

平成21年 6月 9日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19510005
 研究課題名（和文）バイオマス燃焼由来の含酸素揮発性有機化合物の炭素同位体的特徴づけ
 研究課題名（英文）Carbon Isotopic characterization of oxygenated volatile organic compounds emitted from biomass burning

研究代表者
 山田 桂太（YAMADA KEITA）
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教
 研究者番号：70323780

研究成果の概要：

大気化学的に重要なメタノールについて炭素同位体比を計測する方法を構築した。大気メタノールの重要な発生源の一つであるバイオマス燃焼で放出されるものについて炭素同位体比の特徴づけを行った。結果、バイオマス燃焼で放出されるメタノールは、植物が直接放出するメタノールと同位体的に大きな違いがあることがわかった。このことから炭素同位体比を計測することで、大気中のメタノールが植物由来なのかバイオマス燃焼由来なのかを区別できることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,200,000 | 660,000 | 2,860,000 |
| 2008年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：有機地球化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：揮発性有機化合物・炭素同位体比・バイオマス燃焼

1. 研究開始当初の背景

対流圏大気中には数多くの反応性に富む大気微量成分（反応性微量成分）が存在し、その多くが大気中での光化学反応過程に関与している。近年、対流圏大気中に酸素を含む揮発性有機化合物（含酸素揮発性有機化合物：oxygenated volatile organic compounds, OVOC）が観測されるようになり、それらの存在量の多さ、反応性の高さから、OVOCの対流圏大気化学における重要性が認識されるようになってきた。

大気中メタノールはOVOCの中でも、特に存在量の多さ、寿命の長さ、反応性の高さから大気化学的に重要であるが、発生源と消滅過程およびそれらの収支見積りに、大きな不確実性がある。

大気微量成分の収支見積り、動態把握には、それら成分の安定同位体比を計測することが有効であると認識されているが、OVOCの安定同位体比が計測された例は非常に限られている。これは、迅速・簡便かつ高精度な計測法が確立されていないためである。

2. 研究の目的

本研究では、OVOCの簡便・迅速かつ高精度な炭素同位体比計測法を開発し、それらを用いて大気OVOCの主要な発生源の1つと考えられているバイオマス燃焼に着目し、それらから放出されるOVOC、特にメタノールの炭素同位体比を計測し、同位体的な特徴を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) OVOCの炭素同位体比計測法として、マイクロ固相抽出法(SPME)とガスクロマトグラフィー-燃焼-同位体比質量分析法(GC-C-IRMS)を組み合わせたシステムを構築する。

(2) バイオマス燃焼模擬実験装置を構築し、それらを用いて様々な燃焼条件を制御したバイオマス燃焼実験を行い、放出されるメタノールの炭素同位体比を計測し、バイオマス燃焼由来メタノールの炭素同位体比を特徴付ける。

4. 研究成果

(1) 大気メタノールの迅速・簡便かつ高精度炭素同位体比計測を行うためのSPME-GC-C-IRMSシステムを構築した(図1)。このシステムを用いて、3ppm以上18ppm以下の大気メタノールについて、1試料50分の計測時間で、±0.5%の精度・確度で炭素同位体比を決定することが出来るようになった。

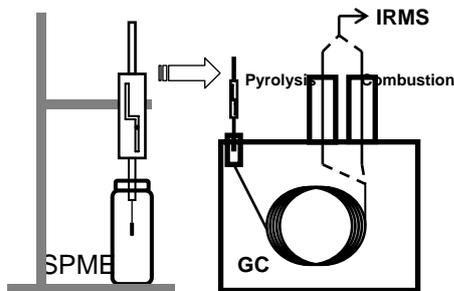


図1. SPME-GC-C-IRMSシステムの概略図

(2) 本法を用いた場合、大気アセトアルデヒドについても、2ppm以上18ppm以下の試料を用いることで、1試料50分の計測時間で、±0.5%の精度・確度で炭素同位体比を決定することが出来るようになった。

(3) バイオマス燃焼模擬実験装置を構築した。この装置を用いて、様々な種類の燃材によるバイオマス燃焼を再現し、その過程で発生するガスを外気の影響を受けることなく

採取することが可能である。またバイオマス燃焼時に発生する主要ガス成分である二酸化炭素、一酸化炭素、水素、メタンを定量するシステムを立ち上げた。これらの成分の計測により、バイオマス燃焼を燃焼効率(二酸化炭素/(二酸化炭素+一酸化炭素+メタン))で特徴付けることができるようになった。

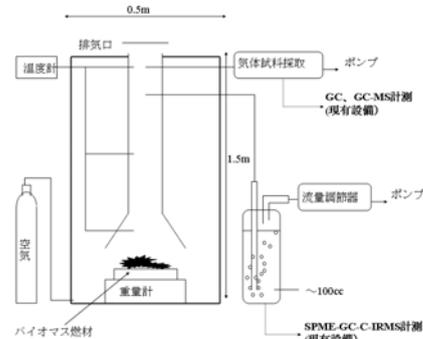


図2. バイオマス燃焼装置の概要

(4) バイオマス燃焼で放出される水素ガスの安定同位体比を計測するシステムを立ち上げた。

(5) 様々な植物燃材を用いてバイオマス燃焼模擬実験を行い、放出されるメタノールの炭素同位体比を計測したところ、-20から-44‰の範囲にあることがわかった(図3)。これらメタノールの炭素同位体比は、燃材の炭素同位体比を反映していることがわかった。すなわち、炭素同位体比の高い燃材(C4植物)を燃やした場合、相対的に高い炭素同位体比を持つメタノールが放出され、炭素同位体比の低い燃材(C3植物)を燃やした場合、相対的に低い炭素同位体比を持つメタノールが放出されることがわかった。さらに、メタノールの炭素同位体比と燃材の炭素同位体比の差が燃焼効率と強い相関を持つことが見出された(図4)。これは燃材の種類に関係なく、燃焼効率が高くなると、放出されるメタノールの炭素同位体比は高くなり、逆に燃焼効率が低くなると、放出されるメタノールの炭素同位体比は低くなった。今回行ったすべてのバイオマス燃焼実験の結果から、メタノールの炭素同位体比と燃焼効率は次の関係があることが導き出された。

メタノールの炭素同位体比 = $-112.2 + 107.3 \times \text{燃焼効率} + \text{燃材の炭素同位体比}$

このような関係が得られるのは、恐らく燃焼の初期段階で揮発して放出される炭素同位体比の低いメタノールの一部が燃焼し、燃焼せずに残ったメタノールの炭素同位体比

が燃焼時の同位体効果によって高くなるからと考えられる。燃焼せずに残るメタノールの量は燃焼効率に依存し、すなわち燃焼効率が高くなると残存するメタノール量が減ってくる。残存量と炭素同位体比はレイリーモデルで関連づけることができ、すなわち炭素同位体と燃焼効率が相関すると考えられる。

アセトアルデヒド

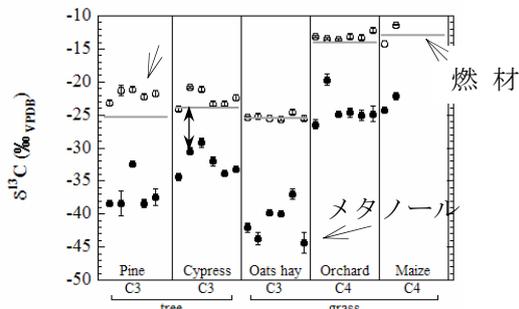


図3. バイオマス燃焼で放出されるメタノールおよびアセトアルデヒドの炭素同位体比

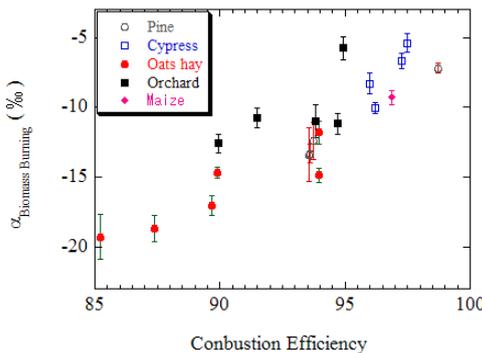


図4. バイオマス燃焼で放出されるメタノールの炭素同位体比とその燃材の炭素同位体比の差を燃焼効率に対してプロットしたもの

(6) メタノールの炭素同位体比計測と同時にアセトアルデヒドの炭素同位体比を決めることが出来た。バイオマス燃焼で放出されるアセトアルデヒドの炭素同位体比は、 -11 から -25 ‰ の範囲にあることがわかった。これらアセトアルデヒドの炭素同位体比は、メタノール同様、燃材の炭素同位体比を反映していることがわかった。しかしながら、メタノールとは違って、アセトアルデヒドの炭素同位体比と燃材の炭素同位体比の差は、燃焼効率とは関係なく一定であった。この観測結果については、今のところ説明は出来ない。

(7) 植物の葉から直接放出されるメタノールおよびアセトアルデヒドの炭素同位体比

を計測した。メタノールは -55 から -76 ‰ の値を示し、一方アセトアルデヒドは -12 から -28 ‰ の値を示した。このことは、大気中メタノールの発生源として重要であると考えられている、バイオマス燃焼と陸上植生がそれぞれ異なる炭素同位体比をもつメタノールを放出しており、大気中メタノールの炭素同位体比を計測することで、これら両者からの相対的な寄与率を算出できる可能性を示唆している。現在、大気メタノールの各発生源からの寄与率推定は不確実性が大きい。炭素同位体計測が、これら発生源の寄与率推定をより正確に行うための指標となることが期待できる。

一方、アセトアルデヒドの炭素同位体比は、バイオマス燃焼と陸上植生に違いがなく、両者を区別しうる指標とはなりえないことがわかった。

(8) バイオマス燃焼の燃焼効率の全球的な分布というものが知られている。また、全球的な植生分布も知られている。このことから本研究で得られた、関係式をつかって、バイオマス燃焼で放出されるメタノール・アセトアルデヒドの炭素同位体比の全球平均値を算出した。結果はそれぞれ -33 ‰ と -19 ‰ となった。

全球的なメタノールおよびアセトアルデヒドの循環復元には化学輸送モデルが利用されている。本研究で得られたような炭素安定同位体比を化学輸送モデルのパラメータとして導入・シミュレーション計算が出来るようになれば、より詳細な全球メタノール・アセトアルデヒド循環復元が可能となる。本研究はそういった研究の先駆けと位置づけることができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

① K. Yamada, R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata, N. Yoshida, Isotopic characterization of atmospheric methanol emitted from biomass burning and leaves, Proceedings of 4th International Symposium on Isotopomers, 160-162, 2009、査読無

② K. Yamada, M. Hayashida, H. Shibata, S. Toyoda, N. Yoshida, Isotopic characterization of atmospheric hydrogen emitted from biomass burning, Proceedings of 4th International Symposium on Isotopomers, 163-164, 2009、査読無

〔学会発表〕（計 3件）

①K. Yamada, R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata, N. Yoshida, Isotopic characterization of atmospheric methanol emitted from biomass burning and leaves、4th International Symposium on Isotopomers、2008年10月5日、東京

②K. Yamada, M. Hayashida, H. Shibata, S. Toyoda、N. Yoshida、Isotopic characterization of atmospheric hydrogen emitted from biomass burning、4th International Symposium on Isotopomers、2008年10月5日、東京

③林田茉莉子、山田桂太、豊田栄、吉田尚弘、バイオマス燃焼起源水素ガスの安定同位体特性、日本地球化学会 2007 年年会、2007 年 9 月 20 日、岡山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 桂太 (YAMADA KEITA)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：70323780

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし