

## アイソトポマーの計測による環境物質の起源推定

研究代表者 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 吉田 尚弘

Isotopomer analysis of environmental materials for their source determination

Naohiro Yoshida, *Research Director of CREST*

Department of Environmental Science and Technology,

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,

Tokyo Institute of Technology

### 1. 研究の概要

環境に存在する多くの物質・分子には、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。本研究では、アイソトポマーの自然存在度という環境物質の起源に関する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いる。このために、新たな意匠の質量分析法と、レーザー分光法の 2 つの計測法を開発し、解析法を開発する。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することにより、物質循環を定量的に記述し、環境変化の将来予測に貢献することを目的としている。

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 0.01~4% 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み合わせにより、例えば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。それぞれの同位体は、同一元素であれば化学的挙動がほぼ同じであるため、元素内トレーサーとして、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の全体について、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、これらの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。

## 2. 現在までの中間成果報告

### 2.1 成果内容の要約

#### 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.n%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。

#### レーザー分光法開発

メタンと N<sub>2</sub>O の最適波長の決定を行い、メタンは 1.6 μm、N<sub>2</sub>O は 2.0 μm 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 分子の吸収線がある 2 ミクロン帯(1.96 μm)に光利得をもつ歪 MQW（多重量子井戸）構造と組み合わせて、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 μm の N<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>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。

メタンと N<sub>2</sub>O について計測実験を行った。メタンの <sup>13</sup>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  $4 \times 10^{-5}$ （±0.04%程度）の測定精度を得た。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。

#### 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  $\text{N}_2\text{O}$  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、 $\text{N}_2\text{O}$  の極微量高精度計測を実現した。 $\text{N}_2\text{O}$  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、 $\text{N}_2\text{O}$  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、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。

## 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。

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ずるので、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。

## 2.2 発表論文など (主な特許・発表論文・国際会議など、各項目提出順)

### 2.2.1 特許 1

1. 提出先：特許庁
2. 論文名：アイソトポマー質量分析装置
3. 要旨：分子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 (同位体分子種) が存在する。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、この方法論の創出のために、新たなデータ解析法と高ダイナミックレンジ検出器などの内容を含む、高分解能同位体比質量分析法を発明した。

### 2.2.2 特許 2

1. 提出先：特許庁
2. 論文名：アイソトポマー吸収分光分析装置
3. 要旨：分子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が存在

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、この方法論の確立のために、近赤外の振動回転吸収スペクトルのアイソトープシフトを利用した、吸収分光分析法と同位体存在度に関連する光学系などの内容を含む、アイソトポマー吸収分光分析装置を発明した。

### 2.2.3 論文 1

1. 提出先：Journal of Geophysical Research (Atmosphere)
2. 論文名：Carbon isotopic compositions of C2-C5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and maritime atmosphere over western-North Pacific.
3. 要旨：北西太平洋の洋上大気中の非メタン炭化水素と塩化メチルについて、一部初めて分子種ごとに炭素安定同位体比を測定し、都市大気や沿岸大気との比較を行った。その結果、エタン以外のアルカン類は起源や分解の程度の違いが同位体比には影響していないこと、エタンは、大気中での分解で同位体比が有意に変化していること、アルケン類はアルカン類とは対照的に主要ソースの同位体比変動と大気中における分解時の同位体比変動がいずれも大きいこと、さらに塩化メチルは主要ソースの同位体比の変動が大きいことなどを指摘した。炭化水素類の大気中での挙動を理解する際にアイソトポマーが有用な指標になることを示した。

### 2.2.4 論文 2

1. 提出先：Geochimica et Cosmochimica Acta
2. 論文名：Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope-ratio mass spectrometer.
3. 要旨：一酸化二窒素の  $^{15}\text{N}$  を含むアイソトポマーを、 $\text{N}_2\text{O}$  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に改造した同位体測定用質量分析計により計測した。電子衝撃型イオン源における  $\text{N}_2\text{O}$  のフラグメンテーションを利用して、分子イオンおよびフラグメントイオンの質量を精密に分析することにより、 $\text{N}_2\text{O}$  分子内の窒素安定同位体の分布を求めた。フラグメントイオンの同位体比はイオン源における転位反応の影響を受けるが、実験的に求められる係数を用いてこの影響を補正することが可能であり、高純度  $\text{N}_2\text{O}$  試料の場合の測定精度は 0.1 パーミル以内であった。 $\text{N}_2\text{O}$  のアイソトポマー標準試料の作成についていくつかの方法を検討し、2つの方法で較正を行った。

### 2.2.5 論文 3

1. 提出先：Chemosphere
2. 論文名：Nitrogen and oxygen isotope ratios in tropospheric nitrous oxide.
3. 要旨：対流圏大気試料に約 0.3 ppm 含まれる一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を大量に分離精製し、その窒素および酸素同位体比を計測する方法を確立した。吸着剤へ吸着濃縮し、真空装置により分離精製の後、1000 倍ほど大気濃度の高い二酸化炭素をガスクロマトグラフで完全に分離する。 $^{17}\text{O}$  の補正は  $^{18}\text{O}$  から通常の質量依存の同位体分別を仮定して行った。対流圏大

気中の  $\text{N}_2\text{O}$  の窒素・酸素同位体比は微生物の硝化・脱窒による生成と成層圏における光分解で主として決まり、人為起源物質の影響を受けていることを明らかにした。

#### 2.2.6 国際会議 1

1. 提出先：International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment at Nagoya.
2. 論文名：Carbon 14 and stable isotope composition of methane in Siberia.
3. 要旨：シベリアの永久凍土帯は地球温暖化に正のフィードバックを持つ可能性がある地域であるとともに、天然ガス田も多く存在し、大気メタンへの寄与は大きいと考えられる。とくに温暖化に伴って、凍土帯からのメタンフラックスの増大が予想されている。凍土帯の水素・炭素安定同位体組成は、天然ガス田と大きく異なり、凍土中の 2 つの生成過程の寄与によって決まり、湿地では主に  $\text{CO}_2$  還元過程により生成されていることが分かった。 $^{14}\text{C}$  については、湿地では現在に比べ低く、過去に生成され閉じこめられたメタンの混入の可能性が示唆された。

#### 2.2.7 国際会議 2

1. 提出先：International Conference on Stable Isotopes and Isotope Effects at Carry le Rouet.
2. 論文名：Site preference analysis of nitrogen isotopes in  $\text{N}_2\text{O}$ .
3. 要旨：同位体と同位体効果に関する最先端の基礎的研究成果が発表され、世界中の権威が集まる国際会議として Gordon Conference が果たしてきた役割は非常に大きい。本会議は Gordon Conference の基礎的な理論的・実験的知見に加えて、その幅広い応用について最新の成果を議論するものであり、この分野の著名な研究者が一堂に会する予定である。 $\text{N}_2\text{O}$  のフラグメンテーションを利用した分子内同位体分布の計測法について発表し、その応用の可能性と有効性を議論する。

#### 2.2.8 国際会議 3

1. 提出先：The Second International Symposium on Non- $\text{CO}_2$  Greenhouse Gases, Scientific Understanding, Control and Implementation (in support of the IPCC-process) at Noordwijkerhout.
2. 論文名：Isotopomer analysis of methane and nitrous oxide for the study of their geochemical cycles.
3. 要旨：バスケット方式で  $\text{CO}_2$  を含む 6 種類の温暖化ガスの削減が京都議定書で採択されて以降、初めての IPCC report が 2000 年に予定され、その作業を進めるための会議と位置づけられている。二酸化炭素と比較して、メタンと  $\text{N}_2\text{O}$  の起源と循環には不明の点が多く残されている。メタンについては炭素と水素の同位体組成がその起源により大きく異なることを明らかにした。 $\text{N}_2\text{O}$  については、生成と消滅のそれぞれの過程が大気組成を決めていることを明らかにし、アイソトポマーの計測と解析が両成分の起源と循環を理解するために有効な手段となることを提案する。

### 3. 今後の研究の方向

第1段階として組み上げた高分解能 MS を環境試料中の低濃度物質の計測を可能とする、GC インターフェース装備の連続フロー型 GC/高分解能 MS として完成すべく、新たな設計開発内容を策定し、製作に入る。GC の接続はもとより、新たなスキミング法とソフトウェアの開発、イオン源、電場、磁場の高速・高精度対応の改造を進め、精度・感度の向上を行い完成する。

策定されたレーザー分光アイソトポマー計測システムの設計内容に沿って、メタン計測用の半導体レーザー光源システム、光学系、データ取得計測システムの構築を行い、メタンの計測を行う。発振に成功した  $1.96\mu\text{m}$  帯の  $\text{N}_2\text{O}$  用利得結合型 DFB-LD について発振しきい値低減、出力・信頼性向上などの性能向上を行い、アイソトポマー分光分析測定に最適な波長に合わせたレーザーを開発する。完成した  $2\mu\text{m}$  帯の  $\text{N}_2\text{O}$  用半導体レーザー光源を組み込んだ  $\text{N}_2\text{O}$  用のレーザー分光計測システム（メタン用と同等の、光源システム、光学系、データ取得計測システムから成る）を構築し、 $\text{N}_2\text{O}$  のアイソトポマー計測を行う。さらに  $\text{N}_2\text{O}$  の吸収強度が高い吸収帯を狙った長波長化の検討を行う。

アイソトポマー解析の基本となる環境水のアイソトポマーについて、これまで空白域であったロシア国内の 13 地点で、降水試料を採取するとともに、環境変動の記録体として非常に貴重な南極 Dome-Fuji アイスコアの試料についても、アイソトポマーの測定を精力的に継続する。

現在すでに手許にあり、また一部は採取予定の試料について、それぞれの試料に最適な特性を持つ開発・改造された質量分析計、レーザー分光計を用い、アイソトポマーの計測を継続する。実際の環境物質の計測と解析は次のような段階を経て進める；

(1) 具体的な試料として、国内外の気球、航空機、研究船、および地上観測で得られた南極氷床コア、アフリカ沖海底、タイ熱帯林、チベット、太平洋、インド洋、シベリア、スウェーデン、成層圏などのバックグラウンド・都市・洋上大気、海水、陸水などの環境試料に含まれる、とくに地球温暖化ガスとその起源物質および関連物質を対象とする観測を継続する。(2) 微生物による生成、紫外線による光分解または OH ラジカルによる分解などの重要な生成・消滅過程について、室内模擬実験を通して、大気成分の循環過程におけるアイソトポマーの分別などに関する知見を得るための研究を行う。(3) 一部の気成分については、これらの観測、室内実験を行う一方で、大陸スケール、全球規模での物質循環のシミュレーションとモデリングを進める。

このような研究段階を経て、地球温暖化ガスを主たる研究対象として、環境中の大気成分、その起源物質、および関連物質に関してアイソトポマーによる解析を行い、重要な大気成分について、環境中の循環の全体像を明らかにする。