

東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授

吉田 尚弘

「アイソトポマーの計測による環境物質の起源推定」

## 1. 研究実施の概要

環境に存在する物質には、同位体の組み合わせにより、多数の相互に異なるアイソトポマー (isotopomer; 同位体分子種) が存在する。アイソトポマーの自然存在度は環境物質の起源に関する質的情報をもっている。環境変化を引き起こしている物質循環の量的変化の中身を理解するには、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、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ 、 $^{35}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}$  など種々の安定同位体 (重い同位体は 0.01~25%程度自然に存在し、 $\pm 10^{-4}$  の高精度で計測される) と、 $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$  などの宇宙線起源放射性同位体が存在し、物質により若干異なった比率で存在している。

この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として、新たな質量分析法とレーザー分光法の2つの計測法を提案・開発し、解析法を開発した。具体的な研究対象として、地球温暖化ガスとその関連物質のアイソトポマーを計測・解析し、その起源とサイクルを正確に推定する方法を確立した。

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 (フラグメンテーション法と高分解能法) 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適用する環境物質として温暖化ガスに的を絞った。これまで構築してきた国内外のネットワークを利用して限られた期間内で最大限、地球規模での物質収支を解明するために、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、解析を行った。その結果、温暖化ガス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の評価を行った。

その中で得られた顕著な成果としては、2000年5月の Nature 誌に掲載された論文において、アイソトポマーの地球規模でのマスバランス計算を行い、温暖化ガスの収支の定量化に有用であることを示した。アイソトポマー解析法は将来観測が進むことで必ず有効な指標を与えるポテンシャルの高い評価法であるとして IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change 2001; 1年毎にホームページ上で更新され、5年おきに刊行される「気候変化に関する政府間パネル」) に本論文が引用された。日本発信の新たな環境物質解析法として国際的な取り組みを行った。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、モニタリングの標準物質について提言し、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おいて、アイソトポマー・セッションを提案し、その議長を務め、会議全体を UNESCO とともに JST が共催した。この会議は後述する7月のプレコンファレンスと位置付けた。2001年7月に横浜において国際的な組織化を行い、1st International Symposium on Isotopomers (第1回国際アイソトポマー会議) を JST 主催、IAEA およびヨーロッパ連合 (European Commission) 共催で

開催した。

実際に行った研究実施内容の詳細を以下に示す。

### (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的设计・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ポ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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 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。

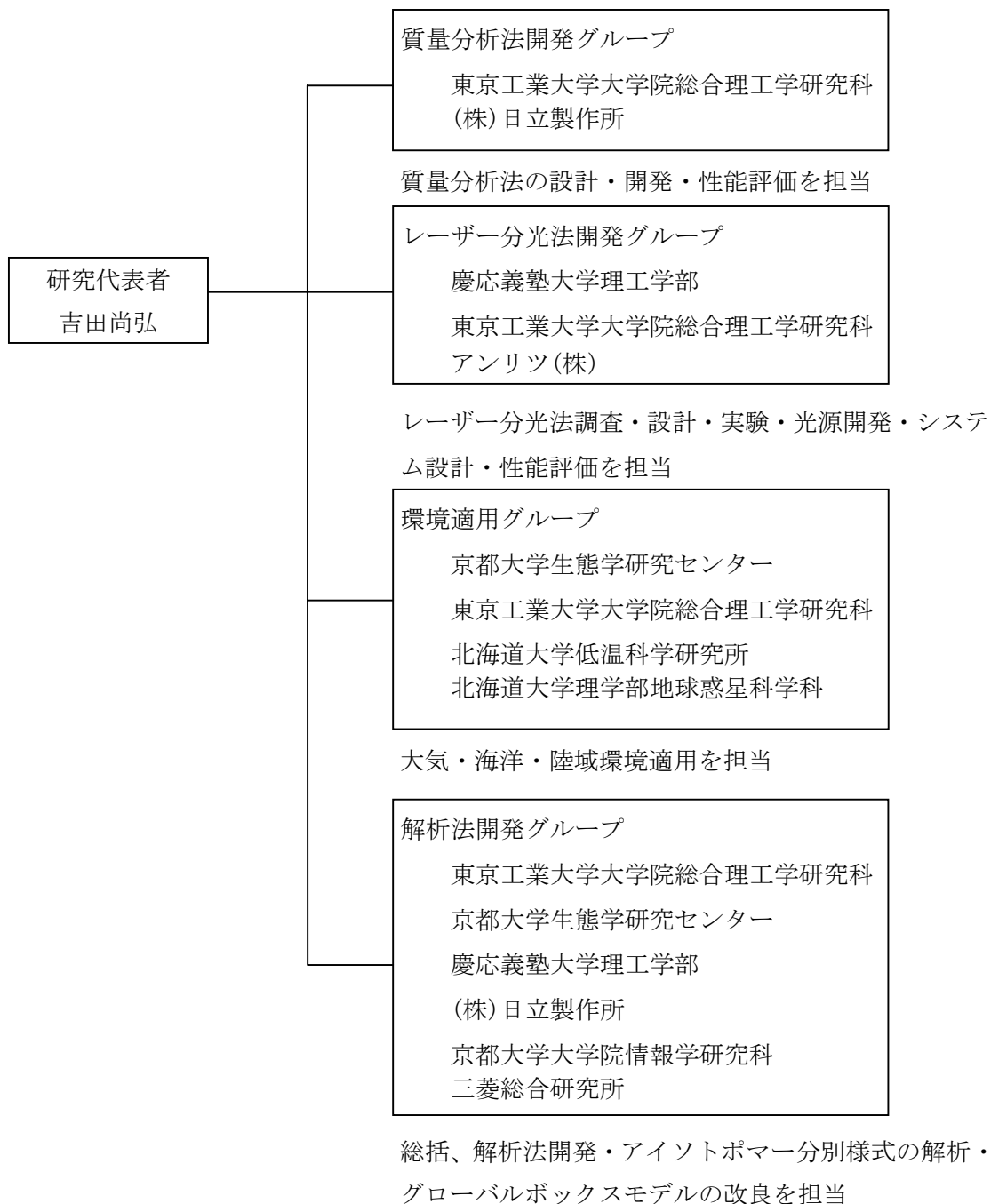
1999 年秋に国際原子力機関（IAEA）で開催された「質量分析とレーザー分光法による計測と標準物質に関する有識者会議」に日本代表として招待され、答申をまとめた。2001 年 4 月にウィーンで IAEA が第 3 回同位体技術利用環境変化研究国際会議を主催した際に後述する 7 月のプレコンファレンスとして研究代表を議長とするアイソトポマーセッションを提案し、シンポジウム全体を UNESCO とともに JST が共催した。2001 年 7 月に横浜で 1st International Symposium on Isotopomers (第 1 回アイソトポマー国際会議) を JST 主催、IAEA およびヨーロッパ連合 ((European Commission) 共催で開催した。

## 2. 研究構想

アイソトポマー（同位体分子種）とは分子内に1章に記載したような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、地球温暖化気体分子には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。アイソトポマーはその環境物質の質的情報、即ち、(1) 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、(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。これまでは、混合物あるいは分子全体について、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、同位体の組み合わせで一分子に多種存在するアイソトポマーの自然存在比を精密に計測し、その物質の本来もつ豊富な質的情報を定量化することを可能にする新しい方法論を創出することを目標とした。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。

サブグループは大きく計測法開発班と解析法開発班に分けられる。さらに計測法開発班は新たな高分解能質量分析法によりアイソトポマー計測を目指す質量分析法開発グループと高分解能分子分光法によりアイソトポマー計測を目指すレーザー分光法開発グループに分けられる。解析法開発班は、マスフラグメンテーション法を開発し、計測法開発班で開発された計測法と合わせて、これらの計測法を環境試料に適用する環境適用グループと、各計測法開発間の調整、較正を行い、環境適用のネットワーク化などの効率化を行う解析法開発グループに分けられ、4グループが有機的にリアルタイムで討論・情報交換しながら、研究開発を進めた。研究の進捗に伴って、解析法開発グループはアイソトポマー物質循環モデルの開発、国際活動などを行って研究を推進した。

### 3. 研究実施体制



#### 4. ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
1999.3.23 -3.25	N <sub>2</sub> O ワークショップ	つくば	120名	N <sub>2</sub> Oのサイクル研究に関する研究者が一堂に会して討論を行う場を NSF、環境庁とともに設定した。
2001.4.23 -4.27	第3回同位体利用環境変化研究国際会議	ウィーン	100名	同位体利用環境変化国際会議にアイソトポマーセッションを提案し、IAEA 主催、JST およびユネスコ共催で開催した。
2001.7.23 -7.26	第1回国際アイソトポマーシンポジウム	横浜	150名	アイソトポマー研究に関する国際会議を創設し、JST 主催、IAEA および EC 共催で開催した。

#### 5. 主な研究成果

##### (1) 論文発表

1. Naohiro Yoshida (Ed.), Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, pp. 355, 2001.
2. Yoshida N., Isotopomers as a Frontier of Isotope Studies, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 1-3, 2001.
3. Baba, T., H. Nagano, I. Waki, K. Kimura, M. Sakairi, H. Koizimi, Y. Kato, T. Mimura, Y. Taguchi, N. Minakawa, N. Yoshida, High Resolution Mass Spectrometer for Isotopomer Analysis, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 9-14, 2001.
4. Uehara, K., Kazushige Yamamoto, Tomoyuki Kikugawa, Naohiro Yoshida, Site-Specified Nitrogen Isotopic Ratio Measurements of Nitrous Oxide Using a Diode Laser Absorption Spectrometer, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 23-25, 2001.
5. Sowers T., Amy Rodebaugh, Naohiro Yoshida, Sakae Toyoda, Extending Records of the Isotopic Composition of Atmospheric N<sub>2</sub>O Back to 1900 A.D. from Air Trapped in Snow at South Pole, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 54-61, 2001.
6. Yamada, K., Yoko Ozaki, Fumiko Nakagawa, Naohiro Yoshida, Haruo Tsuruta, Shigeto Sudo, Claude Guillou, Giovanni Bidoglio, Measurements of the D/H Ratio of CH<sub>4</sub> by GC/TC/IRMS, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 112-116, 2001.
7. Toyoda, S., Naohiro Yoshida, Tatsuya Miwa, Yohei Matsui, Urumu Tsunogai, Yukihiro Nojiri, Nobuo Tsurushima, Vertical Distribution of Dissolved N<sub>2</sub>O Isotopomers in the North Pacific, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 176-181, 2001.
8. Yamamoto, Kazushige, Kiyoji Uehara, Tomoyuki Kikugawa, Naohiro Yoshida,  $\delta$  D Analysis of Methane by Absorption Spectroscopy, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 182-186, 2001.
9. Tanaka, Misato, Keita Yamada, Fumiko Nakagawa, Naohiro Yoshida, Determination of Intramolecular Carbon Isotopic Composition of Acetic Acid at Nanomolar Levels Using CF-IRMS, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 190-192, 2001.
10. Yamagishi, Hiroaki, Tatsuya Miwa, Sakae Toyoda, Urumu Tsunogai, Naohiro Yoshida, A Method for the Measurement of Dissolved Nitrous Oxide Isotopomers in Natural Waters,

- Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 193-197, 2001.
11. Urabe, Taichiro, Sakae Toyoda, Naohiro Yoshida, Takakiyo Nakazawa, Shuji Aoki, Hideyuki Honda, A Study on the Loss Processes of N<sub>2</sub>O in the Stratosphere by Isotopomer Analysis, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 206-209, 2001.
  12. Ogawa, Mitsuteru, Naohiro Yoshida, Analysis of Isotopomer Compositions of Nitrous Oxide from Combustion Source, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 210-214, 2001.
  13. Ogawa, Mitsuteru, Naohiro Yoshida, Isotopomer Compositions of Nitrous Oxide with Adipic Acid Production, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 215-220, 2001.
  14. Abe, Osamu, Naohiro Yoshida, Partial Pressure Dependency of Isotope Ratio of Oxygen Molecule in Mass Spectrometry, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 228-236, 2001.
  15. Matsui, Yohei, Giovanni Bidoglio, Fabrizio Sena, Tatsuya Miwa, Takeshi Egashira, Sakae Toyoda, Naohiro Yoshida, Distribution of Dissolved N<sub>2</sub>O Isotopomers in the Coastal Adriatic Sea and the Goro Lagoon, Northern East Italy, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 263-270, 2001.
  16. Sorai, Masao, Masamichi Ishikawa, Naohiro Yoshida, Geochemical Cycle of Nitrous Oxide in the Atmosphere-Ocean-Land System Based on the Nitrogen Stable Isotope Ratios, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 271-274, 2001.
  17. Nakagawa, Fumiko, Urumu Tsunogai, Toshitaka Gamo, Naohiro Yoshida, Stable Isotopic Studies of Carbon Monoxide in Seawater, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 283-284, 2001.
  18. Takahashi, Hiroshi A., Eiichi Konohira, Tetsuya Hiyama, Toshio Nakamura, Naohiro Yoshida, Seasonal Variations of Concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  in Soil Air CO<sub>2</sub> and Soil Respired CO<sub>2</sub>, Proceedings of the 1st International Symposium on Isotopomers, 331-336, 2001.
  19. Yoshida, N., U. Tsunogai, and S. Toyoda, Continuous flow IRMS application to CH<sub>4</sub>, NMHCs, and N<sub>2</sub>O in the atmosphere and the oceans., IAEA-Technical Document 1247, Proceedings of an Advisory Group Meeting held in Vienna, 20-23 Sept. 1999, New Approaches for Stable Isotope Ratio Measurements, 131-135, 2001.
  20. Nakagawa, F., N. Yoshida, Y. Nojiri, V.N. Makarov, Production of methane from alasses in eastern Siberia; Implications from its <sup>14</sup>C and stable isotopic compositions, Global Biogeochemical Cycles, 2002 in press
  21. Nakagawa, F., N. Yoshida, A. Sugimoto, E. Wada, T. Yoshioka, S. Ueda, P. Vijarnsorn, Stable isotope and radiocarbon compositions of methane emitted from tropical rice paddies and swamps in Southern Tailand, Biogeochemistry, 2002 in press.
  22. \*吉田尚弘、アイソトポマー(同位体分子種)による地球温暖化ガスのサイクルの解析、化学と教育、49, 82-85, 2001.
  23. Uehara, K., K. Yamamoto, T. Kikugawa, N. Yoshida, Isotope analysis of environmental substances by a new laser-spectroscopic method utilizing different pathlengths, Sensors and Actuators B 74, 173-178, 2001.
  24. Toyoda, S., N. Yoshida, T. Urabe, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, and H. Honda, Fractionation of N<sub>2</sub>O isotopomers in the stratosphere, J. Geophys. Res., 106, 7515-7522, 2001.



25. Yamulki, S., 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, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15, 1263-1269, 2001.
26. 徂徠正夫、石川正道、吉田尚弘、窒素同位体比を考慮に入れた N<sub>2</sub>O の地球化学的循環モデルの構築、月刊海洋、33, 504-510, 2001.
27. Narin Boontanon・高津文人・和田英太郎、安定同位体比からみた琵琶湖における N<sub>2</sub>O の生成構造。月刊海洋 33(7): 511-517, 2001.
28. Hobara, S., N. Tokuchi, N. Ohte, K. Koba, M. Katsuyama, S.J. Kim and A. Nakanishi, Mechanism of nitrate loss from a forested catchment following a small-scale, natural disturbance, *Canadian J. Forest Res.*, 31, 1326-1335, 2001.
29. \*角皆潤「海底のメタンは影の主役」; 海洋学会編「海と環境-海が変わると地球が変わる-」 p.159-170、講談社サイエンティフィック 2001.
30. Kiyashki, S.T., Narita, T. and Wada, E., Contribution of methanotrophs to freshwater macroinvertebrates: evidence from stable isotope ratios. *Aquatic Microbial Ecology* 24, 203-207, 2001.
31. Ogawa, O.N., Koitabashi, T., Oda, H., Nakamura, T., Ohkouchi, N. and Wada, E., Fluctuations of nitrogen isotope ratio of gobiid fish (*Isaza*) specimens and sediments in Lake Biwa, Japan, during the 20<sup>th</sup> century. *Limnol. Oceanogr.*, 46(5), 1228-1236, 2001.
32. 松尾奈緒子、大手信人、木庭啓介、小杉緑子、壁谷直記、張国盛、王林和、吉川賢、中国内毛烏素沙地に生息する植物の水利用効率の考察－炭素安定同位体比を用いた解析－日本緑化工学会誌、27: 68-73, 2001.
33. Ishibashi C., R. Saneto and H. Sasada, “Infrared radio-frequency double -resonance spectroscopy of molecular vibrational-overtone bands using a Fabry-Perot cavity-absorption cell,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 18, pp. 1019-1030, 2001.
34. 豊田 栄、吉田尚弘、占部太一郎、青木周司、中澤高濤、菅原 敏、本田秀之、三陸上空の成層圏における N<sub>2</sub>O アイソトポマーの高度分布、宇宙科学研究所報告、41, 73-80, 2001.
35. Tsunogai, U., F. Nakagawa, Y. Hachisu, and N. Yoshida, Stable carbon and oxygen isotopic analysis of carbon monoxide in natural waters., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14, 1507-1512, 2000.
36. Ueda, S., C. U. Go, T. Yoshioka, N. Yoshida, E. Wada, T. Miyajima, A. Sugimoto, N. Boontanon, P. Vijarnsorn, and S. Boonkrakub, Dynamics of dissolved O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O in a tropical coastal swamp in southern Thailand., *Biogeochemistry*, 49, 191-215, 2000.
37. Tsunogai, U., 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., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2439-2452, 2000.
38. Yoshida N., 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.
39. Tokuchi, N., M. Hirobe and K. Koba, Topographical differences in soil N transformation using <sup>15</sup>N dilution method along a slope in a conifer plantation forest in Japan., *J. Forest Res.* 5, 13-19, 2000.

40. Boontanon, N., Ueda, S., Kanatharana, P. and Wada E., Intramolecular stable isotope ratios of N<sub>2</sub>O in the tropical swamp forest in Thailand. *Naturwissenschaften* 87, 188-192, 2000.
41. Ogawa, N., Yoshii, K., Melnik, N.G., Bondarenko, N.A., Timoshkin, O.A., Smirnova-Zalumi, N.S., Smirnov, V.V. and Wada, E., Carbon and nitrogen isotope studies of pelagic ecosystems and environmental fluctuations of Lake Baikal. In: *Lake Baikal* (ed. Minoura, K.). pp. 262-272. Elsevier. Science B.V. The Netherlands, 2000.
42. Kohzu, A., T. Tateishi, A. Yamada, K. Koba, E. Wada, Nitrogen isotope fractionation during nitrogen transport from ectomycorrhizal fungi, *Suillus granulatus*, to the host plant, *Pinus densiflora*., *Soil Science and Plant Nutrition* 46(3), 733-739, 2000.
43. Kameda, K., K. Koba., C. Yoshimizu, S. Fujiwara, S. Hobara, L. Koyama, N. Tokuchi and A. Takayanagi, Nutrient flux from aquatic to terrestrial ecosystem mediated by the Great Cormorant., *Sylvia* 36, Suppl., 54-55, 2000.
44. Ishibashi C. and H. Sasada, "Near-infrared laser spectrometer with sub-Doppler resolution, high sensitivity, and wide tunability: A case study in the 1.65-mm region of CH<sub>3</sub>I spectrum," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 200, pp. 147-149, 2000.
45. Kiyoji Uehara, Kazushige Yamamoto, Tomoyuki Kikugawa, Naohiro Yoshida, Isotope analysis of environmental substances by a laser-spectroscopic method utilizing different pathlengths, *Proceedings of the 5th European Conference on Optical Sensors and Biosensors*, 2000.
46. Yoshida N., S. Toyoda, , T. Urabe, T. Nakazawa, S. Aoki, H. Honda, and N. Yajima, Nitrous oxide isotopomer observations in the stratosphere with balloon-borne cryogenic sampler, *Proceedings of the 22nd International Symposium on Space Technology and Science*, Y. Arakawa et al. (Eds), 1718-1719, 2000.
47. Yoshida, N., U. Tsunogai, S. Toyoda, and F. Nakagawa, Isotopomer analysis of methane and nitrous oxide for the study of their geochemical cycles., *Proceedings of The Second International Symposium on Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases*. J. van Ham et al. (eds.), 185-188, 2000.
48. 吉田尚弘、一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O) の地球化学的循環、日本の地球大気化学研究 1899-1999 -10年間の総括と今後の研究戦略-、社団法人資源協会地球科学技術推進機構、35-37, 2000。
49. Toyoda S., N. Yoshida, Determination of Nitrogen Isotopomers of Nitrous Oxide on a Modified Isotope Ratio Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry*, 71, 4711-4718, 1999.
50. Tsunogai, U., N. Yoshida, and T. Gamo, Carbon isotopic compositions of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres over the western-North Pacific, *J. Geophys. Res.* 104, 16033-16039, 1999.
51. Kohzu, A., T. Yoshioka, T. Ando, M. Takahashi, K. Koba and E. Wada, Patterns of <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N natural abundance in field collected basidiocarps, *New Phytologist* 144, 323-330, 1999.
52. Ishibashi C. and H. Sasada, "Highly sensitive cavity-enhanced sub-Doppler spectroscopy of a molecular overtone band with a 1.66-mm tunable diode laser," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, No. 2A, pp. 920-922, 1999.
53. Ishibashi C., M. Kourogi, K. Imai, B. Widiyatmoko, A. Onae, and H. Sasada, "Absolute frequency measurement of the saturated absorption lines of methane in the 1.66-mm region," *Optics Communications*, vol. 161, pp. 223-226, 1999.
54. \*吉田尚弘、海水温の変動を推定する酸素同位体比法、平尾良光・山岸良二編「古墳・貝塚・鉄器を探る」国土社、26-29, 1999。

55. 高津文人、西澤尚子、ナリン・ブントノン、和田英太郎、安定同位体自然存在比から環境ストレスを読む。生物資源科学 2(2), 1-10, 1999。
56. 木庭啓介、高橋和志、高津文人、安定同位体比を用いた森林生態系における植物-土壌間の窒素動態研究、日本生態学会誌 49, 47-51, 1999。
57. Koba, K., N. Tokuchi, T. Yoshioka, E. A. Hobbie and G. Iwatsubo, Natural abundance of  $^{15}\text{N}$  in a forest soil, *Soil Sci. Soc. America J* 6, 778-781, 1998.
58. Wada, E., I. Tayasu, K. Koba, T. Matsubara, N. O. Ogawa, Y. Yamada, K. Yoshii and A. Sugimoto, The use of stable isotopes for ecological studies. In: Gopal, B., Pathak, P.S. and Saxena, K. G. (Eds.) *Ecology today: An anthology of contemporary ecological research*. International Scientific Publishers, pp 407-430, 1998.
59. Takahata, N., Y. Nishio, N. Yoshida, and Y. Sano, Precise isotopic measurements of nitrogen at the sub-nanomole level, *Analytical Sciences*, 14, 485-491, 1998.
60. Uehara, K., "Dependence of Harmonic Signals on Sample-Gas Parameters in Wavelength-Modulation Spectroscopy for Precise Absorption Measurements," *Applied Physics B*, 67, 517-523, 1998.
61. \*吉田尚弘、角皆潤、豊田 栄、河村圭美、地球環境の未来をさぐる-水・物質サイクルの変動と変化-、吉田尚弘編、丸善、134pp., 1998。
62. \*吉田尚弘、和田英太郎、アイソトポマーの計測と解析-同位体分析の新しいパラダイム-、小泉英明編「環境計測の最先端」三田出版会、325-336、1998。
63. Yamada, Y., Ueda, T., Koitabashi, T. and Wada, E., Horizontal and Vertical Isotopic Model of Lake Biwa Ecosystem. *Jpn. J. Limnol.*, 59, 409-427, 1998.
64. Koba, K., N. Tokuchi, E. Wada, T. Nakajima and G. Iwatsubo, Intermittent denitrification, the application of a  $^{15}\text{N}$  natural abundance method to a forested ecosystem., *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5043-5050, 1997.
65. 木庭啓介、徳地直子、森林生態系における無機態窒素の動態、*遺伝* 51, 42-46, 1997。
66. 小川奈々子、木庭啓介、高津文人、和田英太郎、自然生態系における炭素・窒素安定同位体存在比 *Radioisotopes* 46:632-644, 1997.
67. Uehara, K., H. Tai, K. Kimura, "Real Time Monitoring of Environmental Methane and Other Gases with Semiconductor Lasers: A Review," *Sensors and Actuators B*, 38-39, 136-140, 1997.
68. Suzumura, K., C. Ishibashi, and H. Sasada, "Precise frequency-difference measurement between the 1.66-mm transitions of methane," *Optics Letters*, vol.22, No.17, pp.1356-1358, 1997.
69. 吉田尚弘、大気成分の観測-大気成分変動の研究と航空機観測への期待-、*天気*、44, 703-706, 1997.
70. Yoshida, N., Coupling of water and material cycles., *Proceedings of Trans-disciplinary Forum on Science And Technology For the Global Environment, Environmental Measurement and Analysis-*, 59-60, 1997.
71. 和田英太郎、安定同位体と生態システム。The TRC News 61, 1-12, 1997.
72. Wada, E., N. Yoshida, T. Yoshioka, M. Yoh, Y. Kabaya, The abundance of  $^{15}\text{N}$  in  $\text{N}_2\text{O}$  in aquatic ecosystems with emphasis on denitrification, *Mitt. Internat. Verein. Limnol.*, 25, 115-123, 1996.

(2) 特許出願（国内 3件、海外 3件）

① 国内

No.	発明者	出願日	出願番号	事業団整理番号	発明の名称
1	吉田尚弘 坂入 実 木村宏一 加藤義明 小泉英明	99. 2. 18	特願平 11-039456	A072-P16	アイソトポマー質量分析装置  特許第 3048146 号 特許登録 00. 3. 24
2	上原喜代治 吉田尚弘 菊川知之	99. 3. 26	特願平 11-84898	A071-P18	アイソトポマー吸収分光分析装置及びその方法
3	山本和成 上原喜代治 吉田尚弘 菊川知之	00. 8. 31	特願 2000-263086	A071-P66	アイソトポマー吸収分光分析装置及びその装置

② 海外

No.	発明者	出願日	出願番号	事業団整理番号	発明の名称
1	吉田尚弘 坂入 実 木村宏一 加藤義明 小泉英明	01. 7. 26	米国出願 09/890, 063 EPC 出願	A072-09US  A072-09EP	アイソトポマー質量分析装置
2	上原喜代治 吉田尚弘 菊川知之	01. 9. 20	米国出願 E P 出願 露国出願	A071-14US A071-14EP A071-14RU	アイソトポマー吸収分光分析装置及びその方法
3	山本和成 上原喜代治 吉田尚弘 菊川知之	米、EP、露、 豪 出願検討 中		A071-17PCT	アイソトポマー吸収分光分析装置及びその装置

(3) 新聞報道、受賞等

① 新聞報道

2000. 5. 18 朝日新聞朝刊 1面  
読売新聞朝刊 3面  
日経新聞朝刊 38面  
日刊工業新聞 6面  
日経産業新聞 9面  
日本工業新聞 21面  
化学工業日報 1面  
2000. 5. 22 毎日新聞 11面  
2000. 8. 20 日経新聞夕刊 1面  
2000. 10. 1 日経新聞朝刊 1面、13面

② 受賞

日経地球環境技術賞（2001年10月）

「地球温暖化ガスのアイソトポマー計測法の開発」吉田尚弘