

ノート

ガソリン中のバイオエタノール濃度を簡易測定する装置の開発

柚木 俊二*¹⁾ 齋藤 正明*¹⁾ 鈴木 隆司*²⁾

Development of a simple apparatus for determining bioethanol content in gasoline

Shunji Yunoki*¹⁾, Masaaki Saito*¹⁾, Takashi Suzuki*²⁾

キーワード: バイオエタノール, ガソリン, C-14, 放射性炭素, 液体シンチレーションカウンタ

Keywords: Bioethanol, Gasoline, C-14, Radiocarbon, Liquid scintillation counter

1. 緒言

ガソリンなどの化石燃料を使用すると二酸化炭素 (CO₂) が排出される。CO₂ は重量比で全温室効果ガスの 72% を占めると言われ (2000 年度), 大気中濃度は増加の一途をたどっている。科学的な信頼性はともかくとして, CO₂ 排出量を削減するための政治的な取り決めや産業活動が世界的規模で進められている。

CO₂ 排出量を減らすための即効性のある方法として, 化石燃料をバイオマス由来の燃料 (バイオ燃料) で置き換える方法がある。バイオ燃料からも当然 CO₂ が排出されるが, バイオ燃料は大気中の CO₂ が固定化された再生可能資源であるため排出とみなされない。

ガソリンにはバイオエタノールが添加される (バイオエタノールガソリン)。バイオエタノールの価格は化石燃料よりも割高になるため⁽¹⁾, 税制上の優遇措置により普及が促進される。バイオエタノールガソリンを普及させるためには, バイオエタノールの由来判別技術が不可欠になる。エタノールは化石燃料からも安価に合成されるが, バイオマス由来のものと化学的には同一である。放射性同位元素である C-14 (半減期 5730 年) の有無が唯一の判別基準となる。

著者らはバイオエタノールガソリンのバイオエタノール濃度を定量し, 同時にバイオマス由来であることを判別する方法を開発した (TIRI 法)^{(2), (3)}。C-14 の β 線を計測する液体シンチレーションカウンタ (LSC) を用いる。TIRI 法は, バイオエタノールガソリンに水を添加し, バイオエタノールを抽出する操作を 2 回繰り返す, それぞれの水相を回収し, LSC で測定する。バイオエタノール 3% 混合ガソリン (E3 ガソリン) のバイオエタノール濃度を定量できることを明らかにした。

そこで本研究では, バイオエタノールガソリンの普及にそなえ, バイオエタノール判別のために機能特化した, LSC 装置を内蔵したバイオ燃料評価装置を開発した。

*¹⁾ ライフサイエンスグループ*²⁾ 産業交流室

2. 実験方法

2.1 バイオ燃料評価装置の開発 ①簡易型バイオ燃料評価装置および②試料前処理装置の 2 つから構成されたバイオ燃料評価装置を開発した。装置の構成と性能を表 1 に示す。装置の作製は応用光研工業株式会社 (東京都福生市) で行った。

表 1. バイオ燃料評価装置の構成と主な性能

構成	性能	
簡易型バイオ燃料評価装置	サンプルチェンジャー	普及型 LSC 用バイアル (20 mL) を 4 本設置できる
	検出部	・光電子増倍管 2 本を試料に対して 180 度に対面して配置し, 光電子増倍管のノイズを同時計数法により低減し, 低バックグラウンド化する ・鉛遮蔽により低バックグラウンド化
	計数部	・標準エタノール試料の C-14 β 線の計数効率が 80% 以上 ・γ 線源を用いた外部標準法によるクエンチング補正は設けない
	データ解析部	・データ処理用および計測操作用ノートパソコンが測定装置本体と USB で接続されている ・試料を規定位置にセットした後, 実験開始を選択するだけでバイオエタノール濃度の算出まで自動的に実行
試料前処理装置	攪拌装置	バイオエタノールガソリンと水を入れた容量 175mL のポリプロピレン遠心容器を, 容器の中心線を軸として高速回転させ, 中の試料液を攪拌する
	遠心機	卓上遠心機 himac CT6E (HITACHI 製) 相当の遠心機

2.2 計測用試料の調製

(1) E3 ガソリンからの計測用試料の調製 既存の調製方法^{(2), (3)}を自動化した。ポリプロピレン製の 175 mL コニカル遠心管 (BD falcon, BD bioscience) に E3 ガソリン 100g および蒸留水 3g を入れた。試料前処理装置の攪拌装置を用いて混合した後, 遠心機を用いて 5,000 rpm で 3 min 遠心した。

遠心管底部の水相をマイクロピペットで全量吸い上げ、容量 20 mL の LSC 用サンプルバイアルに入れた。シンチレーター (Clear-sol II, ナカライテスク) を加え、計測用試料とした。水抽出を再度行い、計 2 つの計測用試料を得た。

(2) 標準試料およびバックグラウンド試料の調製 バイオエタノール 2 g と水 2 g にシンチレーターを加え、標準試料とした。標準試料のバイオエタノールを化石燃料由来エタノールに置き換え、バックグラウンド試料とした。

2.3 簡易型バイオ燃料評価装置による計測 上記の通り調製した 4 種類の試料をサンプルチェンジャーに設置し、サンプル当たりの計数時間 100 min, 250 min, および 500 min で計測を行った。得られた計数率 (counts/min) と式[1]からバイオエタノール濃度を計算した。

$$C = A1 \cdot A1 / (A1 - A2) \quad [1]$$

ここで、C はバイオエタノール濃度、A1 は抽出一回目の水相の計数率、A2 は抽出二回目の水相の計数率を示す。

3. 結果と考察

図 1 に開発した簡易型バイオ燃料評価装置の全体像を示す。ノート PC の画面に各試料の計数と計数率がリアルタイムで表示され、全計測終了後にバイオエタノール濃度が自動計算されて表示される。計数時間、標準試料のバイオエタノール量 (g/vial), および抽出に用いた E3 ガソリンの量の変数となる。装置の背後には、同じプラットフォーム上に試料前処理装置が設置されている。本装置を用いてバイオエタノールガソリンの抽出操作から計測までの一連の作業を全て実施することができる。

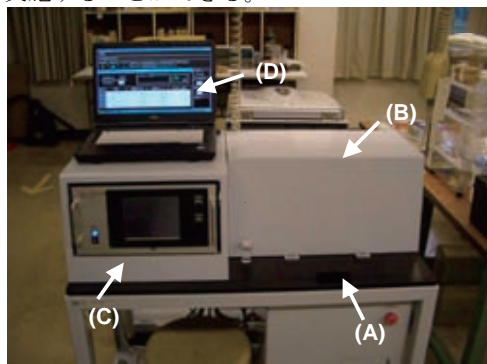


図 1. 簡易型バイオ燃料評価装置の全体写真
(A) サンプルチェンジャー、(B) 検出部、(C) 計数部、および (D) データ解析部から成る。

簡易型バイオ燃料評価装置を用いて測定した E3 ガソリンのバイオエタノール濃度および濃度測定値の誤差を図 2 に示す。計測は同一の試料に対して 3 回行った。今回実施した計数時間の範囲では、バイオエタノール濃度の測定値は 2.24 – 3.12 % の範囲に収まった (図 2a)。簡易装置の定量精度としては実用的に十分であると考えられた。

計数時間を増やすと計数誤差は理論的に低下し (図 2b)、バイオエタノール計測値は一定値に収斂するはずである。しかし、計数時間を増やしても 3 回の計測値のばらつきに

減少傾向は見られなかった。バックグラウンドの変動が原因と推定された。バックグラウンドの計数値は主に宇宙線によるものであり、時間とともに変動する。従って、計測時間が長くなると変動の影響を受けやすくなる。また、本装置は低バックグラウンド化を図っているが、計数値の小さい水相 A2 の場合、計数値の約 90% がバックグラウンドの寄与である。バックグラウンドの変動がバイオエタノール計測値に影響を与えやすいと言える。

本実験では、計数時間を 100 min から 250 min に増加することによりバイオエタノール濃度の測定誤差が 0.86% から 0.46% に低下した (図 2b)。計数時間を 250 min から 500 min に増加しても、測定誤差の減少効果は小さかった。バックグラウンドの影響の最小化および測定誤差の最小化という観点から、サンプル当たりの計数時間としては 100 min から 250 min の間が適切と考えられた。

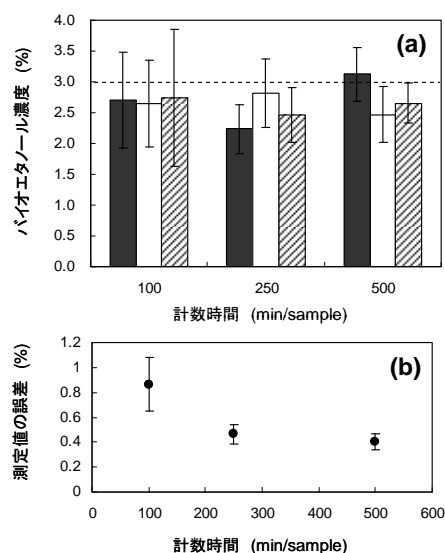


図 2. 簡易型バイオ燃料評価装置を用いた E3 ガソリンのバイオエタノール濃度測定結果

- (a) 計数時間を変えた測定結果。同一試料の 3 回の測定結果を個別に示した ($\pm 1\sigma$)。
(b) 計数時間の増加による計数誤差の減少 (平均値 \pm SD; n=3)。

謝辞

本研究は東京都「カーボンマイナス東京 10 年プロジェクト」の助成を受けて実施した。

(平成 22 年 7 月 2 日受付, 平成 22 年 9 月 3 日再受付)

文 献

- (1) Demirbas A: "Producing and using bioethanol as an automotive fuel", Energy Sources B Vol.2, No.4, p 391 (2007)
- (2) Saito M, Nakamura M: "Easy C-14 measurement of bio-gasoline E3 by double-extraction with water", Radioisotope Vol.56, No.9, p529 (2007)
- (3) Yunoki S, Saito M: "A simple method to determine bioethanol content in gasoline using two-step extraction and liquid scintillation counting", Bioresource Technology Vol.100, No.23, p6125 (2009)