

安定同位体比を指標とした燃焼過程における 各種揮発性成分の生成・分解プロセスの解明

Stable isotopic studies of volatile components emitted from burning processes

代表研究者 北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻 助教授 角皆 潤
Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University
Associate Professor, Urumu Tsunogai

共同研究者 中川書子 (北海道大学大学院理学研究科)・ 秋山賢一 (日本自動車研究所)

和文アブストラクト

バイオマス燃焼や化石燃料燃焼等の燃焼過程は、気候変動や大気化学反応系に大きく関与する微量気体の主要な発生源である。微量気体の大気中における安定同位体組成は、微量気体の起源や挙動を知る手がかりとなるし、また発生源における安定同位体組成は発生過程を解析する手がかりとなる。本研究では、自動車の排気ガスやバイオマス燃焼といった燃焼過程に着目し、燃材や燃焼条件の違いによる二酸化炭素(CO₂)、一酸化炭素(CO)、メタン(CH₄)、ベンゼン(C₆H₆)等微量気体の濃度及び炭素・酸素同位体組成($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$)の違いを実測し、その原因について検討を行った。バイオマス燃焼過程より生成されるCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ 値は常に基質の $\delta^{13}\text{C}$ 値に近い値であったのに対し、COとCH₄は燃焼状態によって大きく(~20%)変動した。これは、燃焼過程で生成されたCOとCH₄が炎の中で活性ラジカルによって酸化される際の同位体分別効果が効いているためと考えられた。一方、自動車の排気ガス中のCO、CH₄及びベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ 値については、濃度の低い新しい車程 $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなる傾向が見られ、触媒などによって排気ガス中の炭化水素が分解される際の同位体分別の結果ではないかと考えられた。このことから、排気ガスに含まれる微量気体の平均濃度及び同位体組成が、時代や地域により変化していることが示唆された。

Abstract

Biomass and fossil fuel burnings are the major sources of trace gases in the global atmosphere. Since these trace gasses play important roles in atmospheric chemistry, human inputs may affect seriously to global balance of atmospheric chemistry. Stable isotopic compositions have been useful tools in constraining on source and sink strengths of these gases. Here, we present the stable carbon and oxygen isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO), methane (CH₄), and benzene emitted from biomass burning under different burning stages and fuel types and those from automobile exhausts. $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂ always coincide well with that of fuel and irrespective of the combustion stage. On the other hand, $\delta^{13}\text{C}$ of CO and CH₄ vary widely (~20%) depending on their burning stages. These variations in isotopic compositions are likely to be due to kinetic isotopic effects during both production processes and consumption processes (reaction with OH radical) of these gases. Since most of CO and CH₄ are emitted during the smoldering stage, the average isotopic compositions of these gases from biomass burning can be characterized to be depleted in heavy isotopes compared to that of the precursors. In the case of automobile exhaust, $\delta^{13}\text{C}$ of CO, CH₄, and benzene in automobile exhaust increase in accordance with the model year of an automobile's engine, probably due to the isotopic fractionation effect during catalytic oxidation over a metal surface found in recent engines. This result suggests that the average $\delta^{13}\text{C}$ values of these trace gases from automobile exhaust might be shifting with new developments in automobile technology, leading to their variation among different times and countries.

1. 研究目的

バイオマス燃焼や化石燃料燃焼等の燃焼過程は、二酸化炭素(CO₂)、一酸化炭素(CO)、メタン(CH₄)、非メタン炭化水素類(NMHCs)等、気候変動や大気化学反応系に大きく関与する微量気体の主要な発生源である。産業活動の活発化により化石燃料燃焼やバイオマス燃焼による微量気体の放出量は年々増加しているという報告もあり、地球規模の大気環境に与える影響は大きいと考えられる。大気中のこれら微量気体の同位体組成は、各気体の大気への放出から消滅までの挙動を解明する重要な手がかりとなる。また発生源における同位体組成は発生過程におけるメカニズム等の解析に有用である。そこで本研究では、自動車の排気ガスとバイオマス燃焼過程に着目し、燃材や燃焼条件の違いによる微量気体の濃度及び同位体組成の変化を実測し、その原因について検討を行った。

2. 研究経過

2.1 サンプルング

自動車の排気ガスは、年代の異なる6種類のガソリン車の排気ガス口より直接採取した。排気ガスは、タイゴンチューブとダイアフラムポンプを用いて2口のガラス容器(容積200ml)に捕集した。

バイオマス燃焼実験は、図1に示すような小型焼却炉を用いて行った。バイオマス燃焼実験は、稲わら、とうもろこし、赤松、エゾマツの4種類の燃材を用いて行った。稲わら

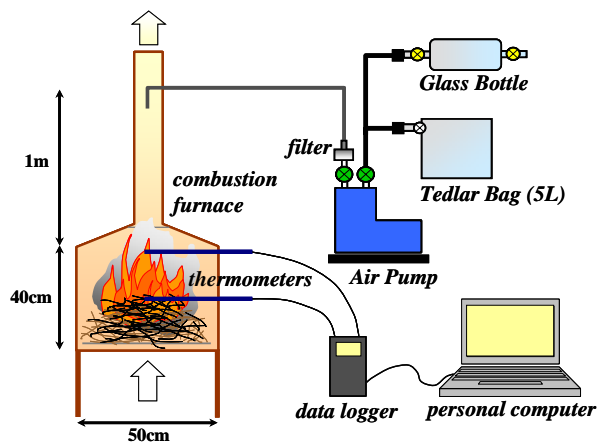


図1 小型燃焼炉を用いたバイオマス燃焼実験装置

については、水分条件や空気の供給状態を変化させることによって燃焼条件を変えて実験を行った。数百グラムから数キログラムの燃材を燃焼し、生成された気体を30秒~数分間隔でテドラーバッグ及びガラス容器に捕集した。

2.2 濃度および安定同位体比計測

各微量気体(CO₂, CO, CH₄, NMHCs)の濃度及び炭素・酸素安定同位体組成の測定は本研究で確立した連続フロー型質量分析システム(図2, 図3)を用いて行った。微量気体安定同位体比計測システムは、測定項目に応じた気体濃縮部、気体分離部、質量分析計から成り、測定試料をピークとして認識させるため同時に濃度測定も可能となっている。安定同位体組成は下記に示すような標準物質(炭素同位体:PDB、酸素同位体:SMOW)に対する千分率(δ値)で表示した。

$$\delta \text{値} = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準}} - 1) \times 1000 \text{ ‰}$$

$$(R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ or } {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})$$

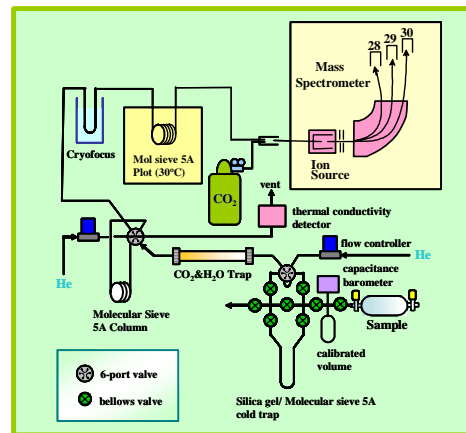


図2 一酸化炭素同位体比計測システム

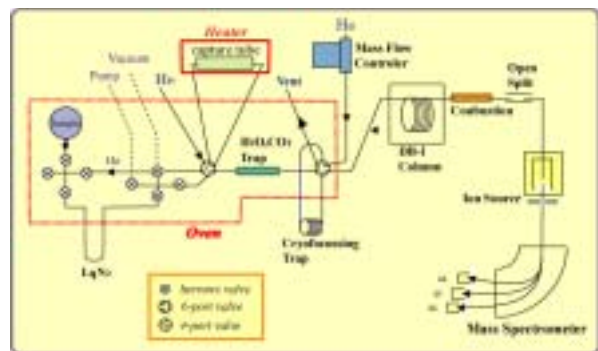


図3 ベンゼン同位体比計測システム

3. 研究成果

3.1 自動車の排気ガス

自動車の排気ガス中に含まれる微量気体濃度は、エンジンの年代によって異なる傾向を示し、触媒の無い古い車では高く、新しい車程低くなる傾向がみられた。また、各微量気体の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 値) についてもエンジンの年代毎に大きく異なる傾向がみられ、濃度の低い新しい車程 $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなる傾向が見られた (図4)。これは、触媒などによって排気ガス中の炭化水素や CO が分解される際の同位体分別の結果ではないかと考えられる。このことから、排気ガス中に含まれる微量気体の平均濃度及び同位体組成が、時代や地域により変化していることが示唆された。

3.2 バイオマス燃焼

CO₂, CO, CH₄

バイオマス燃焼実験結果を図5～図8に示す。各微量気体の濃度は時間変化し、その範囲はバックグラウンドレベルからバックグラウンドレベルの数千倍から数十万倍 (CO₂: 400ppm-17%、CO: 200ppb-4%、CH₄: 2-5000 ppm 程度) までであった。

炭素安定同位体組成については、CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 値は時間によらず一定であり、その値は基質の値に近い値 (稲わら、赤松、エゾ松: -26‰程度、とうもろこし: -12‰程度) であったのに対し、CO 及び CH₄ の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、20‰程度の大きな時間変動を示した。CO と CH₄ の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、炎を上げた比較的酸素が豊富な燃焼過程 (flaming) では基質に比べ $\delta^{13}\text{C}$ 値が高かったのに対し、煙の多い不完全燃焼過程 (smoldering) では基質に比べ $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなる傾向がみられた。これは、燃焼反応の際の同位体効果が大きく関与していると考えられる。ある一定以上の温度で有機物の結合が切れて CH₄ を含めた炭化水素類や CO が生成する際、¹²C の結合が優先的に切れるために生成される CH₄ や CO の $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなるが、さらに高温条件になると生成された CH₄ や CO が活性ラジカルと反応し、その際 ¹²C がより速く反応し、CH₄ や CO の $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなるため、燃焼条件に従って CH₄ や CO の $\delta^{13}\text{C}$ 値が大きく変動した

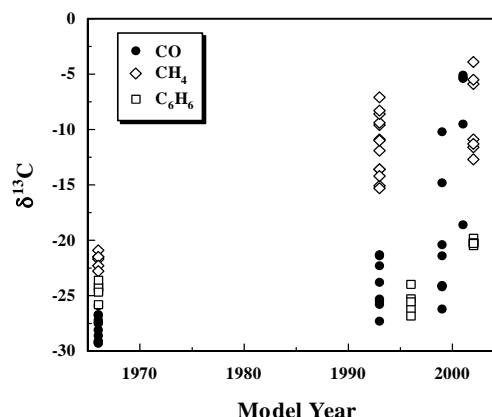


図4 製造年代別に示した自動車の排気ガス中に含まれる CO、CH₄、ベンゼンの炭素安定同位体組成

ものと考えられる。

酸素安定同位体組成についても変動がみられ、flaming 燃焼過程の場合、大気中の酸素の $\delta^{18}\text{O}$ 値 (-23.5‰程度) に比べ高い値を示したのに対し、smoldering 燃焼過程の場合は低い値であった。

ベンゼン

放出ガス中のベンゼン濃度については、稲わらの状態(乾・湿)に関わらず、炎をあげながら激しく燃焼する高温の時にベンゼンが高濃度になることがわかった。同位体比については、乾燥した稲わらの方が若干重い値になったが、両方とも、時間が経つにつれて重い同位体比のベンゼンが発生する傾向にあった。この傾向は乾燥した稲わらの方が顕著であった。他の発生源と比べると、自動車の排気ガス中のベンゼンより軽く、またガソリンよりは重い同位体比を示すことがわかった。

4. 今後の課題と発展

燃焼過程における大きな同位体比変動を実測し、安定同位体指標が燃焼プロセスに伴って発生する微量気体の生成メカニズムの解析に有用であることが分かった。今後は、火炎内部における個々の発生および分解プロセスの詳細な解析に関して当該分野の専門の研究者と新たに連携して取り組みたい。また本来の目的であった大気化学研究に本研究の成果をフィードバックして活用する予定である。

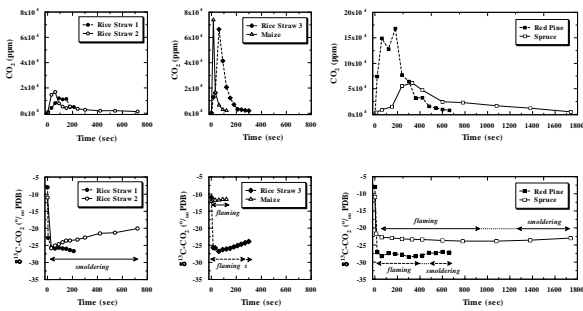


図5 バイオマス燃焼過程より生成される二酸化炭素の濃度及び炭素安定同位体組成の時間変動

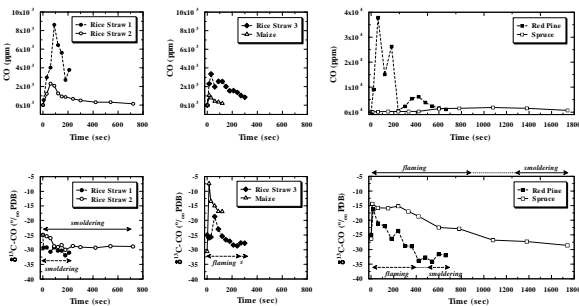


図6 バイオマス燃焼過程より生成される一酸化炭素の濃度及び炭素安定同位体組成の時間変動

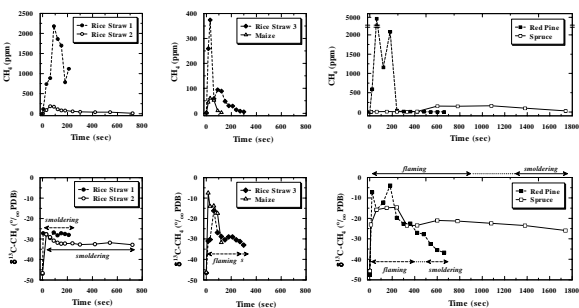


図7 バイオマス燃焼過程より生成されるメタンの濃度及び炭素安定同位体組成の時間変動

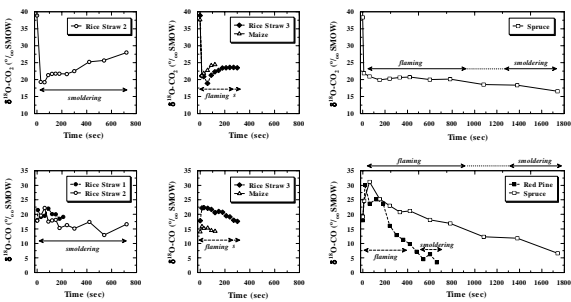


図8 バイオマス燃焼過程より生成される一酸化炭素及び二酸化炭素の酸素安定同位体組成の時間変動

5. 発表論文リスト

1. Tsunogai, U., F. Nakagawa, D.D. Komatsu, and T. Gamo (2002) Stable carbon and oxygen isotopic analysis of atmospheric carbon monoxide using CF-IRMS by isotope-ratio monitoring of CO. *Anal. Chem.* **74**, 5695-5700.
2. Ijiri, A., U. Tsunogai and T. Gamo (2003) Simple method for oxygen-18 determination of milligram quantities of water using NaHCO₃ reagent, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 1472-1478.
3. Tsunogai, U., Y. Hachisu, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, T. Gamo and K. Akiyama (2003) An updated estimation of the stable carbon and oxygen isotopic compositions of automobile CO emissions. *Atmos. Environ.* **37**, 4901-4910.
4. Nakagawa, F., U. Tsunogai, N. Yoshida, and T. Gamo, (2003) Stable isotopic compositions and fractionations of carbon monoxide at coastal and open ocean stations in the Pacific, *J. Geophys. Res.* in press.
5. Nakagawa, F., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, K. Yamada, N. Yoshida, J. Moriizumi, K. Nagamine, T. Iida, Y. Ikebe, (2003) Automobile exhaust as a ¹³C- and deuterium-enriched source of atmospheric methane in urban area, *Org. Geochem.* in press.
6. Komatsu, D.D., U. Tsunogai, F. Nakagawa, and T. Gamo (2003) Carbon and oxygen kinetic isotope effects during oxidation of atmospheric carbon monoxide in secondary sink soil, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (18): A229-A229
7. Nakagawa, F., D.D. Komatsu, U. Tsunogai, T. Gamo, K. Yamada, H. Nara H, Ozaki Y, Ogawa M, Yoshida N, Sudo S, Yonemura S, Tsuruta H (2003) Carbon Isotopic Composition of CH₄ and CO Emitted during Biomass Burning Experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (18): A322-A322
8. Yamaguchi, J., Tsunogai U., Komatsu D., Nakagawa F. and Akiyama, K (2003) Origin of Atmospheric Benzen using its Stable Carbon Isotopic Composition as a Tracer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (18): A549-A549