

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287146

研究課題名(和文) 全球水素循環解明のための水素の発生・消滅過程の安定同位体比解析および大気観測

研究課題名(英文) Stable isotope analysis of sources and sinks of molecular hydrogen and atmospheric observations aimed at elucidation of global hydrogen cycle

研究代表者

豊田 栄 (Toyoda, Sakae)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30313357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー源として水素の利用が増加すると大気中水素濃度も増加することが予想されるが、現在の全球水素収支の理解は不十分であり、人間活動に伴う水素の付加が将来の大気環境に与える影響の予測は困難である。本研究では、さまざまな発生源や消滅過程において特徴的な値を示す安定同位体比を用いた水素の循環解析に資するために、環境試料中の水素安定同位体比を迅速かつ簡便に測定する手法の開発、および人間も含む生物圏の種々の発生源から放出されたり吸収されたりする水素の同位体的特徴の解明に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric concentration of molecular hydrogen (H₂) is predicted to increase because of its use as energy source. However, the effect of human-induced hydrogen increase on the future atmospheric environment is difficult to evaluate because current global budget of hydrogen is not fully understood. This study aimed at development of rapid and concise procedure for measuring hydrogen isotope ratio, and isotopic characterization of hydrogen emitted from or consumed by several processes occurring in the biosphere.

研究分野：大気化学

キーワード：水素 安定同位体比 分析法開発 畜産発生源

1. 研究開始当初の背景

対流圏大気中に現在約 530 ppbv (1 ppbv は体積比で 10 億分の 1 であることを表す) の濃度で存在する水素は、主にメタン及び非メタン炭化水素の大気中での酸化過程と化石燃料及びバイオマスの燃焼で生成し、土壤中の微生物活動および大気中の OH ラジカルとの反応により消滅するとされている。近年、環境影響の少ないエネルギー源として水素が注目され始めたが、その生産、輸送、貯蔵および供給の過程で大気への漏洩が予想され、大気中の化学反応系への影響が懸念されている。将来の大気濃度の増加やそれに伴う大気化学的影響を定量的に予測するためには、現在の水素の放出・消滅過程を理解し、次世代燃料の導入による人為的な水素の放出量の変化を科学的に検出・評価する手法を構築することが必要不可欠である。

水素の循環を定量的に把握する有力な方法として水素の濃度と安定同位体比の観測データの蓄積、およびこれを組み込んだ全球化学輸送モデルによるシミュレーションが挙げられる。濃度は発生源や消滅過程の空間分布および時間変化の把握に有効な指標であり、同位体比は生成・消滅過程の履歴を保持するため発生源・消滅過程の種類と各々の寄与率、反応の進行度などの推定に有効な指標である。全球化学輸送モデルは、人為・自然起源、光化学反応、輸送、沈着などの各過程を計算する化学・気候結合モデルで、実大気中濃度・同位体比を高精度で再現する。

これまでに、濃度観測に関しては主に米国、欧州、日本の各研究グループにより、地域規模あるいは全球規模のネットワーク観測が行われ、北半球が南半球に比して水素濃度が高いことや季節変動が存在すること、長期的な増減は明瞭でないことなどが明らかにされている。全球化学輸送モデルについては、水素と似た挙動を示す還元性気体の一酸化炭素 (CO) のモデルを改良した研究が開始されている。

水素同位体比については、濃度測定に比べ多量の試料が必要となることなどからその測定が比較的最近可能となり、対流圏および成層圏での観測例が報告されている。ごく最近、欧州のグループが全球ネットワーク観測網を利用して対流圏大気中水素同位体比の経年変動や季節変動を報告したが、観測期間は 5-6 年であり、水素の各種発生源の同位体比のキャラクタリゼーションや消滅過程における同位体分別効果が十分明らかになっていないため、同位体比情報が十分に活用されているとは言い難い。

水素の発生源の一つであるバイオマス燃焼過程については、模擬実験などによって、数種の燃料から発生する水素の同位体比の特徴が明らかになっている。水素の消滅過程の一つである土壌吸収については、チャンバー法を用いて同位体分別効果を調べた研究例があるものの、水素の生成が同時に起きて

いるとみられる例もあり、消滅過程そのものの同位体効果の推定値には大きな見積もり幅がある。

2. 研究の目的

本研究では、同位体に関する知見が不足している発生源と消滅過程に焦点を絞り、生態系のさまざまな発生源から放出されたり吸収されたりする水素はどのような同位体的特徴をもっているのかについて同位体比を切り口として明らかにすることを目的とした (図 1)。

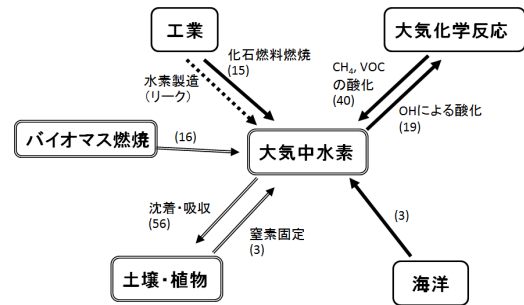


図 1. 全球水素収支の概略 (数字はフラックス、単位 Tg H₂/yr)。本研究で対象とした部分を二重線で示してある。

3. 研究の方法

(1) 迅速・簡便な高精度水素同位体比測定法の開発

ガスクロマトグラフ - 安定同位体比質量分析計 (GC-IRMS) を用いた高感度水素同位体比測定法はいくつか報告例があり、最近の研究では改善例もある。しかし、分析系からの水素の汚染の問題や、多段階の前処理を必要とし 1 試料の分析に 1 時間を要するなど、依然として改善の余地が残されている。本研究では、これら既存の測定法、および申請者らが予備的な研究において試行した水素同位体比測定法 (水素濃度 0.1% の試料 1 mL で精度 2‰、‰ は国際標準物質の ²H/¹H 比からの相対的なずれを千分率で表したものを) を改良し、より迅速・簡便で、かつ十分な精度の測定法開発を試みた。5 nmol の水素 (n (nano) は 10 億分の 1 を表す。通常の大気試料約 200 mL に含まれる水素量に相当) を精度 3‰ で測定することを目標とした。低濃度試料中の水素を低温濃縮して質量分析計に導入するための前処理装置の設計・試作を行った (図 2)。

製作した気体試料前処理装置に種々の水素濃度の模擬試料を導入し、濃度検出器 (熱伝導度検出器または半導体水素センサー) を組み合わせて用いて窒素、酸素など大気主成分と効率よく分離して水素を濃縮するための条件を検討した。また、安定同位体比質量分析計による水素安定同位体比測定の感度および精度の検討を行った。また、水素のバックグラウンドレベルがやや高い状況もみられたため、ヘリウムキャリアガスの精製方

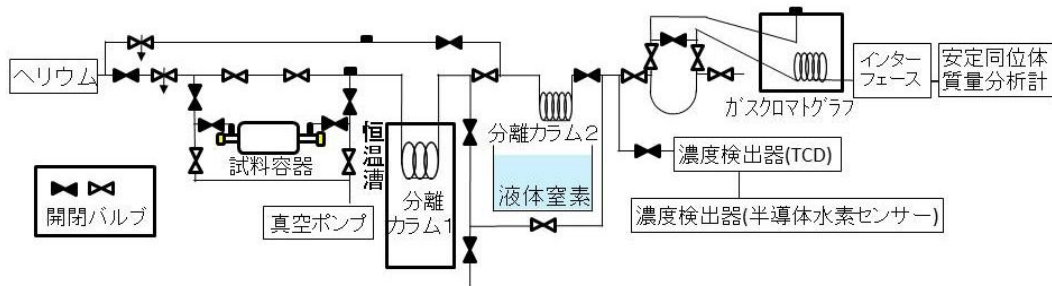


図2. 本研究で開発した、環境試料中水素安定同位体比測定用前処理装置

法や配管のリーク等についても検討および確認を行った。

(2) 水素発生源の観測・模擬実験

申請者らの予察的な研究において、牛の胃でメタン (CH_4) が生成する際に水素の濃度が増減することが明らかになり、一部の水素はメタンに変換されずに大気中へ放出されている可能性が考えられた。そこで、畜産草地研究所において、チャンパー試験設備を用いて牛を飼育する実験を行い、牛の胃で生成する水素の濃度モニタリングおよび同位体比測定用試料の採取を行った。濃度モニタリングは、試料流路切り替え装置を備えた微量還元性ガス分析装置を用いて約 10 分間隔で行い、水素濃度が高くなった期間の数点で同位体比測定用の試料をバルブつきガラス容器に採取した。

4. 研究成果

(1) 迅速・簡便な高精度水素同位体比測定法の開発

本研究で開発した方法は、従来の水素同位体比測定法でよく用いられていた多流路切り替えバルブの使用を避け、測定系外の大気中水素の混入による妨害を低減していること、低温恒温器と充填カラムを用いることで液体ヘリウムのような特殊で取り扱いの困難な冷媒を使用せずに水素の分離および濃縮を行うことに特徴がある。これらの工夫により、測定系外からの水素の汚染(ブランク)を低減して測定精度を向上し、測定時間の短縮を図った。しかし研究期間中に安定同位体比質量分析計が故障し修理に時間を要したために、試料前処理装置と質量分析計を結合させた実験が大幅に遅れ、同位体比の測定精度の確認や詳細な測定条件の最適化には至らなかった。

(2) 水素発生源の観測・模擬実験

牛のチャンパー飼育試験で観測された水素の濃度範囲は 10-65 ppmv (体積比百万分の 1) であり、約 5 mL の試料量で安定同位体比分析に必要な水素量 (10 nmol) が得られることを確認できた。試料前処理装置と質量分析計の測定条件の最適化を行った上で、この試料中の水素の安定同位体比測定を行い、給餌直後に放出される高濃度の水素の起源や生成過程について考察する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 樋口浩二、搾乳乳間隔を延長した場合の泌乳牛のエネルギー代謝、日本畜産学会第 121 回大会、2016 年 3 月 27-30 日、日本獣医生命科学大学 (東京都武蔵野市)

2. 樋口浩二、粗飼料多給条件における泌乳牛の全身および乳腺におけるエネルギー代謝、日本畜産学会第 120 回大会、2015 年 9 月 11-12 日、酪農学園大学 (北海道江別市)

3. 樋口浩二、泌乳牛における第一胃内の窒素と有機物の供給バランスの制御による飼料用米の有効活用、日本畜産学会第 119 回大会、2015 年 3 月 27-30 日、宇都宮大学 (栃木県宇都宮市)

4. Higuchi, K., Effect of replacing feed grains by food by-product on energy metabolism of lactating cows. 4th EAAP International Symposium on Energy and Protein Metabolism and Nutrition. 2013 年 9 月、サクラメント (アメリカ合衆国)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://nylab.chemenv.titech.ac.jp/~stoyoda/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田 栄 (TOYODA, Sakae)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授

研究者番号：30313357

(2) 研究分担者

山田 桂太 (YAMADA, Keita)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授

研究者番号：70323780

樋口 浩二 (HIGUCHI, Kouji)

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合
研究機構・畜産草地研究所・研究員

研究者番号：40352520