

「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関連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、 $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  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、 $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  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、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。

GC（ガスクロマトグラフ）/アイソトポマー質量分析計に対応するため、質量分析計部の改良を実施した。これはGCより溶出する試料の検出時間が2～5秒と非常に短時間であることから、イオン加速電源を含めた各電源の更なる高速化と高安定化を図るためである。改良した電源は、1）イオンフォーカス電源（Q1～Q4レンズ電源）、2）磁場電源、3）電場電源、4）イオン検出器用電源で何れも従来方式より1桁以上の向上を図った。

しかしながら上記改良においても目標の0.01%は達成できず、更に原因の追求を行いイオン源とイオン検出部に問題点があることが判明した。イオン源においては、イオン源内部において各電位間を電氣的に絶縁を図るためのセラミックが使用されており、これによりイオンがチャージアップを起こしイオンの出射効率が時間と共に変化する点である。その対策としてイオン源の構造を改良し、セラミックがイオン生成領域から見えない様に小型化した。これによりチャージアップが起こらない様にした。イオン検出部では、イオンを二次電子に変換する電極に印加する高電圧電源（15 kV）の出力部において、 $10^8$  の高抵抗が保護用とし

て追加装着されていた。その結果検出するイオン電流が大きいことから変換電極に印加される高電圧がそのイオン電流により変動していることが判明した。高電圧電源内部に装着されている $10^6$  の保護抵抗のみとして追加分 $10^8$  は除去し、変換電極印加電圧の安定化を図った。

その結果、0.08‰のまで測定可能となった。現状では0.2～0.08‰で変動している状況にある。今後更に原因追求を行い0.0n‰の安定した測定が可能となる様改良を図る。更に、GC / アイソトポマー質量分析計での測定精度目標値0.n ‰、高分解能モードにおける測定精度目標値0.n‰の達成を図った。

## (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。こ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た。まず、高精度測定に適した分光法を理論と実験の両面から検討し、波長安定化した複数の半導体レーザーと長光路吸収セルを組み合わせた分光法を考案した。つぎに、この方法を実施に移すために、 $\text{CH}_4$ や $\text{N}_2\text{O}$ のアイソトポマーの吸収スペクトルを詳細に調べ、(1)吸収強度が大きい、(2)重なりがない、(3)温度依存性がほぼ同じなどの条件を同時に満足する、測定に最適な吸収線の組み合わせをそれぞれの分子について決定した。メタンは $1.6\ \mu\text{m}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ は $2.0\ \mu\text{m}$ 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。

アイソトポマーの高感度レーザー分光測定 (TDLAS : Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) システムの実用化に不可欠であるが、これまで得られていない $\text{N}_2\text{O}$ 用の近赤外領域で比較的長波長の光源開発を行った。 $\text{N}_2\text{O}$ 分子の比較的強い吸収線がある $1.9\sim 2.0\text{mm}$ 帯に光利得をもつInGaAs系の歪MQW (多重量子井戸) 構造の成長技術を開発し、これを独自開発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 (分布帰還型レーザーダイオード) の活性層に導入して、この波長帯における単一モードレーザー発振に成功した。さらに、 $2\text{mm}$ 帯利得結合型DFB-LDのしきい値の低減と高出力化およびFM変調効率の改善など、安定なレーザー分光測定に必要とされる特性を向上させた。また、この波長帯の $\text{N}_2\text{O}$ 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。

設計した $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 用レーザー分光システムの実用機を完成した。これを使って2つの純メタン試料AとB(同じルートで異なる時期に購入したもの)の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ をそれぞれ測定したところ、両者の比として $rB/rA = 1.0083 \pm 0.0003$ を得た。一方、質量分析法による値は $1.0085 \pm 0.0002$ となり、レーザー分光法によって高い確度の測定ができることが初めて実証された。

N<sub>2</sub>O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 μm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<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>Oの極微量高精度計測を実現した。N<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>O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を主にメタンなどの炭化水素用とし、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（NMHCs）、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。

これまですでに採取し計測しつつある試料としては次のようなものがある。

1) 成層圏大気（三陸、南極、スウェーデン）宇宙研・大気球で採取。15-35kmの約10高度、三陸沖については、1983年 - 現在まで15年間の試料、スウェーデンと南極については、1997 - 1998年。2) シベリア、国立環境研および、ロシア高層気象台、微生物学研究所などとの共同研究で採取。シベリア上空大気は高度50-7000mの約5高度でレベルフライトにより採取。西シベリア湿地帯上の地上大気、東シベリア永久凍土帯に含まれる気泡空気。ロシア国内の13地点の気象台で1996年から月単位で集められた降水試料。3) イタリア、Milano近傍のIspraにあるEuropean Commission, Joint Research Centre, Environment Instituteと共同で採取。イタリア国内数カ所の水田を含む農作地上の地上大気に含まれるメタンについて計測した。4) 国内陸域生態系、主としてIGBP-MESSC（文部省）の共同研究者とともに採取。北大苫小牧演習林、名大キャンパス内2次林、京大桐生演習林および、琵琶湖で定常的に観測。国内水田から集めた気泡空気試料。5) 沖縄波照間島、国立環境研と共同で同所地球環境モニタリング地上ステーションの一つである沖縄県波照間島でのバックグラウンド大気観測を11年度9月より開始した。6) 東工大キャンパス内、横浜市緑区の大学キャンパス内の数カ所で、現在までは主に大気に関して定常的に観測。7) タイ、文部省新プロ、IGBP-MESSCなどで、国土開発省・チュラロンコン・ソンクラ両大学・王立研究所との共同で採取。湿地林内大気、地上、水田上大気、湿地内気泡。8) 海洋、東大海洋研、海洋科学技術センター、New York州立大などとの共同で採取。研究船白鳳丸、みらい、Joidesなどにより採取。インド洋、西部北太平洋、南大西洋において、洋上大気、表面海水、

水深2000m程度までの鉛直断面観測、海底熱水プルーム、Ocean Drilling Programによる海底コア試料の気泡試料など多岐におよぶ。メタンの対流圏内のシンクの競合物質であるNMHCsについて分子種レベルで炭素同位体比の測定を行い、炭化水素の光化学酸化分解は海塩起源の塩素原子ではなく、OHラジカルが支配していること、ソースである陸域からの輸送過程などが明らかとなった。9)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および気球により採取された成層圏大気。

#### (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 ( $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  と  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ) の相対値をレーザー分光により確認したり、 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ 用レーザー分光システムによって測定した2種の純メタン試料について質量分析法により確認するなどである。

メタンと $\text{N}_2\text{O}$ の同位体スタンダードの作成を行った。 $\text{N}_2\text{O}$ 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。 $\text{N}_2\text{O}$ 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。 $\text{N}_2\text{O}$ のソースとなる硝酸のN, O同位体比のoff-lineおよびon-line測定法を開発した。後者の方法では、環境中の希薄微量硝酸を熱分解導入し、EA(元素分析計)/IRMSによりN, O同時測定を可能とした。

メタンと $\text{N}_2\text{O}$ 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。研究途上でも、不確実なプロセスやフラックスの洗い出しを行うことで、今後集中すべき研究の方向付けを行うことを可能とした。 $\text{N}_2\text{O}$ の例として、Chameides & Perdue (1997)の8ボックスモデルでは観測結果は再現できないことが確認された。海洋無機態窒素を、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ の3つのボックスに分割した10ボックスについて、Kroezeら(1999)による西暦1500年から現在までの $\text{N}_2\text{O}$ 排出シナリオに従った計算を行った結果、観測結果をかなり良好に再現できることが示された。アイソトポマーレベルでのこのモデルの改良を行って、不確実なソース・シンクの定量的解析を進めている。

研究代表者の異動にともない、相対的に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、実験施設の再構築を行った。日米共催でInternational Workshop on the Atmospheric  $\text{N}_2\text{O}$  Budgetを開催した。IAEAの識者会議(後述)に招待され、今後急速な発展が期待される最先端研究の方向性に、どのような役割を果たすべきか

について、識者として意見を述べ勧告をした。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

吉田尚弘、豊田栄 (東工大院) 、 Constraining the atmospheric N<sub>2</sub>O budget from intramolecular site preference in its isotopomers, Nature, Vol.405, No.6784, pp.330-334, May 2000

豊田栄、吉田尚弘 (東工大院) 、 Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope-ratio mass spectrometer ( Analytical Chemistry )

吉田尚弘、角皆潤、豊田栄、中川書子 (東工大院) 、 Isotopomer analysis of methane and nitrous oxide for the study of their geochemical cycles(Second International Symposium on Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases(Proceedings))

角皆潤、吉田尚弘 (東工大院) 、 蒲生俊敬 (東大) 、 Carbon Isotopic evidence of methane oxidation through sulfate reduction in sediment beneath cold seep vents on the seafloor at Nankai Trough(Marine Geology)

角皆潤、吉田尚弘 (東工大院) 、 石橋純一郎 (九大) 、 蒲生俊敬 (東大) 、 Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: Implications for microbial methane oxidation in the oceans and applications to heat flux estimation

豊田栄、吉田尚弘 (東工大院) 、 Site Preference Analysis of Nitrogen Isotopes in N<sub>2</sub>O by mass spectrometry(Handbook of stable isotope analytical techniques)

吉田尚弘 (東工大院) 、 Continuous flow IRMS application to CH<sub>4</sub>, NMHCs, and N<sub>2</sub>O in the atmosphere and the oceans(Stable Isotope Ratio Measurements by GC/C/IRMS and Laser Spectroscopy\_A Consensus Report by the Advisory Group\_P.Aggarwal and M.Groening Eds., IAEA)

和田英太郎 (京大生態研) 、 生態系、その高次機能性複合システムの解析、科学、Vol.69, No.6, June 1999 (岩波書店)

和田英太郎 (京大生態研) 、 安定同位体自然存在費から環境ストレスを読む、生物資源化学、第2巻第2号、pp.1-10 (生物資源科学研究会) 、 June 1999

和田英太郎 (京大生態研) 、 Sulfur isotope records around Livello Bonarelli(northern Apennines, Italy) black shale at the Cenomanian-Turonian boundary、 Geology, Vol.27, No.6, pp.535-538, June 1999

和田英太郎 (京大生態研) 、 Seawater/Freshwater Records in stable isotope composition of sediments: marine muds from Baltic's Gotland Deep and mangrove peat profile from Thailand、 Quaternary Studies in Poland, special issue, pp.127-133, 1999