

科学研究費助成事業(基盤研究(S))公表用資料 [研究進捗評価用]

平成23年度採択分
平成26年3月17日現在

アイソトポマーの計測・解析技術開発による物質循環解析 Isotopomer Material Cycle Analysis

吉田 尚弘 (YOSHIDA NAOHIRO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授



研究の概要

アイソトポマーは、分子中の多種の同位体の組み合わせからなる同位体置換種の総称である。これまで計測が困難であった環境物質に着目したアイソトポマー計測法の確立および実試料への適用を行う。加えて模擬実験や分子動力学による同位体分別係数の決定とアイソトポマー情報を用いた数値モデリングを行うことで、高精度な地球環境物質の循環解析を行う。

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：アイソトポマー、物質循環

1. 研究開始当初の背景

地球化学分野において、安定同位体組成は、物質の循環を推定する上で非常に有効な指標として利用されている。特に、水素、炭素、窒素、酸素、硫黄などの軽元素の安定同位体組成は、生物圏および大気圏における様々な分子の循環像把握に利用されている。しかしながら、利用されている安定同位体組成情報は、分子中の単一元素の単一同位体比である場合が多い。

アイソトポマーは、分子中の多種の同位体の組み合わせからなる同位体置換種の総称である。多数の異なるアイソトポマーが存在する分子は、単一同位体情報のみでは得ることができない、豊富な多次元情報を保持している（起源物質、生成環境や反応過程、生成後の変質、消滅環境や反応過程など）。

これまで、我々のグループでは、地球環境に大きな影響を及ぼす環境物質に着目してアイソトポマー計測法を開発・適用し、定量的な地球環境物質の循環像の把握を行ってきた。例えば、主要な温室効果ガスの1つである大気中の一酸化二窒素 (N_2O) については、同位体の組み合わせで12種類の区別しうるアイソトポマーが存在するが、それらの内 $^{15}N^{14}NO$ 、 $^{14}N^{15}NO$ を区別して計測する方法を世界で初めて確立し、様々な試料に適用することで生物圏・対流圏・成層圏中 N_2O のソース・シンクの詳細化および定量化を行い、アイソトポマー情報の物質循環解析に対する有効

性を例証してきた(例：Yoshida and Toyoda, 2000)。しかし、分子構造がより複雑な地球環境物質あるいはその前駆物質である生体分子については計測法が困難であるためにアイソトポマーを用いた物質循環解析の研究例は非常に限られてきた。

2. 研究の目的

本研究では、地球環境物質に着目したアイソトポマー計測法の確立および実試料への適用を行うとともに、アイソトポマー実測データ、模擬実験・理論計算で決定したアイソトポマー分別係数を用いて数値モデリングを行うことで、高精度な地球環境物質の循環解析を行う。

3. 研究の方法

本研究では以下の4点を具体的な研究方法として、それぞれを連携させながら、並行して進める。

研究方法1. 生体分子のアイソトポマー計測法開発および適用

研究方法2. 温暖化関連物質のアイソトポマー計測法の大気試料への適用

研究方法3. 理論計算・模擬実験に基づく大気化学反応過程の分別係数の決定

研究方法4. アイソトポマーモデルの構築

研究の推進に当たっては、質量分析計、レーザー分光計、核磁気共鳴装置などの計測装置を駆使し、模擬実験や理論による同位体分別係数の決定を行って大型計算機によるモ

デリングにより対象とする環境物質の物質循環解析の高精度化を行う。

4. これまでの成果

前項の3に挙げた4つの研究方法に関連して、これまでに得られた成果で、重要なものは以下の5編である。ほか50編あまりの公表論文を通してアイソトポマー計測法開発とその環境物質の循環解析への適用は世界の最先端研究をリードしている。

エタノールの分子内炭素同位体分布計測については、これまでエタノールを酢酸に変換し、オンライン熱分解-IRMS法でカルボキシル基炭素（エタノールのメチレン基炭素に相当）を計測し、さらにGC-C-IRMS法で酢酸分子レベルの計測をした後、両者の比較からメチル基の炭素同位体比を決定していた。ここでは、エタノールを酢酸に変換することなく、また分子レベル計測を別に行うことなく1回の計測で分子レベルおよび分子内炭素同位体比分布を計測できる方法を開発した (Gilbert *et al.*, 2013)。

CO₂クランプト計測については、これまで不可能と考えられていた加速電圧 3kVの同位体比質量分析計を用いた計測法の確立に成功した。計測における内部精度は 0.02% (1 σ) であり、これまでの加速電圧 10kVの同位体比質量分析計での精度に匹敵するものであった。(Yoshida *et al.*, 2013)。

N₂Oについては、三種酸素同位体比を測定する新たな方法の開発に成功した。この方法は、マイクロ波放電を利用して微量のN₂Oを分解し、得られるO₂の同位体比測定を行う。5-40 nmolのN₂Oを含む試料であれば、N₂Oの分離・精製、分解反応、O₂の分離・精製と安定同位体質量分析計への導入をオンラインで行うことができ、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が約0.3‰の精度で得られる(Mukotaka *et al.*, 2013)。

一酸化硫黄(SO)の光解離過程について行った厳密量子動力学計算により、質量依存分別(MDF)および質量非依存分別(MIF)現象を起こす基本的なメカニズムの解明につながった。この結果を基に仮説を立て多原子分子系への応用し、光反応におけるMDFおよびMIFを起こす可能性を、電子励起状態及び発生する可能性のある光の波長までをも予想することが可能になりつつある。今後、様々な分子に対し解明が進むきっかけを与える理論の構築に成功しつつある(Danielache *et al.*, 2014)。

大規模火山噴煙を模擬したブルームモデルを用いて成層圏での大気化学反応を再現し、SO₂の光励起反応によって引き起こされる質量非依存分別(MIF)によって極域の雪やアイスコア硫酸の硫黄安定同位体比が変化するメカニズムの解明に成功した(Hattori *et al.*, 2013)。

5. 今後の計画

さらに最先端の計測法の開発を継続する。測定法の簡便化や実試料観測に適した改良を行う。環境物質に応用し、観測結果のデータアーカイブ化し、重要な反応について模擬実験と理論計算を行い、モデル化を推進する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- Alexis Gilbert, Keita Yamada, Naohiro Yoshida, Accurate method for the determination of intramolecular C-13 isotope composition of ethanol from aqueous solutions, *Analytical Chemistry*, **85**, 14, 6566-6570, DOI: 10.1021/ac401021p, 2013.
- Naohiro Yoshida*, Osamu Abe, Mikhail Vasilev, Keita Yamada, Prosenjit Ghosh, Maki Morimoto, Precision and long-term stability of clumped-isotope analysis of CO₂ using a small-sector isotope ratio mass spectrometer, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **27**, 207-215, DOI:10.1002/rcm.6431, 2013
- Arata Mukotaka*, Sakae Toyoda, Naohiro Yoshida, Reinhard Well, On-line triple oxygen isotope analysis of nitrous oxide using decomposition by microwave discharge, *Rapid communications in mass spectrometry*, **27**, 2391-2398, doi:10.1102/rcm.6698, 2013.
- Sebastian. O. Danielache*, Tomoya Suzuki, Alexey Kondorskiy, Ikuo Tokue, Shinkoh Nanbu, Non-adiabatic calculations of ultraviolet absorption cross-section of Sulfur Monoxide; Isotopic effects on the photo-dissociation reaction, *Journal Chemical Physics*, **140**, 044319/11pages 2014.
- Shohei Hattori* Johan A. Schmidt, Matthew S Johnson, Sebastian Danielache, Akinori Yamada, Yuichiro Ueno, Naohiro Yoshida*, SO₂ photoexcitation mechanism links mass-independent sulfur isotopic fractionation in cryospheric sulfate to climate impacting volcanism, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, doi: 10.1073/pnas.1213153110, 2013

ほか50編ほど

ホームページ等

<http://nylab.chemenv.titech.ac.jp/>