

## 1. はじめに

分子には、同位体の組み合わせにより、多数のアイソトポマー (isotopomer; 同位体分子種) が存在している。アイソトポマーとは同位体を含む分子種で、元素や分子内位置の組合せで、地球温暖化ガスには 10 種程度あり、生物起源有機物のような高分子ほど指数関数的に多種存在する。このアイソトポマーを精密に計測して、地球系、生態系、生体から分子に至る、どのレベルの環境にも通用できる、物質のもつ豊富な質的情報を定量化する新しい方法論を創出することを目指して研究を行ってきた。

現在、JST (科学技術振興機構) の戦略的基礎研究推進事業の SORST (発展領域研究) プロジェクトにより、地球温暖化ガスに着目した研究を行って、その地球規模のサイクルを解析しつつあるので、その内容について述べる。この解析法が地球規模サイクルの客観的評価法として国際標準となり、このような現象解明の高精度化によって、地球温暖化の影響対策と政策決定に向けた提案が定量的に示されることが期待される。

## 2. 同位体および同位体分子種

環境変化を引き起こす物質サイクルの変動を理解するためには、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、 $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  など種々の安定同位体と、 $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  などの宇宙線起源放射性同位体がある比率で存在している。同位体は環境物質の質的情報、つまり、(1) 起源物質はどのような自然物質、人工物質、あるいは化石燃料であるか、(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。これまでの研究は同位体のレベルの研究が主であった。分子の濃度を測定することに加えて、同位体レベルでさらに研究することは一次元高次の計測・解析法であり、多くの情報が得られるので、現在もこのレベルが有効であり、かつ主流である。これに対して、一原子分子以外の分子には (a) 多元素の同位体の組合せと、(b) 同一元素でも分子内分布 (席選択) の要素がある。(a) と (b) の要素を加味して計測・解析するのはより高次の方法であり、より多くの情報を得ることが期待される。図 1 に環境に存在する同位体分子種の一例として、地球温暖化ガスの例をあげた。一分子種でありながら、このように多種存在しているので、豊富な情報が得られる。これらの大気微量成分について、安定同位体比の自然存在度を精密に計測して、その豊富な履歴情報のほとんど全てを引き出すことは、温室効果ガスの地球規模での循環を解析する際に非常に重要な束縛条件を加えることが期待される。(図 2 参照)

## 3. 計測法の開発から観測結果の解析まで

地球温暖化ガスについて次のように研究を進めている。(1) 分子全体 (バルク) の多元素の同位体比とともに位置別同位体比 (分子内同位体分布または席選択: site preference と呼ぶ) の計測法を開発し、システムを構築する。(2) これらの計測システムを用いて、大気・海洋・陸域試料それぞれについて、試料採取を行い、計測・観測を行う。(3) これらの観測結果を解析するために重要な種々の同位体分別係数を求めるための模擬実験を行う。(4) 観測結果を用いて地球規模での循環を解析するための物理的輸送・化学・生物過程シミュレーションモデルを構築し、観測結果と比較検討する。このようにして地域スケール、大陸スケール、地球規模の物質サイクルを理解する。対象によっては巨大プロジェ

クトとなるので、一個人、一研究グループがあるレベルで全てに関わる場合と、ある部分を分担する場合の両方がある。地球規模での研究となることが多いので、著者が組織したチームのように前者を志向することはまれで、必然的に後者のスタイルをとることが多い。我々のチームも地球規模での観測には後述するようにネットワークを構築して共同研究を一部進めている。

#### 4. アイソトポマー計測システムの開発

アイソトポマーの計測の実際について一例をあげ簡単に述べることにする。一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の場合、窒素と酸素の同位体の組み合わせと分子の非対称性から、直線三原子分子ながら 12 種アイソトポマーが存在する。その中で自然存在度の高いものとして主に図 1 の 5 種類があげられる。このうちこれまで可能でなかった  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 、 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  を分離定量するマスフラグメンテーション法を開発した。計測は、コレクターを改良した磁場型の安定同位体質量分析計を用いて、分子イオン ( $\text{N}_2\text{O}^+$ ) とフラグメントイオン ( $\text{NO}^+$ ) それぞれについて定量的に行った (Toyoda & Yoshida, 1999; Yoshida & Toyoda, 2000)。実際の大气試料計測には、連続フロー型とした図 3 のような測定系 (Yoshida & Toyoda, 2000) を用いる。1~100mlSTP の大气試料で  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  などのアイソトポマーの計測を可能とした。

#### 5. 大気・海洋・陸域試料採取および観測

大気試料については、世界的には米国大気海洋局における文字どおり地球規模でのフラスコネットワークにより、二酸化炭素、メタンなどの観測が進んでいる。国内では東北大学や国立環境研究所、気象研などによる航空機を用いた観測や、国立環境研究所の船舶を用いた大気・海洋観測など、特徴的な研究が数多く為されている。また、国立環境研究所の地球環境観測ステーションにおけるバックグラウンド大気の試料採取および計測など、様々な地点の大気試料について計測を進めている。国立宇宙科学研究所の大気球観測実験に参加し、三陸、スウェーデンや南極の成層圏の大気試料についても観測結果を得ている。国内外の共同研究で、西部北太平洋やハワイ沖、東部熱帯太平洋、インド洋、アドリア海、琵琶湖、大西洋、南極海の観測キャンペーン参加し、研究航海で試料採取とその計測・解析を行っている。陸域環境についての国外との共同研究では、イギリスやドイツの草地や、タイ熱帯森林土壌ガスの試料採取および計測を開始している。このような大気・海洋・陸域試料について計測を継続し、各リザーバーおよび生成源の端成分の同定を進めている。

研究成果の一例として、対流圏および成層圏における観測例をあげる。両軸ともこれまでに観測され得なかったパラメータで、横軸は端位の同位体比、縦軸は中央位と端位の差で、site preference (席選択) という新たな指標で示すと、対流圏内では混合過程が顕著であり、成層圏では上空ほど分別過程が支配的であることが強く示唆された。詳細は論文などをご参照いただくとして、現在、地球化学的循環の全体像を得るべく解析を進めている。ソース・シンクの重要な生物・化学過程に関して、大気・海洋・陸域の様々なリザーバ内での物理過程と生物・化学過程の分離・総合解析に関して、また地球収支に関して重要な情報を与えることが期待されるので、現在上記の自然起源に加えて様々な人類活動起源のキャラクター化を進めている。このような新たな指標の導入により、ソース・シンクの各プロセスの研究とさらに地球規模の物質収支に関する見積もりの正確かつ詳細化が図れることが期待される。

#### 6. 同位体分別シミュレーション実験

大気、海洋、陸域での観測を解析するためには、それぞれの反応の場で行われ

ている物理・化学・生物過程を模擬的な実験系にシミュレートして、同位体分別やアイソトポマー変化の挙動を追跡することが不可欠となる。その様なシミュレーション実験の例としては、 $N_2O$ の紫外線による光分解実験を行い、成層圏で観測されたアイソトポマーの分別を確認しつつあり、また紫外線の波長にその大きさが依存することが分かっている。また、脱窒菌と硝化菌の純粋培養実験を行って、微生物活動により生成する  $N_2O$  の計測を進めている。バイオマス燃焼実験で生成する二酸化炭素、一酸化炭素、メタンや、非メタン炭化水素類などについて、生成の際の分別と、 $OH$ ラジカル分解反応における動的炭素同位体効果を見積もるためのシミュレーション実験を行っている。これらのシミュレーション実験でそれぞれ有為な分別が見られ、反応条件による変化など詳細な解析を進めている。この様なシミュレーション実験は観測の場における結果の解析を行って、反応機構の詳細を解析するために大変重要であるとともに、次節で述べるように地球規模での収支を解析するためにも重要なパラメータとなる。

## 7. モデルの改良

二酸化炭素やメタンの炭素同位体については化学・輸送過程を取り込んだ地球スケールのモデルにすでに同位体は組み込まれつつある。我々のグループも、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リザーバ間の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するという意味でも理解が進んでいない物質についても積極的にモデルの適用を進めるべきである。その様な物質の一つである  $N_2O$  の例として、これまで提案された Chameides & Perdue (1997) のボックスモデルでは不十分で観測結果は再現できないことを確認した。海洋無機態窒素を、詳細化したモデルを用いることで Kroeze & Mosier (2000)による西暦 1500 年から現在までの  $N_2O$  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、このモデルの改良を行うことによって、不確実なソース・シンクの定量的解析を行いたいと考えている。モデルの検証のために、南極の万年雪に閉じ込められて記録されている過去の大気試料を計測し 20 世紀中のアイソトポマー存在比が人類活動により著しく変化していることを見出している。これによりどのような人類活動がどの時期に大きく地球環境に影響を与えてきたかが理解される。

## 8. おわりに

これまでその一端を述べてきたようにアイソトポマーには分子レベルの同位体情報の全てが含まれている。このレベルでの研究のためには全ての同位体情報を引き出す新たなコンセプトの計測法や解析法など新たな研究法が必要である。1999 年 9 月に国際原子力機関 (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、研究の方向性と国際標準化について答申をまとめた。2001 年 4 月にウィーンで IAEA が主催した第 3 回同位体技術利用環境変化研究国際会議に提案したアイソトポマーセッションを主宰した。2001 年 7 月に横浜で第 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 (EC) 共催、東工大ほか後援で開催した。2003 年 11 月にイタリアで第 2 回国際会議を EC 主催で開催した。これらの活動を通じて、アイソトポマー評価法が、地球温暖化ガスに限らず、環境物質ひいては様々な分子の履歴解明に役立つ方法として発展すると期待されている。現象解明の高精度化を達成することで影響対策の方向性の決定と環境政策の定量的提案が可能になると予想される。この実現には人間活動ソースのデータアーカイブが必要で、これまでも試料提供などご協力をいただいていた産業界の方々に今後もさらなるご協力をいただければ、京都議定書の客観的評価に大変有

効である。これにより国内産業活動の環境低負荷技術が進んでいることの確認とともに国外との冷静な比較が可能になると思われる。また、これまで構築してきた地球規模モニタリングをさらに発展させて地球規模の温暖化現象解明の高精度化を推進する所存である。本稿で述べた研究の多くは 1996 年からの CREST 及び SORST 研究プロジェクトとして、組織した研究チームならびに国内外共同研究ネットワークの共同研究者のご協力・ご支援によるものであることを示し、謝意を表したい。

参考文献

Chameides & Perdue, Biogeochemical Cycles, A Computer-Interactive Study of Earth System Science and Global Change, Oxford Univ. Press, pp.224, 1997.  
 Kroeze & Mosier, Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation, Kluwer Academic Publishers, 45-64, 2000.  
 Toyoda, S. and N. Yoshida, Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope ratio mass spectrometer, Anal. Chem., 71, 4711-4718, 1999.  
 Yoshida, N. and S. Toyoda, Constraining the atmospheric N<sub>2</sub>O budget from intramolecular site preference in N<sub>2</sub>O isotopomers, Nature 405, 330-334, 2000.  
 特許第 00-3048146 号 (国内) 「アイソトポマー質量分析装置」  
 特願平 11-84898 (国内) 「アイソトポマー吸収分光分析装置及びその方法」

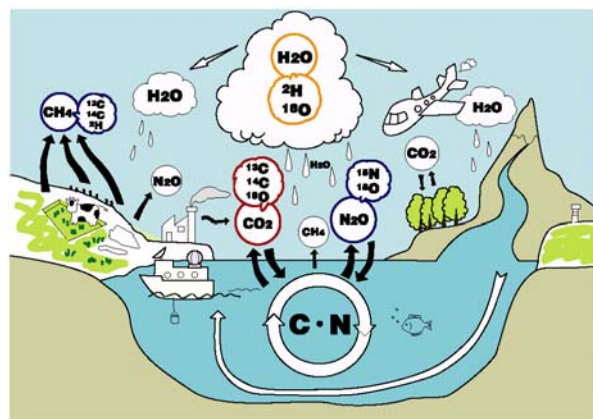
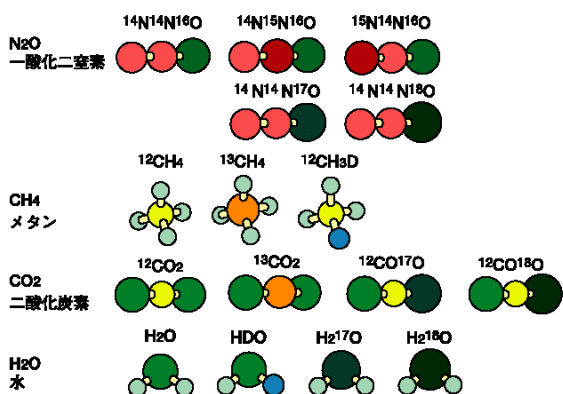


図 1：地球温暖化ガスのアイソトポマーの例 (左上)

図 2：アイソトポマーで見る地球温暖化ガスのサイクル (右上)

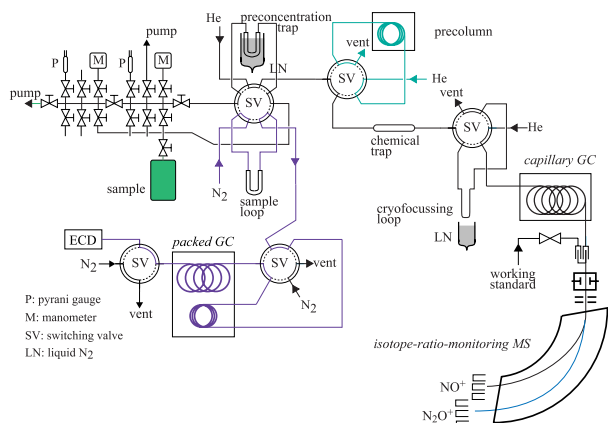


図 3. 大気中地球温暖化ガスのアイソトポマー測定装置の模式図 (Yoshida and Toyoda, 2000)