

「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・開発し、解析法を開発している。具体的な研究対象として、メタンと一酸化二窒素などの地球温暖化ガスとその起源物質、およびサイクルに関連する物質のアイソトポマーを計測・解析し、その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0.01-25%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、地球温暖化気体分子には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、(1)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、(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。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

環境物質の起源推定を目指したアイソトポマー計測では、高い分解能と精度を兼ね備えた、新しい同位体質量分析計が必須となる。目標分解能10,000、測定相対精度 10^{-4} を目指した、新原理にもとづく同位体質量分析法の研究を行った。本年度内における高分解能アイソトポマー質量分析器の装置性能として、下記の分解能及び精度を達成した。 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ は約0.01である。)

GC導入低分解能：分解能400、 δ 精度 1.0 パーミル(装置の絶対精度は 10^{-5})程度、GC導入高分解能：分解能5000、 δ 精度 10パーミル(装置の絶対精度は 10^{-4})程度

これにより、二酸化炭素測定時には、GC導入低分解能、GC導入高分解能とも、ほぼ当初目標に近い段階となっている。メタンおよび一酸化二窒素測定時には上記と比較して測定精度が十分でない。

連続導入時には、連続測定する時間により、データ処理ソフトにより精度が異なる。代表例を以下に示す(下記の例では、約1分ごとに、試料ガスと参照ガスを交換して測定すること、データ処理については相乗平均のみを行うことを条件としている。)

1. 連続測定時間が～2分の時：

連続導入低分解能：分解能400にて、相乗平均 δ 標準偏差0.4パーミル。

連続導入低分解能：分解能5000にて、相乗平均 δ 標準偏差 5 パーミル。

2. 連続測定時間が～30分の時：

連続導入低分解能：分解能400にて、相乗平均 δ 標準偏差0.28パーミル。

連続導入高分解能：分解能5000、相乗平均 δ 標準偏差1.9パーミル。

3. 連続測定時間が～240分の時：

連続導入低分解能：分解能400にて、 δ 精度(標準誤差)0.099パーミル。

連続導入低分解能：分解能5000にて、 δ 精度(標準誤差)0.9パーミル。

このように連続導入時では、測定時間が短い場合に精度が低下しているが、ランダムノイズ及び、測定時間中の検出器の感度変動(-3～-4% /hr)が原因と考えられる。検出器感度低下の問題に対処する為に、現在、検出器の安定化を試みている。また、検出器感度が低下しても、より高精度に測定できる測定手順・データ処理法も試みている。ハード・ソフト両者の対策により、さらなる高精度化を達成すべく改良を続けている。

また、アイソトポマー計測のための質量分析法の国内特許を取得し、外国特許を出願した。

(2) レーザー分光法開発

同位体分析の標準的手法である旧来の質量分析法では、質量が同じまたは非常に近い分子間の区別が困難であった。特に分子内の異なる位置に重同位体が存在するような、質量がまったく同一のアイソトポマー分子の同定・計測は質量分析法では一般に不可能であった。われわれのグループはフラグメンテーション法という新たな分子内同位体分布の計測法を質量分析法に導入し、これを可能なものとしてきた。この方法も分子をそのままの形で計測するわけではないので、非常に洗練された高度な測定条件管理が必要である。この質量分析法の弱点を補う方法として、光の吸収強度の比較から同位体存在比を決定するレーザー分光法を開発してきた。

分光データのサーベイと解析、レーザー分光法によるアイソトポマー計測法の開発、メタンアイソトポマー計測システムの設計と製作、一酸化二窒素アイソトポマー計測システムの設計と製作と段階を踏んで研究を進めてきた。メタンの ^{13}C については0.1パーミル以内の測定精度と確度を実現した。重水素の自然存在度の変化が炭素同位体比の測定に及ぼす影響の評価を継続するとともに、重水素の存在度の計測について研究を進めている。

2.0 μm 帯の利得結合型DFB-LDについて性能・信頼性向上を行い N_2O アイソトポマー分光測定に最適な波長に合わせた素子を開発し、TDLASシステムの安定化光源装置に組み込んだ。2.0 μm 帯の利得結合型DFBについては、3種類の N_2O の吸収線に合わせた波長で素子を作製し、レーザ分光計測システムの安定化光源装置への組み込みが完了した。この装置を用い、一酸化二窒素の純粋試料に対して ± 0.3 パーミル以内の測定精度を実現している。確度に関しても質量分析法との相互較正を行い、測定精度内での確度の一致が確認された。

現在、メタンおよび一酸化二窒素アイソトポマー計測システムの環境試料への適用を進めつつある。現有の成長装置で作製可能な現在の材料系(InGaAsP/InP)では、超長波(>2.1 μm)帯でレーザ発振するだけの結晶品質を得ることが難しいが、より N_2O の吸収強度が高い波長帯を狙った発振波長の長波長化を検討している。また、中赤外領域の光源や、高フィネスをもつFabry-Perot共振器による超高感度測定を検討している。アイソトポマー計測のための吸収分光分析法の国内外特許を出願した。

(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)、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あるいは、連続フロー型)とし

て構築して、環境試料中の地球温暖化ガスの極微量高精度計測を実現した。これを用いて、微小試料(これまでの千から1万分の1程度)で、環境試料の分子種ごとの計測と解析を継続した。

オンライン前処理装置を製作し、連続フロー型としたGC/TC/IRMSを用いた大気メタンの水素同位体比測定法の確立と地球化学試料への適用を行った。大気100cc(メタン濃度約2ppm)を試料として用いた場合、 $\pm 3\text{‰}$ の精度でメタン水素同位体比の測定を可能にした。いくつかの地球化学試料(都市大気、水田試料など)に本方法を適用し、測定結果が得られた。測定法の確立に時間がかかったが、様々な起源物質に適用し、局地的、地域的、全球的なメタン収支に対して水素同位体比を用いた解析をおこない、溶存メタンの測定法を確立し、溶存メタンの起源に関する議論を行う予定である。

北西太平洋、ハワイ沖、アドリア海沿岸域において採取した海水試料の分析により、溶存メタンとN₂Oのアイソトポマーの鉛直分布が海域によって異なる特徴を示すことを明らかにした。

メタンの起源物質である酢酸のオンラインアイソトポマー測定法の確立を行った。熱分解/GC/C/IRMSを用いて、純酢酸(試料量 $\sim 5\text{nmol}$)のアイソトポマー(カルボシル基、メチル基)測定法を確立することができた。ラジカル反応が起こるためにメチル基の直接測定はできなかった。純酢酸ではなく、複雑な化合物の混合物である地球化学試料に適用するために、試料の前処理法を検討しつつある。

非メタン炭化水素を初めとする大気中の有機化合物の光化学的酸化過程をアイソトポマーの方法論を使って、定量的に解析すること。洋上大気中の非メタン炭化水素の炭素同位体比の分布から、各化合物に対するOHラジカルによる酸化分解の進行度や塩素原子のかかわり、海域ごとの各化合物のソースの変動などを、定量的に議論することに成功した。

現在および過去の複数地点の成層圏大気試料の分析により、成層圏大気中のN₂Oアイソトポマーの分布が明らかになった。これらの分布を支配する要因についていくつかの可能性が示唆された。成層圏から対流圏へ逆流するN₂Oのフラックスを見積もる上でも重要な結果が得られた。

沖縄・波照間島での月1回のモニタリングを通年行い、対流圏大気中でのN₂Oアイソトポマーの経時変化は非常に小さいことが明らかになった。

南極の万年雪(Firn)に閉じ込められている大気进行分析し、過去約100年間のN₂Oアイソトポマーの時間変化を調べた。アイソトポマー比が減少傾向にあることがわかったが、清浄大気と同様変化率は非常に小さいため、今後分析精度を向上する必要があることが明らかになった。

英国草地環境研究所の協力により、放牧地の土壌から放出される気体中のN₂O

アイソトポマーを測定し、この土壌中の発生源からは対流圏大気と比べて軽いアイソトポマー比のN₂Oが放出されていること、各アイソトポマー間には相関関係があることを明らかにした。本研究は草地から発生するメタンに関する継続されている。

成層圏のN₂O分解過程の模擬実験として、室内で光分解実験を行い、N₂Oの重いアイソトポマーが濃縮されること、その濃縮の度合は波長に依存することを確認した。

成層圏のN₂O分解過程の模擬実験として、室内の光酸化反応実験を始めており、この反応がN₂Oアイソトポマーの分別にどのような影響を与えているかを明らかにする予定である。

バルクの同位体比がN₂Oの起源や湖底層の水-堆積物境界の酸化還元境界層の動態や、N₂Oの生成起源を評価する上で有効であることを解明した。今後は水質汚濁の進んだ水界について、アイソトポマーの応用を行うべく、調査研究を琵琶湖内湖において進めている。

南極、極地研、宇宙研などとの共同で採取。過去35万年ほどの気候変動・大気組成の変動の記録を正確で高い時間分解能をもつ深さ2500mのDome-Fuji ice coreについて、解析結果を学会誌に投稿し、改訂中である。

(4) 解析法開発

地球規模での物質収支を解明するには多種多様な環境試料についての分析を行い、その代表性、寄与率などを検討する必要がある。限られた期間内で最大限、サイクルの解明を可能とするような試料の入手、分析、解析を行うよう調整し、研究計画を策定した。

日立と共同開発した高分解能アイソトポマー MSを用いたメタンの炭素・水素同位体比測定法の検討を行った。メタンの炭素同位体比を測定することができた(但し、装置そのものの安定性が現時点では低く、測定の精度が±10%と従来法に比べてまだ低い)。また、水素同位体比はイオン源内でCH₅⁺が生成するためにまだ測定できていない。CH₅⁺の補正方法を経験的に導き、水素同位体比測定法の確立を目指している。また、iMSを用いた酢酸のアイソトポマー測定を試みる。アイソトポマーのうち、17Oを含むアイソトポマーについても2H、13C、15N、18Oを含むアイソトポマーと同様の研究を高分解能アイソトポマー MSにより達成すべく、研究計画を立てた。改造型MS、アイソトポマー MS、およびレーザー分光法のそれぞれについて、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。

メタンとN₂Oのサイクルについて、主要なプロセスを全て取り込んだモデルを構築しつつある。N₂Oについては、昨年度までに構築した10ボックスモデルを18

ボックスモデルに詳細化し、さらに窒素同位体比を組み込んだモデルを作成した。その結果、過去数百年間に濃度変動とともに、検知しうる大きな同位体比の変動が予測できた。南極万年雪に閉じこめられた過去の大気の観測結果は、この内容と程度は異なるが、調和的であることを確認した。現在、モデルの改良を進めている。

1999年秋に国際原子力機関(IAEA)で開催された「質量分析とレーザー分光法による計測と標準物質に関する有識者会議」に日本代表として招待を受け、答申をまとめた。本年4月にIAEAがThe Third International Conference on the Study of Environmental Change Using Isotope Techniques(第3回同位体技術を用いた環境変化研究に関する国際会議：以下同位体会議)を開催した。4月のウィーンの同位体会議に、7月のプレコンファレンスとして吉田を議長とするアイソトポマーに関する半日セッションを提案したところ、受け入れられた。本研究チームも本年7月に横浜でInternational Symposium on Isotopomers (ISI 2001 Yokohama：アイソトポマー国際会議)を開催する計画で、1stおよび2nd circularを出し、準備を進めた。

その結果、4月のシンポジウム全体をIAEA主催、UNESCOとJSTが共催するという形となった。また、本年7月に主催する横浜におけるアイソトポマー会議も同様な形とすることとした。すなわち、JST主催、IAEAおよびヨーロッパ連合共同研究センター(European Commission, Joint Research Center)共催という形が承認された。

アイソトポマー国際会議については、研究者レベルで第1回の共催とECによる第2回開催の方向で話が進み、正式に承認が得られた。これによって、名実ともに横浜の会議はFirst International Symposium on Isotopomers(ISI 2001 Yokohama：第1回アイソトポマー国際会議)となった。第2回はEC-JRC主催で、IAEA, JSTが共催する方向となった。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

- Yoshida, N. and S. Toyoda(東工大院), Constraining the atmospheric N₂O budget from intramolecular site preference in N₂O isotopomers, *Nature* 405, 330-334, 2000.
- N. Yoshida(東工大院), E. Wada(京大生態研), Dynamics of dissolved O₂, CO₂, CH₄, and N₂O in a tropical coastal swamp in southern Thailand. (with Ueda, S., C. U. Go, T. Miyajima, A. Sugimoto, N. Boontanon, P. Vijarnsorn, and S. Boonkrakub, T. Yoshioka), *Biogeochemistry*, 49, 191-215, 2000.
- Yoshida, N.(東工大院), U. Tsunogai(北大理), S. Toyoda, and F. Nakagawa(東工大院), Isotopomer analysis of methane and nitrous oxide for the study of

- their geochemical cycles., Proceedings of The Second International Symposium on Non-CO₂ greenhouse gases. J. van Ham et al. (eds.), 185-188, 2000.
- Yoshida N., S. Toyoda(東工大院), Nitrous oxide isotopomer observations in the stratosphere with balloon-borne cryogenic sampler (with T. Urabe, T. Nakazawa, S. Aoki, H. Honda, and N. Yajima), Proceedings of the 22nd International Symposium on Space Technology and Science, Y. Arakawa et al. (Eds), 1718-1719, 2000.
- Tsunogai, U.(北大理), N. Yoshida(東工大院), Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc:Implications for microbial methane oxidation in ocean and applications to heat flux estimation (with J. Ishibashi, and T. Gamo)., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2439-2452, 2000.
- S. Yamulki, S. Toyoda, N. Yoshida(東工大院), E. Veldkamp, B. Grant, and R. Bol, Diurnal fluxes and the isotopomer ratios of N₂O in a temperate grassland following urine amendment, submitted to *Rapid Communications in Mass Spectrometry*
- 山本和成、栗田直幸(東工大院)、菊川知之(アンリツ)、吉田尚弘(東工大院)、上原喜代治(慶大理工)、半導体レーザーによる水蒸気のアイソトポマー分析、応用物理学会、札幌、平成12年9月5日
- Tsunogai, U.(北大理), F. Nakagawa, and N. Yoshida(東工大院), Stable carbon and oxygen isotopic analysis of carbon monoxide in natural waters. (with Y. Hachisu), *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14, 1507-1512, 2000.
- Yoshida, N., U. Tsunogai, S. Toyoda, and F. Nakagawa(東工大院), Isotopomer analysis of methane and nitrous oxide for the study of their geochemical cycles. With U. Tsunogai. *Proc. Of the Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation*, 185-188, 2000.
- 吉田尚弘(東工大院)、一酸化二窒素(N₂O)の地球化学的循環、日本の地球大気化学研究1899-1999 ―10年間の総括と今後の研究戦略―、社団法人資源協会地球科学技術推進機構、35-37、2000.
- Toyoda, S., N. Yoshida(東工大院), Measurement of the vertical profile of nitrous oxide isotopomers in the stratosphere (with T. Urabe, T. Nakazawa, S. Aoki, S. Sugawara, and H. Honda), *Eos Trans.*, 81, 11, 2000.
- 豊田栄、吉田尚弘(東工大院)、成層圏大気中のN₂Oアイソトポマー分布(占部太一郎、中澤高清、青木周司、本田秀之、矢島信之と共著)、大気球シンポジウム、宇宙科学研究所、112-114、2000.

- 徂徠正夫、石川正道(三菱総研)、吉田尚弘(東工大院)、窒素同位体比を考慮に入れたN₂Oの地球化学的循環モデルの構築、月刊海洋、2001
- Wada E.(京大生態研) Intramolecular Stable Isotope Ratios of N₂O in the Tropical Swamp Forest in Thailand (with Boontanon, N., Ueda, S., Kanatharana,P.). *Naturwissenschaften* 87 : 188-192, 2000.
- Koba, K.(京大院)and Wada, E.(京大生態研) Nitrogen Isotope Fractionation during Nitrogen Transport from Ectomycorrhizal Fungi, *Suillus granulatus*, to the Host Plant, *Pinus densiflora* (with Kohzu, A., Tateishi, T., Yamada, A.). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 46(3) : 733-739, 2000.
- Wada, E. (京大生態研) Nitrogen and Carbon Cycles of Peat Swamp Forests and Surrounding Areas in Narathiwat, Thailand, Inferred from $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ Analyses (with Matsubara, T., Boontanon, N., Ueda, S., Kanatharana, P.). *Proceedings of the International Symposium on : TOROPICAL PEAT LANDS* pp. 245-253, 2000.
- Wada, E.(京大生態研) Effects of seed size of Japanese red pine *Pinus densiflora* on colonization of pine seedlings by ectomycorrhizal Basidiomycete *Suillus granulatus* and initial growth of seedlings (with Tateichi, T., Kohzu, A., Yukutake, H.). *Soil Microorganisms* 55(1) : 45~53, 2000.
- Wada, E. (京大生態研) Carbon and nitrogen isotope studies of pelagic ecosystems and environmental fluctuations of Lake Baikal (with Ogawa, N., Yoshii, K., Melnik, N.G., Bondarenko, N.A., Timoshkin, O.A., Smirnova-Zalumi, N.S., Smirnov, V.V.). In : *LAKE BAIKAL*. Minoura, K. (ed.), pp. 262-272, 2000.
- Saito, T. (北大低温研), U. Tsunogai (北大理), K. Kawamura (北大低温研), T. Nakatsuka (北大低温研), N. Yoshida (東工大総合理工), Variation of the carbon isotopic compositions of light hydrocarbons in the western North Pacific marine boundary layer, submitted to *J. Geophys. Res.*, 2000.
- Saito, T. (北大低温研), S. Hatakeyama (国立環境研), U. Tsunogai (北大理), K. Kawamura (北大低温研), T. Nakatsuka (北大低温研), T. Gamo (北大理), N. Yoshida (東工大総合理工), Carbon kinetic isotope effects in the reaction of ethane and n-butane with Cl atoms: Implications for Cl chemistry in the marine troposphere, submitted to *Geophys. Res. Lett.* , 2001.
- C. Ishibashi and H. Sasada(慶大理工), "Near-infrared laser spectrometer with sub-Doppler resolution, high sensitivity, and wide tunability : A case study in the 1.65 μm region of CH₃I spectrum", *Journal of Molecular Spectroscopy*, 200, 147-149, 2000.