

「環境低負荷型の社会システム」

平成 8 年度採択研究代表者

吉田 尚弘

(東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授)

「アイソトポマーの計測による環境物質の起源推定」

1. 研究実施の概要

環境に存在する物質には、同位体の組み合わせにより、多数の相互に異なるアイソトポマー (isotopomer; 同位体分子種) が存在する。アイソトポマーの自然存在度は環境物質の起源に関する質的情報をもっている。この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として、新たな質量分析法とレーザー分光法の 2 つの計測法を提案し、解析法を開発した。メタンと一酸化二窒素などの温室効果ガスとその関連物質のアイソトポマーを計測・解析し、起源とサイクルを正確に推定する方法を確立した。現在低緯度から高緯度、海洋底から成層圏にいたる地球規模の試料について解析を進めつつあり、地球温暖化ガスのサイクルを定量的に記述し、環境変化の将来予測に貢献するべく研究を推進している。

2. 研究実施内容

環境変化を引き起こしている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 , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{32}S , ^{34}S , ^{35}Cl , ^{37}Cl など種々の安定同位体 (重い同位体は 0.01 ~ 4% 程度自然に存在し、 $\pm 10^{-4}$ の高精度で計測される) と、 ^3H , ^{14}C などの宇宙線起源放射性同位体が存在し、物質により若干異なった比率で存在している。

アイソトポマー (同位体分子種) とは分子内にこれらの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り、温室効果気体分子には 10 種程度のアイソトポマーが存在し、対称性の低い分子や高分子ほど指数関数的に多種存在する。アイソトポマーはその環境物質の質的情報、即ち、起源物質はどのような自然物質あるいは人間活動起源物質であるか、どのような過程・環境で生成されたか、生成後にどのように変質したか、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。これまでは、混合物あるいは分子全体について、単一元素の同位体比を計測・解析するのが一般的であった。本研究では、同位体の組み合わせで一分子に多種存在するアイソトポマーの自然存在比を精密に計測し、その物

質の本来もつ豊富な質的情報を定量化することを可能にする新しい方法論を創出する。このようにして確立された分子レベルのアイソトポマー解析の手法を用いて、環境物質のソース・シンクの同定とそれらの寄与など、その物質の環境中での循環の全体像を正確に記述し、地球温暖化などの環境現象の現象解明を行う。実際に行った研究実施内容の詳細を以下に示す。

(1) 質量分析法開発

アイソトポマー計測のための高分解能質量分析計（以後、高分解能 MS）を設計・開発・製作した。当初、純物質計測と、環境低濃度混合物質計測の 2 段階開発の計画であったが、様々な計画変更の可能性を模索した結果、開発目標を下げずに 2 台開発から、より完成度の高い 1 台開発に計画を変更した。

第一段階として、純物質計測用のデュアルインレットを持つ高分解能 MS 開発実験機を組み上げた。試料導入部、イオン源部、質量分析部、イオン検出部、データ解析部、制御部を製作し、本体に組み込み、高分解能 MS として組上げ、純物質の計測実験に入った。十数%、数%と、精度を上げ、0.1%以内まで精度を向上させた。高分解能 MS は電場、磁場よりなる二重収束型高分解能磁場型質量分析計を基礎として、イオン加速電圧の一部を走査することにより、アイソトポマー（同位体分子種）分析を行う。このとき、増幅率の異なる増幅器を並列に使用して、ピーク強度の大きく異なるイオン種間の感度差を低減する計測技術、最大エントロピー法などのデータ処理技術を導入し、測定精度向上を図る。精度向上の方策について検討を行い、ハード、ソフトともに、有効な改良の方法を見いだした。アイソトポマー計測のための質量分析法の特許を出願した。

(2) レーザー分光法開発

メタンと N_2O の最適波長の決定を行い、メタンは $1.6\mu m$ 、 N_2O は $2.0\mu m$ 付近がもっともアイソトポマー計測に適していることを明らかにした。これまで得られていない N_2O 用の近赤外領域で比較的長波長の光源開発を行った。利得結合型 DFB-LD（分布帰還型レーザーダイオード）は、単一モード歩留りが高く、狭スペクトル線幅や高反射戻り光耐性などレーザー分光分析用の光源としても優れた特性を持っている。独自の分布電流ブロック層付き空間的電流変調構造を持つ利得結合型 DFB-LD を、本プロジェクトでは 9 年度に開発した N_2O 分子の吸収線がある 2 ミクロン帯 ($1.96\mu m$) に光利得をもつ歪 MQW（多重量子井戸）構造と組み合わせ、この波長帯の利得結合型 DFB-LD を開発し、単一モードレーザー発振に成功した。 $2\mu m$ の N_2O 用半導体レーザー光源の実用化を可能にした。また、この波長帯の N_2O 分子吸収線の探索に必要な、可変波長の外部共振器レーザー用に無反射コート付き FP-LD（ファブリ ペロ型 LD）を開発した。

メタンと N_2O について計測実験を行った。メタンの ^{13}C については、予備実験

から見積もられる同位体比の測定精度は、測定時間 1000 sec のとき 4×10^{-5} (±0.04%程度) の測定精度を得た。 N_2O については、各標識アイソトポマーを用いて、高分解能で吸収スペクトルの精密解析を行い、現在製作中の $2\mu m$ 帯の光源使用時には±1%以内の精度と見積もられた。アイソトポマー計測のための吸収分光分析法の特許を出願した。

(3) 環境適用

既存の精密同位体計測用 MS を改造し (以降、改造型 MS)、高性能イオン源 MS を主として N_2O 計測用として、試料導入部を改良し、ガスクロマトグラフ/質量分析計システム (GC/MS) として構築して、 N_2O の極微量高精度計測を実現した。 N_2O のフラグメンテーションで生成する複数のイオン種の計測が可能なコレクタを新たに設計し、これを用いて、 N_2O のアイソトポマーの計測を開始した。

また高感度炭化水素 MS を主にメタン、非メタン炭化水素および水用とし、試料導入部を改良し、ガスクロマトグラフ/燃焼/質量分析計システム (GC/C/MS) を構築し、微小試料 (これまでの 1 万分の 1 程度) で、インド洋、太平洋、シベリア、熱帯、南アフリカ沖などの試料について、メタン、非メタン炭化水素、ハロカーボン (塩化メチル) の分子種ごとの計測を開始した。大気中の非メタン炭化水素の定量を行い、アイソトポマー計測に向けた大量大気試料の採取法について検討した。

(4) 解析法開発

開発あるいは改良する計測法間の開発時期、内容の調整と相互校正を行った。例としては、改造型 MS による計測の確立に用いた標識アイソトポマー ($^{14}N^{15}NO$ と $^{15}N^{14}NO$) の相対値をレーザー分光により確認するなどである。メタンと N_2O の同位体スタンダードの作成を行った。 N_2O については生成、消滅する際の微生物過程の同位体分別係数を求めた。 N_2O のアイソトポマーのスタンダードを作成する実験を行った。アイソトポマーの基本となる水について、水素・酸素同位体比の計測を高精度化した。

当初計画で後半に開発予定であった液体クロマトグラフ装備高分解能 MS と、レーザーアブレーションによる固体試料の微量導入技術について検討し、開発期間の面から、これらについては開発を見合わせ、解析対象を気体成分に絞り込むこととした。

研究代表者が 10 年度当初より、名古屋大学大気水圏科学研究所から東京工業大学大学院総合理工学研究科へ異動したことにともない、研究機関の接近でより密接な連携が可能となるなどの変更が生じたので、各研究機関の研究内容の調整、研究組織の再編成、実験施設の規模の拡大、再構築などを行った。日米共催で、International Workshop on the Atmospheric N_2O Budget を開催した。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

- 吉田尚弘（東工大院）、Metabolisms of CO₂, CH₄, and N₂O in a tropical coastal swamp system in southern Thailand; implication from dissolved gas and nutrient distributions (Biogeochemistry)
- 吉田尚弘（東工大院）、Biogeochemical carbon and nitrogen cyclings in the tropical swamp forest ecosystems in southern Thailand (Biogeochemistry)

他 6 件