

機関番号：10101

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ～ 2010

課題番号：18067001

研究課題名（和文）

海洋表層における生物起源微量気体の生成・分解過程とその気候変化への応答

研究課題名（英文）

Biogeochemical studies on the volatile components at ocean surface

研究代表者

角皆 潤 (TSUNOGAI URUMU)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：50313367

研究成果の概要（和文）：

本研究では海水中の複数の揮発性有機化合物（VOC）を連続的に測定するために平衡器インレット-陽子移動反応質量分析計（EI-PTR-MS）を開発した。対象とした6種のVOC（硫化ジメチル（DMS）、イソプレン、プロピレン、アセトン、アセトアルデヒド、メタノール）について、室内実験で平衡到達度や応答時間の評価を行った。海水試料とキャリアガス間の平衡はVOCの溶解度に依存し、プロピレンとイソプレンは平衡に達しなかったが、他のVOCは平衡器内で十分に平衡に達していた。我々は、西部北太平洋における研究航海においてEI-PTR-MSを初めて運用し、サンプリング手法による汚染の影響が無い事を確認した。EI-PTR-MSで得られたDMSとイソプレンの結果をGC法で得られた結果と比較し、概して良く一致することが分かった。EI-PTR-MSは小さい時空間スケールにおける海水中のVOCの変動を捉えることができ、複数のVOC種を同時かつ連続的に測定する能力を有していることが実証された。

研究成果の概要（英文）：

We developed an equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS) system for high-resolution measurement of the concentrations of multiple volatile organic compounds (VOCs) dissolved in seawater. The equilibration of six VOCs (dimethyl sulfide (DMS), isoprene, propene, acetone, acetaldehyde, and methanol) between seawater samples and the carrier gas, and the response time of the system, were evaluated by means of a series of laboratory experiments. Although equilibrium between the seawater sample and the carrier gas in the equilibrator was not achieved for isoprene and propene (likely because of their low water solubility), the other species did reach equilibrium. The EI-PTR-MS system was deployed during a research cruise in the western North Pacific Ocean. Evaluation of several seawater sampling methods indicated that there was no significant contamination from the sampling apparatus for the target VOCs. For DMS and isoprene, comparison of EI-PTR-MS measurements with measurements obtained with a membrane equilibrator-gas chromatography/mass spectrometry system showed generally good agreement. EI-PTR-MS captured the temporal variations of dissolved VOCs, including small-scale variability, which demonstrates that the performance of the EI-PTR-MS system was sufficient for simultaneous and continuous measurements of multiple VOCs of environmental importance in seawater.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費 | 合計         |
|--------|------------|------|------------|
| 2006年度 | 22,800,000 | 0    | 22,800,000 |
| 2007年度 | 11,000,000 | 0    | 11,000,000 |
| 2008年度 | 10,800,000 | 0    | 10,800,000 |
| 2009年度 | 10,900,000 | 0    | 10,900,000 |
| 2010年度 | 8,700,000  | 0    | 8,700,000  |
| 総計     | 64,200,000 | 0    | 64,200,000 |

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：大気化学、海洋化学、生物地球化学、気候変動、微量気体、PTR-MS、同位体

### 1. 研究開始当初の背景

大気-海洋間における揮発性有機化合物 (volatile organic compound, VOC) の交換は生物地球化学的な物質循環や大気化学において重要な役割を果たす。VOC は、海洋表層において様々な生物活動や光化学過程により生成することが示唆されている。生成した VOC は大気-海洋気体交換過程を通じて大気へと放出されており、自然起源 VOC のうち大きな割合を占めている ( $5 \text{ Tg C yr}^{-1}$ ; Guenther et al., 1995)。しかし、VOC の生成・消費メカニズムに関しては包括的な理解が進んでおらず、見積もりの不確実性が高い。この不確実性の主な原因の一つとして、海水中 VOC 濃度の測定データ数が少ない事が挙げられる。溶存気体の測定にはバージアンドトラップ (P&T) 法とガスクロマトグラフ (GC) 法を組み合わせた手法が一般によく用いられる。P&T-GC 法は採水されたサンプル中の溶存 VOC を高感度 ( $\text{pmol L}^{-1}$  オーダー) で測定することができる (Bonsang et al., 1988; Baker et al., 2000; Kettle et al., 2001) が、試料採取・抽出・捕集・分離の工程を経るため、一般に 1 試料測定するために 1 時間程度を要する。つまり、P&T-GC 法では連続的なデータの採取が不可能である。一方で VOC の生成・消費には生物地球化学過程が密接に関係している事が示唆されており、特に生物生産の高い海域においては生物地球化学的なパラメータの多様性に対し VOC データの時空間的カバレッジが圧倒的に不足している。また、反応性の高い VOC は P&T 法の前処理の過程でライン中に吸着する可能性があり、高精度・高精度の測定が難しい。したがって、海洋における VOC の生成・消費メカニズムの解明のためには、前処理が不要なく高時間分解能の測定法の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、大気化学の分野で用いられてきた陽子移動反応質量分析計 (proton transfer reaction-mass spectrometry, PTR-MS) を用い、海水中の VOC を高感度かつ高時間分解能で測定することができる装置を開発し、実験室及び海洋観測においてその性能評価を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

PTR-MS は高い感度 (pptv レベル) かつ早い応答時間 (0.1-10 s) で大気中の VOC を

測定できる装置である (Lindinger et al., 1998; de Gouw and Warneke, 2007)。PTR-MS は脱水や濃縮のような前処理が必要ないことから、吸着等の影響によって測定種が制限されることがないため、反応性の高い VOC の測定に秀でている。原理的には、液相の VOC を気相中に抽出することによって溶存の VOC も PTR-MS で測定することが可能である。複数の溶存 VOC を高感度・高時間分解能で測定するために、我々は VOC の抽出にバブリング型の平衡器を用いた平衡器インレット (equilibrator inlet, EI) -PTR-MS (図 1) を開発した。本研究では、6 つの VOC について、実験室で EI-PTR-MS の性能評価 (平衡器の補正因子、応答時間、検出下限) を行うとともに、北太平洋で行われた研究航海で装置を運用して、測定手法の妥当性を検証した。

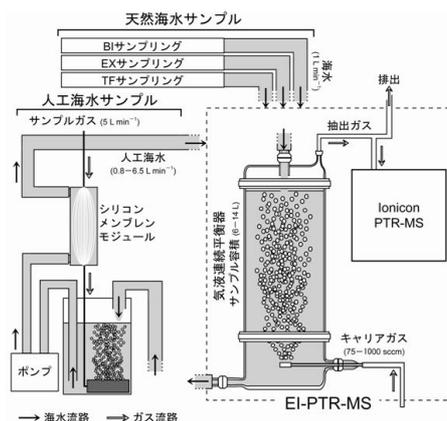


図 1. 平衡器インレット-陽子移動反応質量分析計及び試料導入系の概念図

### 4. 研究成果

#### (1) 平衡器の補正因子

平衡器の性能把握のために VOC 濃度一定の人工海水を溶解度の高いものは試薬を添加、溶解度の低いものは Ooki and Yokouchi (2008) で報告されたメンブレンモジュールを使った装置を用いて、スタンダードガスと平衡となる人工海水を作成した。気相と液相の間の平衡到達度は、平衡器内のキャリアガスと人工海水の接触時間、そして対象気体種の溶解度に依存する。本研究では平衡到達度 ( $D$ ) を検出されたキャリアガス内の濃度 ( $p$ ) とヘンリーの法則に基づいて予想される濃度 ( $p'$ ) の比と定義した。さらに、人工海水中の溶解度が低い VOC はキャリアガスによって大部分が抽出されてしまうため、平衡器

内で濃度が大きく減少することが予想されるが、この“stripping effect ( $S$ )”は溶解度が高い VOC ではほぼ 1 であり、溶解度の低い VOC は 1 よりも低い値となる。つまり、我々が室内実験を通して得ることのできる平衡器の補正因子 ( $F_{eq}$ ) は  $D$  と  $S$  の積、 $F_{eq} = D \times S$  で表すことができる。本研究では 3 タイプの異なった条件下での実験を行い平衡器の  $F_{eq}$  を検証した。まず、キャリアガスを 75–1000 sccm の範囲で変化させ  $F_{eq}$  の変化の有無を確認した。次に、キャリアガス流量の依存性実験で平衡に達しなかった VOC 種に関して人工海水の流量と平衡器内の水柱の高さを変化させて、それらに対する  $F_{eq}$  の依存性を検証した。最後に、人工海水の水温を 17–34°C の範囲で変化させることで水温依存性を評価した。

メタノール、アセトアルデヒド、アセトン、DMS の  $F_{eq}$  はキャリアガス流量が 75–1000 sccm の範囲内では 100% に達していた。これらは本研究で対象としている VOC 種のうち比較的溶解度の高い種であり、この中で最も溶解度の低い DMS (ヘンリー定数: 0.42 M atm<sup>-1</sup>) よりも溶解度が高い VOC 種は、本研究で製作した平衡器内で十分に気液平衡に達することが予想される。一方、プロピレンとイソプレンの  $F_{eq}$  はキャリアガス流量が増加するにつれて減少する。これは平衡器内で平衡に達していないことと、平衡器内の人工海水中プロピレンおよびイソプレンの濃度が“stripping effect ( $S$ )”により導入時よりも低くなっていることが原因であることがわかった。最も流量が低い条件下 (75 sccm) でのプロピレンとイソプレンの  $F_{eq}$  はそれぞれ 28%、67% であった。

また、人工海水の流量が速くなるにつれ、水柱の高さが高くなるにつれ  $F_{eq}$  は明らかに上昇した。しかし、最も高い  $F_{eq}$  であっても 100% には達することはなく、プロピレンやイソプレンのような溶解度の低い VOC は観測時の平衡器の条件下における  $F_{eq}$  を用いて適切に補正する必要があることがわかった。さらに  $F_{eq}$  はイソプレンに関して 17–34°C の範囲で顕著な変化はなかった。 $F_{eq}$  は平衡器の条件 (キャリアガス流量、海水試料流量、水柱の高さ) のみに依存するため、実験室内で得られた各条件に依存する  $F_{eq}$  は海洋観測における値の補正にも適用が可能であると考えられる。

さらに室内実験において本装置の検出下限と応答時間の評価も行った。本装置の検出下限は外洋でも十分に検出が可能な程度であり、応答時間も最も遅いプロピレンやイソプレンでも 15 分以内で連続測定に十分な応答時間であるといえる。

## (2) 海洋観測への適用

2008 年 7 月から 8 月に研究船白鳳丸によって西部北太平洋で行われた航海に EI-PTR-MS を初めて搭載し海洋表面水中に VOC の測定を行った。海洋観測中には EI-PTR-MS で得られた DMS とイソプレンのデータを Ooki and Yokouchi (2008) で報告されたメンブレン平衡器–ガスクロマトグラフ質量分析計 (membrane equilibrator–gas chromatography/mass spectrometry、ME-GC/MS) の結果と比較した。

図 2 は EI-PTR-MS を使って得られた、海洋表層水中の VOC 濃度の時系列変動の一例を示している。EI-PTR-MS を使うことによって VOC について詳細な時間変化をとらえることができている。DMS やイソプレンの変動の位相がクロロフィル  $a$  濃度の位相とよく合うことから、植物プランクトン量がこれらの濃度を制限する一つの重要な因子であることが予想できる。プロピレンとアセトンの変動パターンはよく似ている。アセトアルデヒドのほとんどのデータは検出下限以下であるが、高い濃度になった時期はプロピレンやアセトンの濃度が高くなった時期と一致している。これらの種の主な生成過程として有機物の光分解の可能性が示唆されており (Ratte et al., 1993; Zhou and Mopper, 1997)、海水中濃度が同期して変動する要因の一つとして考えられる。一方、メタノールは変動が極めて小さく、このことからメタノールの生成・消費過程は局所的な生物活動の多様性には起因しないことが示唆される。EI-PTR-MS と ME-GC/MS の変動は DMS、イソプレンともによく一致しており、EI-PTR-MS は ME-GC/MS でとらえることができているより微細な変動をとらえられている。この結果は EI-PTR-MS が外洋における VOC のダイナミックな変動をモニターするために有効なツールとなりうることを示している。

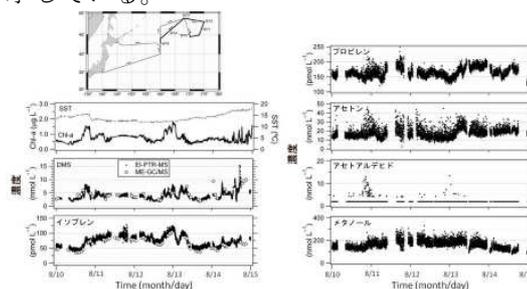


図 2. EI-PTR-MS (●)、ME-GC/MS (○) で得られた溶存 VOC 濃度、表面水温およびクロロフィル  $a$  濃度の時系列変動。航路図の太線の期間を図示している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① Konno, U., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, S. Daita, F. Nakagawa, A. Tsuda, T. Matsui, Y.-J. Eum and K. Suzuki (2010) Determination of total N<sub>2</sub> fixation rates in the ocean taking into account both the particulate and filtrate fractions. *Biogeosciences* 7, 2369-2377. (査読有)
- ② Tsunogai, U., A. Kosaka, N. Nakayama, D.D. Komatsu, U. Konno, S. Kameyama, F. Nakagawa, H. Sumino, K. Nagao, K. Fujikura, and H. Machiyama (2010) Origin and fate of deep-sea seeping methane bubbles at Kuroshima knoll, Ryukyu forearc region, Japan. *Geochemical Journal* 44, 461-476. (査読有)
- ③ Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu (2010) High-resolution measurement of multiple volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS). *Marine Chemistry*, 122, 59-73. (査読有)
- ⑤ Inomata, S., and H. Tanimoto (2010) A quantitative examination of the detection sensitivities of proton-transfer reaction mass spectrometry for gaseous 2-propanol and acetic acid. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 83(8), 900-904 (査読有)
- ⑥ Konno, U., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, S. Daita, F. Nakagawa, A. Tsuda, T. Matsui, Y.-J. Eum, K. Suzuki (2010) Significance of N<sub>2</sub> fixation in dissolved fractions of organic nitrogen. *Biogeosciences* 7, 2369-2377. (査読有)
- ⑦ Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S. Daita, G.A. Kazemi, F. Nakagawa, I. Noguchi, J. Zhang (2010) Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in eastern Asia using  $\Delta^{17}\text{O}$ . *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1809-1820. (査読有)
- ⑧ Hirota, A., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, F. Nakagawa (2010) Simultaneous determination of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of N<sub>2</sub>O and  $\delta^{13}\text{C}$  of CH<sub>4</sub> in nanomolar quantities from a single water sample. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 1085-1092. (査読有)
- ⑨ Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, M. Uematsu (2009) Equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS) for sensitive, high-resolution measurement of dimethyl sulfide dissolved in seawater. *Analytical Chemistry*, 81, 9021-9026. (査読有)
- ⑩ Hirota, A., A. Ijiri, D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, F. Nakagawa, U. Tsunogai (2009) Enrichment of nitrous oxide in a water column in the Bering and Chukchi Sea area. *Marine Chemistry*, 116, 47-53. (査読有)
- ⑪ Kameyama, S., U. Tsunogai, F. Nakagawa, M. Sasakawa, D.D. Komatsu, A. Ijiri, J. Yamaguchi, T. Horiguchi, H. Kawamura, A. Yamaguchi, A. Tsuda (2009) Enrichment of alkanes within a phytoplankton bloom during an in situ iron enrichment experiment in the western subarctic Pacific. *Marine Chemistry*, 115, 92-101. (査読有)
- ⑫ Inomata, S., H. Tanimoto, S. Kameyama, U. Tsunogai, H. Irie, Y. Kanaya, and Z. Wang (2008) Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: Laboratory experiments and field measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 273-284. (査読有)
- ⑬ Sasakawa, M., U. Tsunogai, S. Kameyama, F. Nakagawa, Y. Nojiri, A. Tsuda (2008) Carbon isotopic characterization for the origin of excess methane in subsurface seawater. *Journal of Geophysical Research*, 113, doi: 10.1029/2007JC004217. (査読有)
- ⑭ Komatsu DD, Ishimura T, Nakagawa F, Tsunogai U. (2008) Determination of the  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ , and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of nitrous oxide by using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 22, 1587-1596. (査読有)
- ⑮ Tsunogai, U., T. Kido, A. Hirota, S.B. Ohkubo, D.D. Komatsu, F. Nakagawa (2008) Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion to N<sub>2</sub>O. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 22, 345-354. (査読有)
- ⑯ Kim, Y.-S., N. Tanaka, F. Nakagawa, U. Tsunogai, M. Ueyama, Y. Harazono (2007) Assessment of winter fluxes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in boreal forest soils of central Alaska estimated by the profile method and the chamber method: a diagnosis of methane emission and implications for the regional carbon budget. *Tellus*, 59B, 223-233. (査読有)

[学会発表] (計 29 件)

- (1) Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, and M. Uematsu (2010) High-resolution measurement of DMS and volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS). American Geophysical Union 2010 Fall Meeting, Dec. 15, 2010, San Francisco, USA.
- (2) Tanimoto, H., S. Kameyama, S. Inomata, and U. Tsunogai (2010) Sensitive, high-resolution measurement of dimethyl sulfide dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry: Development, applications, and first results.

- The 5th International Symposium on biological and environmental chemistry of DMS(P) and related compounds, 20 Oct., 2010, Goa, India.
- (3) Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, and M. Uematsu (2010) Analysis of variations and hotspots of dimethyl sulfide in surface seawater of the western North Pacific Ocean: Results with equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS). The 5th International Symposium on biological and environmental chemistry of DMS(P) and related compounds, 20 Oct., 2010, Goa, India.
- (4) Tanimoto, H., S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu (2010) High-resolution measurement of multiple volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS). 3rd Bi-Annual Symposium "Future Ocean", Chemistry at Marine Interfaces. 16 Sep., 2010, Kiel.
- (5) 谷本浩志 (2010) 「大気・海洋表層の有機化合物: 高時間分解能計測からプロセスを探る」, 2010 年度日本海洋学会春季大会シンポジウム「太平洋における物質循環のキープロセス」, 2010 年 3 月 26 日, 東京海洋大学大講義室.(招待講演)
- (6) 亀山宗彦, 谷本浩志, 猪俣 敏, 角皆 潤, 大木淳之, 横内陽子, 武田重信, 小畑 元, 津田 敦, 植松光夫 (2009) 「EI-PTR-MS を用いた表層海水中 DMS 及び VOC の高時間分解能測定」東大海洋研共同利用研究集会「白鳳丸航海 KH-08-02 データシンセシス」, 東京大学海洋研究所講堂, 2009 年 12 月 11 日.
- (7) Tsunogai, U. (2009) Tracing nitrate and nitrous oxide in surface ocean using stable isotopes (Invited Plenary Talk), SOLAS Open Science Conference, Barcelona, Spain, 16 November, 2009. (Plenary セッション招待講演)
- (8) Konno, U., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, S. Daita, F. Nakagawa, A. Tsuda, T. Matsui, Y.-J. Eum, K. Suzuki (2009) Significance of N<sub>2</sub> fixation in dissolved fractions of organic nitrogen. SOLAS Open Science Conference, 16 Nov., 2009, Barcelona, Spain.
- (9) Tanimoto, H., S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu (2009) High-resolution measurement of multiple volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS). SOLAS Open Science Conference, 16 Nov., 2009, Barcelona, Spain.
- (10) Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, and M. Uematsu (2009) Equilibrator Inlet-Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry (EI-PTR-MS) for sensitive, high-resolution measurement of dimethyl sulfide dissolved in seawater. SOLAS Open Science Conference, Barcelona, Spain, 16 Nov., 2009.
- (11) 亀山宗彦 (2009) EI-PTR-MS を用いた西部北太平洋亜寒帯域における 溶存揮発性有機化合物 (VOC) の高時間分解能測定. 2009 年度日本海洋学会秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 京都大学吉田キャンパス.
- (12) 今野祐多・小松大祐・代田里子・桑原 潤・木戸唯介・中川書子・角皆 潤・松井 崇人・鈴木 光次 (2009) 「改良 <sup>15</sup>N トレーサー法による西部北太平洋海域における海洋窒素固定速度定量」(2C06), 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 広島大学, 2009 年 9 月 16 日.
- (13) 角皆 潤, 代田里子, 今野祐多, 廣田明成, 小松大祐, 中川書子 (2009) 「窒素栄養塩類の分子別窒素同位体組成の鉛直分布と亜熱帯海域における窒素循環」東京大学海洋研究所共同利用シンポジウム「微量元素・同位体を用いた海洋の生物地球化学研究の最新動向と展望」, 2009 年 6 月 29-30 日, 東京大学海洋研究所講堂.
- (14) 角皆 潤, 小松大祐, 代田里子, 大久保智, 今野祐多, 中川書子 (2009) 「西部北太平洋亜熱帯域における  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  の鉛直分布」日本海洋学会春季大会, 2009 年 4 月 5-9 日, 東京大学本郷キャンパス.
- (15) Tanimoto, H., S. Inomata, S. Kameyama, U. Tsunogai (2009) Recent PTR-MS activities at NIES: Instrumentation and field measurements. 4th international PTR-MS conference 2009, 16- 21, February, 2009, Obergurgl. (招待講演)
- (16) Ishimura, T., Tsunogai, U., and Nakagawa, F. (2008) Microscale heterogeneities in the stable carbon and oxygen isotopic compositions of the international standard calcite materials. AGU 2008 Fall Meeting, 15-19 December 2008, San Francisco, USA.
- (17) 角皆 潤, 小松大祐, 代田里子, 今野祐多, 桑原 潤, 中川書子, 亀山宗彦, 猪俣 敏, 谷本浩志 「亜熱帯域の大気-海洋相互作用」東京大学海洋研究所共同利用シンポジウム「亜熱帯海洋学の最前線, 2008 年 12 月 11-12 日, 東京大学農学部.
- (18) 角皆 潤, 中川書子, 谷本浩志, 猪俣 敏 (2008) 海洋表層における生物起源微量気体の生成・分解過程とその気候変化への応答」W-PASS 第 3 回特定領域研究「大気海洋物質循環」全体会議, 2008 年 11 月 10-12 日, 埼玉県熊谷市ヘリテージ・リゾート.
- (19) 佐久間博基, 石村豊穂, 中川書子, 角皆 潤 (2008) 「海洋における総一次生産量定量に向けた溶存酸素分子の高精度三酸素同位体組成定量法開発」2008 年度日本質量分析学会同位体比部会, 2008 年 11 月 5-7 日, 愛知県民の森.
- (20) 角皆 潤, 廣田明成, 小松大祐, 中川書子

- (2008)「メタンとエタンと一酸化二窒素の濃度と炭素・窒素・酸素安定同位体組成を同時に定量する」2008年度日本質量分析学会同位体比部会, 2008年11月5-7日, 愛知県民の森.
- (21)小松大祐, 石村豊穂, 中川書子, 角皆潤 (2008)「三酸素同位体指標を用いた大気中一酸化二窒素の収支について」日本地球惑星科学連合2008年大会, 2008年5月25-30日, 幕張メッセ国際会議場.
- (22)Kameyama, S., Tanimoto, H., Inomata, S., Tsunogai, U. (2008) PTR-MS-based method for measuring dissolved nonmethane hydrocarbons (or volatile organic compounds) in seawater: Instrumentation and preliminary results. 2008 Ocean Sciences Meeting, 2-7 March, 2008, Orlando, USA.
- (23)Konno, U., Komatsu, D. D., Tsunogai, U., Nakagawa, F. (2007) Source of D-enriched hydrogen molecule in urban areas; photochemical decomposition of anthropogenic NMHCs? AGU 2007 Fall Meeting, San Francisco, 10-14 December, 2007.
- (24)Hirota, A., A. Ijiri, D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, F. Nakagawa, U. Tsunogai (2007) Enrichment of nitrous oxide in water column of Bering sea and Chukchi sea. OS43B-1241, AGU 2007 Fall Meeting, San Francisco, 10-14 December 2007.
- (25)Inomata, S., H. Tanimoto, S. Kameyama, U. Tsunogai, H. Irie, Y. Kanaya, and Z. Wang (2007) Determination of formaldehyde mixing ratios in polluted air with PTR-MS: Laboratory experiments and field measurements. AGU 2007 Fall Meeting, San Francisco, 10-14 December 2007.
- (26)Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, T. Ishimura, S. Daita and F. Nakagawa (2007) Determination on the Triple Oxygen isotopic Compositions of Nitrate in Ocean. 21st Century COE International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity, October 1-5, 2007, Hokkaido University.
- (27)Komatsu, D.D., S.B. Ohkubo, T. Ishimura, F. Nakagawa and U. Tsunogai (2007) Determination of triple oxygen isotopic compositions of nitrate by using continuous-flow isotope ratio MS. 21st Century COE International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity (poster), October 1-5, 2007, Hokkaido University.
- (28)Ohya, T., Konno, U., Hirota, A., Komatsu, D.D., Ishimura, T., Nakagawa, F., Tsunogai, U. (2007) High precision dissolved trace gas monitoring in ocean using membrane inlet mass spectrometry, International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity (poster), Sapporo, Japan, 1-5 October 2007, Hokkaido University.
- (29)Kameyama, S., Inomata, S., Tanimoto, H., Tsunogai, U., Irie, H., Kanaya, Y. (2007) Accurate determination of formaldehyde mixing ratios in polluted air with PTR-MS: Laboratory characterization and field measurements. 12th Asian Chemical Congress, 23-25 Aug., 2007, Kuala Lumpur.
- [図書] (計 3 件)
- ①「生物学大辞典」, 石川 統・黒岩常祥・塩見正衛・松本忠夫・守 隆夫・八杉貞雄・山本正幸編, 1634 頁, 東京化学同人, 2010. (「物質循環」「炭素循環」「窒素循環」「再生産」「磷の循環」執筆)
- ②「実験化学講座(第5版)第20-2巻 環境化学」, 日本化学会編, 丸善, 全519頁, 2007. (「第3.1.16章 同位体比測定(p. 256-265)」執筆)
- ③「地球化学講座第7巻 環境の地球化学」, 蒲生俊敬編, 倍風館, 2007. (「第6章 メタンハイドレートと地球環境(p. 161-182)」執筆)
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
角皆 潤 (TSUNOGAI URUMU)  
北海道大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号: 50313367
- (2)研究分担者  
中川 書子 (NAKAGAWA FUMIKO)  
北海道大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 70360899  
谷本 浩志 (TANIMOTO HIROSHI)  
独立行政法人国立環境研究所・大気圏環境研究領域・大気化学研究室・室長  
研究者番号: 30342736  
猪俣 敏 (INOMATA SATOSHI)  
独立行政法人国立環境研究所・大気圏環境研究領域・大気化学研究室・主任研究員  
研究者番号: 80270586
- (3)連携研究者  
なし