

高感度LSCによるバイオ燃料のバイオ・エタノール含有量の測定法

小元 久仁夫*

A high precision β -counting method of biomass samples by Quantulus 1220 LSC

Kunio OMOTO*

(Received October 31, 2010)

The measurements of ^{14}C contents in biomass samples were carried out by using a Quantulus 1220 liquid scintillation counter (LSC), in order to distinguish biological components in hydrocarbon fuels. Different rate of ethanol mixed fuels were prepared and their specific ^{14}C activities were measured. The samples prepared were measured using a low Potassium glass vial, Ultra Gold F scintillator cocktail and by Quantulus 1220 LSC. The results indicated a good linear correlation between the specific ^{14}C activities (counting rates) of known ethanol mixed samples and their weights. Therefore, the relationships provide a possibility to quantitatively determine unknown biocarbons content for mixtures of bioethanol, fossil ethanol, gasoline and diesel oils with bioethanol contents by ^{14}C analysis using LSC. A sample preparation for LSC method is simple enough compared with an AMS method and we are able to obtain accurate bioethanol contents within a short time and a low cost performance.

1. はじめに

地球温暖化の要因は産業革命以来人類が消費してきた石炭や石油などの化石燃料の燃焼にともない大気中に大量に放出された二酸化炭素が、いわゆる温室効果を作り出した結果であると解釈されている。このため化石燃料に代わり現生生物を原材料とする燃料の使用が奨励されるようになってきた。ブラジルをはじめいくつもの国々では石油危機以来トウモロコシ、馬鈴薯、サトウキビ、廃材などを使用してエタノールを生成する技術開発が行われた。そして精製したエタノールを燃料（狭義のバイオ燃料）として使用することを奨励する国々が出てきた。

京都議定書が発効して以来、世界の国々は二酸化炭素排出量の削減を迫られ、先進国である欧米各国では国策として真摯な取り組みが求められている。このため生物起源のバイオ・エタノール100%の燃料や、バイオ・エタノールを既存のガソリンやディーゼル油に混合した燃料（広義のバイオ燃料）が製造販売されるようになって

きた。斎藤（2007）は国内外の燃料エタノール規格について報告している。また多くの国々は二酸化炭素の放出量を削減するために、バイオ燃料の製造・販売業者に税制上の優遇処置をとるようになってきた。その現れの一つはガソリンやディーゼル油に比べてバイオ燃料の単価が低減されていることから明らかである。

バイオ燃料の製造・販売業者に対して優遇税制処置をとる場合に、実際に製造または輸入されたバイオ燃料について、関係監督機関には混合されたバイオ成分の濃度（バイオ濃度とよぶ）を正確に測定する技術の確立と検査方法が求められる。しかしわが国ではいまだこのような技術開発は国策としては取り組まれていない現状であり、欧米より立ち遅れている。本論文ではいかにしたらバイオ燃料に含まれるバイオマスの成分濃度を正確に決定できるかについて高感度LSC（Liquid Scintillation Counter）を使用して2008年度および2009年度に受託研究として行った実験の成果について報告する。

* 日本大学文理学部地理学教室：
〒156-8550 東京都世田谷区桜上水3-25-40

* Department of Geography, College of Humanities and Sciences, Nihon University. 3-25-40, Sakurajousui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550

2. LSCによるバイオマス濃度の測定法

(1) 測定原理とプロトコル

化石燃料であるガソリンやディーゼル油は ^{14}C の半減期である5,730年よりはるか以前に生息していた生物起源であるから ^{14}C を全く含まない。このためこれらの ^{14}C 濃度をLSCで計測した場合には、当然バックグラウンドの計数率を示す。しかしガソリンやディーゼル油に、最近収穫されたサトウキビ、トウモロコシ、馬鈴薯など大気中の二酸化炭素を吸収して成長した生物から生成したエタノール (^{14}C) と混合したバイオ燃料は“modern carbon (現在の炭素)”が含まれるため、バックグラウンドの計数率を示さず、それよりも高い計数率(若い年代値)を示す。この計数率は理論的には、混合されたバイオ燃料の濃度に比例すると考えられる。このためガソリンやディーゼル油に混合されたバイオ濃度不明の試料について、正確なバイオ濃度(混合比率)を迅速に知るためには、混合されたバイオ・エタノールがガソリンやディーゼル油にどれくらい含まれているかを事前に測定した濃度と計数率との関係を示す「検量線」をあらかじめ作成しておけばよい。すなわちガソリンやディーゼル油に混合されたバイオ・エタノールの混合濃度不明の試料についてLSCで ^{14}C 濃度を測定することにより、その濃度を決定できる。これがLSCによるバイオマス試料の測定原理である。

(2) 実験方法の例

2008年8月に小元は欧米の諸機関(第1表)を訪問し、バイオ燃料の分析法に関する資料を収集した。以下、この中からバイオマスの混合濃度を正確に決定できる実用

化可能な実験方法について記載する。バイオ・エタノール、バイオ・ガソリンおよびバイオ・ディーゼル油のような液体試料ばかりでなく、現生生物を原材料として製造されたバイオ・マスも今日では広く日常生活で使用されている。このためこれらの原材料や製品についても、そのバイオマス含有量を ^{14}C 濃度としてLSCで検出することが可能である(Dijs *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2009)。

一般的な実験方法としては、 ^{14}C 年代測定実験で通常行われている方法で十分可能である。すなわちバイオマス試料を純酸素の中で燃焼させることにより二酸化炭素を発生させて、化学処理しベンゼンを合成する。このような方法により、ほぼすべてのバイオマス試料のバイオマス濃度をLSCで決定することが可能である。この具体的手法は多くの実験室で今日行われているベンゼン合成法(たとえばOmoto, 1983)と同様であり、あらためて紹介するまでもない。

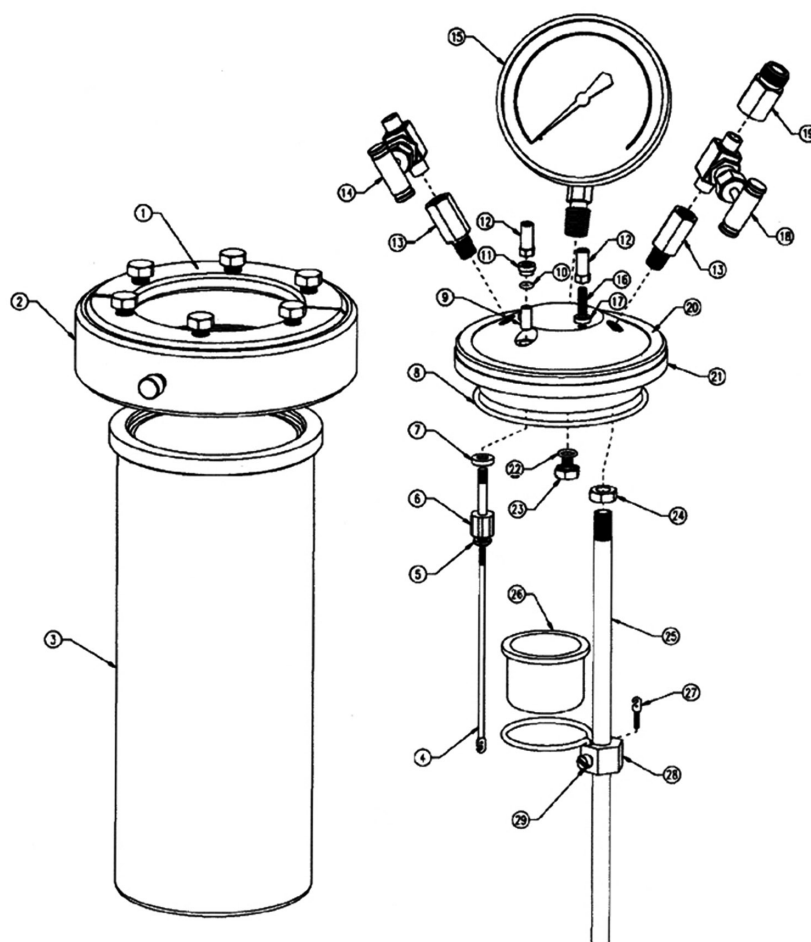
Noakesら(2006)は特殊なステンレス製の高压反応容器(第1図および写真1)にバイオマス試料を入れ、純酸素を高压で封入し、一気に点火燃焼させて二酸化炭素を得ている。この二酸化炭素を溶融したリチウムと反応させてリチウム・カーバイトを生成する。このリチウム・カーバイトからアセチレンを生成し、さらに V_2O_5 触媒を使用してベンゼンを合成すればLSCによってバイオマス試料の ^{14}C 濃度を測定できる。また二酸化炭素を環元し石墨を生成することによりAMSを使用して対象としたバイオマス試料の ^{14}C 濃度を測定できる。このためNoakesら(2006)は、バイオマス試料の液体・固体の状態を問わず燃焼により二酸化炭素を取り出し、LSCの場合にはベンゼンを合成し、またAMSの場合に

第1表 バイオマス試料の測定法調査のため訪問した欧米の機関

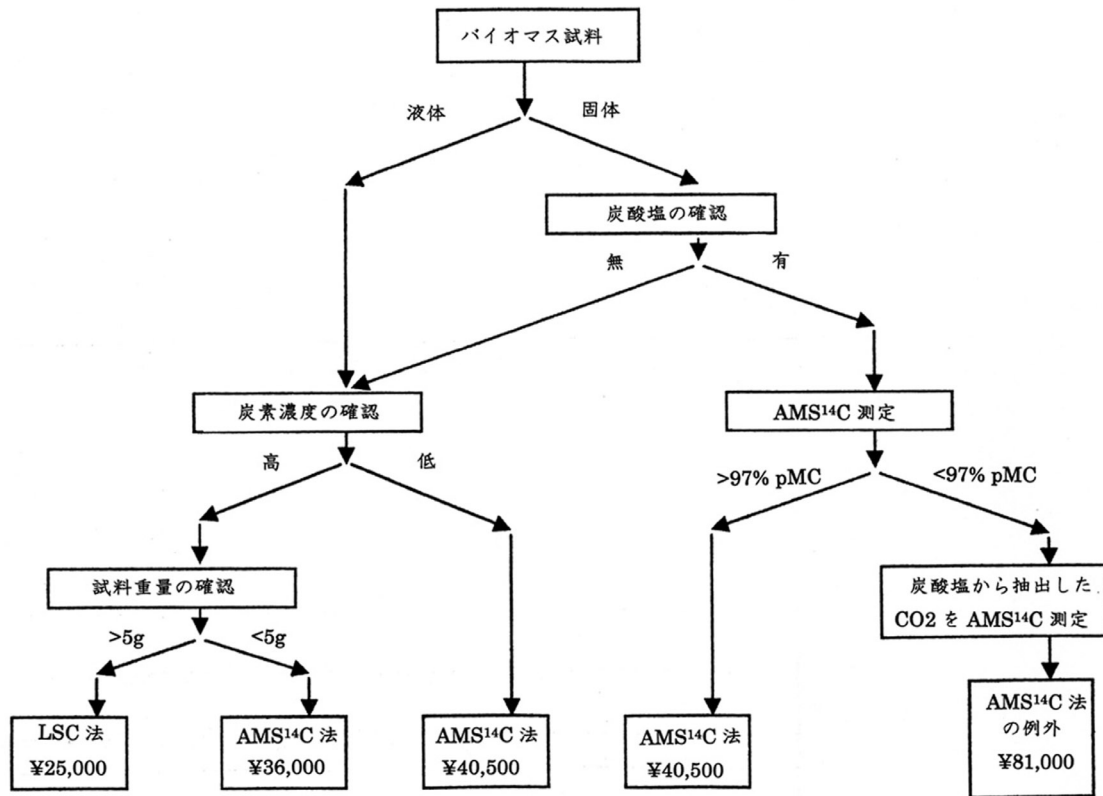
Date of visit	Organization	interviewed with
Aug. 5, 2008	Deutsche BP Aktiengesellschaft, Global Fuels Technology, Bochum	Dr.Holger Blanke Dr.Donald Edler
Aug.8~11, 2008	PerkinElemer社(旧Wallac社), Turku, Finland	Dr.Lauri Kaihola Mr.Petri Aronkytö MS.Hyvärinen, Jaana
Aug.13, 2008	Bundesministerium für Finanzen (BMF) Steuer und Zollkoordination Technische Untersuchungsanstalt Universität Vienna (VERA)	Dr.Michael Sagaischek Dr.Peter Hödl Emer.Prof. Walter Kutschera
Aug.15, 2008	Eidgenössische Zollverwaltung Oberzolldirektion Sektion Chmisch-technische Kontrolle	Dr.Renée Steiner
Aug.18~20, 2008	Center for Applied Isotope Studies, The University of Georgia Center for Continuing Education	Dr.Randy Culp Prof.Dr.John Noakes



写真 1. アメリカ合衆国ジョージア大学で使用されている高圧反応容器。
反応容器内部に試料を入れる小型の容器 (26) は写真の右下方に見られる。



第1図 アメリカ合衆国ジョージア大学で使用されている高圧反応容器 (Paar 社製)。
試料はcombustion cup と呼ばれる26の容器に入れる。



第2図 アメリカ合衆国ジョージア大学で現在行われている ASTM 6866-6aによるバイオマスの分析プロトコル。Culp, R. and Noakes, J. (2009) の第7図を改変。測定費用は1\$ = ¥90のレートで概算した。

第2表 Edler (2008) が発表した ASTM 6866によるLSC法とAMS法を比較した結果 (Edler, 2008を改変)

方 法	試料調整	測定時間	測定費用	測定器費用	試料重量	汚染	精度
LSC直接法	3分	330分	150\$	100k USD	5-10g	低	<3%
A: CO ₂ 捕集法+LSC法	3時間	1,300分	250\$	150k USD	0.2-1g	中	<9%
B: AMS法	2時間	20分	400\$	2M USD	1mg	高	<1%
C: ベンゼン合成LSC法	3時間	1,300分	250\$	150k USD	2-10g	低	<2%

は石墨を生成してバイオマス濃度を測定した結果を発表している。

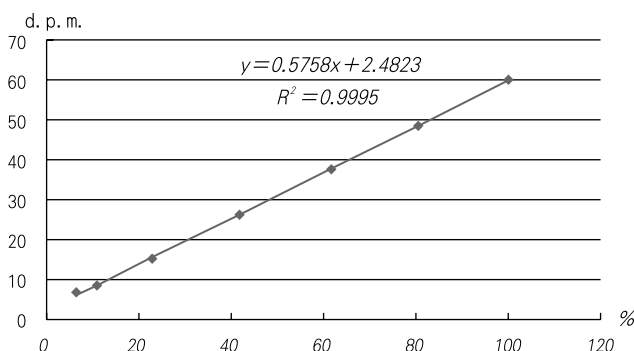
液体のバイオマス試料がシンチレータに溶解すれば、化学処理によってベンゼンを合成することなく直接LSC法で測定できる。Edler (2008) は液体のバイオマス試料が高濃度の有機質であればPerkinElmer社のUltima Gold FやOptiScint Hisafe 3を使用することにより、よい測定結果が得られたことを報告している。水分を含むバイオマス試料の場合は、水分含有量に応じた親水性のシンチレータが各種出回っている。このため、その中から適宜水分濃度に応じたシンチレータを選択すればよい。Edler (2008) はPerkinElmer社のUltima Gold Fシンチレータは、バイオ燃料を測定する際に、1 : 1の混合比で

測定できる (無色の試料の場合の最適混合比は8 : 12) ことを報告している。

バイオマス試料をLSC法またはAMS法のいずれかで測定するか、現在アメリカ合衆国のジョージア大学で行われている ASTM 6866-06aにもとづく分析プロトコル (Culp and Noakes, 2009) を第2図に、またEdler (2008) が発表した ASTM 6866によるLSC法とAMS法を比較した結果を第2表に示す。

3. LSCによるバイオマス試料の測定結果と考察

現在わが国では、ガソリンに3%および10%のバイオ・エタノールを混合したE-3ガソリンやE-10ガソリンが市販されている。将来二酸化炭素の増加を防ぐための国



第3図 バイオ・エタノールを使用した検量線の例

策として、バイオ燃料の生産・輸入・使用が奨励されるであろう。そしてその製造・販売業者や消費者に、優遇税制度が実施される可能性が高い。その際、市販されているバイオ燃料のバイオ濃度が問題になる。すなわちバイオ濃度による税制上の優遇措置がとられることが想定されるからである。このためバイオ濃度を正確に、短時間で測定して決定できる手法の確立が求められる。

AMS（加速器質量分析）法を使用すれば、β線法と比較して少量の試料重量で、しかも短時間で¹⁴C濃度を測定できる。しかし測定費用はLSC法の場合は、1件あたり3～5万円であるが、AMSの場合は5～8万円を要する。バイオ燃料の場合、試料は豊富であるので、測定時間の長短と測定費用が問題となる。もしもバイオ燃料を直接シンチレータと混合してLSCで測定できれば、化学処理を行って石墨を生成しなければ測定できないAMS法よりも短時間（試料を受理して6時間以内に）で測定結果を報告可能である。

LSCで測定するためには、あらかじめバイオ濃度に関する検量線（数式）の作成が急務である。第3図は、バイオ・エタノール濃度99.5%の試薬（和光純薬工業）を使用して、いくつかの既知バイオ・エタノール濃度の試料を調整して測定し、作成した検量線の一例である。

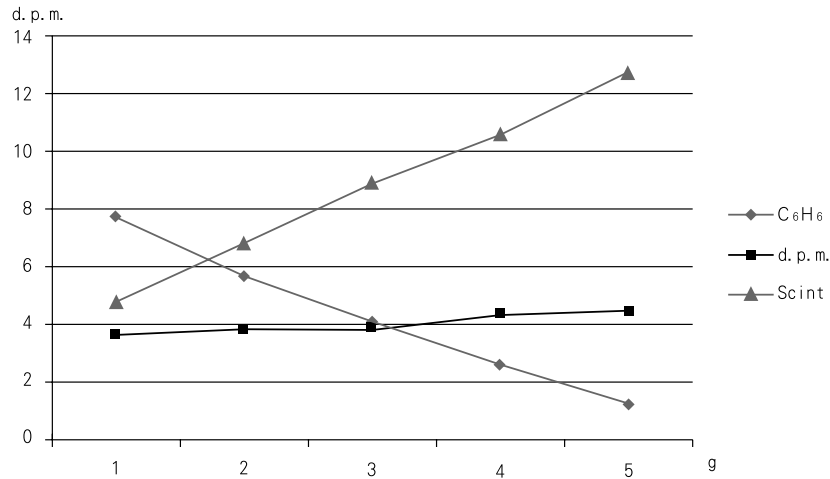
日本大学年代測定室において行った測定条件は次の通りである。まずLSCは低バックグラウンドと高い測定効率を誇るQuantulus 1220を使用し、通常行っている¹⁴C年代測定のチャンネル（70-500）で測定した。ヴァイアルは汎用性を考慮し、低カリガラス製の20mLを使用した。シンチレータはPerkin Elmer社のUltra Gold Fを使用し、試料と1：1の混合比で調整した。試料の全量を15mLに保つため試薬のベンゼン（和光純薬工業）を加味した。このようにして調整した試料を一晚Quantulus 1220のトレーにおいて12℃に保持した後に、50分間ずつ10回測定してその平均壊変率（d.p.m.）を求めた。その結果、全試料についての検量線の相関値として0.9995の値を得た。この結果はLSCにより、バイオ製品を高精度で測定可能なことを示している。

ヴァイアルおよびシンチレータ別の計数率と計数効率（第3表）を調べるための実験では、バックグラウンドがもっとも低かったのはテフロン銅キャップつきのヴァイアルで、次いでテフロンヴァイアル、ガラスヴァイアルの順番になった。またシンチレータ別の計数率と計数効率ではHisafe3のシンチレータがUltima Gold Fよりも高いバックグラウンドを示した。計数効率ももっとも高かったのはテフロンヴァイアルとUltima Gold Fの組

第3表 ヴァイアルおよびシンチレータ別の計数率と計数効率

Sample	Vial	Scintillator	Sample W (g)	Scint W (g)	Average (d.p.m.)	Eff (%)
C ₆ H ₆	G	U.G.F	6.999	9.527	3.311	86.5
C ₆ H ₆	Tf	U.G.F	7.808	9.504	1.988	90.0
C ₆ H ₆	TfCu	U.G.F	6.721	9.814	1.328	74.8
C ₆ H ₆	G	Hisafe 3	7.813	8.700	4.759	85.1

注：ヴァイアル欄のGは低カリガラス、Tfはテフロン、TfCuはテフロン銅キャップつきのヴァイアルを示す。またU.G.FはUltra Gold Fシンチレータを示す。



第4図 試料ベンゼン重量 (X軸 : g) とシンチレータの混合比による計数率 (Y軸 : d.p.m.)

第4表 試料ベンゼンとシンチレータの混合比による計数率と計数効率

S.N.	Lab. Code	C ₆ H ₆ (g)	Scint (g)	Total (g)	Ratio C ₆ H ₆ /Total	Average (d.p.m.)	Eff (%)
1	9072101	7.729	4.829	12.558	0.6155	3.615	89.5
2	9072102	5.683	6.782	12.465	0.4559	3.783	90.4
3	9072103	4.054	8.930	12.984	0.3122	3.853	90.9
4	9072104	2.571	10.577	13.148	0.1955	4.320	91.3
5	9072105	1.232	12.781	14.013	0.0879	4.448	91.3

み合わせであり、もっとも計数率が低かったのはテフロン銅キャップ付きのヴァイアルと Ultima Gold F の組み合わせであった。

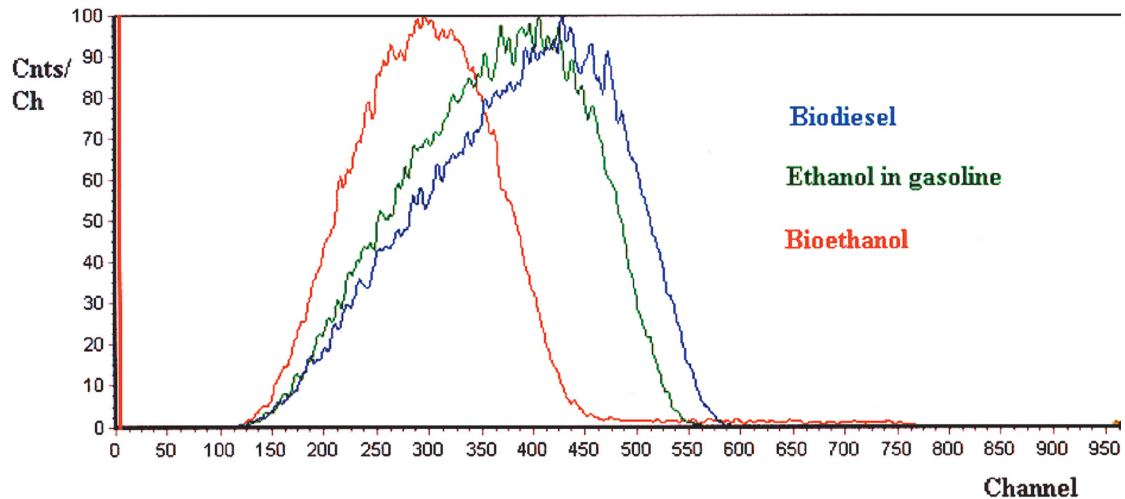
次に試料ベンゼン重量とシンチレータの混合比により計数率がどのように変化するかについて調査した (第4図および第4表)。その結果、バックグラウンドはベンゼンの重量が減少するにもかかわらず、わずかに増加することが明らかになった。ベンゼンの重量は減少するが、測定時に溶液量を一定に保つため、シンチレーターを増量しているためにバックグラウンドが増加したものと解釈される。

バイオ燃料試料のエネルギー・スペクトルは、試料によって異なる (第5図)。すなわち母試料と追加された物質によりスペクトルやピーク値が異なり、また高さは試料の炭素濃度により異なる。したがってガソリン、エタノール、ディーゼル油についての識別がエネルギー・スペクトルを測定することにより明らかになる。

本研究のはじめに、わが国のガソリンやディーゼル油は着色されているため、LSCではクエンチングのため測定できないのではないかと懸念された。このため一時、

試料の脱色や希釈を検討したが、シンチレータと直接混合するだけで測定できることが明らかになった。またバイオガソリンに含まれるバイオ・エタノールを抽出する方法も開発されたが (斉藤・中村, 2007)、親水性シンチレータを使用すればエタノールを抽出することなく直接測定可能なことが明らかになった。

次にバイオ燃料を輸入した場合、わが国の係船料は高額のため輸入業者側はできるだけ迅速なバイオ濃度の決定を望むであろう。輸出国側の証明があれば十分であるように思うが、税関側としては個々の輸入品について正確なバイオ濃度の確認が課税する以上不可欠である。このため分析機関として、試料を受理し調整後どの程度の時間が経過したら正確な測定値が得られるかについてもあらかじめデータを得ておく必要がある。著者の場合は通常年代測定試料同様試料調整後12時間経過後に測定を開始したが、6時間経過後でも十分な測定精度で計測可能なことも確認している。測定データのばらつきを最低にするため使用する測定機器により最良の測定条件になるまでの経過時間を予め検討しておく必要がある。またこのような実験を行っておけば、その結果は他の¹⁴C



第5図 バイオ・エタノール、バイオ・ガソリンおよびバイオ・ディーゼル試料の ^{14}C スペクトルの例。Dr. Kaihola, L. (元PerkinElmer Co. Ltd., Turk, Finland) からの私信による。

年代測定試料についても応用できよう。

以上の結果を要約すれば、バイオ燃料についてはLSC法で直接測定できることが確認できたため、LSC法は試料調整にAMS法のように時間がかからず、迅速かつ安価に測定できる点で優れていることが明らかになった。

4. むすび

この研究の発端は2008年6月にスイスのダヴォスで開催されたLSC 2008の国際会議でCommittee Memberの一員として会議の運営にあった際に、たまたまバイオ燃料の測定結果に関するSessionの座長を務めたことから始まった。帰国後まもなく財団法人日本バイオインダストリー協会から、 ^{14}C 法でバイオ濃度を測定できないかどうかという相談を受けた。これが契機となり2年間にわたり受託研究「化学物質のバイオマス由来度測定方法標準化に関する調査研究」をお引き受けした。この研究目的を達成するためには先進諸国の年代測定機関、環境問題を担当する国家機関（税関や安全検査機関等）を訪問することが必要であった。さいわい2008年6月の国際会議の際に知り合った研究者を通じ連絡をとり、欧米の研究機関を訪問することができた。その際収集したノウハウによって、受託研究の成果を上げることができ研究成果を報告書（財団法人機械システム振興協会，2009）としてまとめることができた。

今後わが国でも欧米諸国同様にバイオマス製品の製造販売が増加し、税制上の優遇措置が検討される時期が到来するであろう。当座はバイオ燃料の優遇措置だけかもしれないが、地球温暖化を軽減するためには、いずれはすべてのバイオ製品に対してバイオマス濃度に応じた税

制上の優遇措置をほどこすことが検討されよう。その際迅速で正確なバイオマス濃度の測定法が要求される。本研究は、このようなニーズを先取りした研究である。

LSC法ではすべてのバイオ製品についてバイオ濃度を測定することが可能であり、しかもAMS法と比較し割安である。またバイオ・ガソリンやバイオ・ディーゼル油の場合は、シンチレータと混合するだけでただちに測定できる点では、測定時間と経費の点でLSC法がAMS法より優れているといえる。測定精度を高めるためには、テフロン銅キャップつきヴァイアルを使用すれば1%の測定精度で測定結果を得ることが可能（Culp and Noakes, 2009; Sakurai *et al.*, 2010）である。

謝辞

本研究の一部は、「財団法人JKAの機械工業振興事業補助金の交付を受けて行う財団法人機械システム振興協会の財団法人バイオインダストリー協会への委託事業（平成20年度）」、及び「経済産業省の平成21年度基準認証研究開発委託国際標準共同研究開発事業」の一環として実施したものである。本研究にあたり受託研究で試料の提供を受けた財団法人日本バイオインダストリー協会および財団法人日本規格協会、ならびに受託研究にあたりお世話になった財団法人日本バイオインダストリー協会事業推進部の大島一史氏および奥石君子さんに御礼を申し上げます。さらに2008年8月に欧米の年代測定機関を訪問する際にお世話いただいたPerkinElmer社のDr. Donald Robelt Edlerおよび元Wallac Oy社のDr. Lauri Kaiholaと第1表に記載した訪問先の方々の懇切丁寧なご指導に対し御礼を申し上げます。LSCのデータ解析についてご指導いただいた株式会社パーキンエルマー・ジャパンの児玉充弘氏に御礼を申し上げます。最後に永年にわたり日本大学文理学部自然科学研究所の付置研究施設年代測定装置の維持管理にあたり、物心両面にわたり便宜をはかっていただいた歴代の日本大学文理学部学部長・事務局長をはじめ研究所事務課および管財課の関係者の皆様方に深甚の謝意を表します。

参考文献

- 斎藤正明・中村 優 (2007) : 水を使用した抽出濃縮法によるバイオガソリンE3のC-14簡易測定. *Radioisotope*, **56**, 383-385.
- 斎藤喜敬 (2007) : 国内外のエタノールの規格. 化学工学. **71** (12), 792-796.
- 財団法人機械システム振興協会 (委託先バイオインダストリー協会) (2009) : 化学物質のバイオマス度測定法の標準化に関する調査研究報告書. システム技術開発調査研究 20-R-4. 173p.
- Culp, R. and Noakes, J. (2009) : Evaluation of bio-based content ASTM method 6866-06A : Improvements revealed by liquid scintillation counting, accelerator mass spectrometry and stable isotope for products containing inorganic carbon”, In *LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (Eds. Schpnhofer, F. et al.). 269-278.
- Dijs, I.J., van der Windt, E., Kaihola, L. and van der Borg, K. (2006) : Quantitative determination by ^{14}C analysis of the biological component in fuels. *Radiocarbon*, **48**(3), 315-323.
- Edler, R. (2008) : The use of liquid scintillation counting technology for the determination of biogenic materials”, *Slide files presented at LSC 2008*, held at Davos, May 2008.
- Kim, S.S., Kim, J., Shin, S.C. and Agblevor, F.A. (2009) : Distinction between bioethanol and synthetic ethanol in a mixture of gasoline using low liquid scintillation counting. *Chemistry Letters*. **38**(8), 850-851.
- Noakes, J.G., Culp, N.R., Nigam, M. and Dvoracek, D. (2006) : A comparison of analytical methods for the certification of biobased products. In *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (Eds. Stanislaw, C. et al.). 259-271.
- Omoto, K. (1983). Radiocarbon Dating Using a Low-background Liquid Scintillation Counting System. *Science Reports of the Tohoku University, 7th Series (Geography)*. **33**(1), 23-43.
- Sakurai, H., Takahashi, Y. and Inui, Y. (2010) : Radiocarbon measurement of bio-diesel fuel by liquid scintillation counter Quantulus. *Programme and Abstracts*. International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry (LSC 2010) September 6-10, 2010 Paris, France. 46.