

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：82107

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23580465

研究課題名(和文) 温室効果ガス3成分同時自動分析法高度化に関する研究

研究課題名(英文) Development of automated-simultaneous analytic system for three greenhouse gases

研究代表者

須藤 重人(SUDO, SHIGETO)

独立行政法人農業環境技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：40354071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：1.自動注入法の開発については、ガスタイトシリンジは、専用のシリンジホルダーを製作、電動サーボモータ駆動にて、プランジャー制御を行う技術を確立。バイアルピンは手動測定法と同様とした。スロープ式重力落下方式の試料搬送により、1回の試料セットで60検体以上の連続測定が可能とした。試料制御用シーケンスプログラムを新たに作成した。

2.成分分離条件のキャピラリーカラム化については、CP-PoraBOND-Q(25m)を2本使用し、途中段に低温濃縮機能を持たせることにより、N₂O、CO₂の分離と検出を実現した。2段の触媒と4段の中空系膜による99.9999%レベルの高純度窒素の生成が実現した。

研究成果の概要(英文)：For the development of automatic gas injection method, gas tight syringe was installed in custom-made syringe holder operated by electrical servo motor. Same glass vial bottle with manual injection method was adopted to this automated system. Gravitational mechanical motion carries gas sample bottles. More than 60 bottles were able to be measured by one time setting. Original system controlling program was developed.

2. CO₂ and N₂O were fully separated by double capillary column of CP-PoraBOND Q(25m) with cryo-focusing (liquid N₂ temperature) method. Highly purified nitrogen gas (99.9999%) was emanated from compressed air through 2 catalytic furnace and 4 hollow fiber tubing system.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学

キーワード：環境分析 温室効果ガス メタン 二酸化炭素 一酸化二窒素 ガスクロマトグラフ 同時分析 自動分析

1. 研究開始当初の背景

本課題代表者は、2005年3月に、課題提案の根拠というべき、上記3成分のガスクロマトグラフによる分離手法、検出手法に関する特許出願をし、2009年9月に特許は成立した(参考文献1)。その後、2009年3月までの3カ年で実施中の「改良型温室効果ガス3成分同時分析法開発に関する研究」において、大気主成分と目的の3成分の分離原理を再検討のうえ、分離カラムの再構成設計を見直した。

その中では、1. キャピラリーカラムの活用、2. より省スペースなガスクロマトグラフ恒温槽の制御方法開発、3. 電子捕獲型検出器(ECD)による高感度の亜酸化窒素(N₂O)検出、4. メタン(CH₄)検出に使用する水素炎イオン化検出器(FID)代替品の検討、5. 注入方法の効率化等の効率化に関する研究開発を行ってきた。上記の5点についての検討の結果、1. 恒温槽の1槽化(従来は2槽)、2. ECDへのメタン添加量の最適化条件、3. PDD(パルス放電イオン化検出器)によるメタン検出、4. 自動注入装置の試作等の成果が得られた。

その結果、開発された手法の製品化(市販化)には至っていないものの、温室効果ガス3成分分析方法論としての道筋は確立した。一方、2009年9月発足の新政権は、温室効果ガスの排出量を1990年比で25%削減するとの中長期目標を表明した。従って、温室効果ガス削減手法の加速は避けられず、水田から発生するメタンや施肥窒素由来の亜酸化窒素の削減、土壌炭素蓄積による炭素隔離等による温暖化対策もさらなる進化が求められている。従って、上記対策技術の基礎となる温室効果ガス分析技術は、一層の簡便化、普及(価格低減)、分析処理自動化およびその結果の情報公開の迅速化が急務となっている。

一方、温室効果ガス3成分分析機器は、課題提案者により開発された装置以外に存在しない。特に試料注入機構とデータ処理部分は極めて未熟であり、その価格も注入機の価格が800万円である等、極めて高価である。そのため、ガス試料の注入・分析に係わる作業は、全世界的に人の手によってなされていた。海外においては、自動注入に関する取組の事例もあったが、注入精度は十分ではなく、耐久性にも問題があった。温室効果ガス観測に関する研究は、まさにこの分析に要する手間と時間が、研究発展の足かせであり、効率のよい分析手法が切望されていた。

2. 研究の目的

上述のとおり、本課題提案者は、このような困難な状況を改善し、観測労力を大幅に削減するために、1回の試料注入で、CO₂、CH₄、N₂Oを同時に計測可能な分析手法を新たに開発した。本研究では、これらの技術に加える形で、キャピラリーカラム使用

による検出感度のさらなる高度化、簡易型窒素製造装置開発によるGCのボンベフリー化、試料注入法の自動化、データ取得・解析手法の自動化、解析結果のデータベース化を行う。これにより、分析時間の短縮と分析コストの低減を進めることで、データ蓄積の充実、温暖化対策技術の加速に資するとともに、温室効果ガス排出権取引の算定根拠にも活用されうる技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、下記のような開発研究によって、ガスフラックス分析の簡便化、データ処理の効率化を図る。

1) 自動注入法の新規開発

(1) ガスタイトシリンジは、従来手動注入で蓄積してきた実績を基に、最も信頼性が高く、ランニングコストも低くなる製品を選定し、これに適合するメカニズムとする。

(2) ガス試料として使用するバイアルピンは、汎用かつ低コストのものを対象とする。

(3) 従来の自動注入器の処理個数(40個)以上を1度の前準備において、処理できる仕様とする。試料搬送機構は、従来の試料ピン固定式(ターンテーブル上にピン装着)をやめ、試料ピンを試料注入ホルダーに搬送する方式に改める。このための動作確認用試作機作りについては、既に着手しているところである。

(4) 自動注入のシークエンシャルプログラム(試料処理手順設定機構等)は、できるだけ簡便なものとし、ガスクロマトグラフの製作メーカーに依存しない機構とすること等を、ポイントとする。

2) キャピラリーカラムによる3成分同時分離技術の新規開発

本研究においては、

(1) これまでパックドカラムにしかない高分解能の充填剤をできるだけ細かいステンレス管に充填し、これの両端にキャピラリーカラムを接続する等の技術を使用することで、キャピラリーカラム主体の成分分離手法を独自に開発する。これにより、キャリアガスの使用量が従来の1/5まで縮減できる可能性がある。

(2) 簡易型の窒素ガス製造装置を、酸素・窒素分離膜と有機物酸化炉の組み合わせによって開発し、GCのボンベフリー化技術を開発する

4. 研究成果

1) 自動注入法の開発

以下の項目について、問題を解決することにより、自動注入法の確立をみた。

(1) ガスタイトシリンジは、バルコ社製PS-A型2mlシリンジを使用し、専用のシリンジホルダーを製作、電動サーボモータ駆動にて、プランジャー制御を行う技術を確認した。これにより、ガス試料注入精度は従来の±1%を上回る水準を達成した。

(2) バイアルピンは日電理化硝子社製のSV-15型ピンを、手動測定法と同様に使用することとした。

(3) 試料搬送方式は、スロープ式重力落下方式を使用し、制御駆動部の簡素化を実現するとともに、1回の試料セットで60検体以上の連続測定が可能とした。

(4) 試料制御用シーケンシャルプログラムを新たに作成し、タッチパネル式の簡便なインターフェースによるサンプルスケジュール機能、シリンジ制御機能等を担保した。

2) 成分分離条件のキャピラリーカラム化

(1) クロムパック社(現在はVarian社)製CP-PoraBOND-Q(25m)を2本使用し、途中段に低温濃縮(液体窒素温度)機能を持たせることにより、一酸化二窒素、二酸化炭素の分離と各々のECD、TCDによる検出を実現した。但し、上記低温濃縮機構なしの条件での分離検出条件を得ることは現時点ではできなかった。結果、キャピラリーカラム条件での低流量化条件は達成されたが、実用化については、課題も残った。

(2) 圧縮空気を2段の触媒と4段の中空系膜を組み合わせることによる、高純度窒素精製機構を新たに開発した。99.9999%レベルの高純度窒素の生成が実現された。今後は本手法の製品化を図りたい。

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8件)

1. Kazunori Minamikawa, Tamon Fumoto, Masayuki Itoh, Michiko Hayano, Shigeto Sudo, Kazuyuki Yagi (2014) Potential of prolonged midseason drainage for reducing methane emission from rice paddies in Japan: a long-term simulation using the DNDC-Rice model, BIOLOGY AND FERTILITY OF SOILS, doi:10.1007/s00374-014-0909-8

2. Hiroko Akiyama, Sho Morimoto, Masahito Hayatsu, Atsushi Hayakawa, Shigeto Sudo, Kazuyuki Yagi (2013) Nitrification, ammonia-oxidizing communities, and N₂O and CH₄ fluxes in an imperfectly drained agricultural field fertilized with coated urea with and without dicyandiamide, BIOLOGY AND FERTILITY OF SOILS, 49(2), 213-223

3. 蓮川博之, 高橋有紀, 鳥塚智, 須藤重人, 仁科一哉 (2013) 水稲非灌漑期の異なる土壌管理法が年間の温室効果ガス発生量に及ぼす影響, 日本土壌肥科学雑誌, 84(6), 462-472

4. Kazuya Nishina, Hiroko Akiyama, Seiichi Nishimura, Shigeto Sudo, Kazuyuki Yagi (2012) Evaluation of uncertainties in N₂O and NO fluxes from agricultural soil using a hierarchical Bayesian model, JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, 117(G4), doi:1.1029/2012JG002157

5. 大澤剛士, 神山和則, 桑形恒男, 須藤重人 (2012) Web APIを活用した個別データシステムの横断利用, 農業情報研究, 21(1), 1-10

6. Sakae Toyoda, Midori Yano, Sei-ichi Nishimura, Hiroko Akiyama, Atsushi Hayakawa, Keisuke Koba, Shigeto Sudo, Kazuyuki Yagi, Akiko Makabe, Yoshifumi Tobari, Nanako O. Ogawa, Naohiko Ohkouchi, Keita Yamada, Naohiro Yoshida (2011) Characterization and production and consumption processes of N₂O emitted from temperate agricultural soils determined via isotopomer ratio analysis, GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES, 25(GB2008), doi:10.1029/2009GB003769

7. Seiichi NISHIMURA, Hiroko AKIYAMA, Shigeto SUDO, Tamon FUMOTO, Weigou CHENG, Kazuyuki YAGI (2011) Combined emission of CH₄ and N₂O from a paddy field was reduced by preceding upland crop cultivation, SOIL SCIENCE AND PLANT NUTRITION, 57(1), 167-178

8. Masayuki Itoh, Shigeto Sudo, Shizuka Mori, Hiroshi Saito, Takahiro Yoshida, Yutaka Shiratori, Shinobu Suga, Nanako Yoshikawa, Yasufumi Suzue, Hiroyuki Mizukami, Toshiyuki Mochida, Kazuyuki Yagi (2011) Mitigation of methane emissions from paddy fields by prolonging midseason drainage, AGRICULTURE ECOSYSTEMS & ENVIRONMENT, 141(3-4), 359-372

[学会発表](計26件)

1. Shigeto Sudo (2013) State of the art on rice GHG measurements, Paddy Rice RG International Workshop

2. Kazuyuki Yagi, Masayuki Ito, Shigeto Sudo, Kazunori Minamikawa (2013) Monitoring and modeling mitigation options of methane emissions from rice fields by water management, The 11th International Conference of the East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies, 01D5

3. 上園一郎, 長友誠, 井上健一, 三浦伸之,

西裕之, 古江広治, 大浦典子, 佐野智人, 須藤重人 (2013) 黒ボク土畑のキャベツ-サツマイモ栽培体系における施肥窒素由来の N2O 排出量, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 59, 188

4. 佐野智人, 仁科一哉, 大浦典子, 須藤重人, 布山美恵, 熊谷勝巳, 矢野真二, 大越聡, 佐藤睦人, 藤田裕, 飯村強, 白鳥豊, 古川勇一郎, 恒川歩, 菅野淳夫, 西本浩之, 辻正樹, 蓮川博之, 高橋有紀, 鈴江康文, 黒田康文, 平山裕介, 山田寧直, 水上浩之, 城秀信, 上園一郎, 古江広治 (2013) 日本の農耕地土壌からの N2O 排出量削減策の検証, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 59, 189

5. Ayaka W. Kishimoto-Mo, Noriko Oura, Yasuhito Shirato, Tomohito Sano, Shigeto Sudo (2014) Field data reveal potential N2O emission linking to decomposed CO2 and N input, International Workshop on Agricultural GHG emissions-Workshop I "External databases and model of N2O emissions by croplands: do we have what is needed to explore mitigation options?"

6. 蓮川博之, 高橋有紀, 鳥塚智, 須藤重人, 大浦典子, 仁科一哉, 佐野智人 (2013) 水田転換小麦・大豆畑における N2O 発生量の削減技術および有機質資材施用の定量的評価, 2013年度(第109回)日本土壤肥料学会関西支部講演会要旨集, 23

7. Kazunori Minamikawa, Tamon Fumoto, Masayuki Ito, Michiko Hayano, Shigeto Sudo, Kazuyuki Yagi (2013) Monitoring and modeling for evaluating mitigation options of methane emissions from rice fields by water management, International Workshop on Strategic Approach to Integrate Practical Technologies for Climate-Smart Crop Production, 33-47

8. 須藤重人, 八木一行, 石原慶一, トウブレヨンシリントンテップ, チャウンニタヤ (2012) タイ天水田における栽培管理手法による温室効果ガス発生削減手法の検討, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 186

9. Kishimoto-Mo Ayaka W., Sudo Shigeto, Oura Noriko, Yonemura Seiichiro, Shirato Yasuhito (2012) Improvement of techniques for measuring greenhouse gas fluxes from agricultural soils in Japan, 4th International Congress European Confederation of Soil Science Societies, 1511

10. 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, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, 53, 516

11. 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, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, 53, 517

12. 蓮川博之, 高橋有紀, 鳥塚智, 須藤重人, 仁科一哉 (2012) 水田転換畑における石灰窒素併用による一酸化二窒素の削減効果と有機物施用の影響評価, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 293

13. 堀之内翼, 程為国, 布山美恵, 矢野真二, 熊谷勝巳, 須藤重人, 依谷圭太郎 (2012) 野菜栽培圃場における土壌硝化活性に及ぼす有機質資材の影響, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 188

14. 佐野智人, 仁科一哉, 大浦典子, 須藤重人, 布山美恵, 熊谷勝巳, 矢野真二, 大越聡, 佐藤睦人, 藤田裕, 折本善之, 白鳥豊, 古川勇一郎, 恒川歩, 西本浩之, 菅野淳夫, 辻正樹, 蓮川博之, 高橋有紀, 鈴江康文, 黒田康文, 平山裕介, 山田寧直, 水上浩之, 城秀信, 上園一郎, 古江広治 (2012) 有機質資材の排出係数算出にむけて(第2報)全国10県の農業試験場における亜酸化窒素発生量の定量評価, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 187

15. 辻正樹, 菅野淳夫, 恒川歩, 尾賀俊哉, 仁科一哉, 須藤重人 (2012) 畑土壌における牛ふんおよび鶏ふん堆肥施用に伴う一酸化二窒素の発生量評価, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 187

16. 松浦江里, 須藤重人, 秋山博子, 大浦典子, 岸本文紅, 田野中武志 (2012) ガスフラックス測定のための可搬型サンプリング草地 (AGSS) の応用事例と課題 Applications and tasks in an automated gas sampling system for long-term monitoring of gas fluxes from soils (AGSS), 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 186

17. 藤田裕, 江口定夫, 朝田景, 仁科一哉, 須藤重人, 折本善之 (2012) 堆肥連用黒ボク土ナシ園における窒素溶脱と N2O 発生量, 日本土壤肥料学会 講演要旨集, 58, 5

18. 並崎宏美, 西原英治, 須藤重人 (2012) 砂丘未熟土へのヤシガラ炭化物混和におけるチンゲンサイ連作栽培から放出される N2O Flux の変化, 日本土壤肥料学会 講演要

19. 柳井洋介, 中野有加, 仁科一哉, 佐野智人, 須藤重人 (2012) 地下灌漑が野菜栽培下の土壌ガス組成に及ぼす影響: コンテナを用いた予備調査, 2012 年度土壌物理学会

20. 鶴田治雄, 及川栄治, 井上豊志郎, 渡辺周吾, Jinchila Chotpitayasunon, Boossarasiri Thana, 高村民雄, 竹村俊彦, 五藤大輔, 須藤重人, 米村正一郎, 世良耕一郎, 斉藤義弘, 白砂裕一郎, 平野耕一郎, 早坂忠裕, 中島映至 (2012) タイのピマイにおける大気エアロゾル中の土壌粒子の乾期・雨期における動態, 第 18 回大気化学討論会, A-3-2

21. Tomohito Sano, Kazuya Nishina, Noriko Oura, Shigeto Sudo, Yoshie Fuyama, Shinji Yano, Katsumi Kumagai, Satoru Ohkoshi, Mutsuto Satou, Yutaka Fujita, Tsuyoshi Imura, Yutaka Shiratori, Yuichiro Fukuhara, Ayumi Tsunekawa, Atsuo Sugano, Hiroyuki Nishimoto, Hiroyuki Hasukawa, Yuki Takahashi, Yasufumi Suzue, Yasufumi Kuroda, Yusuke Hirayama, Yasunao Yamada, Hidenobu Joh, Hiroyuki Mizukami, Ichirou Uezono, Koji Furue (2013) Estimation of emission factors for organic fertilizer-induced N₂O emissions from Japanese agricultural soils, Extended Abstracts of International Symposium on Agricultural Meteorology 2013 (ISAM2013), 119

22. Shigeto Sudo, Kazuya Nishina, Noriko Ooura, Kazuyuki Yagi (2011) Emission factors of nitrous oxide by organic manure fertilizers in Japanese upland fields, AGU Fall Meeting 2011

23. 須藤重人, 林嵩史, 大越聡, 吉田隆浩, 佐藤陸人, 北和之, 仁科一哉, 早津雅仁, 下村有美, 星野裕子 (2011) 有機質肥料施肥由来の一酸化二窒素発生メカニズムの考察(硝化菌群集構造を中心に), 日本土壌肥料学会 講演要旨集

24. 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔 (2011) 作物残渣の焼却に伴う温室効果ガスおよび無機エアロゾルの発生, 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, 474

25. 林健太郎, 常田岳志, 須藤重人 (2011) 培養実験による機体リン回収の試み, 日本土壌肥料学会 講演要旨集, 57, 8

26. Hayashi K., Hasegawa T., Tokida T., Ono K., Matsuda K., Toyoda S., Yano M., Sudo

S., Wagai R., Matsushima M., Minamikawa K., Katata G., Iwasaki N. (2011) FACE-N project: Free -air CO₂ enrichment study for paddy rice with a focus on its effect on nitrogen cycle, Nitrogen and Global Change: Key Findings and Future Challenges, Conference Proceedings

〔図書〕(計 3 件)

1. 須藤重人 (2012) ガスクロマトグラフによる農耕地温室効果ガス計測法, 日本土壌肥料学雑誌, (社)日本土壌肥料学会, 83(5), 599-605

2. 須藤重人 (2012) グリーンブルーとの共同作業と今後への期待, グリーンブルー株式会社創立 40 周年記念誌, グリーンブルー株式会社, 4-5

3. 須藤重人 (2012) 管理の工夫で水田から出る温室効果ガスを削減, 日本農民新聞, 日本農民新聞社, 6

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: ガスクロマトグラフのためのガス自動注入装置

発明者: 須藤重人

権利者: (独) 農業環境技術研究所

種類: 特許

番号: 2013-007611

出願年月日: 2013.1.18

国内外の別: 国内

名称: 超高純度窒素ガス精製方法

発明者: 須藤重人

権利者: (独) 農業環境技術研究所

種類: 特許

番号: 2011-258366

出願年月日: 2011.11.26

国内外の別: 国内

取得状況(計 1 件)

名称: ガス採取装置

発明者: 秋山博子, 須藤重人, 田野中武志

権利者: (独) 農業環境技術研究所

種類: 特許

番号: 4831583

取得年月日: 2011.9.30

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須藤 重人 (SUDO Shigeto)

研究者番号: 40354071

(2)研究分担者
なし ()

研究者番号 :

(3)連携研究者
なし ()

研究者番号 :