

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19380180  
 研究課題名（和文） バイオマス・ニッポンのバイオマス定義に基づく製品中バイオマス含量測定技術の構築  
 研究課題名（英文） Development of Biomass Content Measurement in Biomass Products by Accelerator Mass Spectroscopy  
 研究代表者  
 木村 俊範（KIMURA TOSHINORI）  
 北海道大学・大学院農学研究院・教授  
 研究者番号：60111241

## 研究成果の概要：

貝殻などの生物由来無機物質をも含むバイオマス・ニッポン総合戦略のバイオマス定義に基づく各種バイオマス資源、製品中のバイオマス含有量（バイオマス度）を高精度に計測するため、前処理、及び計測プロトコルを開発した。これに基づき、バイオマスマーク取得製品やバイオ燃料など、さらに誤差要因として影響の大きいと思われた木材、海生バイオマスを測定した。

それらの結果、上記、木材、海生バイオマスを除き、極めて高精度にバイオマス度を計算でき、高精度測定法として類似測定法の基準とできるものと判断された。一方、着色の強いバイオ燃料、及び木材、海生バイオマス由来のものについては、栽培年代、採取地域、深度などの影響を受けることが再確認された。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,500,000	3,150,000	13,650,000

## 研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：バイオマス資源、バイオマス製品、複合材料・物性、加速器質量分析、現代炭素

## 1. 研究開始当初の背景

循環型社会構築と京都プロトコル目標達成促進を目指すバイオマス・ニッポン総合戦略に基づく種々の利用技術開発がなされている。この間幾つかの技術においては、商業生産目前に至る例も出ており、各種のバイオマス製品が導入され始めている。これらの導入および普及促進のためには単なる変換技術の開発や用途開拓を図るのみならず、公的支援の下での初期市場形成などに結びつ

ける必要がある。

そこでバイオマス・ニッポン関連事業では、バイオマス原料を使用した優良製品を認証し、公的支援を受けやすくするための「バイオマスマーク」による認証制度を2004年度に制定し、試験運用期間を経て2006年8月から本格運用に入っている。この間200品目以上の多様なバイオマス製品が「バイオマスマーク」認証を取得している。

この認証システムを信頼度の高いものに

し、国民の間に認知されるためには、その製品が申告通りのバイオマスを含んでいるかを精度良く検証する方法が必須であるが、共に有機体であるバイオマス由来と化石資源由来とを判別することは容易ではない。そこで、研究代表者と出光石油化学㈱とが石油由来の生分解性プラスチックの分解性追跡法として2001年度から採用した本方法に着目した。上記では分解産物である炭酸ガスが化石資源由来であることを示すのが狙いであったが、ここではバイオマスが分解して生ずる炭酸ガスを狙いとした。

## 2. 研究の目的

広範なバイオマス製品の認証に適用し得る、バイオマス含量（バイオマス度）測定の基盤技術としての加速器質量分析に繋がる各種前処理技術の開発・整備を行い、バイオマス製品普及に資することを目的にした。

## 3. 研究の方法

### (1) 測定原理と方法

大気中存在する地表では宇宙線を受け、質量 14 の窒素が同質量の炭素に変換される。さらに複雑な反応を経て大気中の炭酸ガス構成炭素の一部となる。その生成と崩壊や光合成などによる消耗とはほぼバランスしており、地表では凡そ一定といわれている。大気中の炭酸ガスを構成する  $^{14}\text{C}$  の割合は  $^{12}\text{C}$  の  $10^{-12}$  程度とされ、非常に微量である。ベータ線を出しながら放射性の崩壊を続け、その半減期は 5730 年であり、長時間をかけて  $^{12}\text{C}$  へと変化する。化石資源のように地表から隔離されて数万年以上経過するものほど含量は大きく低下する。

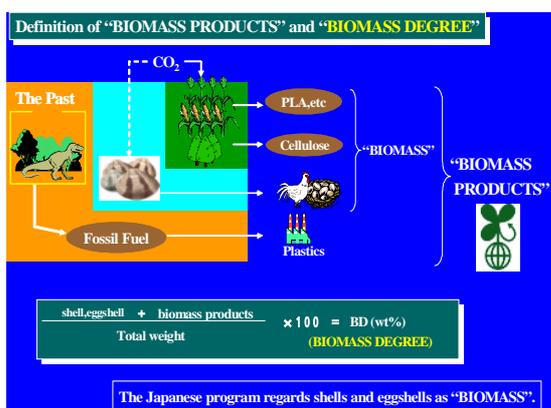


図1 バイオマス度とバイオマスマーク

地上に存在するほとんどのバイオマスはその寿命が  $^{14}\text{C}$  の半減期に比べて短く、木材

でも数百年程度に留まるから、構成炭素中の濃度は  $10^{-12}$  に近くなる。これに対し、化石資源中の炭素には  $^{14}\text{C}$  がほとんど含まれない。バイオマス由来と石油由来の原料が混じった製品を分析し、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  の値が  $10^{-12}$  に近ければバイオマス含有率が高いと考えてよい(図1参照)。

同様に  $^{11}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  も炭素の同位体であり、自然界に存在する。半減期は前者で 20 分ほど短くて放射性が強いが、後者は逆に非常に長く安定であるが、どちらも本研究の目的には適わない。

指標とする  $^{14}\text{C}$  を測定するには、発するベータ線の強度をガイガーカウンタで計測したり、試料を燃焼させて炭酸ガスが発生させ、これを溶媒に吸収させてシンチレーションカウンタで比色計測するのが古典的であり、バイオベースコンテンツ測定に関するアメリカでの規格(ASTM D6866)にも示されている。 $^{14}\text{C}$  含量を高精度で分析するには加速器質量分析 (Accelerated Mass Spectroscopy, AMS) で測定することが適切と考え、これを採用した。

### (2) 測定材料の収集

1) 固体バイオマス製品：日本有機資源協会で運用のバイオマスマーク取得製品から特徴的な素材構成のもの提供を受けた。

2) 木材試料：2007年石川県熊坂町にて伐採の約100年生杉切株(長径：560mm、短径：490mm)を入手し、試料切断面に表面加工を施した。切株の2007年付近、約55年前付近と、約100年前付近3か所をサンプリング点として、表面からドリル(φ3.5mm)を用いて穴をあけて削りだし、約10gの木粉試料を得た(図2参照)。



図2 試料杉切株とサンプリングポイント

3) 海生バイオマス試料：一般に半隔離状態と想定される海生バイオマスのバイオマス度は地表のバイオマスのそれに比べて低く、また深度や潮流の影響を受けられる。よって採集地点と深度が分かる材料を收拾して供試した。

コンブは北海道南部の津軽海峡付近で深度 40m から、貝殻及び海草はフィリピン、ボホール島付近の深度 10~30m の地点で採取した(2008年2月)。また、より深い地点でのバイオマス試料として北海道礼文島近海における深度 333m、405m のズワイガニを使用した(2008年6月)。ズワイガニの捕獲には北海道立稚内水産試験場の協力を得た。

4) バイオディーゼル燃料：2007年度に(独)農業・食品産業技術総合研究機構・中央農業総合研究センターにおいて廃食油から STING 法によって製造した BDF の提供を受け、測定した。

### (3) AMS による測定方法

バイオマスプラスチックなどのバイオマス製品の試料を AMS に供すには試料調製のための前処理を幾つか必要とし、複雑であるので、簡単に説明を加えるに留める。この種の目的に使用し得る AMS はわが国においても台数が少なく、筆者らは福島県にある加速器研究所の装置を使用し、その  $^{14}\text{C}$  分解能は  $10^{-16}$  である。また、前処理操作もそこでのプロトコールによっている。

一般にバイオマス製品は均一組成ではなく、部位によって大きく異なる場合があるため、サンプリング箇所への配慮が欠かせない。計測手順は以下の通りである(図3参照)。

粉末化処理：プラスチックなどの固体試料の場合は、乳鉢や粉砕器を用いて粉末にした。

炭素分の酸化：粉末化した試料 10mg 程度をクォーツガラス管に入れ、酸化銅 1g を加えて脱気封管の後、マッフル炉にて 500 と 850 の 2 段階で酸化(燃焼)した。

グラファイト化：酸化処理後のガラス管を真空ラインに接続し、真空下で炭酸ガス精製を行う。鉄粉を入れた別のガラス管に炭酸ガスに移して封管後、これをマッフル炉内で 650 10 時間還元し、グラファイトを得た。

加速器質量分析(AMS)：得られたグ

ラファイトを専用のサンプルホルダ(内径 1mm の穴)に充填し、加速器分析装置に供した。まず、試料であるグラファイト化した炭素にセシウムイオンビームを照射して炭素を負の荷電粒子として管内に放射する。次いで中間部にあるタンデム加速器で負荷電を正荷電にすることで、荷電粒子をさらに加速し、その粒子の高速な流れを分析磁石で約 90 度曲げる。質量の違いで曲りかたが異なるので、先に質量の軽い  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  を内側の軌道のファラディカップで検知する。最も重たい  $^{14}\text{C}$  はさらに管内を進んで装置の末端まで至り、その半導体吸収センサで個数を計測した。しかし、これでは  $^{14}\text{C}$  濃度の絶対値を求められず、公定の標準物質や  $^{13}\text{C}$  濃度からキャリブレーションした基準値との相対比で評価する。

無機バイオマス成分の測定：既述のように、バイオマス・ニッポンでは貝殻などの無機物もバイオマスとしている。無機材料の主成分である  $\text{CaCO}_3$  から酸分解によって遊離する炭酸ガスを別途に回収し、AMS に供した。ここでは、炭酸ガスが得られるので、これを上記(3)の操作に供すればよく、それ以降は同じ操作を経て分析する(本研究課題による成果の一部)。

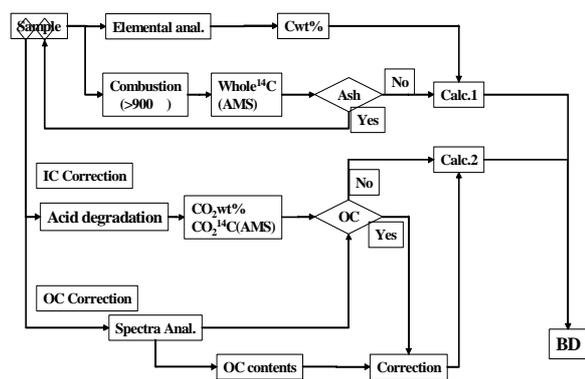


図3 バイオマス度測定の手順

バイオマス製品の炭素画分中の  $^{14}\text{C}$  濃度からバイオマス含有率を算出するにしても、基準となる  $^{14}\text{C}$  濃度が必要であり、年代測定では

現在の地表における濃度を基準とするのが素直であろう。しかしこれがほぼ一定であるとしているが、実際は人為的（核実験）理由などでバラついており、分析の定量性に影響を与える。とりわけ、1950年代の盛んな核実験時代のそれは特異値を示すため、それ以前の1950年を基準と定めている。この値をpMC（Percent Modern Carbon、現代炭素百分率）として1950年の値を100に設定している。それに基づくと直近のpMCは105~110前後になるといわれているが、本課題では研究代表者らによる既往結果に基づいて、110を採用した。

その計算手順を次に示す。まず、バイオマス画分に含まれる炭素中の<sup>14</sup>C量は一定であり、筆者らの場合はそのpMC値が110とみなして用いている。次に試料をAMSで分析したpMCを基準値の110で除し、これに試料の元素分析からの炭素質百分率に掛けると炭素画分中のバイオマス由来の比率が得られる。さらにこれをバイオマス成分中の炭素割合（百分率）で除すと、試料中に含まれるバイオマス含有率が湿基準百分率で求まる。最後に含水率の測定結果によって水分量を差し引き、乾燥質量基準のバイオマス度を得た。

#### 4. 研究成果

研究目的に鑑み、以下の点に着目して手法構築の基盤整備に努めた。

- 1) 陸性バイオマス原料、および製品の基礎特性計測とバイオマスプラスチック製品の熱分解特性
- 2) 海洋バイオマス原料、および製品の基礎特性計測と均質化、脱水、粉末試料化技術の構築
- 3) 各種バイオマス製品（液体燃料等を含む）の収集、調整技術の構築とバイオマス度算出方法の確立
- 4) 類似手法の国際間調整、非バイオマス試料の前処理ルーティン構築に至る各種測定、全バイオマス試料の炭酸ガス発生とグラファイト化操作の安定化とAMS分析に基づくバイオマス度算出法の高精度化

図4に示すように、木質を除く糖質を原料とする製品のバイオマス度を高精度で算出できた。中でも誤差の出ているケースは製造側の計算間違いや原料に木質由来のセルロースの場合であることが確認された。海性バイオマス、特に貝殻、海藻については、当初予測を超えたデータばらつきが検出され、深度のみならず潮流の影響を無視できないこ

とが判明し、さらに海底に生息するカニなどについても表1のように、現代炭素濃度が低いケースが多いものの、深度に対して一様の傾向とはいえず、さらなるデータ蓄積が課題とされた。

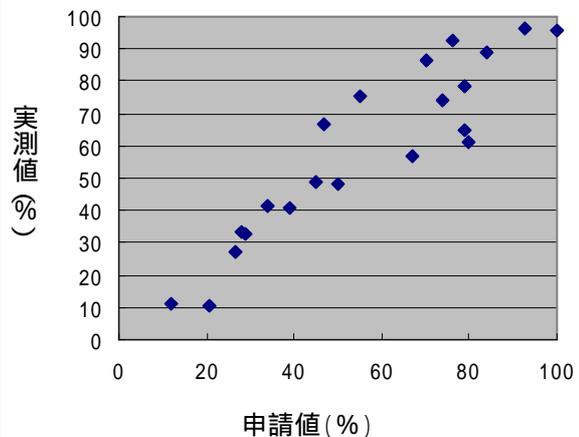


図4 各種バイオマス製品のバイオマス度：申請値と実測値の比較

表1 海生バイオマスの現代炭素

品目と水深	場所	pMC(%)
コンブ -40m	北海道 南部海域	95.4
海藻 -20m	ボホール島近海(フィリピン)	109.1
海藻 -10m	ボホール島近海(フィリピン)	109.1
貝殻 -20m	ボホール島近海(フィリピン)	98.2
貝殻 -10m	ボホール島近海(フィリピン)	112.2
ズワイガニ -333m	北海道 礼文島近海	106.2
ズワイガニ -405m	北海道 礼文島近海	104.7

表2 廃食油バイオディーゼルの現代炭素

品目	採取場所	原料	pMC(%)
BDF-A	埼玉県	廃食油	101.4
BDF-B	埼玉県	廃食油	102.9
BDF-C	埼玉県	廃食油	101.6

表2に示すように、廃食油からのバイオディーゼル(BDF)の場合も現代炭素の基準値である110より低くなった。食用油のように複数の油脂が混合したケースではその組成によって計算値が若干変動することは知られ

ているが、実験的規模の STING 法では石油由来のメタノールを使用しており、その除去が完全でないことが低下の原因と考えられた。その残存を除外するとほぼ妥当な測定結果であり、本法が BDF の評価法としても使用可能であることが分かった。

図 2 の杉切株試料の現代炭素測定結果を表 3 に示す。測定値間には有意差は認められないが、1950 年代初頭に相当する中間部、またそれ以前のものが 110 よりも低い値を示しており、ほぼ妥当な結果といえるが、1950 年以降が pMC の不連続時期とされるため、より細かい間隔での計測が必要と考えられた。

表 3 杉試料の現代炭素

試料	pMC (%)
芯材 100 年前付近	99.6
中間 55 年前付近	104.8
辺材 2007 年付近	111.1

以上の結果から、本手法は基本的にバイオマス度測定の基準となり得ると思われるが、より多くの製品、また年代や場所・深度が影響要因と思われる品目については、ケーススタディの蓄積によるデータベース構築を必要としよう。

#### 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 0 件)

[学会発表](計 7 件)

T. Kimura, Present status of biomass plastics, other biomass products, and “Biomass Mark” Registration system, 3<sup>rd</sup> International Conference on Technology & Application of Biodegradable & Biobased Plastics (ICTABP3), 2008.10.13, Beijing, China

T. Kimura et al, Applicability Improvement of “Biomass Degree” Measurement to Biomass Plastics and Other Biomass Products, International Symposium on Polymers and the Environment, 2008.10.8, Nashua, New Hampshire, USA

T. Kimura et al, Improvement of Biomass Content Determination in Biomass Products Based on AMS(Accelerator Mass Spectrometry) Method, CIGR-International Conference of Agricultural Engineering, 2008.9.1, Iguacu Falls, Brazil

木村俊範ら、バイオマス製品中のバイオマス含量測定技術、第67回農機学会年次大会 講演要

旨, 3-14 (2008.3) 2008年3月29日、宮崎県宮崎市、宮崎観光ホテル

T. Kimura et al, Biomass Degree Determination of Various Biomass Products under “Biomass Mark” Registration System of Japan. International Symposium on Polymers and The Environment, BPI, Vancouver, Washington USA, 2007.10.18, Vancouver, USA, Hilton Vancouver Hotel

木村俊範ら、バイオマスマークとバイオマス製品中のバイオマス含量測定、農機学会 北海道支部 第 58 回大会、2007 年 9 月 19 日、北海道帯広市、とかちプラザ

木村俊範、C14法などによるバイオマス製品中のバイオマス含量測定、化学工学会 第39回秋季大会 展望講演、2007年9月15日、札幌市、北大

[図書](計 2 件)

木村俊範、地域資源循環技術センター、バイオマス入門、第 9 章バイオマスプラスチック技術概論(印刷中)、2009

木村俊範ら、サイエンス&テクノロジー、植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル技術、第 3 章植物由来プラスチックの植物由来含有率測定法、2008、494(15-21)

[その他]

本研究の成果は既に日本有機資源協会のバイオマスマーク認定のツールとして活用されつつある。また、日本規格協会の 2009 年度事業 (JBA 受託) へと繋がった。

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

木村俊範 (KIMURA TOSHINORI)  
北海道大学・大学院農学研究院・教授  
研究者番号: 60111241

(2)研究分担者

上野 孝 (UENO TAKASHI)  
函館工業高等専門学校・物質工学科・教授  
研究者番号: 10310963

清水直人 (SHIMIZU NAOTO)

筑波大学・大学院生命環境科学研究科・講師  
研究者番号: 70323251

(3)連携研究者

該当なし。