

# 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*

Dept. of Environmental Science and Technology,

Dept. of Environmental Chemistry and Engineering,

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,

Tokyo Inst. of Technology

## 1. 研究の概要

アイソトポマーとは分子内に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、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、同じ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、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、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た。このために、新たな質量分析法とレーザー分光法の2つの計測法を開発し、解析法を創出した。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評価法を地球温暖化ガスに適用し、その物質のサイクルを正確に記述するための基礎としてまず必要な地球規模での自然起源の生成・消滅メカニズムの同定とそれらの寄与について定量的解析を行い、現象解明を行った。

## 2. 現在までの成果報告

### 2.1 成果内容の要約

#### (1) 質量分析法開発

目標分解能10,000、測定相対精度 $10^{-4}$ を目指して、新たな同位体質量分析(MS)法を考案し、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、高分解能MSとして組上げた。高分解能MSは電場、磁場よりなる二重収束型高分解能MSを基礎とし、イオン加速電圧の一部を走査して、アイソトポマー分析を行った。この際、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、測定精度を向上した。

さらに環境物質計測が可能な GC (ガスクロマトグラフ) /アイソトポマー質量分析計とするため、質量分析計部を改良した。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り、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、イオンフォーカス電源 (Q1, Q4 レンズ電源)、磁場電源、電場電源、イオン検出器用電源を改良し、何れも従来方式より 1 桁以上向上させた。

CO<sub>2</sub> 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た。連続導入時には、測定時間により精度が異なり、検出器を安定化して、測定時間 30-240 分で目標精度となった。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い同位体と軽い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。この質量分析法の弱点を補う方法として、同位体シフトにより異なる、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。

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、メタンおよび N<sub>2</sub>O のアイソトポマー計測システムの設計・製作と段階を踏んで研究を進めてきた。メタンの <sup>13</sup>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を評価し、重水素の存在度の計測も可能とした。確度に関しても質量分析法との相互較正を行い、メタンの <sup>13</sup>C および D、N<sub>2</sub>O の <sup>15</sup>N アイソトポマー、<sup>18</sup>O の各々で測定精度内での確度の一致を確認した。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各々2件を出願した。

## (3) 環境適用

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ための計測法を考案し、旧来の同位体質量分析法に導入した。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、GC/MS システム (連続フロー型 MS) として構築して、環境中の地球温暖化ガスの極微量高精度計測を実現した。高分解能 MS およびレーザー分光法とともに開発したすべてのハードを駆使して環境試料の計測を行った。

現在および過去の複数地点 (波照間島、三陸、名古屋・横浜の都市大気、国内・タイ・イタリアの水田、タイ・シベリアの湿地、英国草地土壌、スウェーデン、南極、南極の万年雪 (firn) に保存された大気) の対流圏・成層圏大気を分析し、大気中のメタンと N<sub>2</sub>O アイソトポマーの時空間分布とその支配要因を明らかにした。

北西太平洋、ハワイ沖、インド洋、黒海、琵琶湖内湖、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、海洋起源のメタンと N<sub>2</sub>O のアイソトポマー組成を明らかにした。また鉛直分布が海域によって異なる特徴を示すこと、そのメカニズムを明らかにした。

メタンの起源物質である酢酸や、シンク競合物質である非メタン炭化水素などのアイソト

ボマーによる解析を行って、各化合物のソースの変動などを定量的に議論した。成層圏の  $N_2O$  分解過程の模擬実験として、室内で紫外線レーザーによる光分解実験を行い、 $N_2O$  のアイソトポマー分別係数とその波長依存性を測定し成層圏における分布を説明した。

#### (4) 解析法開発

限られた期間内で最大限、地球規模での物質収支を少なくとも自然起源レベルで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。開発あるいは改良する計測法間の開発時期、内容の調整を行った。開発した高分解能 MS、レーザー分光計、改造型 MS の相互較正を行い、確度・精度の評価を行った。

メタンと  $N_2O$  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た。 $N_2O$  については、18 ボックスモデルに詳細化し、さらにアイソトポマーを組み込んだモデルを作成した。その結果、過去百年間に濃度上昇とともに、検知しうる大きなアイソトポマー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、この内容と調和的であることを確認した。

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され、答申をまとめた。2001 年 4 月にウィーンで IAEA が第 3 回同位体技術利用環境変化研究国際会議を主催した際に後述する 7 月のプレコンファレンスとして研究代表を議長とするアイソトポマーセッションを提案し、シンポジウム全体を UNESCO とともに JST が共催した。2001 年 7 月に横浜で 1st International Symposium on Isotopomers (第 1 回アイソトポマー国際会議) を JST 主催、IAEA およびヨーロッパ連合 (European Commission) 共催で開催した。

## 2.2 主な発表論文等

[論文 1] *Nature*, **405**, 330-334, 2000.

N. Yoshida and S. Toyoda, Constraining the atmospheric  $N_2O$  budget from intramolecular site preference in  $N_2O$  isotopomers

フラグメンテーション法を導入した高感度精密質量分析システムを構築し清浄大気中の  $N_2O$  の  $^{15}N$  分子内分布を初めて求めた。 $^{15}N$  は  $NO$  分子内の中央位に選択的に存在することを明らかにした。この席選択性は大気中で有意な変動があり、対流圏では土壌や化石燃料起源の低い席選択性のものと清浄大気の混合が起きている可能性を示唆し、成層圏では紫外光分解における分別により席選択性が高くなっていることを明らかにした。生成・消滅過程の特定に有効であることを示す一方で、アイソトポマーのマスバランス計算を行い、地球規模での  $N_2O$  収支の定量化に有用であることを示した。本論文は有効な指標を与えたとして IPCC2000 に引用された。

[論文 2] *Global Biogeochemical Cycles*, 2001 in press

F. Nakagawa, N. Yoshida, Y. Nojiri, and V. N. Makarov, Production of methane from allasses in eastern Siberia; Implications from its  $^{14}C$  and stable isotopic compositions

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CO<sub>2</sub>還元過程により生成されていることが分かった。<sup>14</sup>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。

**[論文 3] Tellus, 2001 in press.**

H. A. Takahashi, E. Konohira, T. Hiyama, M. Minami, T. Nakamura, and N. Yoshida, Diurnal variation of CO<sub>2</sub> concentration,  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in an urban forest -Estimate of the anthropogenic and biogenic CO<sub>2</sub> contributions-

名古屋市をモデルとして都市域におけるCO<sub>2</sub>濃度および同位体組成の日変動と鉛直分布を、都市2次林内に設置した約20mの観測タワーと隣接する85mのテレビ塔を用いて、観測した。人為起源としては石油燃焼起源および天然ガス燃焼起源に分けられ、それら人為起源と生物起源の混合比の鉛直分布の日変動を明らかにした。土壌呼吸が主と考えられる冬期の生物起源CO<sub>2</sub>はその生成量が時間によらずほぼ一定で、人為起源の付加量が鉛直方向で時間的な変動を示した。

**[論文 4] Sensors and Actuators B 74, 173-178, 2001.**

K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, N. Yoshida, Isotope analysis of environmental substances by a new laser-spectroscopic method utilizing different pathlengths

メタンの炭素安定同位体比およびN<sub>2</sub>Oのアイソトポマー等の精密計測が可能な吸収分光分析法を提案した。波長安定化した複数の近赤外半導体レーザー光源と同位体存在度の大きな相違を補償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構築した。複数の光ビームを、一組の反射鏡を有する多重反射吸収セルに、異なった角度で入射させることにより、存在比に見合った異なった光路長を実現し、異なる同位体種に対して吸収信号レベルを同程度にすることで、同位体存在比を精密に測定可能とした。

**[論文 5] Rapid Communications in Mass Spectrometry, 151263-1269, 2001.**

S. Yamulki, S. Toyoda, N. Yoshida, E. Veldkamp, B. Grant, and R. Bol, Diurnal fluxes and the isotopomer ratios of N<sub>2</sub>O in a temperate grassland following urine amendment

英国草地環境研究所において施肥された草地から発生するN<sub>2</sub>Oのフラックスとアイソトポマー比を測定した。フラックスには日変動が見られ、1日に1回の測定で求められる日フラックスは不正確になり得ることを示した。<sup>15</sup>Nの分子内席選択性が対流圏のそれより低かったことから、対流圏N<sub>2</sub>Oは、成層圏から流入するN<sub>2</sub>Oと土壌から放出されるN<sub>2</sub>Oとの混合によって説明され得ることを明らかにした。また、アイソトポマー比の時間変化から、N<sub>2</sub>Oの生成・消滅過程に変化があったことが示唆された。

**[論文 6] Biogeochemistry, 2001 in press**

F. Nakagawa, N. Yoshida, A. Sugimoto, E. Wada, T. Yoshioka, S. Ueda, and P. Vijarnsorn, Stable isotope and radiocarbon compositions of methane emitted from tropical rice paddies and swamps in Southern Thailand

メタンの発生源として重要な熱帯湿地および水田についてタイ国南部を代表地として選び、メタンの生成量に加えて、水素・炭素安定同位体比および放射性炭素同位体組成を観測した。日本にくらべて10倍程度発生量の高い水田はその同位体組成に大きな季節変動があり、降水等の環境因子の変動と関連することを明らかにした。放射性炭素同位体組成から水田のメタンソースの平均滞留時間は約12年と湿地の約30年(高緯度の湿地はさらに長い)より短いことを明らかにした。

**[論文 7] J. Geophys. Res. 2001 in press**

S. Takuya, U. Tsunogai, K. Kawamura, T. Nakatsuka, and N. Yoshida, Variation of the carbon isotopic composition of light hydrocarbons in the western North Pacific marine boundary layer

西部北太平洋の洋上大気を採集し、メタンのシンク競合物質である軽炭化水素の炭素安定同位体比を観測した。エタンについては、沿岸から外洋に長距離輸送される際に顕著に見られた、低濃度における同位体比の上昇から、分別を受けて活発に消滅していることが分かった。iso-ブタンおよびn-ブタンの同位体比は広い範囲をとり濃度と相関がないことから少なくとも2種以上の異なるソースの存在が示唆された。両成分の消滅の際の同位体分別係数はメタンのそれと同等であると見積もられた。

**[論文 8] J. Geophys. Res. 106, 7515-7522, 2001.**

S. Toyoda, N. Yoshida, T. Urabe, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, and H. Honda, Fractionation of N<sub>2</sub>O isotopomers in the stratosphere

一酸化二窒素のアイソトポマーの成層圏における分布を、大気球を用いて日本上空において採取した試料の分析により求めた。アイソトポマー比は高度とともに増加し、また非常に大きな<sup>15</sup>Nの分子内席選択性が観測された。このようなアイソトポマーの濃縮は、既報の光分解実験や理論的計算による予測と概ね一致したが、詳細に解析した結果、観測と実験または理論との間にはいくつかの相違があり、成層圏の気団の起源、年代、輸送・混合過程や成層圏における太陽光のスペクトルの分布、また他のN<sub>2</sub>O消滅過程の寄与等を解明するのにN<sub>2</sub>Oのアイソトポマーの情報が有効である可能性が示唆された。

**[論文 9] Geochim. Cosmochim. Acta, 64 2439-2452, 2000.**

U. Tsunogai, N. Yoshida, J. Ishibashi, and T. Gamo, 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.

メタンの自然発生源の一つである海洋底熱水ベントからの発生について西部北太平洋にお

いてその生成量と炭素安定同位体比を観測した。海水中でのメタンの濃度と同位体比から、メタンの微生物による酸化分解の際の同位体分別は 1.005 であること、ベントからのメタンのフラックスは 90-340 mol/day と大変大きいこと、ベントからの熱フラックスは 30-110 MW であること、熱水メタンの平均滞留時間は 60-240 日であること等が分かった。

【論文 10】 *Analytical Chemistry*, 71, 4711-4718, 1999.

S. Toyoda and N. Yoshida, Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope ratio mass spectrometer

$N_2O$  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となるよう改造した同位体測定用質量分析計によるアイソトポマー計測法を提案した。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  $N_2O$  試料の場合の測定精度は 0.1 パーミル以内であった。 $N_2O$  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。

【特許 1】 特願平 11-039456、特許第 00-3048146 号 (国内)、米国出願、EPC 出願

吉田尚弘、坂入 実、木村宏一、加藤義明、小泉英明 「アイソトポマー質量分析装置」

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用いて、イオンの加速電圧の一部を走査することにより、分子内に同位体を含む分子種であるアイソトポマー分析を行う。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、および最大エントロピー法などのデータ処理技術を導入し、測定精度向上を図り、もってアイソトポマーの自然存在度の計測を可能とした。

【特許 2】 特願平 11-84898 (国内)、米国出願、EP 出願、露国出願

上原喜代治、吉田尚弘、菊川知之 「アイソトポマー吸収分光分析方法及びその方法」

同位体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を含む、アイソトポマー吸収分光分析装置を発明した。複数の光ビームを、一組の反射鏡を有する多重反射吸収セルに、異なった角度で入射させることにより、異なった光路長を実現した。これにより、存在比に見合った光路長差をつけることができ、異なる同位体種に対して吸収信号レベルを同程度にすることで、アイソトポマー存在比を精密に測定することを可能にした。