

先端環境計測研究プログラム

(先導研究プログラム)

Advanced Research Program on Environmental Measurement and Analysis

平成 23 ~ 27 年度

FY2011 ~ 2015

NIES



国立研究開発法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第 121 号

NIES Research Project Report, No.121

SR - 121 - 2016

先端環境計測研究プログラム

(先導研究プログラム)

Advanced Research Program on Environmental Measurement and Analysis

平成 23 ~ 27 年度

FY2011 ~ 2015

国立研究開発法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

先導研究プログラム「先端環境計測研究プログラム」
(期間：平成 23 ～ 27 年度)

プログラム総括：柴田康行

執 筆 者：柴田康行、橋本俊次、頭士泰之、伏見暁洋、高木麻衣、荒巻能史、横内陽子、
齊藤拓也、武内章記、内田昌男、松永恒雄、西澤智明、杉本伸夫、小熊宏之

編 者：柴田康行、家田曜世

序

本報告書は、平成23年度から27年度にかけての第3期中期計画期間中に、先導プログラムの一つとして進められた、先端環境計測研究プログラムの成果をとりまとめたものです。

この先端環境計測研究プログラムでは、様々な環境問題への取り組みの基礎となる計測技術を開発、確立することを主な目的としました。本文第1章には、研究の背景をとりまとめました。現代における人間の社会・経済活動に付随して発生する環境問題はきわめて多岐にわたっており、問題の発見や実態の把握、課題の解決や適正管理を支えるために、数多くの異なる環境計測手法が必要とされています。そうした背景の下で、本プログラムでは、主要な環境問題として国際的な取組が進められている気候変動問題、残留性有機汚染物質（POPs）や水銀の適正管理、生物多様性の保全、さらにはPM2.5の越境汚染などに関係の深いテーマの中から、次世代の環境計測の中心的な柱と目される新たな技術や原理が選ばれて、研究が進められました。特筆すべき点として、基盤技術開発や基礎的な研究がこのプログラムで先導的に進められる一方で、他の関連研究との連携を深めながら、効率的、かつ効果的に研究開発や応用研究が進められたり、ここでの基礎研究をもとに新たな研究が立ち上げられたりしたことが挙げられます。現場のニーズを把握し実用性を高めるために、環境計測研究センターの研究者に加えて、環境リスク研究センター、資源循環・廃棄物研究センター、環境健康研究センター、生物・生態系研究センターなど、関連する分野をカバーする他の研究センターからも幅広く研究者が加わって、研究を推進する体制がとられました。このように、多様な環境問題に幅広く対応するために、プログラムの中で閉じるのではなく、課題ごとに様々な関連研究と連携しながら研究を進める本先導プログラムの特徴は、資料編にまとめられた幅広い研究成果からも読み取れるものと思われれます。

ご一読頂き、今後の様々な環境研究の推進にあたってその支えとなる環境計測のあり方、その活用法に関して、忌憚のないご意見、ご指導を賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

平成29年1月

国立研究開発法人 国立環境研究所

理事長 住 明 正

目 次

1 先端環境計測研究プログラムの概要	1
1.1 研究プログラム全体の目的、目標、構成等	1
1.2 研究の概要	2
2 研究の成果	4
2.1 多次元分離技術による環境および生体中有機化学物質の網羅分析法の開発	4
2.1.1 多次元分離技術による迅速・正確分析法の開発	4
2.1.1.1 GC × GC-MS/MS による PAH およびその誘導体の一斉超高感度分析	5
(1) 目的と経緯	5
(2) 方法	5
(3) 結果と考察	5
2.1.1.2 GC × GC-HRTofMS 測定データからの自動ターゲットピーク抽出手法の開発	6
(1) 目的と経緯	6
(2) 方法	6
(3) 結果と考察	7
2.1.2 多次元分離技術による網羅分析法の開発	9
2.1.2.1 GC × GC-MS/MS の中性ロススキャン (NLS) 法による有機ハロゲン化合物の選択的網羅分析	10
(1) 目的と経緯	10
(2) 方法	10
(3) 結果と考察	10
2.1.2.2 GC × GC-HRTofMS による網羅分析データからの有機ハロゲン化合物の選択的抽出	11
(1) 目的と経緯	11
(2) 方法	11
(3) 結果と考察	12
2.1.2.3 各種イオン化法とソフトウェアを用いた GC × GC-HRTofMS による環境試料中のハロゲン化合物検索の検討	14
(1) 目的と経緯	14
(2) 方法	15
(3) 結果と考察	15
2.1.2.4 GC × GC-HRTofMS データにおけるピークデコンボリューション法の開発	16
(1) 目的と経緯	16
(2) 方法	17
(3) 結果と考察	19
2.1.2.5 LC-TOFMS による尿中抱合体の一斉検索法の開発	19
(1) 目的と経緯	19
(2) 方法	20
(3) 結果と考察	21
2.1.3 まとめ	22
2.1.4 年度ごとの研究概要	23

2.2	新しい環境トレーサーを用いた環境動態解析法の開発と計測	27
2.2.1	気候変動影響を検出するためのトレーサーの開発と計測	27
2.2.1.1	生態系変動のトレーサーとしての自然起源ハロカーボンに関する研究	27
	(1) 目的と経緯	27
	(2) 方法	28
	(3) 結果と考察	28
2.2.1.2	自然生態系変動を検出するための VOC トレーサーの開発	30
	(1) 目的と経緯	30
	(2) 方法	30
	(3) 結果と考察	31
2.2.1.3	ハロゲン化合物の同時多成分測定法の開発と日本海深層循環研究への応用	32
	(1) 目的と経緯	32
	(2) 方法	32
	(3) 結果と考察	33
2.2.2	同位体をトレーサーとした環境中化学物質の動態解析手法開発	35
2.2.2.1	水銀同位体精密測定法の開発に基づく天然物質中の水銀同位体比変動に関する研究	35
	(1) 目的と経緯	35
	(2) 方法	36
	(3) 結果と考察	37
2.2.2.2	^{14}C 同位体をトレーサーに用いた現在・過去の炭素循環、炭素動態解明に向けた開発研究 並びにその応用研究	38
	(1) 目的と経緯	38
	(2) 方法	38
	(3) 結果と考察	41
2.3	先端的分光遠隔計測技術の開発に関する研究	43
2.3.1	次世代能動型分光センサーの開発に関する研究	43
	(1) 目的と経緯	43
	(2) 方法	43
	(3) 結果と考察	44
2.3.2	分光イメージングセンサーの解析手法に関する研究	49
	(1) 目的と経緯	49
	(2) 方法	49
	(3) 結果と考察	50

[資料]

1	研究の組織と研究課題の構成	57
1.1	研究の組織	57
1.2	研究課題と担当者	58
2	研究成果発表一覧	59
2.1	誌上发表	59
2.2	口頭発表	64

1 先端環境計測研究プログラムの概要

1.1 研究プログラム全体の目的、目標、構成等

科学技術の急速な進歩とそれに基づく生産、加工、流通、そのほかの社会経済活動の推進によって、社会の在り方や人々の暮らしがかつてないほどに大きく変化してきている。いわゆる市場原理を基礎として発展してきた現代社会では、大量生産による良質で安価な製品の提供と、独自の付加価値の追加による差別化ないし新たなニッチの開拓が重要なカギを握る。その結果、一次／二次産業にかかわる主要生産拠点の規模の拡大と集約化、並びに生産地から消費者への物流を支えるインフラ整備とエネルギーの確保が重視され推進されてきた。その一方で、安全や健康維持、利便性を求める人々の要望に応じて、様々な機能を有する付加価値の高い商品が次々と開発され、利用されてきている。

例えば化学物質については、農業をはじめ各種産業の生産性を高め、安価に優れた製品を提供するために、農業をはじめとして様々な化学物質が開発され、利用されている。人の健康維持に多種類の医薬品類が使われているほか、衛生管理のための各種殺虫剤、抗菌剤などの利用も日常的に行われている。さらには家畜の飼育管理、ペットの健康管理、庭木の手入れや家庭菜園にも、様々な医薬品や農薬類が使われている。一方、傘やレインコートに施される雨水をはじくための撥水加工や、衣類やじゅうたん等を汚れにくくするための防汚加工、プラスチック製品やカーテンなどを燃えにくくするための難燃性付与などに、様々な化学物質が利用されている。ほかにも、プラスチック材料に柔軟性を持たせたり加工しやすくするための可塑剤、紫外線を吸収してプラスチック類などの耐候性を高めたり肌の日焼けを防ぐためのUVスクリーンなど、膨大な種類の化学物質が様々な製品や材料に使われて我々の日常生活を支えている。

こうした様々な化学物質は、我々の暮らしを豊かでより安全なものにすることを意図して作られたものである。しかしながら、増え続ける化学物質利用の結果、その製造、利用、リサイクルや廃棄の過程で、きわめて多くの種類の化学物質やそれらの代謝物、分解産物、副生成物などが環境に放出されることとなった。これらが単独あるいは混合物として、野生生物や環境、さらには人に思わぬ悪影響を及ぼすことのないように的確に管理しながら、より安全かつ効率的、効果的な化学物質利用を図ることが重要な課題となっている。化学物質審査規制法による安全性の事前審査やリスク評価の実施、各種環境基準の設定等、化学物質適正管理のために多くの努力がはらわれているが、その基礎情報として環境や生体中にある化学物質の存在状況を見逃しなく定量的に把握することが重要であり、網羅的計測手法の整備が求められる。一方、物流をはじめ人々の生活を支える熱源、動力源、電力源としての化石燃料の利用は、温室効果ガスの増加を招いてきた。その結果、人間活動に起因する気候変動が現実のものとなりつつあることが認識され、国際条約のもとで各国と連携しながら対策が図られている。残留性有機汚染物質（POPs）や水銀についても、ストックホルム条約（2001）や水俣条約（2013）などの国際条約が結ばれて、国際連携のもとにその対策が図られつつある。人間活動の影響は、人や野生生物の個体レベルの健康被害から、集団としての存続、さらには地球環境の状態を大きく変えて人や野生生物の生存に悪影響を及ぼしうるところまで広がってきており、その適正管理が極めて重要な課題となっている。とくに、こうした国際的な枠組みの中で対策を考えていくためには、環境全体をシステムとして考えながら、環境の状態と物質の動きを地球規模で把握するための計測手法の開発と確立、並びに体系化が欠かせない。

先端環境計測研究プログラムでは、環境計測手法の開発並びに計測情報の提供という観点から、近年取り組みが進められている3つの国際条約（気候変動枠組み条約、ストックホルム条約、水俣条約）に関連する課題や注目される越境大気汚染問題への科学的貢献を念頭に、化学物質適正管理、並びに地球環境の変化と生態系への影響の把握を主たる目標として、(1) 情報量を増やし包括的、網羅的計測を目指すアプローチ、(2) 知りたい情報と密接に関係をもつ特定の指標（トレーサー）を対象とするアプローチ、の2つの面から、3つのプロジェクトに分かれて研究を進めた。具体的には、

- 1) POPsを含む環境中、生体中に存在する膨大な数の化学物質の監視、解析のための、多次元分離技術による網羅的分析手法の開発と体系化
- 2) 気候変動など環境の状態やその変化、環境中の物質動態、さらには水銀その他の汚染物質の発生源や環境動態などを把握、追跡、評価するための新たな環境トレーサーを用いた環境動態解析法の開発と体系化

3) 越境大気汚染や気候変動、生態系変化など、全球レベルから局所レベルまで様々なスケールでの環境監視強化にむけた、次世代環境観測衛星センサーを含む遠隔分光分析手法並びにデータ解析手法の開発
の3つの主要な課題に分かれ、様々な環境研究を支え環境政策に貢献する先端的な環境計測手法の研究開発を進めた。以下、各課題の位置づけと概要をまとめる。また、次章以降に各課題のより詳細な内容並びに成果をまとめる。

1.2 研究の概要

以下に3つのプロジェクト（PJ1～PJ3）並びにそれぞれのサブテーマの課題名と概要を記載する。

(1) PJ1：多次元分離分析技術による環境および生体中有機化学物質の網羅分析法の開発

PJ1-1 多次元分離技術による迅速・正確分析法の開発

PJ1-2 多次元分離技術による網羅分析法の開発

人為的に作られる化学物質の数は数万に及ぶともいわれる。これらの監視にむけて、従来の面倒な前処理と選択性の高い手法に基づく化学物質分析の限界を打ち破る新たな網羅的有機汚染物質分析法の開発が、第2期中期研究計画において化学環境研究領域の特別研究として推進され、そのポテンシャルが示された。引き続き第3期では、第2期に着目して製作した、数千～万の単位の化学物質を分離できる手段である二次元ガスクロマトグラフ GC×GC と高分解能飛行時間型質量分析計（HRTof）の組み合わせをさらに進化させるとともに、親イオンと部分分解フラグメントイオンとの組み合わせで高い選択性と広い定量範囲を両立させたタンデム質量分析計（MS/MS）と GC×GC を組み合わせた分析装置を新たに製作し、環境中、生体中の多種類の有機化学物質を一斉に分離、定量するための手法開発を進めた。そのうち、ストックホルム条約の対象となった POPs を含む一連の有機ハロゲン化合物を未知物質も含めて一斉に分離、定量できる手法の開発を5年間で実用性評価まで到達することを目標として、サブテーマ1（PJ1-1）を推進した。また、対象をそのほかの有機化学物質まで広げて、環境中、生体中に存在する極めて多種類の化学物質を網羅的に分析できる手法開発を最終目標として、サブテーマ2（PJ1-2）を立ち上げて長期的な取り組みを進めた。

(2) PJ2：新しい環境トレーサーを用いた環境動態解析法の開発と計測

PJ2-1 気候変動影響を検出するためのトレーサーの開発と計測

PJ2-2 同位体をトレーサーとした環境中化学物質の動態解析手法開発

国際条約の対象となる地球規模の環境問題に適切に対処するためには、地球規模の物質循環や広域的な環境、生態系の状態の変化を鋭敏かつ選択的にとらえる指標（環境トレーサー）を見出し、計測手法を開発することが必要である。PJ2では、特に気候変動と水銀の地球規模動態把握のための新しい環境トレーサーとして、ハロカーボン並びに硫化カルボニルに着目した気候変動の検出にかかわるサブテーマ（PJ2-1）、並びに炭素と水銀の同位体に着目した環境動態研究（PJ2-2）の二つのサブテーマを推進した。PJ2-1では、自然起源のハロカーボン並びに硫化カルボニルの大気中濃度変化にみる陸域生態系への気候変動影響の解析、並びに人為起源のハロカーボン類の海水中濃度から求める日本海海水循環への気候変動影響がテーマとなっている。一方PJ2-2では、宇宙から注ぐ宇宙線や大気圏核実験に由来する ^{14}C による炭素循環や海水循環の追跡と、太陽紫外線の影響で水面付近で生起すると考えられる水銀同位体比の質量非依存性分別（MIF）を利用した環境中水銀動態解析手法の開発を推進した。

(3) PJ3：先端的分光遠隔計測技術の開発に関する研究

PJ3-1 次世代能動型分光センサーの開発に関する研究

PJ3-2 分光イメージングセンサーの解析手法に関する研究

PJ2では分光学的な手法が適用困難な微量成分や同位体比などの環境トレーサー開発を目的としたのに対して、PJ3は気候変動や生態系の変化、越境大気汚染等に関連する分光遠隔計測について、能動センサーと連続分光イメージングセンサー（ハイパースペクトルセンサー）をそれぞれ中心とする2つのサブテーマに分かれて研究を進めた。サブテーマ1（PJ3-1）

では、宇宙ステーションないし衛星への搭載を想定した次世代能動センサーである植生ライダーの提案にむけた原理の検証、ならびにエアロゾルに関する衛星ライダーとマルチスペクトルイメージャの複合データ解析・利用手法に関する基礎的な研究を進めた。またサブテーマ2 (PJ3-2) では、ハイパースペクトルセンサーの活用技術基盤の確立・評価のため、森林における光合成の定量的評価とサンゴ礁の底質分類研究、衛星搭載センサーデータの長期間の相対校正精度を担保する手法の開発、主要な点源からの CO₂ 放出の観測可能性の検討、センサー搭載衛星の最適運用計画の策定を行った。

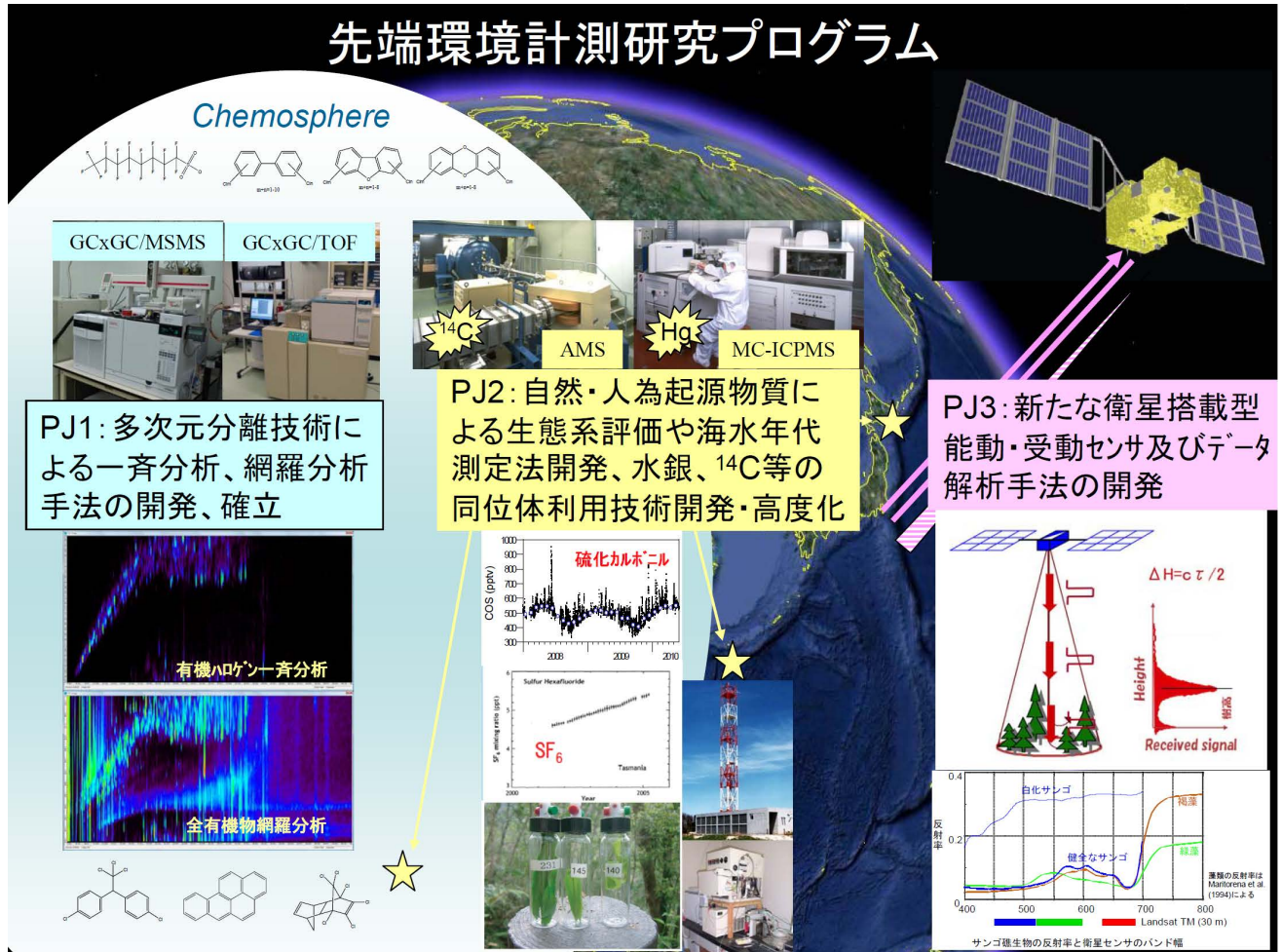


図1 先端環境計測研究プログラムの構成

2 研究の成果

2.1 多次元分離技術による環境および生体中有機化学物質の網羅分析法の開発 (PJ1)

(1) 背景

かつて安全な化学物質といわれた DDT や PCB の生態系や人への毒性が後に問題になったように、ネオニコチノイド系農薬やリン系難燃剤も、人や動物の脳や生殖内分泌系への影響が疑われるようになってきた¹⁻³⁾。環境汚染を引き起こすなどして問題になる化学物質の種類は増加の一途をたどっており、DDT や HCH などの有機塩素系農薬や、PAH、PCB、ダイオキシン類、環境ホルモン、臭素系難燃剤、PFOS や PFOA のようなパーフルオロ化合物、医薬品や抗生物質とその代謝物、ミックスハロゲン化合物（複数種のハロゲン原子をもつ化合物）などによる汚染が次々と報告されている。このように、環境に拡散した後、問題となる物質の例はこれからも後を絶たないと予想される。

一般に、環境試料中の極微量の汚染物質を測定するには、共存物を極力取り除く必要があるため、抽出・前処理工程は複雑で手間と時間、熟練を要する。そのうえ、その工程は試料媒体や汚染物質によって異なるため、測定対象が増えれば、分析に費やされるリソースも膨大になる。また、対象外の大部分の化学物質は分析の過程で除外され、元の試料に何が含まれていたかは知る由もない。化学物質汚染の包括的で効果的な研究、監視、対策のためには、このような分析上の問題を解決することが求められている。

平成 18～20 年度実施の特別研究「残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の開発に関する研究」において、多次元クロマトグラフ (GC×GC) - 高分解能飛行時間型質量分析計 (HRTofMS) を用いた超高分離・精密質量測定により、試料の前処理を省略した網羅的な検出・同定と一斉定量を実現し、有機分析の分野における新たな可能性を示すことができた⁴⁾。

本研究では、この GC×GC を中心に用いた多次元分離分析技術による「網羅的検出・同定」と「一斉・高感度・高精度・迅速定量」を実現する汎用性のある次世代分析法を開拓し、特に、分析需要や社会的・行政的関心が高い POPs やその他の規制対象物質については、個別物質群ごとに定められている煩雑な現在の各種公定法の置き換えを志向した定量分析法の開発を行った。また、環境や生体試料中の多様な物質の網羅分析手法を開発し、健康や生体リスク研究などの他分野へ貢献するために、データベースの整備を行い、化合物の検索手法の開発や膨大な情報の類型化や化学物質（組成）の特徴の抽出を試みた。

(2) 研究の概要と構成

本研究では、多様な化学物質による環境汚染に対応した分析法の開発を目指し、特に多くの毒性の高い物質群を含む有機ハロゲン系化合物等を高精細に分離しながら網羅的かつ選択的に検出することで物質の検索と同定を容易にする方法と、選択した物質を一斉に高感度・高精度・迅速に定量する方法を開発した。技術的には、高精細な分離には極めて高い分離能が得られる GC×GC 法を、網羅的かつ選択的高感度検出にはタンデム型質量分析計 (MS/MS) と HRTofMS を用い、これらを組み合わせた世界最先端の次世代分析装置（ハードウェア）とそこから生み出される大量の情報を解析するためのソフトウェア開発を行った。研究は「環境中有機ハロゲン系化合物の網羅分析」と「環境中微量有機汚染物質の高精度・迅速定量」の 2 つのサブテーマに分けて推進した。

2.1.1 多次元分離技術による迅速・正確分析法の開発 (PJ1：サブテーマ 1)

本サブテーマでは、環境基準や公定法対象物質の GC×GC-HRTofMS および GC×GC-MS/MS による一斉定量法を開発し、精製などの前処理工程を省略しつつ、従来法と同等以上の感度と精度をもつ多成分一斉定量を実現することを目的とした。

POPs 類、ハロゲン化 PAH、残留性農薬、難燃剤やそれらの代謝物など広範な化学物質を対象とした迅速で正確な一斉定量分析法の開発を行った。多次元分離技術である GC×GC を中心とし、MS/MS の MRM (multiple reaction monitoring) 法を用いることで実用的な一斉・高感度・高精度・迅速かつ正確な定量法の開発を行った。極性物質への応用として、LC 技術などの応用により尿中の抱合体化合物の網羅検出を実施した。また、特に分析需要の高い PCB などの規制対象物質については、大気や水質試料を中心に実試料測定による既存分析法との比較検証を行った。

2.1.1.1 GC×GC-MS/MSによるPAHおよびその誘導体の一斉超高感度分析

(1) 目的と経緯

大気中やディーゼル排気粒子中には、強い変異原性を示す多環芳香族炭化水素 (PAHs) やその誘導体 (oxy-PAHs、nitro-PAHs、methyl-PAHs) が存在する。oxy-PAHs と nitro-PAHs は、大気中の反応で生成する成分もあるため動態研究にも利用し得る。これらの PAH 類は、溶媒抽出後、前処理し LC や GC で測定するのが一般的であったが、近年、PAHs について、極微量 (約 20 μg) の試料を直接加熱し GC/MS で定量する方法 (TD-GC/MS) が示されている⁵⁾。我々は、oxy-PAHs、nitro-PAHs、methyl-PAHs についても、TD-GC/MS で精度よく定量できることを確認したが、nitro-PAHs に関しては測定感度がやや低く、大気試料など低濃度試料の定量は難しかった⁶⁾。そこで本研究では、TDの後段に世界初の試みである GC×GC-MS/MS を接続し (TD-GC×GC-MS/MS)、PAHs 及びその誘導体をさらに高感度に一斉定量することを目指して検討を行った。

加熱脱着導入と多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) とタンデム型質量分析計 (MS/MS) を組み合わせ、マルチプレアクションモニタリング (MRM) 法により多環芳香族炭化水素類の超高感度分析法を開発した。開発した方法による定量下限は、0.09–0.8 pg (PAHs)、0.04–0.8 pg (oxy-PAHs)、0.1–0.4 pg (nitro-PAHs)、0.04–3 pg (methyl-PAHs) であった。本手法が極微量の大気粒子やディーゼル排気粒子中の PAH 類を精度よく定量できることを確認し、ディーゼル排気中の粒径別粒子に適用した。

(2) 方法

加熱脱着導入には加熱脱着装置 (TDU; ゲステル) と昇温気化型 GC 注入口 (CIS 4; ゲステル) を用い、GC×GC には KT 2006 (Zoex) を組み込んだ GC (7890A; Agilent Technologies) を用いた。1次元目カラムには InertCap 5MS/SIL (長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.10 μm ; GL Sciences) を、2次元目カラムには BPX 50 (長さ 1.5 m、内径 0.10 mm、膜厚 0.10 μm ; SGE) を用いた。MS/MS には 7000A (トリプル四重極型; Agilent Technologies) を用いた。試料はオートサンプラー (MPS、ゲステル) で内標準物質を各約 0.1 ng 添加した後、TDU に導入して分析し、内標準法で定量した。加熱脱着条件は既報⁵⁾と同様である。MS/MS は Multiple Reaction Monitoring (MRM) モードで測定した。Table 1 に対象物質と内標準物質を示す。なお、Dinitropyrene、6-Nitrobenz[a]pyrene 及び 3-Nitrobenzanthrone は他の nitro-PAHs に比べて感度が 2～3 桁低かったため対象物質から外した。

(3) 結果と考察

イオン強度がなるべく強く得られるよう最適化した MS/MS の主な分析条件を表 1 に示す。この条件で、0.1 pg～2 ng 程度の範囲で相対検量線を作成したところ、 $R^2 \geq 0.992$ となり良好な直線性が得られた (表 1)。対象成分の装置検出下限 (IDL) は 0.01～0.35 pg であり、nitro-PAHs も PAHs や oxy-PAHs、methyl-PAHs と同等の感度をもつことが確認された (表 1)。ただし、操作ブランクが無視できないため、手法全体としての検出下限はこれよりも大きな値になると予想される。本手法の定量精度を検証するため、都市大気粒子の標準試料 (SRM 1649a、NIST) を繰り返し分析した ($n=5$, 17～21 μg)。この際、内標準物質の添加回収率は 70～136% と良好であった。本手法による SRM 1649a の定量値は、NIST 保証値・参照値または文献値との比をとると、定量下限以下であった 3NFLA と 4NP を除く 26 成分中 24 成分で 0.5～2 程度の範囲内であった。これまで TD-GC/MS による定量例が報告されていない nitro-PAHs についても、極低濃度である 6NC、3NFLA、4NP は不検出または定量下限以下であったが、2NFLE、9NA、2NFLA、1NP、2NP の 5 成分については参照値との比が 0.5～2 程度の範囲内であり、一定の精度で定量できることが示された。なお、現時点では、GC×GC-MS/MS による 2次元クロマトグラムを扱えるソフトがないため、1次元クロマトグラムを用いて解析を実施した。そのため、1次元目カラムでの分離が悪い対象成分同士は分離して定量することができず、両成分の合計として定量した。将来、適当なソフトが開発されれば、これらの成分の分離定量が可能になると見込まれる。

以上のように、さらなる検証が必要であるが、新たな手法である TD-GC×GC-MS/MS によって PAHs とその誘導体を極めて高感度に一定の精度で同時定量できる見込みが得られた。

表 1 測定対象物質毎の測定条件、装置検出下限 (IDL) 及び検量線の直線性

Compound	Formula	MW	RT (min)	m/z		DT (msec)	CE (V)	IS	Linearity R^2	IDL ^{a)} (pg)	
				MS ₁	MS ₂						
PAHs											
Phenanthrene&Anthracene	PHE&ANT	C ₁₄ H ₁₀	178	12.9	178	176	20	45	13C-PHE&ANT	0.999	0.04
Fluoranthene	FLA	C ₁₆ H ₁₀	202	15.8	202	200	12	45	13C-FLA	1.00	0.09
Pyrene	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202	16.5	202	200	6	45	13C-PYR	0.999	0.03
Benz[<i>a</i>]anthracene&Chrysene	BaA&CHR	C ₁₈ H ₁₂	228	20.5	228	226	12	45	13C-BaA&CHR	0.996	0.35
Benzo[<i>b</i>] & [k]fluoranthene	Bb&k F	C ₂₀ H ₁₂	252	23.9	252	250	20	45	13C-Bb&k F	0.999	0.20
Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	24.8	252	250	7	45	13C-BaP	0.990	0.03
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276	28.0	276	274	6	35	13C-IcdP	1.00	0.12
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278	28.1	278	276	6	35	13C-DahA	1.00	0.15
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276	28.8	276	274	20	35	13C-BghiP	0.999	0.25
oxy-PAHs											
Benzophenone	BP-O	C ₁₃ H ₁₀ O	182	11.6	182	105	6	20	D-BP-O	0.992	0.09
9-Fluorenone	9FLE-O	C ₁₃ H ₈ O	180	12.5	180	152	20	25	13C-9FLE-O	0.998	0.04
Perinaphthenone	PN-O	C ₁₃ H ₈ O	180	14.1	180	152	20	20	13C-9,10AQ-O	0.996	0.11
Anthrone	ANT-O	C ₁₄ H ₁₀ O	194	14.5	194	165	12	15	13C-9,10AQ-O	0.998	0.06
9,10-Anthraquinone	9,10AQ-O	C ₁₄ H ₈ O ₂	208	14.7	208	180	12	15	13C-9,10AQ-O	0.998	0.09
Cyclopenta[def]phenanthrenone	CPP-O	C ₁₅ H ₈ O	204	15.6	204	176	12	25	13C-9,10AQ-O	1.00	0.10
Benzo[<i>a</i>]fluoren-11-one	BaF-O	C ₁₇ H ₁₀ O	230	19.2	230	202	20	25	13C-9,10AQ-O	0.997	0.25
Benzo[<i>b</i>]fluoren-11-one	BbF-O	C ₁₇ H ₁₀ O	230	19.9	230	202	20	25	13C-9,10AQ-O	0.999	0.17
Benzanthrone	BA-O	C ₁₈ H ₁₂ O	244	21.0	230	202	12	20	13C-9,10AQ-O	0.996	0.16
Benz[<i>a</i>]anthracen-7,12-dione	BaA-DO	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258	22.0	258	202	12	15	13C-9,10AQ-O	0.997	0.17
nitro-PAHs											
2-Nitrofluorene	2NFLE	C ₁₃ H ₉ NO ₂	211	16.1	211	165	6	15	D-2NFLE	0.993	0.18
9-Nitroanthracene	9NA	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223	16.4	223	193	6	15	D-9NA	0.996	0.11
2-Nitrofluoranthene	2NFLA	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	21.4	247	189	12	15	D-3NF	0.999	0.06
3-Nitrofluoranthene	3NFLA	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	21.4	247	217	12	15	D-3NF	0.995	0.06
4-Nitropyrene	4NP	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	21.7	247	189	12	15	D-1NP	0.999	0.05
1-Nitropyrene	1NP	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	22.2	247	201	12	15	D-1NP	0.999	0.03
2-Nitropyrene	2NP	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	22.4	247	201	12	15	D-1NP	0.999	0.03
6-Nitrochrysene	6NC	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂	273	25.0	273	215	7	15	D-6NC	0.997	0.15
methyl-PAHs											
2-Methylphenanthrene	2MPhe	C ₁₅ H ₁₂	192	14.0	192	189	20	35	13C-9,10AQ-O	0.998	0.07
1-Methylphenanthrene	1MPhe	C ₁₅ H ₁₂	192	14.2	192	189	20	35	13C-9,10AQ-O	1.00	0.01
1-Methylpyrene	1MPy	C ₁₇ H ₁₂	216	18.2	216	215	20	30	13C-9,10AQ-O	0.998	0.08

MW: molecular weight, RT: retention time, DT: dwell time, CE: collision energy, IS: internal standard, IDL: instrumental detection limit.

a) Obtained from 3 σ of the ratio of peak area at the lowest calibration level (n=4).

2. 1. 1. 2 GC×GC-HRTofMS 測定データからの自動ターゲットピーク抽出手法の開発

(1) 目的と経緯

GC×GC-HRTOFMS について、標的化合物のピークを抽出するターゲットスクリーニング手法の開発を行った。網羅分析においては、大量の情報処理が必要となるため、多数の化合物のピーク抽出を迅速かつ低労力で実現する必要があると考え、コンピュータプログラムによる自動演算ツールの開発に取り組んだ。2次元クロマトグラムにおける自動ピーク形状認識の研究は限られており、また任意の重なり合った数ピークを多変量解析的に分離する目的⁷⁻⁹⁾のものがほとんどで、実際の網羅分析を活用する場面での使用が可能なものは皆無であった。本手法は、ある標的化合物群についてGC×GCにおける保持時間 (RT1 と RT2) 及び精密質量でのマススペクトル (m/z とその相対イオン強度) の化合物データベースを作成準備する構成とした。

(2) 方法

上記の2種類の情報を基に2次元クロマト上からその条件の合致するシグナルを抽出し、シグナルの2次元両方向における増減を認識把握することでピーク形状認識するアルゴリズムを考案した。アルゴリズムの一例を図2に示す。

より標的ピークの選択的抽出を実現するため、図2で示したような単一の精密質量のEICを対象としたピーク探索に対

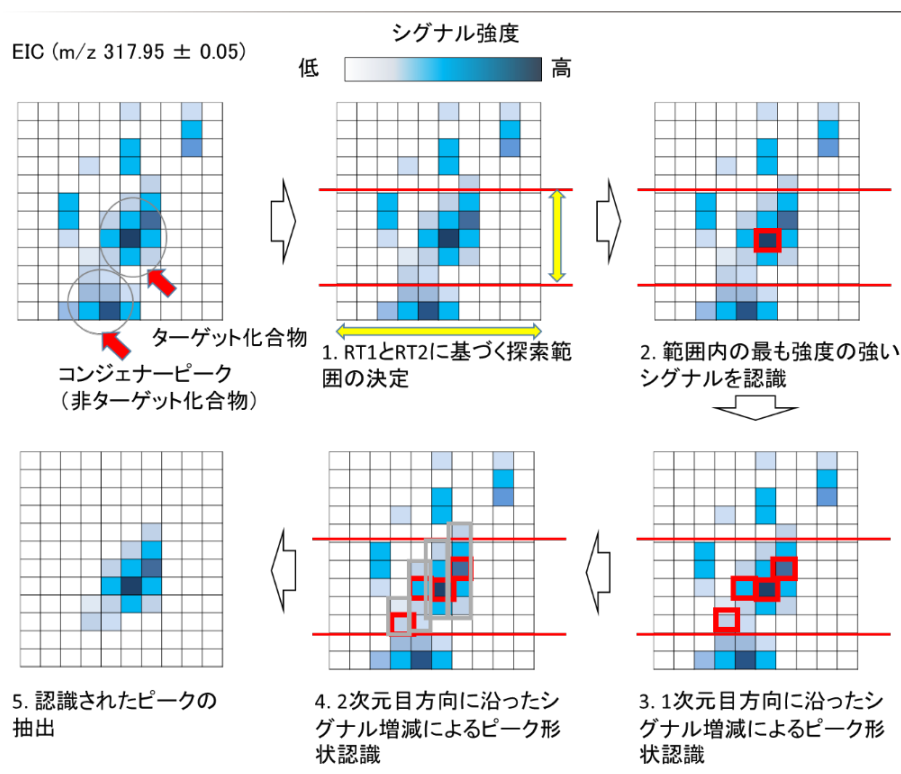


図2 2次元クロマトグラムにおけるピーク探索（認識と抽出）のアルゴリズム
 精密質量 317.95 ± 0.05 の抽出イオンクロマトグラム (EIC) を例としたもの

し、複数の精密質量を合致条件として加えられるものとした。例えば、 $[^{13}\text{C}]2, 3, 7, 8\text{-TCDF}$ はフラグメントおよびその同位体イオンとして測定上 317.95、315.95、319.93、…といった複数の精密質量シグナルを示すが、これら3つ全てを同時に含む EIC に対しピーク探索を行うといった機能を付与した。この際に、定量のためのシグナル強度を一定条件のものとして揃える必要があり、また夾雑物シグナルの影響を可能な限り排除する観点から、下記の計算式によるシグナル強度算出を組み込んだ。

$$r_{i \min} = \min(m_i1/\alpha1, m_i2/\alpha2, m_i3/\alpha3, \dots) \quad (1)$$

$$y_i = r_{i \min} \cdot \alpha1 \quad (2)$$

ここで、 m_i は座標 i における標的化合物のフラグメントイオンの中の注目イオンの強度であり、 α は化合物リスト内の標的化合物フラグメント全体に対する相対イオン強度である。これにより複数のイオンのシグナルを考慮した計算シグナル強度 y_i を算出する。作成したプログラムは、準備したデータベースに収められた化合物すべてについて、順次ピーク探索を連続実施する。

本プログラムでは、指標ピークを利用した保持時間の線形補正機能を実装した。指標ピークはデータベース内に収められた試料スパイクされる内部標準化合物 (IS) を用いる構成となっており、まずこの指標ピークは探索範囲を広いものとして設定し、ピークの発見を優先的に行う。作成したプログラムは、以降、T-SEN (Two-dimensional peak sentinel program) という。

(3) 結果と考察

性能検証及び実用事例として、開発したターゲットスクリーニングツールで T-SEN を使い、PCDD 及び PCB の濃度値があらかじめ値付けされたオンタリオ湖底質標準環境試料 (Certified Reference Material; CRM) の濃度定量を実施した。なおこの CRM 試料の濃度値付けは GC- 磁場型高分解能質量分析計を用いて高度な試料精製処理を行った試料に対して実施されており、従来の個別分析により得た高精度値といえる。一方で T-SEN を用いた試料については、高度な試料精製処理

を行わず粗抽出液を GC×GC-HRTofMS (分解能 5,000、25 Hz) に導入し測定した。これは網羅分析におけるポストスクリーニングを考えた際に重要となる点で、後に何がターゲットとなるか分からない・決まっていないため、高度精製による化合物ロスの機会をできるだけ減らすことが望ましく、そのようなケースにも耐えられるかどうかを試すためである。

T-SEN の性能については、低質量分解能である四重極型質量分析計 (qMS) を検出器として用いた場合、高分解能である HRTofMS を検出器として用いた場合のそれぞれについて、注目イオン数を変えながら行った。図 3 にピーク探索を実施した結果を示した。qMS は質量分解能が低いため、多くの PCDD/F 及び PCB について、湖底質試料からの正しいピーク抽出が行えていない結果となった。これは注目イオン数を 1 から 5 に増加させ、抽出選択性を向上させても同様の結果であった。一方で質量分解能の高い HRTofMS の場合、狭い質量範囲でのピーク抽出が可能であるため選択性が向上し、注目イオン数が 1 つのみであってもほとんどの化合物で正しいピーク抽出が可能であった。また注目イオン数を 5 とすることで全て正しい結果を得た。

次に T-SEN によるピーク探索を用いた際の定量性能について評価を行った。定量には 5 段階に分けた濃度レベルの標準試薬を測定し、T-SEN で各化合物のピークのイオン強度を求めた。複数の注目イオンを設定してピーク探索を行った場合には計算式 (1) および (2) によるイオン強度計算を行った。検量線は IS を用い定量対象とする Native 化合物との比率を用いた内部標準検量線とした。各濃度とピークイオン強度の関係から検量線を作成し、オンタリオ湖底質試料の測定データに対し同様の T-SEN ピーク探索を実施し、そのイオン強度を基に検量線で濃度算出を行った。標的とした Native 化

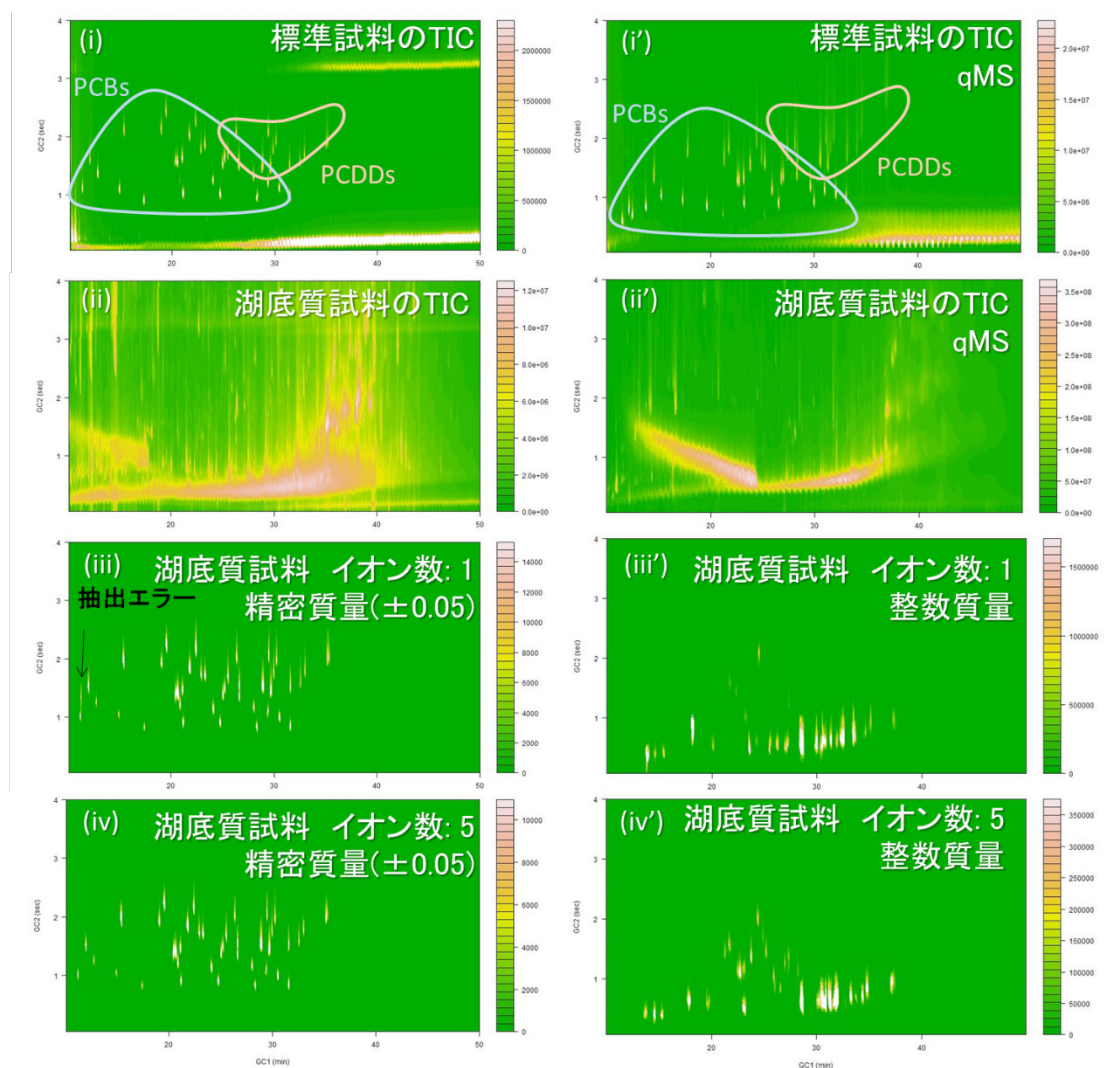


図 3 HRTofMS での出力データに対し T-SEN のピーク探索を行った結果 (左) および qMS での出力データ対し行った場合 (右)

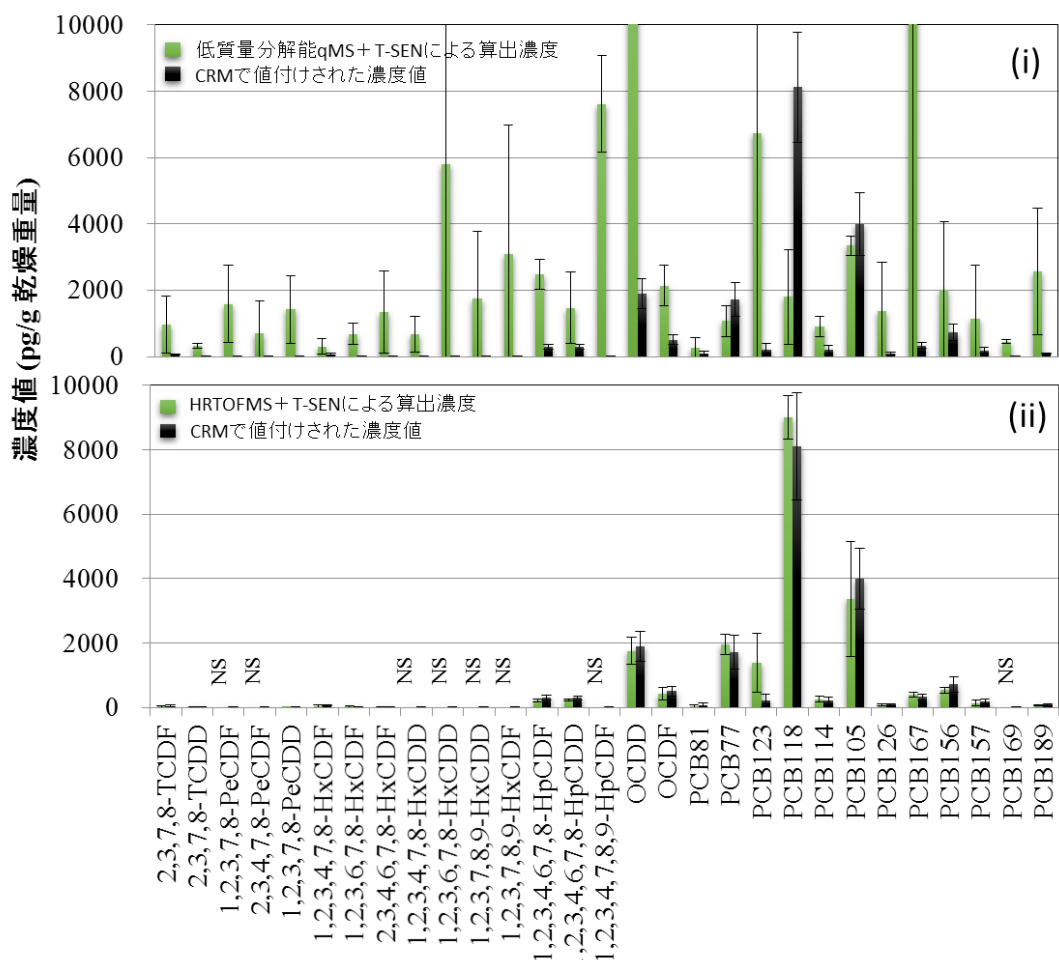


図4 オンタリオ湖湖底質 CRM の認証値を T-SEN により定量した結果
(i : qMS での出力を基に定量した結果との比較、ii : HRTofMS での出力を基に定量下結果との比較)

化合物は前処理プロセスでの回収率が 50 - 130 % であった。定量値に関しては、この回収率の補正は行っていない。図 4 に T-SEN で算出した濃度値と CRM 試料として値付けされた濃度値（認証値）を示した。

図 4 (i) は qMS の出力に対し T-SEN を適用したものであるが、CRM の認証値よりも大幅に高い見積もりとなっている化合物が多い。これは図 3 で示したように、多くのピークが誤認抽出されているためである。T-SEN は探索範囲内にある最も高いピークを選択するため、誤認ピークも濃度値が高くなる傾向にある。CRM の認証値よりも低く算出されているケースは、ピーク誤認に付随して起こる誤った RT 補正が原因で、違う探索範囲にあるピークを抽出した結果と考えられる。一方で図 4 (ii) は HRTofMS と T-SEN を用いた結果であるが、濃度算出されたすべての化合物について CRM の認証値と同程度（30 % 以内）の結果が得られた。HRTofMS は CRM の認証値算出に用いられた測定法よりも検出感が劣るため、シグナル無し（NS）の不検出が多かったが、T-SEN による自動演算においてもピーク誤認がなく高い選択的抽出性能であると言える。このように GC×GC-HRTofMS に今回開発した自動のターゲットスクリーニングツール T-SEN を適用することで網羅分析+自動処理で、従来の個別分析と同程度の定量性能を実現できることを示した。本手法はルーチ的な網羅分析を実現する基盤技術の 1 つになると期待できる。

2.1.2 多次元分離技術による網羅分析法の開発（PJ1：サブテーマ 2）

(1) 目的と経緯

本サブテーマでは、環境、生体試料中の有機ハロゲン系化合物など特に有害なものが多く含まれると予想される物質群について、GC×GC-HRTofMS による精密測定および GC×GC-MS/MS による構造選択的測定により、未知物質の検索が可能な網羅分析法を開発することを目的とした。

GC×GC-HRTofMSによる膨大な測定データから任意の化学物質情報を抽出・検索するためのソフトウェア的手法を開発した。GC×GC-MS/MSのニュートラルロススキャン(NLS)法を用い、各ハロゲンイオンの脱離をモニターすることで物質の検索と半定量を行い、HRTofMSと連携して同定を行う網羅分析法を開発することも目指した。GC×GC-HRTofMSによる測定データを精密質量情報に基づき解析することにより、任意の物質群の抽出や除去が可能なソフトウェアの開発を行い、網羅分析の実現のため、精製などの処理を施さない環境試料の測定への適用と有効性を確認した。

2.1.2.1 GC×GC-MS/MSの中性ロススキャン(NLS)法による有機ハロゲン化合物の選択的網羅分析

(1) 目的と経緯

POPsおよびその候補物質のほとんどは、有機ハロゲン化合物であり、今後もその種類は増加する可能性が有る。すなわち、有機ハロゲン化合物を包括的にとらえることができれば、化学物質による環境や生体リスクの一端を解明することに役立つと考えられる。これまで、ハロゲン化合物の総体を測るといった試みには放射化分析やTOX分析、イオンクロマトグラフィのようなハロゲン原子やイオンを測定するものが主流で、個々の物質の検索や同定、定量は全く不可能であった。そこで、物質の検索や半同定が可能な有機ハロゲン化合物の網羅的分析の試みとして、GC×GC-MS/MSによる中性ロススキャン測定を行った。

(2) 方法

試料：フライアッシュ抽出液（環境標準試料；NIES CRM No.17）、排ガス抽出液（国内一般廃棄物焼却施設排ガス、トルエン-ソックスレー抽出、測定用保管試料）、土壌、底質抽出液（国内試料、トルエン-ソックスレー抽出、測定用保管試料）。

測定：測定装置には、Zoex KT2006 GC×GC（ゲステル）を装着した7890GC-7000A MS/MS（Agilent）および、Zoex KT2004 GC×GCを装着した6890GC（Agilent）-JMS-T100GC（日本電子）を用いた。

GC×GC：MS/MSとHRTofMS共にGC×GC条件を同一にした。使用したGCキャピラリーカラムは、1stカラムをInertCap 5MS/Sil（長さ60 m、内径0.25 mm、膜厚0.1 μm；GLサイエンス）、2ndカラムをBPX-50（長さ1.5 m、内径0.1 mm、膜厚0.1 μm；SGE）とし、2ndカラムにおけるキャリアガス線速度；150 cm/秒、モジュレーション時間；3～4秒、リリース時間；0.3秒、オープン温度プログラム；100℃（1分保持）180℃まで20℃/分昇温 270℃まで2℃/分昇温 300℃まで5℃/分昇温（9分保持）、GC注入は280℃でスプリットレス法とした。

MS/MS：イオン化法；EI+、イオン化電圧；70 V、測定モード；中性ロススキャン、スキャン

HRTofMS：イオン化法；EI+、イオン化電圧；40 V、イオン化電流；600 μA、MCP電圧；2500～2700 V、

データ処理：JMS-T100GCによる測定データは、データマネージャ（日本電子）でAIAフォーマット(.cdf)に変換し、7000Aによる測定データは、MassHunter（Agilent）でmz data形式に変換後、GCImage（Zoex）で定性解析を行った。2Dクロマトグラムの重ね合わせなどの処理は、GCImageによりテキスト型に変換したデータをMS-Excel（Microsoft）に読み込みを行った。

(3) 結果と考察

物質の検索や半同定が可能な有機ハロゲン化合物の網羅的分析の試みとして、GC×GC-MS/MSによるニュートラルロス測定を行った。フライアッシュ抽出液の測定の場合、通常のスキャン測定では図5のAに示すように、帯上に検出物が拡がり、個々のピークの識別は困難であったが、 $m/z=19$ (B)、35 (C)、79 (D)の中性ロススキャンでは、それぞれ、多数の塩素化合物、臭素化合物、フッ素化合物とみられるピークを検出した。それらの一部の保持時間はダイオキシン類と重なったが、マススペクトルの確認により、多くの未同定の有機ハロゲンの存在が2次元クロマトグラム上で確認された。測定した環境試料の全てからそれぞれ、多数の塩素化合物、臭素化合物、フッ素化合物とみられるピークを検出した。同一のGC×GC条件によるHRTofMSを用いた同じ試料の測定を行い、MS/MSの中性ロス測定で検出されたピークと同じ保持時間をHRTofMS測定データで検索したところ、幾つかの有機ハロゲン化合物を検索することができたが、化合物の検索・同定のためには中性ロススキャンのマススペクトルライブラリの拡充が必要であると考えられた。また、GC×GCの分離

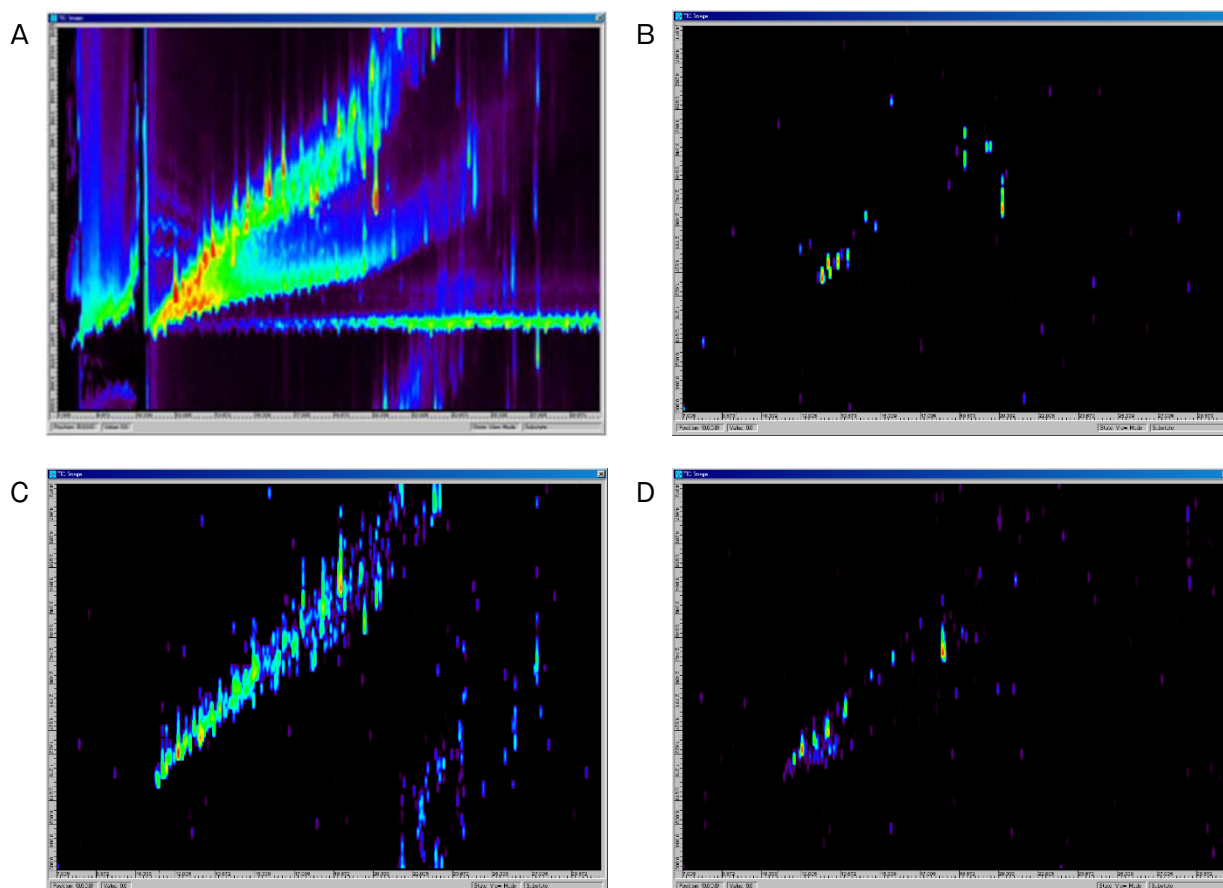


図5 GC×GC-MS/MSで測定したフライアッシュ抽出液（NIES CRM No.17）の二次元トータルイオンクロマトグラム
 A：スキャンモード、B：中性ロススキャン F ($m/z=19$)；C：中性ロススキャン Cl ($m/z=35$)；
 D：中性ロススキャン Br ($m/z=79$)

性能を活用するため、NLS 測定のスキャン速度を 10 Hz 前後になるように調整したが、装置の性能上限に近く、精度の高いマススペクトルを得ることが困難であった。この点については、ハードウェアの改良（高速化）が望まれるところである。

2.1.2.2 GC×GC-HRTofMS による網羅分析データからの有機ハロゲン化合物の選択的抽出

(1) 目的と経緯

2.1.2.1. では、物質の検索や半同定が可能な有機ハロゲン化合物の網羅的分析の試みとして、GC × GC-MS/MS によるニュートラルロススキャン測定を行ったが、GC × GC のピーク分離に追従可能なスキャン速度で測定した場合、感度不足や得られるスペクトル情報に再現性が無いといった問題があった。そこで高速で広範囲の質量測定が可能な HRTofMS により EI 法で測定したデータから、精密質量情報に基づき、フッ素、塩素、臭素といったハロゲン元素の脱離をマスフラグメントから判定するソフトウェアを作成し、疑似的にニュートラルロススキャンデータを抽出することが可能か検証を行った。

(2) 方法

試料：屋外大気（平成 20 年 5 月 2-6 日に国環研屋上でゲステル製 Tenax 管に捕集、 4.3 m^3 ）、室内大気（平成 22 年 9 月 30 日 -10 月 5 日に国環研内実験室でゲステル製 Tenax 管に捕集、 3.6 m^3 ）、フライアッシュ抽出液（環境標準試料；NIES CRM No.17）、排ガス抽出液（国内一般廃棄物焼却施設排ガス、トルエン-ソックスレー抽出、測定用保管試料）、土壌、底質抽出液（国内試料、トルエン-ソックスレー抽出、測定用保管試料）、ヒト尿（成人男性 2 人分を混合、 β -グルクロニダーゼ脱抱合 (1)、無処理 (2) をヘキサン抽出）。

データ抽出 (データ処理) : 測定データは、MassCenter (日本電子) でマススペクトルをバー型 (重心法) した後、NetCDF 形式に変換した。変換後のデータを VisualStudio2010(マイクロソフト)で作成した自作ソフトウェア「CBEx」にて処理を行った。
 データの表示と検索 : 処理データは、GCImage (R.2.2.2b, GCImage) により表示と比較を、MS Search 2.0 (NIST) により NIST 11 マススペクトルライブラリによる検索を行った。

(3) 結果と考察

膨大な GC×GC-HRTofMS 測定データから任意の物質情報を得る方法の一つとして、自作ソフトウェアにより HRTofMS 測定データから模擬的に中性ロスマススペクトルを抽出することを試みた。図 6 に示すように元データの二次元 TIC では見えなかったピークを $m/z=35$ の模擬中性ロスデータ抽出により可視化することに成功した。今回作成した「CBEx」は、データ中の全てのマススペクトルを検索し、その中から塩素あるいは臭素の同位体を含むマススペクトルのみを抽出するプログラムで、信号強度による足り、質量範囲制限、同位体比許容範囲、抽出質量精度 (質量分解能)、模擬中性ロススキャン¹⁰、質量過小フィルターの設定が可能である。

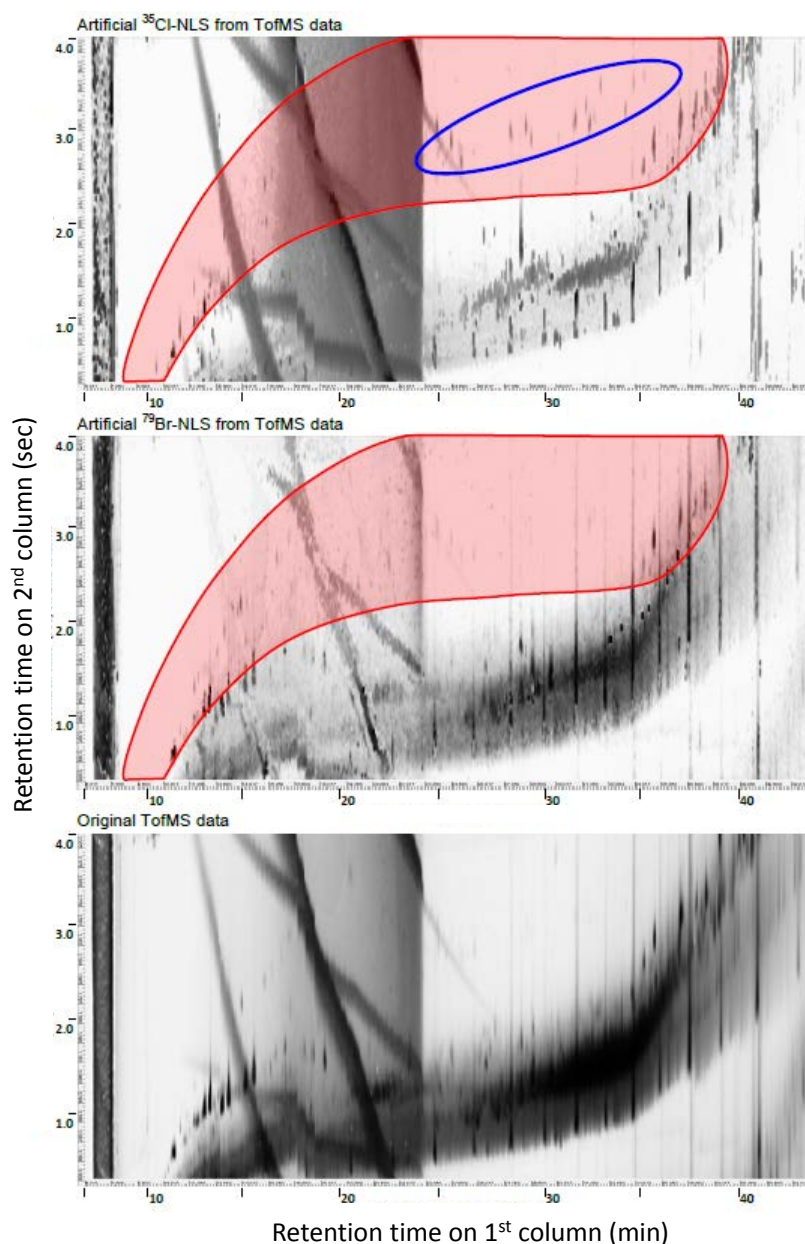


図 6 濃硫酸処理した底質 (NIES CRM No.20) 抽出液の GC×GC-HRTofMS 二次元トータルイオンクロマトグラム
 上段 : ソフトウェアによる疑似的中性ロススキャン結果 (設定質量数 : 35)、中段 : 同結果 (設定質量数 : 79)、
 下段 : 未処理データ

図7左上は3.6 m³の室内大気を Tenax 管で捕集したものを TD-GC×GC-HRTofMS で直接測定した二次元トータルイオンクロマトグラム (2D-TIC) である。図7左下は同 2D-TIC から GCIImage によりピーク (プロブ) を検出したところであるが、ピークの境界が不明瞭であるため検出数が 685 にとどまっている。このデータから CBEx により抽出質量精度 (MA) 条件を変えつつ 3 ~ 10 塩素化合物をターゲットとしてデータ抽出を行った結果を図中上~右下に示す。図から分かるように、質量精度を上げるほど抽出されるピーク数が減少していることが分かる。MA : 0.01 u の場合、塩素化合物とみられるマススペクトルを有すピークが多数抽出され (図8)、作成したプログラムが機能していることが確認できた。

また、得られたマススペクトルからは共溶出が疑われ、質量範囲の制限や質量過小フィルターなどの処理が特に有効であることも明らかになった。さらにデータ抽出精度の向上のために、他のスペクトルフィルタリングを開発した。

環境試料および生体試料におけるノンターゲット分析 (網羅分析) を可能にするため、前処理操作を大幅に省略した試料抽出液を GC×GC-HRTofMS で測定して得られた大量のデータから、任意の化学物質情報を抽出する手法に加え、不要

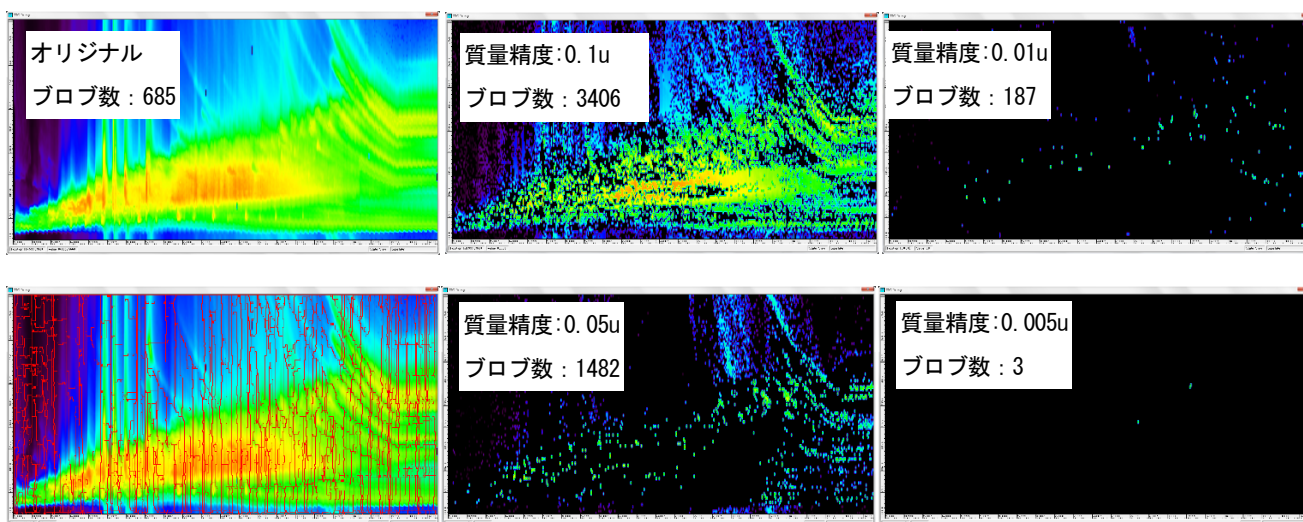


図7 結果 (左上:オリジナル、左下:プロブ検出、中上:MA 0.1 u、中下:MA 0.05 u、右上:MA 0.01 u、右下:MA 0.005 u)
<Threshold:0, IsotopicRatioError:30%, MassRange:whole, NLS:off, MassDefectFilter:off>

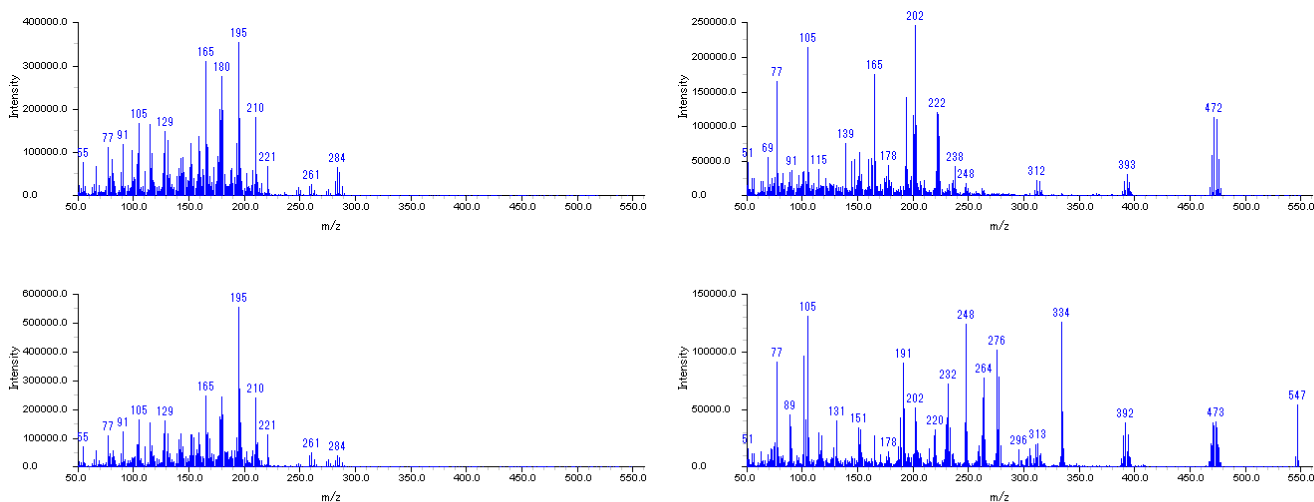


図8 国環研実験室内大気の TD-GC×GC-HRTofMS 測定データから CIBrExtractor により MA 0.01u で抽出されたマススペクトルの例 <TH:0, IRE:30%, MR:whole, NLS:off, MDF:off>

なマススペクトルを除去する方法について検討を行った。底質試料の粗抽出液の測定時に妨害となる分子状イオウや、バイアルなどの器具や GC 注入口セプタム由来のメチルシリコーンの分子イオンおよびフラグメントイオンに合致する精密質量スペクトルを自動計算し、除去するソフトウェアを開発した。本研究で作成したソフトウェアの一覧と公開状況を表 2 に示す。これらにより、理論値 ± 誤差範囲の妨害マススペクトルの除去が可能になったが、装置の測定誤差やデータ変換時のノイズ混入の問題が確認された。また、GC×GC を用いても共溶出する成分があり、複数の物質が混在した EI マススペクトルの解読は HRTofMS を用いても困難であり、分子イオンが同定可能なソフトイオン化法や GC×GC-HRTofMS に特化した、共溶出データの分解のためのデコンボリューション法の開発が必要となった。

表 2 本プロジェクトで作成した GC×GC/MS 測定データ処理用のソフトウェア類

ソフトウェア名称	概要	種別	動作	web 公開
CBEx (MDF 含む)	同位体組成に基づき Cl, Br を含むマススペクトルを抽出する	定性	スタンドアロン Windows	公開中
CFEx	CF ₂ の連続脱離マスフラグメントを検索し PFCs のマススペクトルを抽出する	定性	スタンドアロン Windows	未公開
NLSim	任意の質量差のマスフラグメントを検索し合致するマススペクトルを抽出する (中性ロススキャンを模擬)	定性	スタンドアロン Windows	未公開
MolCalc	指定した質量数に近い組成式と精密質量、誤差を計算する (候補組成のリストアップ)	定性	スタンドアロン Windows	未公開
S_Filter	分子状イオウ (S ₈) のマススペクトルを除去する	定性	スタンドアロン Windows	未公開
Si_Filter	シロキサン (SiO(CH ₃) ₂) _n のマススペクトルを除去する	定性	スタンドアロン Windows	未公開
STFix, NRTof	データ抜けの補正、ノイズスペクトルの除去を行う (JEOL-MS データ専用)	定性	スタンドアロン Windows	未公開
T-SEN	マススペクトルと保持時間情報に基づき物質を自動検索、自動定量を行う	定量	スタンドアロン Windows	公開中
ComSpec	マススペクトルに基づき物質を自動検索、自動定量を行う	定量	スタンドアロン Windows	公開中
NMFwithDBcreator	非負値行列因子分解 (NMF) による GC×GC クロマトグラムピークのデコンボリューションを行う	定性	スタンドアロン Windows	準備中
名称未定	GC(×GC)-HR(Tof)MS データの特徴づけを行い、差 (異常値) の検出を支援	定性	スタンドアロン Windows	開発中
ChlorineFunc.plugin	同位体組成に基づき Cl, Br を含むマススペクトルを抽出する	定性	GCImage 用プラグイン	
NIES-BlobMSTable.plugin	GCImage 上で指定したピークのマススペクトル情報を多形式でエクスポートする		GCImage 用プラグイン	
(GCImage に機能追加)	GCImage 上で GC×GC クロマトグラムピークの保持時間合わせを行う	定性・定量	GCImage 機能	製品公開予定

2.1.2.3 各種イオン化法とソフトウェアを用いた GC×GC-HRTofMS による環境試料中のハロゲン化合物検索の検討

(1) 目的と経緯

災害による環境変化を化学的側面より捕捉すること、あるいは、人の健康や生態に影響を及ぼす化学物質を検索・同定することを目指し、多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) に高分解能飛行時間記録型質量分析 (HRTofMS) や四重極型タンデム型質量分析計 (MS/MS) を組み合わせた装置とそのデータ処理ソフトウェアの開発をとおして、迅速・高精度かつ網羅的な分析について研究を行っている。これまでに、前処理を行わない定量と網羅分析を可能にし、最近では、GC×GC-MS/MS を用いた中性ロススキャンの応用による有機ハロゲン化合物の選択的・網羅的分析、GC×GC-HRTofMS による測定データからソフトウェアによる有機塩素化合物や有機臭素化合物の高精度な選択的・網羅的検出の実現に成功した。

今回は昨年に引き続き、各種イオン化法 (EI+, CI-, FI+) により測定した汚染土壌や底質、大気試料などのデータをソフトウェア解析することにより、有機塩素あるいは有機臭素系化合物を選択的に抽出することを行った。

(2) 方法

標準試薬：農薬標準混合液 (合計 263 成分：PL-1-1、2-1、3-2、4-2、5-1、6-3、9-2、10-1、12-1、13-1、和光純薬工業)、POPs 標準混合液 (合計 23 成分：ES-5348、CIL) PCDD/Fs 標準混合液 (35 成分：EPA-1613-CS、ウェリントン)、PCBs 標準混合液 (62 成分：68B-CS、ウェリントン)、PBDEs 標準混合液 (39 成分、BDE-CS、ウェリントン)、PAHs 標準混合液 (PAHs、oxy-PAHs、nitro-PAHs、methyl-PAHs：それぞれ 16、11、14、3 成分：ウェリントン、CIL) を用いた。環境試料：国立環境研究所保有の土壌及び底質試料抽出液 (トルエン溶液)。

測定：測定には、Zoex KT-2006 GC × GC モジュレーターを内蔵したアジレント 7890GC、日本電子 JMS-T100GC 4G (NIES 仕様) を用いた。主な条件は既報¹¹⁾のとおり。質量分解能 10,000 (半値幅)、データ採取周期: 33 Hz、GC カラムは 1st カラム: InertCap 5MS/SIL (長さ 45 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm、GL サイエンス) 2nd カラム: BPX-50 (長さ 1.5 m、内径 0.1 mm、膜厚 0.1 μm、SGE) とした。検討したイオン化法は EI+、CI-、FI+ で、イオン化条件は次のとおり。< EI+ > 70 eV、600 μA、< CI- > 70 eV、600 μA、反応ガス: CH₄、ガス流量: 0.5 ml/min、< FI+ > 日本電子製エミッター、クーロン電圧: -10 kV、フラッシュ電流: 40 mA、フラッシュ時間: 5 msec

データの表示と検索：処理データは、GCImage (R.2.2.b5、GCImage) により表示と比較を、MS Search 2.0 (NIST) によりスペクトル検索を行った。ライブラリには NIST11 を使用した。データ処理: 自作ソフトウェア CBEx¹²⁾ により測定データから塩素同位体由来のマススペクトルを抽出した。適宜、マスデフェクトフィルターオプションを使用した。

(3) 結果と考察

土壌及び底質の抽出液の測定では、イオン化法により検出される成分には違いが見られた。ある土壌抽出液の測定では、EI+ で観察された炭化水素成分や GC 注入口のセプタム由来と考えられるシロキサン類は、CI- では検出されなかった (図 9 左下)。

また、EI+ により測定したデータから、自作ソフトウェア CBEx により塩素化合物 (塩素同位体が示すマススペクトルと合致する部分) を抽出したところ (図 9 右上)、CI- により測定されたものとよく似た 2D-TIC が得られた。CBEx 処理した EI+ 測定データを NIST ライブラリによりマススペクトル検索を行ったところ、1,047 ピーク中、塩素系化合物は 420 成分がヒットした (match factor: 700 以上は 49 成分)。オリジナルの EI+ 測定データでは 2,069 ピーク中、137 成分が塩素系化合物として検索された (match factor: 700 以上は 17 成分)。しかし、オリジナルの EI+ 測定で得られた一部のマススペクトルを目視により確認したところ、高塩素化 PCDDs/Fs や高塩素化 PCBs のものとみられるものの match factor は軒並み 700 を下回っていた。一方、CBEx 処理を施したものでは、それらの match factor は 700 を上回っており、CBEx (マスデフェクトフィルター) によるマススペクトルの精製効果がライブラリ検索結果の向上に貢献したことが分かる。

CI- 測定では、634 のピークが GCImage により自動識別され、同データを CBEx 処理したところ 668 ピークが識別された。CI- 測定では特に有機ハロゲン化合物が選択的に検出され、成分分離が良いことが分かるが、CI- のマススペクトルライブラリが整備されていない現時点では、物質検索のためには、EI+ 測定データを CBEx で処理し、ライブラリ検索をかけることが有効である。また、CI- 測定では CI-、Br- イオンが TIC 強度に貢献していた。

以上のことから、共溶出の有無を見極めるためや未知物質の同定のためには必須の分子イオンの検出が FI+ によるイオン化により可能であることが確認され、その有効性が示された。ただ、現行の装置における FI のイオン化効率は、EI のおよそ 1/100 ~ 1/1000 であることから、微量成分の測定には不向きといえる。ハードウェアの改良による FI によるイオン化効率の向上が望まれる。CI によるイオン化によって得られたマススペクトルと、EI 測定後に CBEx によりデータ抽出を行った後のマススペクトルが類似していたことは興味深く、有機ハロゲンの選択的な検出や抽出に両手法の有効性が相互に評価できたと考える。物質によっては CI 法によるイオン化効率が著しく高いものもあるため、微量成分の測定には CI イオン化法が適していると言える。一方、CBEx による選択的データ抽出は、データ採取後に試行錯誤ができることや、

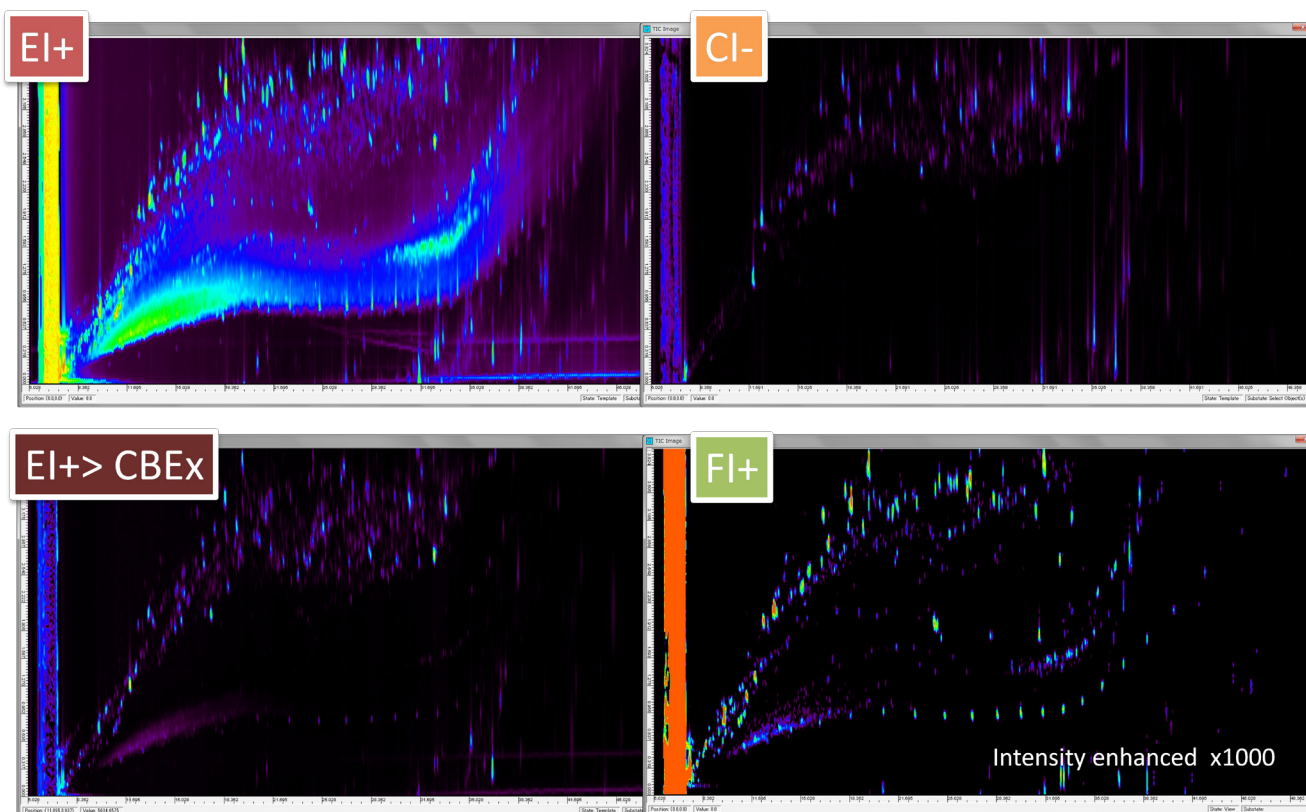


図9 EI+ 及び CI- イオン化 GC×GC-HRTofMS による土壌抽出液の測定結果（二次元トータルイオンクロマトグラム；2D-TIC）と CBEx ソフトウェアによる塩素化合物抽出結果（文献3の図を再加工）

元データ中にはオリジナルのマススペクトルが保存されているため、新たな解析手法の考案により様々な物質の選択的抽出が可能になるものと期待される。

2.1.2.4 GC×GC-HRTofMS データにおけるピークデコンボリューション法の開発

(1) 目的と経緯

GC×GC-HRTofMS の出力に対し、スペクトルデコンボリューション手法の開発に取り組んだ。また得られた分離スペクトルから有用な化合物情報を検索・抽出し、リスト化する方法も併せて開発し、ノンターゲットスクリーニング手法として提供することを目指した。

化合物分離能の高い GC×GC においても夾雑物を多く含む試料では完全な分離が出来ていないと言える。そこで、質量スペクトルを数値解析的に分離し、混ざり合ったピーク同士の分離やノイズの除去の処理を行い、クリーンなスペクトルを得ることを着想した。従来の GC-MS では、このようなスペクトルデコンボリューション手法は、米国 NIST の提供する AMDIS に実装されている¹³⁾。GC×GC の低分解能 MS に対しては、PARAFAC という機械学習法を用いたデコンボリューションの研究例があるが、ターゲットピーク数点を対象に分離するものであり、ノンターゲットスクリーニングを目指したのではない⁷⁻⁹⁾。その一方で、クロマトグラム全領域に対し PARAFAC の適用を見据え、参照スペクトルとの整合率が高くなったかを評価するツールも検討があった¹⁴⁾。PARAFAC は3次元の入力 (RT1x 質量スペクトル、RT2x 質量スペクトル) を必要とし、2次元データを扱うよりも分離能は上がると考えられるがその分計算時間が長大化する。そのため上記の検討の際にも計算時間の長さが問題となっており、また一部のクロマトグラム領域のみに絞り複数のサブセクションに分けたデータに対し PARAFAC を実施し、サブセクション内に存在するピークの抽出を行っている。また通常の PARAFAC を用いた場合には、スペクトル分離を行った際に本来は測定上あり得ない負値が出力される懸念もある。

本研究では、ノンターゲットスクリーニングへの活用を見据え、測定で得られた化合物全てを対象とした、全領域に対するスペクトルデコンボリューション手法を模索した。そのため、TIC 上現れたピークを主体にそのスペクトルをクリー

ンアップすること、また混ざっている小ピークに関するスペクトル情報も同時に取得する仕組みとした。すなわち、クロマトグラム上に現れるピークを Watershed アルゴリズムと呼ばれる手法で形状認識し、そのピークの Watershed すべてに対して個々にデコンボリューションを行い、分離されたスペクトル各々を出力する方式を採用した。デコンボリューションには測定信号には現れない負値の生成を避けられる、機械学習法の一つ Non-negative matrix factorization (NMF) を適用した。

(2) 方法

NMF の計算アルゴリズムを下記に示した。

$$Y \approx WH \quad (1)$$

$$\min_{W, H \geq 0} [D(Y, WH) + R(W, H)] \quad (2)$$

W は基底マトリクスと呼ばれるもので相対的なスペクトルパターンの情報にあたる。H は係数マトリクスと呼ばれるもので各データポイントにおけるデコンボリューションされたスペクトルの強度を示す係数である。Y は元データのスペクトルとなる。D は Y と WH に関するロス関数で制限関数 R との総和が小さくなるように、W と H が繰り返し計算により推定される。本プログラムでは制限関数 R は用いておらず、Y と WH のマトリクス距離を評価するロス関数 D を最小化するように繰り返し計算が実施される。

マトリクス距離に関しては Frobenius 距離と KL ダイバージェンスやその他の関数が利用可能である。2つの関数については、式 (3)-(4) に示した。繰り返し計算により、Y と WH のマトリクス距離を最小化するための W と H の繰り返し計算アルゴリズムは、式 (5)-(8) に示した。

a) Frobenius 距離 :

$$D: Y, WH \rightarrow \frac{\text{Tr}(Y(WH)^t)}{2} = \frac{1}{2} \sum_{kn} (y_{kn} - x_{kn})^2 \quad (3)$$

b) KL ダイバージェンス :

$$D: Y, WH \rightarrow KL(Y||WH) = \sum_{kn} y_{kn} \log \frac{y_{kn}}{x_{kn}} - y_{kn} + x_{kn} \quad (4)$$

i) Frobenius 距離に対する NMF アルゴリズム :

$$H_{km} \leftarrow H_{km} \frac{\sum_n Y_{kn} W_{mn}}{\sum_n (WH)_{kn} W_{mn}} \quad (5)$$

$$W_{mn} \leftarrow W_{mn} \frac{\sum_k Y_{kn} H_{km}}{\sum_k (WH)_{kn} H_{km}} \quad (6)$$

ii) KL divergence に対する NMF アルゴリズム :

$$H_{km} \leftarrow H_{km} \frac{\sum_n \frac{Y_{kn} W_{mn}}{(WH)_{kn}}}{\sum_n W_{mn}} \quad (7)$$

$$W_{mn} \leftarrow W_{mn} \frac{\sum_k \frac{Y_{kn} H_{km}}{(WH)_{kn}}}{\sum_k H_{km}} \quad (8)$$

図 10 の通り、NMF により分離されたスペクトルセットの数は解析時の設定因子数により決まり、総和強度の高いスペクトルセットから上位のレイヤに取められていく。デコンボリューションされたスペクトルは総和強度の順位によって取められるレイヤが異なるが、クロマトグラム上の位置は同じ所に出力として返されるため、全領域に当てはめられ、因子数分のクロマトグラムが生成される。

また、デコンボリューションは従来的には整数質量に対応するものしか存在しないが、本研究では精密質量に対応するよう発展させた。利用するコンピュータにより制限はあるが、64 bit のコンピュータに 32 GB 程度の物理メモリを搭載す

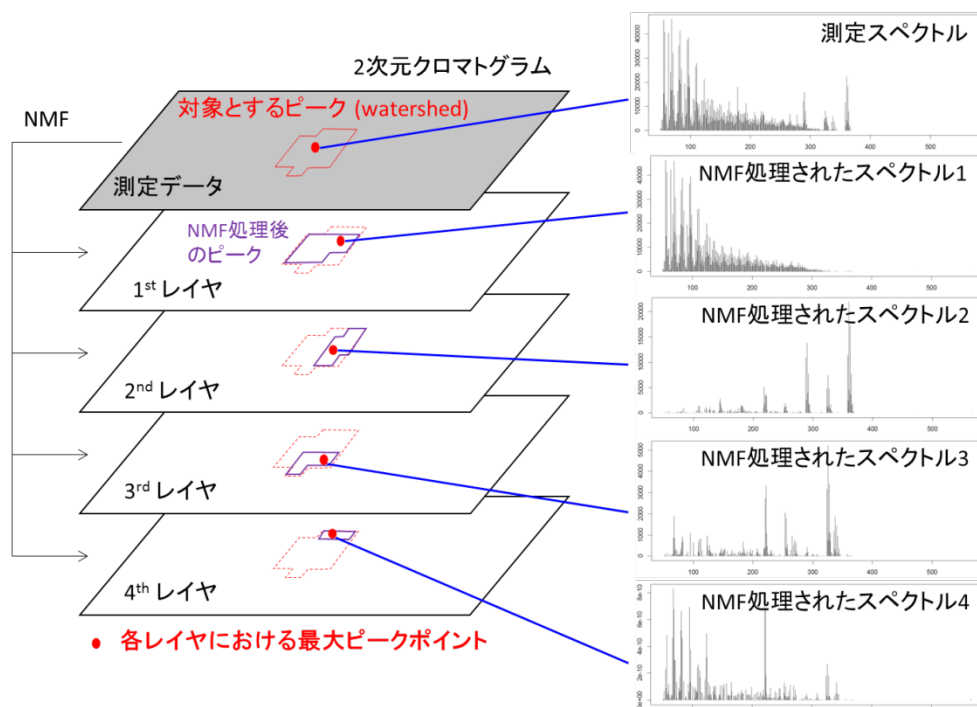


図 10 二次元クロマトグラム上のピークに対し NMF デコンボリューションを行った際の出力の様式図

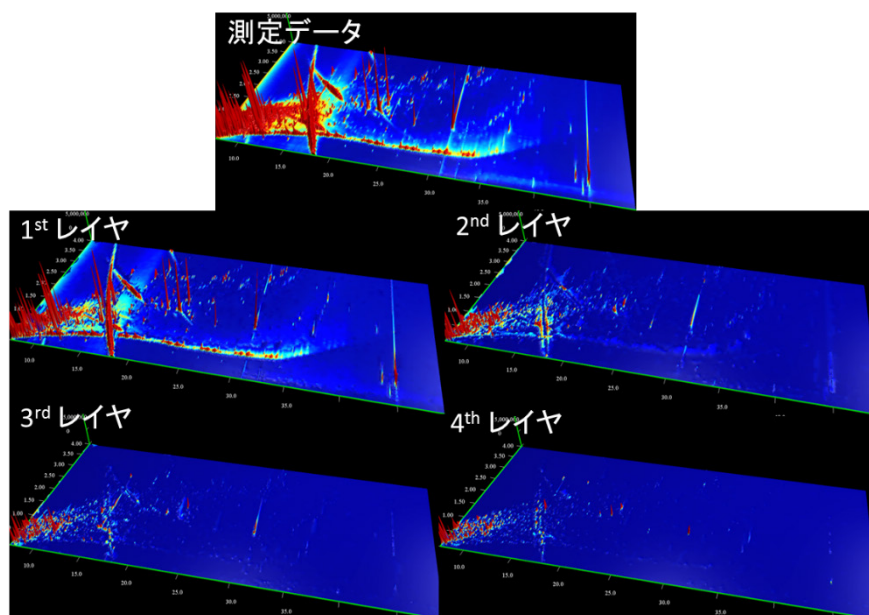


図 11 NMF デコンボリューション結果をクロマトグラム上に出力した様子

ること、質量精度 0.1 までは、精密質量スペクトルでのデコンボリューションが可能となっている。出力については、元データの数値を参照することで、元データの精密質量が出力される構成となっている。つまり、出力はデコンボリューションを整数設定にしても精密質量設定にしても、精密質量として得られる。

図 11 には NMF デコンボリューション実行し得られた結果をクロマトグラム上に出力した様子を示した。上層レイヤには主要なピークが出力されており、下層レイヤとなるほど強度の小さなピークが出力されている様子が分かる。

上述のスペクトルデコンボリューションをノンターゲットスクリーニングに活用するため、全生成ピークスペクトルに対し、スペクトルライブラリを利用した化合物検索のサーチを実施する仕組みを構築した。スペクトルライブラリには 21 万種以上の化合物のスペクトルを搭載する NIST11 ライブラリを利用した。また検索エンジンも NIST MS Search 2.0 を利用した。

このライブラリサーチに先だて、入力データを生成するため、全ての生成クロマトグラムレイヤから全ピークのスペクトルを抽出し、入力データに加工するツールを作成した。入力データはツールにより NIST MS Search に送られ一つずつ 24 万化合物の参照スペクトルと比較が行われ、スペクトル同士のコサイン距離 (Match Factor; MF に換算) の最も高いものが結果として返される。保持時間情報も加味することは実質的には可能と考えられるが、今回はカラムや昇温時間などの設定の都合上用いなかった。NIST では MF が 700-800 の場合を見込みの十分にある合致、800-900 を良好な合致、900-1000 を優れた合致と分類している¹⁵⁾ ツールでは、任意の Match Factor 条件や含有する元素条件などを入力することで、サーチ結果の抽出を対応するスペクトル及び保持時間情報と紐付けて、化合物データベースとして出力することが可能である。またデコンボリューションにより、本来高い MF を示していたスペクトルが低くなってしまいう可能性もあるため、元データに対するサーチも行い、デコンボリューションレイヤでのサーチ結果と併せて集計を行う仕組みとした。これにより、デコンボリューション処理によってスクリーニングされる化合物数が減少することはなく、デコンボリューションにより良好な結果となった際には情報更新もしくは新たな化合物がデータベースに上積みされる。

(3) 結果と考察

海洋底質の粗抽出液を GC×GC-HRTofMS (本研究での HRTofMS は、最大質量分解能 10000、最大スキャンレート 50 Hz まで上げられる新型を用いた) により分析を行った。この出力データに対しデコンボリューションを行い、NIST ライブラリ検索によるノンターゲットスクリーニングを実施した。質量分解能を 1000、5000、10000 と変化させて NMF デコンボリューションを実施し、スクリーニングされる化合物数が増えるかテストしたところ、特に変化は見られなかった。一方でスキャンレートを 25、33、50 Hz と変化させて同様にテストを行ったところ、スキャンレートが高くなるほど、スクリーニングされる化合物数が増加した。このことからデコンボリューションにおいては、スキャンレートを増加させることが重要で、このことは NMF 解析時にデータポイントを増加させることが高精度のシグナル分離に繋がることから伺える。分解能の違いがデコンボリューションに与える影響について今回はその兆候が見られなかった。一方で、より高い質量分解能 (10000) での装置出力に対しては、高い質量精度の設定 (0.01 以下) でのデコンボリューションを行うことが、より正確な精密質量スペクトルの出力を得るために必要であることが示唆される傾向が見られた。

図 12 には、分解能 10000 でスキャンレート 50 Hz とし質量精度の設定を 1 としてデコンボリューションを行い、ノンターゲットスクリーニング (MF が 900 以上のもの) した結果を示した。

デコンボリューションにおいては、初期シーディングに ICA、Frobenius 距離を用いたアルゴリズムを用いた。この結果を見ると、元データにおいて、デコンボリューションでは MF が向上しなかった化合物スペクトルが 8 個あったものの、デコンボリューションにより MF が向上したもしくは新たに見つかった化合物が 54 個得られた。新たに見つかったものは 39 個で、デコンボリューションを行わない場合の MF900 以上の化合物リスト 36 個 (うち 28 個がデコンボリューションにより MF が向上) に対し、2 倍以上の新たな検出があった。なお非負制約 PARAFAC と NMF について、性能比較を試みた所、計算時間は設定質量精度によって異なったがいずれも NMF の 500 ~ 5000 倍かかることが明らかとなった。非負制約 PARAFAC は、NMF 計算で用いた R 言語よりも 300 倍程度高速計算が可能な MATLAB を用いたが、現実的な計算時間でないことが伺える。また生成された分離スペクトルについても NMF より優れていると言える傾向はみられず、逆に 1st レイヤの化合物スペクトルの MF は NMF によるものの方が高かった。

以上の結果から、本研究で開発した全領域デコンボリューションはノンターゲットスクリーニングのパフォーマンスを格段に向上させることのできる GC×GC-HRTofMS に適した手法であると言える。

2.1.2.5 LC-TOFMS による尿中抱合体の一斉検索法の開発

(1) 目的と経緯

化学物質の健康影響を考える上で、ヒトの化学物質曝露量を評価することは必須である。その中で、尿は非侵襲的に採取可能であり、尿中の化学物質の分析の重要性が高まっている。一方、我々は日々の生活で多種多様な化学物質に曝されており、近年、特定の化学物質を分析するばかりでなく、幅広い化学物質を網羅的に、そして包括的に分析する方法が着

(E2-3G)、 β -Estradiol-3, 17-disulfate (E2-diS)、Estron-3-sulfate (E1-3S)、Phenolphthalein glucuronide (PP-G)、Cholesteryl glucuronide (Chole-G)、2-Naphthalen sulfate (2Naph-S) の 11 種のグルクロン酸抱合体および硫酸抱合体を用いて行った。

固相抽出：尿中の夾雑物の除去とグルクロン酸および硫酸抱合体を濃縮する目的で Oasis MAX (Waters、250 mg)、RPP WAX (和光純薬、60 mg 3 ml)、RPP SAX (和光純薬、60 mg 3 ml) を用いて検討を行った。各カートリッジをコンディショニング後、pH 3, 5, 7, 9 に調整したスタンダード混合液をロードした。メタノールでカートリッジを洗浄後、MAX、SAX はギ酸メタノールで、WAX はアンモニアメタノールで溶出させた。回収した溶出液は窒素流下で乾固させ、1 ml に定容して分析に供した。

LC-TofMS 条件：LC は Agilent 1290 infinity、分離カラムは XBridge C18 (2.1×150 mm、Waters) を使用した。移動相には 1 mM アンモニア水とメタノールを用い、メタノール 2 % から 100 % までのグラジエント分析を行った。TofMS は Agilent G6224A を用い、ESI のネガティブモードで測定を行った。測定時の分解能は 5,000 で実施した。グルクロン酸および硫酸が脱離したイオンと抱合体イオン (親イオン) を、ニュートラルロス機能を用いて検索するために、フラグメンテーション電圧を調整した。

解析：Agilent MassHunter B.05.00 を用いた。精密質量数によるクロマトグラムの作成、および Molecular Feature Extraction 機能 (以下 MFE) を用いて、化合物抽出とグルクロン酸 ($C_6H_8O_6$)、硫酸 (SO_3) 分の質量数のニュートラルロス (以下 NL) 検索を行った。化合物抽出の範囲は 100-600 m/z 、抽出の下限値は S/N 10、化合物ピーク高さは 5000 と設定した。さらに、代謝物を含むデータベース METLIN¹⁴⁾、HMDB¹⁵⁾、Japan Chemical Substance Dictionary¹⁶⁾、文献等からグルクロン酸抱合体と硫酸抱合体の情報を収集して精密質量数データベースを作成し、精密質量数による検索 (一致の許容誤差を 10 ppm と設定) を行った。作成したグルクロン酸抱合体データベースには、重複を除いた 1068 化合物が収録されている。

(3) 結果と考察

固相抽出の検討：検討したカートリッジのうち、RPP-WAX、pH 5.1 付近において良好な回収が得られたため (図 13)、これを前処理に使用することとした。ただし、Acesali-G は前処理過程で壊れてしまったためか、検出できなかった。また、前処理を施した尿と前処理なしの尿に添加したスタンダードの見かけの回収率 (イオン化阻害の影響も含む) も併記した。前処理した尿は、前処理していない尿よりも 7-84 % 高かった。Sali-G、4NP-G、4MU-G は妨害成分によりピークを抽出できなかった。

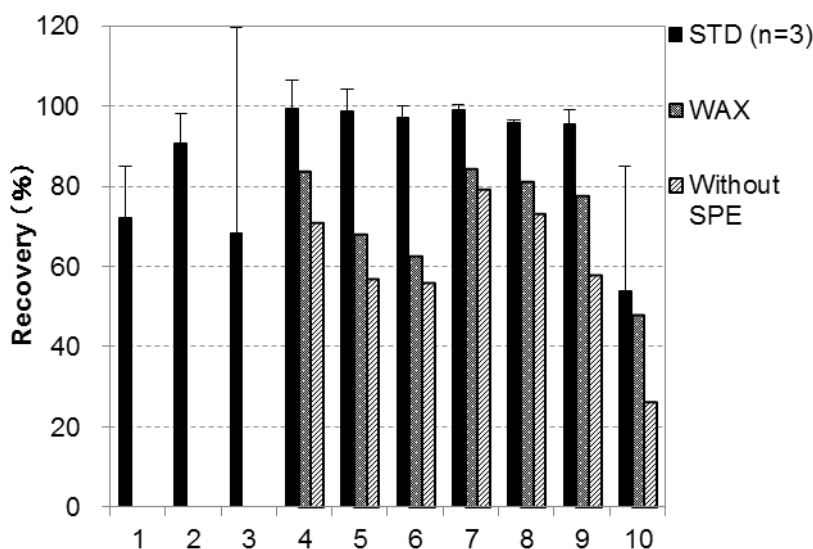


図 13 RPP WAX (和光純薬、60 mg) カートリッジカラム添加試験の抱合体化合物の回収率
物質, 1:Sali-G, 2:4NP-G, 3:4MU-G, 4:4MU-S, 5:2Naph-S, 6:PP-G, 7:E2-3G, 8:E2-diS, 9:E1-3S, 10:Chole-G

表3 モレキュラーフィーチャー (MFE) 機能および中性ロススキャン (NL) 検索によってヒットした物質の数

Total number of compounds extracted by MFE	9917
NLsearch -[C6H8O6]	236
Database research	46
NLsearch -[SO3-]	380
Database research	na*

Fragmentor voltage: 225 V

*not applicable

尿試料中抱合体の抽出とデータベースによる検索：前処理して 1.8 倍濃縮した尿試料について、MEF では 9917 化合物が抽出され、さらに NL 検索ではグルクロン酸抱合体と硫酸抱合体と考えられる 236、380 化合物が、それぞれ抽出された (表 3)。グルクロン酸抱合体についてカスタマイズデータベースで検索したところ、46 化合物が該当した。該当したグルクロン酸抱合体の中には、Hesperetin-glucuronide、Genistein-glucuronide、Ethylparaben-glucuronide などが含まれていた。化合物の同定はできていないが、それぞれ柑橘類、大豆類、パーソナルケア製品由来の成分であるため、尿中に存在する可能性は高いと考えられる。一方で、データベースで該当しない化合物も多かった。その 1 つの要因に抱合体データベースの不十分さがあげられる。

脱抱合操作による結果の検証：グルクロニダーゼ、サルファターゼによる脱抱合処理を行った尿と行ってない尿で結果を比較したところ、グルクロン酸抱合体と考えられる 236 化合物のうち、225 化合物、硫酸抱合体と考えられる 380 化合物のうち 258 化合物は脱抱合尿からは検出されなかった。この結果は、MEF-NL 検索によって抽出された抱合体と考えられた化合物が、実際にグルクロン酸抱合体あるいは硫酸抱合体であった可能性を示すものといえる。

尿中の多数の化合物からグルクロン酸抱合体および硫酸抱合体を一斉検索する方法として、本手法が活用できる可能性が示された。今後は抱合体のデータベースを充実させることで、さらに尿中の化学物質および生体成分のスクリーニング法として有効なものになると期待される。

2.1.3 まとめ

サブテーマ 1：GC×GC-HRTofMS や GC×GC-MS/MS などの超高分離技術を応用することにより、精製などの前処理工程を省略し、従来法と同等以上の感度と精度をもつ多成分一斉定量法を様々な環境媒体中の DXNs、POPs、PCBs、BFRs など主要な汚染物質を対象に開発してきた。目標とした各種媒体における POPs 類の迅速で正確な一斉定量法の開発は、前処理を行う従来公定法より高感度を達成しつつ (試料量換算で約 100 倍)、迅速化も果たした (数日の前処理を 0 にした)。さらに、ハウスダストや汚染土壌などへ応用により、ppb レベルの PCB やその他の有機ハロゲン化合物のスクリーニング検出に成功した。

本研究の主な成果は、次のとおり。

- ・高濃度試料 (排ガス、飛灰) 粗抽出液、大気、河川水中の DXNs、PCBs およびその他の POPs 異性体の定量について、数日かかっていた前処理を全く省略可能にし、かつ、同一試料につき 2、3 回かかっていた測定を 1 回で可能にした (時短の達成)。さらに、測定に必要な試料量を大気では 1000 m³ から 3-5 m³ に、水質では 20 L から 50 ml に大幅削減した。これにより、手法定量感度は従来法の約 100 倍を達成した。
- ・このほかに、加熱脱着による試料の直接導入により、前処理を省略することなどで、排ガス・大気粒子中の PAHs 及び誘導体 (nitro-, oxy-, methyl-) の高感度・同時定量を可能にし、手法定量感度は、GC-HRMS 法より約 10 倍になった。
- ・開発した方法の拡張として、ハウスダストや汚染土壌中の約 500 成分 (異性体含む) の汚染化学物質 (POPs 類および農薬類) の自作ソフトウェア「T-SEN」による一斉自動定量を実施し、ppb レベルの PCBs、PAHs 類を検出可能にした。

サブテーマ2：GC×GC-HRToFMSによる精密測定およびGC×GC-MS/MSによる構造選択的測定により、POPs候補物質が多く含まれる有機ハロゲン系化合物などを中心とした多様な揮発性・半揮発性物質に対し、未知物質の検索も可能な環境、生体試料の網羅分析法を開発した。そのいくつかは、ソフトウェアにより実現し、国環研のHP上で公開した。また、いくつかの課題も確認し、研究を継続中である。それらの課題については、測定機器の精密質量誤差に起因するものなど原理的に早期解決が困難なものもあり、次期中期以降への継続課題と考えたい。しかし、本PJ1の中で、試料の精製を行わない網羅分析を可能にしたことは、化学物質の包括的リスクの解釈のために大きく貢献することになると期待できる。

サブテーマ2の成果は、具体的には次のとおり。

- ・GC×GC-MS/MSの中性ロススキャン（NLS）法の応用によりフッ素化合物、塩素化合物、臭素化合物の選択的網羅検出と物質検索を可能とした。
- ・GC×GC-HRTOFMS測定データから任意の化合物の選択的網羅検出と物質検索を行うソフトウェアを多数（ソフトウェア名：CBEx、NLSim、T-SENほか）開発し、測定後のデータから塩素化合物、臭素化合物の選択的抽出に成功した。質量過小を応用した炭化水素除去法は大気試料に特に有効であった。
- ・物質の検索・同定のための精密質量データベースの作成、GC×GCの保持時間合わせ、ピークデコンボリューション、ノイズ除去といった基礎的な技術は国内外の産官学体制で開発・改良中であり、第4期中期計画年度に向け、継続予定である。

2.1.4 年度ごとの研究概要

【平成23年度】

加熱脱着導入と多次元ガスクロマトグラフ（GC×GC）とタンデム型質量分析計（MS/MS）を組み合わせ、マルチプルリアクションモニタリング（MRM）法により多環芳香族炭化水素類の超高感度分析法を開発した。開発した方法による定量下限は、0.09–0.8 pg（PAHs）、0.04–0.8 pg（oxy-PAHs）、0.1–0.4 pg（nitro-PAHs）、0.04–3 pg（methyl-PAHs）であった。本手法が極微量の大気粒子やディーゼル排気粒子中のPAH類を精度よく定量できることを確認し、ディーゼル排気中の粒径別粒子に適用した。

また、GC×GC-MSから得られる大量の情報を高速処理し、標的とする汚染物質を検索・定量解析する手法の開発を行った。標的物質について一次元目及び二次元目のGC保持時間情報とイオンのフラグメントパターン情報を取得することでデータベースの作成を行い、開発した手法の定量精度を確認するため、データベースに登録された標的物質のうち、ポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン/ジベンゾフラン（PCDD/Fs）について、既知量を添加した試料及びこれらの含有量認証値を有する環境標準試料の分析を行った。その結果、100 pg/ul レベルとなる添加試料については概ね良好な定量精度を示した。一方で～10 pg/ul 程度のレベルの環境標準試料については定量下限値や質量分解能が低い等の問題から正確な値を得ることが困難であることが明らかとなった。この点については高感度で高質量分解能を有する飛行時間型質量分析計（ToFMS）を利用することで改善可能かを検証する予定である。

【平成24年度】

昨年度開発した多次元ガスクロマトグラフ（GC×GC）-質量分析計（MS）から得られる大量のデータから標的とする汚染物質を検索・定量解析する手法を高分解能飛行時間型質量分析計（HRToFMS）による計測データに適用し、整数質量データと対比することで、その有効性の検証を行った。この手法は、標的物質について一次元目及び二次元目のGC保持時間情報とイオンのフラグメントパターン情報を取得することでデータベースの作成を行い、そのデータベース情報を基準に測定データから該当化学物質情報を検索し自動定量するものである。ポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン/ジベンゾフラン（PCDD/Fs）、ポリクロロビフェニル（PCBs）、その他の有機塩素系農薬を中心とする残留性有機汚染物質（POPs）について、標準品と底質試料を用い検証を行った。その結果、標準品では、整数質量とHRToFMSによる精密質量データの両方とも、ほぼ100%の認識率であったが、底質試料では、精密質量データで当該物質の認識率が90%以上だったのに対し、整数質量データではほとんど認識不能であった。このことから、複雑なマトリクスからなる環境試料から任意の物質を検

索し、正確に定量するためには、HRTofMSによる精密質量情報が非常に有効であることが確認された。

また、標的を定めないデータ抽出法の検討も行った。今回は、分子内に塩素あるいは臭素原子を持つ有機化合物のみを選択的かつ網羅的に抽出する手法を開発した。この手法を、土壌、底質、大気、排ガスなどの環境試料のGC×GC-HRTofMS測定データに適用したところ、相当する物質のマススペクトルを抽出することに成功した。抽出する質量精度を0.05 uに絞り込んだところ数十～数百の物質を抽出した。この時、精密質量を利用した質量欠損フィルタリングを施すことにより、炭化水素由来のマススペクトルを効率的に除去できることを確認した。しかし、抽出された物質の同定のためには、精密質量データベースの拡充や検索法の開発が課題となった。

【平成 25 年度】

サブテーマ1では、環境試料中のダイオキシン、PCBをはじめとするPOPs類の迅速・一斉定量を行うため、前処理操作を大幅に省略した試料抽出液をGC×GC-HRTofMSで測定して得た大量のデータから、分析対象物質の精密質量と保持時間のデータベースに基づいて、必要とされるマスクロマトグラム（EIC）を自動的に、迅速に抽出して定量を行うソフトウェアを独自開発し、未精製の大气試料中のPOPs類の定量に応用した。ミニポンプを使ったテナックス管による捕集と加熱脱着装置による全量導入法により、公定法に比べて1/200以下の捕集量での定量を可能にした。

サブテーマ2では、環境試料および生体試料におけるノンターゲット分析（網羅分析）を可能にするため、前処理操作を大幅に省略した試料抽出液をGC×GC-HRTofMSで測定して得られた大量のデータから、任意の化学物質情報を抽出する手法に加え、不要なマススペクトルを除去する方法について検討を行った。底質試料の粗抽出液の測定時に妨害となる分子状イオウや、バイアルなどの器具やGC注入口セプタム由来のメチルシリコンの分子イオンおよびフラグメントイオンに合致する精密質量スペクトルを自動計算し、除去するソフトウェアを開発した。これにより、理論値±誤差範囲の妨害マススペクトルの除去が可能になったが、装置の測定誤差やデータ変換時のノイズ混入の問題が確認された。データベース整備のため、ポジティブリスト農薬203成分について、イオン化法などの条件を変えながら精密質量測定を開始した。定性機能、網羅性に優れたLC-ToFMSを用い、昨年度に引き続き、尿中代謝物の網羅分析を検討した。フラグメントが生成する条件で測定し、ニュートラルロス検索によってグルクロン酸抱合体、硫酸抱合体と思われる約170物質の検出に成功した。

【平成 26 年度】

加熱脱着によるGC×GC-HRTofMS測定と検索定量ソフトウェアを組み合わせたPOPs類の高感度・自動・一斉定量分析法の大气試料への応用とその対象物質の拡大を図るため、北海道と埼玉県の環境監視地点および国立環境研究所において、ミニポンプによるTenax-TA吸着管への大気の長期捕集を検討したところ、一週間の継続捕集に耐えることが分かった。測定データは、自作の自動検索定量プログラム「T-SEN」により処理し、ダイオキシン類、PCB、その他のPOPsの定量結果を公定法との比較を実施中であり、主要な物質については決定係数0.9以上のほぼ近似した値が得られる見込みである。

精密質量による物質検索と同定を支援するため、各種イオン化法によるGC×GC-HRTofMS測定により、ポジティブリスト農薬230種の精密質量スペクトルの採取を完了した。同目的のため、非負制限マトリクス因子分解（NMF）法を応用したGC×GC-HRTofMS測定データのためのデコンボリューション法を開発し、底質試料に適用したところ、GC×GCで分離した約1,500の成分をさらに10倍の15,000成分に分離することができた。単位時間当たりのデータポイントが多いデータほどNMFデコンボリューションの効果が大きかった。しかし、既存のマススペクトルライブラリ（NISTなど）検索でマッチファクター900以上となるものは0.06%に過ぎず、精密質量ライブラリの整備の重要性が改めて確認できた。

【平成 27 年度】

サブテーマ1では、災害時における多種多様な有害化学物質の迅速な現場採取に対応可能な大気サンプリング手法として加熱脱着によるGC×GC-HRTofMS測定と検索定量ソフトウェアを組み合わせたPOPs類の高感度・自動・一斉定量分析法の大气試料への応用とその対象物質の拡大を図るため、国立環境研究所において、ミニポンプによるTenaxTA、

TenaxGR、CarbopackB+X/Carboxen1000 の3種類の吸着管への大気を捕集し、これまでに開発した自動検索定量プログラム「T-SEN」により、ダイオキシン類、PCB、その他のPOPsおよびポジティブリスト農薬の計379種類の化合物の自動・一斉定量を行った。その結果、27～81種類の化合物が検出されたが、吸着剤によりその種類は異なり、TenaxTAが広範囲の物質の捕集に効果的であることが明らかになった。農薬類については、3～4 m³の捕集量では検出が困難であった（検出下限：平均数十 ppb）。

サブテーマ2では、GC×GC-HRTofMS測定により得られた網羅分析データ（精密質量スペクトル）から、有機ハロゲン化合物以外の物質を任意に検索・抽出・削除するソフトウェアを試作した。ソフトウェアは指定した化学組成式から精密質量と同位体組成比を計算し、それに合致するものをデータから検索するもので、さらに、炭化水素、テロマー化合物、ポリマー化合物については重複構造由来のマスフラグメントを計算するようにした。ハウスダストや汚染土壌粗抽出液の測定データより、通常のライブラリ検索では発見できなかった数種のパーフルオロ化合物（PFCs）を抽出した。その他、保管中の二次汚染由来と推定されるメチルシリコン化合物の約50～80%を同ソフトウェアにより除去することができた。しかし、質量の測定精度が悪い場合（ズレ幅100 ppm以上）には、上手く機能しなかった。このほかに、非負制限マトリクス因子分解（NMF）法を応用したデータ群の特徴抽出や再検出のための手法開発やデータ比較のためのGC×GC保持時間補正法の開発などの基盤技術開発は次期研究に向け継続中である。

引用文献

- 1) Sano K., Isobe T., Yang J., Tin-Tin-Win-Shwe, Yoshikane M., Nakayama S., Kawashima T., Suzuki G., Hashimoto S., Nohara K., Tohyama C., Maekawa F. (2016) In utero and Lactational Exposure to Acetamiprid Induces Abnormalities in Socio-Sexual and Anxiety-Related Behaviors of Male Mice, *Frontiers in Neuroscience*, 10 (228).
- 2) Tin-Tin-Win-Shwe, Sano K., Isobe T., Kawashima T., Suzuki G. Hashimoto S., Nakayama S., Maekawa F. (2016) The 5th Annual Meeting of The Japan Society for Developmental Origins of Health and Disease (DOHaD-Japan), Abstract (P-07), 40.
- 3) 佐野一広, 鈴木剛, 楊家欣, Tin-Tin-Win-Shwe, 磯部友彦, 川嶋貴治, 橋本俊次, 中山祥嗣, 前川文彦 (2016) エストロゲン様活性を示すリン系難燃剤の曝露が脳の性分化異常を誘導する, 日仏生物学会第184回例会, 日仏生物学会第184回例会プログラム, 4.
- 4) 国立環境研究所 (2009) 残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の開発に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告書 SR-90-2009
- 5) 伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 高橋克行, 斉藤勝美, 田邊潔, 小林伸治 (2008) 加熱脱着 GC/MS によるディーゼル排気および大気中ナノ粒子の有機成分分析, エアロゾル研究, 23, 163-171
- 6) 伏見暁洋, 橋本俊次, 田邊潔, 小林伸治, 家田曜世, 落合伸夫, 笹本喜久男, 星純也 (2009) 加熱脱着 GC/MS による極微量粒子中 PAHs oxy-PAHs nitro-PAHs, methyl-PAHs の定量に向けた基礎検討, 第18回環境化学討論会講演要旨集, 718-719
- 7) Hoggard, J. C.; Synovec, R. E. (2008) Automated Resolution of Nontarget Analyte Signals in GC × GC-TOFMS Data Using Parallel Factor Analysis. *Analytical Chemistry*, 80, (17), 6677-6688.
- 8) Hoggard, J. C.; Synovec, R. E. (2007) Parallel Factor Analysis (PARAFAC) of Target Analytes in GC × GC - TOFMS Data: Automated Selection of a Model with an Appropriate Number of Factors. *Analytical Chemistry*, 79, (4), 1611-1619.
- 9) Snyder, L. R.; Hoggard, J. C.; Montine, T. J.; Synovec, R. E. (2010) Development and application of a comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry method for the analysis of l-β-methylamino-alanine in human tissue. *Journal of Chromatography A*, 1217, (27), 4639-4647.
- 10) 橋本俊次, 頭士泰之, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行, 家田曜世, 神田広興 (2011) GC×GC-MS/MS 及び HRTofMS による有機ハロゲン化合物の選択的網羅分析, 第20回環境化学要旨集, 2A-05
- 11) NIST, NIST AMDIS program. <http://chemdata.nist.gov/dokuwiki/doku.php?id=chemdata:amdis>.
- 12) Hoggard, J. C.; Siegler, W. C.; Synovec, R. E. (2009) Toward automated peak resolution in complete GC × GC-TOFMS

chromatograms by PARAFAC. *Journal of Chemometrics*, 23, (7-8), 421-431.

13) NIST, NIST Standard Reference Database 1A. 2008, <http://www.nist.gov/srd/upload/Ver20Man.pdf>.

14) Scripps Center For Metabolomics (<http://metlin.scripps.edu/>)

15) Human Metabolome Project (<http://www.hmdb.ca/>)

16) JST (<http://www.jst.go.jp/>)

【備考】北海道環境科学研究センター、宮城県保健環境センター、東京都環境科学研究所、大阪市環境科学研究所、ゲスト
ル K.K. と共同して研究を推進した。

2.2 新しい環境トレーサーを用いた環境動態解析法の開発と計測 (PJ2)

気候変動や人間活動による自然生態系の変化を正しく検出し、その影響を予測することや有害物質の発生源、環境動態を解明することは、安全で快適な自然環境、生活環境を維持していく上でたいへん重要である。そこで本研究では、生態系の変化を捉えるトレーサーの開発・実用化 (サブテーマ1: 気候変動影響を検出するためのトレーサーの開発と計測) と同位体存在度の変動を利用した化学物質などの環境動態解明を目指す計測技術の開発・高度化 (サブテーマ2: 同位体をトレーサーとした環境中化学物質の動態解析手法開発) を実施し (図 14 参照)、本研究プロジェクトで確立された計測技術を実際の環境分析へ応用していくことを目的として研究を進めた。

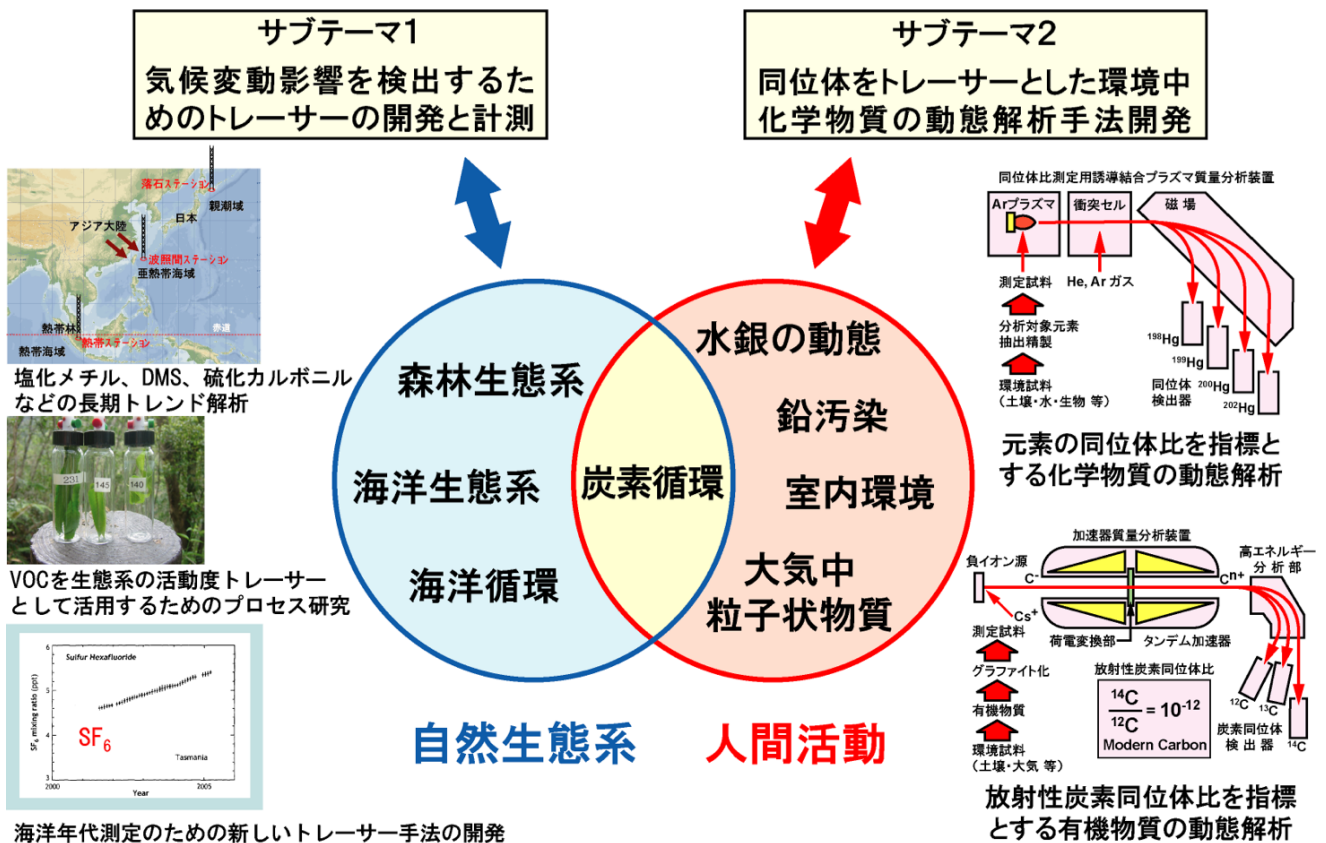


図 14 新しい環境トレーサーを用いた環境動態解析法の開発と計測 (PJ2) の全体イメージ

2.2.1 気候変動影響を検出するためのトレーサーの開発と計測 (サブテーマ1)

亜熱帯と亜寒帯の自然生態系変動をそれぞれ反映する波照間島と落石岬のモニタリングステーションにおいて、大気中自然起源 VOC の高頻度観測を実施して、自然生態系に関するシグナルのみを抽出し、その日変化・季節変動・長期トレンドの支配要因を解明するとともに、生態系トレーサーとして活用するために必要なプロセス研究を実施した。また、海水中に含まれる長寿命ハロカーボン類を同時定量する分析手法を確立し、各成分の海洋での鉛直分布、あるいは濃度比を数年から 50 年スケールの水塊トレーサーに応用し、海水流動研究に活用した。

2.2.1.1 生態系変動のトレーサーとしての自然起源ハロカーボンに関する研究

(1) 目的と経緯

自然起源 VOC の大気中濃度変動には、発生源あるいは吸収源である自然生態系の変動が反映されている。本研究では、VOC の時系列データから自然生態系に関するシグナルを抽出して、生態系変動のトレーサーとして活用することを目的として、以下の研究を実施した。

1. ヨウ化メチルは大気中に最も多く存在する有機ヨウ素化合物で、海洋が主な発生源であり、大気寿命も数日と短いため、その濃度変動は海洋環境の変化に敏感であると考えられる。そこで、グローバルな大気中ヨウ化メチル (CH_3I) 濃度の長期観測を行い、その変動要因を解析した。
2. 海洋起源有機臭素化合物 (ジブロモメタン (CH_2Br_2) とプロモホルム (CHBr_3)) は沿岸域に繁茂する大型藻類が主な発生源と考えられている。それらを海洋生態系変動トレーサーとしてのどのように利用できるかを評価するため、波照間島における高頻度観測と NOAA による世界各地の定期観測データを基に発生源の詳細な解析を行った。
3. 熱帯林から大量に放出される塩化メチル (CH_3Cl) は大気寿命が約 1 年であるため、地球上にかなり均一に分布し、かつ熱帯植生の変化を 1 年程度の遅れで反映すると期待される。そこで、シダによる塩化メチル放出量が気候、塩分含有量、成長段階によってどのように変動するかを調べた。

(2) 方法

上記 1～3 のテーマについてそれぞれ以下の方法により調査・解析を行った。

1. グローバルな大気中ヨウ化メチル濃度の長期観測と解析：

国立環境研究所のグローバルなハロカーボンモニタリングの一環として実施した大気中ヨウ化メチルの観測を基に、1997 年～2012 年の濃度変動を調べた。大気サンプリングは、アラート (カナダ、 82.5°N , 62.5°W)、落石岬 (43.2°N , 145.5°E)、八方岳 (36.7°N , 137.8°E)、つくば (36.0°N , 140.1°E)、波照間島 (24.1°N , 123.8°E)、ケープグリム (オーストラリア、 40.4°S , 144.6°E) と北太平洋および西太平洋上の数地点において定期的 (月に 1～2 回) に実施した。

2. 海洋起源有機臭素化合物 (ジブロモメタンとプロモホルム) の観測と発生源の解析：

波照間島における大気中ハロカーボンモニタリングの一環として CH_2Br_2 と CHBr_3 の高頻度観測 (16 データ/日) を実施した。このうち、2007 年 12 月～2008 年 11 月の 1 年間の観測値を基にバックトラジェクトリー解析により発生源を特定した。また、NOAA の地上ステーション (14 地点) における 14 年間の月平均データを併せて、反応履歴を表わす $[\text{CHBr}_3]$ vs $[\text{CH}_2\text{Br}_2]/[\text{CHBr}_3]$ の関係を調べた。

3. 植物による塩化メチル放出量の支配要因の解明：

異なる気候帯にある 3 地点 (苫小牧 (冷温帯)、つくば (温帯) および屋久島低地 (亜熱帯)) でゼンマイ (*Osmunda japonica*) の葉 (小羽片) をバイアル法によって採取し、数日以内に GC/MS 測定を行って、塩化メチル放出量を求めた。このうち、つくばでは 5 月～10 月の間に 13 回のサンプリングを行った。全 250 サンプルのうち、93 サンプルの塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフにより測定し、塩化メチル放出量との関係を調べた。

(3) 結果と考察

1. グローバルな大気中ヨウ化メチル濃度の長期観測と解析：

アラート、落石岬、八方岳、つくば、波照間島、ケープグリムと北太平洋および西太平洋上で観測された CH_3I 濃度の時系列データを図 15 に示す。低・中緯度に比べて高緯度で低くなる傾向が見られた。低緯度では季節変化に特徴はなく、中緯度では冬よりも夏に高濃度であり、北極では逆に冬の方が高濃度であった。多くの地点で、2003/2004 年頃からやや増加する傾向が観測され、定点ステーションでは 2009/2010 年までに +36%～+110% の濃度変化が見られた。この増加傾向は北極・アラートで最大であり、特に夏期濃度の増加が顕著であった。これは、近年の温暖化により北極海の海水が夏期に減少し、大気と海洋の接触機会が増すことを反映していると考えられる。年平均濃度の経年変化は海水温の変化とは無相関であったが、太平洋十年規模変動 (PDO) との間により相関が見られた。このことは、ヨウ化メチル放出が将来の気候変動に対して敏感に反応する可能性を示唆する¹⁾。

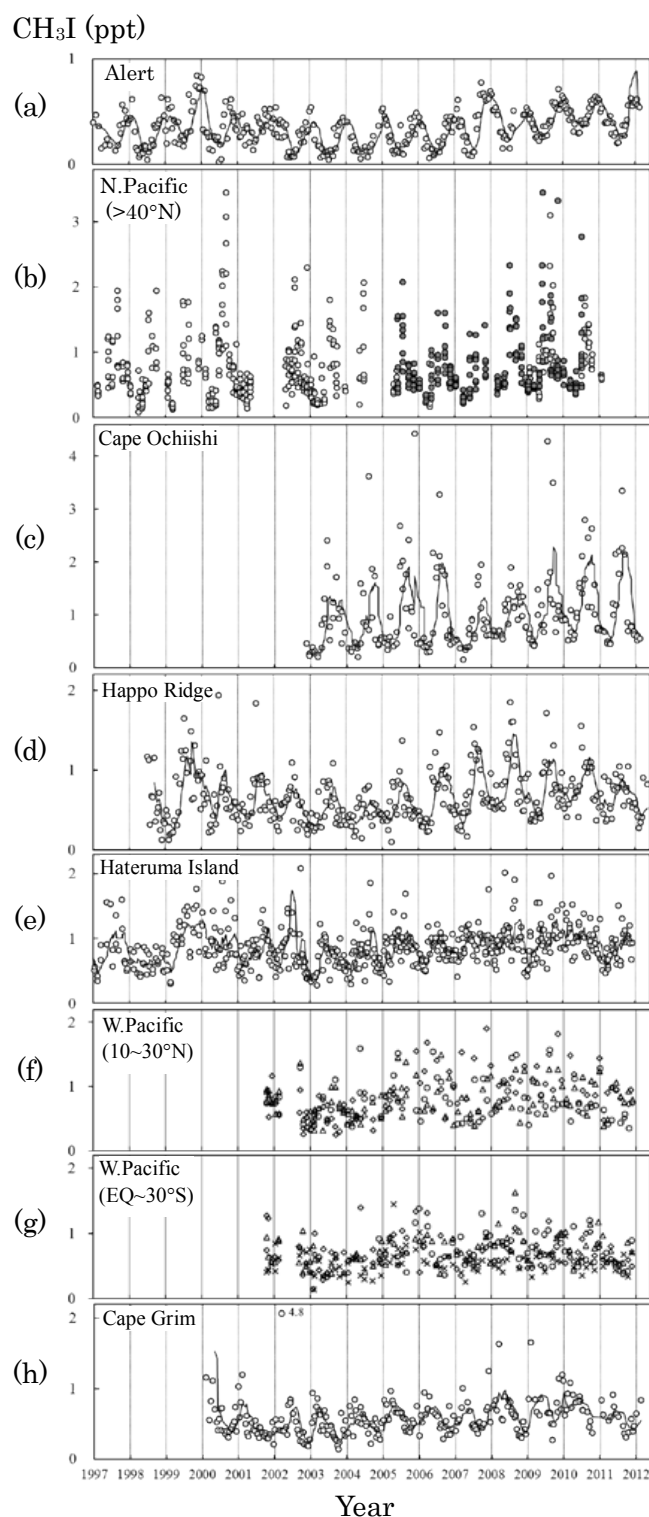


図 15 グローバルな大気中ヨウ化メチル濃度の時系列データ。実線は地上ステーションの3ヶ月移動平均

2. 海洋起源有機臭素化合物（ジブロモメタンとプロモホルム）の観測と発生源の解析：

波照間島で観測された CH_2Br_2 と CHBr_3 濃度はいずれも顕著な季節変化を示し、それらのベースラインは夏季にそれぞれ 0.65 ppt、0.26 ppt、冬季にそれぞれ 1.08 ppt と 0.87 ppt であった。夏季には東南アジアから長距離輸送される大気中でこれらの顕著な濃度増加 ($\Delta\text{CH}_2\text{Br}_2$: ~ 0.5 ppt、 ΔCHBr_3 : ~ 1.0 ppt) が見られた。このことは、対流活動の活発な東南アジア海域が上部対流圏に運ばれる臭素化合物のホットスポットになっている可能性を示唆した。冬季～春季には寒冷前線通過時にアジア大陸沿岸域の藻類由来と考えられる短期的な濃度増加が観測された。また、波照間島の観測データを基に $[\text{CHBr}_3] \text{ vs } [\text{CH}_2\text{Br}_2] / [\text{CHBr}_3]$ をプロットしたところ、バックグラウンド大気の影響を受けた気団のデータは NOAA14 地点の

ほとんどのデータと同じライン上に落ちた。このことは、 CH_2Br_2 と CHBr_3 が地球規模で共通の発生源を持つ可能性の高いことを意味する。一方、Mace Head のように大型藻類の影響が大きい地点や波照間で観測されたアジア沿岸由来の気団はこのラインから外れ、外洋がこれら有機臭素化合物の発生源としてより重要である可能性が示唆された²⁾。

3. 植物による塩化メチル放出量の支配要因の解明：

苫小牧、つくばおよび屋久島低地（亜熱帯）で採取したゼンマイの葉（小羽片）からの塩化メチル放出量は大きな個体差を示したが、気候帯および季節による有意な差は認められなかった。このことから、熱帯林が塩化メチルの最大発生源である理由は、熱帯気候による直接的な環境影響ではなく、塩化メチルを大量に放出する種が熱帯に多いことであると考えられる。つまり、大気中塩化メチル濃度のグローバルな変動は熱帯植物種の変動あるいは植物分布の変化を反映している可能性が高い。このことは、塩化メチルを生態系のトレーサーとして考えるとき、重要なポイントになる。また、つくばと苫小牧のサンプルでは塩化メチル放出量と葉内の塩化物イオン濃度の間に弱い正の相関が見られたが、屋久島のサンプルでは無相関であった。おそらく、葉内における塩化メチル生成に対する塩化物イオン濃度の影響は限定的であると考えられる。また、幼葉からの塩化メチル放出量は成葉に比べてずっと少なく、成長段階が個体差の一因になっている可能性がある³⁾。

以上、ヨウ化メチルについては、数十年スケールの大洋変動のトレーサーとして有望であることが明らかになった。プロモホルム、ジプロモメタンおよび塩化メチルについては、その濃度変動を自然生態系の変動とリンクさせる上で必要となる発生源に関する新たな知見が得られた。

2.2.1.2 自然生態系変動を検出するための VOC トレーサーの開発

(1) 目的と経緯

生態系変動を検出するためのトレーサーとして、本研究では大気中の硫化カルボニル（COS）に着目した。COS は大気中で最も多量に存在する含硫黄ガスであり、成層圏の硫酸エアロゾルの前駆体として働くことで、地球の放射収支や成層圏オゾンの化学に大きな影響を与えている。近年では、COS が CO_2 と同様な機構によって陸上植物に吸収されることを利用して、COS の観測から陸上植物による炭素固定量を把握するための試みが行われており、炭素循環に関する指標成分としての重要性も高まっている。本研究では、COS を生態系変動トレーサーとして利用するために必要な COS の発生・消失プロセスの理解を目的として大気中 COS の連続観測を行うと共に、陸域生態系による COS 吸収量の推定を目的としたフラックス測定手法の開発と森林樹冠上における COS のフラックス測定を行った。

(2) 方法

COS の大気観測は、北海道落石岬の国立環境研究所モニタリングステーションにおいて 2008 年 1 月から行っている。高さ 50 m のタワーから吸引された大気は、ステーション内に設置された大気濃縮に導入され、GC/MS を用いて分析される。測定は毎時間行い、5 回の大気分析毎に定量のための標準ガスの分析を行った。COS は選択的イオンモニタリングモードの $m/z=60$ のイオンを用いて測定され、濃度の定量は重量充填法によって作製された標準ガスとの比較により行った。大気濃度レベルにおける COS の測定精度は約 0.5 % である。

COS フラックス測定ための大気試料採取法には、簡易渦集積法（REA 法）を採用した。REA 法は、上昇流、下降流を一定の流量で別々にサンプリングし、上昇流と下降流に含まれる COS の濃度差からフラックスを推定する手法である。REA 法のための試料採取装置を大気試料採取用および大気試料移充填用ポンプ、試料の一時貯留のためのテドラバッグ、PTFE チューブ、鉛直風に応じて高速で大気の振り分けを行うバルブ、 CO_2 アナライザー、試料サンプリングのためのステンレス製キャニスターなどを組み合わせて構築した。本装置をマレーシア・パソ森林保護区に設置し、2015 年 9 月にフラックス観測を実施した。キャニスターに採取された大気試料は国立環境研究所の実験室において大気濃縮 GC/MS を用いて分析された。

(3) 結果と考察

北海道落石岬で観測された COS 濃度は、大気バックグラウンドレベルである約 500 ppt 前後で推移し、春に極大値、夏から秋にかけて極小値を持つ明瞭な季節変動を示した。このような季節変動は、夏季に最大となる陸上植物による COS 取り込み量の変化を主に反映していると考えられる。時系列データには、季節変動に加えて、数時間～数日間程度の顕著な濃度変動が見られた。こうした短周期の濃度変動について解析を行ったところ、秋から春にかけて、COS と人為起源ハロカーボンである HCFC-22 の間に相関が見られ、東アジア等からの人為的な放出の影響が考えられた。

一方、夏季については HCFC-22 との相関がほとんど認められなかった。そこで、夏季についてより詳しく解析したところ、夜間に COS の濃度が数 ppt ～数十 ppt 程度急減するイベントがしばしば観測され、その時、CO₂ は逆に増加していることが明らかとなった。観測された CO₂ の増加は土壌呼吸に起因する可能性が高いことから、COS の減少は陸域生態系による吸収を反映したものであると考えられた。そこで、北海道の森林サイトにおける土壌呼吸量とイベント時の COS と CO₂ の濃度変動比を用いて、夜間の COS フラックスを約 -15 pmol/m²/s と推定した。これは、既報値の中でも比較的大きく、これまで生態系吸収量が過小見積もりされていたことが示唆された。本研究から、COS を陸域生態系による炭素固定量のトレーサーとして用いるためには、CO₂ のガス交換と独立に起こる夜間の吸収過程を把握する必要があることが示された。

マレーシア・パソ森林保護区におけるフラックス観測では、大気中 COS 濃度は約 600 ppt から 1000 ppt で推移していた。この最大値はバックグラウンド大気濃度の 2 倍に相当する高い値である。このように高濃度の COS が観測された原因として、同時に観測されたベンゼンや塩化メチルなどその他の VOC 組成の特徴やバックトラジェクトリー解析から推定された空気塊の輸送経路から、スマトラ島の大規模泥炭林火災の影響を強く受けたためであると考えられる。また、フラックスは最大で -1400 pmol/m²/s に達したが、これはこれまでの報告例よりも数倍以上大きい (図 16)。一般に大気から森林への COS 吸収速度は大気中 COS 濃度の増加に対して線形応答することから、バックグラウンドの最大 2 倍に相当する高濃度の大気 COS だけでは数倍以上大きいフラックスを説明できない。このため、この期間のデータについては森林火災に由来する高濃度 COS の移流の影響を強く受けたことにより、大気 - 森林間の COS 乱流輸送量を正確に測定できていない可能性がある。一方で、COS フラックスの日変化にはイソプレンと逆相関が見られた (図 16)。イソプレンは光合成に伴っ

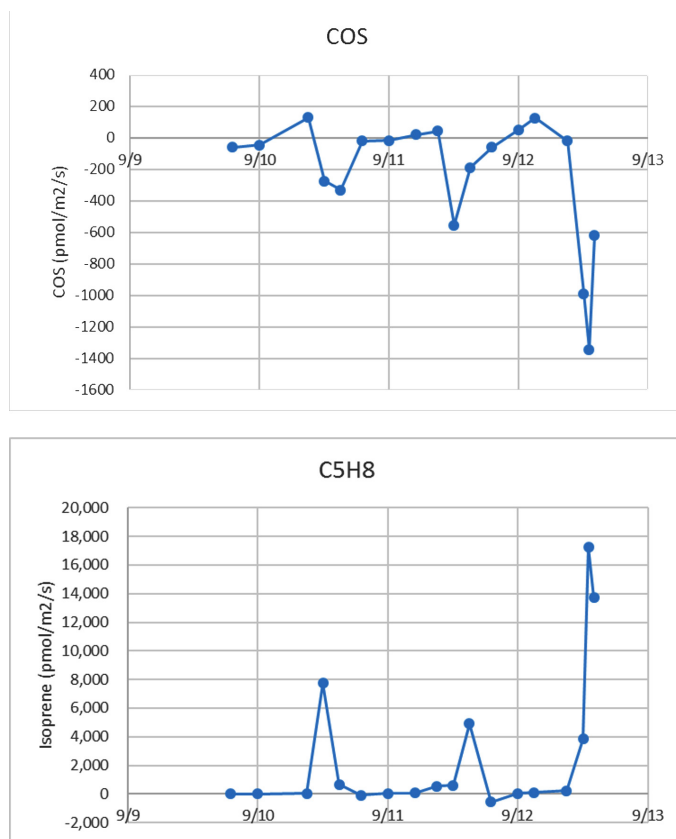


図 16 2015年9月にマレーシア・パソ森林保護区で観測された COS (上図) とイソプレン (下図) のフラックス

て植物葉中で生合成される代表的な揮発性有機化合物であり、強い日射と高い葉温を反映して日中に森林から大気へ放出される。COS はイソプレンの大きな正のフラックスが観測された9月13日に大きな負のフラックスを示したことから、観測されたCOSの大気から森林へのフラックスは光合成に伴う植生によるCOS吸収によるものと考えられる。今後は本研究で開発したREA測定法を水平一様かつ移流の影響の少ない条件に適用することにより、大気-森林間のCOSガス交換プロセスの理解が進み、広域の陸域生態系変動を反映するトレーサーとして活用すると期待できる。

2.2.1.3 ハロゲン化合物の同時多成分測定法の開発と日本海深層循環研究への応用

(1) 目的と経緯

クロロフルオロカーボン類（通称フロン類、以下CFCs）は工業用途として開発、使用され、1930年代頃より大気中に放出されている。その一部は大気・海洋間気体交換過程を通して各化合物に固有の溶解度で海水に溶け込み、海水中では分解しないため、海水中に溶け込んだときの各CFCsの濃度比は大気のそれを反映している。したがって、これらの海水中における正確な濃度比を求めることで目的とする水塊が海面にあった時代を推定することが可能となる。CFCsの一種である CCl_3F （CFC-11）及び CCl_2F_2 （CFC-12）が1930年代から大気中濃度を急激に増加させたのに対して、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ （CFC-113）は1970年代頃より増加させているため、CFC-11及びCFC-12は過去40～50年、CFC-113は過去20～30年の水塊トレーサーとしての役割を担ってきた。しかしながら、モントリオール議定書の制定により各CFCsの大気濃度の増加が抑制されたため1990年代以降の濃度比はほぼ一定か減少傾向となっており、日本海のような深層循環のスケールが比較的早い海域のトレーサーとして活用することが難しくなってきた。一方で大気中の SF_6 濃度は、CFCsに比べると極めて低濃度ではあるが、1970年代から急激に放出が始まり、現時点でも増加を続けている。そこで本研究は、これら4つの化合物を同時に定量する方法を新たに開発するとともに、その濃度比の組み合わせを利用して過去10～50年程度の比較的最近の海水流動の解析法を開発する。

日本海では、北西部が冬季の冷たい季節風によって冷やされることで、密度が増加した表層水が海底付近まで沈み込む、いわゆる熱塩循環によって日本海底層水と呼ばれる深層水塊を形成すると推測されている⁴⁾。この形成過程はちょうど北部北大西洋で見られる深層水形成と同じであり、日本海が「モデル大洋」と呼ばれる所以でもある。この日本海底層水は外洋の海洋大循環のおおよそ20分の1程度の時間スケールで循環していると推測されことから、温暖化に対する環境影響の応答が早いと考えられる。近年、日本海底層水中の溶存酸素濃度が過去数十年間にわたって漸減していることが報告され、同時に深層海水中の水温がわずかに上昇傾向にあることも分かってきた⁵⁾。世界中の研究者は、この変動を温暖化の影響で日本海底層水の新たな形成が停滞したためであると評価してきたが、その変動と原因を繋ぐプロセスに関する具体的な研究は皆無である。そこで本研究では、本プロジェクトで開発するハロゲン化合物の同時定量法を、日本海深層循環のトレーサーとして利用することにより、日本海底層水を含む深層水塊の形成域やその起源、あるいはその循環過程の変化の検出を目指した。

(2) 方法

Vollmer and Weiss⁶⁾は、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ（ECD-GC）2台を用いて、CFC-11、CFC-12、CFC-113並びに SF_6 を同時に分析するシステムを開発した。彼らは約350 mLのガラスアンプルに海水を封入して実験室に持ち帰り、その全量を脱気して定量した。その後、Bullister and Wisegarver⁷⁾は、船上においてECD-GC2台を用いてCFC-11、CFC-12並びに SF_6 を同時に分析する方法を提案したが、おそらく測定感度の問題からCFC-113は測定項目から除外された。日本海のような縁辺海の観測では比較的小型の観測船が用いられるが、実験室や電源容量の制約により、2台のガスクロマトグラフと前処理装置を設置出来ない場合がある。また、船舶にECD-GCを設置して分析を開始するまでには数日を要する上、ECD-GCは検出部に放射性物質（⁶³Ni）を使用するため国内法により海外に持ち出せないなど制約も多い。そこで本研究では、Bullister and Wisegarver⁷⁾を参考にして、ECD-GC1台を用いて小型で省電力なCFC-11、CFC-12、CFC-113並びに SF_6 を同時に分析するシステムの開発を行った。

海洋観測については、国内外の観測船による航海を利用して2010～2012年に日本海の水深2500 mを越す3つの海盆(日

本海盆、大和海盆、対馬海盆)の広範囲にわたって、CTD/RMS(現場型水温塩分深度計/ロゼット式多層採水器)を用いて海水特性の鉛直分布を測定するとともに、海面から海底直上までの最大24層で多層採水を行った。

(3) 結果と考察

ハロゲン化合物の同時多成分測定に関わる分析装置のライン図を図17に示す。このシステムは、Bulsiewicz *et al.*⁸⁾のキャピラリー分離法及びTanaka and Watanabe⁹⁾、Bullister and Wisebaeger (2008)⁷⁾のマルチガス分離部分を参考にして設計された。前処理装置の全高、横幅、奥行きは約110 cm、60 cm、50 cmである。海水中のCFCs及びSF₆を脱気して濃縮する部分とそれらの気体を完全に分離する部分に分けられ、特に分離部分は合計8個の分離カラムを並列及び直列に接続することでガスクロマトグラフィー1台のみでCFCs及びSF₆の4成分を完全に分離して高精度かつ高感度で定量することを可能にした。海水に溶存するCFC-11、CFC-12、CFC-113及びSF₆の分析精度は、それぞれ0.87%、0.49%、0.42%及び0.54%を達成した。なお、分析に使用する海水はおよそ200 mLであり、得られた分析精度はECD-GC2台を用いて各成分を個別に測定した既存の分析法と同等かそれ以上に本システムが高精度であることを示唆している。図18は同システムを北海道大学所属練習船おしよる丸の一般居室(学生食堂の一角)に設置したときのものである。小型化及び省電力化によって、実験室として整備されてない狭い環境においても運用が可能となった。

2011～2012年に日本海盆東部・大和海盆間及び日本海盆西部・対馬海盆間で得られたCFC-11、CFC-12及びCFC-113濃度の鉛直断面を図19に示す。水深1000 m～2200 mにかけては、それぞれのトレーサーに水平勾配がほとんど見られず、1000 kmを超える広い範囲において同じような来歴を持つ水塊で占められていると考えられる。一方で、水深の深い日本海盆東部と大和海盆では水深2200 m以深で明らかな濃度勾配が見られた。大和海盆のCFC-12濃度は日本海盆に比べて約1.8倍高く、CFC-11濃度では約1.6倍、CFC-113濃度では約1.2倍高かった。これは各トレーサーの大気濃度の経年変化が異なることを反映していると考えられる。そこで本研究では、各トレーサーの鉛直分布及び水温・塩分の情報から、水深1000 mから2200 mまでを深層、2200 m以深を底層と定義した。

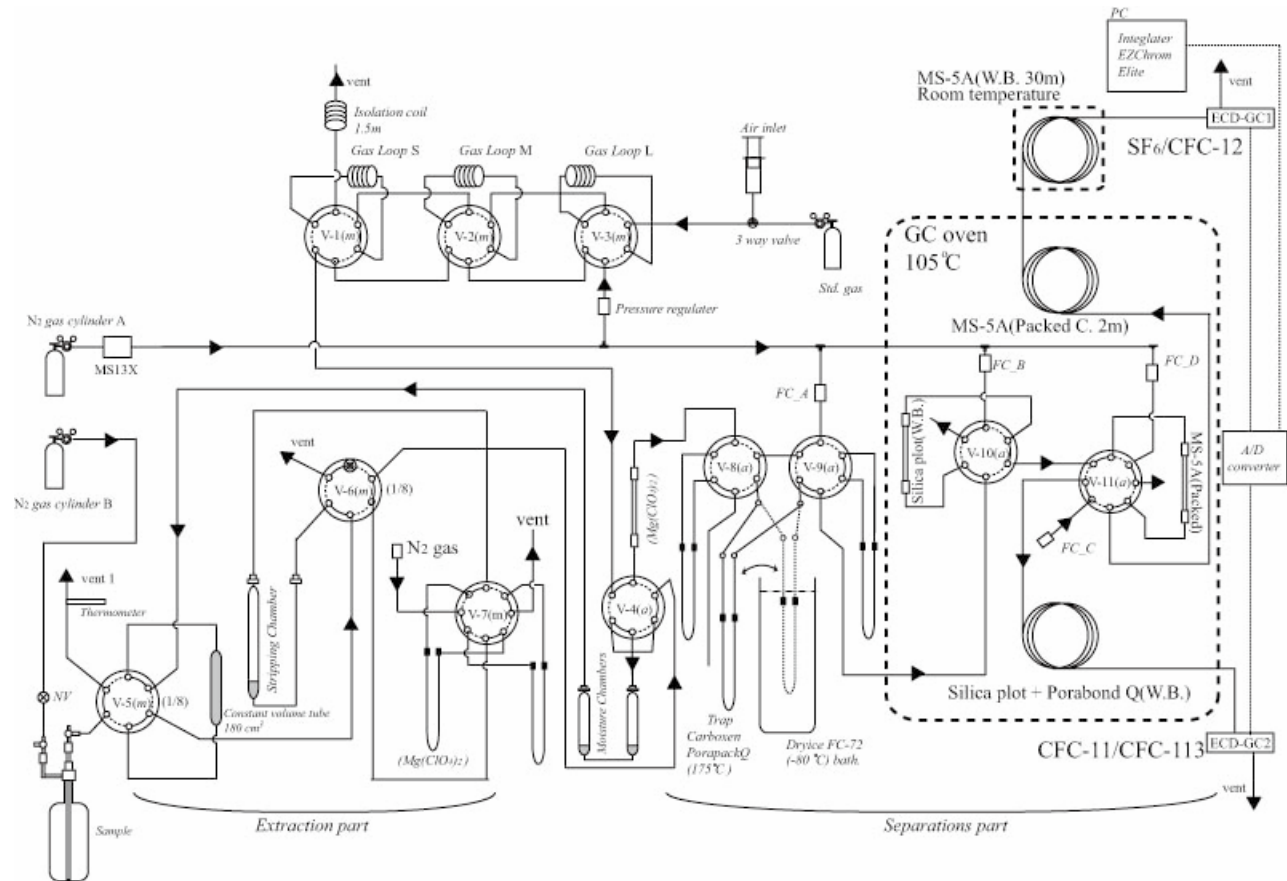


図17 本研究によって開発されたCFCs及びSF₆分析装置のライン図



図 18 本研究で開発された溶存ハロゲン化合物の多成分同時定量装置の外観

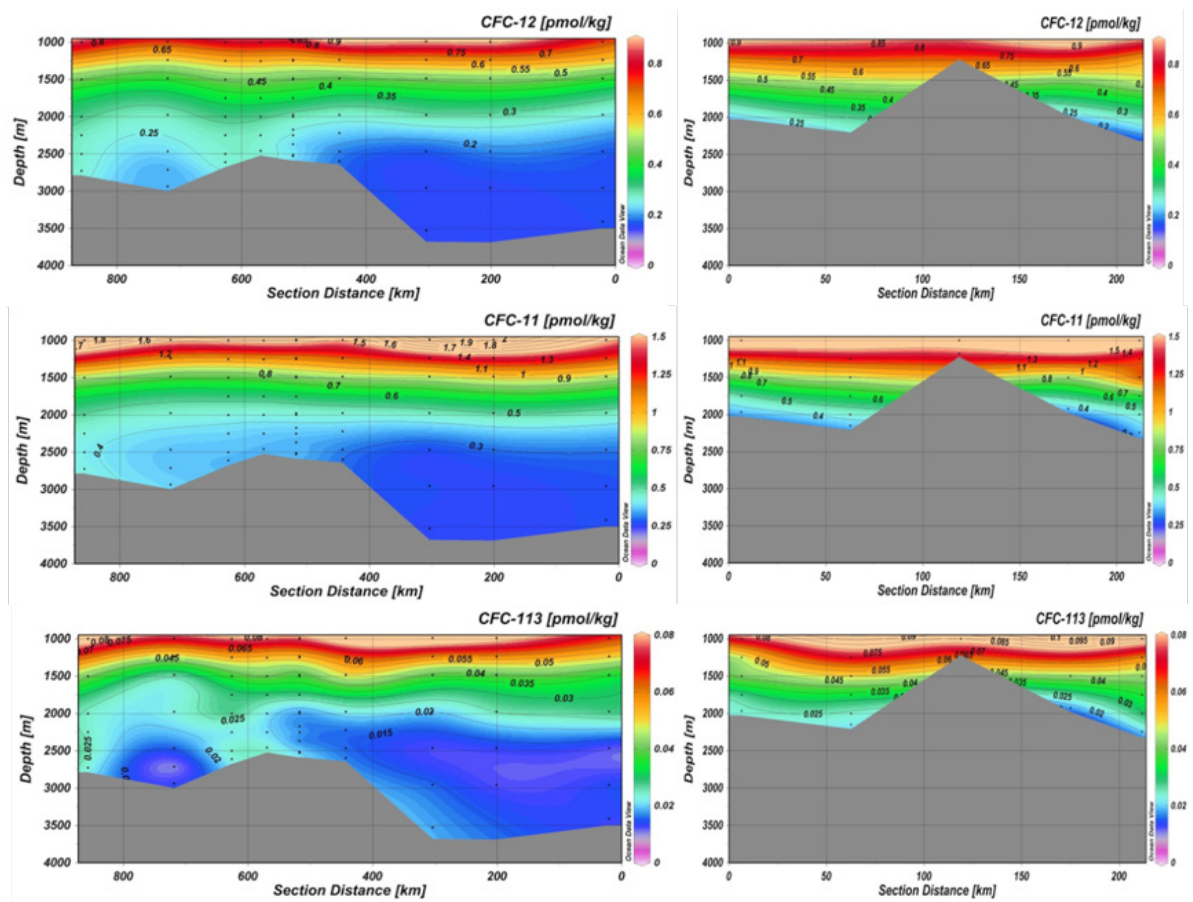


図 19 2011～2012年に観測されたCFC-12(上図)、CFC-11(中図)、CFC-113(下図)濃度の鉛直断面図
(左図: 左側から大和海盆～日本海盆東部域、右図: 左側から対馬海盆～日本海盆西部域)

次に、各 CFCs の溶解度を用いて測定した海水中の溶存 CFCs 濃度を見かけ上の大気濃度 (pCFCs) に換算し、pCFCs と大気 CFCs 比の経年変化とを比較することで、測定された各海水が大気と接していた (海面に存在していた) 年代、すなわち各海水の形成年代を推定した。その結果、pCFC-12/pCFC-11 比を用いた形成年代は深底層の大部分で 1960 年代を示していた。大気中の CFC-11 及び CFC-12 濃度は 1940 年代より急激に増加したため 1960 年代に比べて現在の濃度のほうが一桁以上高いことを考慮すると、この結果は現在の熱塩循環が過去より大幅に弱まっていることを強く示唆しているものと思われる。一方、大気濃度が 1970 年代から急激に増加した CFC-113 を用いた pCFC-12/pCFC-113 比を用いた形成年代は 1980 年代を示した。これは、1970 年以降においても熱塩循環が完全に止まってしまったわけではないことを示唆している。そこで、大気濃度と同じ CFCs 濃度を持つ表層水が毎年冬季に一定量ずつ深層水や底層水に直接取り込まれると仮定して、CFCs の大気への放出が始まった 1930 年から観測を実施した 2011 年までの間、深層水や底層水中の CFCs 濃度がどのように変化するかをシミュレーション計算した。そして、我々の観測結果に最もフィットする「表層水が深底層水に寄与している割合 (寄与率)」を求めた (表 4)。なお、CFC-113 の大気中濃度の増加が始まった 1970 年代を境に、便宜上、1930 ~ 1975 年を old 期間、1976 ~ 2011 年を new 期間と定義した。

new 期間における南部大和海域深層・底層への寄与率は、old 期間に比べて 15 ~ 20 %、日本海盆深層・底層においても 30 ~ 40 % まで急激に低下していた。これは日本海で観測されている深層水塊における溶存酸素濃度の減少傾向の原因が熱塩循環の弱化であるという仮説を強く裏付けるものである。この結果は、日本海の熱塩循環の弱化傾向を定量的に解析した、世界ではじめての成果である。

表 4 各海域の 1975 年以前 (old) と以降 (new) における表層水の寄与率 (X)

	深層水 (水深 1000 ~ 2200 m)			底層水 (水深 2200 m 以深)		
	X (old) %/yr	X (new) %/yr	X (new)/X (old) x 100	X (old) %/yr	X (new) %/yr	X (new)/X (old) x 100
日本海盆	1.10	0.33	30 %	0.31	0.13	41 %
北部大和海域	1.21	0.27	23 %	0.47	0.14	31 %
南部大和海域	1.68	0.35	21 %	1.04	0.16	15 %
対馬海盆	1.48	0.31	21 %			

2.2.2 同位体をトレーサーとした環境中化学物質の動態解析手法開発 (サブテーマ 2)

同位体計測技術をより多くの元素の同位体測定へと拡張していくとともに、生物、土壌、水など様々な環境試料の分析に応用できる試料前処理法も含めたその高度化 (高精度化、微量試料分析法開発など) を進めた。特に、国際的な取り組みが進められている水銀の同位体高精度分析法の確立、自然・人為起源の様々な物質の発生源探索や動態解明のトレーサーとして注目される炭素の放射性同位体などの計測技術の高度化を推進することにより、化学物質や大気中粒子状物質などの動態解析への利用を目指した同位体計測法の技術基盤整備と体系化を図り、確立された計測技術を用いて実際の環境分析を実施した。

2.2.2.1 水銀同位体精密測定法の開発に基づく天然物質中の水銀同位体比変動に関する研究

(1) 目的と経緯

近年、水銀は地球環境汚染物質として研究および対策が進められている。環境中に存在する水銀の発生源の推定や挙動・動態を明らかにするためには、物理化学反応や状態変化によって変動する追跡指標 (トレーサー) を計測する必要がある。そこで本研究では、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICP/MS) を用いて、天然のトレーサーとして有望な水銀同位体比を高精度で計測するシステムの開発と、魚などの環境試料に含まれる水銀の同位体比分析手法の開発を行った。

(2) 方法

通常、天然に存在する金属元素の安定同位体比変動は 20 パーミル (%) 以下であることと、イオン化ポテンシャルが比較的高く、揮発性のある水銀の同位体比を精密に分析するために、プラズマイオン源を備え、16 個の検出器で同時に同位体を計測可能な MC-ICP/MS (図 20) を用いた¹⁰⁾。そして水銀同位体比計測のために還元気化装置と脱溶媒試料導入装置の 2 台の試料導入系を接続した。通常、高精度な金属元素の同位体比分析を実施するためには、イオン交換樹脂や元素分離用レジンを用いた主成分除去を行い、対象元素だけを濃縮する前処理操作が必要となる。しかしながら水銀は比較的揮発性と化学反応性が高いために、そうした操作で同位体比が変動してしまう可能性がある。そこで 2～3% の塩化スズ溶液の化学還元反応を用いて、溶液中の水銀だけを気化させて単離することができる還元気化装置を採用した (図 20)。さらに、正確な同位体比を計測するためには、分析装置内部で発生する同位体質量差別効果を補正する必要がある。質量分析では分析元素をイオン化させて、加速し、その後電場と磁場がある真空中を運動させて、検出器で異なる同位体のイオン電流に対応するシグナル強度を計測する。この一連の流れの中で、検出器で計測した同位体比と、イオン源に導入された元の同位体比と系統的な相違が生じることが知られている¹⁰⁾。そこで本研究で開発した分析システムでは、脱溶媒試料導入装置から同位体比既知タリウム金属の溶液を添加して、同時に同位体比を計測した。

開発した水銀同位体分析システムで得られた実測値のデータ解析は、MC-ICP/MS 制御プログラムに組み込まれているデータ解析ソフトウェア (NICE) と表計算プログラムで自動に実行するプログラムを構築した。NICE で構築した解析プログラムでは、各同位体のシグナル強度にゼロ補正、ベースライン補正、干渉補正を施し、測定中の 10 秒間隔の積分値を 50 回計測した平均値を実測値となるように設定した。そして、質量差別補正係数の算出には脱溶媒試料導入装置から添加する国際標準タリウム金属の既知同位体比と実測値から、指数関数的な補正係数を算出するアルゴリズムによって、水銀同位体実測値から最終的な同位体比計測値を算出するデータ解析メソッドを構築した： $(^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl})_{\text{認定値}} = (^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl})_{\text{計測値}} \times (^{205}\text{Tl}_{\text{原子量}}/^{203}\text{Tl}_{\text{原子量}})^f$ 。その後計測値は、挟み込み法と呼ばれる繰返し測定する水銀標準液の同位体比計測値から算出した装置のドリフト補正係数 $[(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{ドリフト補正値}} = \{ (^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{認定値}} \times (^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{計測値}} \} / \{ (^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{0.5 \text{ 認定値-前}} \times (^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{0.5 \text{ 認定値-後}} \}]$ を適用し、国際的なルールに従った国際標準水銀溶液 (NIST 3133) とのずれを % 単位とする千


											Nu Plasma II (MC-ICP/MS)	
											Coolant Arガス	13.0 L/min
											Aux Arガス	0.8 L/min
											Neb Arガス	3.0 psi
											Mix Arガス	1.0 L/min
											プラズマ出力	1300 W
											加速電圧	6 kV
検出器	L3	L1	Ax	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7		
同位体	¹⁹⁶ Hg	¹⁹⁸ Hg	¹⁹⁹ Hg	²⁰⁰ Hg	²⁰¹ Hg	²⁰² Hg	²⁰³ Tl	²⁰⁴ Hg	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb		

図 20 多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた水銀同位体分析システム、通常の測定条件、そして検出器の配置構成 (水銀：Hg、タリウム：Tl、鉛：Pb)

分率のデルタ (δ) 値 [$\delta^{202}\text{Hg} = \left[\frac{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{ドリップト補正值}}}{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{NIST3133}}} - 1 \right] \times 1000$] と、7つある水銀同位体のうちの3個の質量差別比較をする大文字のデルタ (Δ) 値 [$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} \times 0.252)$] を算出した¹¹⁾。

MC-ICP/MS による測定方法に加えて、環境試料へ応用するために分析前処理方法の検討も実施した。開発した水銀同位体比分析システムで高精度な精密同位体分析を実施するためには、8～10 mL の 5 % 塩酸と 2 % 硝酸の混酸溶液、もしくは 5 % 過マンガン酸カリウムと 10 % 硫酸の混酸溶液に 10～20 ng の水銀が含有している溶液が必要となる。また魚などの生物試料と底質ではマトリックスが異なるために、通常異なる前処理方法が必要となる。そこで、本研究では、国際標準物質の NRCC DORM-2 (ツノザメの筋肉)、ERM-CE464 (マグロの筋肉)、NIES No.13 (ヒト毛髪)、ERM-CC580 (河口底質)、SRM-1944 (水路底質) を用いて、異なる環境試料の加熱酸分解方法の検討を実施し、水銀濃度と同位体比計測の精度管理を実施した。そして明確になった問題等を解決した後、沖縄近海で採取されたマグロの筋肉試料と沖縄トラフで採取した海底堆積物を均質化と粉末化を行い、分析前処理実施後に水銀同位体比計測を実施した。

(3) 結果と考察

本研究で開発された MC-ICP/MS による水銀同位体分析に潜在する質量差別効果は、実測値と補正值の計測結果から、約 0.973 倍と推計された (図 21a)。質量差別補正係数は測定中に大きく変化することなく、誤差は 0.1 % 以下であった。本研究では、脱溶媒試料導入装置から既知同位体比のタリウム金属のエアロゾルをアルゴンキャリアガス内に添加して、その測定値から補正係数を算出する方法を確立した。その一方、水銀同位体比は還元気化装置で発生させた水銀蒸気をキャリアガス内に添加しているために、エアロゾルのマトリックスで算出した補正係数をガス状元素の補正係数に適用することは、異なるマトリックスによる同位体分別効果を引き起こしている可能性があるために、更に計測技術の高度化を推進する必要がある。

水銀同位体比分析用に開発された加熱酸分解方法で分析前処理を施した異なるマトリックスの環境試料の水銀同位体比は概ねこれまでに報告されている参照値と一致した (図 21b)。本研究では約 0.2～0.5 g の粉末試料に、濃硝酸 3 mL、濃塩酸 5 mL、そして比抵抗値が 18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$ の超純水を 5 mL 添加してマイクロ波加熱酸分解を実施して溶液にした。その後一塩化臭素と塩酸ヒドロキシルアミンを添加して、約 2.5 ng/mL の濃度になるように希釈して水銀同位体比を計測した。標準物質は、含有する水銀の 95 % 以上が無機水銀の底質試料、含有する水銀の 90 % 以上がメチル水銀の魚試料、そして魚介類を摂食してメチル水銀に暴露し、含有する水銀の 95 % 以上がメチル水銀のヒト髪試料である。こうした異なるマトリックス、異なる化学形態、そして異なる蓄積経路と状態変化を介した水銀が蓄積している試料の水銀同位体比変動が、統計学的に異なる値を示すことから、天然の水銀同位体比をトレーサーとした環境中化学物質の動態解析に応用できることが考えられる。

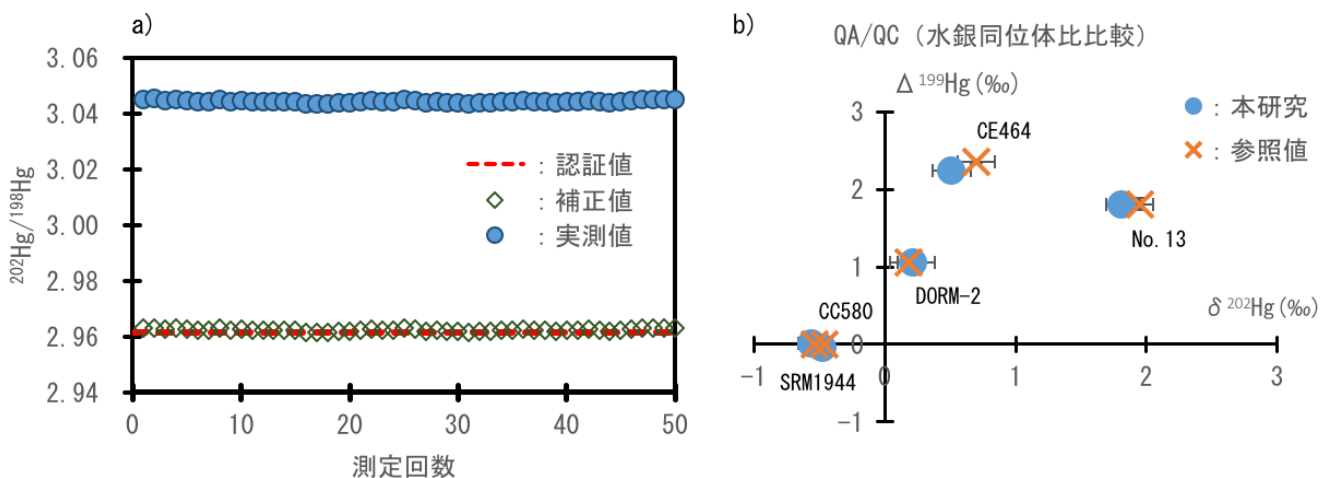


図 21 a) 開発した解析プログラムによる実測値と補正值の差異と認証値との比較。

b) 最適化した加熱酸分解法で前処理をした国際標準試料の水銀同位体比とその参照値の比較。

参照値の引用元：NRCC DORM-2¹²⁾、ERM-CE464¹³⁾、NIES No.13¹⁴⁾、ERM-CC580 と NIST SRM1944¹⁵⁾

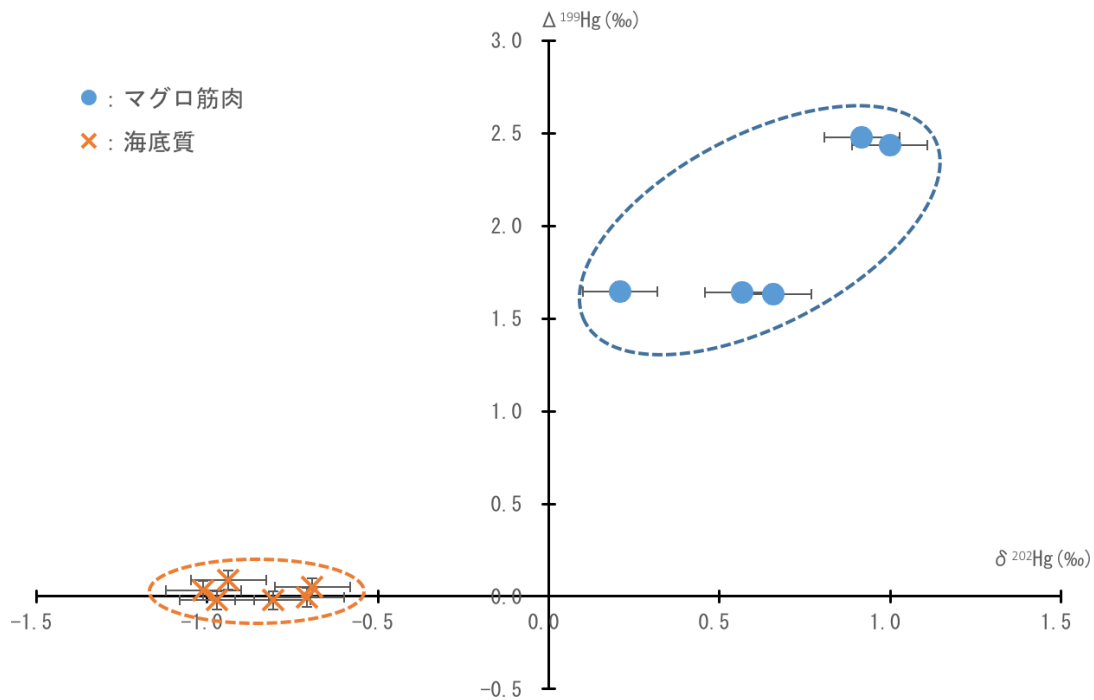


図 22 沖縄近海で採取されたマグロの筋肉片と沖縄トラフ海底質の水銀同位体比分布

水銀同位体比をトレーサーとした動態解析の応用では、沖縄近海で採取されたマグロの筋肉片と、沖縄トラフで採取された底質試料の水銀同位体比は大きく異なることが判明した (図 22)。底質試料は概ね $\delta^{202}\text{Hg}$ が $-0.6 \sim -1.1 \%$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約 0 の間で変動し、マグロは $\delta^{202}\text{Hg}$ が $0.3 \sim 1.0 \%$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ が約 $1.6 \sim 2.5 \%$ であった。こうした異なる同位体比は、堆積および蓄積経路の過程で受けた化学反応や状態変化に依存していることが知られている¹²⁾。水銀循環において、生物に多く含まれているメチル水銀の主要な生成場は底質だと考えられている^{13), 15)}。しかしながら、沖縄周辺では海底質とマグロの異なる水銀同位体比と、マグロに蓄積している水銀の $\Delta^{199}\text{Hg}$ 値が高く、これまでの先行研究で観測された生成物と反応物中の $\Delta^{199}\text{Hg}$ 値の変動幅から、マグロに蓄積しているメチル水銀の $\Delta^{199}\text{Hg}$ 値を同等まで上げる化学反応が紫外線による脱メチル化反応しか分かっていないことから (図 23)、水深 1000 メートルで光の届かない海底質で生成されたメチル水銀がマグロに蓄積しているとは考えにくく、光が届く表層および中深海水層にメチル水銀の生成場があることが考えられる。このように生態系に属する異なる環境試料の水銀同位体比を天然のトレーサーとして計測することによって、生物に蓄積している水銀の起源や、蓄積過程における水銀の挙動や動態を明らかにすることができる可能性が高く、動態解析手法となり得る。

2.2.2.2 ^{14}C 同位体をトレーサーに用いた現在・過去の炭素循環、炭素動態解明に向けた開発研究並びにその応用研究

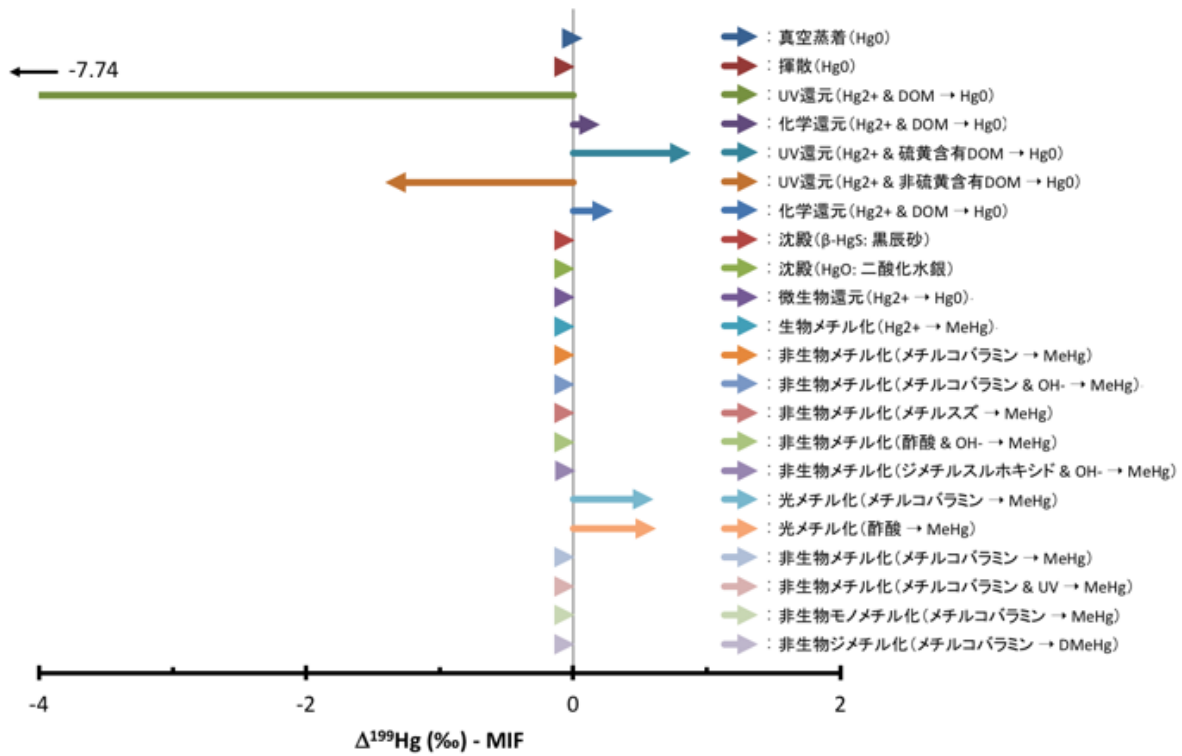
(1) 目的と経緯

本研究では、微量 ^{14}C 同位体計測手法の開発の開発並びに環境研究への実際の応用研究を実施した。微量 ^{14}C 同位体計測においては、低バックグラウンドでのグラファイト試料の作成が重要である。そのためには、現代炭素の混入をできるだけ低減する必要があり、特別の作製システムを構築した。完成した低バックグラウンド試料作製システムを用いて、海底コアから有孔虫試料を採取して過去の海洋循環変動の復元を行い、PM2.5 試料からは試料に含まれる化石燃料燃焼起源等の知見を得ることに成功した。以下、有孔虫の測定例を中心に方法並びに結果をまとめる。

(2) 方法

本研究では、グラファイト試料作成のための真空ラインの整備を行った。加速器質量分析計で C1 スタンダードを用いて数十マイクログラム炭素での現代炭素の混入について検討を行った結果、数十マイクログラムの微量試料の前処理時に、

生成物中水銀の質量非依存同位体比変動(最大値)



反応物中水銀の質量非依存同位体比変動(最大値)

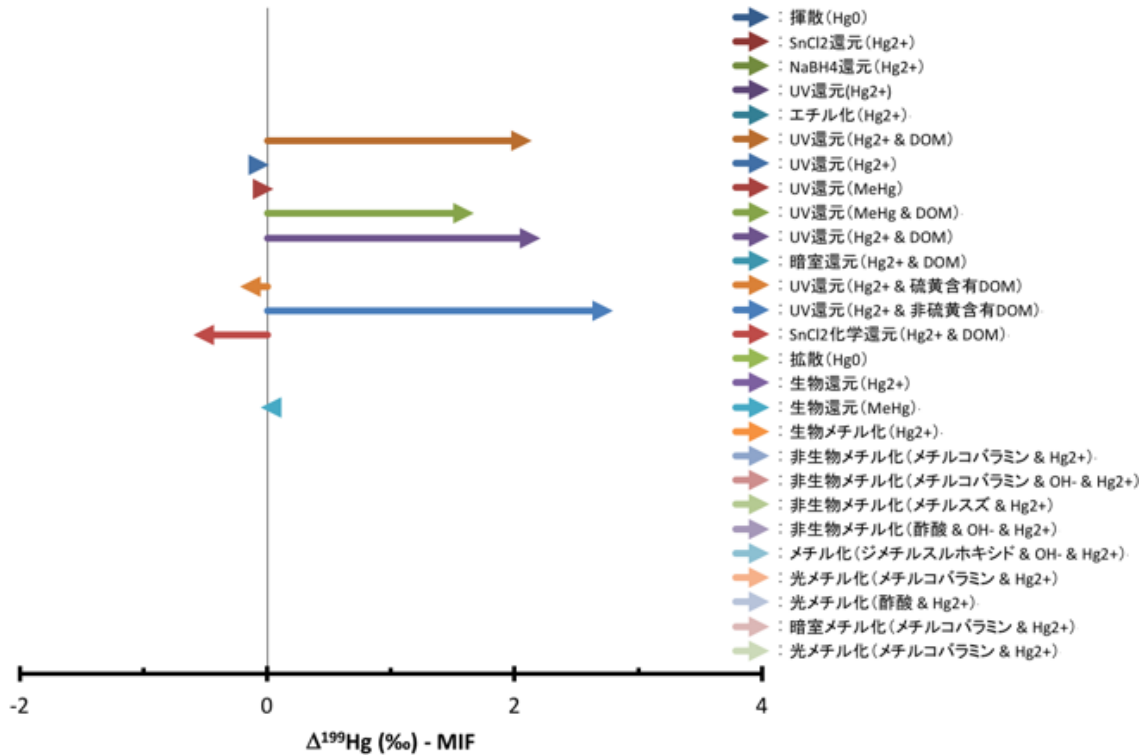


図 23 これまでに報告されている様々な物理化学的現象による反応物と生成物における最大 Δ 値変動幅の編集

現代炭素としての混入量を0.1 マイクログラム炭素以下に抑えたグラファイト生成条件を確立した (図 24)。また同様の炭素量で作成した HOXII スタンダードによる同量の C6 スタンダードの計測を行い、保証値から ± 5 pMC 内で計測できることを確認した (図 25)。これらの手法を下に、環境研究への応用についてさらに研究を進めた。

下北半島沖、水深 1179 m で採取された海底堆積物コアを用い、採取された海底堆積物コアを厚さ 1 ~ 2 cm に分割し、堆積物中に保存されている浮遊性有孔虫、底生有孔虫化石を顕微鏡で観察しながら分離して取り出し洗浄後、それらの有孔虫化石の微量 ^{14}C 測定を行い、当時の中・深層水の年代を算出した。

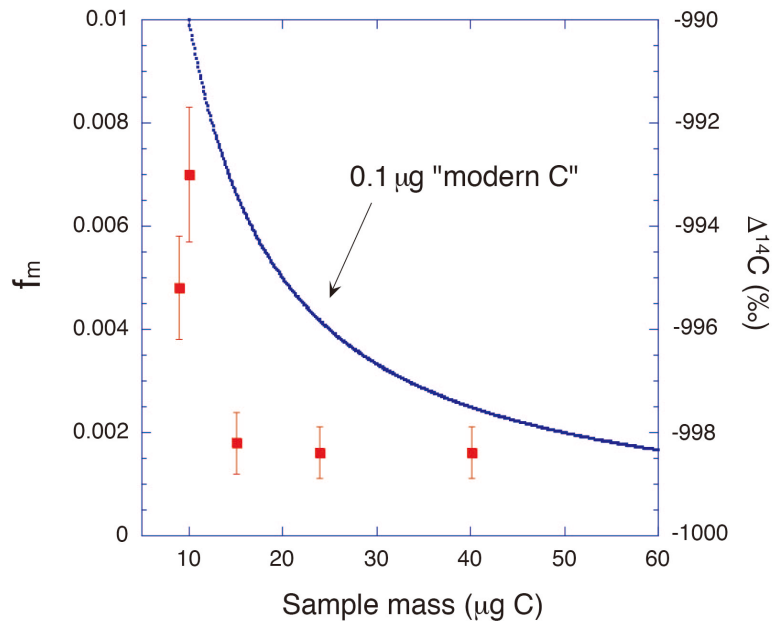


図 24 AMSバックグラウンド確認用 ^{14}C スタンダード (NIST-C1) による微量炭素量 (数十マイクログラム炭素) グラファイトの計測結果

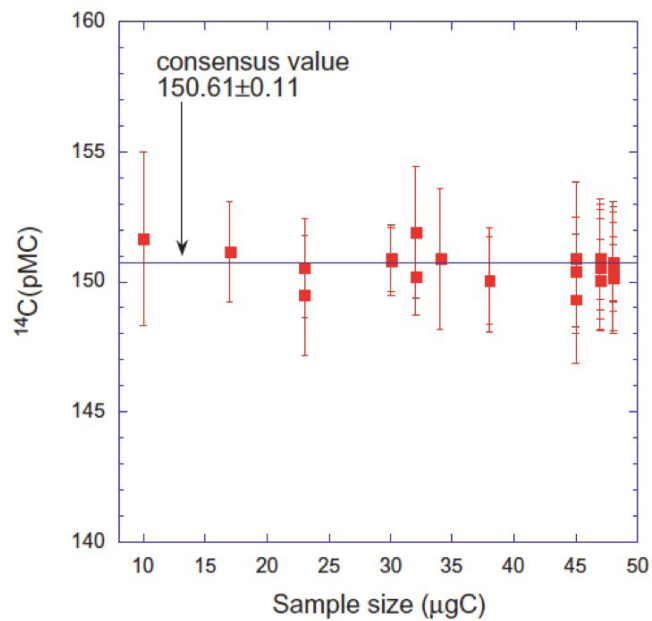


図 25 ^{14}C 計測用スタンダード (IAEA-HOXII) による NIST-C6 スタンダードの計測結果 —微量炭素量 (数十マイクログラム炭素) での検討結果

(3) 結果と考察

最終退氷期後期に当たる 12000 年前から 500 年前までの期間について、浮遊性有孔虫及び底生有孔虫の放射性炭素年代測定から、北太平洋中・深層水循環変動の復元を行った。千年スケールの時間分解能で北西太平洋の中・深層水の年代を算出したところ、極めて大きな変動が明らかとなった（図 26）。特に 7500～6000 年までの期間には、中・深層水循環の変動が大きく、わずか数百年の期間に大きく変動していたことが示された。解析を進めた結果、南半球における偏西風帯の南北移動が関連していることが判明した。すなわち、偏西風帯が南へ移動することにより、南極大陸周辺の風成循環のメカニズムが大きく変化した結果、南極表層海流が強まり、北大西洋起源の深層水の湧昇量の増加を促した。それにより、表層水の塩分が大きく増加することとなり、南極海起源の新たな深層水形成が活発化した。一方、もう一つの深層水である北大西洋高緯度（グリーンランド沖）に端を発する北大西洋深層水の形成がこの時期活発になっており、南北両半球における深層水形成が同調していた可能性も見つかった。最終退氷期の南北両半球における深層水形成の強弱と連動した温暖化、寒冷化のモードは、逆位相の関係（バイポーラーシーソー）を持つことがアイスコアの記録からわかっているが、完新世には、バイポーラーシーソーメカニズムが成立せず、同位相で変動している可能性が見つかった。このことから、完新世においては、バイポーラーシーソーと異なる新たなメカニズムの存在する可能性を提唱するものであり、今後の研究の進展が期待される。以上、微量 ^{14}C 同位体計測による環境研究への応用例として過去の海洋循環変動の復元例を示したが、微量計測による環境研究への応用例は、本研究で実施した応用研究にとどまらず、PM2.5 微量粒子エアロゾル、ブラックカーボンの発生源解明などの大気化学研究など、その応用分野は幅広く、本研究により開発された微量 ^{14}C 同位体計測手法の意義は大変高いものと考えられる。

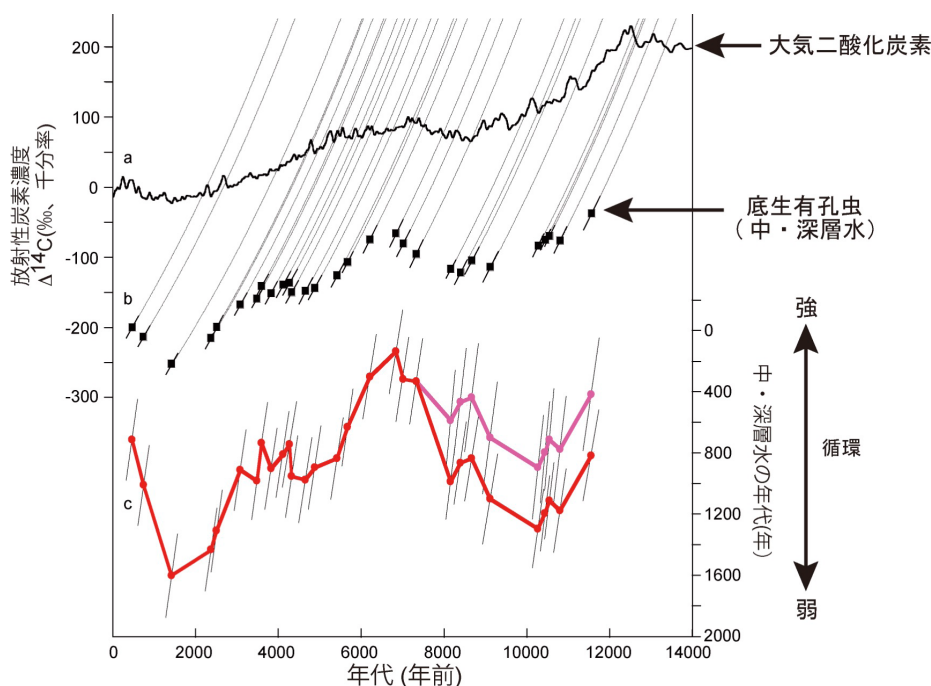


図 26 過去 12000 年にわたる北西太平洋における中・深層水の年代の変遷（赤とピンクの実線）年代が小さいほど、循環が活発になったことを表す。下北沖水深 1200 m で採取された柱状堆積物コアより回収した微化石（底生・浮遊性有孔虫）の ^{14}C 微量測定より復元¹⁶⁾

引用文献

- 1) Yokouchi, Y., Y. Nojiri, D. Toom-Sauntry, P. Fraser, Y. Inuzuka, H. Tanimoto, H. Nara, R. Murakami, and H. Mukai (2012) Long-term variation of atmospheric methyl iodide and its link to global environmental change, *Geophysical Research Letters*, 39, L23805.
- 2) Yokouchi, Y., T. Saito, J. Zeng, H. Mukai, S. Montzka (2016) Seasonal variation of bromocarbons at Hateruma Island, Japan: implications for global sources, *Journal of Atmospheric Chemistry*, doi:10. 1007/s10874-016-9333-9.

- 3) Yokouchi, Y., A. Takenaka, Y. Miyazaki, K. Kawamura, and T. Hiura (2015) Emission of methyl chloride from a fern growing in subtropical, temperate, and cool-temperate climate zones, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(6), 1142-1149.
- 4) Sudo, H. (1986): A note on the Japan Sea Proper Water. *Progress in Oceanography*, 17, 313-336.
- 5) Gamo, T. (1999): Global warming may have slowed down the deep conveyor belt of a marginal sea of the northwestern Pacific: Japan Sea. *Geophysical Research Letters*, 26, 3137-3140.
- 6) Vollmer, M.K. and R.F. Weiss (2002): Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air. *Marine Chemistry*, 78, 137-148.
- 7) Bullister, J.L., and D.P. Wisegarver (2008): The shipboard analysis of trace levels of sulfur hexafluoride, chlorofluorocarbon-11 and chlorofluorocarbon-12 in seawater. *Deep-Sea Research*, 55, 1063-1074.
- 8) Bulsiewicz, K., H. Rose, O. Klatt, A. Putzka and W. Roether (1998): A capillary-column chromatographic system for efficient chlorofluorocarbon measurement in ocean waters. *Journal of Geophysical Research*, 103, 15959-15970.
- 9) Tanaka, S.S. and Y.W. Watanabe (2007): High accuracy method for determining nitrogen, argon and oxygen in seawater. *Marine Chemistry*, 106, 516-529.
- 10) 武内章記 (2016) マルチコレクター ICP 質量分析装置による金属安定同位体分析, *ぶんせき*, No.5, 158-163.
- 11) Blum, J.D. and B.A. Bergquist (2007) Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 388 (2), 353-359.
- 12) Bergquist, B.A. and J.D. Blum (2007) Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems, *Science*, 318 (5849), 417-420.
- 13) Gehrke G.E., J.D. Blum, D.G. Slotton and B.K. Greenfield (2011) Mercury isotopes link mercury in San Francisco Bay forage fish to surface sediments, *Environmental Science and Technology*, 45, 1264–1270.
- 14) Yamakawa, A., Takeuchi, A., Shibata, Y., Berail, S., F.X.-Donard, O. (2016) Determination of Hg isotopic compositions in certified reference material NIES No. 13 Human Hair by cold vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Accreditation and Quality Assurance*, 21 (3) 197-202.
- 15) Foucher, D., Ogrinc, N., Hintelmann, H. (2009) Tracing mercury contamination from the Idrija mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements, *Environmental Science and Technology*, 43, 33-39
- 16) S. Rella, and M. Uchida (2014) A Southern Ocean Trigger for Northwest Pacific Ventilation during the Holocene? *SCIENTIFIC REPORTS*, 4, 4046, DOI: 10. 1038/srep04046.

2.3 先端的分光遠隔計測技術の開発に関する研究

次世代の地球観測衛星センサーに必要な計測手法、データ解析手法の開発を目的とし、能動分光センサーおよびハイパースペクトルセンサーに関する2つのサブテーマの研究を行う。サブテーマ1は次世代センサーとして提案中の大気・植生ライダーの原理検証とデータ解析技術の開発を行う。サブテーマ2は生態系監視への応用を狙ったハイパースペクトル(分光イメージング)センサーのデータ解析技術の開発と評価を行う。

人工衛星や宇宙ステーションからの環境計測を目的として先端的な分光計測に基づく環境遠隔計測技術を開発し、我が国の次世代地球観測衛星用センサーの開発と利用に必要な技術基盤を確立することを目的とする。能動型センサーとしてはJAXA/ESAのEarthCARE衛星に搭載される高スペクトル分解ライダー(ATLID)を、受動型センサーとしては同衛星に搭載されるマルチスペクトルイメージャ(MSI)と経産省のハイパースペクトルセンサー(HISUI)を想定する。

2.3.1 サブテーマ1：次世代能動型分光センサーの開発に関する研究

(1) 目的と経緯

宇宙ステーションや低高度軌道衛星への搭載を想定した新しい能動型センサーとして提案されている植生・大気ライダーについて、原理検証とデータ解析・利用手法の研究を行う。特に、測定波長の選定と地上原理検証実験、2次元検出器の評価、データ利用を含むシミュレーションが主要課題となる。(なお、センサー提案は、東北工業大学、情報通信研究機構などとの協力で進める。)また、現在JAXA(宇宙航空研究開発機構)とESA(European Space Agency)の協力で開発されているEarthCARE衛星に搭載される高スペクトル分解ライダー(ATLID)とマルチスペクトルイメージャ(MSI)を想定して、エアロゾルについて能動センサーと受動センサーの複合解析手法を開発する。EarthCAREシミュレーターを用いた評価を行うとともに、既存のCALIPSO(Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation)とMODISデータに適用し、高スペクトル分解ライダーやラマンライダーの地上観測データとの評価も行う。以下、植生・大気ライダーに関する研究を「宇宙ステーション搭載植生ライダー」とし、EarthCARE搭載ライダーおよびイメージャの複合解析手法に関する研究を「EarthCARE搭載ライダー・イメージャ」と記載する。

(2) 方法

【H23年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダーについて、イメージングライダーシステム概念を検討する。また、660 nmと1064 nmのレーザーを用いた植生指数の測定に必要なNd:YAGレーザーの基本波の2波長(1064 nmと1320 nm)を同時発振する技術検討を行う。EarthCARE衛星ライダー・イメージャについては、ATLIDの解析アルゴリズム検証用データの取得を目的とし、洋上でのライダー観測を実施する。

【H24年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダーについて、前年度の多波長レーザーの検討に続き、植生ライダーの大きな特徴であるマルチビームの送信を行うための光学手法の基礎的検討を行う。EarthCARE搭載ライダー・イメージャ研究については、複合解析アルゴリズムの開発および検証のために、スカイラジオメーターの広域地上ネットワーク(SKYNETおよびAERONET)のデータ(光学的厚さ、一次散乱アルベド、粒形分布、屈折率)の集積およびデータセット作成を進める。

【H25年度】

引き続き宇宙ステーション搭載植生ライダーの技術検討(特にマルチビーム送信システムおよび信号シミュレーターの開発)を進めると共に、EarthCARE衛星搭載ライダー・イメージャの複合データ解析アルゴリズムのデータプロダクトの検証手法について検討を行う。

【H26 年度】

引き続き宇宙ステーション搭載植生ライダーのキー技術のひとつであるマルチビーム送信系についての技術評価および樹高測定についての大気を含むシミュレーション評価を進める。EarthCARE 衛星搭載ライダー・イメージャー複合解析アルゴリズムの開発を進めるとともに、検証データの創成のために高機能ライダーによる地上連続観測とデータの蓄積を開始する。

【H27 年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダーの技術検討をより詳細化していく。EarthCARE 搭載 ATLID および MSI との複合解析アルゴリズムの開発を進めると共に、検証のための地上ライダー観測システムの整備を関連研究課題と連携して進める。

(3) 結果と考察

【H23 年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダーについて、イメージングライダーシステムの概念を検討し、具体的な測定感度のシミュレーションを行い、測定が原理的に成立することを確認した（図 27）。また、660 nm と 1064 nm のレーザーを用いた植生指数の測定に必要となる Nd:YAG レーザーの基本波の 2 波長（1064 nm と 1320 nm）を同時発振する技術について実験的検討を行い、原理的に実現可能であることを確認した。

また、EarthCARE 衛星搭載 ATLID の解析アルゴリズム検証用データを取得するために高スペクトル分解ライダーを研究船「みらい」に搭載しインド洋において 3 ヶ月間の集中観測を行い、データ解析を実施した（図 28）。この他、EarthCARE 打ち上げ後の検証実験を想定した多波長高スペクトル分解ライダー、ラマン散乱ライダーの研究を並行して行った。

【H24 年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダーについては、JAXA において技術検討が開始され、また、データの利用についてもサイエンスチームで検討が開始された。マルチビーム送信を行うための光学手法の基礎的検討を数値シミュレーションにより実施し、その実現可能性に目処をつけた。また、植生ライダーによる大気観測の可能性について検討するための測定信号シミュレーターの開発を進めた（図 27）。

EarthCARE 搭載ライダー・イメージャーを用いた複合解析アルゴリズムの開発および検証のために、スカイラジオメーターの広域地上ネットワークのデータの集積およびデータセット作成を開始した。データの自動取得および集積を目指し、ネットワークにより接続された観測サイト（オンラインサイト）からの自動データ処理システムの構築を行った。オフラインサイトに関するデータ取得については今後別途検討する。

【H25 年度】

引き続き宇宙ステーション搭載植生ライダーの技術検討を行うとともに、EarthCARE 衛星 ATLID および MSI との複合データ解析アルゴリズムの開発およびデータプロダクトの検証手法の開発に関する研究を行った。検証に関する研究ではライダーネットワーク（AD-Net など）と放射計による観測ネットワーク（SKYNET など）の利用を想定した検討を行った。その結果、マルチパラメーターライダー（多波長ラマン散乱ライダー、多波長高スペクトル分解ライダー）により、ATLID の測定パラメーターを含む多くのパラメーターを測定し、解析に用いるエアロゾル種毎の光学モデルの検証を同時に行う手法の有効性が示された。これによって、異なる測定波長や測定パラメーターのライダー観測の整合性も明らかになり、CALIPSO と ATLID のエアロゾル観測データの連続性の確保も可能となる。

【H26 年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダーのキー技術のひとつであるマルチビーム送信系について技術評価を行った。また、樹高測定についての大気を含むシミュレーション評価を行った（図 27）。ライダーと分光イメージャーの複合利用によるエアロゾル観測について、JAXA の RA 課題と連携して EarthCARE 搭載 ATLID および MSI のための複合解析アルゴリズムの開発

を進めた (図 29)。また、多機能ライダーおよびライダーとスカイラジオメーターなどを組み合わせた地上観測による解析アルゴリズムの検証手法も開発した。また、現在運用中の米国の地球観測衛星 CALIPSO と ATLID のデータの連続性を確保するための検証データを取得するために、高性能ライダーである高スペクトル分解ライダーによる地上連続観測を国立環境研究所敷地内(茨城県つくば市)にて開始した。本ライダーでは、H23 年度に実施した船舶搭載 532 nm 高スペクトル分解ライダーを導入するとともに、EarthCARE 搭載 ATLID と同様な測定パラメーターの取得を目的として、波長 355 nm での粒子消散係数を独立に得るためにラマン散乱ライダー技術も導入し、更に偏光解消度を測定する機能も付加した。これにより多機能 (消散係数測定、偏光解消度測定、多波長測定 (1064、532、355 nm)) ライダーを実現した。将来的には、波長 355 nm でのラマン散乱ライダー技術をファブリペロエタロン干渉計を用いた高スペクトル分解ライダー技術で置き換えることで、ラマン散乱ライダー技術では困難な昼間観測を実現する予定であり、その技術開発を進めている (図 30)。

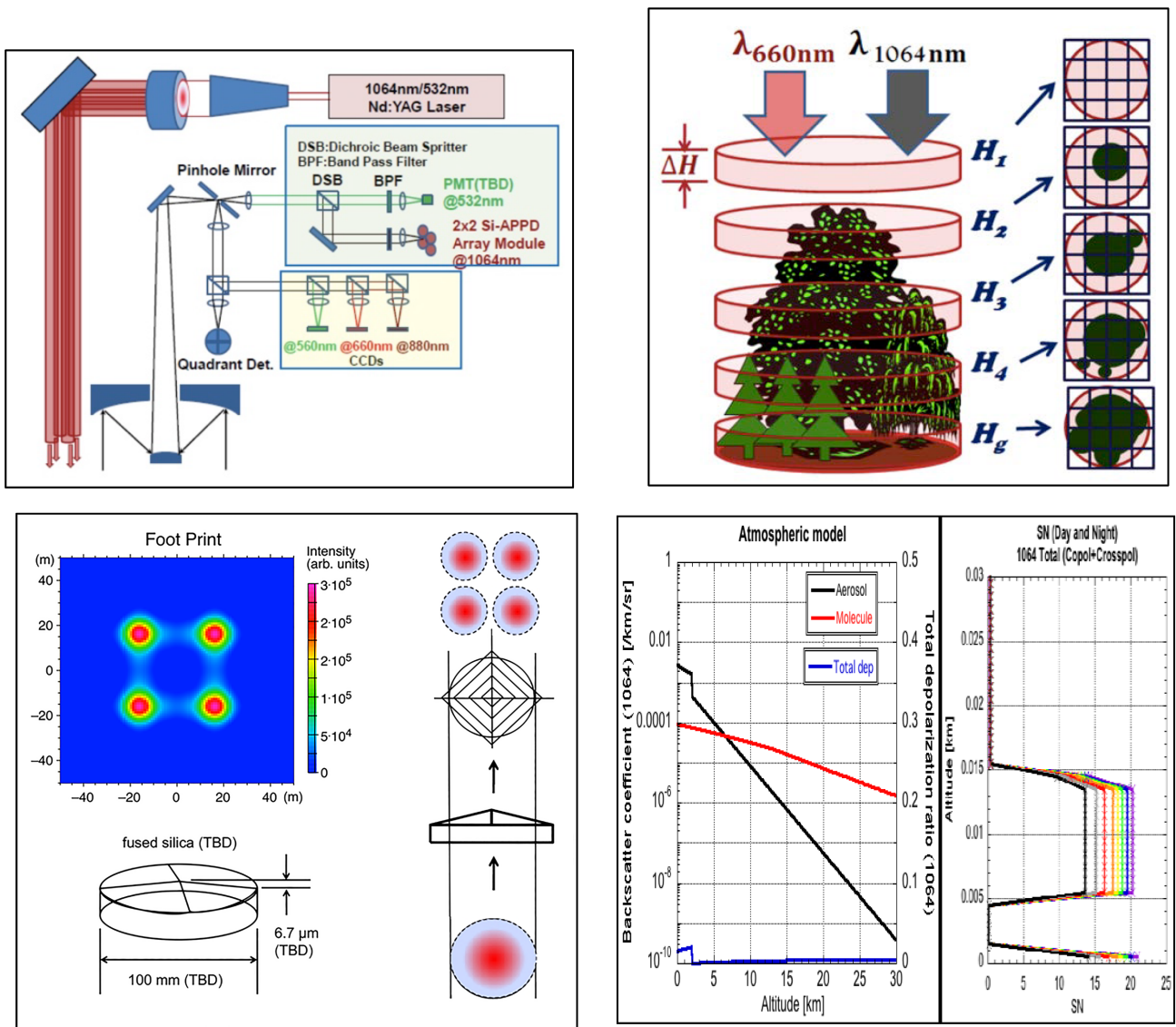


図 27 宇宙ステーション搭載植生ライダーに関する技術検討

(左上) 植生ライダーシステム概要 (右上) 樹冠高度を測定するための基本概念 (左下) 4分割マルチビーム送信を行うためのウェッジプリズムを用いた光学手法の基本概念とそのシミュレーション結果 (右下) 樹高測定についての大気を含む信号シミュレーションの例 (シミュレーションで用いた大気モデル (左) と SN 比 (右)。信号計算では実大気を考慮してエアロゾルの光学的厚さを変化させ、SN 比結果に反映されている (黒色が光学的厚さが最も高く、紫色が最も小さい)。

【H27 年度】

宇宙ステーション搭載植生ライダー（MOLI）の技術検討を JAXA のサイエンスチームにおいて継続するとともに、MOLI を用いた大気観測の可能性について再検討した。MOLI では観測機能が植生に特化され簡素化されているが、大気の光学的厚さや雲頂高度および雲頂の空間的な構造などの有用な観測が可能であることが分かった。

EarthCARE 搭載 ATLID および MSI との複合解析アルゴリズムの開発を前年度に引き続き行い、新たに最適化法を活用した数値スキームの導入を果たした。また、EarthCARE の検証のための地上ライダー観測システムの整備を関連研究課題と連携して進め、ラマン散乱ライダー技術を導入した多波長ラマンライダーによる地上ネットワーク観測を開始した（図 30）。

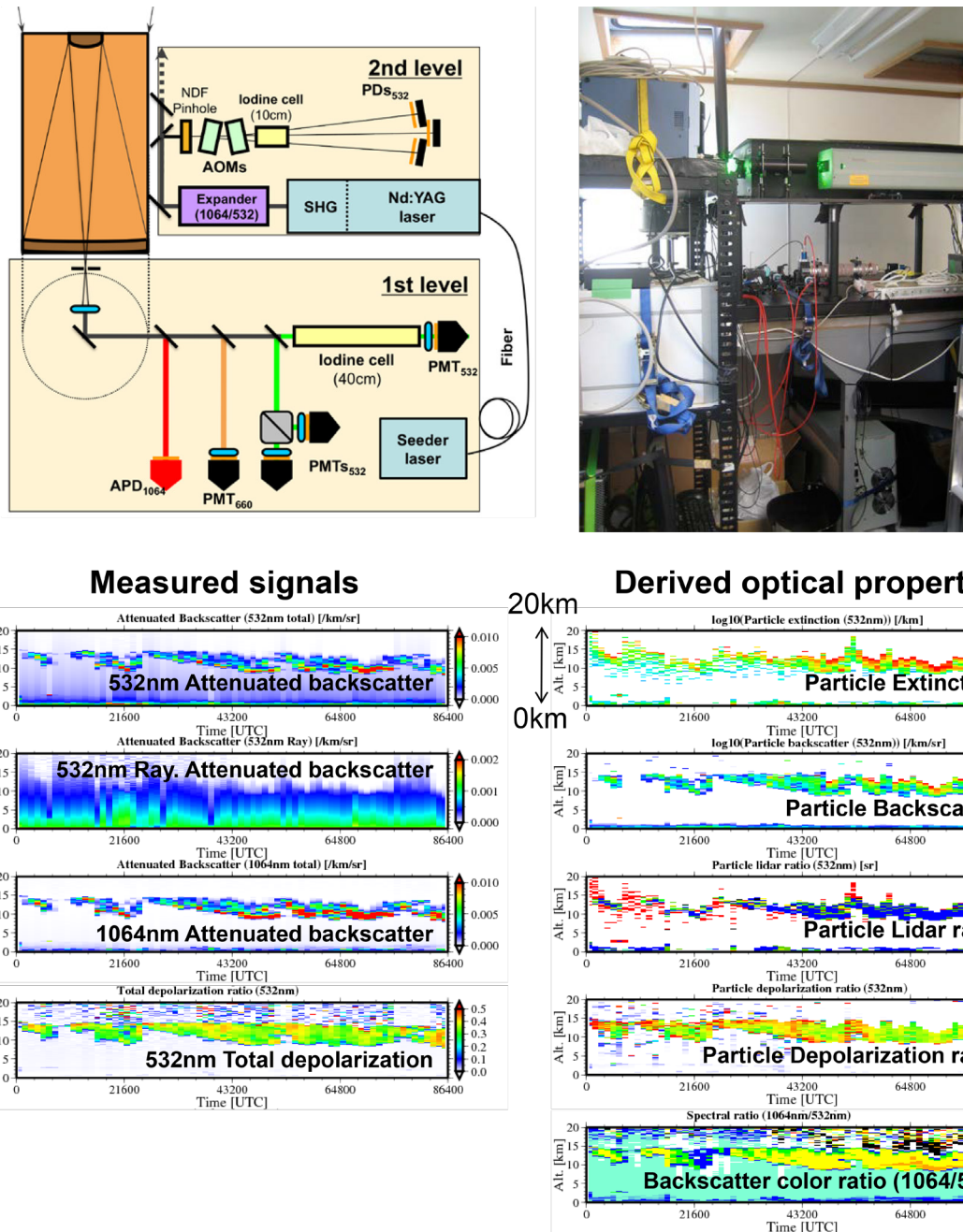


図 28 船舶搭載高スペクトル分解ライダー

（上）システム概要および外観（下）測定データ（左）および導出された粒子光学特性（右）

本ライダーには、波長 532 nm での高スペクトル分解ライダー技術が導入されたと共に、波長 532 nm での偏光解消度および 1064 nm での散乱信号測定機能も付加された。また、水蒸気プロファイル測定のために、波長 660 nm での水蒸気ラマン散乱測定機能も付加された。

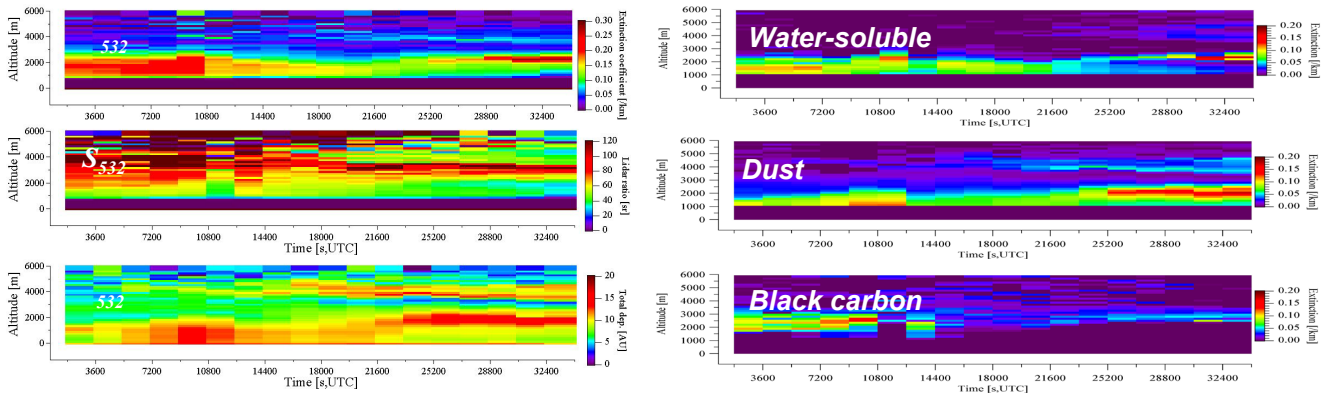


図 29a EarthCARE 搭載ライダー・イメージャー複合解析アルゴリズム

ATLID 単体アルゴリズムによるエアロゾル種プロダクト（水溶性粒子 (water-soluble)、鉱物ダスト (dust) および黒色炭素 (black carbon)）の例。複合解析アルゴリズムは、ATLID 単体アルゴリズムの概念を拡張し、4 種エアロゾル（水溶性粒子、鉱物ダスト、黒色炭素、海塩粒子）に加え、水溶性粒子および鉱物ダストの粒径を推定する。

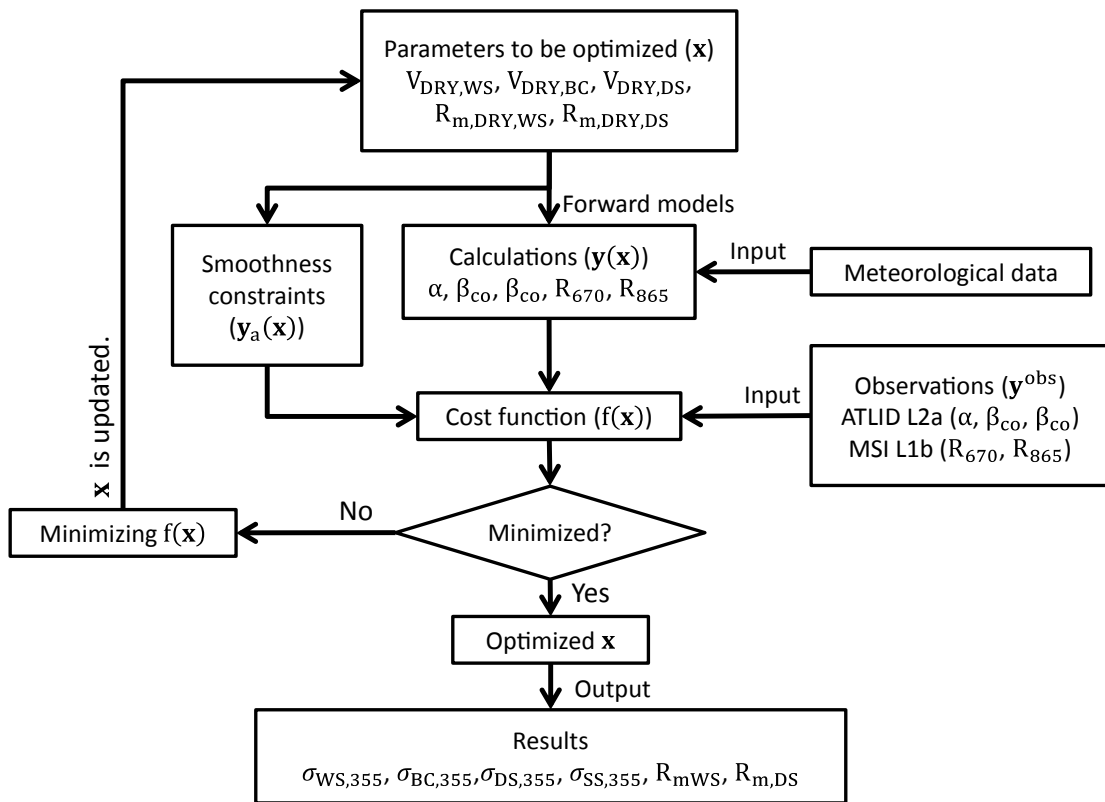


図 29b EarthCARE 搭載ライダー・イメージャー複合解析アルゴリズム

アルゴリズムの解析の流れ。ATLID で得られる波長 355 nm での消散係数、後方散乱係数、偏光解消度および MSI の波長 670 および 865 nm での反射強度、及び海上風速データを入力データとして用いる。最適化法により逆問題を解き、4 種エアロゾルの消散係数および水溶性粒子および鉱物ダストの粒径（モード半径）を推定する。

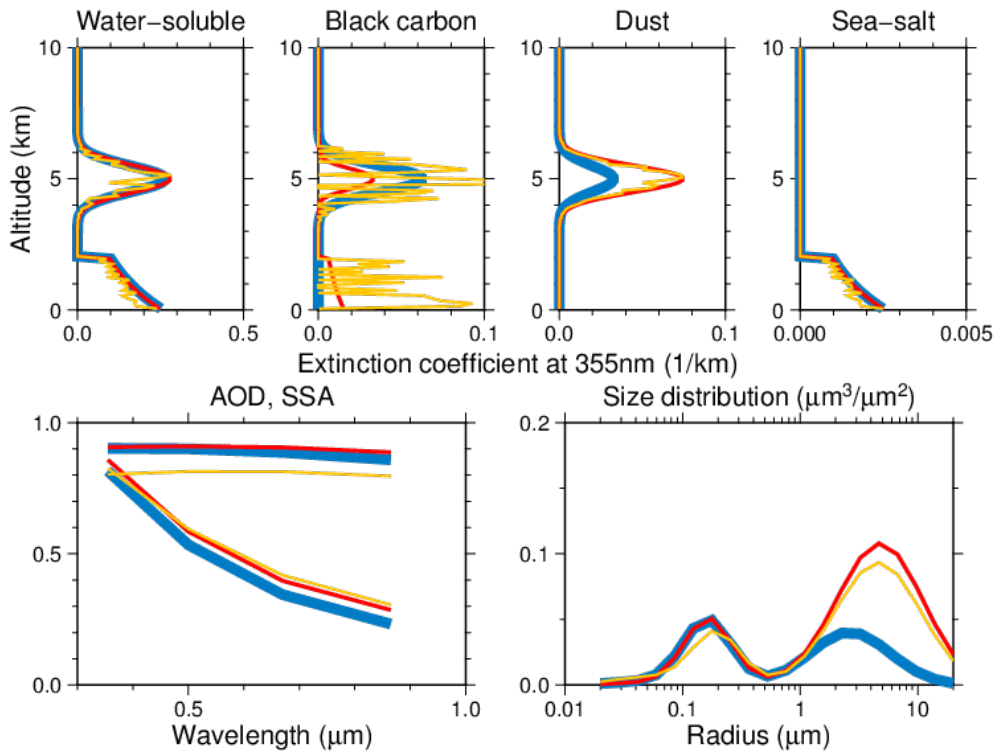


図 29c EarthCARE 搭載ライダー・イメージャー複合解析アルゴリズム

複合アルゴリズムの性能評価の例。ATLID および MSI のシミュレーションデータに本アルゴリズムを適用して誤差解析を行った。青が真値（シミュレーションデータ）、赤が測定誤差無し、黄が測定誤差有りの場合のアルゴリズムの適用結果となる。

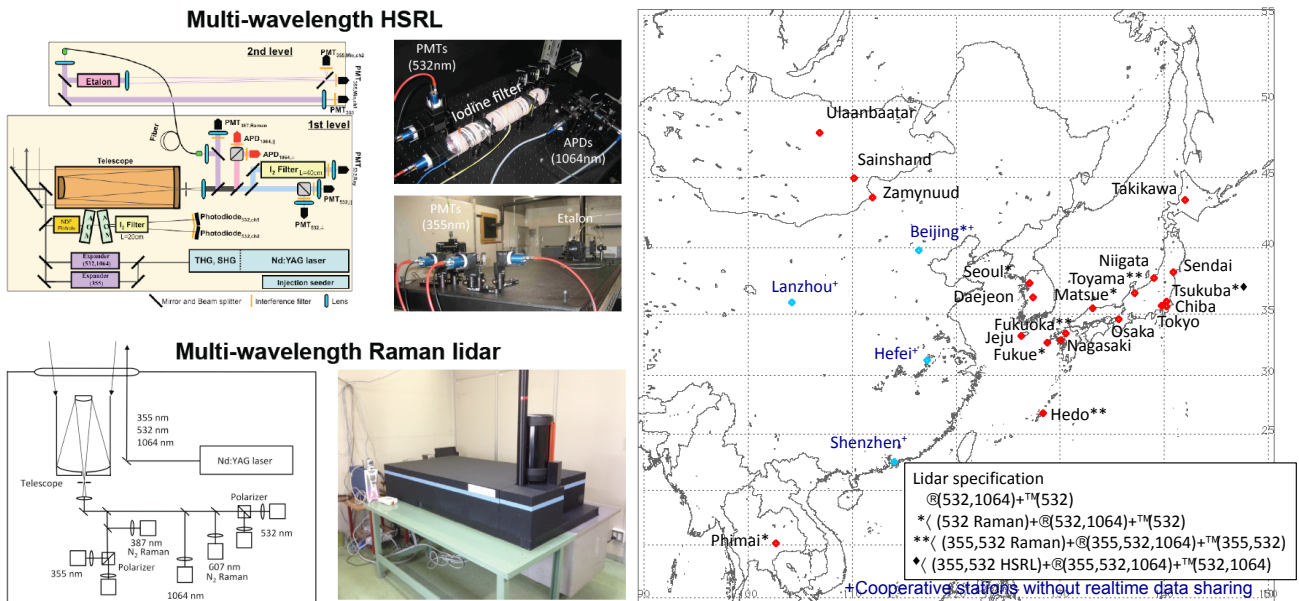


図 30 多機能ライダーによる地上観測

(左) 地上ネットワーク観測用多機能ライダーシステム (右) 地上ライダーネットワーク AD-Net の観測サイト
多機能ライダーは、AD-Net 観測サイトである、つくば、福岡、沖縄、富山に設置され、連続測定が行われている。

2.3.2 サブテーマ2：分光イメージングセンサーの解析手法に関する研究

(1) 目的と経緯

環境分野におけるハイパースペクトル（連続分光イメージング）センサーの実利用に必要な基盤的なデータ処理技術の開発を行うとともに、その有効性を地上や航空機からのハイパースペクトル観測データを用いて評価する。特に脆弱な生態系の一つであるサンゴ礁については、白化後のサンゴの回復状況等をサンゴ及び藻類の分光特徴を用いて監視する技術の開発を重点的に進める。さらに我が国の衛星搭載ハイパースペクトルセンサーを用いた環境監視を行う際の指針を示すとともに、新たな応用事例の予備的評価を行う。

(2) 方法

ア) 熱帯地域における炭素循環を把握する上で、熱帯雨林の光合成について定量的に評価することは極めて重要である。しかし熱帯雨林の光合成は様々な環境要因によって左右されるため、その正確な評価は困難であった。特に光利用効率（Light Use Efficiency, LUE）については、PRI（Photochemical Reflectance Index）が提案されているが、その熱帯雨林における有効性は未だ十分に評価されていない。

そこで本研究ではマレーシアの熱帯雨林において、地上観測による樹冠の連続分光反射率データを用いて様々な植生に関する指標を算出し、その値とLUE、気象パラメーターの間の関係を調べた。

イ) 衛星搭載ハイパースペクトルセンサーによって取得されたデータを長期間にわたる環境監視に利用するためには、観測値の相対的な関係（相対校正精度）を担保する必要がある。そこで本研究では非常に長い期間に渡って安定した反射率を有すると考えられる月面を用いた校正（月校正）を想定し、我が国の月探査衛星（かぐや）に搭載された可視近赤外分光計（スペクトルプロファイラ）のデータを用いて、月面分光反射率の測光特性（反射率の日射／観測幾何条件依存性）のモデル化を行い、月面反射率モデルの構築を進めた。

ウ) サンゴ礁は様々な人為的要因、気候的要因により、近年その環境が著しく脅かされている生態系である。ただしサンゴ礁は熱帯・亜熱帯域の沿岸域、離島域の広い範囲に散らばって分布しているため、定常的なモニタリングを長期的に実施することは容易ではない。一方、衛星や航空機等によるリモートセンシングでは広域の繰り返し観測を実施可能だが、海面より上からの観測になり、海面における太陽光の反射や潮位を含む水深の影響があるため、その底質の判別精度は必ずしも高くない。このため本研究では可視近赤外域において底質の連続分光観測を行う航空機ハイパースペクトルリモートセンシングによる底質分類に着目し、その精度を現地調査データを用いて検証した。

エ) 主要な温室効果ガスである二酸化炭素（CO₂）やメタンは工場・発電所等の大規模点排出源からも排出されるが、その排出量については一部の発展途上国等では統計データやその公表体制が整備されていないこと等により、十分な精度での算出が困難である場合がある。本研究では我が国が開発中の宇宙用ハイパースペクトルカメラにより、発電所等の点排出源から排出されたCO₂の検出が可能か、大気中の放射伝達計算を含む数値計算による予備的評価を試みた。

オ) 衛星搭載ハイパースペクトルセンサーは、その高いデータ発生レートと狭い刈り幅のため、雲がなくS/Nの良いデータを多数取得するためには、慎重かつ詳細な機器運用計画を立案する必要がある。特に環境監視の場合には特定の対象を繰り返し観測する必要があるため、制約はさらに厳しくなる。そこで衛星搭載ハイパースペクトルセンサーの運用期間全体を通じた長期運用シミュレーションを行うソフトウェアを開発し、被雲率、ポインティング角、観測時間等の様々なパラメーターを取り込んだシミュレーションにより、ハイパースペクトルセンサーを用いた環境監視を行う際の長期運用計画の決定に資する知見を得ることとした。

(3) 結果と考察

ア) マレーシアの熱帯雨林の3年間の樹冠連続分光観測データより、5種類の植生指数 (PRI、CCI (Canopy Chlorophyll Index)、NDVI (Normalized Difference Vegetation Index)、EVI (Enhanced Vegetation Index)、WI (Water Index)) を算出し、同じく現地で観測されたLUEと比較した。その結果、LUEや植生指標に明瞭な季節変化は見られなかった。また葉のフェノロジーについてはCCIとの相関が高かったが、LUEとの相関はPRIが最も高かった。LUEと気象パラメーターの相関はVPD (Vapor Pressure Dificit) が最も高かった。これらよりLUEの季節変化以外の変化はバイオマスや葉のフェノロジーより水条件により強く左右されることが示唆される。

一方、LUE推定の高精度化については、PRIとVPDの組み合わせがもっと良いことが分かった (図31、表5)¹⁾。さらに温帯広葉樹林で最適であったPRIのみによる推定は常緑熱帯雨林にはあまり適さないことも示された。

イ) 月面分光反射率については、2007～2009年にスペクトルプロファイラによって取得された合計7000万点のデータの解析を行った。まず3種類の検出器の暗時特性を日陰部やクレータによる影部のデータより評価し、その観測時期や温度に対する依存性を明らかにした。0.5～1.0 μm 検出器には観測時期依存性が、0.9～1.7 μm の検出器には温度依存性が、1.7～2.6 μm にはその両方があることが分かった (図32)²⁾。

さらに暗時特性等を補正したデータを日射/観測幾何条件毎に分析し、0.5～1.7 μm の範囲の月面反射率の日射/観測

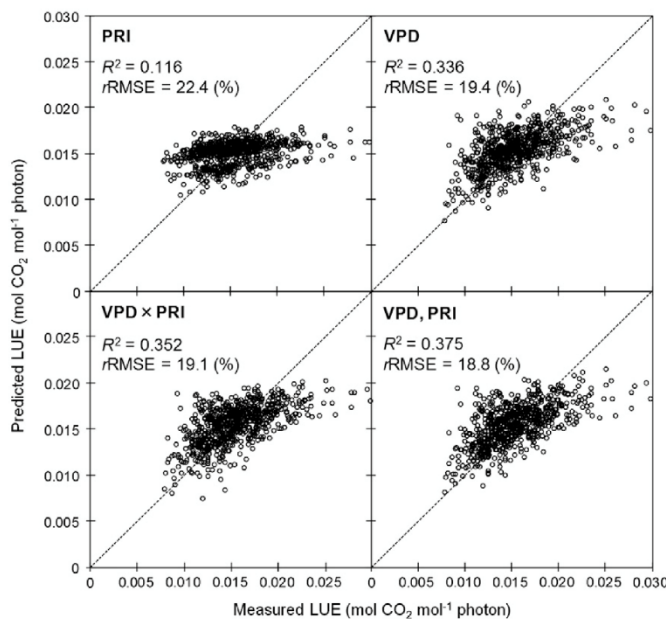


図31 実測されたLUEと回帰モデルによって推定されたLUEの比較。(左上) PRIのみを用いたモデル、(右上) VPDのみを用いたモデル、(左下) VPD x PRIによるモデル、(右下) VPDとPRIを用いたモデル。

表5 気象パラメーターや分光データに基づく植生指数を用いたLUE推定のための回帰分析結果。太字は各グループの中で最も高い相関係数を示した変数を示す。

Model	Variable	R^2	P	Function
Single regression (VI)	PRI	0.116	< 0.001	$LUE = 0.256 \text{ PRI} + 0.023^a$
	CCI	0.081	< 0.001	$LUE = 0.017 \text{ CCI} - 0.014$
	EVI	0.043	< 0.001	$LUE = 0.057 \text{ EVI} - 0.009$
	WI	0.046	< 0.001	$LUE = -0.075 \text{ WI} + 0.088$
	NDVI	0.011	< 0.01	$LUE = -0.028 \text{ NDVI} + 0.038$
(meteorological factor)	VPD	0.336	< 0.001	$LUE = -0.00074 \text{ VPD} + 0.025$
	Tair	0.201	< 0.001	$LUE = -0.0016 \text{ Tair} + 0.061$
	SWC	0.110	< 0.001	$LUE = 0.041 \text{ SWC} - 0.001$
(combination)	PRI*VPD	0.352	< 0.001	$LUE = 0.0174 \text{ (PRI*VPD)} + 0.023^b$
	PRI*Tair	0.190	< 0.001	$LUE = 0.0109 \text{ (PRI*Tair)} + 0.025$
Multiple regression (2 variables)	PRI, VPD	0.375	< 0.001	$LUE = 0.153 \text{ PRI} - 0.00067 \text{ VPD} + 0.029$
	PRI, Tair	0.309	< 0.001	$LUE = 0.244 \text{ PRI} - 0.0015 \text{ Tair} + 0.067$

角度依存性を表現するパラメーターを緯度経度1度毎に決定した。得られたパラメーターの精度を確認するために、かぐやのミッション期間中に4回観測した Apollo 16 号着陸地点の反射率データを比較したところ、1~2%の範囲で一致していることが分かった (図 33)。さらに得られたパラメーターを用いて月面反射率モデルを構築することができた (図 34)。³⁾

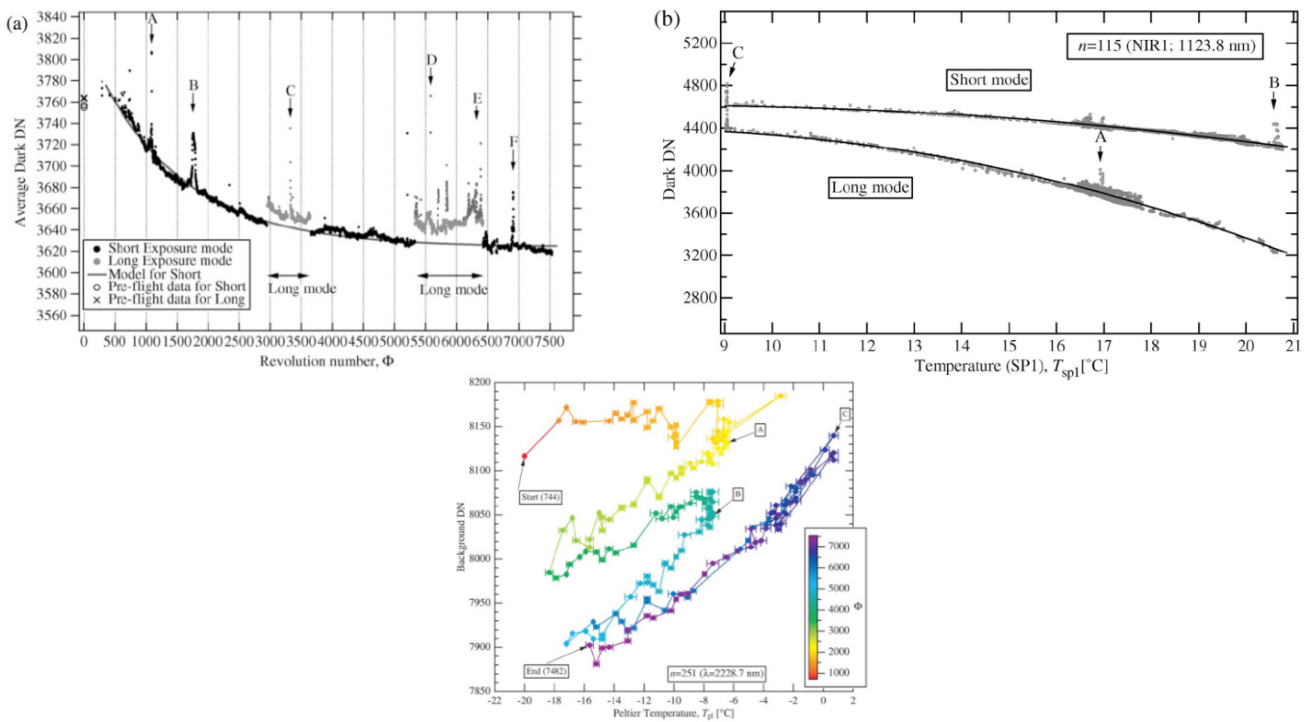


図 32 スペクトルプロファイラの検出器の暗時特性。左上) 0.5 ~ 1.0 μ m の検出器、右上) 0.9 ~ 1.7 μ m の検出器、(下) 1.7 ~ 2.6 μ m の検出器。Revolution number は打上げからの経過時間に対応する。

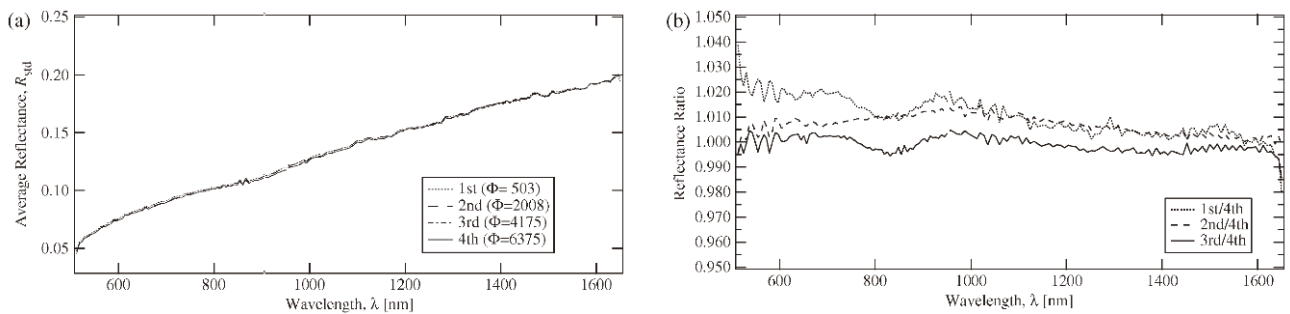


図 33 4回の Apollo 16 号着陸地点のスペクトルプロファイル観測データ (左) とその比 (右)

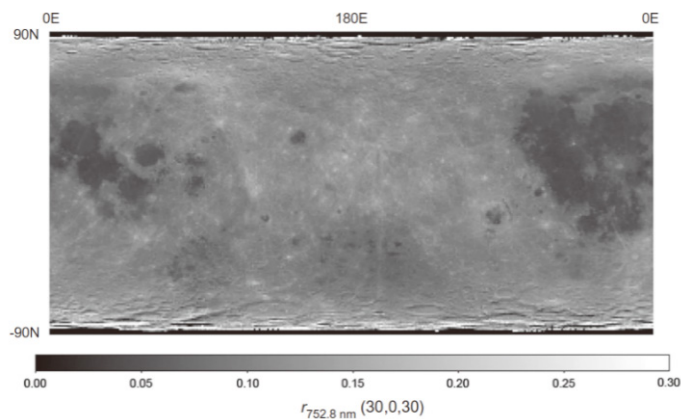


図 34 構築した月面反射率モデルに基づく月全球の 752.8 nm における反射率マップ。1度メッシュ。

ウ) サンゴ礁については研究対象地域として沖縄県の慶良間諸島を選定し、2002～2003年に取得された航空機ハイパースペクトルセンサー（波長域：414-953 nm、バンド数：72 バンド、空間分解能：1.5 m）のデータを利用した。潮位／水深の影響をキャンセルするために、砂地の観測値に基づく「(ハイパースペクトル) 底質指標」を算出した。その上で得られた底質指標と現地データを SVM（サポートベクターマシン）で解析し、画像全体の底質分類を行った。底質指標の計算に必要な水中消散係数の比は底質が同じで水深の異なる地点のデータから求めるが、その際のサンプルサイズは底質分類精度に大きな影響を与えないことを確認した。さらに底質指標の計算量を減らすために「基準バンド」を新規に導入し、その選択が最終的な底質分類精度に与える影響を評価した。分類結果のマップの一例を図 35 に、分類結果の一覧を表 6 に示す⁴⁾。平均分類精度（Overall Accuracy）は 77% であった。なお今回の推定モデルは使用したデータに強く依存しており、汎化能力に欠けることも示唆された。

エ) 大規模点排出源からの CO₂ 排出については、我が国が開発を進めている宇宙用ハイパースペクトルセンサーである HISUI（Hyperspectral Imager SUite）を想定してシミュレーションを実施した。対象気体は CO₂ とし、大気の下層（地表面から 0.5 km または 1 km）の濃度を基準値（380 ppm）に対して、25～5000 ppm 増加させたシミュレーション結果を図 36 に示す。CO₂ の吸収帯のある 1.6 μm 及び 2.0 μm の周辺でのみ、CO₂ 濃度増の影響があることが分かる。

さらに CO₂ 濃度増による信号変化と HISUI の雑音レベルの関係を図 37 に示す。HISUI の SNR から算出した検出限界を越える CO₂ 濃度増は 1.6 μm で =200～500 ppm、2.0 μm で 30～100 ppm である。後者は 1～5 ppm の CO₂ カラム濃度に相当するが、中規模の火力発電所からの CO₂ 排出量の推定には 2 x 2 km の視野で 2 ppm 程度の CO₂ カラム濃度推定精度が必要であることより、HISUI でも中規模の発電所からの CO₂ 排出の検出は可能と考えられる。

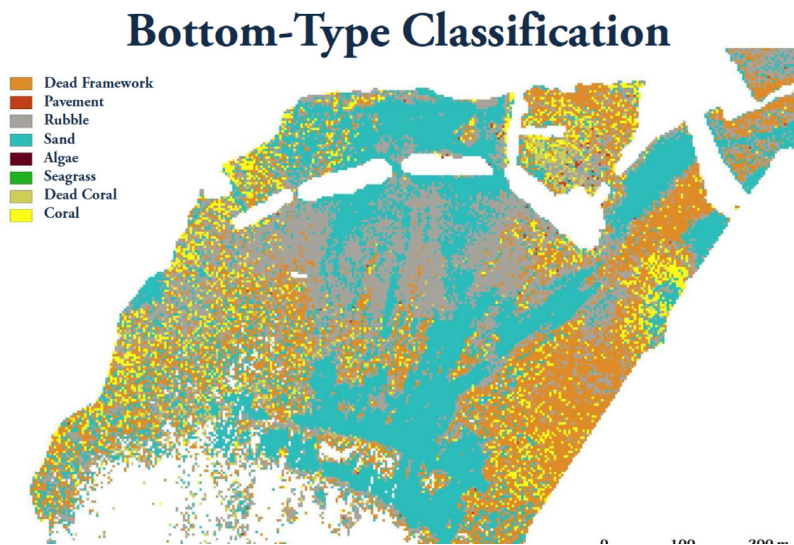


図 35 阿嘉島前浜海岸（沖縄県）における底質分類結果

表 6 SVM による分類結果を現地調査データを用いて検証した結果

Bottom Type	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
1 Dead Framework	19	0	0	0	0	0	0	0	0	19
2 Pavement	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
3 Rubble	0	5	20	0	0	0	4	0	1	30
4 Sand	0	1	5	31	0	0	3	0	0	40
5 Algae	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6 Seagrass	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7 Dead Coral	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2
8 Soft Coral	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9 Coral	1	0	0	0	0	0	2	0	5	8
Total	20	7	25	31	1	0	10	0	6	100
Producer's Accuracy	0.95	0.14	0.80	1	0	0	0.10	0	0.83	
User's Accuracy	1	1	0.67	0.78	0	0	0.50	0	0.62	
Overall Accuracy	0.77									
Kappa Coef.	0.70									

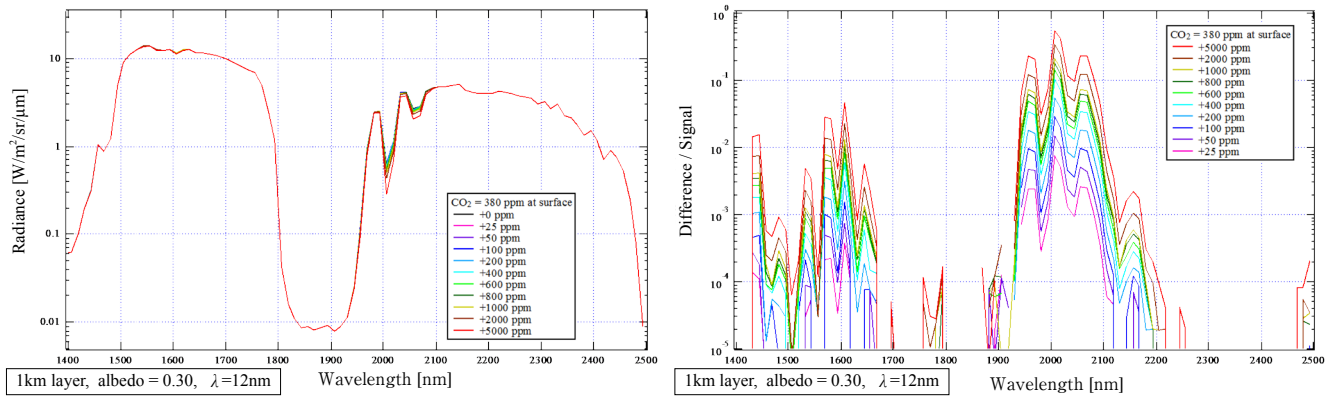


図 36 増加させた CO₂ 濃度と (左) HISUI で観測される大気上端下向き分光放射輝度と (右) CO₂ 濃度増無しの場合との輝度の差の割合。

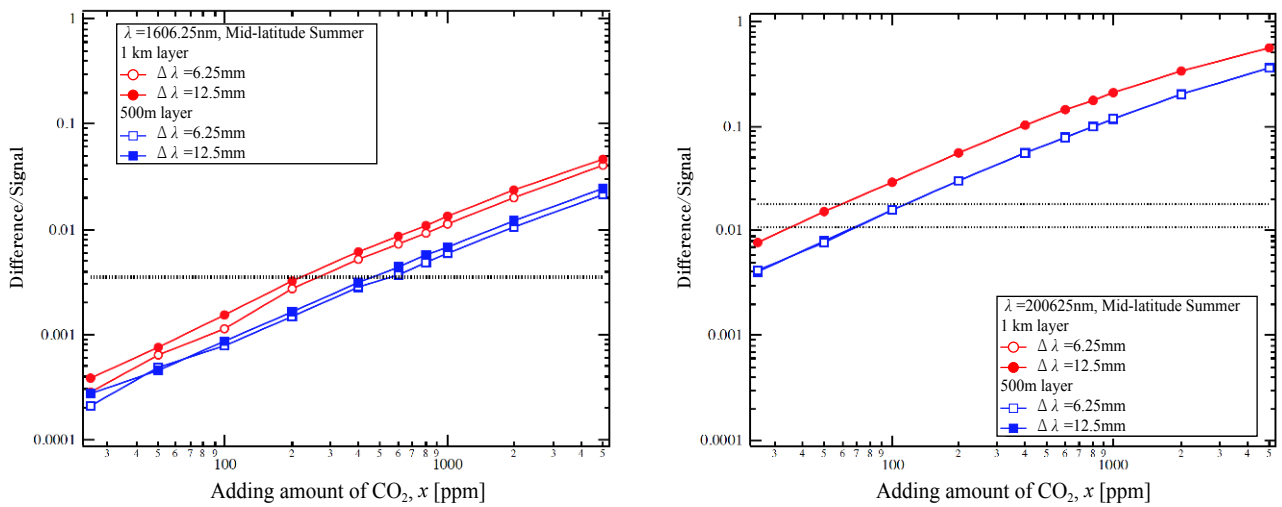


図 37 CO₂ 濃度増による信号変化と HISUI の雑音レベル (点線) の関係 (左 : 1.6 μm 周辺、右 : 2.0 μm 周辺)

オ) 我が国が開発を進めている宇宙用ハイパースペクトルセンサー HISUI は、国際宇宙ステーション (ISS : International Space Station) に搭載されることになった。通常の太陽同期極軌道を取る地球観測衛星とは異なり、ISS の場合には

- ・ 軌道傾斜角の関係で高緯度 (北緯 50 度程度以北、南緯 50 度程度以南) の観測は出来ない。
- ・ 観測が行われる地方時が変動する。
- ・ 高度が 400 km 程度と低いため、光学系を変更しない限り、刈り幅が狭くなり、空間分解能は高くなる。

といった特徴がある。さらに HISUI は JEM EF (Japan Experiment Module Exposed Facility) に取付けられるため、ISS 内部へのデータ転送速度、データ転送可能時間もセンサーの長期運用計画に影響する。このため、上記のような制約を全て考慮し、かつ実際の雲分布 (米国の衛星センサー MODIS の過去数年間の雲マスクデータ) を利用した HISUI の長期観測シミュレーションを実施した。シミュレーションの基本セットアップを図 38 に示す。観測対象としては全球にほぼランダムに分布する「重要観測サイト」(100 x 100 km/サイトを 100 カ所)、全球の陸域のおよそ 1/4 を占める「優先観測地域」(主に資源探査向け)、残りの地域に対応する「全球観測」の 3 種類を考慮した。

HISUI が 3 年間の運用期間中に取得する雲無し画像の全球分布を図 39 左に示す。これより全球の半分以上の地域で 1 ~ 3 回程度雲無し画像が得られる一方、東南アジア、アフリカ中央西部、アマゾン、北米東部等では雲無し画像がない領域が広く分布することが分かる。図 39 右には「重要観測サイト」の 3 年間の観測状況を示す。大半のサイトで 80 % 以上の観測が行われるが、50 % に達しないサイトもあることが分かる。

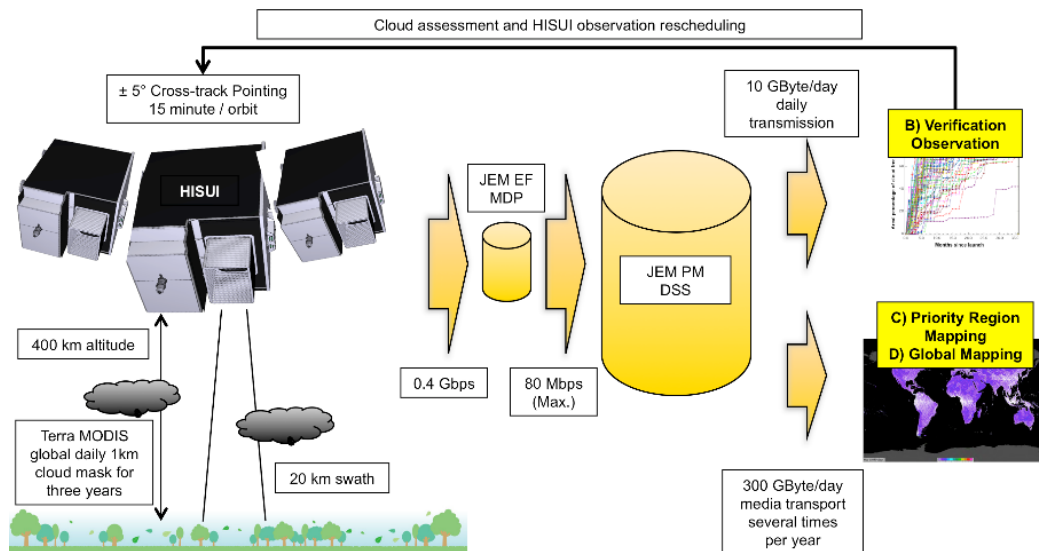


図 38 HISUI の長期観測シミュレーションのセットアップ

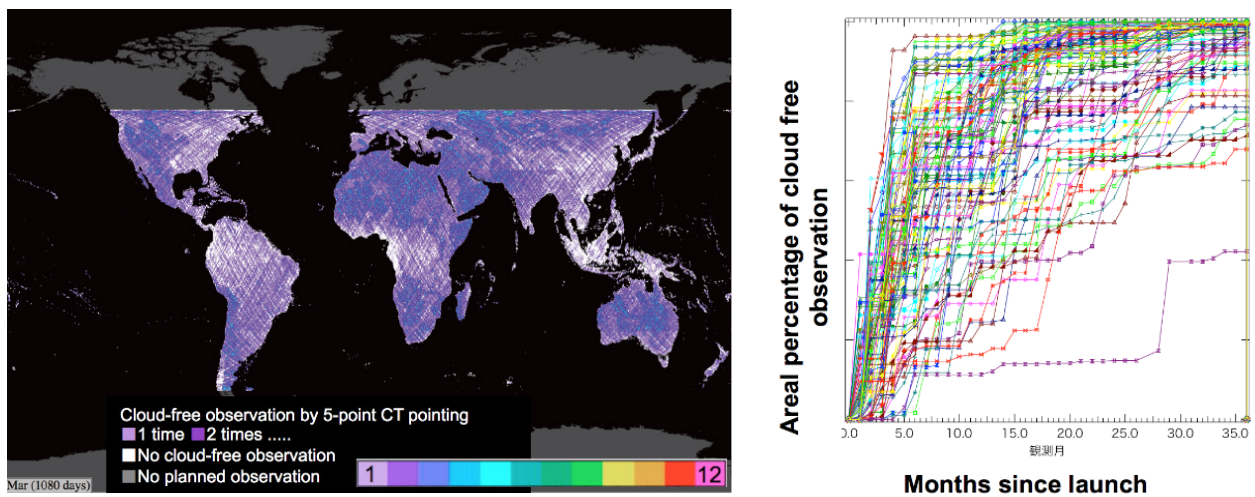


図 39 ISS に搭載された HISUI の 3 年間の観測シミュレーション結果

(左) 3 年後の雲無し画像枚数の全球分布

(右) 3 年間の「重要観測サイト」の雲無し画像取得状況

引用文献

- 1) Nakaji T., Kosugi Y., Takanashi S., Niiyama K., Noguchi S., Tani M., Oguma H., Abdul Rahim N., Abd Rahman K. (2014) Estimation of light-use efficiency through a combinational use of the photochemical reflectance index and vapor pressure deficit in an evergreen tropical rainforest at Pasoh, Peninsular Malaysia, Remote Sensing of Environment, 150, 82-92.
- 2) Yamamoto S., Matsunaga T., Ogawa Y., Nakamura R., Yokota Y., Ohtake M., Haruyama J., Morota T., Honda C., Hiroi T., Kodama S. (2011) Preflight and In-Flight Calibration of the Spectral Profiler on Board SELENE (Kaguya), IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 49(11) 4660 - 4676.
- 3) Yokota Y., Matsunaga T., Ohtake M., Haruyama J., Nakamura R., Yamamoto S., Ogawa Y., Morota T., Honda C., Saiki K., Nagasawa K., Kitazato K., Sasaki S., Iwasaki A., Demura H., Hirata N., Hiroi T., Honda R., Iijima Y., Mizutani H. (2011) Lunar photometric properties at wavelengths 0.5–1.6 μm acquired by SELENE Spectral Profiler and their dependency on local albedo and latitudinal zones, Icarus 215, 639-660.
- 4) 小田川信哉, 武田知己, 山野博哉, 松永恒雄 (2016) ハイパースペクトルデータを用いたサンゴ礁底質被度推定手法の提案, 日本リモートセンシング学会誌, 36(1), 1-10.8

[資 料]

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

プログラム総括

環境計測研究センター 柴田康行

[A 研究担当者]

環境計測研究センター

橋本俊次

田辺 潔 (平成 23 ~ 25 年度)

高澤嘉一

伏見暁洋

近藤美由紀

家田曜世 (平成 27 年度)

瀬山春彦 (平成 23 ~ 25 年度)

田中 敦

荒巻能史

横内陽子 (平成 23 ~ 24 年度)

内田昌男

斉藤拓也

武内章記

杉本伸夫 (平成 23 ~ 25 年度)

松永恒雄

松井一郎

日暮明子

西澤智明

小熊宏之

頭士泰之 (平成 23 ~ 26 年度)

中宮邦近 (平成 23 年度)

吉兼光葉 (平成 23 年度)

高木麻衣 (平成 23 ~ 25 年度)

田中伸一 (平成 23 ~ 24 年度)

野副 晋 (平成 23 年度)

荻部甚一 (平成 23 ~ 25 年度)

星野亜季 (平成 23 年度)

原由香里 (平成 23 年度)

横田康弘 (平成 23 ~ 26 年度)

山本 聡

加藤創史 (平成 23 ~ 25 年度)

村上和隆 (平成 25 ~ 28 年度)

環境リスク研究センター

中島大介

資源循環・廃棄物研究センター

滝上英孝 (平成 23 ~ 26 年度)

環境健康研究センター

中山祥嗣

生物・生態系環境研究センター

山野博哉

[B 客員研究員]

頭士泰之（産業技術総合研究所・安全科学研究部門）（平成 27 年度）

1.2 研究課題と担当者

PJ1：多次元分離分析技術による環境および生体中有機化学物質の網羅分析法の開発

PJ1-1 多次元分離技術による迅速・正確分析法の開発

橋本俊次・頭士泰之・伏見暁洋・高澤嘉一・田辺潔

PJ1-2 多次元分離技術による網羅分析法の開発

橋本俊次・頭士泰之・高木麻衣・家田曜世・高澤嘉一・田辺潔・中島大介・中山祥嗣・滝上英孝

PJ2：新しい環境トレーサーを用いた環境動態解析法の開発と計測

PJ2-1 気候変動影響を検出するためのトレーサーの開発と計測

横内陽子・荒巻能史・斉藤拓也・田中伸一・野副晋

PJ2-2 同位体をトレーサーとした環境中化学物質の動態解析手法開発

瀬山春彦・田中敦・内田昌男・武内章記・近藤美由紀・星野亜季・苅部甚一

PJ3：先端的分光遠隔計測技術の開発に関する研究

PJ3-1 次世代能動型分光センサーの開発に関する研究

杉本伸夫・松井一郎・日暮明子・西澤智明・原由香里

PJ3-2 分光イメージングセンサーの解析手法に関する研究

松永恒雄・小熊宏之・横田康弘・山本聡・加藤創史・村上和隆

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

(雑誌)

- Arai M., Tayasu I., Uchida M., Shibata Y., Kaneko N. (2013) Changes in soil aggregate carbon dynamics under no-tillage with respect to earthworm biomass revealed by radiocarbon analysis. *Soil and Tillage Research*, 126, 42-49
- Aramaki T., Tanaka S., Kushibashi S., Kim Y-I., Kim C-J., Hong G-H., Senjyu T. (2013) Spatial distribution of radiocarbon in the southwestern Japan/ East Sea immediately after bottom water renewal. *RADIOCARBON*, 55 (2-3), 1675-1682
- Asai K., Sawada H., Sugimoto N., Mizutani K., Ishii S., Nishizawa T., Shimoda H., Honda Y., Kajiwara K., Takao G., Hirata Y., Saigusa N., Hayashi M., Oguma H., Saito H., Awaya Y., Endo K., Imai T., Murooka J., Kobayashi T., Suzuki K., Sato R. (2012) iLOVE: iss-jem Lidar for Observation of Vegetation Environment. Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII, Proc. SPIE, 8526 (85260K)
- Bellenger H., Yoneyama K., Katsumata K., Nishizawa T., Yasunaga K., Shirooka R. (2015) Observation of moisture tendencies related to shallow convection. *Journal of the atmospheric sciences*, 72, 641-659
- Chang J., Tani Y., Naitou H., Miyata N., Seyama H., Tanaka K. (2013) Cobalt(II) Sequestration on Fungal Biogenic Manganese Oxide Enhanced by Manganese(II) Oxidase Activity. *Applied Geochemistry*, 37, 170-178
- Dulam Jugder, Sugimoto N., Shinoda M., Kimura R., Matsui I., Nishikawa M. (2012) Dust detected by polarization-sensitive mie lidar measurements in Mongolia. *Proceedings of the 18th International Joint Seminar on Regional Deposition Processes in the Atmosphere and Climate Change*, 64-72
- Fushimi A., Hashimoto S., Ieda T., Ochiai N., Takazawa Y., Fujitani Y., Tanabe K. (2012) Thermal desorption-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Journal of Chromatography A*, 1252, 164-170
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 梶浦雅子, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 高見昭憲, 田邊潔 (2011) 農作物残渣の野焼きで排出される粒子の化学組成. *NMCC 共同利用研究成果報文集*, 18, 179-182
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 近藤美則, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 小林伸治, 田邊潔, 世良耕一郎 (2014) 最近のガソリン・LPG・ディーゼル乗用車の排気粒子とエンジンオイルに含まれる元素の特徴. *NMCC 共同利用研究成果報文集* 21 (2014), 21, 157-163
- 伏見暁洋 (2015) 微小粒子・ナノ粒子の起源・動態解明のための高感度有機分析法の開発と適用. *大気環境学会誌*, 50 (2), 85-91
- 伏見暁洋, 千葉真紀, 田邊潔 (2015) キャリヤーガスに窒素を用いた熱分離・光学補正式炭素分析. *大気環境学会誌*, 50 (5), 239-247
- Fushimi A., Kondo Y., Kobayashi S., Fujitani Y., Saitoh K., Takami A., Tanabe K. (2016) Chemical composition and source of fine and nanoparticles from recent direct injection gasoline passenger cars: Effects of fuel and ambient temperature. *Atmospheric Environment*, 124A, 77-84
- 伏見暁洋 (2016) なぜアメリカの一流研究室は研究のスピードが速いのか. *ぶんせき*, 1, 32
- Hashimoto S., Takazawa Y., Fushimi A., Tanabe K., Shibata Y., Ieda T., Ochiai N., Kanda H., Ohura T., Tao Q., Reichenbach S.E. (2011) Global and selective detection of organohalogenes in environmental samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography-tandem mass spectrometry and high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218, 3799-3810
- 橋本俊次 (2013) 環境分野におけるガスクロマトグラフィー／飛行時間型質量分析法の活用. *ぶんせき*, 2, 101-102
- Hashimoto S., Zushi Y., Fushimi A., Takazawa Y., Tanabe K., Shibata Y. (2013) Selective extraction of halogenated compounds from data measured by comprehensive multidimensional gas chromatography/high resolution time-of-flight mass spectrometry for non-target analysis of environmental and biological samples. *Journal of Chromatography A*, 183-189
- Hashimoto S., Zushi Y., Takazawa Y., IEDA T., Fushimi A., Tanabe K., Shibata Y. (2015) Selective and comprehensive analysis of organohalogen compounds by GC × GC-HRToFMS and MS/MS. *Environmental Science and Pollution Research*,

- Imura Y., Fujimoto M., Tamura K., Higashi T., Kondo M., Uchida M., Yonebayashi K., Fujitake N. (2013) Black humic acid dynamics during natural reforestation of Japanese pampas grass (*Miscanthus sinensis*). *Soil Biology and Biochemistry*, 57, 60-67
- Ishikawa N.F., Uchida M., Shibata Y., Tayasu I. (2011) Natural C-14 provides new data for stream food-web studies: a comparison with C-13 in multiple stream habitats. *Marine and Freshwater Research*, 63, 210-217
- Itaki T., Kim S., Rella S. F., Uchida M., Tada R., Khim B.K. (2012) Millennial-scale variations of late Pleistocene radiolarian assemblages in the Bering Sea related to environments in shallow and deep waters. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 61-64, 127-144
- Iwata H., Ueyama M., Harazono Y., Tsuyuzaki S., Kondo M., Uchida M. (2011) Quick Recovery of Carbon Dioxide Exchanges in a Burned Black Spruce Forest in Interior Alaska. *SOLA*, 7, 105-108
- Jin Y., Kai K., Kawai K., Nagai T., Sakai T., Yamazaki A., Uchiyama A., Batdorj D., Sugimoto N., Nishizawa T. (2015) Ceilometer calibration for retrieval of aerosol optical properties. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 153, 49-56
- Jin Y., Kai K., Kawai K., Sugimoto N., Nishizawa T., Matsui I., Shimizu A., Batdorj D. (2014) Use of ceilometers for aerosol profile measurements: a comment from AD-Net. *Proceedings of SPIE*, 9262, 92620M-1-92620M-8
- Jugder D., Sugimoto N., Shinoda M., Kimura R., Matsui I., Nishikawa M. (2012) Dust, biomass burning smoke, and anthropogenic aerosol detected by polarization-sensitive Mie lidar measurements in Mongolia. *Atmospheric Environment*, 54, 231-241
- Kim S., Khim B.K., Uchida M., Itaki T., Tada R. (2011) Millennial-scale paleoceanographic events and implication for the intermediate-water ventilation in the northern slope area of the Bering Sea during the last 71 kyrs. *Global and Planetary Change*, 79 (1-2), 89-98
- Kim Y., Kim S.D., Enomoto H., Kishida K., Kondo M., Uchida M. (2013) Latitudinal distribution of soil CO₂ efflux and temperature along the Dalton Highway, Alaska. *Polar Science*,
- Kim M.H., Yeo H., Sugimoto N., Lim H.C., Lee C.K., Heo B.H., Yu Y.S., Sohn B.J., Yoon S.C., Kim S.W. (2015) Estimation of particle mass concentration from lidar measurement. *Atmosphere*. Korean Meteorological Society, 25 (1), 169-177 <In Korean>
- Kishimoto-Mo A.W., Yonemura S., Uchida M., Kondo M., Murayama S., Koizumi H. (2015) Contribution of soil moisture to seasonal and annual variations of soil CO₂ efflux in a humid cool-temperate oak-birch forest in central Japan. *Ecological Research*, 30 (2), 311-325
- Kobayashi H., Hayashi M., Shiraishi K., Nakura Y., Enomoto T., Miura K., Takahashi H., Igarashi Y., Naoe H., Kaneyasu N., Nishizawa T., Sugimoto N. (2014) Development of a polarization optical particle counter capable of aerosol type classification. *Atmospheric Environment*, 97, 486-492
- Kuma K., Sasayama R., Hioki N., Morita Y., Isoda Y., Hirawake T., Imai K., Aramaki T., Nakamura T., Nishioka J., Ebuchi N. (2014) Chemical evidence for the origin of the cold water belt along the northeastern coast of Hokkaido. *Journal of Oceanography*, 70 (4), 377-387
- 松永恒雄, 祖父江真一, 新井康平, 奥村隼人, 山本彩, 松永恒雄 (2012) リモートセンシングデータの可聴化システムの提案. 祖父江真一, 新井康平, 奥村隼人, 山本彩, 荒木博志, 松永恒雄著, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 宇宙科学情報解析論文誌 第1号, 宇宙航空研究開発機構, 1-6
- Miyakawa T., Kanaya Y., Taketani F., Tabaru M., Sugimoto N., Ozawa Y., Takegawa N. (2014) Ground-based measurement of fluorescent aerosol particles in Tokyo in the spring of 2013: Potential impacts of nonbiological materials on autofluorescence measurements of airborne particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120
- Mona L., Liu Z., Muller D., Omar A., Papayannis A., Pappalardo G., Sugimoto N., Vaughan M. (2012) Lidar Measurements for Desert Dust Characterization: An Overview. *Advances in Meteorology*, 2012 (ID356265), 1-36
- Nakaji T., Kosugi Y., Takanashi S., Niiyama K., Noguchi S., Tani M., Oguma H., Nik A. R., Kassim A. R. (2014) Estimation of light-use efficiency through a combinational use of the photochemical reflectance index and vapor pressure deficit in an evergreen tropical rainforest at Pasoh, Peninsular Malaysia. *Remote Sensing of Environment*, 150, 82-92
- 中村良介, 山本聡, 石原吉明, 松永恒雄 (2014) 新たな探査データと月試料の再分析に基づく月科学の再興. *地球化学* 48, 48, 245-263
- 中西利典, 田辺晋, 木村克己, 中島礼, 内山美恵子, 柴田康行 (2011) 埼玉県三郷市彦成地区の沖積層コア (GS-MH1-1) の堆積相・珪藻化石群組成・物性・放射性炭素年代値. *地質調査研究報告*, 62 (1-2), 3-46

中西利典, 田辺晋, 木村克己, 中島礼, 内山美恵子, 柴田康行 (2011) 埼玉県春日部市東備後地区に分布する沖積層の堆積相, 珪藻化石群落, 物性, 放射性炭素年代値. 地質調査研究報告, 62 (1-2), 47-84

Nakayama T., Sato K., Matsumi Y., Imamura T., Yamazaki A., Uchiyama A. (2013) Wavelength and NO_x dependent complex refractive index of SOAs generated from the photooxidation of toluene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13 (1), 531-545

Nakazawa F., Uchida M., Kondo M., Kadota T., Shirakawa T., Enomoto H., Fedorov A.N., Fujisawa Y., Konstantinov P.Y., Kusaka R., Miyairi M., Ohata T., Yabuki H. (2015) Radiocarbon ages of insects and plants frozen in the No. 31 Glacier, Suntar-Khayata Range, eastern Siberia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361, 574-579

Nakatsubo T., Uchida M., Sasaki A., Kondo M., Yoshitake S., Kanda H. (2015) Carbon accumulation rate of peatland in the High Arctic, Svalbard: Implications for carbon sequestration. *Polar Science*, 9 (2), 267-275

Nurdin N., Komatsu T., Yamano H., Arafat G., Rani C, Noer A. (2012) Hyperspectral Response: Key for Mapping Coral Rubber, Live and Dead Corals. *Journal of Shipping and Ocean Engineering*, 2, 182-190

Nurdin N., Komatsu T., Yamano H., Arafat G., Rani C., Akber M.A.S. (2015) Spectral Clustering of Coral Reefs on the Small Islands, Spermonde Archipelago, Indonesia. *Physical Science International Journal*, 5, 1-11

Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Takazawa Y., Hashimoto S., Fushimi A., Tanabe K. (2011) Stir bar sorptive extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry for ultra-trace analysis of organochlorine pesticides in river water. *Journal of Chromatography A*, 1218 (39), 6851-6860

小田川信哉, 武田知己, 山野博哉, 松永恒雄 (2016) ハイパースペクトルデータを用いたサンゴ礁底質被度推定手法の提案. 日本リモートセンシング学会誌, 36, 1-10

Ohtake M., Takeda H., Matsunaga T., Yokota Y., Haruyama J., Morota T., Yamamoto S., Ogawa Y., Hiroi T., Karouji Y., Saiki K., Lucey P G. (2012) Asymmetric crustal growth on the Moon indicated by primitive farside highland materials. *Nature Geoscience*, 5, 384-388

Ohtake M., Pieters C.M., Isaacson P., Besse S., Yokota Y., Matsunaga T., Boardman J., Yamamoto S., Haruyama J., Staid M., Mall U., Green R.O. (2013) One Moon, Many Measurements 3: Spectral reflectance. *Icarus*, 226, 364-374

Okuda T., Takada H., Kumata H., Nakajima F., Hatakeyama S., Uchida M., Tanaka S., He K., Ma Y. (2013) Inorganic Chemical Characterization of Aerosols in Four Asian Mega-Cities. *Aerosol and Air Quality Research*, 13 (2), 436-449

Pavuluri C.M., Kawamura K., Uchida M., Kondo M., Fu P. (2013) Enhanced modern carbon and biogenic organic tracers in Northeast Asian aerosols during spring/summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 1-10

Rella S.F., Uchida M. (2014) A Southern Ocean trigger for Northwest Pacific ventilation during the Holocene?. *Scientific Reports*, 4 (4046),

Saito T., Yokouchi Y., Philip E., Okuda T. (2013) Bidirectional exchange of methyl halides between tropical plants and the atmosphere. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, 40, 5300-5304

Saitoh K., Fushimi A., Fujitani Y., Tanabe K., Sato K., Takami A., Sera K. (2015) Evaluation of elemental quantitative values of atmospheric aerosol samples by PIXE method. *International Journal of PIXE*, 25 (1&2), 13-22

Sato A., Abe T., Okubo S., Asai K., Sugimoto N., Ishii S., Mizutani K. (2012) Development of a simultaneous dual-wavelength Q-switched Nd:YAG laser at 1064 and 1319 nm. *Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII, Proc. SPIE*, 8526 (852606), 1-7

Stephan R., Uchida M. (2011) Sedimentary organic matter and carbonate variations in the Chukchi Borderland in association with ice sheet and ocean-atmosphere dynamics over the last 155 kyr. *Biogeosciences*, 8 (12), 1-9

杉本伸夫 (2011) ライダーによる環境計測. 分光研究, 60 (4), 123-129

Sugimoto N., Huang Z., Nishizawa T., Matsui I., Tatarov B. (2012) Fluorescence from atmospheric aerosols observed with a multi-channel lidar spectrometer. *Optics Express*, 20 (19), 20800-20807

Sugimoto N., Shimizu A., Nishizawa T., Matsui I., Jin Y., Khatri P., Irie H., Takamura T., Aoki K., Thana B. (2015) Aerosol characteristics in Phimai, Thailand determined by continuous observation with a polarization sensitive Mie-Raman lidar and a sky radiometer. *Environmental Research Letters*, 10, 065003

Sugimoto N., Huang Z., Nishizawa T., Matsui I., Tatarov B. (2012) Study of fluorescence of atmospheric aerosols using a lidar spectrometer. *Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII, Proc. SPIE*, 8526 (852607-1)

- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I. (2014) Aerosol characterization with lidar methods. International Conference on Optical Particle Characterization (OPC 2014), 9232
- 杉本伸夫, 西澤智明, 清水厚, 松井一郎 (2014) エアロゾルライダー：データ品質保証と観測の整合性の確保. エアロゾル研究, 29 (3), 166-173
- 杉本伸夫, 西澤智明, 松井一郎, 清水厚, 日暮明子 (2014) 地上ライダーおよび放射計ネットワークによる EarthCARE 搭載 ATLID の検証手法の開発. 日本リモートセンシング学会誌, 34 (4), 286-292
- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I., Jin Y. (2014) Characterization of aerosols in East Asia with the Asian Dust and aerosol lidar observation network (AD-Net). Proceedings of SPIE, 9262, 92620K-1-92620K-9
- 杉本伸夫 (2015) 衛星搭載ライダーの動向. 光アライアンス, 26 (2), 1-3
- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I., Jin Y., Higurashi A., Uno I., Hara Y., Yumimoto K., Kudo R. (2015) Continuous observations of atmospheric aerosols across East Asia. SPIE Newsroom, 21
- Suzuki J., Fujiwara M., Nishizawa T., Shirooka R., Yoneyama K., Katsumata K., Matsui I., Sugimoto N. (2014) The occurrence of cirrus clouds associated with eastward propagating equatorial $n=0$ inertio-gravity and Kelvin waves in November 2011 during CINDY2011/DYNAMO campaign. Journal of Geophysical Research, 118, 12941-12947
- 立川哲史, 鹿志村修, 谷井純, 岩崎晃, 松永恒雄, 土田聡, 山本浩万 (2012) HISUI の概要と将来展望. 日本リモートセンシング学会誌, 32 (5), 280-286
- 高澤嘉一 (2012) 香気成分の高感度分析. ぶんせき, (3), 163
- Tanaka S., Watanabe Y., Ono T., Aramaki T. (2013) Spatial high-resolution estimation of net oxygen production during spring bloom in the western North Pacific using dissolved oxygen, nitrogen and argon. Marine Chemistry, 149 (1), 85-95
- 鳥山成一, 近藤隆之, 木戸瑞佳, 中谷訓幸, 田中敦, 西川雅高 (2012) 揮発性有機化合物 (VOCs) の立山地域での実態. 環境化学, 22 (1), 15-24
- 鳥山成一, 堀田里佳, 川島巧真, 天坂光男, 森川裕太, 近藤隆之, 木戸瑞佳, 中谷訓幸, 田中敦, 西川雅高 (2012) ガス状ホウ素化合物及び硫酸化物の 1 形方式による同時採取法. 環境技術, 41 (3), 158-165
- 鳥山成一, 近藤隆之, 木戸瑞佳, 中谷訓幸, 田中敦, 西川雅高 (2012) 立山地域における揮発性有機化合物 (VOCs) 調査. エアロゾル研究, 27 (2), 205-218
- Watanabe J., Tani Y., Chang J., Miyata N., Naitou H., Seyama H. (2013) As(III) Oxidation Kinetics of Biogenic Manganese Oxides Formed by *Acremonium Strictum* Strain KR21-2. Chemical Geology, 347, 227-232
- Xu S., Zhang L., Freeman S.P.H.T., Hou X., Shibata Y., Sanderson D., Cresswell A., Doi T., Tanaka A. (2015) Speciation of Radiocesium and Radioiodine in Aerosols from Tsukuba after the Fukushima Nuclear Accident. Environmental Science and Technology, 49, 1017-1024
- Yamagishi H., Tohjima Y., Mukai H., Nojiri Y., Miyazaki C., Katsumata K. (2012) Observation of atmospheric oxygen/nitrogen ratio aboard a cargo ship using gas chromatography/thermal conductivity detector. Journal of Geophysical Research - Atmospheres, 117, D04309
- Yamamoto S., Nakamura R., Matsunaga T., Ogawa Y., Ishihara Y., Morota T., Hirata N., Ohtake M., Hiroi T., Yokota Y. (2012) Olivine-rich exposures in the South Pole-Aitken Basin. Icarus, 218 (1), 331-344
- Yamamoto S., Nakamura R., Matsunaga T., Ogawa Y., Ishihara Y., Morota T., Hirata N., Ohtake M., Hiroi T., Yokota Y., Haruyama J. (2015) Global occurrence trend of high-Ca pyroxene on lunar highlands and its implications. Journal of Geophysical Research Planets, 120
- 横内陽子 (2013) 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理. ぶんせき, 2013 (5), 250-255
- Yokouchi Y., Nojiri Y., Toom-Sauntry D., Fraser P., Inuzuka Y., Tanimoto H., Nara H., Murakami R., Mukai H. (2012) Long-term variation of atmospheric methyl iodide and its link to global environmental change. Geophysical Research Letters, 39, L23805
- Yokouchi Y., Inoue J., Toom-Sauntry D. (2013) Distribution of natural halocarbons in marine boundary air over the Arctic Ocean. Geophysical Research Letters, 40, 4086-4091
- 横内陽子 (2014) 2011 年度日本地球化学会賞受賞記念論文：大気中の揮発性有機化合物 (VOC) の動態に関する地球化学的研究. 地球化学, 48, 307-317

Yokouchi Y., Takenaka A., Miyazaki Y., Kawamura K., Hiura T. (2015) Emission of methyl chloride from a fern growing in subtropical, temperate, and cool-temperate climate zones. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120, 1142-1149

吉永淳, 内田昌男, 柴田康行 (2011) 分子レベルの放射性炭素同位体分析を用いた化学物質の環境動態解析. *ぶんせき*, 4, 199-205

Zushi Y., Hashimoto S., Tanabe K. (2015) Global Spectral Deconvolution Based on Non-Negative Matrix Factorization in GC × GC-HRTOFMS. *Analytical Chemistry*, 87, 1829-1838

(書籍等)

Ito O., Ishikawa-Takashita E., Iino F., Shibata Y., Morita M. (2015) — . Ito O.(*1), Ishikawa-Takashita E.(*1), Iino F.(*2), Shibata Y., Morita M.(*3)(*1United Nations University, *2United Nations Industrial Development Organization, *3Ehime Univ.) 編著, *Monitoring and Governance of Persistent Organic Pollutants in Asia*, United Nations University, 272p

(書籍等 (分担執筆))

田中敦 (2011) 4. 試料各論 4.3 地球科学・環境試料, 土壌・底質. 日本編, 試料分析講座 元素の分析, 丸善出版, 132-148

山野博哉 (2011) 4.3 サンゴ礁・藻場・水生生物. 日本リモートセンシング学会編, 基礎からわかるリモートセンシング, 理工図書, 70-72

山野博哉 (2011) サンゴの海を調べる. 日本サンゴ礁学会編, サンゴ礁学, 東海大学出版会, 73-91

Seyama H., Soma M., Theng B.K.G. (2013) X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: Bergaya F. and Lagaly G.eds., *Developments in Clay Science Vol. 5B, Handbook of Clay Science, 2nd Edition, Techniques and Applications*, Elsevier, 161-176

Yamano H. (2013) Multispectral applications. In: Goodman J.A., Purkis S.J., Phinn S.R.eds., *Coral reef remote sensing*, Springer, 51-78

熊本雄一郎, 荒巻能史 (2015) 第3巻 採水分析 (溶存態) 第9章 炭素同位体比 ($\Delta 14C$, $\delta 13C$). 熊本雄一郎 (*1), 荒巻能史 (*1 海洋研究開発機構) 著, *海洋観測ガイドライン*, 日本海洋学会, ページ番号なし

2.2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

Akiyama S., Amano S.C., Uchida M., Utsumi M. (2011) Vertical profile and components of marine planktonic archaea in the Pacific sector of the Arctic Ocean. AGU Fall Meeting 2011, Abstracts

Amano S.C., Akiyama S., Uchida M., Utsumi M. (2011) Distribution and structure of planktonic Archaea in the Arctic Ocean using 2008 - 2010 R/V Mirai cruise samples. AGU Fall Meeting 2011, Abstracts

天野千恵, 内海真生, 高宇, 近藤美由紀, 内田昌男 (2013) アラスカ寒帯森林土壌及びツンドラにおける二酸化炭素・メタンフラックスと土壌微生物群集によるセルロース分解活性. 極域科学シンポジウム第4回, 同予稿集

荒巻能史, 寺尾有希夫, 中岡慎一郎, 串橋聖子, 遅野井祐美, 遠嶋康徳, 野尻幸宏, 向井人史 (2015) 北太平洋表層水中における炭素 14 の 10 年間の変動. 日本海洋学会 2015 年度春季大会, 同講演要旨集, 280

荒巻能史, 堀口敏宏, 児玉圭太, 三浦太一, 高原伸一 (2015) 福島県極沿岸域におけるトリチウムの精密測定. 日本海洋学会 2016 年度春季大会, 同講演要旨集, 203

有安恵美子, 角田里美, 武田知己, 松永恒雄 (2011) ASTER 画像を用いた石垣島の藻場フェノロジーの把握. 日本リモートセンシング学会第 51 回学術講演会, 日本リモートセンシング学会第 51 回 (平成 23 年度秋季) 学術講演会論文集, 105-106

Asai K., Sugimoto N., Sawada H., Saigusa N., Oguma H., Takao G., Hirata Y., Mizutani K., Ishii S., Nishizawa T. (2011) Lidar for Observation of Vegetation Environment (LOVE) from International Space Station (ISS). 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011, Abstracts of 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011

浅井和弘, 杉本伸夫, 沢田治雄, 三枝信子, 小熊宏之, 鷹尾元, 平田泰雅, 水谷耕平, 石井昌憲, 西澤智明 (2011) 宇宙ステーション・日本実験モジュール暴露部搭載植生ライダー (i-LOVE). レーザセンシングシンポジウム第 29 回, 第 29 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, 2-5

浅井和弘, 杉本伸夫, 水谷耕平, 石井昌憲, 西澤智明 (2012) 宇宙ステーション・日本実験モジュール暴露部搭載植生ライダー (i-LOVE) 計画の現状報告. レーザセンシングシンポジウム第 30 回, 同予稿集, 4-7

Asai K., Sawada H., Sugimoto N., Mizutani K., Nishizawa T., Shimoda H., Honda Y., Kajiwara K., Saigusa N., Hayashi M., Oguma H., Awaya Y., Endo T., Imai T., Murooka J., Kobayashi T., Suzuki K., Sato R. (2012) i-LOVE: ISS-JEM lidar for observation of vegetation environment. SPIE Asia-Pacific Remote Sensing, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII, Abstract, 8526

浅井和弘, 沢田治雄, 杉本伸夫, 下田陽久, 平田泰雅, 鷹尾元, 齊藤英樹, 粟屋善雄, 三枝信子, 林真智, 小熊宏之, 澤田義人, 遠藤貴宏, 本田嘉明, 梶原康司, 水谷耕平, 石井昌憲, 西澤智明, 今井正, 小林高士, 鈴木桂子, 境澤大亮, 室岡純平, 佐藤亮太 (2013) 植生ライダー (MOLI) 計画の現状報告. レーザセンシングシンポジウム第 31 回, 同予稿集, 10-11

浅川大地, 船坂邦弘, 柏木宣久, 橋本俊次 (2014) CMB モデルと CMBK モデルによる PM2.5 の発生源解析. 第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集

浅川大地, 船坂邦弘, 柏木宣久, 橋本俊次 (2014) 都市部の PM2.5 に対するバイオマス燃焼寄与率の CMBK モデルによる推定. 第 55 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 278

佐藤篤, 大久保心平, 今拓陵, 那須祥彦, 浅井和弘, 杉本伸夫, 石井昌憲, 水谷耕平 (2012) 波長 1064nm 及び 1319nm 同時発振 Q スイッチ Nd:YAG レーザにおけるパルスタイミングジッターの影響. レーザセンシングシンポジウム第 30 回, 同予稿集, 92-93

Campbell J.R., Anh N.X., Chew B.N., Holz R.E., Holben B.N., Huang J., Lagrosas N., Lin N.H., Min M., Sugimoto N. et al. (2011) Lidar Monitoring and Research Objectives across Southeast Asia and the Maritime Continent for 7SEAS and SEAC4RS. 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011, Abstracts of 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011

Chang J., Tani Y., Naitou H., Miyata N., Tojo F., Seyama H. (2014) Zn(II) sequestration by fungal biogenic manganese oxide through enzymatic and abiotic processes. Chemical Geology, 383, 155-163

Chang J., Tani Y., Naitou H., Miyata N., Seyama H. (2014) Sequestration of Cd(II) and Ni(II) ions on fungal manganese oxides associated with Mn(II) oxidase activity. Applied Geochemistry, 47, 198-208

Choi J-W., Takazawa Y., Shibata Y., Kim S-C. (2013) For improving the recovery rates of aldrin from the ambient air monitoring. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants - Dioxin 2013, Abstracts

伏見暁洋 (2011) ディーゼル排気中の有機ナノ粒子 (粒径 10-30nm). 第 7 回日本エアロゾル学会若手フォーラム - ディーゼル排ガス微粒子を最先端計測で追う -, 第 7 回日本エアロゾル学会若手フォーラム - ディーゼル排ガス微粒子を最先端計測で追うプログラム

- Fushimi A., Uchida M., Hasegawa S., Takahashi K., Kondo M., Morino Y., Shibata Y., Ohara T., Kobayashi S., Tanabe K. et al. (2011) Radiocarbon Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 188-189
- Fushimi A., Hasegawa S., Kondo M., Uchida M., Tanabe K., Morino Y., Ohara T., Xu J., Hao J. (2012) Radiocarbon (^{14}C) measurements in fine particles at Beijing and Tokyo. Joint Seminar on Formation Mechanism of Photochemical ozone, VOCs, PM_{2.5} in Mexico, China and Japan, Abstracts, 36
- 伏見暁洋 (2012) 国立環境研究所における PM 研究 ～ナノ粒子と二次生成粒子, 高感度有機分析法の開発～. 富士通クオリティ・ラボ (株) 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) セミナー: 質量測定から成分分析の実際と今後の動向, 同予稿集
- Fushimi A., Hashimoto S., Ieda T., Ochiai N., Takazawa Y., Fujitani Y., Tanabe K. (2012) Development of Thermal Desorption - Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry (TD-GC × GC-MS/MS) for Determination of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Diesel Exhaust and Atmosphere. AAAR (American Association for Aerosol Research) 31st Annual Conference, Abstract book, 2IM4
- 伏見暁洋 (2013) 夏の関東における大気中での微小粒子の起源と動態: 化学組成と ^{14}C の測定に基づく統計解析とシミュレーションからわかったこと. 平成 24 年度関東地方大気環境対策推進連絡会浮遊粒子状物質調査会議 講演会, 講演要旨集, 9-12
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 常田雅子, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 高見昭憲, 田邊潔 (2012) 農作物残渣の野焼きで排出される粒子の化学組成. NMCC 共同利用研究成果発表会第 17and18 回, 第 17and18 回 NMCC 共同利用研究成果発表会予稿集, 17
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 梶浦雅子, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 高見昭憲, 田邊潔 (2012) 農作物残渣の野焼きで排出される粒子の排出係数と化学組成. 大気環境学会第 53 回年会, 同予稿集, 517
- 伏見暁洋 (2013) 夏季の関東における一次粒子・二次粒子の起源 (化石燃料/生物) と動態. 酸性雨問題研究会シンポジウム「二次生成粒子の起源について」第 39 回, 同予稿集, 20-23
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 小林伸治, 近藤美則, 藤谷雄二, 高見昭憲, 田邊潔 (2013) 直噴ガソリン乗用車から排出される粒子状物質の化学組成. NMCC 共同利用研究成果発表会第 19 回, 同予稿集, 14
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 小林伸治, 近藤美則, 藤谷雄二, 高見昭憲, 田邊潔 (2013) 直噴ガソリン乗用車の粒子状物質排出特性 - 粒径別化学組成と形態 -. 自動車技術会 2013 年春季大会, 自動車技術会 2013 年春季大会学術講演会前刷集, 85-13(434-20135506), 15-18
- 伏見暁洋, 千葉真紀, 田邊潔 (2013) 窒素をキャリアーガスに用いた熱分離・光学補正式炭素分析法の検討. 大気環境学会年会第 54 回, 同講演要旨集, 211
- 伏見暁洋, 近藤美則, 小林伸治, 藤谷雄二, 齊藤勝美, 高見昭憲, 田邊潔 (2014) 直噴ガソリン乗用車の粒子状物質排出特性 - 粒子重量・化学組成と燃料・気温との関係 -. 自動車技術会 2014 年春季大会, 前刷集, (30-14), 23-26
- 伏見暁洋, 千葉真紀, 田邊潔 (2014) 窒素をキャリアーガスに用いた熱分離・光学補正式炭素分析法の検討 (2). 大気環境学会第 55 回年会, 講演要旨集, 421
- 伏見暁洋, 田邊潔, 佐藤圭, 藤谷雄二, 橋本俊次, 高見昭憲, 齊藤勝美 (2014) 2013 年夏季関東における微小粒子状物質の広域観測 - 炭素成分と無極性有機成分の測定結果 -. エアロゾル科学・技術研究討論会第 31 回, 同予稿集
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 佐藤圭, 藤谷雄二, 古山昭子, 熊谷貴美代, 萩野浩之, 田邊潔, 高見昭憲 (2014) 2013 年夏季関東における微小粒子状物質中の炭素成分の観測. 大気環境学会第 55 回年会, 講演要旨集, 213
- 伏見暁洋, 近藤美則, 小林伸治, 藤谷雄二, 齊藤勝美, 高見昭憲, 田邊潔 (2014) 直噴ガソリン乗用車から排出される粒子の特徴: 粒子重量と化学組成を中心に. 大気環境学会第 55 回年会, 講演要旨集, 184-185
- Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Kajjura M., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. (2015) Chemical composition and redox activity of particulate matter emissions from open burning of crop residues. The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Abstracts, (3-8), 82
- Fushimi A. (2015) Contributions of Open Burning to PM_{2.5} in Suburban Tokyo and the Impact of Biomass Smoke on Cellular Redox Activity. JSPS-DFG Workshop on Aerosols, Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health, -
- Fushimi A., Villalobos A., Takami A., Tanabe K., Shafer M., Schauer J. (2015) Contributions of Open Burning to PM_{2.5} in Suburban Tokyo and the Impact of Biomass Smoke on Cellular Redox Activity. AGU Fall Meeting, Abstracts, (A11B-0042)

伏見暁洋, 高見昭憲, 田邊潔, Villalobos A.M., Shafer M.M., Schauer J.J. (2016) 稲わら等の野焼きが大気微小粒子 (PM_{2.5}) に及ぼす影響. SAT テクノロジー・ショーケース 2016, プログラム&アブストラクト, P10, 12

伏見暁洋 (2016) 加熱脱着 GC/MS・誘導体化 GC/MS 等による大気中ナノ粒子・微小粒子の組成分析と起源・動態解析. 旭化成(株) 研究・開発本部 基盤技術研究所, イブニングセミナー, なし

後藤祐樹, 中山智喜, 松見豊, 佐藤圭, 今村隆史 (2011) 二次有機エアロゾルの密度と化学成分の関係. 第 17 回大気化学討論会, 第 17 回大気化学討論会講演要旨集, P41

Hashimoto S., Fushimi A., Takazawa Y., Tanabe K., Shibata Y. (2011) Global Analysis of Organohalogenes in Environmental and Biological Samples by GC × GC-MS/MS. IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, Abstracts of IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 55

橋本俊次, 頭士泰之, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行, 家田曜世, 神田広興 (2011) GC×GC-MS/MS 及び HRTofMS による有機ハロゲン化合物の選択的網羅分析. 環境化学討論会第 20 回, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集, 29

橋本俊次 (2012) ダイオキシン等有機塩素化合物の GC/MS 分析の高度化. 環境化学討論会第 21 回, 第 21 回環境化学討論会要旨集, 114-115

Hashimoto S., Zushi Y., Fushimi A., Takazawa Y., Tanabe K., Shibata Y. (2012) Selective extraction of organohalogenes from GC × GC-HRTofMS data for global analysis of environmental and biological samples. 19th International Mass Spectrometry Conference, Abstracts, 110

橋本俊次 (2012) 環境分野における GC × GC-HRTofMS および MS/MS による網羅分析. ガスクロマトグラフィー研究懇談会 第 322 回特別講演会「ノンターゲット分析～最新の話から未知化合物探索まで～」, 同予稿集, 13-16

橋本俊次 (2013) GC × GC-HRTofMS と GC × GC-MS/MS の開発と環境分野への応用. 質量分析関西談話会第 140 回, なし

橋本俊次 (2013) GC × GC-HRTofMS と GC × GC-MS/MS による有機ハロゲンの次世代分析. 全国環境研究所交流シンポジウム第 28 回, 同予稿集, 24-25

橋本俊次 (2013) GC × GC-HRTofMS による網羅測定データのソフトウェア抽出とクリンナップ. 統計数理研究所「統計学的手法を用いた環境及び生体化学調査の高度化に関する研究」研究報告会, なし

橋本俊次, 頭士泰之, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行 (2013) GC × GC-HRTofMS による農薬および POPs の一斉測定. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集, 632-633

橋本俊次 (2013) CMB を用いた発生源解析とそのデータの準備—地域密着型研究の紹介—. II 型共同研究推進会議プログラム「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」, なし

橋本俊次, 頭士泰之, 伏見暁洋, 高澤嘉一, 田邊潔, 柴田康行 (2013) GC × GC-HRTofMS と GC × GC-MS/MS による POPs の次世代分析. 環境保全・公害防止研究発表会第 40 回, 同講演要旨集, 42-43

橋本俊次 (2014) GC × GC による環境汚染物質の次世代分析法. アジレント環境エグゼクティブセミナー, 同予稿集

Hashimoto S. (2015) Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Environmental Sciences and POPs analysis. Project "CAPACITY BUILDING FOR ANALYSIS AND REDUCTION MEASURES OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN SERBIA", -

橋本俊次, 頭士泰之, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行 (2014) 各種イオン化法を用いた GC × GC-HRTofMS による農薬の精密質量スペクトル測定. 環境化学討論会第 23 回, 同要旨集, 234-235

橋本俊次, 頭士泰之, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行, 佐々木裕子 (2014) 各種イオン化法を用いた GC × GC-HRTofMS による環境試料中のハロゲン化合物検索の検討. 環境化学討論会第 23 回, 同要旨集, 363-364

Hashimoto S., Zushi Y., Takazawa Y., Fushimi A., Tanabe K., Shibata Y. (2014) Selective and comprehensive analysis of organohalogen compounds by GC × GC-HRTofMS and MS/MS.. International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, Abstracts, 82-85

Hashimoto S., IEDA T., Takazawa Y., Tanabe K., Shibata Y., Zushi Y. (2015) Selective and Comprehensive Analysis of Organohalogenes by GC × GC-HRTofMS. International Network of Environmental Forensics Conference (The INEF2015), Abstracts, 55

橋本俊次, 家田曜世, 高澤嘉一, 田邊潔, 柴田康行, 佐々木裕子, 頭士泰之 (2015) 各種イオン化法とソフトウェアを用いた GC × GC-HRTofMS による環境試料中のハロゲン化合物検索の検討. 第 24 回環境化学討論会, 同プログラム集, 112-113

橋本俊次, 頭士泰之, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行 (2012) GC × GC-HRToFMS による網羅分析データからの有機ハロゲン化合物の選択的抽出. 環境化学討論会第 21 回, 第 21 回環境化学討論会要旨集, 228-229

林健太郎, 小野圭介, 梶浦雅子, 須藤重人, 伏見暁洋, 齊藤勝美, 藤谷雄二, 田邊潔 (2012) 作物残渣の焼却に伴うガス・無機エアロゾルの発生: 残渣の含水率の影響. 大気環境学会第 53 回年会, 同予稿集, 516

林洋平, 小川佳子, 平田成, 出村裕英, 中村良介, 石原吉明, 松永恒雄, 山本聡, 横田康弘, 大嶽久志, 春山純一, 大竹真紀子 (2013) かぐや搭載スペクトルプロファイラデータの検索・表示ツールの開発. 月・惑星シンポジウム第 46 回, なし

林佑樹, 小川佳子, 松永恒雄, 横田康弘, 山本聡, 廣井孝弘, 大竹真紀子, 林洋平, 春山純一, 寺園淳也 (2013) Modified Gaussian Model (MGM) を用いたかぐや搭載スペクトルプロファイラ (SP) データの自動解析ツールの開発. 月・惑星シンポジウム第 46 回, なし

Hayashi K., Ono K., Kajiura M., Sudo S., Yonemura S., Fushimi A., Saitoh K., Fujitani Y., Tanabe K. (2014) Trace gas and particle emissions from open burning of three cereal crop residues: Increase in residue moistness enhances emissions of carbon monoxide, methane, and particulate organic carbon. *Atmospheric Environment*, 95, 36-44

Hong B., Gasse F., Uchida M., Hong Y., Leng X., Shibata Y., An N., Zhu Y., Wang Y. (2014) Increasing summer rainfall in arid eastern-Central Asia over the past 8500 years. *Scientific Reports*, 4 (5279)

本間大輔, 横内陽子 (2014) 八方尾根における代替フロン類の経年変化と季節変動. 第 55 回大気環境学会年会, 同予稿集, 524

Huang Z., Tatarov B., Sugimoto N., Huang J. (2011) Lidar Measurements of Raman Signal from Mineral Dust Aerosols by Multi-Channel Raman System. 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011, Abstracts of 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011

Huang Z., Huang J., Zhou T., Sugimoto N. (2014) Vertical structure of fluorescent aerosols in the atmosphere observed by a multi-channel lidar spectrometer system. SPIE Asia-Pacific Remote Sensing, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIV, Abstracts

Huang Z., Huang J., Zhou T., Sugimoto N., Bi J., Shi J. (2015) Vertical structure of fluorescent aerosols in the atmosphere observed by a multi-channel lidar spectrometer system. The 4th International Symposium on Atmospheric Light Scattering and Remote Sensing (ISALSaRS' 15), Abstracts, 42

Huang Z., Huang J., Zhou T., Sugimoto N., Bi J., Shi J. (2015) Vertical structure of fluorescent aerosols in the atmosphere observed by a multi-channel lidar spectrometer system. International Workshop on Outbreaks of Asian Dust and Environmental Regime Shift - Second JSPS Seminar -, Abstracts, 25-25

家田曜世, 高澤嘉一, 橋本俊次, 田邊潔, 柴田康行 (2015) 災害時における GC × GC-HRTOF-MS を用いた多成分網羅分析手法の適用 - 基礎検討 -. 第 24 回環境化学討論会, 同予稿集

飯村康夫, 内田昌男, 近藤美由紀 (2014) 林地化に伴う黒色土壌有機物動態. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集

Ise T., Kato N., Enomoto H., Kondo M., Uchida M. (2011) Constructing a depth-stratified model for soil organic carbon: dynamics of past, current, and future accumulation and decomposition. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of National Institute of Polar Research, 196-197

Ishikawa N.F., Uchida M., Shibata Y., Tayasu I. (2011) Natural carbon-14 signature provides new data for stream food web studies. 96th ESA Annual Meeting, Abstracts of 96th ESA Annual Meeting

Ishihara Y., Kouyama T., Nakamura R., Tsuchida S., Matsunaga T., Sakuma F., Yokota Y., Yamamoto S. (2013) Development of a new Lunar radiometric calibration model base on SELENE/SP for Japanese future hyperspectral mission HISUI. 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013), -

Ishikawa N, Uchida M., Shibata Y., Tayasu I. (2014) Carbon storage reservoirs in watersheds support stream food webs via periphyton production. *Ecology*, 95 (5), 1264-1271

岩花剛, 内田昌男, 近藤美由紀, 吉川謙二, Hinzman H. (2013) アラスカ・デナリハイウェイ沿いのパルサの形成と内部構造. 雪氷研究大会, 同予稿集, 31

岩花剛, 内田昌男, 近藤美由紀, 吉川謙二, ラリーヒンズマン (2014) アラスカ・デナリハイウェイ沿いのパルサの発達史. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集

- Iwahori K., Watanabe J., Tani Y., Seyama H., Miyata N. (2014) Removal of Heavy Metal Cations by Biogenic Magnetite Nanoparticles Produced in Fe(III)-reducing Microbial Enrichment Cultures. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 117 (3), 333-335
- Iwata T., Kitazato K., Abe M., Ohtake M., Matsuura S., Tsumura K., Hirata N., Honda C., Takagi Y., Nakauchi Y., Hiroi T., Senshu H., Arai T., Nakamura T., Matsunaga T., Komatsu M., Takato N., Watanabe S. (2013) Results of the critical design for NIRS3: the near infrared spectrometer on HAYABUSA-2. 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013), -
- 神慶孝, 杉本伸夫, 西澤智明, 甲斐憲次, 岡本創, 萩原雄一朗 (2014) CALIPSO ライダーの雲マスク改良による氷粒子出現頻度の変化. レーザセンシングシンポジウム第 32 回, 同予稿集, 34-35 <最優秀ポスター賞受賞>
- Jin Y., Kai K., Kawai K., Sugimoto N., Nishizawa T., Matsui I., Shimizu A., Batdorj D. (2014) Use of ceilometers for aerosol profile measurements: a comment from AD-Net. 2014 Asia-Pacific Remote Sensing, Proceedings of SPIE <SPIE Asia-Pacific Remote Sensing 奨励賞 awarded>
- Jin Y., Kai K., Kawai K., Sugimoto N., Nishizawa T., Matsui I., Shimizu A., Batdorj D. (2014) Applicability of ceilometer for retrieval of aerosol optical properties. 2014 International Workshop on SKYNET and Asian Lidar Network, Abstracts, 61-66
- 神慶孝, 杉本伸夫, 甲斐憲次 (2012) 地上ライダー観測によるアジアダストと氷粒子の発生頻度. レーザセンシングシンポジウム第 30 回, 同予稿集, 114-115
- 常佳寧, 谷幸則, 内藤博敬, 田中万也, 宮田直幸, 瀬山春彦 (2011) バイオマンガン酸化物と真菌混合系による Co(II) の高効率な回収. 日本水処理生物学会第 48 回大会, 日本水処理生物学会誌別巻, (31), 86
- 常佳寧, 谷幸則, 内藤博敬, 宮田直幸, 瀬山春彦, 田中万也 (2012) バイオマンガン酸化物と菌体の混合物を用いた重金属吸着に関する研究. 日本水環境学会第 46 回年会, 第 46 回日本水環境学会年会講演集, 278
- 常佳寧, 谷幸則, 内藤博敬, 宮田直幸, 瀬山春彦 (2012) 活性バイオマンガン酸化物による重金属イオンの連続回収. 日本水処理生物学会第 49 回大会, 同予稿集, 84
- Kai K., Obata A., Kawai K., Jin Y., Sugimoto N. (2014) Validation of the height of the atmospheric boundary layer by the space lidar ATLID on board EarthCARE and the ground-based lidars. EarthCARE Workshop 2014, Abstracts
- Kai K., Kawai K., Maki T., Noda J., Munkhjargal E., Jugder D., Batdorj D., Sugimoto N., Hoshino B., Zhou H., Huang J. (2015) Intensive Observation Period (IOP) of Asian dust and environmental regime shift under the cooperation between Mongolia, China and Japan - Preliminary Campaign in 2015 -. International Workshop on Outbreaks of Asian Dust and Environmental Regime Shift - Second JSPS Seminar -, abstracts, 11-11
- Kakuta S., Ariyasu E., Asada N., Takeda T., Matsunaga T., Yamano H. (2013) A Monitoring method of coral bleaching and recovery by using hyperspectral sensor. Int. Geosci. Remote Sensing Sympo.
- Kannan N., Miyagawa H., Kitano R., Nakagawa K., Hirooka M., Hashimoto S., Beskoski V.P., Jahromi F.A., Nakano T. (2014) Comprehensive GC × GC - MS analysis of waste motor oil from malaysia reveals in-situ production of PAHs: a new pollution source. International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, Abstracts, 86-89
- 加藤創史, 松永恒雄, 中村良介, 亀井秋秀 (2012) 建物火災実験を観測した Terra/MODIS データの検証. 日本リモートセンシング学会第 53 回 (平成 24 年度秋季) 学術講演会, 第 53 回 (平成 24 年度秋季) 学術講演会論文集, 159-160
- Katsuki K., Itaki T., Uchida M., Toda R. (2014) Response of the Bering Sea to 11-year solar irradiance cycles during the Bølling-Allerød. *Geophysical Research Letters*, 41 (8), 2892-2898
- Kawai K., Kai K., Jin Y., Sugimoto N., Batdorj D. (2015) Transport of Dust Particle from the Atmospheric Boundary Layer to the Free Troposphere: A Case Study. International Workshop on Outbreaks of Asian Dust and Environmental Regime Shift - Second JSPS Seminar -, Abstracts, 32-32
- 河合慶, 甲斐憲次, 神慶孝, 杉本伸夫, Batdorj D., Jugder D. (2015) シーロメーターとライダーでとらえたゴビ砂漠のダストストームの構造: 2013 年 5 月 22-23 日の事例. 第 33 回レーザセンシングシンポジウム, 同予稿集, 8-9
- Kawamura K., Pavuluri C.M., Uchida M., Fu P. (2011) Enhanced biogenic organic aerosols in spring and summer over Northeast Asia: Evidence from radiocarbon and organic tracer analyses. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 173-175
- Kawano M., Takeuchi A., Takahashi K., Imazu S., Minami T. (2014) Determination of Sources of Vermilion Used in Japanese Burial Mound of Yayoi and Kofun Periods. *ISIJ International*, 54 (5), 1155-1158

- B.K. Khim, L.D. Keigwin, M.J. Lee, H.G. Cho, N. Harada, Uchida M. (2012) Holocene sedimentary deposits in the Chukchi Shelf north of the Bering Strait and signatures of Bering Sea-derived sediment deposition. AGU Fall Meeting 2012, Abstracts
- KIM M-H., Kim S-W., Yoon S-C., Sugimoto N., Sohn B-J. (2011) Determination of Lidar Ratios (Extinction-to-Backscatter Ratio) from Lidar and Sky Radiometer Measurements in Seoul, Korea. 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011, Abstracts of 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011
- Kim M-H., Kim S-W., Yoon S-C., Park J-S., Lim J-H., Han J-S., Lim Y-J., Omar A., Sugimoto N. (2014) Characteristics of extinction-to-backscatter ratio of dust and pollution aerosols derived from NIES lidar, SKYNET and AERONET measurements. 2014 International Workshop on SKYNET and Asian Lidar Network, Abstracts, 60
- 桐谷伸夫, 篠野雅彦, 松本陽, 山野博哉 (2011) 高分解能多波長衛星画像情報による沿岸海域における底質状況の評価. 日本航海学会第 125 回講演会・研究会, 日本航海学会第 125 回講演会・研究会予稿集, III-1
- 北野理基, 廣岡恵, 宮川治彦, 頭士泰之, 橋本俊次, 田邊潔 (2013) GC × GC-MS/MS を用いた高速 MRM スイッチングによる PCB 分析. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集, 270-271
- 小林利行, 柴田康行, 内田昌男, 近藤美由紀, 加藤文彬, 向井人史, 寺尾有希夫 (2013) 国立環境研究所 NIES-TERRA の現状 2013. タンデム加速器及びその周辺技術の研究会第 26 回, 同予稿集, 12
- 小林利行, 柴田康行, 内田昌男, 近藤美由紀, 加藤文彬, 向井人史, 寺尾有希夫 (2014) 国立環境研究所 NIES-TERRA の現状. タンデム加速器及びその周辺技術の研究会第 27 回, 同予稿集, 11
- 小林利行, 荒巻能史, 柴田康行, 近藤美由紀, 内田昌男, 遅野井祐美, 寺尾有希夫, 向井人史 (2015) 国立環境研究所 NIES-TERRA の現状. 第 28 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 同予稿集, 24
- Komatsubara J., Nakashima R., Kimura K., Uchida M., Kondo M., Shibata Y. (2011) Sedimentary process of the latest Pleistocene to Holocene incised-valley fills under Tokyo area, central Japan. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 186-187
- Kondo M., Uchida M., Kim Y., Utsumi M., Adachi M., Shibata Y. (2011) Radiocarbon Signature of Soil Organic Carbon in Tundra and Boreal Forests, Northern Alaska. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 194-195
- Kondo M., Hoshino A., Murayama S., Shinozaki T., Wagai R., Shibata Y., Uchida M. (2011) Investigation of carbon turnover and CO₂ evolution in soil organic carbon from Japanese forest soils: Insight from radiocarbon analysis of soil density fractions and soil respired CO₂. AGU Fall Meeting 2011, Abstracts of AGU Fall Meeting 2011
- Kondo M., Uchida M., Uchida M., Ohtsuka T., Yoshiake S., Kanda H., Koizumi H., Nakatsubo T., Shibata Y. (2011) Isotopic signatures of soil organic carbon and its relation to vegetation in a successional glacier foreland in Ny-Alesund, Svalbard. 10th Ny-Alesund Seminar, Abstracts of The 10th Ny-Alesund Seminar, 73
- Kondo M., Uchida M., Shibata Y., Iwata H., Harazono Y. (2012) Estimation of Carbon loss by fire in a burned black spruce forest in interior Alaska using radiocarbon. AGU Fall Meeting 2012, Abstracts
- Kondo M., Uchida M., Shibata Y., Iwata H., Harazono Y. (2013) ESTIMATION OF C LOSS BY FIRE IN A BURNED BLACK SPRUCE FOREST IN INTERIOR ALASKA USING RADIOCARBON. 3rd International Symposium on the Arctic Research (ISAR-3), Abstracts, 126
- 近藤美由紀, 内田昌男, 内海真生, 柴田康行, 原蘭芳信, 岩田拓記 (2013) 14C を利用した北極高緯度域における自然火災による土壌炭素消失量の推定. タンデム加速器及びその周辺技術の研究会第 26 回, 同講演要旨集, 27
- Kondo M., Uchida M., Utsumi M., Iwahana G., Iwata H., Harazono Y., Nakai T., Tanabe K., Shibata Y. (2013) The belowground C balances in Alaskan boreal and tundra ecosystems: Insights from radiocarbon-based C accumulation rates and turnover times. 5th EAST ASIA AMS SYMPOSIUM, Abstracts, 78
- Kondo M., Uchida M., Utsumi M., Iwahana G., Iwata H., Harazono Y., Nakai T., Tanabe K., Shibata Y. (2013) Estimate of permafrost organic carbon balance in Alaskan boreal and tundra ecosystems using natural level radiocarbon. 4th Symposium on Polar Science, Abstracts
- 近藤美由紀, 内田昌男, 内海真生, 岩花剛, 吉川謙二, 原蘭芳信, 岩田拓記, 中井太郎, 田邊潔, 柴田康行 (2014) 放射性炭素同位体を用いたアラスカ永久凍土における土壌炭素収支の推定. 日本生態学会第 61 回全国大会, 同講演要旨
- 近藤美由紀 (2014) 核実験起源放射性炭素同位体 (14C) を用いた根・微生物呼吸の分離. 日本生態学会第 61 回全国大会, 同講演要旨
-

- 近藤美由紀, 内田昌男, 内海真生, 岩花剛, 吉川謙二, 岩田拓記, 原菌芳信, 中井太郎, 田邊潔, 柴田康行 (2014) 放射性炭素同位体を用いたアラスカ永久凍土における土壌有機炭素収支の推定. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- Kondo M., Uchida M., Utsumi M., Iwahana G., Yoshikawa K., Iwata H., Harazono Y., Nakai T., Tanabe K., Shibata Y. (2014) Quantifying rates of soil organic carbon accumulation in black spruce and tundra ecosystems in Alaska using radiocarbon. the Thirteenth of the AMS, Abstracts, 141
- 近藤美由紀, 内田昌男, 大塚俊之, 村山昌平, 白戸康人, 柴田康行 (2014) 放射性炭素同位体を用いた冷温帯落葉広葉樹林における土壌有機炭素蓄積能の評価. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- 近藤美由紀, 大塚俊之, 米村正一郎, 吉川謙二, 田邊潔, 内田昌男 (2016) 自然レベル放射性炭素同位体を用いた北極永久凍土融解に伴う土壌炭素分解の実態解明. 日本生態学会第 63 回全国大会, 同予稿集
- 黄忠偉, 杉本伸夫, 西澤智明, 松井一郎 (2011) Measurements of Raman scattering and fluorescence from atmospheric aerosols by a multi-channel lidar spectrometer system. レーザセンシングシンポジウム第 29 回, 第 29 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, 152-155
- 河野 (西野) 摩耶, 南武志, 武内章記, 奥義次, 今津節生 (2011) 三重県の縄文時代後・晩期の遺跡出土の朱の産地推定. 日本文化財科学会第 28 回大会, 日本文化財科学会第 28 回大会研究発表要旨集, 210-211
- Kouyama T., Ishihara Y., Nakamura R., Tsuchida S., Matsunaga T., Sakuma F., Yokota Y., Yamamoto H., Yamamoto S. (2013) USABILITY OF LUNAR REFLECTANCE MODEL BASED ON SELENE/SP FOR PLANNED HISUI RADIOMETRIC CALIBRATION. INTERNATIONAL GEOSCIENCE AND REMOTE SENSING SYMPOSIUM, -
- Kouyama T., Yokota Y., Ishihara Y., Nakamura R., Yamamoto S., Matsunaga T. (2015) Uncertainty and phase angle dependency of SELENE/SP Lunar Reflectance Model for Lunar calibration. 46th Lunar and Planetary Science Conference (2015), Abstracts
- 久保田好美, 木元克典, 多田隆治, 内田昌男, 池原 研 (2011) 東シナ海北部の表層水温・塩分変動に基づく最終氷期の東アジア夏季モンスーン千年スケール変動. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集
- 久保田好美, 木元克典, 多田隆治, 内田昌男, 池原研 (2014) 東シナ海における最終氷河期以降の黒潮の変動. 日本第四紀学会 2014 年大会, 同予稿集
- Kudo R., Nishizawa T., Higurashi A., Oikawa E., Sugimoto N. (2014) Development of ATLID-MSI synergy for retrieving the vertical profiles of aerosol components. EarthCARE Workshop 2014, Abstracts, PS_04
- 熊谷貴美代, 伏見暁洋, 田邊潔, 佐藤圭, 藤谷雄二, 高見昭憲 (2014) 2013 年夏季関東における微小粒子状物質の広域観測 - 極性有機成分の測定結果 - . エアロゾル科学・技術研究討論会第 31 回, 同予稿集
- Kumata H., Uchida M., Saha M., Kondo M., Shibata Y., Takada H. (2011) Source diagnosis of PAHs from Kolkata canal sediments by using compound class specific radiocarbon analysis (CCSRA). The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 192-193
- Kumata H., Uchida M., Saha M., Kurumisawa R., Saito S., Umemura T., Kondo M., Shibata Y., Okuda T., Nakajima F., Hatakeyama S., Takada H. (2013) Source diagnosis of high level atmospheric PAHs from Kolkata and surrounding rural sites by using compound class specific radiocarbon analysis (CCSRA). 5th EAST ASIA AMS SYMPOSIUM, Abstracts, 73
- 熊田英峰, 内田昌男, 近藤美由紀, 柴田康行, Saha Mahua, 高田秀重 (2014) 化合物群レベル放射性炭素同位体分析 (CCSRA) と分子組成解析を用いたインドコルカタ運河堆積物中 PAHs の起源識別. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- 久保田大輝, 小川佳子, 松永恒雄, 横田康弘, 山本聡, 中村良介 (2013) かぐや / スペクトルプロファイラに焦点を当てた LISM データプロダクトのビューワ作成. 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, なし
- Liu D., Wang Z., Sugimoto N., Zhou T., Huang J., Wang P., Wang Y. (2014) Combined lidar measurements of Hefei, Lanzhou and Xianghe site in China. 2014 International Workshop on SKYNET and Asian Lidar Network, Abstracts, 49
- 丸茂克美, 山本正浩, 富安卓滋, 児玉谷仁, 河野百合子, 小室光世, 武内章記, 中川聡 (2012) 伊平屋北海丘の海底熱水系の水銀濃度と同位体組成. ブルーアース 2012, ブルーアース 2012 要旨集, 55-56
- Matsunaga T., Iwasaki A., Tsuchida S., Tanii J., Kashimura O., Nakamura R., Yamamoto H., Tachikawa T., Rokugawa S. (2013) OVERVIEW OF HYPERSPECTRAL IMAGER SUITE (HISUI) PROJECT. International Symposium on Remote Sensing 2013,
- Matsunaga T., Iwasaki A., Tsuchida S., Tanii J., Kashimura O., Nakamura R., Yamamoto H., Tachikawa T., Rokugawa S. (2013) CURRENT STATUS OF HYPERSPECTRAL IMAGER SUITE (HISUI). INTERNATIONAL GEOSCIENCE AND REMOTE SENSING SYMPOSIUM,

- 松永恒雄, 山本聡 (2014) 衛星搭載ハイパースペクトルカメラによる二酸化炭素の点排出源検出について. (一社) 日本リモートセンシング学会 第 57 回 (平成 26 年度秋季) 学術講演会, 日本リモートセンシング学会第 57 回 (平成 26 年年度秋季) 学術講演会論文集, 65-66
- Minami T., Kawano M., Takeuchi A., Takahashi K., Imazu S. (2013) Is it possible to determine the sources of vermilion used in Japanese burial mounds of Yayoi and Kofun periods?. 8th International Conference on the Beginnings of the Use of Metals and Alloys, Abstracts
- 南武志, 河野摩耶, 高橋和也, 武内章記, 東影悠, 奥山誠義, 今津節生 (2013) 同位体分析法を組合せた桜井茶臼山古墳出土朱の産地同定. 日本文化財科学会第 30 回大会, 同予稿集, 56-57
- 南武志, 河野摩耶, 古川登, 高橋和也, 武内章記, 今津節生 (2013) 硫黄同位体分析による西日本日本海沿岸の弥生時代後期から古墳時代の墳墓における朱の産地同定の試み. 地球化学, 47, 237-243
- Miyagawa H., Kitano R., Nakagawa K., Hirooka M., Hashimoto S., Beskoski V.P., Kannan N., Nakano T. (2014) Oil pollution analysis using comprehensive GC-MS (GC × GC-MS). 環境化学討論会第 23 回, 同要旨集, 312-313
- 宮川拓真, 金谷有剛, 竹谷文一, 田原雅哉, 杉本伸夫, 小澤優哉, 竹川暢之 (2014) レーザー誘起蛍光法を用いた単一粒子からの自家蛍光検出: 都市大気における蛍光特性を持つエアロゾルのキャラクタリゼーション. 大気バイオエアロゾルシンポジウム第 8 回大会, 同予稿集, 27-28
- 水谷耕平, 石井昌憲, 板部敏和, 浅井和弘, 佐藤篤, 杉本伸夫, 福岡大岳, 石川隆祥, 加瀬貞二 (2011) 伝導冷却型レーザーの研究開発. レーザセンシングシンポジウム第 29 回, 第 29 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集, 30-31
- Moreau S., Kitano R., Hirooka M., Miyagawa H., Schulte H., Zushi Y., Hashimoto S., Tanabe K. (2014) An analytical method for environmental pollutants using GC × GC-MS/MS with ultra fast mrm switching mode. 20th International Mass Spectrometry Conference, Abstracts, 328
- Mori K., Ise T., Kondo M., Kim Y., Enomoto H., Uchida M. (2013) The effect of the feedback cycle between the soil organic carbon and the soil hydrologic and thermal dynamics. 3rd International symposium on the Arctic Research, Abstracts, 180
- 永野博彦, 岩田拓記, 林健太郎, 伏見暁洋, 原蘭芳信 (2013) アラスカクロトウヒ林上でのエアロゾルフラックスの測定. 日本農業気象学会 2013 年全国大会, 同予稿集, A-8
- Nakaji T., Kosugi Y., Takanashi S., Oguma H., Nik A.R. (2012) Ground-based optical remote sensing study in a tropical rainforest at Pasoh, Peninsular Malaysia. Long term ecological research in the East Asia Pacific region. (EAP-LTER)2012,
- 中路達郎, 小熊宏之, 高木理恵, 牧田直樹, 日浦勉 (2014) 樹木根圏の可視 - 近赤外反射スペクトルと炭素動態の関係. 日本森林学会大会第 125 回大会, 第 125 回日本森林学会大会学術講演集, 69
- Nakaji T., Nakamura M., Oguma H., Hiura T. (2014) Effects of long-term soil warming on fine root dynamics in mature oak stand in norther Japan. 6th International Symposium on Physiological Processes in Roots of Woody Plants,
- Nakamura R., Yamamoto S., Ishihara Y., Yokota Y., Matsunaga T. (2013) Differentiation of impact-generated magna seas on the moon as revealed by spectral profiler onboard Kaguya.. 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013),
- 中村良介, 山本聡, 松永恒雄, 石原吉明, 横田康弘, 廣井孝弘 (2013) 月への大規模衝突によって形成された「マグマの海」の分化過程. 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, なし
- 中村良介, 山本聡, 松永恒雄, 小川佳子, 横田康弘, 石原吉明, 廣井孝弘 (2014) 月探査衛星「かぐや」の分光観測に基づく月のマントル・地殻進化の新たな描像. 遊星人, 23 (1), 15-24
- 中村良介, 山本聡, 松永恒雄, 石原吉明 (2015) 月マントル中の炭素. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, なし
- 中山智喜, 池田裕香, 後藤祐樹, 松見豊, 佐藤圭, 今村隆史, 山崎明宏, 内山明博 (2011) トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性. 第 17 回大気化学討論会, 第 17 回大気化学討論会講演要旨集, P42
- 中澤文男, 内田昌男, 近藤美由紀, 榎本浩之, Fedorov A., 藤澤雄太, 門田勤, Konstantinov P., 日下稜, 宮入匡矢, 大畑哲夫, 白川龍生, 矢吹裕伯 (2014) 東シベリア・スタラルハヤタ氷河中で発見された昆虫の 14C 年代測定. AMS 第 16 回シンポジウム, 同予稿集
- Nakazawa F., Uchida M., Kondo M., Enomoto H., Fedorov A., Fujisawa Y., Kadota T., Konstantinov P., Kusaka R., Miyairi M., Ohata T., Shirakawa T., Yabuki H. (2014) 14C dating of insects found in a glacier in Suntar-Khayata range, eastern Siberia. Thirteenth of the AMS, Abstracts, 168

- Nishizawa T., Sugimoto N., Mizutani K., Ishii S., Asai K. (2012) Possible atmospheric and oceanic observations with ISS-JEM Lidar Observation of Vegetation Environment (i-LOVE). SPIE, Abstracts
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I. (2011) Development of Two-Wavelength High-Spectral Resolution Lidar (invited). 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011, Abstracts of 8th Asian Lidar Conference, Asia Oceania Geoscience Society 2011
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I. (2011) Dual-Wavelength high-spectral-resolution lidar for advanced classification and retrieval of aerosols. 2011 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, Abstracts of 2011 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, 1(1), 4157-4160
- 西澤智明, 杉本伸夫, 松井一郎, 清水厚 (2011) 消散係数測定手法の導入による NIES ライダーネットワーク観測の発展. レーザセンシングシンポジウム第 29 回, 第 29 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, 94-95
- 西澤智明, 松井一郎, 杉本伸夫, 清水厚, 鷹野敏明 (2012) みらい MR11-07 航海でのラマン・高スペクトル分解ライダーによるエアロゾル・雲・水蒸気の鉛直分布観測. ブルーアース 2012, ブルーアース 2012 要旨集, 1(1), 80
- 西澤智明, 杉本伸夫, 松井一郎, 清水厚 (2013) Mie-Raman ライダーを用いたエアロゾルの地上ネットワーク観測. レーザセンシングシンポジウム第 31 回, 同予稿集, 74-75
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I., Shimizu A., Higurashi A. (2013) Observation of air pollution aerosols and Asian dusts using the Asian Dust and aerosol lidar observation Network (AD-Net). International workshop on inventory, modeling and climate impacts of greenhouse gas emissions (GHG's) and aerosols in the Asian region,
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I., Shimizu A. (2013) Introduction of raman scatter measurement function to NIES lidar network observation. International symposium on remote sensing 2013, Abstracts
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I., Shimizu A., Higurashi A. (2013) Ground-based lidar network observation of aerosols and clouds in AD-Net. International SKYNET workshop 2013,
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I., Shimizu A., Kobayashi H. (2013) Aerosol observation by polarization optical particle counter at Seoul, Korea. 3rd international symposium on atmospheric light scattering and remote sensing, Abstracts
- Nishizawa T., Higurashi A., Sugimoto N., Kudo R., Oikawa E., Okamoto H. (2014) Aerosol and cloud observation with the JAXA/ESA EarthCARE high spectral resolution lidar. 1st International workshop on space-based lidar remote sensing techniques and emerging technologies, Abstracts, 1
- 西澤智明, 杉本伸夫, 松井一郎, 清水厚, 岡本創 (2013) EarthCARE 衛星搭載ライダーデータを用いたエアロゾル種推定アルゴリズムの開発. 日本リモートセンシング学会誌, 33 (5), 367-376
- Nishizawa T., Higurashi A., Sugimoto N., Kudo R., Oikawa E., Okamoto H. (2014) Japanese aerosol and cloud retrieval algorithms using EarthCARE ATLID and MSI. CALIPSO/CloudSat science team meeting,
- 西澤智明 (2015) レーザライダーを用いたエアロゾル・雲の観測研究. SAT テクノロジー・ショーケース 2015, 同予稿集, 1
- Nishizawa T., Sugimoto N., Matsui I., Shimizu A., Higurashi A., Jin Y. (2015) The Asian Dust and Aerosol Lidar Observation Network (AD-Net): Strategy and Progress. 27th International Laser Radar Conference, Abstracts
- 西澤智明 (2015) 地上ライダーネットワークおよび衛星搭載ライダーデータを用いたエアロゾル光学特性の観測研究. RIAM フォーラム 2015, 同予稿集
- 西澤智明 (2016) ライダーを用いた雲・エアロゾル・大気微量気体の観測. 光・量子ビーム科学連携推進室第 5 回ワークショップ, なし
- Nishizawa T. (2014) Current status of the Asian dust and aerosol lidar observation network(AD-Net). 4th Joint ACTRIS WP2/WP20 Workshop,
- 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 高澤嘉一, 橋本俊次, 伏見暁洋, 田邊潔 (2012) スターバー抽出-GC×GC-高分解能 TOF-MS による河川水中の POPs 及びその他有機汚染物質の分析. 環境化学討論会第 21 回, 第 21 回環境化学討論会要旨集, 595-596
- Ogawa K., Matsunaga T., Yamamoto S., Kashimura O., Tachikawa T., Tsuchida S., Tanii J., Rokugawa S. (2013) Observation planning and its coverage simulation of a Japanese spaceborne sensor: Hyperspectral imager suite (HISUI). Intern. Geosci. Remote Sensing Sympo.

- Oguma H., Yamano H., Kawabata T., Shibuya K., Etou C., Yone Y., Sasano M., Imasato M. (2013) Boat-based monitoring system for shallow-water bottom features. International Symposium on Remote Sensing 2013, Abstracts
- Ohtake M., Takeda H., Matsunaga T., Yokota Y., Haruyama J., Morota T., Yamamoto S. (2012) Primitive farside highland materials detected by MG number. 43rd Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts of 43rd Lunar and Planetary Science Conference, 1977.pdf
- Ohtake M., Takeda H., Matsunaga T., Yokota Y., Haruyama J., Morota T., Yamamoto S., Ogawa Y., Hiroi T., Karouji Y., Saiki K., Otake H. (2013) Negative correlation between primitive farside highland materials and mafic silicate abundance on the moon. 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013),
- 大竹真紀子, 松永恒雄, 横田康弘, 山本聡, 春山純一 (2013) 月探査衛星による光学観測データの探査機間および観測機器間比較. 月・惑星シンポジウム第46回, なし
- Ohtake M., Yamamoto S., Matsunaga T., Ogawa Y. (2015) Global compositional investigation of mafic silicate phase of the lunar highland crust based on remote sensing reflectance spectra. 46th Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts
- 大竹真紀子, 山本聡, 松永恒雄, 小川佳子 (2015) かぐや反射スペクトルを用いた月高地地殻の鉱物組成の推定. 日本地球惑星科学連合2015年大会, なし
- 大竹真紀子, 山本聡, 松永恒雄, 小川佳子 (2015) 月高地地殻に含まれる輝石の化学組成から推定するマグマオーシャンの初期組成. 日本惑星科学会2015秋季講演会, 日本惑星科学会2015秋季講演会予稿集
- Ok H., Kitano R., Hirooka M., Miyagawa H., Zushi Y., Hashimoto S., Tanabe K. (2013) An analytical method for environmental pollutants using GC × GC MS/MS with ultra fast MRM witching mode. DIOXIN 2013, Abstracts
- 大久保心平, 阿部巧, 佐藤篤, 浅井和弘, 小山豪彦, 工藤朗人, 杉本伸夫, 石井昌憲, 水谷耕平 (2011) 2波長同時発振Nd:YAGレーザのパルス動作特性. レーザセンシングシンポジウム第29回, 第29回レーザセンシングシンポジウム予稿集, 138-139
- 王新, 横沢正幸, 荒木田葉月, 森健介, 伊勢武史, 近藤美由紀, 内田昌男, 串田圭司, 戸田求 (2014) 自然火災がアラスカの北方林とツンドラの土壤炭素蓄積量に及ぼす影響のシミュレーション解析. 日本地球惑星科学連合2014年大会, 同予稿集
- Petzold A., Ogren J.A., Fiebig M., Laj P., Li S.-M., Baltensperger U., Holzer-Popp T., Kinne S., Pappalardo G., Sugimoto N., Wehrli C., Wiedensohler A., Zhang X.-Y. (2013) Recommendations for reporting “black carbon” measurements. Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 8365-8379
- Rella S., Uchida M. (2014) A Southern Ocean trigger for Northwest Pacific ventilation during the Holocene?. Japan Geoscience Union Meeting 2014, Abstracts
- Rella S.F., Uchida M. (2012) Sedimentary organic matter and carbonate variations in the Chukchi Borderland in association with ice sheet and ocean-atmosphere dynamics over the last 155 kyr. AGU Fall Meeting 2012, Abstracts
- SAGAWA T., Uchida M., Murayama M., Tada R. (2014) Shallow water environmental change in the Sea of Japan during the last 30 kyr deduced from foraminiferal isotopes. Japan Geoscience Union Meeting 2014, Abstracts
- 齊藤拓也, 横内陽子, 橋本茂, 向井人史 (2011) 北海道落石岬で観測された大気中硫化カルボニルの変動: 二酸化炭素との関連性. 2011年度日本地球化学会年会, 2011年度日本地球化学会年会予稿集, 33
- 齊藤拓也, 横内陽子 (2012) ハロゲン化メチルと硫化カルボニル: 森林生態系と成層圏化学をつなぐC1化合物. 第216回生存圏シンポジウム「植物と微生物: 大気中のC1化合物を介した気候変動との関わりへの理解に向けて」, 同予稿集, 5-8
- Saito T. (2014) Methyl halide emissions from tropical plants in Southeast Asia. Centre for Atmospheric Science seminars,
- 齊藤拓也, 横内陽子, 橋本茂, 向井人史 (2012) 大気中硫化カルボニルの観測と変動解析. 生物起源微量ガスワークショップ2012, 同予稿集, 4
- 齊藤勝美, 伏見暁洋, 田邊潔, 佐藤圭, 藤谷雄二, 高見昭憲 (2014) 2013年夏季関東における微小粒子状物質の広域観測 - PMFによる発生源寄与推定のアプローチ -. エアロゾル科学・技術研究討論会第31回, 同予稿
- 齊藤勝美, 伏見暁洋, 田邊潔, 佐藤圭, 藤谷雄二, 高見昭憲 (2015) 2013年夏季関東における微小粒子の広域観測 -PMFによる発生源寄与推定のアプローチ -. エアロゾル研究, 30 (1), 42-52

Sasaki S., Hiroi T., Yokota Y., Matsunaga T. (2011) Possible Variation of Space Weathering Degree on Mercury: Lessons from the Moon. The Asia Oceania Geosciences Society(AOGS)'s 8th Annual General Meeting, Abstracts of The Asia Oceania Geosciences Society(AOGS)'s 8th Annual General Meeting

佐々木正史, 内田昌男, 内海真生, 中山恵介 (2013) アラスカ北極圏の湖沼におけるメタンフラックスと永久凍土融解の影響. 極域科学シンポジウム第4回, 同予稿集

Sasaki M., Uchida M., Kondo M., Utsumi M., Yonemura S., Nakayama K. (2015) Influence of the thawing permafrost on methane diffusion flux from lakes in the Alaskan Arctic zone. Arctic Science Summit Week 2015, Abstracts, 396

佐々木正史, 内田昌男, 近藤美由紀, 内海真生, 米村正一郎, 中山恵介 (2016) アラスカ北極圏の湖沼におけるメタンフラックスと永久凍土融解の影響. GRENE 北極気候変動研究事業 研究成果報告会, 同予稿集

篠野雅彦, 田村兼吉, 桐谷伸夫, 今里元信, 松本陽, 山野博哉, 小熊宏之 (2011) 船舶搭載ライダー観測による広域サンゴモニタリング法の開発. 日本サンゴ礁学会第15回大会, 同予稿集, 146

篠野雅彦, 田村兼吉, 桐谷伸夫, 今里元信, 松本陽, 山野博哉, 小熊宏之 (2012) 船舶観測による広域サンゴモニタリングに関する研究. 海上技術安全研究所第12回研究発表会, 同予稿集

Sasano M., Imasato M., Yamano H., Oguma H. (2013) Monitoring the viability of coral reefs. SPIE Newsroom,

Sato K., Imamura T., Horioze K., Fujii S., Nagayasu H., Inui M., Kamijo K. (2011) Study of secondary aerosol formation from the atmospheric oxidation of amines using time-of-flight aerosol mass spectrometer. 27th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts of 27th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 109

Sato A., Abe T., Okubo S., Asai K., Sugimoto N., Ishii S., Mizutani K. (2012) Development of a simultaneous dual-wavelength Q-switched Nd:YAG laser at 1064 and 1319 nm. SPIE Asia-Pacific Remote Sensing, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII, Abstracts, 8526

Sato A., Okudo S., Asai K., Ishii S., Mizutani K., Sugimoto N. (2015) Stable dual-wavelength Q-switched Nd:YAG laser using a two-step energy extraction technique. Applied Optics, 54 (10), 3032-3042

瀬田孝将, 佐藤圭, 今村隆史, 堀添浩司, 長安弘貢, 上條孝 (2012) ジエチルアミンの日中の大気寿命決定. 日本化学会第92春季年会, 日本化学会第92春季年会講演予稿集第I分冊, 405

瀬田孝将, 佐藤圭, 今村隆史 (2012) 二級アルキルアミンとOHラジカルの反応速度定数の測定. 大気化学討論会第18回, 同予稿集, 101

Seta T., Sato K., Imamura T. (2013) Kinetic measurements of OH radical reactions with alkylamines. 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts, 87

瀬戸口貴志, 大串健一, 池原実, 内田昌男, 阿波根直一 (2014) 有孔虫酸素同位体比に基づく最終氷期以降の北海道沖の海洋環境変遷. 日本古生物学会第163回例会, 同予稿集, 47

瀬山春彦, 谷幸則, 渡邊淳一, 常佳寧, 宮田直幸 (2012) 粉末X線回折と蛍光X線分析による尾太鉾山マンガノジュールのキャラクタリゼーション. 日本鉱物科学会2012年年会, 同予稿集, 160

Seyama H. (2013) X-Ray Photoelectron and Auger electron Spectroscopic Characterization of Aluminium in Silicate Minerals. 15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis 2013 (ECASIA '13), -, 286

瀬山春彦 (2013) X線光電子分光法によるケイ酸塩鉱物中のアルミニウムの状態分析. 日本鉱物科学会2013年年会, 同予稿集, 114

瀬山春彦 (2014) 環境試料の表面を探る. 静岡県立大学平成26年度環境科学月例セミナー, なし

Shibata Y. (2011) Towards deeper understanding of the environmental systems. IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, Abstracts of IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011

Shibata Y., Yoshikane M., Takagi M., Hashimoto S., Sasaki Y., Ito H., Nitta H., Sato H. (2011) Blood-sampling method for POPs and other chemicals analysis in Japanese birth cohort study, "Japan Environmental and Children's Study". 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2011, Abstracts of 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2011

柴田康行 (2011) 環境分析の明日 - 網羅分析 対 指標分析 -. CHAINA LAB 2011 (中国分析機器展示会日中環境分析シンポジウム), なし

Shibata Y., Umezu T., Hosoya T., Takagi M., Nakamiya K. (2013) Rapid transport of diphenylarsinic acid into brain through blood-brain barrier as revealed by microdialysis combined with LCMSMS. *Metalomics 2013, Abstracts*

柴田康行, 鈴木規之 (2013) 化学物質規制の国際動向 : POPs、水銀などに関する近年の諸動向. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集, 59

Shibata Y. (2013) Monitoring of perfluorochemicals in East Asia - Towards their sound management - . 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants - Dioxin 2013, Abstracts

柴田康行, 高木麻衣, 細谷朋子, Zhang Xiulan, 木之下彩子, 山川茜, 吉兼光葉, 高澤嘉一 (2014) フッ素系界面活性剤高濃度エリアの経時観測. 環境化学討論会第 23 回, 同予稿集, 457-458

Shibata Y., Kato H., Kobayashi T., Yamakawa A., Doi T., Tanaka A., Xu S., Freeman S., Masumoto K., Toyoda A. (2014) Iodine-129 and other radionuclides in the atmosphere at Tsukuba, Japan, after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *AMS-13, Abstracts*

Shibata Y. (2014) Research on Environmental Disaster - Lessons learned from 2011 East Japan Great Earthquake-. 2014 Annual Meeting Korean Society for Environmental Analysis, Abstracts, 5-6

Shibata Y. (2015) Effectiveness evaluation activities under the Stockholm Convention. Asia-Pacific Mercury Monitoring Network Workshop, -

柴田康行 (2015) 環境を測る - 何を知りたいか、どうすればわかるのか -. 第 24 回環境化学討論会, 同要旨集

Shinozaki T., Uchida M., Kondo M., Minoura K., Shibata Y. (2011) Reconstruction of the East Asian summer monsoonal variability in the northern Japan since the last deglaciation based on delta (δ) ^{13}C time series of peat cellulose. the 18 INQUA-Congress, Abstracts of the XVIII INQUA-Congress

Shinozaki T., Uchida M., Kondo M., Yoshikawa K., Nomoto S., Utsumi M. (2011) Reconstruction of Alaskan Arctic environmental changes for past 1 ka using δ ^{13}C of peat cellulose and their ^{14}C wiggle-match dating. *AGU Fall Meeting 2011, Abstracts*

Shirato Y., Jomura M., Wagai R., Uchida M., Kondo M. (2011) Can measurable soil carbon pools be matched with conceptual compartments in the Rothamsted carbon model?. East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies, Abstracts of East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies

Shirato Y., Jomura M., Wagai R., Kondo M., Tanabe K., Uchida M. (2013) Deviations between observed and RothC-simulated Δ ^{14}C values despite improved IOM initialization. *European Journal of Soil Science*, 64 (5), 576-585

篠野雅彦, 田村兼吉, 桐谷伸夫, 今里元信, 山野博哉, 小熊宏之 (2013) 船舶観測による広域サンゴモニタリングと生死判別. 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 同予稿集

Stephan R., Uchida M. (2011) Northwest Pacific mid-depth ventilation changes during the Holocene and their implications for the atmosphere-ocean carbon cycle. the 18 INQUA Congress, Abstracts of XVIII INQUA Congress

Stephan R., Uchida M. (2011) Sedimentary organic matter variations in the Chukchi Borderland since the last inter-glacial period. *Japan Geoscience Union Meeting 2011, Abstracts of Japan Geoscience Union Meeting 2011*

Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Okamoto H. (2011) Aerosol classification retrieval algorithms for EARTH/CARE/ATLID, CALIPSO/CALIOP, and ground-based lidars. 2011 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, Abstracts of 2011 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, 1(1), 4111-4114

Sugimoto N., Minato A. (2011) Possible Applications of Optical Frequency Comb in Remote Sensing of Atmospheric Trace Gases. Symposium on 'A Revolution in Spectroscopy by the Optical Frequency Comb', Abstracts of Symposium on 'A Revolution in Spectroscopy by the Optical Frequency Comb'

Sugimoto N. (2011) Detection of vertical aerosol distribution with active remote sensing. 10th AeroCom Workshop, Abstracts of 10th AeroCom Workshop, 9

Sugimoto N., Nishizawa T., Okamoto T. (2011) Aerosol Classification Retrieval Algorithm for Earth/CARE/ATLID. The Fifth Korea-Japan-China Joint Conference on Meteorology, Abstracts of The Fifth Korea-Japan-China Joint Conference on Meteorology, 118

杉本伸夫, Huang Z., 西澤智明, 松井一郎, Tatarov B. (2012) マルチチャンネル・ライダー分光計によるエアロゾルの蛍光スペクトルと鉛直分布の測定. レーザセンシングシンポジウム第 30 回, 同予稿集, 22-25

Sugimoto N. (2012) Assimilation of lidar observations in aerosol transport models. 26th International Laser Radar Conference, Abstracts

- Sugimoto N., Huang Z., Nishizawa T., Matsui I., Tatarov B. (2012) Study of fluorescence of atmospheric aerosols using a lidar spectrometer. SPIE Asia-Pacific Remote Sensing, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII, Abstract, 8526
- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I. (2013) Studies on Characteristics and Distributions of Aerosols Using the Asian Dust and Aerosol Lidar Observation Network (AD-Net). 3rd International Symposium on Atmospheric Light Scattering and Remote Sensing, Abstracts, 31
- 杉本伸夫, 西澤智明, 日暮明子, 松井一郎 (2013) ATLID エアロゾル解析アルゴリズムの開発と地上検証計画. 日本気象学会 2013 年度秋季大会, 同予稿集, 533
- Sugimoto N. (2013) Development of EarthCARE ATLID data retrieval algorithm and validation plan using the ground-based lidar network. ICAP 5th working group meeting: Recent Progress in Aerosol Observability for Global Modeling,
- 杉本伸夫, Huang Z. (2014) マルチチャンネル分光ライダーによる大気エアロゾルの蛍光測定とバイオエアロゾル検知の可能性. 大気バイオエアロゾルシンポジウム第 8 回大会, 同予稿集, 21-22
- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I. (2014) Aerosol Characterization with Lidar Methods. International Conference on Optical Particle Characterization (OPC2014), Abstracts
- 杉本伸夫 (2013) 東アジアのエアロゾルの輸送と広域分布の解明: ライダーネットワークによるアプローチ. クリーンテクノロジー, 23 (12), 60-65
- Sugimoto N., Huang Z. (2014) Lidar Methods for Observing Mineral Dust. Journal of Meteorological Research, 28 (2), 173-184
- Sugimoto N., Nishizawa T. (2014) Development of Validation Method for EarthCARE ATLID Using Ground-based Lidar and Radiometer Networks. AOGS 11th Annual Meeting, Abstracts
- 杉本伸夫, 西澤智明, 清水厚, 松井一郎, 神慶孝 (2014) ライダーネットワーク (AD-Net) の高機能化とデータ利用研究の新展開. レーザセンシングシンポジウム第 32 回, 同予稿集, 6-7
- Sugimoto N., Shimizu A., Nishizawa T., Matsui I., Jin Y. (2014) Current status of the Asian Dust and aerosol lidar observation network (AD-Net). 2014 International Workshop on SKYNET and Asian Lidar Network, Abstracts, 2
- Sugimoto N., Nishizawa T., Matsui I., Shimizu A., Higurashi A., Jin Y. (2014) Validation methods for the EarthCARE ATLID products and ATLID-CPR and ATLID-MSI synergy products using ground-based lidar networks and radiometer networks. EarthCARE Workshop 2014, Abstracts, S6_07
- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I., Jin Y. (2014) Characterization of aerosols in East Asia with the Asian Dust and aerosol lidar observation network (AD-Net). SPIE Asia-Pacific Remote Sensing, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIV, Abstracts
- Sugimoto N., Nishizawa T., Shimizu A., Matsui I., Jin Y. (2015) Aerosol characterization with ground-based lidar networks. The 4th International Symposium on Atmospheric Light Scattering and Remote Sensing (ISALSaRS' 15), Abstracts, 41
- Sugimoto N., Shimizu A., Matsui I., Nishizawa T., Jin Y., Thana B. (2015) Long-Range Transported Mineral Dust in Phimai, Thailand Captured by Continuous Observation with a Polarization-Sensitive Lidar. 9th Asian Aerosol Conference, Abstracts
- Sugimoto N., Nishizawa T., Matsui I., Shimizu A., Jin Y. (2015) Characterization of Asian Dust Using Lidars. International Workshop on Outbreaks of Asian Dust and Environmental Regime Shift - Second JSPS Seminar -, Abstracts, 21-21
- 杉本伸夫, 西澤智明, 清水厚, 松井一郎, 神慶孝, 鶴野伊津志, 原由香里, 弓本桂也, Ristori P., Quel E. (2015) 多機能ライダー観測ネットワークによるエアロゾルの特性評価. 第 33 回レーザセンシングシンポジウム, 同予稿集, 2-3
- 杉本伸夫, 西澤智明, 浅井和弘 (2016) 国際宇宙ステーション搭載植生ライダー (MOLI) を利用した大気観測の可能性. 第 20 回大気ライダー研究会, 同予稿集
- 鈴木祐喜, 佐藤千恵, 秋山昇平, 篠崎鉄哉, 内田昌男, 内海真生 (2011) 太平洋側北極海における懸濁態・溶存態有機炭素の分布特性解析. 日本水環境学会第 46 回年会, 日本水環境学会年会講演集, 46, 646
- Szidat S., Bench G., Bernardoni V., Calzolari G., Czimczik C.I., Derendorp L., Dusek U., Elder K., Fedi M.E., Genberg J., Gustafsson O., Kirillova E., Kondo M., McNichol A.P., Perron P., Santos G.M., Stenstrom K., Swietlicki E., Uchida M., Vecchi R., Wacker L., Zhang Y.L., Prevot A.S.H. (2013) Intercomparison of 14C Analysis of Carbonaceous Aerosols: Exercise 2009. Radiocarbon, 55 (2-3), 1496-1506
- 高林純示, 矢崎一史, 齊藤拓也, 金谷重彦 (2014) 植物アロマのメタ代謝科学 ~生態学、大気科学、植物科学の融合~. AROMA RESEARCH, 15 (1), 61-67
-

- 高木麻衣, 高澤嘉一, 橋本俊次, 田邊潔, 柴田康行 (2012) LC/TOFMS による尿中抱合体の一斉検索法に関する検討. 環境化学討論会第 21 回, 第 21 回環境化学討論会要旨集, 665-666
- 高木麻衣, 高澤嘉一, 橋本俊次, 田邊潔, 柴田康行 (2013) LC/TOFMS による尿中抱合体の一斉検索法に関する検討 - その 2-. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集, 372-373
- 高木麻衣, 細谷朋子, 木之下彩子, 柴田康行 (2014) 環境水におけるカルボン酸系フッ素系界面活性剤の分岐異性体の存在. 環境化学討論会第 23 回, 同予稿集, 455-456
- Takazawa Y., Shibata Y. (2012) Long-range Transboundary Transport of POPs from East Asia-Continuous POPs Monitoring at Cape Hedo, Okinawa-. IPY 2012 Conference, Abstracts of IPY 2012 Conference
- 高澤嘉一, 橋本俊次, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行 (2012) 加熱脱着による大気中 POPs の一斉定量. 環境化学討論会第 21 回, 第 21 回環境化学討論会要旨集, 597-598
- 高澤嘉一, 橋本俊次, 頭士泰之, 伏見暁洋, 田邊潔, 柴田康行 (2013) GC × GC-HRTOFMS による大気の網羅測定データからの POPs 自動検索定量. 環境化学討論会第 22 回, 同要旨集
- Takazawa Y. (2014) Analysis training for PBDEs in environmental samples. 4th Analysis Training of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the East Asian Countries, -
- Takazawa Y., Shibata Y. (2014) Long range transport of persistent organic pollutants at Hateruma island in the period from 2008 to 2010. 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, -
- 高澤嘉一, 羽賀雄紀, 松村千里, 功刀正行, 荒巻能史 (2015) 日本海における残留性有機汚染物質の分布. 日本分析化学会第 75 回分析化学討論会, 同講演要旨集, 37
- 田邊優貴子, 内田雅己, 近藤美由紀, 内田昌男 (2014) 南極湖沼群における湖底生物群集の生長速度推定. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- 高澤嘉一, 家田曜世, 橋本俊次, 田邊潔, 柴田康行, 頭士泰之 (2015) 災害時における大気中有害化学物質の探索的・迅速サンプリング手法の予備的検討. 第 24 回環境化学討論会, 同要旨集
- Takeuchi A., Minami T., Tanaka A. (2011) Optimization of CV-MC-ICPMS for Mercury Isotope Analysis. IUPAC International Congress for Analytical Sciences 2011, Abstracts of IUPAC International Congress for Analytical Sciences 2011
- 武内章記, 南武志 (2011) 国産辰砂 (硫化水銀) の水銀同位体組成. 2011 年度日本地球化学会第 58 回年会, 2011 年度日本地球化学会第 58 回年会予稿集, 331
- 武内章記 (2012) 日本近海マグロの水銀同位体組成. 環境化学討論会第 21 回, 同要旨集, 484-485
- 武内章記 (2013) 地球規模の水銀汚染とその実態把握に向けた水銀同位体計測技術. 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, なし
- Takeuchi A., Miyazaki T., Noda A., Moteki M., Sueki S. (2013) Preliminary results of mercury isotope variations in tuna fish from Northwest Pacific and Indian Oceans. 11th International Conference on Mercury as Global Pollutant, -
- 武内章記 (2013) CV-MC-ICP/MS による水銀同位体分析と環境化学への応用. プラズマ分光分析研究会第 89 回講演会, 同予稿集
- 武内章記, 山本正浩, 児玉谷仁, 富安卓滋, 丸茂克美 (2014) 伊豆小笠原・沖縄トラフ海底熱水域における水銀同位体組成の特徴. 日本地球化学会 2014 年度年会, 同予稿集
- 田中敦, 土井妙子, 神田裕子, 高澤嘉一, 柴田康行, 榊本和義, 豊田晃弘 (2011) 福島第一原子力発電所の事故後に茨城県つくば周辺で実施した放射能物質等の初期観測. 環境化学討論会第 20 回, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集
- 谷幸則, 渡邊淳一, 常佳寧, 内藤博敬, 宮田直幸, 瀬山春彦 (2012) Mn 酸化真菌が生産するバイオ Mn 酸化物の形成過程における有害元素との相互作用. 日本水処理生物学会第 49 回大会, 同予稿集, 85
- 谷口祐太, 島田幸治郎, 石田貴嗣, 伏見暁洋, 高見昭憲, 畠山史郎 (2015) 沖縄における炭素質エアロゾルの経年変化. 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 318
- 叶豊, 徳村雅弘, Islam S., 頭士泰之, 呉正根, 益永茂樹 (2014) 都市河川と下水処理水におけるパーフルオロアルキル酸前駆体の分布とその重要性: 多摩川における事例研究. 第 17 回日本水環境学会シンポジウム, なし
- 鳥山成一, 近藤隆之, 木戸瑞佳, 中谷順幸, 田中敦, 西川雅高 (2011) 立山地域 (標高 2,450m, 標高 1,180m) における揮発性有機化合物 (VOCs). 環境化学討論会第 20 回, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集

- 鳥山成一, 徳田亜沙美, 永森将治, 矢谷信次, 近藤隆之, 木戸瑞佳, 中谷訓幸, 田中敦, 西川雅高 (2012) 立山地域 (標高 2,450m、標高 1,180m) における揮発性有機化合物 (VOCs) の測定. 環境化学討論会第 21 回, 同要旨集, 416-417
- Yokouchi Y., Takenaka A., Miyazaki Y., Kawamura K*, Hiura T* (2015) Methyl chloride emission from a fern growing in sub-tropical, temperate and cool-temperate climates. European Geosciences Union General Assembly 2015, Geophysical Research Abstracts, 17, EGU2015-2137
- 角田里美, 有安恵美子, 浅田典親, 松永恒雄, 山野博哉 (2012) ハイパースペクトルデータを利用したサンゴの白化・回復状況の把握. 日本リモートセンシング学会第 53 回 (平成 24 年度秋季) 学術講演会, 第 53 回 (平成 24 年度秋季) 学術講演会論文集, 143-144
- Uchida M., Kumamoto Y., Polyakov I, Utsumi M., Kim Y., Rozman P., Murata M., Shibata Y. (2011) The trans-Arctic water 14C sections from Mirai and NABOS cruises: reconstruction of surface-mid-deepwater ventilation ages and their comparison of past 14C inventory data. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 184-185
- Uchida M., Shibahara A. (2011) Multibeam bathymetric and sediment profiler evidences for ice grounding and crater on the Chukchi and Beaufort borderland, Arctic Ocean. the 18 INQUA Congress, Abstracts of XVIII INQUA Congress
- Uchida M., Kondo M., Uchida M., Takahashi Y., Utsumi M., Kumata H., Shibata Y. (2011) Evidence of heterotrophic microbial decomposition of preaged carbon in Arctic soil; Insights from molecular level natural radiocarbon analysis of phospholipid fatty acids (PLFAs). 10th Ny-Alesund Seminar, Abstracts, 74
- Uchida M., Kobayashi T., Kondo M., Aramaki T., Terao Y., Kato F., Mukai H., Shibata Y. (2013) Status report of NIES-TERRA: progress of 17 years' operation and perspectives for next decade. 5th EAST ASIA AMS SYMPOSIUM, Abstracts, 52
- Uchida M., Kondo M., Kaneyasu N., Arakaki T., Handa D., Kumata H. (2013) Radiocarbon based source apportioning of PM2.5 carbonaceous aerosols at Cape Hedo, Okinawa and Fukue island, Japan. 5th EAST ASIA AMS SYMPOSIUM, Abstracts, 77
- Uchida M., Rella S., Kondo M. (2013) Sedimentary organic matter variations in the Chukchi Bordeland over the last 155 KYR. 19th International symposium on Poler Science, Abstracts, 189
- Uchida M., Kumamoto Y., Polyakov I, Ivanov V., Rozman P., Utsumi M., Shimada K., Kim Y., Murata M. (2013) The Trans-arctic Water 14C Sections from MIRAI and NABOS Cruises: Reconstruction of Surface-Mid-Deep Water Ventilation Ages and Their Comparison of Past 14C Inventory Date. 極域科学シンポジウム第 4 回, Abstracts
- Uchida M., Kondo M., Kuroki Y, Amano C., Utsumi M., Shibata Y. (2014) Radiocarbon dating of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids (GDGTs) in the western Arctic Ocean sediments. Thirteenth of the AMS, Abstracts, 148
- 内田昌男, 熊田英峰, 近藤美由紀, Rella Stephan, 芝原暁彦, 天野千恵, 内海真生 (2014) 北極海チャクチボーダーランドにおける過去 15.5 万年にわたる古環境変動. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- 内田昌男, 近藤美由紀, 兼保直樹, 新垣雄光, 半田大士, 熊田英峰 (2014) 放射性炭素同位体を用いた沖縄辺戸岬、福江島における PM2.5 エアロゾルの起源推定. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- Uchida R., XING J-H., Nakagawa K., Sato K., Imamura T. (2013) Reaction of ozone with cis-3-hexenes: formation yields of propanol, ethane, and OH radical. 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts, 131
- Uchida R., Ramasamy S., Sato K., Kajii Y., Imamura T. (2014) Reaction of ozone with 3-hexenes: Formation of ethane, OH, and secondary organic aerosol. 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts, 109
- Uemoto K., Ohtake M., Yamamoto S., Nakamura R., Haruyama J., Matsunaga T., Ishihara Y., Iwata T. (2015) Distribution of impactgt melt generated by the south pole-Aitken impact. 46th Lunar and Planetary Sci. Conf., Abstracts
- 内海真生, 近藤美由紀, 安立美奈子, 天野 (佐藤) 千恵, 内田昌男 (2011) アラスカ北極圏陸上生態系の土壌呼吸特性解析. 日本生態学会第 59 回大会 (ESJ59), 日本生態学会第 59 回全国大会講演要旨集
- Wagai R., Kajiura M., Shirato Y., Uchida M. (2011) Nature of organo-mineral particles across density fractions in a volcanic-ash soil: air-drying and sonication effect. AGU Fall Meeting 2011, Abstracts
- Wagai R., Asano M., Kajiura M., Hayakawa C., Hiradate S., Uchida M., Inoue Y. (2014) Why is soil the largest carbon and nitrogen pool on land?: biogeochemical perspective. 61st Annual Meeting of Ecological Society of Japan, Abstracts
- Wagai R., Asano M., Hayakawa C., Inoue Y., Kajiura M, Hiradate S., Yamaguchi N., Inagaki Y, Uchida M., Takeichi Y., Suga H., Jinnou M., Ono K., Takahashi Y. (2014) A study of soil organic matter stabilization using physical fraction, isotopic, and spectroscopic approaches. Japan Geoscience Union Meeting 2014, Abstracts

Wang X., Yokozawa M., Arakida H., Mori K., Ise T., Kondo M., Uchida M., Kushida K., Toda M. (2015) High risk of permafrost thaw. The 62nd ESJ annual meeting, Abstracts

渡邊淳一, 谷幸則, 内藤博敬, 光延聖, 宮田直幸, 瀬山春彦 (2011) バイオマンガン酸化物の形成過程における Mn(II) および As(V) の共吸着量の変化とその要因. 日本水処理生物学会第 48 回大会, 日本水処理生物学会誌別巻, (31), 23

Yamada K., Hayasaka T., Sugimoto N. (2012) Relationship between cloud base height retrieved by lidar and downward longwave irradiance. SPIE Asia-Pacific Remote Sensing, Remote Sensing of the Atmosphere, Clouds, and Precipitation IV, Abstracts, 8523

Yamagishi H. (2011) Quantification of oxygen cycle in the surface oceans and lower atmosphere to analyze mechanisms of the ocean deoxygenation. 東京工業大学・東京大学グローバル COE プログラム「地球から地球たちへ」セミナー, 東京工業大学・東京大学グローバル COE プログラム「地球から地球たちへ」プログラム

Yamagishi H., Tohjima Y., Mukai H., Nojiri Y., Miyazaki C., Katsumata K. (2012) Observation of atmospheric oxygen/nitrogen ratio on board a cargo ship by using gas chromatography/thermal conductivity detector. 2012 Ocean Sciences Meeting, Abstracts of 2012 Ocean Sciences Meeting, 60

Yamamoto A., Ohtake M., Haruyama J., Matsunaga T. (2012) KAGUYA LISM/MI data analysis for the Menelaus crater region of the moon. 43rd Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts of 43rd Lunar and Planetary Science Conference, 1449.pdf

山本聡, 松永恒雄, 中村良介, 関根康人, 平田成 (2011) 陸域観測衛星によるスペクトルデータを用いた衝突クレーター判別の研究. 日本リモートセンシング学会第 51 回) 学術講演会, 日本リモートセンシング学会第 51 回 (平成 23 年度秋季) 学術講演会論文集, 15-16

Yamamoto S., Nakamura R., Matsunaga T., Ogawa Y., Ishihara Y., Morota T., Hirata N., Ohtake M., Hiroi T., Yokota Y., Haruyama J. (2012) Global distribution trend of purest anorthosite on the moon revealed by selene spectral profiler. 43rd Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts of 43rd Lunar and Planetary Science Conference, 1356.pdf

山本聡, 松永恒雄, 中村良介, 関根康人, 平田成 (2012) ASTER スペクトルデータを用いた衝突クレーター判別の研究. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集

山本智子, 近藤美由紀, 安立美奈子, 内田昌男, 内海夏生 (2011) アラスカ北極高緯度土壌圏における細菌群集構造解析. 日本微生物生態学会第 27 回大会, 第 27 回日本微生物生態学会大会講演要旨集

Yamamoto S., Nakamura R., Matsunaga T., Ogawa Y., Ishihara Y., Morota T., Hirata N., Ohtake M., Hiroi T., Yokota Y., Haruyama J. (2013) Global distribution of Mg-spinel on the moon revealed by selene spectral profiler. 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013), -

山本聡, 中村良介, 松永恒雄, 小川佳子, 石原吉明, 諸田智克, 平田成, 大竹真紀子, 廣井孝弘, 横田康弘, 春山純一 (2013) ハイパースペクトルリモートセンシングによる月スピネル全球搜索. 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, なし

Yamamoto A., Kitai S., Zushi Y., Masunaga S., Kawasaki H., Arakawa R. (2014) Identification of chemical structures of polyfluoroalkyl substances in fire extinguishing chemicals by using ultra high resolution mass spectrometry. 20th International Mass Spectrometry Conference, Abstracts, 320

山本聡, 中村良介, 松永恒雄, 小川佳子, 石原吉明, 諸田智克, 平田成, 大竹真紀子, 廣井孝弘, 横田康弘, 春山純一 (2013) かぐやスペクトルプロファイラが発見した新しいタイプの月の火山砕屑物. 日本惑星科学会誌, 22 (4), 186-193

Yamamoto S., Matsunaga T., Ogawa Y., Nakamura R., Yokota Y., Ohtake M., Haruyama J., Morota T., Honda C., Hiroi T., Kodama S. (2014) Calibration of NIR 2 of Spectral Profiler Onboard Kaguya/SELENE. IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing, 52 (11), 6882-6898

Yamamoto S., Nakamura R., Matsunaga T., Ogawa Y., Ishihara Y., Morota T., Hirata N., Ohtake M., Hiroi T., Yokota Y., Haruyama J. (2015) Global distribution of areas with featureless spectra on the moon: Eroded Lunar primordial crust ?. 46th Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts

山本聡, 中村良介, 松永恒雄, 小川佳子, 石原吉明, 諸田智克, 平田成, 大竹真紀子, 廣井孝弘, 横田康弘, 春山純一 (2015) ハイパースペクトルリモートセンシングによる特徴的吸収スペクトルを持たない月面領域の観測: 侵食された月原始地殻?. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, なし

山本聡, 中村良介, 松永恒雄, 小川佳子, 石原吉明, 諸田智克, 平田成, 大竹真紀子, 廣井孝弘, 横田康弘, 春山純一 (2015) 観測衛星による連続分光データを使った月面上のガラスが支配的な領域の全球搜索. 日本惑星科学会 2015 秋季講演会, 日本惑星科学会 2015 秋季講演会予稿集

- Yokota Y., Matsunaga T., Yamamoto S., Ohtake M., Haruyama J., Nakamura R., Ogawa Y., Morota T., Honda C., Saiki K. et al. (2012) Lunar Photometric Properties at wavelength over 1.7 microns acquired by selene spectral profiler NIR-2 sensor. 43rd Lunar and Planetary Science Conference, Abstracts of 43rd Lunar and Planetary Science Conference, 2810.pdf
- Yokota Y., Matsunaga T., Ohtake M., Haruyama J., Nakamura R., Yamamoto S., Sasaki S., Hiroi T., Ogawa Y., Honda C., Morota T., Ishihara Y. (2013) VIS-NIR spectral continuum slope of lunar high latitude regions observed by selene spectral profiler. 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013), -
- Yokouchi Y., Inoue J. (2013) Distribution of natural halocarbons in the marine boundary air over the Arctic Ocean. SOLAS Symposium with Young Scientists in Japan, -
- 横内陽子, 齊藤拓也, 向井人史 (2013) 大気中ジブロモメタンの長期高頻度観測と発生源の解析. 日本地球化学会第 60 回年会 2013 年度, 同予稿集, 232
- 横内陽子, 竹中明夫 (2012) 温帯性シダから放出される塩化メチル. 生物起源微量ガスワークショップ 2012, 同予稿集, 8
- Yokouchi Y., Saito T., Mukai H. (2014) High Frequency Measurements of Dibromomethane in the Atmosphere and New Findings on Its Oceanic Sources. 2014 Ocean Sciences Meeting, Abstracts
- 横内陽子 (2014) 地球環境に関わる VOC: その観測と動態解明. 長野県環境科学研究発表会第 41 回, 同予稿集
- 横内陽子, 宮崎雄三, 河村公隆, 日浦勉 (2014) ゼンマイによる塩化メチル放出量の変動とその要因. 日本地球化学会 2014 年度年会, 同予稿集, 20
- 横内陽子, 竹中明夫, 宮崎雄三, 河村公隆, 日浦勉 (2014) ゼンマイによる塩化メチル放出量の地理的・季節的変動. 第 4 回生物起源微量ガスワークショップ, 同予稿集, 25
- 横内陽子, 齊藤拓也, 向井人史, Steve Montzka (2015) プロモホルムとジブロモメタンの観測およびグローバルな動態の解析. 第 21 回大気化学討論会, 第 21 回大気化学討論会 講演要旨集, 19
- 横内陽子, 齊藤拓也, 曾継業, 向井人史, Stephen Montzka (2016) 短寿命成層圏オゾン破壊物質であるプロモホルムとジブロモメタンの観測研究. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 同予稿集, AAS11-13
- 米村正一郎, 内田昌男, 近藤美由紀 (2013) アラスカ凍土コアサンプルのガス交換特性実験. 第 4 回極域科学シンポジウム, 同予稿集
- 米村正一郎, 内田昌男, 近藤美由紀 (2014) 自動測定システムによるアラスカ凍土コアサンプルの各種微量ガス交換量測定. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 同予稿集
- Yonemura S., Uchida M., Kondo M., Iwahana G., Utsumi M., Yoshikawa K., Hinzman L. (2015) The rate of permafrost CO₂ and methane release under aerobic and anaerobic conditions using a specially designed lower temperature controlled incubation system and its potential effects on warming climate. Arctic Science Summit Week 2015, Abstracts, 399
- Yoshikane M., Takagi M., Hosoya T., Shimizu N., Shibata Y. (2013) Prevalence of iso-forms of perfluorinated carboxylates in Japanese environment. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants - Dioxin 2013, Abstracts
- 吉永淳, 山崎くみ子, 田中敦 (2013) ハウスダスト中鉛の汚染源の推定: 因子分析によるアプローチ. 環境化学討論会第 22 回, 第 22 回環境化学討論会プログラム集, 184-185
- 頭士泰之, 橋本俊次, 益永茂樹, 金井豊, 伏見暁洋, 高澤嘉一, 田邊潔, 柴田康行 (2012) GC × GC-MS/MS 及び GC × GC-HRTOFMS による迅速網羅分析手法の開発～東京湾堆積物コア試料への適用～. 環境化学討論会第 21 回, 第 21 回環境化学討論会要旨集, 226-227
- Zushi Y., Hashimoto S., Fushimi A., Takazawa Y., Tanabe K., Shibata Y. (2014) Rapid post-screening of a sediment sample with complex matrices by GC × GC-HRTOFMS with R-based peak sentinel tool (T-SEN). SETAC Europe 24th Annual Meeting, Abstracts, 65-66
- Zushi Y., Hashimoto S., Tanabe K. (2014) Recursive data processing for quantitative non-target screening in GC × GC-HRTOFMS. SETAC Europe 24th Annual Meeting, Abstracts, 271-272
- Zushi Y., Gros J., Hashimoto S., Arey J.S. (2014) Pixel-by-pixel retention time shift correction of GC × GC-HRTOFMS data. SETAC Europe 24th Annual Meeting, Abstracts, 271
- 頭士泰之, 橋本俊次, 田邊潔 (2015) GC × GC-HRTOFMS における高感度ノンターゲットスクリーニング手法の開発 - 東京湾流域河川への適用 -. 第 49 回日本水環境学会年会, なし

Zushi Y., Hashimoto S., Fushimi A., Takazawa Y., Tanabe K., Shibata Y. (2013) Rapid automatic identification and quantification of compounds in complex matrices using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high resolution time-of-flight mass spectrometry with a peak sentinel tool. *Analytica Chimica Acta*, 778, 54-62

Zushi Y., Hashimoto S., Tamada M., Masunaga S., Kanai Y., Tanabe K. (2014) Retrospective analysis by data processing tools for comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high resolution time-of-flight mass spectrometry: A challenge for matrix-rich sediment core sample from Tokyo Bay. *Journal of Chromatography A*, 1338, 117-126

頭士泰之, 橋本俊次, 田邊潔 (2015) ノンターゲット分析と GIS を組み合わせた環境中存在物質の排出源解析. 第 24 回環境化学討論会, 同プログラム集, 120

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第 121 号
NIES Research Project Report, No.121

(SR - 121 - 2016)

先端環境計測研究プログラム
(先導研究プログラム)

平成 23 ~ 27 年度

Advanced Research Program on Environmental Measurement and Analysis

FY2011 ~ 2015

平成 29 年 1 月 31 日発行

編 集 国立環境研究所 編集分科会

発 行 国立研究開発法人 国立環境研究所

〒 305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2

E-mail : pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

January 2017

組 版 朝日印刷株式会社

〒 308-0005 茨城県筑西市巾着 185-6

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。

<http://www.nies.go.jp/kanko/index.html>