

GC/IRMSによる 酒や燃料中エタノールの 炭素 ~~同位体~~ 安定同位体比 測定による原料植物の分類

秋山賢一
(一財 日本自動車研究所)

Contents

1. はじめに
 - 1.1 代替燃料としてのエタノール
 - 1.2 カーボンニュートラル
2. 安定同位体比で原料, 発生源情報を得る
3. GC/IRMSと分析法
4. 酒や燃料中エタノールの原料植物の分類

はじめに

CO₂による地球温暖化?
最近の異常気象との原因とも言われている?

石油などが原料の各種燃料, 都市ガス, プロパンガスなど
燃やせば, 今まで大気中になかったCO₂が発生する。

石油代替燃料としてエタノールが注目されている。
植物から製造されるエタノール
↓
代替燃料
CO₂についてカーボンニュートラル

カーボンニュートラル

- カーボンニュートラル (carbon neutral) は
環境科学用語
 - 「環境中の炭素循環に対して中立」
 - 排出されるCO₂=吸収されるCO₂ という概念。
 - 植物は有機化合物(炭素原子を構造の基本骨格に持つ化合物)で出来ている。
 - 植物は、光合成により大気中のCO₂を取り込んで成長
 - 植物を燃焼させたCO₂の発生は、もともと空気中に存在した炭素原子であるため、大気中のCO₂総量の増減には影響を与えない。

石油・石炭の起源

生物由来説(有機成因論) 主流 我々はこのように習った。

現在の学説の主流, 百万年以上の長期間にわたって厚い土砂の堆積層に埋没した生物遺骸は、高温高圧によって液体やガスの炭化水素へと変化し、岩盤内の隙間を移動し貯留層と呼ばれる砂岩や石灰岩など多孔質岩石に捕捉されて、油田を形成する。

•生物由来説(有機成因論)

- 百万年以上の長期間
- 植物遺骸(動物も植物を摂食)
→ カーボンニュートラル?

石油分解菌が通常状態では石油を分解する能力を持ちながら、石油も酸素もない環境におかれると、細胞内に逆に原油を作り出す。

代替燃料

(CO₂についてカーボンニュートラル)

- いずれは, エタノールの原材料の識別が必要。
- 製造原料植物を知る有力な手法として, 安定同位体比がある。
(石油や埋蔵資源と生きている植物の区別は¹⁴Cで可能)

各種エタノールの安定同位体比を測定し,
識別可能性を調べた。

Contents

1. はじめに
2. 安定同位体比で原料, 発生源情報を得る
3. ~~GC/IRMS~~分析法
4. 酒や燃料中エタノールの原料植物の分類

^{14}C と ^{13}C で分かることは何が違う

- ^{14}C 放射性元素
 - 空気中の窒素 (陽子 7 個・中性子 7 個) に上空の宇宙線により発生した中性子が吸収され, 陽子が 1 個飛び出す。
 n (中性子) + ^{14}N (窒素原子) → ^{14}C (陽子 6 個・中性子 8 個) + ^1H (水素原子核=陽子)
 - → → ^{14}C 濃度は大気中では一定
 - 大気中の ^{14}C と他の同位体 (^{12}C や ^{13}C) との比率はほぼ一定。
 ^{14}C は大気中で二酸化炭素 (CO_2) となり光合成により植物に蓄積される。植物が生きている間は ^{14}C と他の同位体との比率は一定
 植物が死ぬと半減期約5730年で ^{14}C がβ崩壊で減少。(動物も同様)
 - 何年位前に死んだか分かる一埋蔵資源と現役植物との識別

炭素安定同位体比 ^{13}C

炭素を例に取り安定同位体比について簡単に示す。

- 炭素の原子量は12と定義
 - 原子量12と約1%の原子量13の炭素が混在している。
 - 原子量13の炭素の割合はわずかに変化する。
 - 炭素安定同位体比は, この変化量を, 標準試料PDB (米国南カロライナ州産の箭石: Cephalopoda化石) の安定同位体比からの変化を偏差で表したものであり, 千分率偏差 (‰: パーミル) で表す
 - 試料Aの炭素安定同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を R_A , 標準試料 (PDB) Sの炭素安定同位体比を R_S とすると, 炭素安定同位体比の偏差 $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ は, $[(R_A/R_S)-1] \times 1000$ (‰) となる。

安定同位体比

原子番号	同位体	相対原子質量	存在度 (%)	
1	^1H	1.007825	100	6670倍
	^2H (D)	2.014102	0.015	
6	^{12}C	12.000000	100	89.9倍
	^{13}C	13.003355	1.11	
7	^{14}N	14.003074	100	272倍
	^{15}N	15.000109	0.367	

90倍から7000倍の濃度差を同時に高精度で測る

ダイナミックレンジが狭い

安定同位体で何が分かる

- ^{12}C と ^{13}C で, 沸点や反応速度などがわずかに異なる。
- 反応プロセスにより安定同位体比が変わる可能性がある。
- 安定同位体は・自然界に存在する天然の追跡用指標

安定同位体

- 安定同位体は・自然界に存在する天然の追跡用指標
 - 安定同位体は, 生態系の研究や地球科学, 資源探査において利用されてきた。
 - 元素の性質を決める「陽子」数は同じだが, 「中性子」の数が異なる為, 同じ性質なのに質量が異なる原子 → 「同位体」
 - 安定同位体は, 一定の割合で存在している。
 - 地球上の生物は, これらの同位体を体内に取り込んだ上で, 地球上の物質循環の一部を担っている。
 - 炭素の場合, **空気中の炭素は植物の光合成により取り込まれ有機物に変換される。**この過程で, 炭素は植物の組織を構成する。そして代謝や死後又は捕食されて, 再びその元素を別の形態に受け継ぐ。
 - 土壌や大気, 水から生物に取り込まれ, 生物の組織を構成する分子の一部となり, その後, 自然界に戻る一連の過程毎に, 安定同位体計測はさまざまな生命活動や生物の履歴を明らかにできる。

植物の炭素同位体比

- 植物の炭素同位体比は、空気中のCO₂を光合成により植物体内に取り込む際の光合成の回路により決まる。
- 陸上植物の多くはC3植物といわれ、炭素安定同位体比は平均で-27‰(-30~-25‰程度)。(米、麦など)
- サトウキビや、トウモロコシなど乾燥・高温の環境で生育するイネ科植物は、C4植物といわれC3植物と光合成回路が異なる。C4植物の炭素安定同位体比は、平均-12‰(-15~-8‰程度)。
- C3,C4植物以外にC3とC4の中間の値を持つものもある。(CAM植物:パイナップルなど)
- 水生植物は、陸上植物と異なる安定同位体比を持ち、沖合の浮遊プランクトンで-25~-20‰程度、沿岸の付着藻類は、-10‰程度。

C3植物・C4植物・CAM植物

- C3植物: CO₂が炭水化物に変換する際に、3原子の炭素を含む3-ホスグリセリン酸を合成する。ほとんどの作物がこのグループに属する。
 - (一般的な多くの)植物=C3植物
 - 光が強い地域・砂漠地帯の植物: 昼間に蒸散すると体内の水分危機になるので、夜の内C4回路やCAM回路へ二酸化炭素を取り込んでおく性質が備わっている
- C4植物: CO₂が炭水化物に変換する際に、炭素4原子からなるオキサロ酢酸を生じるので、C4植物と呼ばれる
- CAM植物: C4植物同様に二酸化炭素がオキサロ酢酸に合成される植物
 - ベンケイソウやサボテンなど、乾燥に強い多肉植物に多く見られる
 - C4回路に似たCAM回路を使って夜間に二酸化炭素吸収を行う(乾燥地では、昼間、気孔を開いて二酸化炭素を取り込むことが、過剰な蒸散を引き起こし、生命維持のうえで危険)

安定同位体比の応用例

- 有害大気汚染物質の発生源の推定に利用
 - ある大気中の有害大気汚染物質(例えばトルエン)を分析すれば、その発生源が自動車か、工場か、中国からの越境汚染かなど識別できる。
- 2012年 炭素安定同位体比計測による有害大気汚染物質の発生源としての自動車の寄与度推定法の研究. JSAE20125014, No.79-12, p13~p16, 秋山 賢一
- 2010年 有害大気汚染物質発生源推定法の研究 サーマフィッシャーユーザーズフォーラム 秋山 賢一
- 2007年 大気中の有害大気汚染物質の安定同位体比計測による発生源推定法の研究 日本分析化学会, 第286回ガスクロマトグラフィー研究会 -特別講演会-「地球規模の環境汚染」 秋山 賢一
- 2005年 自動車排出ガスや燃料中の有害大気汚染物質の安定同位体比計測法の検討 自動車研究, Vol27,NO.6 267-270 浅野 幸子, 秋山 賢一
- 2003年 炭素安定同位体比を指標に用いた都市大気中ベンゼンの起源推定 大気環境学会 年会講演要旨集 角皆 潤, 山口 潤子, 小松 大祐, 中川 書子, 蒲生 俊敬, 秋山 賢一
- 2003年 各種発生源におけるベンゼンの生成機構と炭素安定同位体組成: 炭素同位体組成による有害大気汚染物質の起源推定の可能性 大気環境学会 年会講演要旨集 中川 書子, 山口 潤子, 角皆 潤, 小松 大祐, 蒲生 俊敬, 秋山 賢一
- 他

Contents

- はじめに
- 安定同位体比で原料, 発生源情報を得る
- GC/IRMSと分析法**
- 酒や燃料中エタノールの原料植物の分類

安定同位体比の計測

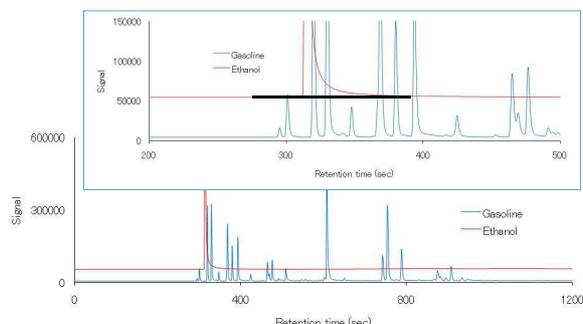
同位体分別を起こさない注入と
100%の分離が必要

構成成分が多い燃料中のエタノールの
安定同位体比質量分析技術

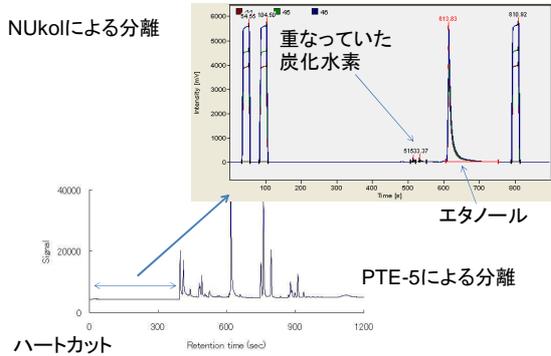


多次元GC分析

GC/C/IRMSIによる分析結果(GC/FID)



GC/C/IRMSによるE85燃料分析結果



Contents

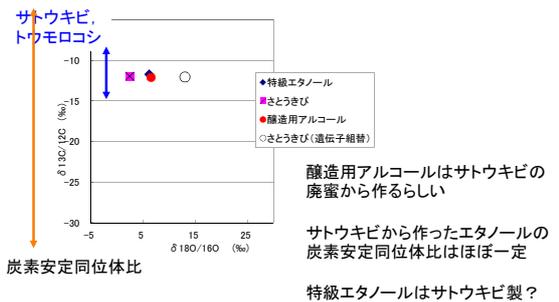
1. はじめに
2. 安定同位体比で原料, 発生源情報を得る
3. GC/IRMSと分析法
4. 酒や燃料中エタノールの原料植物の分類

エタノールの分析

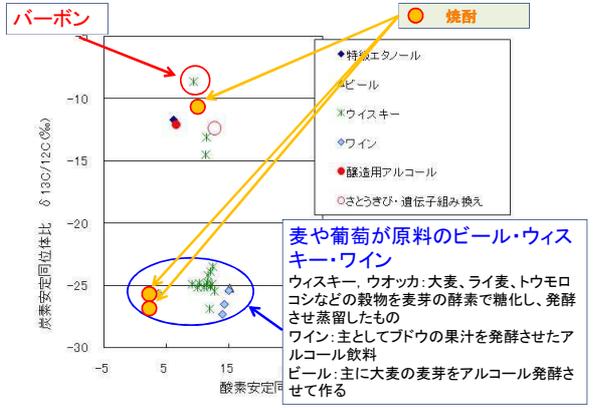
どんな植物から作ったエタノールか、
石油から作ったエタノールか？
原料が確かな試料が必要

- まず、手元にある酒から分析
 - ウイスキー, 焼酎, 日本酒, ワイン.....
- 効果があれば
 - 米国のエタノール燃料(とうもろこし)
 - ブラジルのエタノール燃料(サトウキビ)
 - 日本のエタノール燃料

さとうきびで作ったエタノールと特級試薬・醸造用アルコールの測定結果



ビール・ウイスキー・ワイン

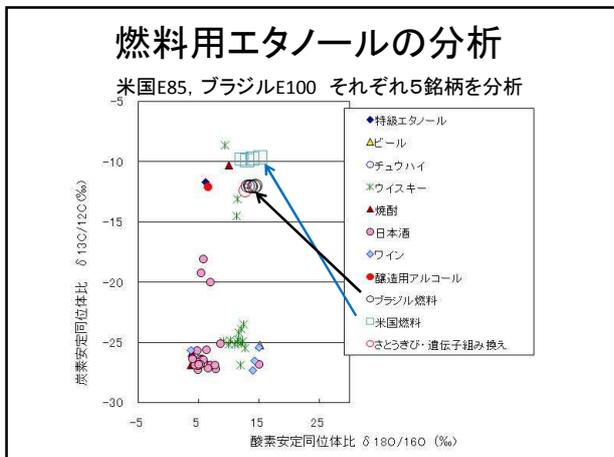
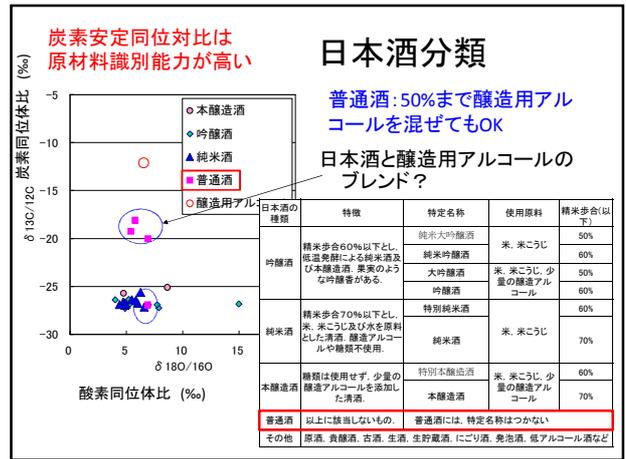
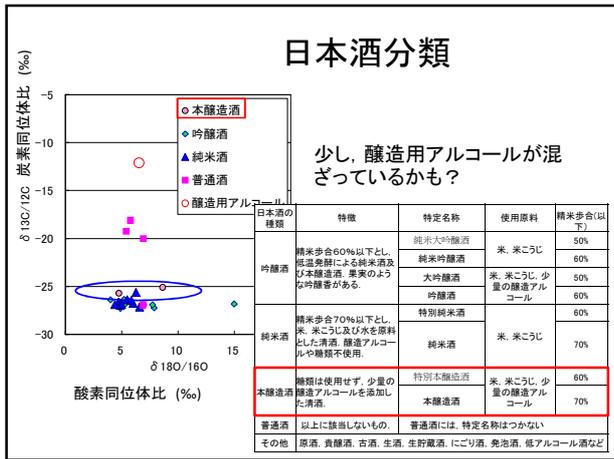
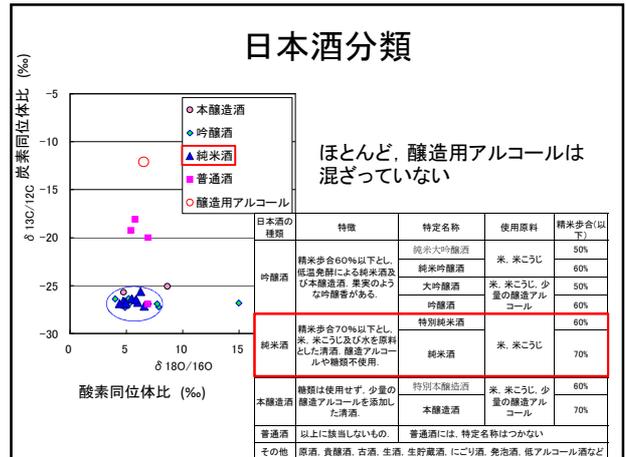
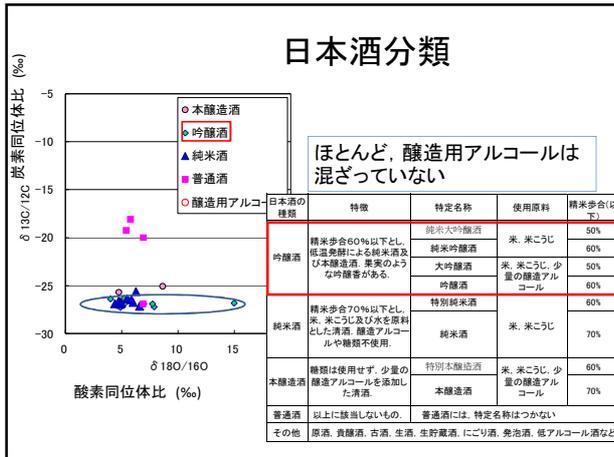


酒の分類

神田和泉屋のHPでは、アルコール添加で品質管理と書いてある

<http://www3.plala.or.jp/Baldwin/onl/yjunmai/syurui/syurui.htm>

名称	特定名称酒					非特定名称 (普通酒)
	純米 大吟醸	純米 吟醸	特別 純米	純米	大吟醸	
原材料	KURAND					
精米歩合(以下)	50%					
原料米等級	精米歩合39% (大吟醸) こんなに割ります!					
アルコール添加(米に対して)	精米歩合55% (吟醸酒) 食用は90%くらい http://kurand.jp/blog/2014/03/04/sake-seimaiwai					
その他添加物	吟味して(吟醸造)有の香					
	お米は周りを削って、中心になるほど香り高くなります。					



まとめ

- GC/IRMSを用いれば、酒や燃料中エタノールの炭素と酸素安定同位体比測定により原料植物の分類が可能