

論文

天然放射性炭素 C-14 を用いたバイオ燃料の由来判別技術

齋藤 正明^{*1)} 中村 優^{*2)} 山崎 正夫^{*3)}

A Speciation of Bio-Fuel by Easy C-14 Measurement

Masaaki Saito^{*1)}, Masaru Nakamura^{*2)}, Masao Yamazaki^{*3)}

Gasoline containing bioethanol (E-gasoline) is being promoted. We developed a simple method for determining the bioethanol content in E-gasoline. Liquid scintillation counting (LSC) was employed based on the principle that ¹⁴C exists in bioethanol but not in synthetic ethanol. Bioethanol was extracted in two steps by water from 3% E-gasoline (E3). Their C-14 radioactivity was measured by LSC, and converted to the amount of bioethanol. The bioethanol content in E-gasoline was determined from the amount of bioethanol in the water phases. It appears that the method can be used to determine bioethanol content in E-gasoline quickly and easily.

キーワード：バイオ燃料，E3 ガソリン，水抽出，液体シンチレーションカウンタ，C-14

Keywords：E3 gasoline, water extraction, liquid scintillation counter, carbon-14

1. はじめに

化石燃料を燃やすと，地下に固定された炭素成分が大気圏の二酸化炭素 CO₂ 総量を増加させることになるが，図 1 に示すように，大気圏 CO₂ を吸収した植物由来のバイオ燃料は燃やしても CO₂ 総量を増加させない。温室効果ガス排出抑制のため，バイオエタノールを自動車燃料に混合するバイオ燃料の利用が推進されつつある。バイオ燃料は価格が高めとなることから，バイオマス比率を容易に評価できることが，優遇措置を想定した商業ベースでの普及の必須条件となる。

天然の放射性炭素 C-14 は宇宙線起源であり，CO₂ の大気循環を通じて植物中に取り込まれる。その比放射能は，生成速度と壊変速度の関係から大まかには古今東西一定で約 15 dpm/gC とされている。一方，宇宙線の影響から隔離された化石燃料では半減期 5730 年の C-14 が壊変し尽くして含有量はほぼゼロである（図 1 下側）。この違いを利用してバイオ度を評価するが，現状では次の問題がある。

(1) 米国分析規格の評価法⁽¹⁾「燃焼ガスの CO₂ から計測試料を得る」手法は，あらゆる有機試料に対し有効であるが，高度な技術を必要とし，一般には普及しがたい。

(2) 当面，日本政府が推進する植物起源のエタノール 3% 混合ガソリンは計測試料中の C-14 含有量が少なすぎ，定量は困難である。

本研究では，対象をバイオエタノールガソリンに限定し，C-14 含有量を簡易な濃縮操作だけで直接液体シンチレシ

ョン計測する技術の開発を試みた。水を使用してバイオガソリンからエタノール分を抽出することで，計測妨害物質の除去並びにエタノール分の濃縮を達成し，簡易な実用測定の手をつけたことを報告する。エタノールが水に可溶であり，ガソリン及び着色剤は水に不溶という物性の違いを利用したものである。

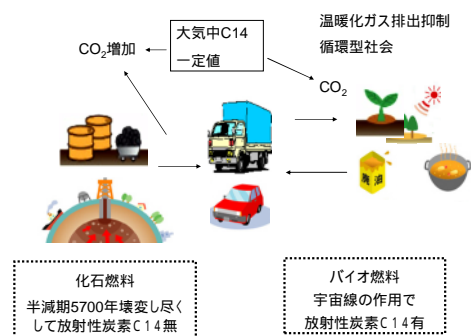


図 1. カーボンニュートラルと放射性炭素

2. 従来の C-14 計測法

2.1 米国分析規格 物質中の C-14 分析法として，図 2 に示すように，その特徴を利用した次の二種類がある。一つは放射能計測法であり，もう一つは質量分析法である。ASTM（米国材料試験協会；American Society for Testing and Materials）では 物質中の C-14 測定について図 2 のように，三通りの手法を提示している⁽¹⁾。LSC 計測とは液体シンチ

*1) ライフサイエンスグループ

*2) 経営企画室

*3) 東京都環境科学研究所（前ライフサイエンスグループ）

レーションカウンタ (Liquid Scintillation Counter) を使用し、C-14 の β 線を数える放射能計測である。AMS 計測とは加速器質量分析計 (Accelerator Mass Spectrometry) を使用し、C-14 原子数を直接数えるものである。

AMS 法では、カーボングラファイト試料 イオン化 加速 磁場というプロセスを経て、C-12 と C-14 とを質量の違いで分離し、電流あるいはパルス信号として両者の原子数の比を得る。試料所要量は数 10 mg である。

LSC 計測では、1 g の天然炭素から 1 分間に 15 本の β 線を数えるのに対し、AMS 計測では、数 10 mg の天然炭素から瞬時に数百万個もの C-14 原子を数えることができ、断然有利である。

ところで、揮発性の E3 ガソリンを分析対象としたときに、AMS 測定の本所である試料の取扱量が微量すぎることが定量上の問題になることが懸念される。これについては図 6 測定結果の比較で後述する。

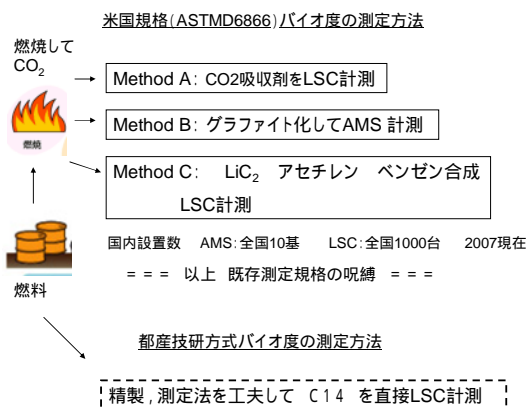


図 2. ASTM の C-14 測定法と都産技研方式

2.2 液体シンチレーション計測器 バイオエタノールにシンチレータと呼ばれる蛍光物質を添加し、C-14 の β 線を光エネルギーに変換して検出する計測器が LSC 計測器である。

(1) 光は物質間を伝わって、あるいは相互作用を経ずに遠くまで到達できる。

(2) 放射線は電子のエネルギーに比例した数の光子に引き継がれる。

(3) 1 個の光子はある一方向に進むが、1 本の β 線できわめて多数の光子が発生するために全方位に向けて放出される結果、光検出器 1 個だけでもいずれかの光子を捕らえることが可能となる。

すなわち、LSC 計測器の特長は 1 個の放射線発生という事象を光に変換することで、そのエネルギーに比例した大きさのパルス電流を確実に検出できることである。LSC 計測器は 1950 年代から開発が進み、今日では完成した放射線の汎用機器として、医療、放射線管理など我が国内でも 900

台以上の規模で普及している⁽²⁾。

2.3 バイオガソリンの直接溶解計測 バイオガソリン E3 をトルエンシンチレータに直接混合し、LSC 計測を試みたところ、妨害が著しく、計測は不可能であった。仮に燃焼させ、CO₂ から純物質を得たとしても、3 % バイオエタノールの理論値は放射能の単位で、1 dpm 程度しかなく、正味計数が少なすぎると予想される。確認のため、計数妨害の少ない模擬試料として 3 % バイオエタノールを含有する n-ヘキサン試料 6.0 g を実測したところ、バックグラウンド計数率約 20 cpm に対し、正味計数率 1 cpm であり、1000 分間計測を行っても、計数誤差は 2σ=±40 % となった。辛うじて検出の有無を論じられるレベルであるが、定量は困難である。(dpm : 1 分間当たりの放射能壊変数, cpm : 1 分間当たりの放射能計数値)

各種エタノールの C-14 濃度の実測例を図 3 に示す。蒸留酒からエタノール分を精製し、炭素 1 g 当たりの C-14 量を比較したものである⁽³⁾。図中縦軸で例えば 15 dpm/gC と表示した量は、C-14 の放出する β 線 (陰電子) の数が 1 分間当たり 15 個という意味である。C-14 の放射能と原子の数 (物質質量) との関係は半減期を秒単位で扱った速度定数で直結して、放射能 = (ln2 / 半減期) × 原子数である。上記の 15 dpm/gC を物質質量に換算すると、1 / 10000 ppt (10 の 16 乗分の 1) レベルである。石油や天然ガスを原料とする合成エタノールの C-14 濃度は予想通りゼロであった。わが国ではアルコール課税が徹底しており、市中に合成エタノールが出回るメリットはないと考えられる。実験試薬というものは 100 % バイオエタノールであったことがわかる。

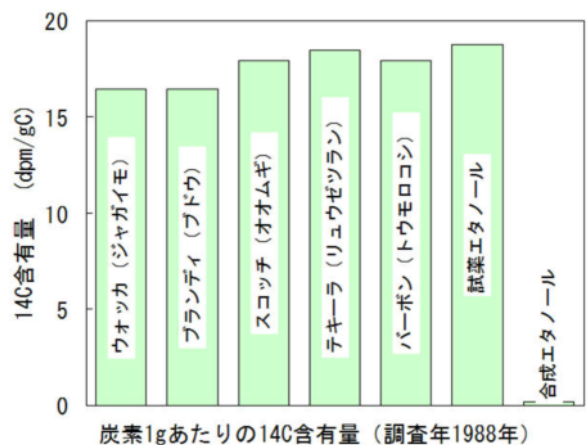


図 3. 各種エタノールの C-14 濃度

3. 都産技研方式の分析法

3.1 計測妨害除去と濃縮の同時達成 LSC 計測の特徴的な障害の一つが、光を吸収してしまう試料の着色問題である。この現象はとくにクエンチング (quenching : 消失,

抑制)と呼ばれる。放射線発生という事象が直ちに光に変換されても、光が消失してしまっただけではどうすることもできない。よく見かける油はしばしば黄色みを帯びている。黄色は蛍光色を吸収する現象で、とりわけ計測上好ましくない。ガソリンは識別のためにオレンジ色に着色が施されている。着色物質は除いてやらなければ、正確な測定は期待できない。

もう一つの問題として、E3 ガソリンのようなバイオエタノール濃度 3 % というのは、バイオエタノールの量が少なすぎ、誤差 10 % の定量測定は困難である。

以上の二つの問題を一挙に解決したのが、エタノールの水抽出技術⁽⁴⁾である。水とガソリンとは混じり合わない。それぞれを水相、ガソリン相と呼ぶ。図 4 のように、ポリプロピレン製のディスパーザブル遠沈管を抽出器として、

- (1) ガソリンに少量の水を加え、激しく振り混ぜる。水微粒子の比表面積は大変大きなものとなり、界面を通してエタノール分子が二相間を行き来する。この場合、都合の良いことにエタノールの多くが水相に移り、色素など妨害物質はガソリン相に残る。
- (2) ピペットを用いて、抽出器の底部から水相だけを計数バイアルに採取する。
- (3) 計数バイアルにシンチレータを加え、LSC 計測で C-14 を定量する。

以上の簡単な操作だけで、妨害除去とエタノール濃縮が同時に達成できた。E3 ガソリン 100 g に 4 g の抽出水を用いた場合、エタノールは約 11 倍に濃縮された。



図 4. エタノール成分抽出実験の手順

3.2 バイオエタノールガソリンの定量測定 抽出という操作を分子運動の現象として記述すると次のようになる。一定温度で水とガソリンを接触させると、熱運動によって二相間を分子が行き来し、水中のエタノール分子数とガソリン中のエタノール分子数の比は一定になる。これは熱平衡状態と呼ばれる現象である。このようにしてガソリンに溶けているエタノール分を水相に濃縮あるいは分離する操作は抽出と呼ばれる。

この際の抽出率が既知ならば、水相のエタノール分を分析するだけでガソリン相のエタノール量を算出することが可能で、両者を合算してエタノールの全量が判明する。

どれだけ割合のエタノールがガソリン相に残され、水相に移るかは、分子間力及び分子の運動エネルギーが関係する。単純なモデルでは温度を変数とした指数式によって、

エタノールの水相及びガソリン相への分配比

$\chi = Z \exp(-\Delta G/RT)$ が定まる⁽⁵⁾。意味としては、気体定数 R と絶対温度 T の積である熱運動エネルギー RT を持つエタノール分子がギブス自由エネルギー ΔG を超える確率と頻度 Z の積である。ここで実験を行い、 $\Delta G, Z$ を決定して、抽出率式を誘導するのが通常の手法である。ここでは、とにかく抽出率の関係式は温度の関数ということが重要である。

ここで更に問題が発生する。その一つが、ガソリンは種々の混合物で、厳密な意味での成分が生産ロットごとに不定な物質であるということである。溶解度など物性定数を決定することは、おおよそで有用とはいえ、あまり意味のあることとは思えない。

もう一つの問題は相手が水だということである。水は身近な物質でありながら、最も特異な性質を持つ物質ともいえる。理論は単純でも、記述に多項式が必要になったり、あるいは温度毎に定数を羅列したりする場合が多い。

前述したように一つのバイオエタノールガソリン、一つの平衡温度の条件下で抽出率 r は一定値であろう。とりあえず、 r 不明値のまま話を進める。抽出後の水に含まれるエタノール量を $A1$ とすると、E ガソリンに含まれていたエタノール量 C は次式 (1) で表される。

$$A1 = r \cdot C \quad \dots (1)$$

すると、抽出済みの E ガソリンには、 $C - A1$ のエタノールが残ることになる。従って、この抽出済みガソリンに対して「再度、抽出操作を行い」、抽出後の水に含まれるエタノール量を $A2$ とする。ここで、E ガソリンに残されたエタノール量 $C - A1$ は次式 (2) で表される。

$$A2 = r \cdot (C - A1) \quad \dots (2)$$

連立方程式 (1) 及び (2) を解くと、不明ながら一定値であった抽出率 r を数式の上で消去できる。

$$C = A1 \cdot A1 / (A1 - A2) \quad \dots (3)$$

この (3) 式こそが求めていた理論式である。2 段階にわたる抽出水のバイオエタノール量を計測することによって、抽出率 r を未知数のままで E ガソリンに含まれていたエタノールの量を知ることができるようになった⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

3.3 抽出実験の最適条件と測定結果 上述した理論式は、1 段階抽出率と 2 段階抽出率が等しいという仮定の上で成り立っている。溶解のモデルを分子の高次構造から推定してみる。分子間力の強い水相では、図 5 分子模型のように、エタノールのエチル基同士が隣り合った二量体を酸素原子の混成軌道に沿って 6 個の水分子が水和した構造が安定であろうと推察される。エタノール 1 分子に対する水分子数の比は 6/2 で、水和数 3 となる。水和数 3 以下では想定した水和構造が維持できないだろうということである。

実測値から、温度 18 °C で E3 ガソリン 100 g に対し、3 g の抽出水を添加した場合の水和数は 5.4 であった。また、2 g の抽出水を添加した場合でも水和数は 4.5 であった。以上のいずれの場合でも計算上は水和構造を満たせることになる⁽⁹⁾。

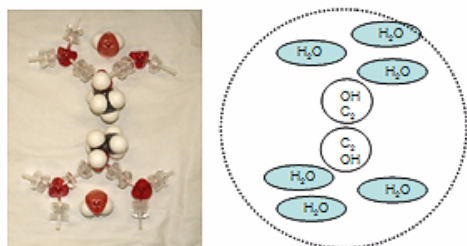


図5. 水相, ガソリン相のエタノール分子の推定構造

3.4 測定結果及び既存の測定法との比較 計測エタノール量を増量させ精度を向上させるには, 水の比率は少ない方が好ましい。しかし, 実用に供される温度範囲で上記の水和構造が保たれるか, 今後, 確認が必要である。エタノールが最大量抽出されても図5の構造が維持される添加水量として, 抽出水 4 g を使用した場合の測定結果⁽⁹⁾を図6に示す。図中のエラーバーは計数誤差 2σ である。最上段のプロットが模擬 E3 ガソリン調製値, 2 段目が 2 段抽出 LSC 法で測定した実測値である。期待通り計数誤差範囲内で真の値が再現されたものとみなせる。

図6の3段目以下は全て同一の試料を国内2社及び米国1社に委託して AMS 計測したものである。期待に反して計測値が調製値と合ったとは言いがたい。前処理段階で扱うガソリン試料が数 10 mg で比表面積がきわめて大きいため, エタノール少量成分の揮発損失分が組成に影響した可能性が考えられる。計測自体が極めて精密なだけに, 前処理で生じる誤差が大き過ぎる。今後の問題解決に期待したい。

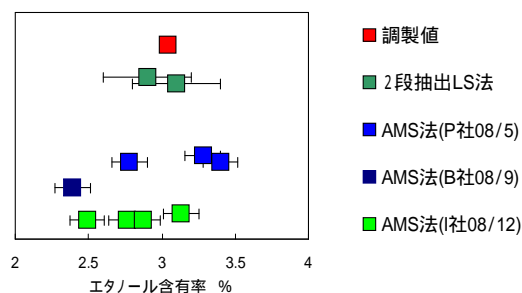


図6. E3 ガソリンのバイオエタノール含有率及び再現値の比較

4. おわりに

大阪府下では 2008 年秋に本格的に E3 ガソリンの市販が開始された。公正取引委員会は 2009 年 7 月, 石油連盟及び各石油元売会社がバイオエタノール直接混合方式に協力しないようにさせることは独占禁止法に違反する行為であると断定した。E3 ガソリンの市販には追い風となる。本稿の 2 段抽出 LSC 法については 2009 年度から公定法化作業も始まった。

頻発した偽装事件以来, 商品の信ぴょう性に国民は強い関心を持つようになった。バイオ由来度の証明は公正な社

会形成に不可欠である。科学的根拠に基づき, E3 ガソリンの品質証明が容易であることを公表することは, 実質的な品質証明のみならず, 詐欺や偽装を未然に防止し, 健全な社会を形成する上でも有用である。

(平成 21 年 7 月 9 日受付, 平成 21 年 8 月 21 日再受付)

文 献

- (1) American Society for Testing and Materials, ASTM D6866-06(2006)
- (2) 日本アイソトープ協会: 「放射線利用統計 2006」, p.5(2007)
- (3) 高田茂, 他: 「天然に存在する ^3H , ^{14}C , ^{222}Rn の液体シンチレーションカウンタによる測定法」, 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告書, No.8, 87-99(1991)
- (4) 斎藤正明, 他: 「水を使用した抽出濃縮法によるバイオガソリン E3 の ^{14}C 簡易測定」, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.7, pp.383-385(2007)
- (5) 斎藤正明, 他: 「ラドンの 1,2-ジメチルベンゼン, 1,3-ジメチルベンゼン, 1,4-ジメチルベンゼン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, 1,2,4-トリメチルベンゼンおよび 1-イソプロピル-4-メチルベンゼン に対する溶解度測定」, 日本化学会誌, Vol.1999, No.6, pp.363-368(1999)
- (6) 斎藤正明, 他: 「2 段階水抽出濃縮法によるバイオガソリン E3 の ^{14}C 簡易測定」, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.9, pp.529-531(2007)
- (7) 斎藤正明: 「自動車燃料中の植物由来エタノール含有量の測定法」, 特願 2007-146932, 特開 2008-297489
- (8) YUNOKI, S. et al.: "A facile method to determine bioethanol contents in gasoline using two-step extraction and liquid scintillation counting", Biores. Tech., Vol.100,(2009),印刷中
- (9) 柚木俊二, 他: RADIOISOTOPES, 投稿中