析し、過去90年間の変化を月分解能で明らかにし、支配要因の考察を行った。

図16に1mm毎に分析した与那国島サンゴ骨格の炭素・酸素同位体比の、1911年から2000 年までの変化を示す。骨格の成長速度は平均13mm/年であったため、各測定値はほぼ1ヶ 月の時間分解能を持つ。炭素・酸素同位体比ともに明瞭な季節変化を示した。酸素同位体 比は水温により支配され、季節変化はほぼ水温変化に対応している。一方、炭素同位体比 の季節変化は上述した溶存無機態炭素同位体比の変化には対応していないと考えられる。 太平洋ハワイ沖HOTS及び大西洋バミューダ沖BATSの観測定点による1990年代の連続観 測記録によれば、溶存無機態炭素同位体比の季節変化は0.1~0.2‰程度であり、本研究の与 那国島サンゴ骨格の炭素同位体比は平均1.44‰の年較差となり、海域差を考慮しても海水 由来の変化とは考えにくい。従って、季節変化は光合成活動が支配的であると考えるのが 妥当である。

炭素同位体比の年々変動には明瞭な減少傾向が見られた(図16,17)。光合成に基づくサンゴの代謝活動の変化を反映する骨格の成長速度(代謝が活発であれば成長速度は高くなる)には有意な長期傾向が見られなかったことから、この傾向は生息海域の溶存無機態炭素同位体比の変化を反映しているものと考えることができる。図17は、年平均値の変動(下)及び対応する期間の大気 CO2同位体比の変動を示す。サンゴ年輪・大気ともに1960年代~1970年代にかけて急激に減少していることがわかる。大気 CO2については1965年から急激な減少が開始しているが、サンゴ骨格は1975年から減少が始まっている。この10年の遅れは、全海洋の平均値と同じであった。また、減少量は大気とほぼ同じであった。

本研究で得られた明瞭な減少傾向は既存のサンゴ年輪研究ではほとんど見られない。その理由としては、1)採取場所が発達したサンゴ礁内ではないこと、及び2)採取水深が 通常のサンゴ年輪研究(5m以浅)に比べて比較的深い(17m)であったこと、が挙げられ る。サンゴ礁内で採取したサンゴ試料は、体内の代謝活動、外洋水の溶存無機態炭素同位 体比に加え、礁内海水の溶存無機態炭素同位体比の変化の影響を受ける。サンゴ礁生態系 は、高水温によるサンゴの白化現象、土地改変による土砂流入や栄養塩付加量の増大、オ ニヒトデなどによるサンゴの捕食、などによりその一次生産量は変化しうる。その結果、 礁内海水の同位体比が、外洋とは異なる挙動を示す可能性がある。また、海面付近で採取 したサンゴ試料は、河川流入による塩分変化などの影響がより深い地点で採取したサンゴ に比べて大きい。外洋の溶存無機態炭素同位体比のプロキシとしてサンゴ年輪を活用する ためには、試料採取環境に配慮する必要があるといえる。



図 15. 試料採取地点。日本最西端の与那国島西岸 100m 沖、水深 17m の地点にて 2001 年 3 月に試料採取 した。採取場所付近には発達したサンゴ礁や流入河川はなく、従来の研究例と比較して外洋環境に近いと いえる。



図 16. 採取したサンゴ骨格の炭素(青)および酸素(赤)同位体比の時系列変化。採取したサンゴコアは 3mm 厚の板状にカットし、1mm 毎に粉末試料を削りだした。粉末試料を、炭酸塩自動前処理装置(Kiel I) 付同位体比質量分析計(Finnigan MAT251)にて分析を行った。分析精度は炭素・酸素でそれぞれ 0.05、0.07‰ (1σ)である。



図 17. (上) 大気 CO₂ 同位体比 (Francey et al., 1999)。南極 Law Dome 氷床コア及び Cape Grim (Tasmania) の大気サンプリング結果を合成したもの。(下) サンゴ骨格の炭素同位体比の年平均値の変動。記号付の破線は Tomé and Miranda (2004)が提唱した piecewise linear fitting 法による断片的回帰直線で、時系列データの 中で変化傾向が変わる点を検出するときに有効である。この回帰法によれば、1975 年を境として大きく減少していることがわかる。

本研究で得られた結果に基づき、人為起源 CO₂の海域吸収量の年々変動の復元が可能で ある。また、他の海域で同様の研究を行うことにより、サンゴが生息する熱帯・亜熱帯域 における吸収量の復元ができる。海洋は人為起源 CO₂の最大の吸収源であるものの、海域 ごとの詳細な研究例は少なく、それ以上に年々変動に関する情報は乏しい。特に、本研究 で示したような、急激な減少がいつ始まったか、については、海域の吸収特性を明らかに する上で非常に有益な情報であり、サンゴ年輪を用いた今後の研究発展が望まれる。

(1)-E-1. 電気分解法による水のアイソトポマー分析

水の水素及び酸素安定同位体比分析のための電気分解装置を開発した。本装置の特長としては、1)電解質を加えることなく試水の電気分解が可能であること及び2)水素及び酸素を分離された状態で発生させることができること、が挙げられる。

近年、雨水、土壌水や南極の氷等の水に含有される D/H 比(以下、水素安定同位体比) 及び¹⁸O/¹⁶O 比(以下、酸素安定同位体比)を測定することにより、過去の地球環境変動の 推定や将来予測を行う研究が盛んであり、そのための質量分析装置の開発も並行して行わ れてきた。例えば降水試料の同位体比は、特徴的な季節変動を示し、降水の起源が季節に より変化していることを示唆する等、重要な情報となりうる。また、南北極や高地等に堆 積した積雪由来の氷床・氷帽からは、歴史的・地質学的時間スケールの気温等の気象環境 変遷が氷同位体比分析から復元することができる。また、地下水の同位体比を分析するこ とにより、大型事業などによる建設計画のアセスメントの際に、地下水の流動状況変化な どを追跡する指標にもなっている。

さらにごく最近になり水の¹⁷O/¹⁶Oが注目され始めている(後述)。地球大気の酸素の同 位体比を決定する最も支配的な要因は光合成による酸素生産であるが、その酸素は光合成 の時に利用される水の同位体比と等しい。大気酸素の三種同位体を用いた酸素循環研究(後 述)のためには、天然水の¹⁸O/¹⁶Oのみならず¹⁷O/¹⁶Oに関する情報が不可欠である。水の ¹⁷O/¹⁶Oはこれまでにほとんど研究例がなく、分析法開発から着手する必要がある。

本研究の目的は、簡易に、安全に、安価に、そして、ごく短時間で、多数の試料の分析 が可能で、しかも¹⁷O/¹⁶Oの迅速な分析ができる水安定同位体比測定用水電解装置及び水安 定同位体比質量分析方法の開発である。

本研究で開発した電気分解装置は下記の構成からなる。

電解槽、試水導入・パージ機構、発生ガス除湿・捕集機構、排水・排気機構 以下、それぞれの構成について、概要を述べる。

電解槽

装置の概略を図 18, 19 に示す。電解槽(11)はイオン交換膜(1)を陰極(2)と陽極(3)の間に挟んだ構成の、陰極室(8)、陽極室(9)からなるニ槽式であり、陽極室で O₂が、陰極室で H₂が それぞれ発生する。イオン交換膜(1)は白金を無電解メッキしたフッ素樹脂系のものを用い た。なお、無電解メッキには白金以外にイリジウム、ロジウム又はイリジウムーロジウム 合金も適する。本研究に用いた、フッ素樹脂系イオン交換膜は、ガスバリア性が汎用のイ オン交換膜より極めて高い。また、イオン交換膜と電極との接触抵抗が低く、イオン交換 膜の比抵抗も低いため、電解効率が高い。陰極(2)及び陽極(3)は、ともに、白金メッキした 多孔質チタンからなる。陰極(2)及び陽極(3)には、直流電源(4)が接続されている。

試水は試水容器(13)を経て、陽極室(9)にのみ導入され、陰極室(8)には供給されない。陽 極室(9)に導入された試水は、陰極-陽極間に直流電流を印加することにより電気分解され る。電気分解により、陽極室(9)に設けられた陽極(3)の表面で O₂を発生する。

一方、陽極(3)とイオン交換膜(1)を隔てて設けられた陰極(2)の表面では H₂が発生する。イ オン交換膜(1)と密着した陽極(3)が多孔質であるので、電流の印加により、陽極側で発生し た水素イオン及び水の一部がイオン交換膜(1)を通って陰極室(8)に移動する。陽極(3)の表面 で発生した O₂は、陽極(3)が多孔質であること及びイオン交換膜(1)のガスバリア性が高い ことから、陰極室(8)には移動しない。

陰極室(8)の陰極(2)表面では、電気分解により、H2が発生する。発生した H2は、陰極(2) が多孔質であること、イオン交換膜(1)のガスバリア性が高いことから、陽極室(9)には移動 しない。 陽極側に発生した O₂は、一部の水蒸気とともに、陽極室(9)に配管(15)を介して接続され た気液分離タンク(14)を経てガスサンプラー(19b)へ流入される。一方、H₂は、陰極室(8)か ら直接ガスサンプラー(19a)へ流入される。ガスサンプラー(19ab)でそれぞれ捕集された O₂ 及びH₂は、質量分析装置(5)に導入される。陰極室(8)内に溜まった水分や気液分離タンク(14) から排出された水は、電磁弁(6ab)を経て排水される。 試水導入・ガスパージ機構

試水は、試水容器(13)に導入後、電磁弁(6ce)及び三方弁(17)を経た高純度 N₂ガスによって、陽極室(9)に送り込まれ、そのままこの N₂ガスは (15)、(14)、電磁弁(6f)を経て O₂ガス サンプラー(19b)までをパージする。この操作によって試水中に溶存している O₂及び配管に 残留している大気 O₂が完全に除去され、電解で発生する O₂のみを捕集することができる。 *発生ガス除湿・捕集機構*

陽陰極でそれぞれ発生した O₂及び H₂はガスサンプラー(19ab)に導入される前に、除湿の 役割を果たす二重管(7ab)を経由する。この二重管にはエアドライヤー(18)が接続され、流量 を調整するためのバルブ(12ab)を経て、空気がポンプ(10)によって送出され、乾燥空気を二 重管外側に導入する機構となっている。

ガスサンプラー(19ab)は両端に耐真空バルブが装着されたパイレックス管からなり、捕集 後のガスを質量分析計で測定するまでの保存の機能も兼ねている。 *排水・排気機構*

陽極側の排水は、電磁弁(6ce)、気液分離タンク(14)、(15)、陽極室(9)を経て、電磁弁(6b) から行われる。陰極については、電磁弁(6cd)、陰極室(8)、電磁弁(6a)を経て、電解槽に吸 着している水分が除去される。



図18. 開発した電気分解装置



図 19. 水安定同位体比測定用水電解装置構成図. 1.イオン交換膜, 2.陰極, 3.陽極, 4.直流電源, 5.質量分析計, 6. 電磁弁, 7.二重管, 8.陰極室, 9.陽極室, 10.ダイアフラムポンプ, 11.電解槽, 12.流量調節弁, 13.試水容器, 14.気 液分離槽, 15.配管, 16.測温体, 17.三方弁, 18.エアドライヤー, 19.ガスサンプラー, 20.水安定同位体比測定用 水電解装置

図 19 の装置とは別に再現性確認等の基礎実験のために作成した電解装置(動作原理は同 ー)を用いた結果を示す。慣用のデルタ表記法による再現性は、¹⁷O/¹⁶O, ¹⁸O/¹⁶O, D/H はで それぞれ 0.04, 0.05, 0.3‰となった(1 σ)。これらの結果のうち、¹⁸O/¹⁶O 及び D/H に関して は、現行の平衡法(酸素同位体比については任意の CO₂と試水を、水素同位体比について は白金触媒存在下で任意の H₂と試水をそれぞれ一定温度で同位体交換平衡にさせ、CO₂と H₂の同位体比を分析する方法)とほぼ同じ再現性が得られた。¹⁷O/¹⁶O に関しては、平衡法 による分析が不可能であるため比較できないものの、¹⁷O の存在量が ¹⁸O の約 1/5 であるこ とを考慮すると十分な再現性であるといえる。

確度評価に関する一例として、脱塩海水(MUROTO)、名古屋市水(DW)、南極融雪水 (A2002)の平衡法及び電気分解法による¹⁸O/¹⁶O分析結果を図 20 に示す。それぞれの測定 で標準物質は異なるが、高い線形性を持っていることがわかる。また上述した再現性に関 して両方法で有意差が存在しないことから、誤差は前処理段階ではなく質量分析計で測定 する際の電気的要因(イオン化・信号検出/増幅部など)に起因すると言える。これらの ことから電気分解法は信頼性の高い分析方法であると言える。

図 21 に様々な天然水試料の ¹⁷O/¹⁶O 及び ¹⁸O/¹⁶O の分析結果を示す。図のように、地表に存在する天然水の ¹⁷O/¹⁶O 及び ¹⁸O/¹⁶O には高い線形性が存在することがわかった。これは、 D/H と ¹⁸O/¹⁶O の間に見られる線形性、いわゆる Meteoric Water Line と同様の関係であり、水素・酸素同位体比の関係から導出される deuterium excess のような解析方法の発展が期待 される (後述)。



図 20. 平衡法による ¹⁸O/¹⁶O 分析結果(横軸)と電気分解法(縦軸)の比較。δ¹⁸O とは標準物質に対する 千分偏差{(¹⁸O/¹⁶O)_{試料}/(¹⁸O/¹⁶O)_{標準}-1}×1000 を示し、単位は‰(パーミル)である。平衡法・電気分解法の 標準物質はそれぞれ、SMOW 国際標準水及びシリンダーO₂ガスである。



図 21. さまざまな天然水の¹⁷O/¹⁶O と ¹⁸O/¹⁶O の比較。大気酸素を標準として、それぞれの同位体比の対数をとった。そうすることにより正確な比較が可能となる。傾きは 0.5272 となり、回帰直線からの偏差は、 すべて 0.05‰以内であった。

現場への応用として、2003年の通年に南極ドームふじ基地において毎日採取された降水 (降雪) 試料の¹⁷O/¹⁶Oの分析を行った。D/H、¹⁸O/¹⁶O は従来の平衡法で行った。図 22 に 結果を示す。¹⁸O/¹⁶O、D/H ともこれまでに観測された最も低い同位体値を示した。deuterium excess(δ D-8 δ ¹⁸O で定義される指数)と¹⁷O excess(図 21 の直線関係からのずれ)が逆相関 していることがわかった。南極降水の deuterium excess が高い値を示す理由としては、雪形 成時の動的同位体効果が考えられている。動的同位体効果を考慮したレイリー蒸留モデル による計算で¹⁷O excess が低くなる効果を確認することができた(図 23)。



図 22. 2003 年 2 月~12 月までの毎日の降水量及び水のアイソトポマー。(上)降水量(橙)及び deuterium excess (赤)。(下) 18 O/ 16 O(紫)及び 17 O excess (青)。



図 23. レイリー蒸留モデルによる観測された deuterium excess と 17 O excess 値の推定。動的同位体効果の支配要因となる氷に対する水の過飽和度 (Si) を一意に決めることができた。

(1)-E-2. 溶存酸素の三種同位体分析による水域生態系一次生産量及び大気---水圏の気体交換量の決定

海洋や湖沼水中の溶存酸素に含まれる三種同位体(¹⁶0, ¹⁷0, ¹⁸0)の組成は、水域生態系 の植物プランクトン等による光合成による酸素生産、呼吸やバクテリアによる有機物分解 等による酸素消費、及び大気との気体交換の三つのプロセスにより決定される。光合成由 来の酸素は、水と同一の同位体比を持ち、海水においては 0‰(SMOW スケール)、淡水で は地域によるもののほぼ海水よりも低い同位体値を持つ酸素が発生する。一方、大気酸素 の同位体比は⁸¹⁸Oの場合は+23.5‰となり、光合成由来の酸素と大きく異なる。酸素消費過 程においては、溶存酸素のうち低い同位体値を持つものが選択的に取り除かれることから、 酸素消費により溶存酸素の同位体値は高くなる。ここで酸素消費過程は質量依存同位体分 別過程とも呼ばれ、¹⁸0/¹⁶0 と ¹⁷0/¹⁶0 の比の変化は常に一定、すなわち ¹⁷0/¹⁶0 の変化が ¹⁸O/¹⁶O の変化に対して常に一定の割合(およそ 0.5)を持つことから、¹⁸O/¹⁶O と ¹⁷O/¹⁶O に 関して、質量依存同位体分別則からのずれ(アノーマリ)を定義することにより、消費過 程を無視することが可能となる。従って、アノーマリは酸素生産(光合成)と大気酸素の 混入(気体交換)の二成分によって決定される。1999年にLuzらにより、大気酸素が成層 圏のオゾン生成・消費時の光化学反応(質量非依存同位体分別則に従うことが見出された) の影響を受けて、アノーマリが存在することが見出されて以降、溶存酸素の三種同位体の アノーマリを水域生態系の一次生産量の評価に利用する研究が始まった。本研究は、1) ¹⁸O/¹⁶O および ¹⁷O/¹⁶O 同位体比分析時の質量分析装置内の気体分圧依存性の検証、2) 溶 存気体から酸素を単離し同位体分析を行う方法の開発、3)中空糸膜を用いた溶存気体の 抽出及び同位体分析法の開発、4)相模湾における応用例、5)サンゴ礁のおける応用例、 6)気体輸送速度係数の決定、の6段階からなる。以下にそれぞれについて記す。

なお、本研究の2)~6)については、平成11年度 CREST 採択課題「衛星利用のための実時間海洋基礎生産計測システム」及びその継続研究課題である平成16年度 SORST 採 択課題「人工衛星による海洋基礎生産モニタリング」(いずれも研究代表者は才野敏郎名古 屋大学教授)との共同研究である。

(1)-E-3. ¹⁸O/¹⁶O および ¹⁷O/¹⁶O 同位体比分析時の質量分析装置内の気体分圧依存性の検証 第一段階としてまず、酸素と窒素やアルゴンの混合気である空気(溶存気体)の状態の ままで質量分析計に導入した。その結果、酸素/窒素または酸素/アルゴンの混合比を変 えた場合、見かけ上の同位体比の変化が ¹⁸O/¹⁶O、¹⁷O/¹⁶O いずれにも生じることがわかった (図 24)。両同位体比ともに酸素分圧の逆数と正比例しており、混合気体がアルゴンの場合 は、より効果が大きいことがわかった。また、¹⁷O/¹⁶O の効果は ¹⁸O/¹⁶O よりも大きくなる ことも明らかになった。

この結果から、同位体比が溶存気体中の酸素分圧によって見かけ上変化することが明ら かとなり、次の酸素単離方法の開発動機へとつながった。ただ、混合比既知の酸素-窒素混 合気体の分圧と同位体比の間によい直線関係が得られたことから(酸素-アルゴン混合気体 は実験室で真空計を見ながら混合したため、図の横軸の誤差が大きい)、酸素/窒素比の計 測値に基づいた補正を加えることにより、ある程度の正確さでの分析は可能であることも 同時に明らかとなった。このことは、将来の溶存酸素同位体比分析の自動化・無人化が可 能であることを意味し、例えば沿岸域における連続観測システムの構築を行う場合には有 益な測定方法であるといえる。

(1)-E-4. 溶存酸素の単離方法の開発

上記の結果を受けて、次に溶存気体中からの溶存酸素の単離方法の開発を行った。従来の研究では、対象が¹⁸O/¹⁶Oのみであったことから、抽出された全溶存気体をグラファイト存在下で熱することにより、酸素のみを CO₂ に変換して測定を行っていた。また別に、 cryogenic separation により、窒素のみ分離して、酸素-アルゴン混合気体の状態で質量分析 計に導入し、アルゴン分圧計測により補正を加える方法がある。後者の方法によれば¹⁷O/¹⁶O の分析も可能となるが、図 24 で示したような直線関係が、小型質量分析計(例えば Finnigan Delta シリーズなど)では二次曲線になること、関係は日によって変わりうること、などが あり、正確さにやや問題がある。そこで、ガスクロマトグラフのカラムを利用した酸素単 離システムを開発した。図 25 に装置の概念図を示す。カラムはモレキュラーシーブ(5A) のパックトカラム(1/8インチ、8m)を用いた。このカラムを-90℃で冷却することにより、 窒素はカラムに保持され続け、酸素とアルゴンを分離することが可能となった(図 25)。分 析の再現性として、δ¹⁸O とδ¹⁷O に関してそれぞれ 0.01、0.05‰(1σ)が得られ、アノーマ リの再現性は約 10 per meg となった。大気酸素は海水に対して、約 200 のアノーマリを有 すため、本研究で得られた精度で溶存酸素中の大気由来の酸素の検出は十分可能である。



図 24. 酸素同位体比の分圧依存性。左図は¹⁸O/¹⁶O(δスケール)、右図は¹⁷O/¹⁶Oと酸素分圧の逆数を表す。 白抜きは酸素 - 窒素混合気、黒は酸素 - アルゴン混合気の場合の例を示す。



図 25. (左)酸素単離システムの概念図。試料を真空ラインにより TRAP-1 (MS-13X) に導入後、He 流 で TRAP-2 (MS-5A)を通す。TRAP-2 の保持時間の差により、酸素とアルゴンを分離することができる(右)。

(1)-E-5. 中空糸膜を用いた溶存気体の抽出及び同位体分析法の開発

本研究ではさらに試水から全溶存気体成分を抽出・捕集する方法に関しても新たに開発 を行った。試水の溶存気体を捕集し同位体分析を行うためには、1)真空容器に試水をヘ ッドスペースを残して導入し、2)一定温度で容器を攪拌させ、3)溶存気体をヘッドス ペース(気相部)に移行させ(気液平衡)、4)真空ラインで気相を集める、方法で行われ ていた。この方法は3)の段階で同位体交換平衡に達するまで24時間程度必要であること、 および観測点ごと(もしくはその二倍)の真空容器が必要となり、効率のよい観測・実験 が困難であった。

そこで、現場(たとえば船上)で溶存気体を抽出・捕集するため、図26に示す中空糸膜

脱気モジュール(SEPAREL®,大日本インキ株式会社)を用いた方法を考案した(図 27)。 この脱気モジュールに試水を流すことにより、溶存気体成分のみが膜を通過し系外に放出 される。その放出された気体を捕集し、上述のシステムで酸素を単離することにより三種 同位体を分析することができる。この方法により、船上で数分間で全溶存気体を抽出する ことが可能となった。



図 26. 中空糸膜脱気モジュールの概念図。モジュール内に中空糸膜の束が組み込まれており、膜外部を真 空状態にし、試水を流すことにより、気体成分が写真下側のポートより捕集できる。



図 27. 図 26 の脱気モジュール(中央部)を組み込んだ溶存気体抽出システム。溶存気体は図上部の真空 ラインに運ばれ、左端のモレキュラーシーブトラップにより捕集される。トラップを 6mm パイレックス管 などで試料の数だけ用意して、捕集後溶封することにより、半永久的に試料を保管することもできる。 (1)-E-6. 相模湾生態系における応用

上記の知見および要素技術開発に基づき、2006年5月に相模湾表層において海水試料を 採取し、三種酸素同位体を分析した(図28)。図左上は酸素飽和度を示す。相模湾西部の沿 岸域で過飽和度が高く、外洋に向かうに従って低くなっている様子がわかる。図右上は三 種同位体のアノーマリを示す。0の値が大気酸素を意味し、溶存酸素が三種同位体に関して 大気平衡である場合は18の値を持つ。一方、溶存酸素が光合成由来の酸素で占められてい る場合は、アノーマリは184となる。酸素飽和度が高い沿岸域はアノーマリも150以上と なり、酸素がほとんど光合成由来であることがわかる。一方で飽和度が低い外洋側では50 以下のアノーマリを示しており、多くが大気由来の酸素であることがわかる。

ここで、大気由来の酸素の寄与率は、大気から海洋への酸素の輸送量(大気-海洋交換

量)を計算することによって評価することが可能である。輸送量は大気と海洋の酸素分圧 差に気体輸送係数を乗じることにより得られ、気体輸送係数は風速依存性を持つ。観測さ れた酸素分圧差(大気酸素分圧は一定)と風速に基づき、溶存酸素から大気由来の酸素の 寄与率を差し引くことにより、光合成量を求めることができる。このようにして求めた光 合成速度が図左下である。本方法で得られる光合成量は表層(混合層)内の溶存酸素滞留 期間全体の光合成量であり、実際は平均滞留時間で除することにより、単位時間当たりの 光合成量(光合成速度)を計算する。飽和度、アノーマリと同様の傾向を示しており、外 洋側ではほとんど生産がないこともわかる。





図 28. 2006 年 5 月の相模湾における三種酸 素同位体観測例。(左上)酸素飽和度。100 が大気飽和を示す。(右上)三種同位体アノ ーマリ。単位は per meg。(左下)大気交換を 考慮して計算した光合成速度 (mmolO₂/m²/d)。

(1)-E-7. 溶存酸素の三種同位体を用いた気体輸送速度係数の決定

上述の方法は溶存酸素の三種同位体(アノーマリ)が大気由来および光合成由来の酸素 に支配されている特性に基づき、大気由来の寄与を気体輸送量を別途計算し取り除くこと により光合成量を求めることも原理的に可能である。そこで、2003 年~2004 年にかけて相 模湾で三種酸素同位体の変化を観測すると同時に FRRF 法(高速フラッシュ励起蛍光光度 法)により観測して得られた光合成量を用いることにより、観測期間中の気体輸送係数を 求めた。結果を図 29 に示す。従来のアルゴリズムは、人工的なトレーサー(¹⁴C や不活性 ガス)などから得られた結果であり、タイムスケールが比較的短い一方、本方法は溶存酸 素の平均滞留時間(数日から数週間)規模であるという異なる点があるものの、ほぼ既存 の研究例と一致していた。地球温暖化気体の大気-海洋間の挙動を調べるためには後者の タイムスケールがより適している。



図 29. 風速に対する気体輸送係数の変化。赤が本研究で得られた三種同位体アノーマリと FRRF 法に基づいて計算した結果、他の線はこれまでに得られた代表的な研究例。輸送係数は CO₂に規格化されている。

(1)-F-1. 四種硫黄同位体 (³²S, ³³S, ³⁴S, ³⁶S) 分析法の確立

四種硫黄同位体分析を行うためのフッ化分析真空ラインを構築した。標準試料の分析を 行い、同分析法の精度を向上させた結果、表2に見るように、存在度の低い³³S および³⁶S についても世界トップレベルの分析精度が達成された。現在、SO₂の光化学分解の模擬実験 を行って、四種硫黄同位体それぞれの同位体分別係数を求めている。また、並行して、地 球表層の酸素濃度上昇過程の解析のため試料量の低減を行うと共に岩石試料の分析を行っ ている。

表 2. IAEA 標準試料による³³S および³⁶S の測定精度の検証

IAEA-S2	Ν	δ ³⁴ S'	Δ^{33} S'	Δ^{36} S'
Geophysical Laboratory	3	21.93 ± 0.29	0.050 ± 0.003	-0.13 ± 0.05
University of Maryland	14	22.34 ± 0.18	0.046 ± 0.006	0.04 ± 0.19
Ding et al., 2001		22.65	0.05	
This Study	(4)	22.00 ± 0.01	0.054 ± 0.007	-0.01 ± 0.18
IAEA-S3		δ^{34} S'	Δ^{33} S'	Δ^{36} S'
IAEA-S3 Geophysical Laboratory	5	δ^{34} S' -32.37 ± 0.47	Δ ³³ S' 0.084± 0.004	∆ ³⁶ S' -1.08±0.25
IAEA-S3 Geophysical Laboratory University of Maryland	5 16	δ^{34} S' -32.37 ± 0.47 -32.52 ± 0.08	Δ^{33} S' 0.084± 0.004 0.080± 0.010	Δ^{36} S' -1.08 ± 0.25 -1.01 ± 0.34
IAEA-S3 Geophysical Laboratory University of Maryland Ding et al., 2001	5 16	δ^{34} S' -32.37 ± 0.47 -32.52 ± 0.08 -32.67	$\frac{\Delta^{33} S'}{0.084 \pm 0.004}$ 0.080 ± 0.010 0.08	∆ ³⁶ S' -1.08 ± 0.25 -1.01 ± 0.34
IAEA-S3 Geophysical Laboratory University of Maryland Ding et al., 2001	5 16	δ^{34} S' -32.37 ± 0.47 -32.52 ± 0.08 -32.67	Δ^{33} S' 0.084± 0.004 0.080± 0.010 0.08	Δ^{36} S' -1.08 ± 0.25 -1.01 ± 0.34

*Delta values relative to V-CDT assuming that IAEA-S1 has a composition on the V-CDT scale of d34S=-0.3‰, D33S=0.100‰, and D36S=0.70‰

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

(2)-A-1. 対流圏大気 N₂O アイソトポマー比

波照間島において7年間、対流圏大気中 N_2O アイソトポマー比を毎月観測した結果、 N_2O 濃度は約0.6 ppb/年で増加傾向を示したのに対し、平均の窒素同位体比($\delta^{15}N^{bulk}$)は0.04‰/ 年の減少傾向を示した。酸素同位体比($\delta^{18}O$)と分子内¹⁵N分布の偏り(Site preference)は その変化率の推定誤差と同程度であるものの、それぞれ減少、増加傾向を示した(図30)。 これらの傾向はわれわれおよびドイツの研究グループが南極フィルン(万年雪)大気の分



図 30. 波照間島における N₂O 濃度、アイソトポマー比の経年変化

析により報告した、過去約100年間のアイソトポマー比の変化から推定される年変化率や、ドイツのグループが南極の最近12年間の保存大気試料の分析から求めた年変化率と矛盾しない。 $\delta^{15}N^{bulk}$ の減少傾向は、N₂O 濃度増加の主要因が、以下に示すように自然・農業土壌中の微生物により生成される¹⁵N に乏しい N₂O であることを示唆する。リアルタイムで大気中 N₂O アイソトポマー比の経年変化を調べているのは世界でわれわれだけであり、今後も高精度観測を継続することによって、N₂O 濃度増加の主要因についての理解が深まると期待される。

成層圏 N₂O アイソトポマー比の分布は CREST でも一度観測を行っていたが、本研究で は年、季節、緯度によって高度分布がどのように変動するかを明らかにした。圏界面から 5km までの高度では年、季節、緯度によらずほぼ一定の分布が得られ、成層圏から対流圏 に流入すると考えられる N₂O のアイソトポマー比として信頼性の高い値を推定することが できた。一方圏界面から 5~15km の領域では季節・緯度による違いが見られ、成層圏内で の大気の輸送過程についての貴重な情報が得られた。

(2)-A-2. 東部熱帯北太平洋における N₂O 生成経路の定量解析

 N_2O アイソトポマー比の鉛直プロファイルの解析を行ったところ、貧酸素海域の中心部 に位置する無酸素層内において N_2O の $\delta^{15}N^{\alpha}$ (中心の窒素)と $\delta^{18}O$ が選択的に高くなることが 明らかになった(図 31)。この N_2O アイソトポマー比の解析により、無酸素層内の N_2O は、 下層の貧酸素域において生成し、無酸素層内に輸送され、無酸素層内において脱窒菌によ り N_2 に還元されていることが明らかになった。このような知見は、 N_2O 濃度および従来の 窒素酸素同位体比による解析からは分からず、アイソトポマー比を測定することにより初 めて明らかになったことである。移流拡散モデルを用いて N_2O 還元(脱窒による N_2O の消 費)の際のアイソトポマー濃縮係数(反応が進行する際のアイソトポマー比の変化を定量 化した指標)を初めて見積もった。この濃縮係数が求められたことにより、初めて N_2O ア イソトポマー比の定量解析が可能となった。また、Site preference ($\delta^{15}N^{\alpha}$ - $\delta^{15}N^{\beta}$) – $\delta^{15}N^{bulk}$ の相関図を用いて、N₂Oの生成に対する硝化および脱窒菌の寄与率を見積もった。このN₂Oの起源の推定法は、本研究で提唱したまったく新しい方法論である (図 32)。今後、海洋における N₂Oの生成経路について定量的な解析が進むと期待される [Yamagishi et al., 2007]。



図 31. 東部熱帯北太平洋(16°N, 107°W)における N₂O 濃度およびアイソトポマー比の鉛直プロファイル



図 32. Site preference - δ^{15} N^{bulk}プロットに基づく N₂O 生成経路の定量解析、海水中の溶存 N₂O のアイソトポマー比と基質である硝酸の窒素同位体比用いて、N₂O 生成に対する硝化菌および脱窒菌の寄与率を算出する。比率 t が硝化菌の寄与率となる。

(2)-A-3. 西部北太平洋の溶存 N₂Oの起源としての脱窒の重要性

海洋における過飽和な溶存 N₂O の要因として、これまでの通説となっていた硝化起源説を 裏付けるものとして考えられていた ΔN_2O (過飽和分の N₂O) と AOU (見かけの酸素消費 量)の正の相関関係は、水塊の混合の結果生じた分布であり、好気的な深層水中では硝化 によって生成する N₂O の濃度は、これまで考えられていたよりも小さいことが示唆された (図 33)。硝化説の証拠と考えられてきた ΔN_2O と AOU の正の相関、および OMZ において $\delta^{18}O-N_2O$ と $\delta^{18}O-O_2$ が共に高くなるという観測結果は、脱窒説[*Yoshida et al.*, 1989]と矛盾せ ず、脱窒説であれば過去の観測をすべて矛盾なく説明できることをモデルにより証明した [*Yamagishi et al.*, 2005]。1990 年以降、硝化説および脱窒説それぞれを支持する根拠があっ たが、本研究の成果により脱窒説が認められ、15 年間にわたる議論に終止符が打たれると 予想される。



図 33. 深海における N₂O 濃度分布と海洋大循環との関係

(2)-A-4. バイオスフィア2を用いた熱帯土壌から放出される N2O の代表値の見積

メソコスムによる実験解析の結果、乾燥土壌への降雨の際には亜硝酸を経由した硝化菌 による脱窒が N₂Oの主要な起源であることが、N₂Oのアイソトポマー比により示唆された。 また湿潤な土壌から乾燥化が進むにつれて、土壌表層においては乾燥化により N₂O 生成経 路が大きく入れ替わることが示唆された [Yamagishi et al.,2005; Yamagishi et al., in prep.]。土 壌から放出される N₂O のアイソトポマー比のこれまでの研究においては、1 m 四方程度の 土壌チャンバーによる観測、あるいは実験室内でのスモールスケールの土壌インキュベー ションによる観測例しか報告されていない。今回のような広大な土壌全体から放出された N₂O のアイソトポマー比の観測は初めてであり、空間代表性の高い熱帯土壌の代表値とし て非常に価値がある。また湿潤環境から乾燥環境における N₂O アイソトポマー比の代表値 を見積もったことから、時間による不均質性も十分考慮したものであり、熱帯土壌起源の N₂O のアイソトポマー比の代表値として非常に信頼性の高い値である。全球収支の見積計 算では、土壌における N₂O 循環の時空間的な不均質性によって、土壌から放出される N₂O のアイソトポマー比の代表値を決めるのが難しく、全球収支計算の見積を困難にしている。 本研究成果は、全球収支の見積の信頼性向上にとって重要な意義を持つ。

(2)-A-5. 西部太平洋赤道域における溶存 N₂O の観測

発生源の N₂O のアイソトポマー比、および現場で生成する N₂O のアイソトポマー比が固 有の値を持つことから、混合比の推定が可能である。等密度面における N₂O アイソトポマ ー比の分布より、東部熱帯太平洋の貧酸素水塊起源の N₂O が西部太平洋赤道域まで問う密 度面に沿って水平拡散していることが示唆された。現在、混合比について定量的な解析を 進めている。

(2)-A-6. N₂Oのソース・シンクとしての海洋の役割

現在、海洋から大気へ放出される N₂O フラックスは、硝化説に基づいて海洋の生物-物理 モデルにより求められている。モデル内の N₂O 生成速度は、海洋における栄養塩の無機化 速度および溶存酸素濃度との関係式に基づいて算出されている。本研究成果に基づくと、 好気的な水塊中での無機化に伴う N₂O 生成量は現在の 1/10 になり、貧酸素域における N₂O 生成が主要な N₂O の発生源となる [Yamagishi et al., 2005]。したがって、N₂O 生成モデルの 根本的な概念から変わる可能性がある。

海洋における N₂O 生成過程が、「①好気的な外洋における無機化に伴う硝化」によるものか「②貧酸素水塊における硝化および脱窒」によるものかは、今後の大気中の N₂O 濃度を 左右する重要な知見である。過去の氷期・間氷期において、海洋の貧酸素域の脱窒は気候 と密接に関連している。温暖なほど海洋における脱窒は強く、大気中の N₂O 濃度も高かっ たことが明らかになっている。今後の地球温暖化は、過去の氷期・間氷期サイクルから逸 脱しており、今後の海洋における脱窒の強さが過去の現象と同様に、温暖化によりさらに 強まるかどうかは現在のところ不明である。ただ、海洋表層の温度が上昇し、鉛直混合が 弱まり、海洋が現在より成層化すると予想されている。仮にそのシナリオが正しければ、 海洋の溶存酸素濃度は減少すると予想される。海洋において、「②貧酸素域における硝化および脱窒」が主要な N_2O 発生源であれば、海洋内部での N_2O 生成速度は増加するため、海洋から大気への N_2O 放出量は増加する可能性が高い。一方、海洋の成層化によって、海洋の一次生産量は減少すると危惧されている。そのようになれば、「① 好気的な外洋における無機化に伴う硝化」による N_2O の発生量は減少するが、これは海洋から大気へ放出される N_2O の主要な発生源ではない可能性が本研究において示唆されており、将来、海洋から大気への N_2O 放出量を減少させる効果は小さいかもしれない。したがって、海洋から大気へ放出される N_2O は、地球温暖化に対して正のフィードバックとなる可能性が高まったということを本研究成果は示唆しており、今後新しい N_2O の循環モデルを開発し、将来予測を行うことが求められる。

本研究では N₂O のアイソトポマー比を用いて、硝化および脱窒菌による海洋における N₂O 生成の寄与率の推定を行う方法論を提案した [Yamagishi et al., 2007]。今後、環境中に おいて N₂O の生成経路の各フラックスの解析が進むと期待される。N₂O の発生量は時間 的・空間的に不均質であることから、N₂O の循環モデルを開発するにあたり、さまざまな N₂O の生成・消費の経路のフラックスとその制御要因 (酸化還元環境、硝酸およびアンモ ニアなどの基質、有機炭素および窒素、pH、温度など) との関係を明らかにし、プロセス を組み込むことが不可欠である。本研究成果は、そのようなモデルを開発するために必要 な科学的知見を得るための重要な一歩であると位置づけることができる。

現在、人為的に固定される窒素量が自然界の窒素固定量をはるかに上回っている。農業 土壌へ窒素が施肥されるとN₂O 放出量が増加するが、さらにその窒素化合物は、主に硝酸 態として地下水、河川水、沿岸へ拡散し、自然界からのN₂O 放出量を増加させていると考 えられている。また農業土壌および畜産からアンモニアおよび窒素酸化物として大気へ拡 散した窒素化合物は、遠隔地へも広く拡散し、自然界の窒素循環を変え、N₂O 放出量の増 加の要因となっている可能性が指摘されている。土壌においては、リン律速の環境に窒素 を付加するとN₂O 放出量が増加するため、今後さらに人為的な窒素化合物の付加が続くと、 N₂O 放出量はますます増加し続けると予測される。N₂O の大気中の寿命が 120 年と長く、 近年対流圏中の CH₄ 濃度の上昇が止まっていることを考えると、将来的には N₂O の方が CH₄ よりも重要な温室効果ガスとなる可能性も否定は出来ない。このような人為的な窒素 の付加に伴い、環境中の窒素循環がどのように変化し、N₂O 発生量がどの程度増加し、地 球温暖化に対してどのような影響を及ぼすのか?大気中の N₂O 濃度の上昇を抑制するため にどのような対策をとるべきか?将来予測に必要な科学的知見を得ることが急務であり、 本研究が、そのための糸口を見出したことは、大きな研究成果と言えよう。

本研究において産業革命以前の海洋と土壌の N₂O アイソトポマー比の全球収支の評価を 行ったところ、IPCC2001 の収支の見積とは矛盾しないことが明らかになった。また N₂O の アイソトポマー比は、海洋と土壌の発生源では異なる値を持つことが明らかとなった。過 去の氷期・間氷期サイクルにおいて、間氷期から温暖期に切り替わるとき大気中の N₂O 濃 度が約 50 ppb 上昇している [*Flückiger et al.*, 1999; 2004]。しかし、温暖期に N₂O 濃度が上 昇したメカニズムは明らかになっていない。今後、アイスコア中の N₂O のアイソトポマー 比を測定することにより、N₂O の濃度が上昇した要因が明らかになれば、氷期から間氷期 への移行の際の海洋大循環、海洋の酸化還元環境、あるいは陸域の降雨量の変化などの知 見が得られる可能性があり、気候変動のメカニズムの解明が進むものと期待される。将来 の気候の変化により、自然界の N₂O 循環がどのように変化するのかを知る手がかりを掴む ためにも過去の N₂O 循環の変動を理解することは重要である。

(2)-A-7. 農耕土壌及び都市河川水中のN₂O

化学肥料が散布された温帯(日本)の農耕土壌から放出される N₂O について、初めてア イソトポマー比を測定した。大気中の N₂O と比べ、 δ^{15} N^{bulk} は低く、 δ^{18} O と Site preference は高い傾向を示した(図 34)。顕著な N₂O の放出は施肥直後と土壌水分が一定の範囲内 (40~50%)にあるときに認められたが、 δ^{18} O と Site preference は前者では低く、後者では 高い値を示したことから、前者では主に硝化、後者では脱窒(生成と消滅の両方)が主に 起きていたと考えられた。耕作期間全体で放出された N₂O について放出量で重みをつけて 平均アイソトポマー比を推定した。

人為発生源のうち農業起源に次いで大きいと考えられている移動発生源に着目し、自動 車排ガス中の N_2O アイソトポマー比の触媒温度・劣化度に対する依存性について調べた。 低温では $\delta^{15}N^{bulk}$ 、 $\delta^{18}O$ および Site preference (= $\delta^{15}N^{\alpha}$ - $\delta^{15}N^{\beta}$) は触媒の劣化が進むほど低く なり、 N_2O の生成が分解よりも相対的に大きな寄与を占めるようになる可能性が示唆され た。また触媒の前後でのアイソトポマー比の変化から、触媒上では従来考えられてきた N_2O 生成だけでなく消滅(分解)も起きていることが明らかになり、触媒の改良が N_2O 削減に 有効であることが示唆された。定常走行、市街地での走行を模したモード走行、アイドリ ングなど種々の条件で排ガスを調べ、自動車起源 N_2O アイソトポマー比を推定した。

これまでアイソトポマー比の報告例がない都市河川水中の N₂O について、多摩川を選び 河口から上流 60km までの区間で約 2 ヶ月ごとに 6 回観測を行った。すべての採水場所、時 期において表層水に N₂O が過飽和で溶存していること、アイソトポマー比は濃度と逆相関 を示し大気中 N₂O の値よりも低いことを明らかにした。下水処理場で採水した試料との比 較から、高濃度 N₂O の主な起源は下水処理水中の N₂O であることがわかった。ただし、下 流域では河川中での微生物反応により N₂O の消滅も起きていることが示された。全測定結 果について N₂O 濃度で重みをつけて平均値を求めることにより河川から放出されうる N₂O のアイソトポマー比を推定した。

(2)-A-8. N₂Oの各発生源のアイソトポマー比 以上のほか、CREST での観測結果や他の研究者の報告値も比較・検討して、IPCC の報



図 34. 施肥された土壌(小麦・大豆二毛作畑)から放出される N₂O フラックス、アイソトポマー比な どの経日変化

告書で挙げられている N₂O の各発生源の平均アイソトポマー比を推定した(図 35)。さら に IPCC 報告書で推定されている各発生源のフラックス(年間放出量)で重みをつけること により全発生源の平均アイソトポマー比をボトムアップで推定した(図の米印)。一方、大 気観測により得られた対流圏と成層圏下部における値、対流圏の経年変化、発生源のフラ ックスの総和(成層圏での消滅量と対流圏の濃度増加から計算される値)を用いて、発生 源の重みつき平均アイソトポマー組成をトップダウンで推定することができる(図の+印)。 ボトムアップとトップダウンの推定値を比較すると、δ¹⁵N^{bulk} と SP については前者が後者 よりも有意に低い値となった。個々の発生源について見積もった平均アイソトポマー比の 推定値に大きな誤差がないとすれば、このことは計算に用いた各発生源のフラックスが正 確ではないということを示している。



図 35. 種々の発生源と対流圏大気中の N2O アイソトポマー比



上源の

フラックスを推定誤差範囲内で変化させてボトムアップの推定値がトップダウンの推定値 に近づく条件を求めた。図 36 に示すように、海洋、畜産などのフラックスを大きく、熱帯 土壌、農耕土壌などのフラックスを小さくすると、δ¹⁵N^{bulk} と SP の不一致が改善されるこ とがわかった。したがって、アイソトポマー比を利用することにより N₂O の全球収支に新 たな制約を与えることができた。今後、各発生源のアイソトポマー比の変動要因の解明が 進めば、より正確な平均値(代表値)の推定が可能となり、上記のようなフラックス推定 の精度が高まると期待される。

一方、本研究ではアイソトポマー比が N₂O 生成・消滅過程の複雑な履歴を解析する上での有効な指標であることも示された。たとえば微生物起源の N₂O 比較的低いアイソトポマー比をとることが多いが、還元を受けるとこれらの値は増加する。その増加率(分別係数)は反応に固有の値をとるので、N₂O 還元が起これば図 5 のようなアイソトポマー比の相関図において、一定の傾きをもった直線上にデータが分布することになる。このような情報は濃度観測のみでは得られない。また人為発生源の N₂O アイソトポマー比は用いられる削減技術に依存して大きく変化することが明らかになった(たとえば自動車の排ガス浄化用触媒の劣化度、下水処理過程における生物反応処理法やその運転条件)。したがって、対象とする環境や産業技術の診断にアイソトポマー比が活用されることが期待される。

(2)-B-1. グローバル窒素循環モデルを用いた N₂O 収支の解析

グローバル窒素循環モデルの構築に際して、硝化、脱窒それぞれの寄与を含めた定常状 態での土壌、河川、海洋からの N₂O 排出量に関して、いくつかのフラックスの組み合わせ が抽出された(表 3)。これらのケースでは、いずれも対流圏 N₂O 濃度プロファイルの変遷 に関して、計算値と観測値で良好な一致がみられた。厳密には、全ての窒素循環プロセス についてフラックス値の妥当性を検証する必要があるが、現状で得られる観測データから は、表 3 のどのケースが最適であるかを選定することまではできなかった。窒素収支に基 づいて、最適なフラックスの抽出を図るためには、いくつかのパラメータについて早急に 観測データを整備する必要がある。このようなパラメータとして、具体的には、非生物性 窒素固定量および NO_x沈着量の重要性が示された。

表 3. 定常状態における土壌、河川、海洋からの N₂O 排出量の推定値(TgN/yr)

				河川			海洋		
	硝化	脱窒	合計	硝化	脱窒	合計	硝化	脱窒	合計
Case1	5.09	2.09	7.14	0.04	0.22	0.26	1.8	1.5	3.0
Case2	4.01	2.13	6.14	0.06	0.20	0.26	2.4	2.0	4.0
Case3	2.99	2.15	5.14	0.06	0.20	0.26	3.0	2.5	5.0
Case4	1.95	2.19	4.14	0.08	0.18	0.26	3.6	3.0	6.0

これに対して、新たなパラメータとして窒素同位体比を導入することにより、モデルの 不確定性に対して制約条件の強化が可能となった。すなわち、成層圏、対流圏、土壌およ び海洋から排出される N₂O の窒素同位体比について、各ケースで計算を行った結果、土壌 からの窒素同位体比において顕著な差が生じることが示された(図 37)。土壌からの N₂O の窒素同位体比に関して、現在知られている文献値は 2000 年の予測値の1点のみであるが、 この値が適切なものであると仮定すると、最適なケースとしてケース 3 が選定されること になる。一方、アイソトポマーの導入については、対流圏 N₂O のα位およびβ位の窒素同位 体比の計算値に対して観測値のばらつきが大きすぎるため、現時点では十分な制約を与え るには至っていない。しかしながら、各ケースにおいて、α位およびβ位それぞれの N₂O に ついて、成層圏での NO_xへの光酸化の際の同位体分別係数に顕著な差が生じることが明ら かとなった。したがって、これらのパラメータを計測することにより、今後、アイソトポ マーの観点からもモデルの信頼性を向上させることが可能になると考えられる。

今回の研究では、窒素循環プロセスについて、フラックス値の確定にまでは至っていない。しかしながら、上述のような種々のパラメータについて観測データを整備することにより、今後、不確定性の高いパラメータの変動幅を減少させ、より信頼性の高いモデルを 構築していくことが可能になると考えられる。

このようなモデル研究の最大の特色は、モデルの構築を通して、窒素循環に関する現状 での知見を把握し、将来的に必要となるパラメータの洗い出しを行うことができる点にあ る。特に、今回のモデルは、N₂Oのみならず、その他の窒素化学種全てを含めたグローバ ル窒素循環モデルであるため、N₂O以外の窒素化学種が N₂O収支に及ぼす影響や、逆に N₂O
が他の窒素循環プロセスに及ぼす影響についての解析までが可能となっている。さらに、 NO_xを初めとする、その他の環境汚染物質に主眼を置いた解析も行うことができる。これ らの点は、今後の研究の展開に際して、本モデルの有用性がきわめて高いことを示唆して いる。



図 37. 土壌排出 N₂O の窒素同位体比の経時変化、2000 年における土壌排出 N₂O のδ¹⁵N について、ケース 3 のみが Rahn and Wahlen (2000)の見積もり結果を再現できる。

(2)-B-2. 窒素循環システムへの人間活動の影響の解析

モデルを用いた解析により、大気、陸域、海洋の各窒素リザーバーについて、人間活動 による影響の差が明瞭に示された(図 38)。大気リザーバーについては、N₂を除く全ての 窒素化学種について、産業革命以降で顕著な増加が確認された。これらのガス成分は大気 中での濃度が希薄であるため、人間活動による影響を受けやすいと予想される。同様に、 陸域についても、生物態窒素および土壌中の各成分(N₂O、NO_x、PON、NH₄⁺、NO₃⁻)につ いて増加傾向が示された。これは、1500年以降の農業起源の窒素注入量の増加に起因して いる。一方、海洋のリザーバーについては、大気と直接リンクしている表層のN₂Oを除く と、あまり変化がみられなかった。実際には、河川を経由して、陸域から多量の人為起源 窒素が海洋沿岸域に流入しているが、今回のモデルでは海洋が外洋域を含めたリザーバー として扱われているため、影響が顕著にならなかったものと考えられる。

今後、このような解析をより詳細な空間スケールで継続して行っていくことにより、人間活動の自然界に対する影響について、時間的、空間的な波及状況の理解を促進することが可能となる。これらの成果は、一般市民を含めた社会に対する警鐘の観点からも、有効な指標になり得るものと考えられる。



図 38. 各リザーバーにおける窒素量の経時変化、縦軸は定常状態における窒素量を基準とした場合の増加 率を表わす。(上)大気、(中)陸域、(下)海洋。

(2)-B-3. N₂O 収支に影響を及ぼす因子の抽出

フラックスの感度解析により、窒素循環プロセスには、対流圏 N₂O 濃度を増加させるプロセスと減少させるプロセスがあり、対流圏 N₂O 濃度に及ぼす影響は、個々のプロセスで、時間および濃度値のスケールが大きく異なっていることが明らかとなった(図 39)。ここで注目すべきことは、N₂O に直接関係するプロセスのみならず、それ以外の間接的なプロセスについても、対流圏 N₂O 濃度に大きな影響を及ぼし得る点である。特に、陸域の生物活動については、N₂O に直接関係するプロセスよりも大きな効果を持つものも確認された。 一方で、海洋のプロセスについては、時間スケールが 1,000 年程度と、陸域プロセスと比較して長くなることが示された。



図 39. 対流圏 N₂O 濃度に及ぼす各窒素循環プロセスの効果、縦軸は、対流圏 N₂O 濃度について、100 万 年後の計算値と過去の定常状態値(265ppbv)の差の絶対値を示す。また、横軸は対流圏 N₂O 濃度への影響が開始するまでの時間を表わす。

今回行った感度解析からは、対流圏 N₂O 濃度に及ぼす各窒素循環プロセスの効果が明瞭 となった。これらの結果からは、逆に、対流圏 N₂O 濃度の増加を抑制するために、どのプ ロセスに注目して重点的に対策を施すべきかについて有用な情報が得られることとなる。 このような手法は、今後の温暖化対策の促進に向けて、有用なツールになることが期待さ れる。

(2)-C-1. CH₄の各ソースのアイソトポマー比

(1)-C で示したように、各種発生源あるいは大気試料に対して炭素・水素同位体比の両方の計測を適用した場合、従来の炭素同位体比のみの適用に比べ、より詳細に発生源を区別できる可能性や、また未知の CH₄ 発生源を発見できる可能性が明らかになった。

同位体比情報はモデルなどに組み込むことによって、全球的あるいは地域的な CH₄ 収支 を見積もる際の制約条件としても利用できる。これまで各発生源の同位体比は一定として モデルには利用されてきた。本プロジェクトによって行われた様々な観測から、各発生源 CH₄の同位体比は発生環境要因により大きく変動することも明らかになってきた。したが って、同位体比情報をモデルに利用する際、一定値(定数)としてではなく、ある環境条 件の関数として記述される変数として利用することが、詳細なモデル解析を行う際に必要 となる。

本プロジェクトでは、人為発生源として重要なバイオマス燃焼に注目し、燃焼模擬実験 を行い、アイソトポマー比が、発生条件の関数として表すことが出来るかどうかを検証し た。模擬実験の結果から、アイソトポマー比は燃焼効率および燃材(基質)の同位体比と 関連付けられることが明らかになった(図40)。さらに、地域的・全球的バイオマス燃焼の 燃焼効率および植生に関する情報を用いることで、バイオマス燃焼によって放出される CH₄の全球的アイソトポマー比の代表値を推定することが出来た。(Yamada et al., 2006)。

本プロジェクトで得られた炭素・水素同位体比および文献値を用いて、現在提案されて いる収支見積もりの評価を行った。評価方法は、各発生源のフラックス見積もり値と同位 体比を用いて全発生源の重みつき同位体比平均値を計算し、それを大気 CH4の観測値から 消滅過程を考慮して得られる全発生源の同位体比と比較する。両者が一致すれば、各発生 源のフラックスは正しく、一致しなければフラックス見積もりのいずれかに間違いがある と判断する。また、一致しない場合、同位体比のずれ方からどの発生源の見積もりが間違 いかを推測することができる。ここでは、Bousquet et al. (2006)の結果を検証した。彼ら は CH4 濃度観測値から、大気輸送化学モデルを用いて、各発生源のフラックスおよび炭素 同位体比を見積もっている。



Combustion Efficiency (%)

図 40. バイオマス燃焼によって放出される CH₄の同位体比と燃材である植物の同位体比の差を燃焼効率に対してプロットしたもの

表 4. 大気 CH₄の観測値から消滅過程を考慮して得られる全発生源の同位体比と各発生源のフラックス見 積もり値と同位体比を用いて計算した全発生源の重みつき同位体比平均値との比較

	$\delta^{13}C$	δD
大気CH₄観測値から消滅過程を考慮し て得られる全発生源の全球平均値	-53	-292
各発生源のフラックス推定値と同位体比 から得られる全発生源の全球平均値		
Bousquet et al., 2006	-52	
本研究	-54	-259



図 41. 大気 CH₄、および大気 CH₄から消滅過程を考慮して得られる全発生源の平均値および各発生源の炭素・水素同位体比とそれらの重みづけ平均値

表4と図41に結果を示した。炭素同位体比に関しては、本研究の結果は大気の観測値から予測される値と1‰以内で一致する。すなわちフラックス見積もりが正しいことを示唆している。ところが、水素同位体比は30‰のずれが生じており、両方の同位体比を同時に説明できないことから、この見積もりが正しくないことを示している。フラックス見積もり を評価するのに、炭素・水素同位体比の両方を用いることが有効である。また、水素同位体比の結果の不一致は、バイオマス燃焼や石炭・工業起源などの相対的に水素同位体比の高い発生源を過大評価している可能性が考えられる。

以上は、あくまでも計算に用いた各発生源の同位体比が正しいと仮定した場合の議論で ある。上述したように、各発生源の同位体比は、環境要因によって大きく変動しているこ とがわかってきており、さらに発生源によってはまだ研究例が少なく不確実性の高いもの もある。今後は、各発生源の研究を増やすとともに、バイオマス燃焼の研究で示したよう に、定数ではなく、環境要因の関数と記述していくことで、フラックス見積もりの詳細な 評価が可能になると思われる。

本研究において、いくつかの CH₄の人為発生源のアイソトポマー比とその変動要因を推 測することが出来た。さらに、重要な発生源について計測値が増えていくことと思われる。

これらは、モデル解析を用いた全球 CH₄ 収支の研究において重要なパラメータとして使用され、CH₄ 収支がより正確に明らかにされていくと期待される。

また、いくつかの CH₄の基質有機物に関して、アイソトポマー計測法を開発することが 出来た。これらは CH₄の発生メカニズム・変動メカニズムに関してより詳細な情報を与え るツールとなりうる。また、環境研究のみならず、食品・医療など様々な分野において利 用可能であり、それらの分野でアイソトポマー解析が発展する契機となる。

(2)-C-2. CH4 関連有機物の同位体比計測法の開発

マイクロ固層抽出法法(SPME 法)とガスクロマトグラフー同位体比質量分析法 (GC-IRMS 法)を組み合わせることで(図 42)、水中にミリモル量で存在するエタノール のアイソトポマー比(水素・炭素・酸素同位体比)の計測法を開発した(Yamada et al., 2007)。



図 42. 水中エタノールのアイソトポマー比計測に用いたシステムの概要

アミノ酸の一つであるアラニンについて、分子内の3つの炭素のそれぞれの炭素同位体 比を決定するために、図43に示したような酵素反応と同位体比質量分析法を組み合わせた 計測法の構築を目指した。アラニンをアセトアルデヒドまで分解することが出来れば、熱 分解一同位体比質量分析法を用いてアセトアルデヒドのカルボニル基およびメチル基の炭 素同位体比を決定することができ、その結果から元のアラニンの不斉炭素およびメチル基 の炭素同位体比を決定することができるようになった。同位体比をより精度よく決定する ためには、酵素反応によって得られる生成物(ピルビン酸、ピルビン酸のカルボキシル基 に由来する CO₂およびアセトアルデヒド)の収率を上げる必要がある。

アセトアルデヒドの分子内炭素同位体比分布の計測法を開発した。



図 43. アラニンの分子内炭素同位体比を計測するための酵素反応による反応スキーム

(2)-C-3. C₂-C₅ 非メタン炭化水素類 (NMHCs) の大気化学的役割

非メタン炭化水素類は強力な温室効果を持つ対流圏オゾンの前駆体であるとともに、OH ラジカルの濃度分布(大気酸化能)に影響する物質として大気化学的に重要な物質である。図 44 に一例として示すように、エタンのδ¹³C は、都市域起源のエタンが外洋域大気への輸送 中に生じる希釈/混合プロセスを調べるためのよい indicator となると考えられる。プロパン の外洋域大気中における分布は、海洋起源の影響を大きく受けている可能性が示唆された。 プロパンの外洋域大気中における海洋からの寄与を、同位体を用いて定量化できる可能性 を示すことができた。同位体計測は、洋上大気環境における C₂-C₅ NMHCs の収支推定等に 有益な情報をもたらすツールになり得ると考えられた。



図 44. ethane と propane の混合比およびδ¹³C の緯度分布

(2)-D-1. 南中国の高分解能炭酸塩・有機炭素同位体化学層序

約6億年前の掘削試料を用い、多細胞動物が初めて出現する前後の古環境解析を高分解 能で行うため、炭酸塩炭素および有機炭素の同位体組成分析を自動化し、多数試料の分析 を行った。掘削試料の炭酸塩・有機炭素の同位体組成を従来法により100試料分析し、予 察的な結果を得た(図45)。先カンブリア・カンブリア紀境界前後で炭酸塩同位体組成が 8~10%もの増減を示すことが明らかになり、環境激変が明らかになった。また、その後の カンブリア初期ではより細かな変化が見られた。自動化分析法の確立を行うことにより分 析試料数を大幅に増し、高分解能プロファイルを得ることで高精度の環境変動解析を行い つつある。



図 45. 南中国における約6億年前の掘削試料の炭酸塩炭素および有機炭素の同位体層序 (2)-E-1. 水の電気分解によるアイソトポマー計測

電気分解法により水のすべてのアイソトポマー (D/H、¹⁷O/¹⁶O、¹⁸O/¹⁶O) がほぼ同時に 分析可能となる。本方法の特長を従来法との比較として表 5 にまとめる。現在最も汎用さ れているのは平衡法であるが、CO₂ガスの質量分析であるため、質量アイソトポマーであ る ¹³C¹⁶O¹⁶O 分子と¹²C¹⁷O¹⁶O 分子が同じ検出器で捕捉されてしまい、¹⁷O/¹⁶O 分析ができな い。また、完全に自動化されているものの、同位体交換平衡に達するまでの時間が必要で あり(酸素で約 10 時間、水素で約 1 時間)一日の測定数に制限がある。酸素同位体比につ いては、BrF₅や F₂、CoF₃などのフッ化物を用いて水を酸化させ O₂態に変換して測定する 方法があるが、これらのフッ化物の安全性の問題、反応過程で有毒な HF ガスが発生するな どの問題点が挙げられる。水素同位体比に関してはウラン、亜鉛、クロムなどの金属を用 いた還元法があり、自動化・微少量試料の分析が可能である。フッ化物法・還元法につい ては酸素・水素いずれかの同位体比しか測れない。電気分解法は水素・酸素の同時分析が 可能であり、分析時間も短く、有毒ガスの発生もない。また、原理的には微量分析も可能 である。今後、電気分解法の自動処理化を推進することにより、同位体分析、特にこれま で技術的な困難さからほとんどデータの蓄積がなかった、¹⁷O/¹⁶O に関する知見がさらに広 がるものと期待される。

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	表 5.	従来法との	比較	X
---------------------------------------	------	-------	----	---

	平衡法	フッ化物法	還元法	電気分解法
対象	水素・酸素	酸素	水素	水素・酸素
¹⁷ O分析	×	0	—	0
利点	自動化・商品化済	微量試料可	自動化・商品化済 微量試料可	分析時間短い 自動化可 微量試料可
欠点	分析時間が長い 微量試料不可	自動化困難 有毒ガス発生	水素のみ	

(2)-E-2. 平衡装置を用いたマイクロリットルレベルの単一水試料からの水素・酸素同位体 測定

水の安定同位体比は古気候復元や水循環解析など、さまざまな分野で利用されている。 広く普及している簡易で高精度な測定手法は同位体平衡法だが、通常は数ミリリットル(液 体)の水が必要(Horita et al., 1989, Horita, 2004)であったので、水蒸気、土壌水、植物体の水 分などは、必要試料量を採取することが困難であった。地球規模での水循環解析にむけた 水蒸気試料の測定のためには、第1に、必要試料量を減らし、しかも多数の試料を測定で きること、第2に、d-excess も含めた解析が必要(eg., Vimeux et al., 2001)で、そのために は、δD とδ¹⁸O を両方とも高精度で測定できることが必要である。

まず、同位体交換平衡の理論式が一定の条件下では簡単にまとめられることに注目して、 理論的な測定可能条件を求めた。次に、2つの標準試料を用いて、マイクロリットルレベ ルの測定をこころみた(表 6)。これまでの実験で、50マイクロリットルの単一水試料での測 定が可能であることを確認した。反応容器の諸要素(水温、試料量、ガス量など)のバラ ツキを小さくし、反応容器の大きさ、平衡ガスの導入、ピペットの精度の高精度・高確度 化を行い、~50µLの水試料の同位体比の多数自動計測を可能とした。また、広く利用され ている平衡装置が利用可能であるのに加えて、同一試料での高精度な水素・酸素同位体比 測定が可能である。

表 6. 様々な試料水の測定結果

	海水(−1.4	1 ‰)	_ 氷山の氷(-2	84.5‰)	南極内陸の	雪(-396.2‰)
試料量(mL)	δD(‰)	1σ	δD(‰)	1σ	δD(‰)	1σ
1.00	-1.1	0.4	-284.0	0.3	-396.5	0.2
0.10	-1.4	0.7	-284.3	0.4	-396.8	0.9
0.05	-0.6	0.6	-284.1	0.6	-396.5	0.5
0.01	1.2	1.5	-283.6	0.7	-397.3	1.2

	海水(-0.	37‰)	水山氷(-36	.54‰)	南極内陸の	雪(-51.07‰)
_ 試料量(mL)	δ ¹⁸ O(‰)	1σ	δ ¹⁸ O(‰)	1σ	δ ¹⁸ O(‰)	1σ
1.00	-0.37	0.01	-36.54	0.02	-51.14	0.03
0.10	-0.37	0.02	-36.52	0.04	-51.15	0.02
0.05	-0.37	0.01	-36.46	0.07	-51.09	0.11
0.01	-0.35	0.07	-37.04	0.15	-51.39	0.43

(2)-E-3. 溶存酸素の3種同位体の計測と解析

本研究のうち、(1)-E-1~5までについては国際誌に掲載済みであり、(1)-E-2と6については特許申請中である(公開)。溶存酸素の三種同位体に関して国内外の他研究機関のうちもっとも報告例が多く、世界をリードしているといってよい。今後は本手法をより広域の海洋観測に展開し、光合成量または気体輸送量に関するマッピングを行うことが目標である。

(2)-E-4. ドームふじアイスコアで解読された古気候変化

南極の局地効果を考慮して d パラメータ (= $\delta D - 8 x \delta^{18} O$)の解釈をすすめ、海面水温やドームふじにおける降雪の水蒸気起源の過去 30 数万年の変動を明らかにした。ヴォストークアイスコアとの詳細な対比から、南極の局地効果の定量的な解析を行い、Nature 誌に公表した(図 46)。



図 46. ドーム F とヴォストークの 2 つの氷床コアの比較から得られた過去 34 万年の気候変化(Watanabe et al., Nature, 2003)

(2)-F-1. 太古代の硫化物や硫酸塩に見られる硫黄同位体異常:現在の成層圏環境との比較 20-30 億年前以前の地層に含まれる堆積岩硫酸塩・硫化鉱物が非質量依存同位体分別

(MIF)による硫黄同位体異常を示すという最近の発見は地球初期の硫黄循環を解析する新 たな可能性を示した(Farquhar et al., 2000)。この同位体異常の原因は地球初期の大気が貧酸 素状態であったことに由来すると考えられている。オゾン層の無い貧酸素大気大気中では 火山性の SO₂ のガスが光分解する過程で同位体異常 (MIF) が生みだされ、これによって 太古代の海洋中では負の Δ^{33} S 値 (= δ^{33} S – 0.515 x δ^{34} S) を持つ硫酸がとけ込んでいた一方、 還元的な硫黄は正の Δ^{33} S 値をもったと説明されている(Farquhar et al., 2001; Ono et al., 2003)。 したがって、太古代の硫化物や硫酸塩の4種硫黄同位体分析 (32 S, 33 S, 34 S および 36 S) は硫 黄の起源の情報を与えると共に、太古代の還元的な環境下での生物地球化学的循環の理解 を深めることに役立つと思われる。我々は多種硫黄同位体分析のための化学的抽出法とフ ッソ化システムを構築し、その分析を行った。用いられる岩石試料は太古代から原生代の 堆積岩、火山岩、熱水岩脈と広範なものである。その予察的な結果をは図 47 に示す。同位 体比異常を示す Δ^{33} S値は各時代で変動幅を持つものの、その最大値は 27億年前以前ではそ れ以後(27-25億年前)のものより小さいらしい。これら同位体異常の小さい時期は海水組 成に対する熱水活動(Δ^{33} S = 0‰)の寄与が大きかった可能性がある。また、 Δ^{33} S と Δ^{36} S (= δ^{36} S – 1.91 x δ^{34} S)に負の相関があり、SO₂の光分解模擬実験の結果(投稿準備中)と調和的でこの アノーマリは大気光化学起源であることが支持された。



図 47. 太古代の硫化物や硫酸塩に見られる硫黄同位体異常

4.2 レーザー分光開発グループ

(1) 実施の内容

(1)-1. 研究のねらい

アイソトポマー分析の主要な手段である質量分析法は、高感度ではあるが、質量が等し いあるいは非常に近いアイソトポマーを分離することが難しい。例えば、¹²CH₄ と ¹²CDH₃ は質量差が僅かである。また、分子を壊してイオン化する場合が多く、その場合は、その 分解効率の質量依存性が問題となる。これに対し、レーザー分光法による吸収強度測定は、 このような質量による制約はない。レーザー分光法のスペクトル分解能では、それぞれの アイソトポマーは分離されたスペクトル線を持つ。また、レーザー分光法は試料を壊す必 要なない非破壊測定法である。

SORST に先行した CREST の期間中、レーザー分光法によるアイソトポマーの定量測法 開発では波長 1.5~2.0 µm 帯の近赤外領域で研究を行ってきた。この波長領域では光通信用 に開発された高性能で使いやすい半導体レーザーが光源として使える。また、光学素子も 豊富で電気的制御も容易であるため量子限界に近い感度を達成した。しかし、この波長領 域では分子の吸収強度は小さく、分子の検出感度としては十分とはいえなかった。また、 ドップラー効果により広がったスペクトル線が互いに重なりあい、これが精密な定量測定 の障害となることが CREST の研究で明らかになった。

SORST では、波長 3 µm 帯の中赤外領域でレーザー分光計測法の開発を行う。この波長 領域には重要な OH、NH、CH 基の伸縮振動の基本振動スペクトルがあり、その吸収強度は 近赤外領域の吸収に比べ2桁以上強い。このため、検出感度と比決定精度の向上が期待で きる。また、スペクトル線が重なる問題を解決するためにサブドップラー分解能をもつ分 光システムの開発をする。これにより複雑なスペクトルをもつ原子数の大きい分子もアイ ソトポマー計測の対象となる。

(1)-2. 光源開発

波長3µm帯の分光計測用光源として差周波法を採用した。直接3µmの光を発生する半 導体レーザーの技術水準は未成熟で、鉛塩系の半導体レーザーはヘリウムを使った冷却が 必要であり、量子カスケードレーザーはパルス発振しか得られないなど精密計測には不向 きである。一方、差周波法は、位相整合が必要で、大きな光出力を得ることは難しいが、 高性能の近赤外半導体レーザーを励起光源に使え、単一周波数、連続発振で広い同調可能 波長域をもつ光源が得られる(図 48)。また、最近は擬似位相整合と導波路型素子の開発が 進み高効率で使いやすい非線形結晶が入手できるようになっている。



図 48. 差周波発生による中赤外光源

一方、サブドップラー分解能を目指すには光源の線幅狭窄化と光パワーの増強が必要と なる。前者のために狭線幅の近赤外光源を採用し、また、後者のために光共振器型吸収セ ルを採用する。光共振器を使うと同時に感度も向上する。

波長 3 μm 帯でスペクトル幅数 100 kHz の連続同調可能な中赤外光源を製作した。波長 1550 nm の外部共振器型半導体レーザー光をファイバーアンプで 200 mW に増幅し、 Nd:YAG レーザー(波長 1064 nm、出力 500 mW)とダイクロイックミラーで重ね合わせ、 レンズで絞って PPLN 結晶に入射する。この結果、出力 15 μW、スペクトル幅数 100 kHz、 同調可能波数領域 2922-3013 cm⁻¹の中赤外光が発生した。

発生した中赤外光は励起用近赤外光を除く Ge フィルターとコリメート用の CaF2 製レンズを透過して、試料ガスを封入した吸収セルに入射する。セルの透過光は InSb 検出器で検知され信号処理系へ送られる。図 49 に分光計のブロック図と光源の性能を示す。



図 49. 開発した中赤外分光計: ECLD 外部共振器ダイオードレーザー、DFB 分布帰還型ダイオードレー ザー、DM ダイクロイックミラー、PPLN 周期分極リチウムナイオベート

(1)-3. ドップラー分解能分光

開発した光源を用いて CH₄分子の線形吸収スペクトルを記録した。長さ 30 cm の短い吸 収セルをシングルパスで使っているが、約 0.1 Torr の試料量で ¹³CH₄の遷移や ¹²CH₄の禁制 遷移も観測した。このことから中赤外領域の吸収強度が大きいことが再確認された。 分光計の最小検出可能相対吸収量 $\Delta I/I = 3 \times 10^{-3}$ が得られた。

(1)-4. ¹³CH₄/¹²CH₄同位体比決定のために最適な遷移の組み合わせ

¹³CH₄/¹²CH₄同位体存在比精密測定のために最適な遷移を波長 3.3µm 帯で探査した(図 50)。 その結果、たいへん条件の良い遷移の組み合わせを見つけることができた。表 7 に選んだ 遷移とこれに関するデータを具体的に示す。

表 7. 最適な遷移の組み合わせ (HITRAN DATA BASE)

	遷移周波数(cm ⁻¹)	強度(cm molec ⁻¹)	振動バンド	下準位 J
$^{12}CH_{4}$	2947.4246	1.49 e-21	$v_2 + v_4$	6
¹³ CH ₄	2947.6970	1.15 e-21	V3	6

以下にこの組み合わせのもつ長所を挙げる。

1)¹³CH₄の遷移は波長 3.4µm 帯の¹³CH₄の遷移中第2番目の吸収強度を持つ。

2)¹²CH₄ と¹³CH₄の吸収強度はほぼ等しく測定系の線形性やダイナミックレンジの問題が 生じないため高精度の測定が可能である。

3) 両遷移とも他の吸収線と遷移周波数が離れており、それらの影響を受けない。周波数 2947.6679 cm⁻¹ に強度 5.16 e-20 cm molec⁻¹の¹²CH₄の吸収線があるが、0.0291 cm⁻¹離れてい るので重大な干渉はない。また、この遷移を使って中赤外光ゼロのレベルを校正すること ができる。

4) 下準位の回転量子数Jが共通なので温度変化による誤差がきわめて小さい。

5) 2 遷移はわずか 0.27cm⁻¹ しか離れておらず一個の光源(半導体レーザーや差周波光源) で周波数掃引できる範囲内にある。



図 50. 最適な遷移の組み合わせ HITRAN DATA BASE の数値を使って計算したスペクトル

(1)-5. ¹³CH4/¹²CH4 同位体比測定

(1)-4の遷移を使って同位体比測定を行った。

図 51 のように光強度 I_0 の光が長さIの吸収体を透過して光強度がIになった。



図 51. Lambert-Beer 則

この時、Lambert-Beer 則により

$$I = I_0 \exp(-\alpha c l)$$

の関係がある。ここで、 α は単位濃度あたりの吸収係数、cは濃度を表す。これから ¹³CH₄ と ¹²CH₄ の吸収線について入射光収強度 I_0 と透過光強度 Iを測定すると、



の関係から、 αc の比がわかる。さらに、標準試料と αc の比を比べれば濃度cの比が決定できる。

図 52 に測定に使ったスペクトルを示す。吸収線のない部分から試料ゼロの直線、飽和した吸収線から入力光ゼロの直線を引く。これを使って、各同位体の入射光収強度 I_0 と透過光強度Iを測定する。試料圧力は 200mTorr, 試料長は 188cm, S/N はおよそ 550 であった。この測定を 3 日間 31 回繰り返し、その再現性として 3‰を得た。



図 52. ¹³CH₄/¹²CH₄測定のスペクトル

(1)-6. ¹²CDH₃/¹²CH₄同位体比決定のための遷移の探索

¹²CDH₃/¹²CH₄同位体比精密測定のために適した遷移を波長 3.3µm 帯で探査した。図 53 にその一例を示す。¹²CDH₃は分布数が ¹³CH₄より少なく感度を高めるために周波数変調分 光を採用した。試料圧力は 14Torr、試料長は 188cm である。S/N は約 50 で、再現性は 18‰ を得た。



図 53. ¹²CDH₃/¹²CH₄同位体比測定の遷移

波長 3.4μm 帯用の光共振器型吸収セルを製作し、CH₄分子のサブドップラー分解能飽和 吸収スペクトルの観測に成功した。差周波システムの出力 15 μW は飽和吸収を観測するた めには小さすぎる。これを光共振器に入射すると、図 54 右のように、定在波の腹ではその 実効的パワーは 200 倍の 3 mW に増強される。これは圧力数 mTorr の CH₄分子の吸収線を 飽和させるには十分であった。また、図 54 左のように、光は試料を何度も透過するので実 効吸収長が伸び感度が向上する。



図 54. Fabry-Perot 共振器吸収セル

また、図 55 に製作した Fabry-Perot 共振器吸収セルの写真を示す。鏡の間隔は 32 cm、低膨 張ガラス製で、共振器長を調整するために PZT がついている。

^{(1)-7.} サブドップラー分解能分光



図 55. 製作した Fabry-Perot 共振器吸収セル

図 56 に実験系のブロック図を示す。光源の周波数を共振器の共振周波数に安定化するために Pound-Drever-Hall 法を用いている。1.55µm 光は電気光学変調器(EOM)を通り 10MHz の周波数変調を受ける。共振器からの反射光を高速検出器で検知して 10MHz 成分を位相敏感検波して誤差信号とする。これを外部共振器レーザーの回折格子とレーザー電流にフィードバックしている。図 57 に写真を示す。



図 56. 実験装置、ECLD 外部共振器ダイオードレーザー、EOM 電気光学変調器、FA ファイバーアン プ、DM ダイクロイックミラー、PPLN 周期分極リチウムナイオベート、PZT ピエゾ素子



図 57. 実験装置の写真

図 58 に観測された¹²CH₄の飽和吸収を示す。スペクトルの半値全幅は 650kHz でドップ ラー幅 280MHz に比べ 1/430 と狭い。線形吸収に比べ相対強度は 1.2%であった。また、¹³CH₄ でも飽和吸収を観測している。



図 58. 観測された飽和吸収

分解能が上がると、スペクトルが複雑な重く大きな分子や環境試料の分析に威力を発揮することが期待される。

(1)-8. 導波路型 PPLN を使った分光計

2004年にNTTが差周波発生用導波路型 PPLN を開発した。従来のバルク型に比べ、長い距離光を強く閉じこめることができるため、変換効率が飛躍的に向上した。我々の使っていたバルク型素子では変換効率 0.1%/W、最大出力 40µW が、入手した導波路型では変換効率 34%/W、最大出力 560µW を得た。

図 59 に導波路型 PPLN を使った分光計のブロック図を示す。光は光ファイバーで伝送され、導波路型 PPLN へは顕微鏡下で調整して導入する。



図 59. 導波路型 PPLN による中赤外分光計

図 60 に導波路型 PPLN を使った分光計で記録した CH₄ の吸収スペクトルを示す。試料圧 力は 1Torr、試料長は 29cm である。左は矩形の素子を使った場合のスペクトルで、出力光 強度の 40%のフリンジが現れている。これは素子端面での光反射が原因とわかり、端面を 斜め研磨した。その結果、図 60 右のスペクトルが観測された。フリンジは 0.3%まで減少 しており、高感度分光が可能となった。





矩形導波路型PPLN

端面を斜め研磨した導波路型PPLN

図 60. CH₄の吸収スペクトル

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

(2)-1. 導波路型 PPLN を用いた分光計の開発

導波路型 PPLN を使った差周波法により、約 100kHz の狭いスペクトル幅、100cm⁻¹近い 広い同調波長域、1mW 弱程度の出力をもつ光源を製作し、これを用いた高感度高分解能分 光計を開発した。

中赤外光を差周波法で発生し分子検出に用いる研究は多く行われているが、スペクトル 幅が狭いものは少なく、導波路型 PPLN を使っているのはおそらく本研究のみである。

本分光計は、同じ光強度を得るために励起光源の出力がずっと小さくて済み、可搬型分光計を作るためには最適である。

(2)-2. ¹³CH₄/¹²CH₄同位体比の精密測定

¹³CH₄/¹²CH₄同位体比決定のために最適な遷移の組み合わせを世界に先駆けて見いだした。 また、これを用いて吸収強度比の測定を行い、再現性 3‰を得た。この組み合わせは多くの 好条件が重なっており、将来活発に利用されると考えている。

(2)-3. ¹²CDH₃/¹²CH₄同位体比の精密測定

¹²CDH₃/¹²CH₄同位体比決定のための遷移を探索し、再現性 8‰が得られる組み合わせを見いだした。この再現性は光源の安定化により CH₄と同程度の 3‰が得られると考えている。 アメリカ NIST のグループが独立に同じ遷移をみつけだし測定している。

(2)-4. サブドップラー分解能分光

¹²CH₄と¹³CH₄で飽和吸収スペクトルの観測に成功し、スペクトル分解能を 430 倍向上させた。飽和分光スペクトルは差周波法により NBS と LENS のグループで、OPO で発生した中赤外光を使ってコンスタンツ大学(ドイツ)で成功しているが、光源のスペクトル幅が 我々のものより広いため観測されたスペクトルは広がっている。環境科学で重要なハロゲン化メチルはスペクトルの重なりが多くサブドップラー分解能の威力を示すには格好の対象と考えている。

5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

アイソトポマーの要素として、1)多元素同位体解析、2)非質量依存同位体分別、3)複数同 位体置換種、4)分子内同位体分布の4要素がある。どの要素が加わっても、0)単一元素同 位体解析である、アイソトープレベルの解析よりは高次の解析となる。本研究では、4つの 要素の全てに関わる研究を行っており、このように全ての要素でアイソトポマー計測・解 析を行っているところは、世界に類がない。

温暖化ガスのサイクルの解析に 0)の要素で関わっている研究機関は現在、国内外に多数 あり、同位体のレベルは一般的になってきたと言える。1)の要素で関わっているところも 増えつつある。しかし、2)、3)、4)の、いわゆる「アイソトポマー的な」要素については、 国内には、まだ稀で、国外にも少数である。特に、3)については、現時点で、東工大以外 に Caltech のみしか存在しない。2)の硫黄については、比較した国外の3研究室にとどまっ ている。

対象とする物質として、N₂O, CH₄, CO₂, H₂O, O₂, および関連の無機有機化合物、アルコー ル、アミノ酸などまでを計測・解析しているグループは類を見ない。時空間的にも、通常 は現在、あるいは、過去の、しかも、ある年代の試料についてが、一般的であるが、本研 究のように、初期地球から現在までを対象とするグループは数少ない。空間的にも通常は、 大気・海洋・陸域、あるいは限られた生態系を対象とすることが一般的であるが、成層圏 から深海、亜熱帯から極域、自然のソースから、人為ソースまでを対象とする研究課題は 世界に類を見ない。

本グループは、大気・海洋あるいは氷床コアを用いた観測による、いわゆるトップダウン型のサイクル解析と不均質な陸域や個別のソース・シンクの観測による、いわゆるボトムアップ型のサイクル解析をアイソトポマーというキーとなる標識で統合する研究を行っているグループとしても稀有な存在である。

海洋の溶存 N₂O のアイソトポマー比の解析は、これまで東工大吉田チームおよび、チーム員による研究および共同研究でしか行われておらず、測定はすべて東工大吉田研究室において行われたものである。2007 年現在、これまで共同研究を行ってきたハワイ大学のB.N.Popp氏の研究室において、測定が始まりつつある。このように、海洋における N₂O のアイソトポマー比の研究においては、他の研究機関の追随は許しておらず、国際的にも高く評価されている。また、国際的な研究枠組みである SOLAS^(注 1)および IMBER^(注 2)の共同研究プロジェクト(Joint SOLAS-IMBER Ocean Carbon Research)において、海洋における N₂O の循環解明が重点研究プロジェクトとして提案されている。特に N₂O のアイソトポマー比の解析は、新しい技術として有望視されている。

(注 1) SOLAS (Surface Ocean-Lower Atmosphere. Study) は、海洋と大気の境界を中心とした 地球規模の海洋生物活動も含む現象の解明、および地球環境の変化と大気-海洋間の複雑な システムとの間の相互作用を定量的に理解することを目的としている。地球圏-生物圏国 際協同研究計画(IGBP)と海洋研究科学委員会(SCOR: Scientific Committee on Oceanic Research)が、共同で後援している国際的な分野複合的な研究プロジェクトである。

(注 2) IMBER (Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research) は、海洋生物地球 化学的循環および生態系が、数年から数十年スケールのタイムスケールにおいて、地球環 境の変化にどの程度影響を受けるのか理解することを目的としている。IGBPと SCOR が、 共同で後援している国際的な分野複合的な研究プロジェクトである。

土壌における N₂O のアイソトポマー比の研究については、現在研究を行っている研究機関が増えつつあるが、国際的に見ても 10 ヶ所以下である。しかし、N₂O アイソトポマー比の標準ガスの国際的な基準がないため、当初はそれぞれが独自のスケールを使っており、値の比較ができない状況にあった。これまで東工大吉田チームを中心として、研究室間のキャリブレーションを行い、データの比較を可能となるようにしてきた。その結果、ドイツのマックスプランク研究所、ユトレヒト大学、ミシガン州立大学、ハワイ大学、ゲッチンゲン大学などが計測した N₂O アイソトポマー比と相互比較ができるようになり、N₂O アイソトポマー比の研究の進展に貢献してきた。中には、キャリブレーションによって相手の研究機関の N₂O アイソトポマー比の算出の問題点の発見につながり、データの信頼性向上に貢献できたものもあった。

N₂O アイソトポマー比測定、および CH₄同位体比測定については、世界中でその有効性 が認められ、現在様々な研究機関で測定環境を整備している状況であり、本研究はそれら の研究をリードしている。N₂O のアイソトポマーについては論文で方法をオープンにする だけでなく、研究のスタートをサポートするなどすることで、世界で計測できる研究室の 数が増えつつある。CH₄の炭素同位体を測定できる研究室は世界的にも 10 研究室程度にの ぼるが、重水素の計測までできるラボとなるとかなり数が絞られる。さらに温暖化ガスの 様々な基質(酢酸、硝酸、アンモニウムなど)についての微量同位体比測定までカバーし ている点、様々な生態系、化学プロセスを網羅している点から、地球温暖化研究における アイソトポマー比・同位体比利用でのリーダーシップを発揮していると考えられる。

対流圏 N₂O の収支に関しては、これまでにもいくつかのモデルが提示されている。初期 のモデルとしては、対流圏のみの 1 ボックスモデルや、成層圏、対流圏および海洋からな る 3 ボックスモデル等が挙げられる(Yoshida and Matsuo, 1983; Kroeze et al., 1999; Rahn and Wahlen, 2000)。これらのモデルでは、開放系において N₂O の全排出量と全吸収量を設定す ることにより、観測データと一致した大気 N₂O 濃度の再現が行われているが、個々の N₂O リザーバーや N₂O 循環プロセスまでは考慮に入れられていない。一方、Kim et al. (2000)に よる 4 ボックスモデル(成層圏、対流圏、陸域土壌、海洋表層)では、基本的な N₂O リザ ーバーが全て設定され、N₂O の循環に対して閉鎖系を採用しているが、N₂O 以外の窒素化 学種は設定されていない。

窒素循環の観点からは、Chameides and Perdue (1997)により、大気(N₂、N₂O、NO_y)、陸 域(生物態N、土壌N)、海洋(生物態N、無機態N)、堆積物有機態Nの合計8個の窒素 リザーバーから構成される窒素循環モデルが提示されている。さらに、Ver et al. (1999)は、 炭素、窒素、リン、硫黄の4元素を統合させた包括的な生物地球化学的モデルを構築して いる。いずれのモデルも窒素循環に対して閉鎖系を与えているが、N₂O 循環に焦点を当てたものではないため、大気-海洋間での N₂O 交換など、N₂O 循環に関する詳細なプロセスは含まれていない。

これに対して、本研究では、 N_2O 収支の解析を主眼とし、Chameides and Perdue (1997)の モデルをベースとして、主要な全ての生物地球化学的循環プロセスを考慮に入れたグロー バル窒素循環モデルの構築を試みた。その結果、 N_2O 収支に及ぼす他の窒素化学種の影響 やその逆についての解析が可能となった。これまで、 N_2O 収支に関して、窒素循環全体を 考慮に入れた研究は全く行われておらず、本研究が新規性に富むものであることが明らか である。また、窒素循環に関してこのような詳細なモデルを構築した例もほとんどなく、 N_2O のみならず、グローバル窒素収支の視点からも、本研究の重要性はきわめて高いと考 えられる。

CH₄の全球収支については、未だ不確定性が大きい。これは用いられるモデル解析のパ ラメータの不確実性に一因がある。CH₄のアイソトポマー比は全球収支を推定するうえで、 モデル解析上の重要なパラメータとして扱われ始めている。しかし、水素同位体比を含め たモデル解析はまだ少ない。さらに、各発生源のアイソトポマー比は定数として扱われて いるが、今後、本研究で提案したような変数としての扱いをモデル解析に取り入れること で、より正確な収支情報が得られると期待できる。それらモデル解析に重要なパラメータ を与える研究として本研究を位置づけることが出来る。また、様々な研究分野で有機物の アイソトポマーが利用され始めているが、本研究で開発した有機物アイソトポマー計測方 法は、それらの分野において利用されることが期待される。

分子分光学の興味から中赤外光を差周波法で発生し分子検出に用いる試みは70年代から 世界各地で行われた。レーザー光源、擬似位相整合非線形素子が進歩した近年、大気化学、 環境科学の研究者もこの方法を使うようになった。国内でも東海大学、東北大学、世界的 にもライス大学、NBS、(アメリカ)、LENS(イタリア)、オックスフォード大学(イギリ ス)をはじめ多くの研究が行われている。

本研究ではサブドップラー分解能と高精度を達成するためにスペクトル線幅の狭い中赤 外光源を開発した。これは他のグループにない特徴であり、定量的測定を高精度で行う際 には重要となる。飽和分光スペクトルは差周波法により NBS と LENS のグループで、OPO で発生した中赤外光を使ってコンスタンツ大学(ドイツ)で成功しているが、光源のスペ クトル幅のため観測されたスペクトルは広がっている。

これまで推定されてきた温暖化ガスの地球規模収支(発生量および消滅量)の不確実性 を、アイソトポマーを用いた解析により極限的に小さくすることができたとは現段階では 結論できないが、ある段階まで低減したといえる。今後もあらゆる試料についての計測例 を増やしていくとともに、メカニズムを詳細に解析することで、温暖化気体のアイソトポ マーを環境因子の関数として一般化することが重要であると考えられる。さらに、高次の 循環モデルを構築し、観測・実験で得られた知見を基に、ソース・シンクの定量的評価を 行うモデルの開発と熟成を行い、観測とモデルを併用することで、SORST 終了後も両者の 弱点を補いながら研究を進める予定である。





(2)メンバー表

①環境適用グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
吉田尚弘	東京工業大学フロンティ ア創造共同研究センター	教授	総括	Н. 14.2-Н.19.3
渡邊修一	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	連携教授	環境適用	Н. 14.2-Н.19.3
須藤重人	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	連携助教授	環境適用	Н.15.10-Н19.3
木庭啓介	東京農工大学大学院共生 科学技術研究院	特任助教授	環境適用	H.14.2-H.19.3 (18.10 までは東 工大講師)
豊田栄	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	助手	環境適用	Н.14.2-Н.19.3
山田桂大	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	助手	環境適用	Н.14.2-Н.19.3
小川光輝*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	助手	環境適用	H.14.2-H.16.3*
辻 潔	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	助手	レーザー分光法の環 境試料適用	H.14.2-H.19.3
上野 雄一郎	東京工業大学大学院	助手	環境適用	Н.16.12-Н19.3
Prosenjit Ghosh	東京工業大学大学院	助手	環境適用	Н.18.12-Н19.3
山本和成	東京ガス	研究員	レーザー分光法の環 境試料適用	H.14.2-H.19.3
Narin Boontanon	Mahodil University Faculty of Environment	講師	環境適用	H.14.6-H.19.3 (18.3 までは

	and Resource Studies			JST-PD)
三橋啓子*	東京工業大学フロンティ ア創造共同研究センター	研究補助員	研究代表事務	H.14.4-H.18.3*
西原裕美子	東京工業大学フロンティ ア創造共同研究センター	研究補助員	研究代表事務	H.18.4-H.19.3
阿部 理	名古屋大学大学院環境学 研究科	助手	環境適用	Н.14.2-Н.19.3
植村立	学振 PD(極地研) 東京工業大学大学院総合 理工学研究科	PD D3*	環境適用	H17.3-H.19.3 H.14.4-H.17.3
杉浦 琴	東大海洋研 PD 東京工業大学大学院総合 理工学研究科	PD D3*	環境適用	H17.3-H.19.3 H.14.4-H.17.3
奈良英樹	東京工業大学フロンティ ア創造共同研究センター	JST 研究員	環境適用	H.18.4-H.19.3
	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	D3*		H.14.4-H.18.3
山岸洋明	国立環境研究所 東京工業大学大学院総合 理工学研究科	PD D3*	環境適用	H17.3-H.19.3 H.14.4-H.17.3
徂徠正夫	産業技術総合研究所	研究員	環境適用	H.14.2-H.19.3
Sebastian Danielache	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	D3	環境適用	H.16.4-H.19.3
戸張賀史	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	D2	環境適用	Н.15.4-Н.19.3
鈴木希実	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	D2	環境適用	Н.15.4-Н.19.3
藤井彩子	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	D2	環境適用	H.17.4-H.19.3
松井洋平*	東京工業大学フロンティ ア創造共同研究センター	機構技術員*	環境適用	H.14.4-H.18.3* (15.3 までは M2)
栗田直幸*	海洋研究開発機構 地球環境観測研究センタ ー	PD	環境適用	H.14.4-H.18.3*
吉田 磨	酪農学園大学	講師	環境適用	H.16.4-H.19.3 (18.9 までは学 振 PD)
田中美聡*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.15.3*
中江 崇*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.15.3*
岩井宏之*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.16.3*
下山 健*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.16.3*
杉嶋亮作*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.16.3*

山本誠一郎*	東京工業大学大学院総合 理工学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.16.3*
草場 壮*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.14.4-H.17.3*
黒瀬寛子*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.17.3*
藤本阿沙美*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.17.3*
尾下里美*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.17.3*
阿部尚人*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.18.3*
藤村栄貴*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.18.3*
小森大輔*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.18.3*
田中ゆかり*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.18.3*
眞壁明子	東京工業大学院総合理工 学研究科	D1	環境適用	Н.15.4-Н.19.3
水野香*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.18.3*
森田亮介*	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.15.4-H.18.3*
那須徳廣	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	Н.15.4-Н.19.3
佐々木一謹	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	Н.16.4-Н.19.3
藤原彬充	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.16.4-H.19.3
鈴木有理	東京工業大学院総合理工 学研究科	M2	環境適用	H.16.4-H.19.3
河野恒平	東京工業大学院総合理工 学研究科	M1	環境適用	H.18.4-H.19.3
深澤 真	東京工業大学院総合理工 学研究科	M1	環境適用	H.18.4-H.19.3
矢野 翠	東京工業大学院総合理工 学研究科	M1	環境適用	H.18.4-H.19.3
林田茉莉子	東京工業大学院総合理工 学研究科	M1	環境適用	H.18.4-H.19.3
多田敦志	東京工業大学院総合理工 学研究科	M1	環境適用	H.18.4-H.19.3
丸山智弘	東京工業大学地球惑星科 学科	B4	環境適用	H.18.4-H.19.3

(2) レーザー分光開発グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
----	----	----	----------	------

佐々田博之	慶応義塾大学理工学部物	教授	差周波システム	Н. 14. 2-Н. 19. 3
	理学科			
上原喜代治*	慶応義塾大学	名誉教授	量子カスケードレー	Н. 15. 4-Н. 19. 3
			ザー	
安在建治*	慶応義塾大学理工学部物	D3	差周波システム	Н. 15. 4-Н. 19. 3
	理学科			

7. 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2003.9.~12.	Goldschmidt 2003 倉 敷大会	倉敷市	2000 名	G04: Environmental Geochemistry のセッシ ョンを主宰
2003.11.4~6	Second International Symposium on Isotopomers	Stresa, Italy	100 名	JST 代表者が提案し主 宰した国際会議
2004.2.	吉田チーム SORST 全体会議	東工大フロンティア創 造共同研究セン ター	30 名	年度計画、進歩状況の 報告、今後の研究討議
2005.2.	吉田チーム SORST 全体会議	東工大フロンティア創 造共同研究セン ター	30 名	年度計画、進歩状況の 報告、今後の研究討議
2006.2.28.	吉田チーム SORST 全体会議	東工大フロンティア創 造共同研究セン ター	30 名	年度計画、進歩状況の 報告、今後の研究討議
$2006.8.27. \sim$ 31	Third International Symposium on Isotopomers	Univ. of California, San diego, USA	100 名	COE「地球」環境解析 班開催の国際会議
2007.1.10.	吉田チーム SORST 全体会議	東工大フロンティア創 造共同研究セン ター	30 名	18 年度成果、5 年間成 果報告

(2)招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Dr. Narin. Boontanon	JST 研究員	東京	2002-2005
Dr. Amnat Chidthaisong	講演	つくば(農業環境研究所)	1日
Prof. Bernhard Stauffer	講演	東京(国立極地研究所)	1日

*他の多数の海外研究者は東工大 21 世紀 COE で招聘した。この場を借りて謝意を表します。

8. 発展研究による主な研究成果

(1)論文発表

(1-1) 原著論文 90 編 (英文論文 87 編、邦文論文 3 編)

- B. N. Popp, M. B. Westley, S. Toyoda, T. Miwa, J. E. Dore, N. Yoshida, T. M. Rust, F. J. Sansone, M. E. Russ, N. E. Ostrom, and P. Ostrom, Nitrogen and oxygen isotopomeric constraints on the origins and sea-to-air flux of N₂O in the oligotrophic subtropical North Pacific gyre, *Global Biogeochemical Cycles*, *16*(4), cit.#1064DOI 10.1029/2001GB0018061, 2002.
- T. Sowers, A. Rodebaugh, N. Yoshida, S. Toyoda, Extending records of the isotopic composition of atmospheric N₂O back to 1800 A.D. from air trapped in snow at the South Pole and the Greenland Ice Sheet Project II ice core, *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), cit.#1129, DOI 10.1029/2002GB001911, 2002.
- 3. T. Nakazawa, S. Aoki, K. Kawamura, T. Saeki, S. Sugawara, H. Honda, G. Hashida, S. Morimoto, N. Yoshida, S. Toyoda, Y. Makide, and T. Shirai, Variations of stratospheric trace gases measured using a balloon-borne cryogenic sampler, *Advances in Space Research*, 30(5), 1349-1357, 2002.
- 4. H. A. Takahashi, E. Konohira, T. Hiyama, M. Minami, T. Nakamura, N. Yoshida, Diurnal variation of CO₂ concentration, Δ^{14} C and δ^{13} C in an urban forest: Estimate of the anthropogenic and biogenic CO₂ contributions, *Tellus*, *Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 54, 2, 97-109, 2002.
- M. Morimoto, O. Abe, H. Kayanne, N. Kurita, E. Matsumoto, N. Yoshida, Salinity records for the 1997-98 El Nino from Western Pacific corals, *Geophysical Research Letters*, 29, 11, 35-1-35-4, 2002.
- 6. F. Nakagawa, N. Yoshida, A. Sugimoto, E. Wada, T. Yoshioka, S. Ueda, P. Vijarnsorn, Stable isotope and radiocarbon compositions of methane emitted from tropical rice paddies and swamps in Southern Thailand, *Biogeochemistry*, 61, 1-19, 2002.
- T. Saito, U. Tsunogai, K. Kawamura, T. Nakatsuka, N. Yoshida, Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages, *Journal of Geophysical Research*, 107, D4, 2-1-2-9, 2002.
- 8. U. Tsunogai, N. Yoshida, T. Gamo, Carbon isotopic evidence of methane oxidation through sulfate reduction in sediment beneath cold seep vents on the seafloor at Nankai Trough, *Marine Geology*, *187*, 1, 145-160, 2002.
- 9. T. Shiraiwa, S. Kohshima, R. Uemura, N. Yoshida, S. Matoba, J. Uetake, M. A. Godoi, High net accumulation rates at Campo de Hielo Patagonico Sur, South America, revealed by analysis of a 45.97m long ice core, *Annals of Glaciology*, *35*, 84-90, 2002.
- S. Toyoda, N. Yoshida, T. Miwa, Y. Matsui, H. Yamagishi, U. Tsunogai, Y. Nojiri, N. Tsurushima, Production mechanism and global budget of N₂O inferred from its isotopomers in the western North Pacific, *Geophysical Research Letters*, 29 (3), 10.1029/2001GL014311, 2002.
- 11. T. Osono, S. Hobara, S. Fujiwara, K. Koba, K. Kameda, Abundance, diversity, and species composition of fungal communities in a temperate forest affected by excreta the Great Cormorant Phalacrocorax carbo, *Soil Biology and Biochemistry* 34:1537-1547, 2002.
- 12. K. Yamada, M. Tanaka, F. Nakagawa, N. Yoshida, On-line measurement of intermolecular carbon isotope distribution of acetic acid by continuous-flow isotope ratio mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, 1059-1064, 2002.
- 13. K. Yamamoto, N. Yoshida, High-precision isotopic ratio measurement system for methane (¹²CH₃D/¹²CH₄, ¹³CH₄/¹²CH₄) by using near-infrared diode laser absorption spectroscopy,

Spectrochimica Acta, Part A, 58, 2699-2707, 2002.

- H. Yamamoto, O. Abe, E. Matsumoto, H. Kayane, N. Yonekura, P. Blanchon, Influence of wave energy on Holocene coral-reef development: an example from Ishigaki Island, Ryuku Islands, Japan, *Sedimentary Geology*, 159, 27-42, 2002.
- T. Yoshioka, S. Ueda, T. Miyajima, E. Wada, N. Yoshida, A. Sugimoto, P. Vijarnsorn, S. Boonprakub, Biogeochemical properties of a tropical swamp forest ecosystem in southern Thailand, *Limnology*, 3, 51-59, 2002.
- 16. 斉藤友則、木庭啓介、酒井徹朗、亀田佳代子、吉岡崇仁,コンジョイント分析を用いた野 生動物問題に対する仮想的対策事前評価 - 滋賀県琵琶湖におけるカワウ問題を事例とし て一,日本評価研究,第2巻第2号,79-90,2002.
- 17. 松尾奈緒子、大手信人、小杉緑子、木庭啓介,炭素安定同位体比を用いた暖温帯性常緑広 葉樹の水利用効率に関する解析 水文・水資源学会誌 15:229-242,2002.
- 18. H. Adachi, O. Abe, "Air Drill" for submerged massive coral drilling, *Marine technology society journal*, 37, 2, 2003.
- R. Bol, S. Toyoda, S. Yamulki, J. M. B. Hawkins, L. M. Cardenas, N. Yoshida, Dual isotope and isotopomer ratios of N₂O emitted from a temperate grassland soil after fertilizer application, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17, 2550-2556, DOI 10.1002/rcm.1223, 2003.
- S. Hasegawa, K. Koba, I. Tayasu, H. Takeda and H. Haga, Carbon autonomy of reproductive shoots of Siberian alder (*Alnus hirsuta* var. sibirica), *Journal of Plant Research*, 116:183-188, 2003.
- M. Hirobe, K. Koba, and N. Tokuchi, Dynamics of the internal soil nitrogen cycles under moder and mull forest floor types on a slope in a *Cryptomeria japonica* D. Don plantation. *Ecological Research* 18:53-64, 2003.
- K. Koba, M. Hirobe, L. Koyama, A. Kohzu, N. Tokuchi, K. J. Nadelhoffer, E. Wada and H. Takeda, Natural abundance of ¹⁵N in plants and soils of a temperate coniferous forest. *Ecosystems* 6 (5): 457-469, 2003.
- N. Ohte, N. Tokuchi, M. Katsuyama, S. Hobara, Y. Asano, K. Koba, Episodic increases in Nitrate concentrations in streamwater due to the partial dieback of a pine forest in Japan: Runoff generation processes control seasonality, *Hydrological Processes* 17:237-249, 2003.
- 24. N. Ohte, K. Koba, K. Yoshikawa, A. Sugimoto, N. Matsuo, N. Kabeya, L. Wang ,Water utilization of natural and planted trees in the semi-arid desert of Inner Mongolia, China, *Ecological Applications* 13(2) 337-351, 2003.
- 25. R. Tateno, S. Katagiri, H. Kawaguchi, Y. Nagayama, L. Changhua, A. Sugimoto, K. Koba, The use of foliar ¹⁵N and ¹³C abundance to evaluate effects of microbiotic crust on nitrogen and water utilization of *Pinus massoniana* in deteriorated pine stands of south China, *Ecological Research*, 18:270-286, 2003.
- 26. K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, S. Toyoda, K. Tsuji, and N. Yoshida, Precise isotope abundance ratio measurement of nitrous oxide using diode lasers, *Sensors and Actuators*, B90, 250-255, 2003.
- 27.) Watanabe, O., J. Jouzel, S. Johnsen, F. Parrenin, H. Shoji, N. Yoshida, Homogeneous climatic variability across East Antarctica over the past three glacial cycles, *Nature*, 422, 509-512, 2003.
- 28. K. Yamada, Y. Ozaki, F. Nakagawa, M. Tanaka, N. Yoshida, An improved method for measurement of the hydrogen isotope ratio of atmospheric methane and its application to a Japanese urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 37, 1975-1982, 2003.

- 29. N. Kurita, A. Numaguti, A. Sugimoto, K. Ichiyanagi, N. Yoshida, Relationship between the variation of isotopic ratios and the source of summer precipitation in eastern Siberia, *J. Geophys. Res.*, 108, D11, 4339doi:10.1029/2001JD001359, 2003.
- K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, N. Yoshida, Site-selective nitrogen isotopic ratio measurement of nitrous oxide using 2 um diode lasers, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 957-962, 2003.
- 31. O. Abe, N. Yoshida, Partial pressure dependency of ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O of molecular oxygen in the mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, *17*, 395-400, 2003.
- 32. Sarma VVSS, O. Abe, T. Saino, Chromatographic separation of nitrogen, argon and oxygen in dissolved air for determination of triple isotopes by dual-inlet mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 37, 31-36, 2003.
- 33. O. Yoshida, H. Y. Inoue, S. Watanabe, S. Noriki, and M. Wakatsuchi, Methane in the western part of the Sea of Okhotsk in 1998–2000, *Journal of Geophysical Research*, C09S12, DOI: 10.1029/2003JC001910, 2004, 2004.
- H. L. Schmidt, R. A. Werner, N. Yoshida, R. Well, Is the isotopic composition of nitrous oxide an indicator for its origin from nitrification or denitrification? A theoretical approach from referred data and microbiological and enzyme kinetic aspects, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 18, 2036–2040, 2004.
- N. Kurita, N. Yoshida, G. Inoue, E. A. Chayanova, Modern isotope climatology of Russia: A first assessment, J. Geophys. Res., 109, D03102, doi:10.1029/2003JD003404, 2004.
- M. Ogawa, N. Yoshida, Stable isotope fractionation of nitrous oxide during thermal decomposition and reduction processes, *J. Geophys. Res. – Atmospheres, 109*, D19301, doi10.1029/2004JD004652, 2004.
- Uemura, R., Yoshida, N., Kurita, N., Nakawo, M., Watanabe, O., An observation-based method for reconstructing ocean surface changes using a 340,000-year deuterium excess record from the Dome Fuji ice core, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.* 31. L13216, doi:10.1029/2004GL019954, 2004.
- Y. Nakajima, H. Shimizu, N. O. Ogawa, T. Sakamoto, H. Okada, K. Koba, H. Kitazato and N. Ohkouchi, Vertical distributions of stable isotopic compositions and bacteriochlorophyll homologues in suspended particulate matter in saline meromictic Lake Abashiri, *Limnology*, 5(3), 2004.
- F. Nakagawa, U. Tsunogai, T. Gamo, N. Yoshida, Stable isotopic compositions and fractionations of carbon monoxide at coastal and open ocean stations in the Pacific, J. Geophys. Res. –Oceans, 109, C06016, doi:10.1029/2001JC001108, 2004.
- 40. S. Toyoda, N. Yoshida, T. Urabe, Y. Nakayama, T. Suzuki, K. Tsuji, K. Shibuya, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Ishidoya, K. Ishijima, S. Sugawara, T. Machida, G. Hashida, S. Morimoto, H. Honda, Temporal and latitudinal distributions of stratospheric N₂O isotopomers, *J. Geophys. Res.*, 109, D08308, DOI 10.1029/2003JD004316, 2004.
- Yamagishi, H., Yoshida, N., Toyoda, S., Popp, B. N., Westley, M. B., Watanabe, S., Contributions of denitrification and mixing on the distribution of nitrous oxide in the North Pacific, *Geophys. Res. Lett*, 32, L04603, DOI 10.1029/2004GL021458, 2005.
- 42. M. Ogawa & N. Yoshida, Intramolecular distribution of stable nitrogen and oxygen isotopes of nitrous oxide emitted during coal combustion, *Chemosphere*, 61, 877-887, 2005.
- 43. M. Nishizawa, N. Takahata, K. Terada, T. Komiya, Y. Ueno, and Y. Sano, Lead, carbon and nitrogen isotope geochemistry of apatite-bearing metasediments from ~3.8 Ga Isua supracrustal belt,

West Greenland: primary signature and secondary disturbance, *International Geology Review*, 47, 952-970, 2005.

- 44. R. Sakurai, M. Ito, Y. Ueno, K. Kitajima, and S. Maruyama, Facies architecture and sequence-stratigraphic features of the Tumbiana Formation in the Pilbara Craton, northwestern Australia: Implications for depositional environments of oxygenic stromatolites during the Late Archean, *Precambrian Research*, 138, 255-273, 2005.
- 45. Y. Ueno, Y. Isozaki, and K. J. McNamara, Coccoid-like microstructures in a 3.0 Ga chert from Western Australia, *International Geology Review*, 48, 78-88, 2005.
- 46. G. Xiaoming, H. Sasada, K. Anzai, N. Yoshida, Frequency-Domain measurement of cavity Ring-down spectroscopy, *Jpn. Journal of Applied Physics*, 44, 1452-1456, 2005.
- 47. K. Yamada, N. Yoshida, F. Nakagawa, G. Inoue, Source evaluation of atmospheric methane over western Siberiausing double stable isotopic signatures, *Organic Geochemistry*, 36, 717-726, 2005.
- F. Nakagawa, U. Tsunogai, D.D. Komatsu, K. Yamada, N. Yoshida, J. Moriizumi, K. Nagamine, T. Iida, Y. Ikebe, Automobile exhaust as a source of ¹³C- and D-enriched atmospheric methane in urban areas, *Organic Geochemistry*, 36, 727-738, 2005.
- 49. K. Ishida-Fujii, S. Goto, R. Uemura, K. Yamada, M. Sato, N. Yoshida, Botanical and Geographical Origin Identification of Industrial Ethanol by Stable Isotope Analyses of C, H, and O, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 69, 2193-2199, 2005.
- R. Well, H. Flessa, F. Jaradat, S. Toyoda, and N. Yoshida, Measurement and simulation of isotopomer signatures of N₂O in groundwater, *Journal of Geophysical Research*, 110, doi:10.1029/2005JG000044, 2005.
- 51. S. Toyoda, H. Mutobe, H. Yamagishi, N. Yoshida, and Y. Tanji, Fractionation of N₂O isotopomers during production by denitrifier, *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 1535-1545, 2005.
- 52. M. Ogawa & N. Yoshida, Nitrous oxide emission from the burning of agricultural residue, *Atmospheric Environment*, 39, 3421-3429, 2005.
- R. Uemura, Y. Matsui, N. Yoshida, O. Abe, S. Mochizuki, J. Isotopic Fractionation of Water during Snow Formation: Experimental Evidence of Kinetic Effect, *Polar Meteorol. Glaciol.*, 19, 1-14, 2005.
- 54. S. Hobara, K. Koba, T. Osono, N. Tokuchi, A. Ishida and K. Kameda, Nitrogen and phosphorus enrichment and balance in forests colonized by cormorants: Implications of the influence of soil adsorption, *Plant and Soil*, 268, 89-101, 2005.
- 55. Y. Sampei, E. Matsumoto, D. L. Dettman, T. Tokuoka, O. Abe, Paleosalinity in a brackish lake during the Holocene based on stable oxygen and carbon isotopes of shell carbonate in Nakaumi Lagoon, southwest Japan, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 224, 352-366, 2005.
- 56. Mimura K., M. Okamoto, T. Nakatsuka, K. Sugitani, O. Abe, Shock-induced isotope evolution of hydrogen and carbon in meteorites. *Geophysical Research Letters*, 32, L11201, 2005.
- 57. Sarma VVSS, O. Abe, S. Hashimoto, A. Hinuma, T. Saino, Seasonal variations in triple oxygen isotopes and gross oxygen production in the Sagami Bay, central Japan, *Limnology and Oceanography*, 50, 544-552, 2005.
- 58. 伊藤雅之、大手信人、勝山正則、木庭啓介、川崎雅俊、谷誠, 温帯森林流域における CH4 フラックスの時空間変動, 水文・水資源学会誌, 18, 244-256, 2005.
- 59. Kurita N., A. Sugimoto, Y. Fujii, T. Fukazawa, V. N. Makarov, O. Watanabe, K. Ichiyanagi, A.

Numaguti, N. Yoshida, Isotopic composition and origin of snow over Siberia, J. Geophys. Res., 110, D13102, doi:10.1029/2004JD005053, 2005.

- 60. Iijima H., H. Kayanne, M. Morimoto, O. Abe, Inter-annual sea surface salinity changes in the western Pacific from 1954 to 2000 based on coral isotope analysis, *Geophysical Research Letters*, 32, L04608, 2005.
- 61. T. Osono, S. Hobara, K. Koba, K. Kameda, Immobilization of avian excreta-derived nutrients and reduced lignin decomposition in needle and twig litter in a temperate coniferous forest, *Soil Biology and Biochemistry*, 38, 517-525, 2006.
- 62. K. Osaka, N. Ohte, K. Koba, M. Katsuyama and T. Nakajima, Hydrologic controls on nitrous oxide production and consumption in a forested a headwater catchment in central Japan, *JGR-Biogeosciences*, 111, G01013, doi:10.1029/2005JG000026, 2006.
- 63. K. Kameda, K. Koba, S. Hobara, T. Osono, and M. Terai, Mechanism of long-term effects of cormorant-derived nitrogen in a lakeside forest, *Hydrobiologia*, 567, 69-86, 2006.
- 64. T. Osono, S. Hobara, K. Koba and K. Kameda, Reduction of fungal growth and lignin decomposition in needle litter by avian excreta, *Soil Biology & Biochemistry I*, 38, 1623-1630, 2006.
- 65. S. Hobara, C. McCalley, K. Koba, A.E. Giblin, M.S. Weiss, G. M. Gettel and G. R. Shaver, Nitrogen fixation in an arctic tundra watershed: A key atmospheric N source, *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 38(3), 267-372, 2006.
- 66. H. Nara, F. Nakagawa and N. Yoshida, Development of two-dimensional gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry for the stable carbon isotopic analysis of C2–C5 non-methane hydrocarbons emitted from biomass burning, *Rapid Commun. Mass* Spectrom., 20, DOI: 10.1002/rcm.2302, 2006.

67. Y. Ueno, K. Yamada, N. Yoshida, S. Maruyama, and Y. Isozaki, Evidence from fluid inclusions for microbial methanogenesis in the early Archaean era, *Nature*, 440, 516-519, 2006.

- K. Tsuji, S. Fujikawa, K. Yamada, N. Yoshida, K. Yamamoto, T. Kikugawa, Precise measurement of the ¹³CH₄/¹²CH₄ ratio of diluted methane using a near-infrared laser absorption spectrometer, *Sensors and Actuators B*, 114, 326–333, 2006.
- V.V.S.S. Sarma, O. Abe, A. Hinuma, and T. Saino, Short-term variation of triple oxygen isotopes and gross oxygen production in the Sagami Bay, central Japan, *Limnology and Oceanography*, 51, 3, 2006.
- 70. K. Anzai, X. Gao, H. Sasada, and N. Yoshida, Narrow lamb-dip of the 3.4-μm band transition of methane with difference frequency generation and enhancement cavity, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 2771-2775, 2006
- K. Yamada, Y. Ozaki, F. Nakagawa, S. Sudo, H. Tsuruta, N. Yoshida, Hydrogen and carbon isotopic measurements of methane from agricultural combustion: implications for isotopic signatures of global biomass burning sources, J. Geophys. Res., 111, D16306, doi:10.1029/2005JD006750, 2006.
- 72. M. B. Westley, H. Yamagishi, B. N. Popp, N. Yoshida, Nitrous oxide cycling in the Black Sea inferred from stable isotope and isotopomer distributions, *Deep Sea Research*, 53, 1802-1816, 2006.
- 73. VVSS Sarma, O. Abe, T. Saino, N. Yoshida, Continuous shipboard sampling system for determination of triple oxygen isotopes and O₂/Ar ratio by dual-inlet mass spectrometry., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20, 3503-3508, 2006.
- 74. Fujita K., O. Abe, Stable isotopes in daily precipitation at Dome Fuji, East Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 33, L18503, 2006.

- 75. Y. Ueno, K. Yamada, N. Yoshida, S. Maruyama, and Y. Isozaki, Biosignatures and abiotic constraints on early life, reply. *Nature* 444, E18-E19, doi:10.1038/nature05500, 2006.
- Morimoto M., H. Kayanne, O. Abe, M. T. McCulloch, Intensified mid-Holocene Asian monsoon recorded in corals from Kikai Island, subtropical northwestern Pacific. *Quaternary Research*, 67, 204-214, 2007.
- 77. X. Li, H. Masuda, K. Koba and H. Zeng, Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater basin, China, *Water, Air, & Soil Pollution* 178:145.156, 2007.
- M. Nishizawa, Y. Sano, Y. Ueno, and S. Maruyama, Speciation and isotope, ratio of nitrogen in fluid inclusions from seafloor hydrothermal, deposits at 3.5 Ga: Implication for N cycle on the early Earth. *Earth and Planetary Sciences Letters* 254, 332-344, 2007.
- K. Anzai, H. Sasada, and N. Yoshida, Best pair of 3.3-μm band transitions for isotopomer abundance ratio measurements of ¹³CH₄ to ¹²CH₄, Jpn J. Appl. Phys., 46 1717-1721, 2007
- 80. M. Sorai, N. Yoshida, and M. Ishikawa, Biogeochemical simulation of nitrous oxide cycle based on the major nitrogen processes, *J. Geophys. Res.*, 112, G01006, doi:10.1029/2005JG000109, 2007.
- F. Parrenin, G. Dreyfus, G. Durand, S. Fujita, O. Gagliardini1, F. Gillet1, J. Jouzel, K. Kawamura, N. Lhomme1, V. Masson-Delmotte, C. Ritz1, J. Schwander, H. Shoji, R. Uemura, O. Watanabe, and N. Yoshida, 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Clim. Past*, 3, 243–259, 2007.
- J. Charpentier, L. Farias, N. Yoshida, N. Boontanon, and P. Raimbault, Nitrous oxide distribution and its origin in the central and eastern South Pacific Subtropical Gyre, *Biogeosciences Discussions* 4, 1673–1702, 2007.
- R. Uemura, Y. Matsui, H. Motoyama, and N. Yoshida, Deuterium and oxygen-18 determination of microliter quantities of a water sample using an automated equilibrator, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21, 1783–1790, DOI: 10.1002/rcm.3022, 2007.
- 84. Yamagishi H., M. B. Westley, B. N. Popp, S. Toyoda, N. Yoshida, S. Watanabe, K. Koba, Y. Yamanaka, Role of nitrification and denitrification on the nitrous oxide cycle in the eastern tropical North Pacific and Gulf of California, J. Geophys. Res.-Biogeosciences, 112, G02015, doi:10.1029/2006JG000227, 2007.
- K. Yamada, N. Yoshida, G. Calderone, and C. Guillou, Determination of hydrogen, carbon and oxygen isotope ratios of ethanol in aqueous solution at millimole levels, *Rapid communications in Mass Spectrometry*, 21, 1431-1437, DOI: 10.1002/rcm.2977, 2007.
- 86. Kohshima S, Takeuchi N, Uetake J, Shiraiwa T, Uemura R, Yoshida N, Matoba S, & Godoi MA, Estimation of net accumulation rate at a Patagonian glacier by ice core analyses using snow algae., *Global and Planetary Change*, in press.
- 87. S. Hobara, C. McCalley, K. Koba, A.E. Giblin, M.S. Weiss, G. M. Gettel and G. R. Shaver, Nitrogen fixation in an arctic tundra watershed: A key atmospheric N source, *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, in press.
- 88. H. Arai, N. Tokuchi and K. Koba, Possible mechanisms leading to a delay in carbon stock recovery after land use change, *Soil Science Society of America Journal*, in press.
- 89. M. Itoh, N. Ohte, K. Koba, M. Katsuyama, K. Hayamizu and M. Tani, Hydrologic effects on methane dynamics in riparian wetlands in a temperate forest, catchment, *J. Geophys. Res.-Biogeosciences*, in press.
- 90. H. Nara, S. Toyoda, and N. Yoshida, Measurements of stable carbon isotopic composition of ethane

and propane over the western North Pacific and eastern Indian Ocean: a useful indicator of atmospheric transport process, *Journal of Atmospheric Chemistry*, in press.

- (1-2) Proceedings, 著書など 85 編 (英文論文 78 編、邦文論文 7 編)
- 91. Abe, O., N. Yoshida, Partial pressure dependency of isotope ratio of oxygen molecule in mass spectrometry, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 228-236, 2002.
- T. Baba, H. Nagano, I. Waki, K. Kimura, M. Sakairi, H. Koizimi, Y. Kato, T. Mimura, Y. Taguchi, N. Minakawa, N. Yoshida, High resolution mass spectrometer for isotopomer analysis, *Proceedings of* the 1st International Symposium on Isotopomers, 9-14, 2002.
- 93. Y. Matsui, G. Bidoglio, F. Sena, T. Miwa, T. Egashira, S. Toyoda, N. Yoshida, Distribution of dissolved N₂O isotopomers in the coastal Adriatic Sea and the Goro Lagoon, northern east Italy, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 263-270, 2002.
- 94. F. Nakagawa, U. Tsunogai, T. Gamo, N. Yoshida, Stable Isotopic Studies of Carbon Monoxide in Seawater, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 283-284, 2002.
- 95. M. Ogawa, N. Yoshida, Analysis of Isotopomer Compositions of nitrous oxide from combustion source, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 210-214, 2002.
- 96. M. Ogawa, N. Yoshida, Isotopomer Compositions of Nitrous Oxide with Adipic Acid Production, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 215-220, 2002.
- 97. M. Sorai, M. Ishikawa, N. Yoshida, Geochemical Cycle of Nitrous Oxide in the Atmosphere-Ocean-Land System Based on the Nitrogen Stable Isotope Ratios, *Proceedings of the Ist International Symposium on Isotopomers*, 271-274, 2002.
- T. Sowers, A. Rodebaugh, N. Yoshida, S. Toyoda, Extending Records of the Isotopic Composition of Atmospheric N₂O Back to 1900 A.D. from Air Trapped in Snow at South Pole, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 54-61, 2002.
- 99. H. A. Takahashi , E. Konohira, T. Hiyama, T. Nakamura, N. Yoshida, Seasonal variations of concentration and δ^{13} C in soil air CO₂ and soil respired CO₂, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 331-336, 2002.
- 100. M. Tanaka, K. Yamada, F. Nakagawa, N. Yoshida, Determination of Intramolecular Carbon Isotopic Composition of Acetic Acid at Nanomolar Levels Using CF-IRMS, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 190-192, 2002.
- 101. S. Toyoda, N. Yoshida, T. Miwa, Y. Matsui, U. Tsunogai, Y. Nojiri, N. Tsurushima, Vertical Distribution of Dissolved N₂O Isotopomers in the North Pacific, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 176-181, 2002.
- 102. K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, N. Yoshida, Site-Specified Nitrogen Isotopic Ratio Measurements of Nitrous Oxide Using a Diode Laser Absorption Spectrometer, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 23-25, 2002.
- 103. T. Urabe, S. Toyoda, N. Yoshida, T. Nakazawa, S. Aoki, H. Honda, A Study on the Loss Processes of N₂O in the Stratosphere by Isotopomer Analysis, *Proceedings of the 1st International Symposium* on Isotopomers, 206-209, 2002.
- 104. R. Well, O. Mehranfar, S. Toyoda, N. Yoshida, Field and laboratory studies of N₂O turnover in the saturated zone of hydromorphic soils of Northwest Germany. I: N₂O surface emission and vertical distribution of concentrations and isotopomer signatures, Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implimentation, *Proceedings of the Third International Symposium on Non-CO₂ Greenhouse Gases*, 197-198, 2002.

- 105. K. Yamada, Y. Ozaki, F. Nakagawa, N. Yoshida, H. Tsuruta, S. Sudo, C.Guillou, G. Bidoglio, Measurements of the D/H Ratio of CH₄ by GC/TC/IRMS, *Proceedings of the 1st International* Symposium on Isotopomers, 112-116, 2002.
- 106. H. Yamagishi, T. Miwa, S. Toyoda, U. Tsunogai, N. Yoshida, A Method for the Measurement of Dissolved Nitrous Oxide Isotopomers in Natural Waters, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 193-197, 2002.
- 107. K. Yamamoto, K. Uehara, T. Kikugawa, N. Yoshida, δD Analysis of Methane by Absorption Spectroscopy, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 182-186, 2002.
- 108. N. Yoshida, Isotopomers as a Frontier of Isotope Studies, *Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers*, 1-3, 2002.
- 109. 亀田佳代子、保原 達、大園享司、木庭啓介、カワウによる水域から陸域への物質輸送と その影響、月刊海洋、34(6):442-448, 2002.
- 110. 吉田尚弘、地球温暖化ガスの新計測法開発と地球規模ネットワーク観測、蔵前工業会、961、 29-33, 2002.
- 111. N. Yoshida (Ed.), Hydrogen and Oxygen Isotopes in Hydrology, HyARC, Nagoya Univ. and UNESCO, 2002. (ISBN:4-9980-619-3-3)
- 112. N. Yoshida (Ed.), Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 2002.
- 113. 吉田尚弘, 温室効果気体,「対流圏大気の化学と地球環境」秋元肇他、学会出版センター、 45-55、2002.
- 114. Abe, S. Toyoda, K. Yamada, N. Kurita, S. Hashimoto, R. Uemura, N. Yoshida, Chapter 13. Methods of sampling, measurement and data processing for hydrogen and oxygen isotopic composition in rainwater, Hydrogen and Oxygen Isotopes in Hydrology, HyARC, Nagoya Univ. and UNESCO, 2002. (ISBN:4-9980-619-3-3)
- 115. N. Yoshida, Chapter1. Fundamentals of hydrogen and oxygen isotopes in hydrology, Hydrogen and Oxygen Isotopes in Hydrology, HyARC, Nagoya Univ. and UNESCO, 2002. (ISBN:4-9980-619-3-3)
- 116. Watanabe, O., K. Kamiyama, H. Motoyama, Y. Fujii, M. Igarashi, T. Furukawa, K Goto-Azuma, T. Saito, S.Kanamori, N. Kanamori, N. Yoshida, R. Uemura, General tendencies of stable isotopes and major chemical constituents of the Dome Fuji Deep ice core, *Global Scale Climate and Environment Study through Polar Deep ice cores*, 1-25, 2003.
- 117. F. Nakagawa, D. Komatsu, U. Tsunogai, N. Yoshida, Carbon isotopic composition of CH₄ and CO emitted during biomass burning experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A322-A322, 2003.
- 118. M. Ogawa and N. Yoshida, Isotopomer analysis of nitrous oxide emitted from burning of agricultural residue, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A346-A346, 2003.
- 119. K. Sugiura, B. Narin and N. Yoshida, The biogeochemical influence of groundwater on the material cycle in Tama River tidal flat sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A452-A452, 2003.
- 120. S. Toyoda, H. Mutobe, H. Yamagishi, and N. Yoshida, Fractionation of N₂O isotopomers during production by denitrifiers, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A489-A489, 2003.
- 121. K. Yamada, N. Yoshida, F. Nakagawa et al., Stable carbon and hydrogen isotope ratios in atmospheric methane over Siberia, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A5466-A546, 2003.
- 122. M. Yoh, Y. Akita, S. Toyoda, and N. Yoshida, Nitrogen stable isotope abundance of N₂O from

composting of livestock waste: Its variation and mechanics, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A565-A565, 2003.

- 123. 吉田 磨, 地球環境科学と海洋-温室効果気体の CH₄を追って-:研究交流誌(北海道大学 大学院生協議会), 37-43, 2003.
- 124. 吉田尚弘, 環境物質循環のアイソトポマーによる解析、日本化学会編「先端化学シリーズ II」、丸善、230-235、2003.
- 125. H. Nara, N. Yoshida, Stable carbon isotopic analysis of atmospheric light NMHCs and methyl chloride over equatorial Pacific, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 184-187, 2004.
- 126. H. Yamagishi, M. B. Westley, S. Toyoda, B. N. Popp, N. Yoshida, Production and reduction processes of nitrous oxide in the eastern tropical North Pacific based on N₂O isotopomer analysis, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 34-38, 2004.
- 127. K. Yamada, M. Tanaka, N. Kurose, N. Yoshida, Determination of isotopomer of acetic acid in the troposphere, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 172-175,2004.
- 128. K. Koba, K. Osaka, S. Toyoda, N. Ohte, M. Katsuyama, M. Kawasaki, S. Kim, H. Yamagishi, M. Itoh, N. Yoshida, T. Nakajima, Characterization of N₂O in a temperate forested ecosystem by its isotopomer ratio, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 176-180, 2004.
- 129. M. Ogawa, N. Yoshida, Isotopomer fractionation of nitrous oxide with thermal decomposition and reduction, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 198-202, 2004.
- M. Sato, K. Ishida-Fujii, S. Goto, R. Uemura, K. Yamada, N. Yoshida, Origin identification of rectified fermented alcohol by stable isotope analyses of C, H, O using CF-IRMS, *Proceedings of* the 2nd International Symposium on Isotopomers, 250-256, 2004.
- 131. O. Abe, Sarma VVSS, H. Yamano, N. Yoshida, Three isotope compositions of the dissolved oxygen in the coral reef, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 12-19, 2004.
- 132. R. Uemura, K. Yamada, N. Yoshida, Determination of the isotope ratios of atmospheric water vapor from small gas samples, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 218-221, 2004.
- 133. R. Well, M. Deurer, H. Flessa, S. Toyoda, N. Yoshida, Isotopomer signature of N₂O from denitrification in soils and ground water: Simulations and measurements, *Isotopomer signature of* N2O from denitrification in soils and ground water: Simulations and measurements, 4-11, 2004.
- 134. S. Toyoda, S. Nishimura, K. Yamada, H. Akiyama, K. Koba, S. Sudo, K. Yagi, S. Oshita, H. Fujimura, and N. Yoshida, Isotopomer ratios in N₂O emitted from temperate agricultural soil in Japan, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomers*, 181-183, 2004.
- 135. Suzuki, S. Toyoda, N. Yoshida, Nitrogen and oxygen isotopic determination of nitrate by chemical reduction, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotopomer*, 208-211, 2004.
- 136. Y. Tobari, K. Koba, Y. Fukushima, N. Tokuchi, R. Tateno, N. Ohte, N., Nitrate Dynamics in Forest Ecosystems with Various Histories, Using Stable Isotope Measurements, *Abstracts of the Western Pacific Geophysics Meeting*, 8, 2004.
- 137. Y. Matsui, N. Yoshida, O. Abe, Time-series monitoring of stable carbon isotope ratio of the animal tissues and the skeletons in the scleractinian coral, *Proceedings of the International Symposium on Coral Reefs*, 2004.
- 138. H. Nara, Origin of ethane and propane in the tropical marine air over the western Pacific and

southern Indian Ocean, *Annual report of the research center for the evolving earth and planets*, 115, 2004.

- S. Toyoda and N. Yoshida, Site-specific nitrogen isotope analysis in N₂O by mass spectrometry, Handbook of stable isotope analytical techniques, Volume-I, P. A. de Groot (Ed.), Elsevier, 390-399, 2004.
- 140. Francoise Vimeux, Ryu Uemura, Naohiro Yoshida, Jean Jouzel, Okitsugu Watanabe, Masa Kageyama, Dome F and Vostok deuterium excess reveal homogeneous variations in East Antarctica moisture origin at orbital scale, *EOS Trans.*, 86, F1282, 2005.
- 141. Komori, D., S. Sudo, H. Akiyama, S. Nishimura, K. Yagi, K. Hayashi, Y. Tanaka, K. Yamada, S. Toyoda, K. Koba, N. Yoshida, Emission of methyl halides from Japanese rice paddy fields, *EOS Trans.*, 86, F330, 2005.
- 142. Y. Ueno, K. Yamada, N. Yoshida, Crushing extraction and carbon isotope analysis of CH₄ and CO₂ in the fluid inclusion: a new tool for tracing carbon cycle in the Precambrian ocean and atmosphere, *Annual Report of the Evolving Earth and Planets 2004*, 108-111, 2005.
- 143. N. Yoshida, 2004 annual activities on the material cycle analysis of the environmental analysis group, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2004*, 9-12, 2005.
- 144. 名古屋大学地球水循環研究センター水同位体分析システム運営委員会,名古屋大学地球水 循環研究センターにおける水安定同位体組成分析の現状,水文・水資源学会誌,18,531-537, 2005.
- 145. N. Yoshida, Biological and photochemical processes simulated in the field and laboratory to help understand the global change in the Earth's history, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 9- 12, 2006.
- 146. N. Yoshida, Isotopomers of methane from Archean to present and nitrous oxide from the deep ocean to the stratosphere indicate their bacterial and anthropogenic origins, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 90-93, 2006.
- 147. K. Koba, Nitrogen compounds and its isotope/isotopomer signatures as indicators for oxic/anoxic environments, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 102-105, 2006.
- 148. Y. Ueno, ³³S and ³⁶S analysis of early Archean barite and pyrite: new insights into ancient sulfate reduction, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 106-109, 2006.
- 149. N. Suzuki, A measurement of methane flux and its isotope ratio to determine methane dynamics in wetland, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 110, 2006.
- 150. S. Danielache, Photodissociation of SO₂ a theoretical exploration, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 111, 2006.
- 151. Y. Tobari, Nitrogen dynamics in various forest ecosystems, using stable isotope ratios (δ^{15} N and δ^{18} O of nitrate), Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005, 112, 2006.
- 152. A. Fujii, Isotopomers studies of nitrous oxide in the eastern subtropical north North Pacific, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2005*, 113, 2006.
- 153. N. Yoshida, Material cycle analysis through chemical, biogeochemical, glaciological, and geological studies for the better understanding of the global change in the Earth's history, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 9-12, 2007.
- 154. N. Yoshida, Isotopomer ratios of methane, inorganic and organic carbon, biomarkers, and nitrous oxide reveal their origin and processes in the environment from Archean to present, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 77-80, 2007.
- 155. K. Koba, Isotopomer ratios of N₂O as an indicator of denitrification and nitrification in ecosystems, Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006, 89-92, 2007.
- 156. Y. Ueno, Clumped isotope in carbonate, a new development in paleo-thermometer, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 93-96, 2007.
- 157. P. Ghosh, Multiple sulfur isotopes of seawater sulfate: modern and Archean sulfur cycles, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 97-100, 2007.
- 158. N. Suzuki, Influences of ecological change on methane emission in Arctic soil, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 101, 2007.
- 159. S. Danielache, Production of isotopically pure ³³SO₂ from elemental sulphur, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 102, 2007.
- 160. Y. Tobari, Nitrogen dynamics in various forest ecosystems, using stable isotope ratios (δ^{15} N and δ^{18} O of nitrate), Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006, 103, 2007.
- 161. A. Fujii, Isotopomer studies of nitrous oxide in the eastern subtropical North Pacific, *Annual Report* of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006, 104, 2007.
- 162. A. Makabe, Nitrification and denitrification in Lake Biwa sediment using stable isotopes, *Annual Report of the Research Center for the Evolving Earth and Planets 2006*, 105, 2007.
- 163. H. Nara, S. Toyoda, and N. Yoshida, Stable carbon isotopic compositions of atmospheric ethane and propane in the remote marine atmosphere: a useful indicator of the atmospheric transport processes, in *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 164. O. Yoshida, N. Boontanon, A. Fujii, K. Yamada, S. Watanabe, and N. Yoshida, Methane production, consumption, and sea-air flux in the central North, Pacific based on stable isotopic distribution of methane, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 165. O. Yoshida, K. Sasaki, K. Yamada, S. Watanabe, and N. Yoshida, Methane concentration and stable isotopic distribution as indicators of methane and ocean dynamics in the Antarctic Ocean. *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 166. K. Koba, K. Osaka, Y. Tobari, S. Toyoda, N. Ohte, M. Katsuyama, N. Suzuki, M. Itoh, H. Yamagishi, M. Kawasaki, S. Kim, N. Yoshida and T. Nakajima, Characterization of N₂O in a temperate forested ecosystem, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 167. Sorai, M., and N. Yoshida, Geochemical simulation of global nitrous oxide cycle, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 168. H. Sasada, M. Sato, M. Abe, K. Tsuji, and N. Yoshida, Difference-frequency source with a periodically poled lithium niobate waveguide for spectroscopic measurement of isotopomer around 3μm, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.

- 169. N. Suzuki, K. Koba, M. Itoh, K. Osaka, N. Ohte, Y. Tobari, M. Katsuyama, K. Yamada, S. Toyoda, T. Nagata and N. Yoshida, A measurement of methane flux and its isotope ratio to determine methane dynamics in wetland, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 170. N. Nasu, K. Yamada, N. Yoshida, Measurement of intramolecular carbon isotope ratio of acetaldehyde by sealed tube pyrolysis, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 171. C. Eskebjerg, M. M.-L. Grage, M. S. Johnson, S. Danielache, N. Yoshida, Y. Ueno, High precision absorption cross section measurements of carbonyl sulfide isotopomers, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 172. A. Makabe, K. Koba, C. Yoshimizu, N. O. Ogawa, I. Tayasu, C. Kim, N. Ohkouchi, S. Toyoda, Y. Tobari, N. Yoshida, T. Nagata, Nitrogen dynamics in Lake Biwa using stable isotopes, *Proceedings* of the Third International Symposium on Isotopomers, La Jolla, California, 2007, in press.
- 173. Toyoda, S., H. Iwai, K. Koba, and N. Yoshida, Isotopomeric analysis of N₂O dissolved in a river in Tokyo metropolitan area, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 174. K. Yamada and N. Yoshida, Measurement of D/H, ¹³C/¹²C and ¹⁸O/¹⁶O ratios of ethanol in water at submillimole levels by a SPME-GC/TC, C/IRMS, *Proceedings of the Third International Symposium on Isotopomers*, La Jolla, California, 2007, in press.
- 175. 吉田尚弘, 環境測定の実例/大気汚染物質/同位体比測定/N₂O、日本化学会編第5版実験化学 講座「環境化学」266-276、丸善、2007.

(2)学会発表 180件(国内109件、海外71件)

- N Matsuo, Y. Kosugi, N. Ohte, K Koba, Calibration of foliar δ¹³C: An approach to time-integrated Ci/Ca with gas exchange measurements and carbon isotope composition in a temperate forest in Japan, 3rd International Conference on Applications of Stable Isotope Techniques to Ecological Studies, April 2002, Arizona, USA.
- F. Nakagawa, U. Tsunogai, T. Gamo, N. Yoshida, Stable Isotopic Compositions and Fractionations of Carbon Monoxide in Seawater, 2002 AGU Ocean Sciences Meeting, 83,4,331, February, 2002, Honolulu, Hawaii, USA
- 3. N. Ohte, K. Osaka, K. Koba, N. Tokuchi, M. Katsuyama, M. Kawasaki, S. Kim, T. Nakajima, Spatial distribution of the denitrification zone in a forested headwater catchment in central Japan: Influences of hydrologic conditions, AGU Fall Meeting, December 2002, San Francisco, USA
- B. N. Popp, M. B. Westley, S. Toyoda, T. Miwa, J.E. Dore, N. Yoshida, T.M. Rust, F.J. Sansone, Nitrogen and oxygen isotopomeric constraints on the origins and sea-to-air flux of N₂O in the oligotrophic subtropical North Pacific Gyre, 2002 AGU Ocean Sciences Meeting, 83, 4, 125-126, February 2002, Honolulu, Hawaii, USA
- N. Tsurushima, Y. Nojiri, K. Imai, N. Yoshida, U. Tsunogai, S. Watanabe, Subsurface methane production in the open ocean and its seasonal variation, 2002 AGU Ocean Sciences Meeting, 83, 4, 5, February, 2002, Honolulu, Hawaii, USA
- S. Watanabe, H. Ogawa, J. Hamanaka, N. Kasamatsu, N. Yoshida, Osamu Yoshida: Distributions of Nutrients and Dissolved Gases near Ice Edge area along 140°E in 2002. XXV Symposium on Polar Biology. December 2002, Tokyo, Japan
- M. B. Westley, J. W. Murray, H. Yamagishi, N. Yoshida, B. N. Popp, Concentration and isotopic compositions of nitrous oxide in the Black Sea, AGU Ocean Sciences Meeting, 83, 4, 304, February 2002, Honolulu, Hawaii, USA

- H., Yamagishi, M. B. Westley, S. Toyoda, B. N. Popp, N. Yoshida, Isotopomer compositions of nitrous oxide in the eastern tropical North Pacific, Eos. Trans. AGU, 83(4), Ocean Sciences Meet. Suppl., Abstract OS 41I-13, February 2002, Honolulu, Hawaii
- 9. 安在 建治、佐々田 博之、狭スペクトル幅中赤外光の差周波発生、2002 年度日本物理学 会秋季大会、中部大学、2002 年 9 月
- 10. 保原 達、大園享司、藤原里美、木庭啓介、亀田佳代子、水域由来のN・Pが森林生態系 に与える生物地球化学的影響、第49回日本生態学会大会、仙台、2002年3月
- 11. 保原 達、徳地 直子、大手 信人、中西 麻美、勝山 正則、金 秀珍、木庭 啓介、マツ枯れ のある森林集水域からの硝酸流出過程、第113回日本林学会大会、新潟、2002年4月
- 2. 栗田直幸、吉田尚弘、井上元、大陸水循環に対する降水の同位対比の応答一降水の同位対 比から陸面過程情報を抜き出すー、日本気象学会 2002 年度秋季大会講演予稿集 32、北海 道, 2002 年
- 13. 松尾奈緒子、小杉緑子、大手信人、木庭啓介、葉の炭素安定同位体比から Ci/Ca を推定す る際のタイムスケールの問題,第49回日本生態学会大会、仙台、2002年3月
- 14. 中川書子、角皆潤、小松大祐、山口潤子、山田桂大、小川光輝、尾崎洋子、奈良英樹、吉田尚弘、須藤重人、米村正一郎、鶴田治雄、バイオマス燃焼過程で生成する微量気体の同位体解析、第49回日本地球化学会年会、2002年9月
- 15. 中川書子、角皆潤、山田桂大、小川光輝、尾崎洋子、奈良英樹、吉田尚弘、須藤重人、米 村正一郎、鶴田治雄、バイオマス燃焼過程で生成される微量気体の同位体解析、第8回大 気化学討論会、洞爺湖温泉、2002 年6月
- 16. 奈良英樹、吉田尚弘、バイオマス燃焼より放出される低分子量炭化水素の炭素安定同位体 比の時間変動、第20回有機地球化学シンポジウム、筑波、2002年
- 17. 斉藤 友則、木庭 啓介、酒井 徹朗、亀田 佳代子、吉岡 崇仁,琵琶湖におけるカワウコロ ニーと森林被害について-価値関係のコンジョイント分析による評価-、第 113 回日本林学 会大会、新潟、2002 年 4 月
- 18. 徂徠正夫、石川正道、吉田尚弘、窒素循環モデルを用いた対流圏 N₂O アイソトポマーの窒素同位体収支の検討、2002 年度日本地球科学会年会講演要旨集、62、鹿児島、2002 年
- 19. 田中美聡、山田桂大、吉田尚弘、環境試料中酢酸の分子および分子内炭素同位体比分析法 の確立、第20回有機地球化学シンポジウム、つくば、2002年8月
- 20. 豊田 栄、中山裕介、吉田 尚弘、N₂O の光酸化反応におけるアイソトポマー分別、第8 回大気化学討論会、洞爺湖温泉、2002 年6月
- 21. 植村立、山田桂大、吉田尚弘、栗田直幸、分解炉を用いた微量水試料の水素・酸素安定同位 体比測定法、2002 年度日本雪氷学会全国大会、山形、2002 年 10 月
- 22. 渡邉修一、笠松伸江、川口創、西川淳、塩谷剛、吉田尚弘、吉田磨、地球温暖化関連気体 生成過程、2002 年度日本海洋学会秋季大会、札幌、2002 年 10 月
- 23. 吉田磨、渡邉修一、乗木新一郎、角皆静男、南極大陸縁を含む南太平洋の CH₄ (Methane in the South Pacific including the Antarctica margin)、2002 年度日本海洋学会秋季大会、札幌、2002 年 10 月

- 24. 豊田 栄、荒井 慎治、山本 誠一郎、小川 光輝、吉田 尚弘、秋山 賢一、自動車か ら排出される N₂O のアイソトポマー組成,日本地球化学会年会、鹿児島、2002 年 9 月
- 25. F. Nakagawa, D. D. Komatsu, U. Tsunogai, T. Gamo, K. Yamada, Y. Ozaki, H. Nara, M.Ogawa, N. Yoshida, S. Sudo, S. Yonemura, H. Tsuruta, Stable Carbon and Oxygen Isotopic Compositions or CO₂, CO and CH₄ Emitted From Biomass Burning, 8th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, 11-13 March, 2003, Tsukuba, Japan
- F. Nakagawa, J. Moriizumi, U. Tsunogai, K. Yamada , N. Yoshida, Stable Hydrogen and Carbon Isotopic Compositions of Atmospheric Methane and Its Sources in Urban Area: Identification of Anthropogenic Sources, 8th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, 11-13 March, 2003, Tsukuba, Japan
- H. Nara, K. Yamada, N. Yoshida, F. Nakagawa, U. Tsunogai, S. Sudo, S. Yoneyama, H. Tsuruta, Stable carbon and hydrogen isotopic characterization of methane and light hydrocarbons emitted from biomass combustion experiments, Atmospheric Science And Air Quality, 11-13, March, 2003, Japan
- K. Osaka, N. Ohte, K. Koba, T. Nakajima, M. Katsuyama, M. Kawasaki, Spatial and seasonal distributions of denitrification zone in a forested headwater catchment in central Japan, IUGG2003, July 2003, Sapporo, Japan
- 29. F. Nakagawa, D.D. Komatsu, U. Tsunogai, T. Gamo, K. Yamada, H. Nara, Y. Ozaki, M. Ogawa, N. Yoshida, S. Sudo, S. Yonemura, H. Tsuruta, Carbon isotopic composition of CH₄ and CO emitted during biomass burning experiments, Geochim. Cosmochim. Acta (Abstracts of the 13th Annual V.M.Goldschmidt Conference), 67(18(S1)), A322, 2003.Kurashiki, Japan
- M. Ogawa, N. Yoshida, Isotopomer analysis of nitrous oxide emitted from burning of agricultural residue, Geochim. Cosmochim. Acta (Abstracts of the 13th Annual V.M. Goldschmidt Conference), 67(18(S1)), A346, 2003, Kurashiki, Japan
- K. Sugiura, N. Boontanon, N. Yoshida, 2003. The biogeochemical influence of groundwater on the material cycle in Tama River tidal flat sediments. Geochim. Cosmochim. Acta (Abstracts of the 13th Annual V.M. Goldschmidt Conference), 67(18(S1)), A452, 2003, Kurashiki, Japan
- S. Toyoda, H. Mutobe, H. Yamagishi, N. Yoshida, and Y. Tanji, Fractionation of N₂O isotopomers during production by denitrifiers, Geochim. Cosmochim. Acta (Abstracts of the 13th Annual V.M. Goldschmidt Conference), 67(18(S1)), A489, 2003, Kurashiki, Japan
- 33. Abe, Sarma VVSS, H.Yamano, N.Yoshida, three-isotope compositions of the dissolved oxygen in the coral reef, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 6-8, 2003, Italy
- 34. N.Boontanon, N.Yoshida, "Nitrogen and oxygen isotopic determination of nitrate by chemical reduction" Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 79-80 2003, Italy.
- J.V.Haren, H. Yamagishi, N. Yoshida, N₂O production pathway change during drought and following wet-up in a controlled rainforest at Biosphere 2 Center, 2003 AGU Fall Meeting, 8-12 December, 2003 ,San Francisco, California, USA
- H. Sasada, K. Anzai, Mid-infrared spectrometer for isotopomer detection using difference frequency generation in a periodically poled lithium niobate (PPLN), Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 28-30, 2003, Italy
- M. Sato, K. Ishida-Fujii, S. Goto, R. Uemura, K. Yamada, N. Yoshida, Origin identification of rectified fermented alcohol by stable isotope analyses of C, H, O using CF-IRMS, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 98-99, 2003, Italy
- 38. R. Uemura, K. Yamada, N. Yoshida, Determination of the Isotope Ratios of Atmospheric Water Vapor from Samll Gas Samples, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers,

84-85, 2003, Italy

- R. Well, M. Deurer, H. Flessa, S. Toyoda, N. Yoshida, Isotopomer signatures of N₂O from denitrification in soils and ground water: simulations and measurements Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 3-5, 2003, Italy
- H. Yamagishi, M.B. Westley, S. Toyoda, B.N. Popp, N. Yoshida, Production and reduction processes of nitrous oxide in the eastern tropical North Pacific based on N₂O isotopomer analysis, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 13-14, 2003, Italy
- 41. Yoshida, H.Y. Inoue, S. Noriki, S. Watanabe, Spatial distribution of biogenic methane in the AntarcticOcean during austral summer. XXVI Symposium on Polar Biology. December 2003, Tokyo, Japan
- 42. 吉田磨、乗木新一郎、吉川(井上)久幸、渡邉修一、角皆静男、夏季南大洋における CH₄の 挙動 (Spatial distribution of methane in the Southern Ocean during austral summer)、2003 年度日 本海洋学会春季大会、東京、2003 年 3 月
- 43. 保原達、木庭啓介、阿江教治、Gaius R. Shaver,極域ツンドラおよび温帯林生態系土壌にお ける溶存性有機物質保持機構,第50回日本生態学会大会、つくば、2003年3月
- 44. 植村立、松井洋平、吉田尚弘、阿部修、望月重人、工降雪を用いた雪結晶成長に伴う水素・ 酸素安定同位体比の変動解析、2003 年度雪氷学会全国大会、山形、2003 年 10 月
- K. Yamada, N. Yoshida, F. Nakagawa, G. Inoue, Stable carbon and hydrogen isotope ratios in atmospheric methane over Siberia, Geochim. Cosmochim. Acta (Abstracts of the 13th Annual V.M. Goldschmidt Conference), 67(18(S1)), A546, 2003, Kurashiki, Japan
- M. Yoh, Y. Akita, S. Toyoda, N. Yoshida, Nitrogen stable isotope abundance of N₂O from compostin of livestock waste: Its variation and mechanics, Geochim. Cosmochim. Acta (Abstracts of the 13th Annual V.M.Goldschmidt Conference), 67(18(S1)), A564, 2003, Kurashiki, Japan
- 47. K.Koba, K. Osaka, S. Toyoda, N. Ohte, M. Katsuyama, M.Kawasaki, S. Kim, H. Yamagishi, M.Itoh, N.Yoshida, T. Nakajima, Characterization of N₂O in a temperate forested ecosystem by its isotopomer ratio, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 65-66, 2003. Italy
- 48. M. Ogawa, N. Yoshida, Isotopomer fractionation of nitrous oxide with thermal decomposition and reduction, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 74-75, 2003, Italy
- 49. S. Toyoda, S. Nishimura, K. Yamada, H. Akiyama, K. Koba, S. Sudo, K. Yagi, S. Oshita, H. Fujimura, and N. Yoshida, Isotopomer ratios in N₂O emitted from temperate agricultural soil in Japan, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 67-68, 2003, Italy
- 50. K. Tsuji, S. Fujikawa, K. Yamada, N. Yoshida, K. Yamamoto, T. Kikugawa, K. Uehara, Isotopic ratio measurement of diluted methane with air on a near-infrared diode laser absorption spectrometer, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 00-00, 2003, Italy
- 51. K. Yamada, M. Tanaka, N. Kurose, N. Yoshida, Determination of isotopomer of acetic acid in the troposphere, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 63-64, 2003, Italy
- 52. H. Nara, N. Yoshida, Stable carbon isotopic analysis of atmospheric light NMHCs and methyl chloride over equatorial Pacific maritime air, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 69-70, 2003, Italy
- R. Uemura, K. Yamada, N. Yoshida, Determination of the Isotope Ratios of Atmospheric Water Vapor from Samll Gas Samples, Abstracts of the Second International Symposium on Isotopomers, 84-85, 2003, Italy

- 54. 岩井 宏之、豊田 栄、吉田 尚弘、多摩川における溶存一酸化ニ窒素のアイソトポマー 比の時系列変化、日本地球化学会年会、倉敷、2003 年 9 月
- 55. Y. Matsui, O. Abe, N. Yoshida, Time-series monitoring of stable carbon isotope ratio of the animal tissues and the skeletons in the scleractinian coral, 国際サンゴ礁学会, 2004 年 6 月, Tsukuba, Japan
- 56. K. Koba, K. Osaka, Y. Tobari, S. Toyoda, N. Ohte, M. Katsuyama, N. Suzuki, M. Itoh, M. Kawasaki, J. Kim, H. Yamagishi, N. Yoshida, T. Nakajima, Characterization of Groundwater N₂O in a Temperate Forested Ecosystem, Western Pacific Geophysics Meeting, August 2004, Hawaii, USA
- N. Matsuo, Y. Kosugi, N. Ohte, N.Tani, K. Koba, Estimation of time period of gas exchange traits indicated by carbon isotope composition in leaf organic matter, Western Pacific Geophysics Meeting, August 2004, Hawaii, USA
- N. Ohte, K. Koba, K. Yoshikawa, A. Sugimoto, N. Matsuo, N, Kabeya, N Wang, L, Water utilization of native and introduced trees in the semi-arid desert of Inner Mongolia, China, Western Pacific Geophysics Meeting, August 2004, Hawaii, USA
- Y. Tobari, K. Koba, Y.Fukushima, N. Tokuchi, R. Tateno, N. Ohte, N. Suzuki, S. Toyoda, N. Yoshida, Nitrate Dynamics in Forest Ecosystems with Various Histories, Using Stable Isotope Measurements, Western Pacific Geophysics Meeting, August 2004, Hawaii, USA
- 60. N. Tokuchi, M. Hirobe, K. Koba, N transformation using ¹⁵N dilution method along a slope and streamwater chemistry in a coniferous plantation forest in Japan, Western Pacific Geophysics Meeting, August 2004, Hawaii.
- 61. M. Weiss, S. Hobbie, K. Koba, G. Gettel, The contribution of nitrogen fixation by lichens in upland arctic tundra., Ecological Society of America, 89th Annual Meeting in Portland, OR. August 2004, Portland
- 62. K. Yamada, Y. Ozaki, F. Nakagawa, N. Yoshida, S. Sudo, S. Yonemura, H. Tsuruta, Factors Controlling the D/H ratio of methane emitted from biomass burning, 8th scientific conference of the IGAC project, 4-9 September 2004, NZ
- 63. N. Yoshida, Isotopomeric signatures of methane and nitrous oxide over western Siberia as their terrestrial source indicators, 2004 Western Pacific Geophysics Meeting 16-20 August 2004, Honolulu, Hawaii, USA
- 64. H. Sasada, K. Anzai, The best combination of the 3- μ m transitions for isotope ratio measurements of ¹³CH₄ and ¹²CH₄, International Workshop on Stable Isotope Ratio Infrared Spectrometry, September 2004, Austria
- 65. N. Yoshida, New results obtained from the analysis of the Dome-Fuji ice core Antarctica, with special reference to the water isotopes, Euresco Conference on Polar Regions and Quaternary Climate, 5, Nov., 2003, Barcelona, Spain
- Itoh, M., Ohte, N., Koba, K., Katsuyama, M. and Kawasaki, M., Spatial And Temporal Variation Of Methane Fluxes In A Small Humid Temperate Forest Watershed In Japan, AGU Fall Meeting, San Francisco, 2004.12., 2004.
- 67. Osaka, K., Ohte, N., Koba, K., Nakajima, T. and Katsuyama, M., Hydrologic controls on nitrous oxide production and consumption in a forested headwater catchment in central Japan, AGU Fall Meeting, San Francisco, 2004.12.
- S. Toyoda, H. Yamagishi, K. Koba, and N. Yoshida, Methods and some applications of isotopomer analysis to identify microbial sources and sinks of N₂O, Eos Trans., AGU Fall Meeting, 85, 2004.12.

- 69. 奈良英樹、吉田尚弘、太平洋赤道域における洋上大気中低分子量非メタン炭化水素の観測、 第14回大気化学シンポジウム、豊川、2004年1月
- 70. 杉嶋 亮作、豊田 栄、吉田 尚弘、中川 書子、シベリア上空における N₂O アイソトポ マー比、第 14 回大気化学シンポジウム、豊川、2004 年 1 月
- 71. 山本誠一郎、奈良英樹、吉田尚弘、安定同位対比を用いた、都市域における非 CH4 炭化水素の挙動解明、第 14 回大気化学シンポジウム、豊川、2004 年 1 月
- 72. 安在 建治、佐々田 博之、CH₄同位体存在比精密測定のための中赤外吸収線の検討、2004 年春季第 51 回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、2004 年 3 月
- 73. 木庭啓介、植物一土壌系における窒素安定同位体比について、同位体科学研究会、東京、 2004 年 3 月
- 74. 山田桂大、安定同位体比を用いた西シベリア域における大気 CH₄の起源推定、同位体科学 研究会、東京、2004 年 3 月
- 75. 尾坂兼一、大手信人、木庭啓介、中島拓男、勝山正則、川崎雅俊、森林流域における N₂O の時空間分布とその生成過程、第115回日本林学会大会、東京、2004 年 3 月
- 76. 大園 享司、保原 達、木庭 啓介、亀田 佳代子、カワウ営巣林におけるヒノキ落葉・落枝 の分解に伴う有機物と養分の動態、第115回日本林学会大会、東京、2004 年 3 月
- 77. 鈴木希実、木庭啓介、伊藤雅之、尾坂兼一、大手信人、戸張賀史、勝山正則、山田桂大、 豊田栄、吉田尚弘、安定同位体比を用いた地球温暖化ガスの森林土壌中動態の再解釈、第 115回日本林学会大会、東京、2004年3月
- 78. 戸張賀史、木庭啓介、福島慶太郎、徳地直子・館野隆之輔、大手信人、鈴木希実、豊田栄、 吉田尚弘、安定同位体比を用いた森林生態系における硝酸の流出パターンの解析、第 115 回日本林学会大会、東京、2004 年 3 月
- 79. 吉田尚弘、同位体分子種計測による地球環境の変化の解析、第65回日本分析化学討論会、2004年5月15-16日、沖縄
- 80. 豊田 栄、杉嶋 亮作、吉田 尚弘、町田 敏暢、遠嶋 康徳、沖縄・波照間島における 大気中 N₂O アイソトポマー比の長期観測,第10回大気化学討論会、東京、2004 年 6 月
- 81. 新井宏受、木庭啓介、徳地直子、安定同位体を用いた森林土壌における炭素・窒素動態、 第51回日本生態学会大会、釧路、2004年8月
- 82. 保原 達、 阿江教治、木庭啓介、Gaius R. Shaver,極域ツンドラ生態系における土壌溶存態 有機物と窒素循環との関係、第 51 回日本生態学会大会、釧路、2004 年 8 月
- 83. 勝又伸吾、大園享司、武田清博、亀田佳代子、木庭啓介,カワウ営巣林における木質リター: 現存量・組成・化学性の変化,第51回日本生態学会大会、釧路、2004年8月
- 84. 亀田 佳代子、保原 達、木庭 啓介、大園 享司、寺井 雅一、カワウによる森林への窒素供 給とその長期的影響、第 51 回日本生態学会大会、釧路、2004 年 8 月
- 85. 黒瀬寛子、山田桂大、吉田尚弘、大気中低分子有機酸類の炭素同位体測定、第22回有機地 球化学シンポジウム、大妻女子大学、2004 年 8 月
- 86. 尾下里美、山田桂大、豊田栄、木庭啓介、吉田尚弘、八木一行、須藤重人、西村誠一、秋

山博子、水田から放出される CH₄の安定同位体比の特徴、第 22 回有機地球化学シンポジ ウム、大妻女子大、2004 年 8 月

- 87. 安在 建治、高 暁明、佐々田 博之、吉田 尚弘、差周波法により発生した中赤外光に よる飽和吸収分光 II、2004 年度日本物理学会秋季大会、青森大学、2004 年 9 月
- 88. 伊藤雅之、大手信、木庭啓介、勝山正則、速水香奈、森林流域内の湿地における CH₄の生成・放出機構、日本陸水学会第 69 回大会、新潟大学、2004 年 9 月
- 89. 黒瀬寛子、吉田 尚弘、山田桂大、安定同位体比情報による大気中有機酸類の循環解析法 の確立、日本地球化学年会講演要旨集、2004 年
- 90. 中川書子、角皆潤、小松大祐、西村公男、蒲生俊敬、吉田尚弘、町田敏暢、遠嶋康徳、安 定同位体組成から推定した東アジア地域における一酸化炭素・CH4・軽炭化水素類の季節変 動の要因、2004 年度日本地球化学会第 51 回年会講演要旨集、2004 年
- 91. 阿部尚人、川崎克則、木庭啓介、須藤重人、吉田尚弘、東京湾で採取した海草の PIXE 分 析、第 21 回 PIXE シンポジウム、2004 年
- 92. 上野雄一郎、初期生命の誕生と堆積環境、堆積学会例会、2004 年
- 上野雄一郎、Reconstruction of a ~3.5 Ga ecosystem in the seafloor hydrothermal system、地球惑 星科学合同大会、2004 年
- 94. 上野雄一郎、Multiple sulfur isotopes (³²S, ³³S, ³⁴S, and ³⁶S) of the Archean deposits: iogeochemical sulfur cycle under O₂-poor atmosphere、地球惑星科学合同大会、2004.
- 95. 上野雄一郎、初期地球(約35億年前)の熱水系における生命活動、進化学会、2004年
- T. J. Clough, R. R. Sherlock, D. W. Griffith, S. R. Wilson, S. Toyoda, and N. Yoshida, Isotopomer signature of nitrous oxide emissions from soils during nitrification, denitrification and chemodenitrification, Eos. Trans, AGU Fall Meeting, 85, 2004. 12.
- 97. 杉嶋 亮作、豊田 栄、吉田 尚弘、中川 書子、シベリア上空における N₂O アイソトポ マー比、第 14 回大気化学シンポジウム、豊川、2004 年 1 月
- 98. 豊田栄、西村誠一、山田桂大、秋山博子、木庭啓介、須藤重人、八木一行、尾下里美、藤 村栄貴、吉田尚弘、農耕土壌から生成・放出される N₂O のアイソトポマー比、同位体科学 研究会、東京、2004 年 3 月
- H. Yamagishi, N. Yoshida, B. N. Popp, M. B. Westley, S. Toyoda, and S.Watanabe, The isotopomer studies on the nitrous oxide cycle in the oceans, Proceedings of the Conference, Significant Processes, Observations, and Transformation in Oceanic Nitrogen (SPOT-ON), 31, 2005.
- 100. S. Danielache and N. Yoshida, ³²S/³³S/³⁴S/³⁶S Kinetic Fractionation Effects in the Reaction of OCS with OH Radical a Theoretical Study, Book of Abstracts: The sixth Informal Conference on Atmospheric and Molecular Science, 6, 3, 2005,6.
- 101. Y. Ueno, Y. Yamada, and N. Yoshida, Carbon isotopes of CH₄ in Archean fluid inclusion: A new insight into methanogenesis on the early Earth, 地球惑星科学関連合同大会, 2005.
- 102. Y. Ueno, Y. Yamada, N. Yoshida, S. Maruyama, S. Ono, and D. Rumble, Methanogenesis and sulfate-reduction in ~3.5 Ga hydrothermal system, Early Earth Symposium, 1, 2005 年 7 月

- 103. K. Anzai, H. Sasada, and N. Yoshida, 650-kHz wide Lamb dip of the 3.3 micron band of methane with difference frequency generation and enhanced cavity, 5th International Conference Tunable Diode Laser Spectroscopy, Firenze, Italy, 2005.
- 104. 眞壁明子、木庭啓介、由水千景、高津文人、豊田栄、小川奈々子、大河内直彦、戸張賀史、 金喆九、小林由紀、陀安一郎、吉田尚弘、永田俊、安定同位体比を用いた都市河川におけ る窒素化合物の挙動解明、第 52 回日本生態学会大会講演要旨集、ESJ52、308-、大阪、2005 年 3 月
- 105. 鈴木希実、木庭啓介、伊藤雅之、尾坂兼一、大手信人、戸張賀史、勝山正則、山田桂大、 豊田栄、永田俊、吉田尚弘、安定同位体比を用いた森林土壌における CH4 動態の解析、第 52 回日本生態学会大会講演要旨集、ESJ52、307、大阪、2005 年 3 月
- 106. 木庭 啓介、安定同位体比を用いた流域における窒素循環研究、第52回日本生態学会大会、 2005年
- 107. 阿部尚人、川崎克則、木庭啓介、吉田尚弘、アマモに濃縮される微量重金属元素の PIXE ぶんせき、第 39 回日本水環境学会大会講演要旨集、572、2005 年
- 108. 伊藤雅之、大手信人、木庭啓介、鈴木希、勝山正則、谷誠、森林土壌における CH4 酸化の 空間分布とその規定要因、第116 回日本林学会大会、北海道大学、2005 年 3 月 29 日
- 109. 木庭啓介、森林生態系における物質循環研究への窒素同位体比の利用、2005 年森林水文ワ ークショップ、北海道大学、2005 年 3 月 30 日
- 110. 藤本阿沙美、須藤重人 1、山田桂大、八木一行、吉田尚弘、気象条件を考慮したバイオマス燃焼実験手法の開発、第15回大気化学シンポジウム、2005年
- 111. 豊田 栄、吉田 尚弘、菅原 敏、石戸谷 重之、橋田 元、弦間 康二、青木 周司、 中澤 高清、森本 真司、山内 恭、鈴木 香寿恵、町田 敏暢、本田 秀之、南極昭和 基地上空における成層圏大気中 N₂O アイソトポマー比の分布と変動、第 11 回大気化学討 論会、2005 年 6 月
- 112. 菅原 敏、石戸谷 重之、橋田 元、青木 周司、中澤 高清、弦間 康二、森本 真司、 山内 恭、町田 敏暢、豊田 栄、吉田 尚弘、本田 秀之、南極昭和基地上空の成層圏 における CO₂および SF₆の濃度とその平均年代についての考察,第11回大気化学討論会、 2005 年 6 月
- 113. 那須徳廣、山田桂大、吉田 尚弘、封緘熱分解によるアセトアルデヒドの分子内炭素同位 体分布の計測,第52回日本地球化学会年会講演要旨集、327、2005年
- 114. 奈良 英樹、吉田 尚弘、大気中非メタン炭化水素の炭素安定同位体比を用いた isotopic hydrocarbon clock technique による photochemical age 推定に関する定量的考察、第 52 回日本 地球化学会年会講演要旨集、181、2005 年
- 115. 植村立、松井洋平、本山秀明、吉田尚弘、平衡装置を用いたマイクロリットルレベルの単 一水試料からの水素・酸素同位体比測定、第 52 回日本地球化学会年会要旨集、173、2005 年
- 116. 豊田 栄、吉田 尚弘、菅原 敏、石戸谷 重之、橋田 元、弦間 康二、青木 周司、 中澤 高清、森本 真司、山内 恭、鈴木 香寿恵、町田 敏暢、本田 秀之、青木 伸 行、巻出 義紘、極域成層圏大気中 N₂O アイソトポマー比の高度分布とその変動、第28 回極域気水圏シンポジウム、2005 年 12 月

- 117. 草場壮、山岸洋明、吉田磨、山田桂太、吉田尚弘、太平洋赤道域表層における溶存 CH₄の 濃度・炭素安定同位体比の分布、本海洋学会春季大会要旨集、175、2005 年
- 118. 山岸洋明、吉田尚弘、豊田栄、Brian N. Popp、Marian B. Westley、渡邉修一、西部北太平洋 の溶存 N₂O 分布に対する脱窒および水塊混合の役割、日本海洋学会春季大会講演要旨集、 175、2005 年
- 山岸洋明、渡邉修一、豊田栄、吉田尚弘、木庭啓介、奈良英樹、山田桂大、戸張賀史、Narin Boontanon、Laura Farias、 西部中央部太平洋赤道域における溶存 N₂O のアイソトポマー比 解析、第8回 みらいシンポジウム(Blue Earth '04)講演要旨集、93、2005 年
- 120. 眞壁明子、木庭啓介、由水千景、陀安一郎、C. Kim、小川奈々子、大河内直彦、豊田栄、 戸張賀史、吉田尚弘、永田俊、安定同位体比による琵琶湖窒素循環の解釈、日本陸水学会 第70回大会講演要旨集、2005年9月
- 121. 安在 建治、高 暁明、佐々田 博之、吉田 尚弘、広域波長可変 3.4µm 帯レーザー分光 計によるラムディップの観測、2005 年度日本物理学会年次大会、東京理科大学、2005 年 3 月
- 122. 安在 建治、高 暁明、佐々田 博之、吉田 尚弘、広域波長可変 3.4µm 帯レーザー分光 計による CH₄のラムディップの観測、第5回分子分光研究会講演要旨集、東京大学 駒 場、2005 年5月
- 123. 豊田 栄、山本 誠一郎、奈良 英樹、吉田 尚弘、自動車排ガス中 N₂O のアイソトポマ ー比、第52回日本地球化学会年会、2005年9月
- 124. O. Yoshida, N. Boontanon, A. Fujii, K. Yamada, S. Watanabe, and N. Yoshida, Methane production, consumption, and sea-air flux in the central North, Pacific based on stable isotopic distribution of methane, *Proceedings of Third International Symposium on Isotopomers*, 2006
- 125. O. Yoshida, K. Sasaki, K. Yamada, S. Watanabe, and N. Yoshida, Methane concentration and stable isotopic distribution as indicators of methane and ocean dynamics in the Antarctic Ocean. *Proceedings of Third International Symposium on Isotopomers*, 2006
- 126. K. Koba, K. Osaka, Y. Tobari, S. Toyoda, N. Ohte, M. Katsuyama, N. Suzuki, M. Itoh, H. Yamagishi, M. Kawasaki, S. Kim, N. Yoshida and T. Nakajima, Characterization of N₂O in a temperate forested ecosystem, Third International Symposium on Isotopomers, University of California, California, USA. 2006.8.31.
- 127. Sorai, M., and N. Yoshida, Geochemical simulation of global nitrous oxide cycle, Third International Symposium on Isotopomers, San Diego, USA, 2006.8.27-31
- 128. H. Nara, S. Toyoda, N. Yoshida, Latitudinal δ^{13} C distributions of atmospheric ethane and propane over the western North Pacific and eastern Indian Ocean: a useful indicator of the atmospheric transport process, Abstracts of the third International Symposium on Isotopomers, USA, 2006
- 129. H. Sasada, M. Sato, M. Abe, K. Tsuji, and N. Yoshida, Difference-frequency source with a periodically poled lithium niobate waveguide for spectroscopic measurement of isotopomer around 3μm, Third International Symposium on Isotopomer, San Diego, USA, 2006.8.27-31
- 130. N. Suzuki, K. Koba, M. Itoh, K. Osaka, N. Ohte, Y. Tobari, M. Katsuyama, K. Yamada, S. Toyoda, T. Nagata and N. Yoshida, A measurement of methane flux and its isotope ratio to determine methane dynamics in wetland, 3rd International Symposium on Isotopomers, 70-71, 2006.8.27-31.

- 131. A. Makabe, K. Koba, C. Yoshimizu, N. O. Ogawa, I. Tayasu, C. Kim, N. Ohkouchi, S. Toyoda, Y. Tobari, N. Yoshida, T. Nagata, Nitrogen dynamics in Lake Biwa using stable isotopes, ISI2006 Third International Symposium on Isotopomers, USA, 2006
- 132. Toyoda, S., H. Iwai, K. Koba, and N. Yoshida, Isotopomeric analysis of N₂O dissolved in a river in Tokyo metropolitan area, in Third International Symposium on Isotopomers, La Jolla, California, USA, 2006.8.
- 133. K. Yamada and N. Yoshida, Measurement of D/H, ¹³C/¹²C and ¹⁸O/¹⁶O ratios of ethanol in water at submillimole levels by a SPME-GC/TC, C/IRMS, in Third International Symposium on Isotopomers, La Jolla, California, USA, 2006.
- 134. N. Nasu, K. Yamada, N. Yoshida, Measurement of intramolecular carbon isotope ratio of acetaldehyde by sealed tube pyrolysis, in Third International Symposium on Isotopomers, La Jolla, California, USA, 2006.
- 135. C. Eskebjerg, M. M.-L. Grage, M. S. Johnson, S. Danielache, N. Yoshida, Y. Ueno, High precision absorption cross section measurements of carbonyl sulfide isotopomers, in Third International Symposium on Isotopomers, La Jolla, California, USA, 2006.
- 136. K. Koba, K. Osaka, Y. Tobari. Toyoda, N. Ohte, M. Katsuyama, N. Suzuki, M. Itoh, H. Yamagishi, M. Kawasaki, S. Kim, N. Yoshida and T. Nakajima, Characterization of N₂O in a temperate forested ecosystem by natural abundances of stable isotopes, The 4th Okazaki Biology Conference on 'Terra Microbiology II', Okazaki, Japan, 2006.9.12, (招待講演)
- 137. 菅原敏、青木周司、中澤高清、石戸谷重之、弦間康二、町田敏暢、橋田元、森本真司、豊田栄、本田秀之、並木道義、飯嶋一征、井筒直樹、山上隆正、クライオ実験によって得られた日本上空成層圏大気中の微量期待の長期変動、大気球シンポジウム要旨集、104-107、 相模原、2006 年1月
- 138. 町田敏暢、青木周司、中澤高清、菅原敏、石戸谷重之、橋田元、森本真司、豊田栄、巻出 義紘、本田秀之、並木道義、飯嶋一征、山上隆正、三陸上空と昭和基地上空の成層圏で観 測された水素濃度の鉛直分布,大気球シンポジウム要旨集, 108-110, 相模原、2006 年1月
- 139. 森田亮介、山岸洋明、豊田栄、吉田尚弘、アイソトポマー比を用いた太平洋赤道域における海水中 N₂Oの生成消滅過程の解析、2006年度日本海洋学会春季大会、146、2006年
- 140. 豊田 栄、Sebastian Danielache、上野 雄一郎、吉田 尚弘,フラグメンテーションを利用した 安定同位体比質量分析法: 微量気体成分への適用、日本地球化学会第 53 回年会講演要 旨集、90、東京、2006 年 9 月
- 141. N.Abe, K.Koba, K.Kawasaki, Y.Matsui, N.Yoshida, 沿岸域重金属汚染の改善に対するアマモの有効性の定量的評価 (Exploitation of *Zostera marina* for Remediation of Heavy Metal Pollution in Coastal Area)、第40回日本水環境学会年会要旨集、615、2006年
- 142. 眞壁明子、木庭啓介、由水千景、陀安一郎、C.Kim、小川奈々子、大河内直彦、豊田栄、 戸張賀史、吉田尚弘、永田俊、安定同位体を用いた琵琶湖における亜酸化窒素生成・消費 メカニズムの解明、第 53 回日本生態学会大会講演要旨集、275、2006 年
- 143.藤村 栄貴、山田 桂大、木庭 啓介、吉田 尚弘、嫌気的土壌中酢酸の安定同位体比測、 第53回日本生態学会大会要旨集、270、2006年
- 144. 徂徠正夫、吉田尚弘、感度解析による N₂O 濃度規定因子の評価、2006 年度日本地球化学会 年会第 53 回年会、東京、2006 年 9 月

- 145. 奈良 英樹、吉田 尚弘、炭素安定同位体比から推定された外洋域大気中における海洋起 源非メタン炭化水素の寄与、第53回日本地球化学会年会講演要旨集、226、2006 年
- 146.藤原 彬充、豊田 栄、奈良 英樹、木庭 啓介、吉田 尚弘、下水処理工程で発生する N₂O のアイソトポマー組成、日本地球化学会第53回年会講演要旨集、146、東京、2006年9月
- 147. 深澤真、豊田栄、白石誠、長田隆、木庭啓介、吉田尚弘、家畜排泄物の堆肥化過程で発生 する N₂O の安定同位体比測定、第 53 回日本地球化学会第 53 回年会講演要旨集、日本大学 文理学部、2006 年 9 月 14 日
- 148. 真壁明子、安定同位体からみた河川生態系における窒素循環、日本地球惑星科学連合 2006 年大会、2006
- 149. 阿部 真志、佐藤 真弓、佐々田 博之、吉田 尚弘, 導波路型 PPLN を用いた波長 3.4µm 帯の分子分光、日本物理学会秋季大会講演概要集第2分冊、p. 110, 2006
- 150. 植村 立、水安定同位体比の気温指標としての妥当性-氷床コアに降雪をもたらした水蒸気 に注目して-、2006年度日本雪氷学会全国大会,雪氷化学分科会、秋田市民交流プラザアル ヴェ(秋田県)、2006年11月16日(招待講演)
- 151. R. Uemura, H. Motoyama, S. Morimoto, O. Watanabe, N. Yoshida, J. Jouzel, F. Vimeux, V. Masson-Delmotte, B. Stenni, A late-glacial millennial-scale fluctuation recorded in the deuterium excess record from the Dome Fuji ice core, ESF-JSPS Frontier Science Meeting for Young Researchers, "Climate Change", Nynäshamn, Sweden, 2006.6.24~29.
- 152. R. Uemura, Y. Matsui, H. Motoyama, N. Yoshida, Deuterium excess of water vapor and ocean surface conditions, American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, CA, USA, 2006.12.11~15.
- 153. K. Koba, A. Makabe, C. Yoshimizu, N. Ogawa, I. Tayasu, C. Kim, N. Ohkouchi, S. Toyoda, Y. Tobari, N. Yoshida, T. Nagata, Nitrate isotopic composition at sediment in Lake Biwa, American Geophysical Union, Fall Meeting 2006, abstract #H13C-1411, 2006
- 154. 田中ゆかり、須藤重人、Lim Sze Fook、吉田尚弘、マレーシア大気中非メタン炭化水素の 濃度測定、平成17年度第16回大気化学シンポジウム研究集会講演集、116-119、2006年1 月
- 155. 小森大輔、須藤重人、八木一行、西村誠一、秋山博子、林健太郎、豊田栄、山田桂大、木 庭啓介、吉田尚弘,日本の水田におけるハロゲン化メチルの発生,平成 17 年度第 16 回大気 化学シンポジウム研究集会講演集, 102-105, 2006 年 1 月
- 156. 水野 香、豊田 栄、吉田 尚弘、山岸 洋明、木庭 啓介、ナリン・ブンタノン、丹治 保典、微生物の N₂O 還元のアイソトポマーによる解析、第 16 回大気化学シンポジウム、 2006 年 1 月
- 157. 鈴木希実、木庭啓介、伊藤雅之、尾坂兼一、大手信人、戸張賀史、勝山正則、山田桂大、 豊田栄、永田俊、吉田尚弘、炭素・水素安定同位体比を用いた CH4 生成・消失機構の解明、 日本生態学会大会講演要旨集、J238-P012, 2006、2006 年 5 月 14 日
- 158. 植村立, 松井洋平, 本山秀明, 吉田尚弘、南大洋における水蒸気の安定同位体比観測、第29 回極域気水圏シンポジウム、国立極地研究所(東京都)、2006年11月20日~22日
- 159. 豊田 栄、吉田 尚弘、青木 周司、中澤 高清、石戸谷 重之、菅原 敏、本田 秀之、飯嶋 一 征、井筒 直樹、山上 隆正、三陸上空成層圏大気中の N₂O アイソトポマー比高度分布とそ の変動、大気球シンポジウム要旨集、89-91、相模原、2007 年 1 月.

- 160. 石戸谷重之、菅原敏、森本真司、青木周司、中澤高清、本田秀之、豊田栄、橋田元、町田 敏暢、川村賢二、井筒直樹、並木道義、飯島一征、山内恭、山上隆正,成層圏で初めて見出 された大気成分の重力分離、大気球シンポジウム要旨集、92-95、相模原、2007年1月.
- 161. 中澤高清、青木周司、本田秀之、豊田栄、森本真司、菅原敏、石戸谷重之、吉田尚弘、中 村俊夫、蒲生俊敬、角皆潤、成層圏大気クライオサンプリング実験の計画と準備状況、大 気球シンポジウム要旨集、96-98、相模原、2007年1月
- 162. 植村 立、平衡装置を用いたマイクロリットルレベルの水試料分析法、名古屋大学地球水 循環研究センター・研究集会「マルチスケールの水循環過程に対する水の酸素・水素安定 同位体の応用」、名古屋大学・地球水循環研究センター、2007年2月27日~28日
- 163. 植村 立、南半球中高緯度における海洋上水蒸気の水素・酸素安定同位体比観測、名古 屋大学地球水循環研究センター・研究集会「マルチスケールの水循環過程に対する水 の酸素・水素安定同位体の応用」、名古屋大学・地球水循環研究センター、2007 年 2 月 27 日~28 日(招待講演)
- 164. 丸山智弘、豊田栄、吉田磨、吉田尚弘、アイソトポマー比を用いた南極海における N₂O の 動態解析、 2007 年度日本海洋学会春季大会、東京海洋大学品川キャンパス、2007 年 3 月
- 165. 吉田磨、ナリン・ブンタノン、藤井彩子、山田桂大、渡邉修一、吉田尚弘、炭素安定同位 体比による北太平洋の CH4 生成・消費過程および大気海洋フラックス、みらいシンポジウ ム、ブルーアース 2007、パシフィコ横浜、2007 年 3 月
- 166. 鈴木希実、木庭啓介、松井洋平、保原達、Gaius R Shaver、Anne Giblin、山田桂大、吉田尚 弘、アラスカウェットセッジにおける CH₄ 放出量とその安定同位体比、日本生態学会大会 講演要旨集、松山大学、ESJ54、274、2007 年 3 月 21 日
- 167. 眞壁明子、木庭啓介、陀安一郎、高津文人、伊藤雅之、由水千景、小川奈々子、大河内直 彦、豊田栄、吉田尚弘、永田俊、モンゴル下水流入河川における硝化・脱窒の日変化~ア イソトポマー比による解析~、第54回日本生態学会大会講演要旨集、270、2007.
- 168. 吉田尚弘、アイソトポマー計測による分子履歴情報の解読:地球温暖化から初期生命までの物質循環解析例、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム ー 超微量物質の同定/認識の化学―、講演要旨集、1-4、コクヨホール、2007年1月 30~31日
- 170. 阿部 理・藤田耕史・吉田尚弘、降水試料中の¹⁷O excess の季節変化、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム -超微量物質の同定/認識の化学-、講演要旨集、65、コクヨホール、2007 年1月 30~31 日
- 171. 木庭啓介, 尾坂兼一, 戸張賀史, 豊田栄, 大手信人, 勝山正則, 鈴木希実, 伊藤雅之, 山岸弘明, 川崎雅俊, 金秀珍, 吉田尚弘, 中島拓男、アイソトポマー比を用いた、森林生態系における N₂O のキャラクタリゼーション、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム 一超微量物質の同定/認識の化学一、講演要旨集、66、コクヨホール、2007年1月 30~31 日
- 172. 豊田栄、吉田尚弘、木庭啓介、アイソトポマーによる一酸化二窒素(N₂O) ソース・シン クの定量的評価、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム ー超

微量物質の同定/認識の化学―、講演要旨集、66、コクヨホール、2007年1月30~31日

- 173. 山田桂大・吉田尚弘・中川書子・須藤重人、大気 CH₄ 収支推定の制約としての CH₄炭素・ 水素同位体比、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム ー超微 量物質の同定/認識の化学―、講演要旨集、67、コクヨホール、2007 年 1 月 30~31 日
- 174. N. Boontanon and N. Yoshida, Stable isotope studies during SORST Project (2002-2005)、戦略的 創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム 一超微量物質の同定/認識の 化学一、講演要旨集、67、コクヨホール、2007 年1月 30~31 日
- 175. 奈良英樹・吉田尚弘、炭素安定同位体による大気中非メタン炭化水素の輸送プロセスの解析、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム ー超微量物質の同 定/認識の化学―、講演要旨集、68、コクヨホール、2007 年 1 月 30~31 日
- 176. S. Danielache, N. Yoshida, Y. Ueno, High precision absorption cross section measurements of carbonyl sulfide isotopomers、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジ ウム 一超微量物質の同定/認識の化学—、講演要旨集、68、コクヨホール、2007 年 1 月 30~31 日
- 177.藤井彩子、ナリン ブンタノン、吉田磨、吉田尚弘、海洋での温室効果ガス N₂O の生成経路の推定と生成量の定量化、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム -超微量物質の同定/認識の化学-、講演要旨集、69、コクヨホール、2007 年 1 月 30~31 日
- 178. 戸張賀史、鈴木希実、豊田栄、吉田尚弘、硝酸安定同位体比を用いた森林生態系内物質循 環機構の評価、戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム - 超微 量物質の同定/認識の化学--、講演要旨集、69、コクヨホール、2007 年 1 月 30~31 日
- 179. 鈴木希実,木庭啓介,松井洋平,保原達, Shaver R. Gaius, Giblin Anne,山田桂大,吉田尚弘、 生態系の変化が及ぼす北極圏土壌からの CH₄ 放出への影響、戦略的創造研究推進事業発展 研究 SORST ジョイントシンポジウム -超微量物質の同定/認識の化学-、講演要旨集、 70、コクヨホール、2007 年 1 月 30~31 日
- 180. 眞壁明子・木庭啓介・由水千景・陀安一郎・金喆九・小川奈々子・大河内直彦・豊田栄・ 戸張賀史・吉田尚弘・永田俊、安定同位体からみた琵琶湖における N₂O 生成・消滅機構、 戦略的創造研究推進事業発展研究 SORST ジョイントシンポジウム ー超微量物質の同定/ 認識の化学―、講演要旨集、70、コクヨホール、2007 年1月 30~31 日

出願元	国内 (件数)	海外(件数)
JST	3	3
研究機関		
計	3	3

(3)特許出願(本研究に係わり、JSTから出願したものとで研究機関から出願したもの)

発明者:吉田尚弘、阿部理、植村立、渡辺洋二 特許権者:スガ試験器株式会社、科学技術振興機構、財団法人理工学振興会 発明の名称:水安定同位体比測定用電気分解装置及び水安定同位体比質量分析方法 特許第 3457306 号,出願日:2002 年 12 月 13 日、登録日 2003 年 8 月 1 日

発明者:佐々田博之、吉田尚弘 発明の名称:アイソトポマー存在比測定用レーザー分光装置

出願年月 2003 年 3 月 出願番号:特願 2004-093625 発明者 : 佐々田 博之、高 暁明、吉田尚弘 発明の名称:気体中微量物質の濃度測定方法 出願年月:2004年8月 出願番号:特願 2004-232793 公開番号:特開 2006-052955 (2006/02/23) 発明者:吉田尚弘、阿部理、植村立、渡辺洋二 特許権者:科学技術振興機構、財団法人理工学振興会 発明の名称:Water electrolysis method and device for determination of hydrogen and oxygen stable isotopic composition 国際出願番号: PCT/JP03/15999、米国特許出願番号 10/538,290、公開番号: US-2006-0076246-A1、公開日: 2006年4月13日 発明者:吉田尚弘、阿部理、植村立、渡辺洋二 特許権者:科学技術振興機構、東京工業大学 発明の名称:Water electrolysis method and device for determination of hydrogen and oxygen stable isotopic composition ロシア特許出願番号 2005122026、登録番号: 2291229、公開日: 2007年1月10日 発明者:吉田尚弘、阿部理、植村立、渡辺洋二 特許権者:科学技術振興機構、東京工業大学 発明の名称:Water electrolysis method and device for determination of hydrogen and oxygen stable isotopic composition 欧州特許出願番号:03778916.1、出願日:2007年4月2日 (4)その他特記事項 (雑誌取材) LOOK JAPAN "Isotopomer man"2003 年 10 月号 (TV 取材) サイエンスチャンネル「宮崎緑の夢・実現!ライフサイエンス」(スカイパーフェクト TV) 「環境物質のアイソトポマー計測による大気ガス成分の把握と物質循環」2003年10月 (新聞記事) 掲載紙:朝日新聞中部版夕刊 揭載年月日: 平成 18 年 12 月 25 日 標 題: CO2 量変動 サンゴに聞け (受賞) Best poster award of ISI2003, K. Yamada, M. Tanaka, N. Kurose, N. Yoshida, Determination of isotopomer of acetic acid in the troposphere, Second International Symposium on Isotopomers, Italy, 2003 第22回スガ財団特別技術功労賞、吉田 尚弘、2004年 第12回日産科学賞、吉田 尚弘、2005年

The Best poster presentation, R. Uemura, H. Motoyama, S. Morimoto, O. Watanabe, N. Yoshida, J.

Jouzel, F. Vimeux, V. Masson-Delmotte, B. Stenni, A late-glacial millennial-scale fluctuation recorded in the deuterium excess record from the Dome Fuji ice core, ESF-JSPS Frontier Science Meeting for Young Researchers, "Climate Change", Nynäshamn, Sweden, 2006.6.24~29.

Best poster award of ISI2006, N. Nasu, K. Yamada, N. Yoshida, Measurement of intramolecular carbon isotope ratio of acetaldehyde by sealed tube pyrolysis, Third International Symposium on Isotopomers, La Jolla, California, USA, 2006.

第54回日本生態学会大会 ポスター賞, 眞壁明子、木庭啓介、陀安一郎、高津文人、伊藤 雅之、由水千景、小川奈々子、大河内直彦、豊田栄、吉田尚弘、永田俊、モンゴル下水流 入河川における硝化・脱窒の日変化~アイソトポマー比による解析~、第54回日本生態学 会大会、2007 9. 結び

2001 年 11 月に 5 年間の CREST 研究を終了し、2002 年 2 月に発展研究課題として新たに 採択され、光栄であったことが鮮明に記憶に残っている。CREST 研究の終了と SORST 研 究の立ち上げをほぼ同時に行うことが、翌年度から導入された継続研究方式に比べて、か なり大変であったが、発展研究をさせていただいたことに大変な誇りを持っている。

CREST 研究期間に確立したアイソトポマー計測法はごく基本的なものであったが、計測 法については高度化と分子種の拡大を進めたことは応用研究としての必然的な展開だと考 える。研究対象の応用としての温暖化ガスのソース・シンクについては、発生源ごとのキ ャラクタリゼーションを精力的に進めることができ、地球規模の観測では気圏、海洋圏に ついて成果を蓄積できたと考えている。不均一性の高い陸域環境におけるサイクルの循環 プロセスのメカニズムについて、アイソトポマーによる関数化を可能にし、全地球でのサ イクルの定量的解析を目指そうとしている。

2001年7月に横浜でアイソトポマー国際会議を主宰したのは間違いではなく、第2回イ タリアで EC 主催、第3回アメリカで UCSD 主催と確実に歩みを進め、第4回は日本で主 催することを決定した。この会議を全面的にサポートしていただいている JST には大変感 謝している。共催していただいた IAEA (国際原子力機関)およびヨーロッパ連合 (European Commission)、東京工業大学にもこの場を借りて謝意を表します。

2004 年 8 月に副リーダーを務める拠点計画が 21 世紀 COE に選定され、ほとんど学生経 費のみであるが、ここでは SORST の研究を補完するような研究・教育を推進してきた。つ まり、極限環境におけるアイソトポマー分別、酸素と硫黄の非質量依存アイソトポマー分 別が第 1 のテーマであり、第 2 は温暖化ガスとも大きなかかわりを持つ光合成における生 合成・代謝系のアイソトポマーによる解析である。この過程で、CO₂ の新しい計測法の開 発と応用が開始できたことは、新たな展開につながった。COE 教員、PD、学生などとこの テーマを追求することは、SORST 研究に大変プラスになったと言える。

地球環境の分野の専門誌では最高位の、インパクトファクターが 3~4 の国際誌である Geophysical Research Letters (アメリカ地球物理連合, AGU) と Atmospheric Chemistry and Physics (ヨーロッパ地球科学連合, EGU) の editor を数年担当している。日本学術会議の連 携会員として地球惑星科学、環境、化学の発展に関わるとともに、JSPS の PO などの機会 も増えてきたが、良い author に reviewer を依頼するというのは世界の常識であると認識し、 science & technology の発展のために貢献したいと考えている。これらは先端の学術動向を 捕捉する上でも SORST 研究にもプラスになったと思われる。

アイソトポマー計測法の開発と計測システムについては、可能な限り、より広い範囲で 利用してもらうよう、普及にも努めているが、企業側が人的にも参加できるようなプログ ラムを活用することも考えている。

極地研やフランスの CEA および CNRS、デンマークなどと共同で南極ドームふじアイス コアの解析を行い、水同位体に関する研究成果を Nature 誌に公表した。これまで第1著者 として 4 編掲載され、本論文は第1著者以外では初めてで 5 編目の論文となった。この後、 CH₄生成菌の起源を塗り替える論文で Nature 誌に 2 編ほど掲載された。今後も、広い読者 層に早く公表すべき内容の研究については、Nature 誌または Science 誌などに論文投稿をし たいと考えている。

発展研究後に、新たな研究計画を策定し、行動していきたいと考えている。現在、東工 大では客員を含めて教員スタッフ約 10 名、学生 15 名ほどの研究室となった。大きさより、 30 歳前後の新進気鋭の研究者群が集い、構成員となり、また、SORST において成果を上げ たスタッフ、学生が、国内外の様々な研究機関に昇進、採用され、本研究室を巣立ってい った。このように、個々の研究者が生き生きと研究し、国内外の研究機関の研究者がスム ーズに交流できる環境を維持できたことは SORST によるところが大きい。ここに記して謝 意を表します。次ページの写真は第 2 回、第 3 回国際アイソトポマー会議の集合写真で、 国外の研究者からも、アイソトポマー研究の立ち上げと推進に対して、同様な謝意が伝え られています。



2nd ISI, Stresa Italy, 2003



3rd ISI, La Jolla, USA, 2006