

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分  
令和2年3月31日現在

アイソトポログによる地球表層環境診断

Environmental diagnosis with isotopologue tracers

課題番号：17H06105

吉田 尚弘 (YOSHIDA, NAOHIRO)

東京工業大学・物質理工学院・教授



研究の概要（4行以内）

全ての分子は同位体置換分子種（アイソトポログと総称する）からできているが、まだそのほとんどは正確に計測できない。それらの計測法を開発した上で、環境物質のアイソトポログの自然存在度を計測し、地質、生物、人為の3つのプロセスを精密に解析し、各プロセスとその相互作用で決まる地球表層環境を統一的に診断する方法を創出する。

研究分野：環境化学、生命地球化学

キーワード：物質循環、安定同位体、アイソトポマー、アイソトポログ

1. 研究開始当初の背景

環境化学において、軽元素の安定同位体組成は、物質循環の有効な指標として利用されてきたが、ほとんどが分子中の単一元素の単一同位体比を扱うものであった。我々は環境分子に着目し、一分子種に多数存在するアイソトポログの計測法を開発してきた。

2. 研究の目的

3つの同位体置換要素；非質量依存分別(MIF: Mass Independent Fractionation)、分子内分布(PSIA: Position Specific Isotope Abundance)、多重置換(Clumped)があり、それぞれ大気光化学、代謝、温度の良い指標となる。世界で唯一3要素全てを計測解析できる本グループで初めて可能な、3要素の基盤技術の融合が大きな展開を生むことを着想し、さらなる新規計測法を開発して、環境診断に適用する。

3. 研究の方法

A) 同位体トレーサーの計測法開発および国際標準化を行い、B) これをさまざまな環境試料に適用することで各プロセスを解明し、地質-生命-人為の相互作用を統一的に解析する診断法として提示する。

A) 計測法開発および国際標準化； $N_2O$ 、 $CO_2$ 、硫酸や炭化水素などの有機分子のPSIA、Clumpedの計測法開発と同時に標準試料を作成し、校正実験を行い、国際標準化を行う。

B) これらをさまざまな環境試料に適用することで研究目的に述べた各プロセスを解明し、地質—生物—人為の相互作用を統一的に解析する診断法として提示する。

4. これまでの成果

A) 計測法開発および国際標準化

A-1) PSIA

● $N_2O$ -PSIAの国際標準化：研究協力者 Joachim Mohn 博士(スイス EMPA)らと共同で、 $N_2O$  同位体標準試料およびその原料  $NH_4NO_3$  試料の測定を行い、世界の多くの機関との比較校正を主導している。

●有機分子のPSIA計測法開発及び国際標準化：プロパン、ブタン、アセトン、アセトアルデヒドなどについて熱分解を用いたガスクロマトグラフ分離分析法(Py-GC-IRMS)を確立し、それらの分子種に必要な国際標準物質を整備し比較校正を主導している。

A-2) Clumped

●C-H-Clumped計測法の開発：メタンのClumped計測法について $^{13}C$ - $^2H$ 、 $^2H$ - $^2H$ 計測を研究協力者 John Eiler 教授(Caltech)と、生物・非生物起源の判別に必要な精度での分析を可能とした。標準となる熱平衡に達したメタン試料の作製を行い、研究協力者 Shuhei Ono 准教授(MIT)との比較を進めている。

● $N_2O$ の $^{15}N$ - $^{18}O$ のPSIA-Clumped計測法開発：スイス EMPAの博士学生も来日して、理論計算値-高分解能同位体比質量分析装置(HR-IRMS)とレーザー分光法の比較を行った。

●硫酸塩の $^{34}S$ - $^{18}O$ -Clumped計測法開発：フッ化法とHR-IRMSにより硫酸のSO-Clumped計測法を確立した。 $^{34}S$ - $^{18}O$ Clumped ( $\Delta^{34}S^{18}O$ 値)の温度依存性を示すことができた。岩石中の硫酸塩実試料へ適用し、現在の海水硫酸の $\Delta^{34}S^{18}O$ 値は初期地球の硫酸塩鉱物よりも高いことを明らかにした。

●有機分子中の  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Clumped 計測法開発：フッ化法で  $\text{C}_2$  化合物の  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  Clumped の高精度計測を可能とした。天然ガスと生物起源エタノールの  $\Delta^{13}\text{C}_{13}\text{C}$  値は狭い分布に対して、非生物的な合成エタンは異常に低いことが明らかになった。 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  二重置換の情報は生物起源の有機分子を見分ける強力なバイオマーカーになる可能性が示された。

### A-3) MIF

大気循環および地表表面にて観測される硫黄の MIF 現象について実験的・理論的解明を行って来た。SO 分子および硫黄二量体の紫外線吸収スペクトルの理論的決定を実施し、MIF の予想を実施した。<sup>32,33,34,36</sup>SO<sub>2</sub> の紫外線吸収スペクトルには不確定性要素が残っており、これらの不確定性の解除方法を開発してきた。あらたなチャンバー実験により、MIF の圧力依存性が示され、MIF により地球初期大気的全圧が現在と変わらないか、それ以下であることを推定した。

### B) 各プロセスへの応用

#### B-1) 地質プロセス

コスタリカにおける異なる温度・pH の温泉から生じるガス及び溶存炭素の分析を行い、マントルから供給される CO<sub>2</sub> のうち約 90% は地殻に炭酸塩として固定され残りは生物に固定されていることを明らかにした (Barry et al, Nature, 2019)。北西太平洋で H<sub>2</sub><sup>18</sup>O トレーサー培養法による光合成速度の観測を実施し、酸素消費時の同位体分別の影響を受けない  $\Delta^{17}\text{O}$  を用いた方法を開発した。

#### B-2) 生物プロセス

北米とオーストラリアのガス田から産出されたプロパンガス-PSIA 分析により、熱分解起源と生物分解起源の判別及び寄与評価を可能にした。さらに、炭素数の多いブタンの PSIA 分析をプロパン-PSIA と合わせて天然ガスへ適用することで、天然ガスの発生源有機物の分解進行度や生成温度情報を得られる可能性を示した (Julien et al., 2020)。

RuBisCO 酵素における速度論的同位体効果を解明した。本研究により、触媒反応には遷移状態が存在せず、インレット構造内を CO<sub>2</sub> が拡散する速度が、全反応速度を決定していることを世界で初めて見出した。

VOCs の例として試薬および生物試料のアセトン PSIA で生物プロセスと人為プロセスの判別が可能であることが示唆された。

#### B-3) 人為プロセス

地球温暖化影響に関する試料採取と分析および模擬実験：海洋酸性化を模擬した海水の現場培養実験、硝化細菌の純粋培養実験とを行い、酸性化で N<sub>2</sub>O 生成速度が増加することを見出した (Breider et al, 2019)。人為起源汚染物質に関する試料採取と分析に関連して：大気硫黄循環に重要な硫化カルボニルや硫酸エアロゾルの新規アイソトポログ分析手法を確立して、南極 (Ishino et al, 2019) を含む

様々な大気試料を採取し、解析を進めた。

### 5. 今後の計画

HR-IRMS の導入やフッ化法、レーザー分光や NMR との相互校正など、本研究チームが包括的に計測法を開発できていることで、目標を超える進展があった。今後は標準物質の作成や、国外の 3 つの同位体置換モードに特異的に強いグループとも情報共有、国際校正を加速する。計測法の開発に加えて、各プロセスの解析に必要な試料の入手や調整なども、大腸菌の培養や、様々な植物からの試料抽出・精製が蓄積してきているので、各プロセスの解析が加速される。エアロゾル試料についても、定期的およびイベント時に集中観測を行うことで、解析が大いに進むと考えられる。本研究チーム内にとどまらず、世界的に共同研究の申し出を多く受け、これらの中から適切な共同研究先を厳選して推進する。

### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

M. Julien, M. J. Goldman, C. Liu, J. Horita, C. J. Boreham, K. Yamada, W. H. Green, N. Yoshida, A. Gilbert Intramolecular  $^{13}\text{C}$  isotope distributions of butane from natural gases, *Chem. Geol.*, **541**, 119571, 2020.

Breider, F., 10 名中 4 番目 S. Toyoda, 10 番目 N. Yoshida, Response of N<sub>2</sub>O production rate to ocean acidification in the western North Pacific, *Nature Climate Change*, **9**, 954-958, 2019

Ishino, S., S. Hattori, J. Savarino, M. Legrand, E. Albalat, F. Albarede, S. Preunkert, B. Jourdain, N. Yoshida, Homogeneous sulfur isotope signature in East Antarctica and implication for sulfur source shifts through the last glacial-interglacial cycle, *Scientific Reports*, **9**, 12378, 2019

Barry, P.H.ほか 38 名中 26 番目 M. Nakagawa, Forearc carbon sink reduces long-term volatile recycling into the mantle, *Nature* **568**, 487-492, 2019.

Ijiri, A., F. Inagaki, ほか 42 名中 5 番目 S. Hattori, 42 番目 N. Yoshida, Deep-biosphere methane production stimulated by geofluids in the Nankai accretionary complex. *Science Advances*, **4**(6), eaao4631, 2018

2020 吉田尚弘 JpGU 三宅賞

2020 吉田尚弘 GS クレア・パターソン・メダル及び GS/EAG 地球化学フェロー

2018 吉田尚弘 紫綬褒章

2018 吉田尚弘 AGU フェロー

2018 上野雄一郎 GS Ingerson Lecture 賞

2018 吉田尚弘 AOGS Distinguished Lecture 賞

### 7. ホームページ等

<http://www.elsi.jp/ja-JP/members/researchers/nyoshida>