—技術報告—

バイオガソリン中の ETBE を指標としたガソリンの流通経路の絞込みに関する検証

吉田 浩陽, 鈴木 真一

科学警察研究所
〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1**Evaluation of ETBE in Biogasoline as a Marker for Tracking
Distribution Routes of Gasoline**

Hiroaki Yoshida and Shinichi Suzuki

*National Research Institute of Police Science
6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882, Japan**(Received 21 May 2008; accepted 1 October 2008)*

Biogasoline, which contains 7 vol% of bio-ETBE (ethyl *t*-butyl ether), began circulating in the Metropolitan area of Japan on April 27, 2007. Among 44,000 gas stations in Japan, biogasoline is currently sold only in 100 gas stations. Name and location of these 100 gas stations are disclosed. If biogasoline is truly sold only in these gas stations, tracking a gasoline sample back to its retailer will be possible; when ETBE is detected in a gasoline sample, it is certain that the sample was sold in one of the 100 gas stations. Biogasoline was collected in the end of June, September, December 2007 and March 2008 from gas stations of 3 different brands in Chiba prefecture, and its color, density, composition and concentration of ETBE were analyzed. Regular gasoline was also collected from gas stations of the same 3 brands for comparison. GC/MS analysis revealed that biogasoline of 3 different brands was identical, suggesting that adulteration of biogasoline by mixing with regular gasoline was not carried out. ETBE was not detected from any sample of regular gasoline at all. Absence of ETBE in regular gasoline indicates that handling of biogasoline was strictly regulated, making the tracking of biogasoline sample back to its retailer possible.

Key words: Biogasoline, Bioethanol, ETBE, GC/MS

緒 言

2007年4月27日より、東京、神奈川、埼玉および千葉の1都3県の50箇所の給油所（ガソリンスタンド）においてバイオガソリンの試験販売が開始さ

れ、2008年度には販売給油所が9都府県の100箇所に拡大された¹⁾。バイオガソリンの販売は、2005年に閣議決定された「京都議定書目標達成計画」の中の「バイオマス由来の輸送用燃料導入への取り組み」に基づくものである。バイオガソリンとは、植物原

料から得られたエタノール，すなわちバイオエタノールから合成したエチルターシャリブチルエーテル (ethyl *t*-butyl ether : ETBE) をレギュラーガソリンに7体積パーセント添加したものである²⁾。ETBEはガソリンに添加する以外の用途には利用されていない。したがって，ガソリン中にETBEが検出された場合，それはバイオガソリンであるとほぼ断定できる。また，2008年度現在バイオガソリンを販売している100箇所の給油所の名称および住所は石油連盟が公表している¹⁾。2008年3月末時点で日本国内にはおよそ44,000箇所の給油所³⁾があるが，現状ではガソリンの効果的な異同識別法は存在せず，販売給油所の絞り込みは難しい。ETBEが検出されれば，44,000店のうちわずか100店に絞り込むことが可能であり，ガソリンの流通経路を絞り込む指標としてのETBEの意義は大きい。

このように，ガソリン絡みの事案が発生した場合，バイオガソリンは被疑者に結びつく有力な物的証拠となりうるが，それは石油連盟の発表どおりに100箇所の給油所でのみ販売されている場合に限られる。他の給油所でも販売されている場合は絞り込みに全く役立たない。ガソリンの流通経路は非常に複雑で，いわゆる業転玉のように元売もしくは特約店と小売店との間における売買契約上の正規の経路を経ない商品も存在し，流通過程で様々なメーカーのガソリンが混じる可能性がある⁴⁾。バイオガソリンも例外ではなく，レギュラーガソリンと混合する可能性があることを石油連盟が認めている⁵⁾。混合した場合，100箇所のバイオガソリン販売給油所以外でもETBEを含むガソリンが販売される可能性がある。この場合，販売店の特定はほぼ不可能となり，流通経路を絞り込むための物的証拠としてのバイオガソリンの価値は失われる。

そこで，本研究では，バイオガソリンの物的証拠としての能力を検証することを目的として，3種類のブランドのバイオガソリンとレギュラーガソリンを，2007年度に3ヶ月間隔で1年間にわたって収集した。収集した試料の色，密度，組成，ETBE濃度の分析および変性実験を行い，その結果からバイオガソリンの流通実態を推測し，バイオガソリン中のETBEがガソリンの流通経路を絞り込む指標となり

うるか検証した。

材料および方法

1 ガソリンの収集

バイオガソリン：Fig. 1の地図中の丸印は，2007年度時点で東京，神奈川，埼玉および千葉の1都3県に存在する50箇所のバイオガソリン販売給油所の位置を示しているが，その内の矢印で示した千葉県内の3箇所の各々異なるブランドの給油所から2007年6月，9月，12月および2008年3月末の同一日に収集した。

レギュラーガソリン：Fig. 1の地図中に星印で示した3箇所の給油所から，2007年7月，10月，2008年1月および4月初めの同一日に収集した。この3箇所の給油所のブランドは，バイオガソリンを購入した給油所と同じ3種類である。バイオガソリンを購入した日のほぼ1週間後にレギュラーガソリンを購入した。

バイオガソリンは，バイオETBEを含むレギュラーガソリンとの位置付けであり，バイオガソリン販売給油所ではバイオガソリンを通常のレギュラーガソリンの代わりに販売している。バイオガソリンとレギュラーガソリンの両方を1箇所の給油所で販売しているのではないため，レギュラーガソリンは別の給油所で購入しなければならない。

Fig. 1 Map of biogasoline stations. Biogasoline was collected from gas stations pointed by arrows. Regular gasoline was collected from gas stations indicated by stars.

2 試薬

ETBE は東京化成工業の 1 級試薬 (>95% (GC)) を用いた。

3 ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS)

GC/MS は以下の条件で行った。

装置 : Agilent Technologies 製 6890N GC/5973N

MSD

注入口温度 : 280°C

スプリット比 : 100 : 1

試料注入量 : 0.2 μ L

カラム : J&W Scientific 製 DB-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μ m)

カラム温度 : 40°C (5 min) - 15°C/min - 300°C

移動相および流速 : He, 1 mL/min

インターフェース温度 : 260°C

イオン化法 : EI

イオン源温度 : 230°C

結果および考察

1 外観

Fig. 2 に収集したバイオガソリンおよびレギュラーガソリンの外観写真を示す。なお、収集したガソリンの 3 種類のブランドをそれぞれ A 社, B 社および C 社とする。また、3 ヶ月毎に計 4 回収集し

ているが、それぞれ 2007 年 7 月 1 日, 10 月 1 日, 2008 年 1 月 1 日および 4 月 1 日を挟んだ 1 週間の間に収集しているため、収集時期を 7 月, 10 月, 1 月および 4 月と表記する。

バイオガソリンは、同一日に収集したものについて、3 社間で色調の違いは見られない。但し、10 月分については、3 社間でわずかに色調が異なるようにも見受けられる。また、収集時期が異なると、色調に若干の相違が見られる。すなわち 7 月および 10 月の試料は、1 月および 4 月の試料と比較してやや橙色がかっている。

一方、レギュラーガソリンは、同一日に収集したものについて、ブランドが異なると色調が異なる。そのため、色調によってブランドの推定が可能であると期待されるが、収集時期が異なると同じブランドでも色調が全く異なるため、色調によるブランドの推定は不可能であることがわかる。

バイオガソリンは現在新日石の根岸製油所でのみ製造されており、ガソリンスタンドのブランドが異なっても供給元は同一である²⁾。よって、3 社間で色調の違いがほとんどないものと考えられる。しかし、収集時期が異なると色調に相違が見られ、同一ブランドで製造された製品でも時期によって色調が変化することを示している。したがって、色調を元

Fig. 2 Appearance of biogasoline and regular gasoline.

に製造設備を同定するのは困難であると考えられる。レギュラーガソリンは、各々のブランドの元売から供給されていると考えれば、色調に違いがあるのは不思議ではないが、同じブランドでも時期が異なると色調が大幅に異なる理由については、製造時期による色の違い、元売間での製品の融通⁴⁾、業転玉の販売など種々の可能性があり、特定することができない。

2 密度

収集したガソリンの一定量をホールピペットで量り取り、重量を測定して密度を求めた。結果を Table 1 に示す。

バイオガソリンは、同一日に収集したものは、3社ともほぼ同一の密度であった。ただし、10月のB社については、他の2社との密度の差が若干大きい。

一方、レギュラーガソリンの密度はブランドによって異なっていた。また、色と同様に、ブランド毎に特定の傾向は見られなかった。

バイオガソリン、レギュラーガソリンともに、各々のブランドについて密度を時期毎に比較すると、共通した傾向を有することがわかる。すなわち10月の密度が最大で、以下7月、4月、1月の順に小さくなっている。製造時期は購入時期より前であるから、それぞれ9月、6月、3月および12月中に製造されたと考えると、月平均気温が高くなるにつれ密度が大きくなっていることがわかる。すなわち、製品の製造時期の気温に応じて密度、すなわち組成が調整されていることが明らかである。

3 GC/MS による分析

GC/MS を用いて収集したガソリンの組成を分析した。収集した全24試料のトータルイオンクロマト

グラム (TIC) を Fig. 3 に示す。なお、クロマトグラムの比較を可能にするため、トルエンのピーク高さを同一に揃えて表示してある。

本分析条件では、ETBE のピークは保持時間2.33分に現れる。バイオガソリンは12試料全て ETBE のピークが観察されるが、レギュラーガソリンのクロマトグラムには ETBE のピークが全く見られない。よって、今回収集したレギュラーガソリン中には ETBE の混入、すなわちバイオガソリンの混入はないことが明らかとなった。

また、同一時期に収集した3種類のブランドのバイオガソリンのクロマトグラムを比較すると、3種類ともピークパターン（ピークの位置、本数および高さ）がほぼ等しい。よって、3種類のブランドのスタンドで販売されているバイオガソリンの組成はほぼ同一であるといえる。但し、10月は、Fig. 3 に a で示した範囲のピークに見られるとおり、A社のピーク高さがBおよびC社と若干異なる。10月分については、Fig. 2における色調の違いおよび Table 1における密度のばらつきが存在したが、TICにおいてもこのようにブランド間の差異が認められた。

ガソリンの組成を比較する場合は、各々のクロマトグラムを見比べてピークの有無および強度差を判断するが、ガソリンの構成成分は極めて多いため判定に手間がかかる。しかも、この方法では、個々の成分の有無および多寡は分かるが、試料全体としての組成の差は把握し難い。試料の特徴を示すために、幾つかの成分を抽出してその量を図式化することがよく行われるが、ガソリンは成分が極めて多くまたどの成分に差が生じるか予測できないため、この手法は適用できない。

そこで、クロマトグラム中に現れる全ての成分について差異を可視化するために、差分比クロマトグラムなる手法を以下の式により定義して用いた。

$$\text{difference ratio} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{I_1(t) - I_2(t)}{\text{SMALL}(I_1(t), I_2(t))}$$

SMALL(A, B) は、A, B の2つの値のうち小さい値を返す関数である。本法では、比較する2つの試料のクロマトグラムについて、ある保持時間 t における一方の試料のピーク高さ $I_1(t)$ を、もう一方

Table 1 Density of biogasoline and regular gasoline (n=3).

date	biogasoline			regular gasoline		
	A	B	C	A	B	C
2007. 7	0.722	0.721	0.721	0.725	0.725	0.721
2007. 10	0.723	0.725	0.723	0.725	0.730	0.726
2008. 1	0.713	0.714	0.713	0.715	0.714	0.713
2008. 4	0.715	0.715	0.714	0.718	0.719	0.716

Fig. 3 Total ion chromatograms of biogasoline and regular gasoline.

Fig. 4 Difference ratio chromatogram of A and B collected in 2007.7. TIC of A and B are also shown.

の試料における同じ保持時間 t のピーク高さ $I_2(t)$ から減算する．この操作をクロマトグラム中の全てのデータポイントについて行うことで，すべてのピークについて差を求めることが可能である．しかし，単純に差を取るだけでは，低いピークの差が高いピークの差よりも小さくなる傾向があり，公平な評価ができない．そこで，求めた高さの差をピーク高さで除して比を取ることで，ピーク高さの影響を除いた．なお，低い方のピーク高さを基準にして比を求めるために，2つのクロマトグラムのうちの小さい値を **SMALL** 関数で選択している．

2007年7月のA社とB社の差分比クロマトグラムの拡大図を，A社とB社のTICと共にFig. 4に示す．差を取る際に，引かれた試料（A社）にのみ含まれる成分もしくはより多く含まれる成分は正の値，引いた試料（B社）にのみ含まれる成分もしくはより多く含まれる成分は負の値を示すのが見て取れる．

Fig. 5に収集した全試料の差分比クロマトグラムを示す．組成の差が一目で把握可能である．なお，図中で t と示されたピークはトルエンのピーク形状の差異に由来するもので，成分の差を示しているものではない．本分析条件ではトルエンのピークはフロンティングする．測定毎にフロンティング部分のピーク形状は変化するため，その変化が差分比クロマトグラムに現れている．

バイオガソリンは，Fig. 5中にⅠ～Ⅳで示すピーク以外には組成の差がほぼ認められない．Ⅳはフタル酸ジブチルであるが，Ⅰ，ⅡおよびⅢは同定でき

なかった．ⅠおよびⅡはブタンよりも保持時間が短く，またⅣはC4アルキルナフタレンよりも保持時間が長い．しかもⅣは可塑剤であることから，これらはガソリンそのものに由来するピークではなく，流通過程において何らかの要因で混入したものと考えられる．したがって，バイオガソリンはブランドが異なってもほぼ同一の組成であるが，ガソリン以外の成分の比較によりスタンドの識別が可能であることが判明した．また，10月分のバイオガソリンは色調，密度およびTICにおいて若干差異が認められ，その原因としてレギュラーガソリンの混入もしくはバイオガソリンのロットの違いが考えられるが，差分比クロマトグラムではⅢおよびⅣ以外には差がほぼ認められなかった．レギュラーガソリンはFig. 5のように差分比クロマトグラムでの違いが著しいため，レギュラーガソリンが混入した場合は差分比クロマトグラム上で大きな差異が現れる可能性が高い．よって，レギュラーガソリンが混入している可能性は低いと思われる．色調などに見られる若干の差異は，おそらく在庫の回転の差などに由来するのではないかと考えられる．

レギュラーガソリンは，Fig. 5より明らかなように，ブランドによって組成が全く異なる．また，収集時期が異なると差分比クロマトグラムのパターンが全く異なることから，時期による組成の変化は規則的なものではなくランダムであることが分かる．したがって，ガソリンがどのスタンドで販売されたかの異同識別を行うことは可能であるが，ブランドの推定は困難であると思われる．

4 ETBE濃度の定量

今回収集したバイオガソリン中のETBE濃度を，GC/MSを用いて標準添加法により求めた．正確な濃度を求める場合は公定法⁶⁾に依らなければならないが，公定法ではガソリン中の全成分のピーク面積を求める必要があり煩雑である．また，今回収集したバイオガソリンは，ブランドによる組成の違いが認められず，ETBEの濃度も等しいと考えられることから，ブランド毎に濃度を決定する必要もないが，バイオガソリンとレギュラーガソリンが混合された場合を想定し，ETBE濃度を簡易的に求める方法を検討した．

Fig. 5 Difference ratio chromatograms of biogasoline and regular gasoline.

Fig. 6 に、A 社の 7 月のガソリンの検量線を示す。横軸は添加した ETBE の体積百分率、縦軸は m/z 84 のマスキロマトグラムにおける ETBE の面

積と、 m/z 91 のマスキロマトグラムにおけるトルエンの面積との比である。本測定では、試料中に含まれているトルエンを内部標準として用いた。バイ

オガソリンに ETBE を添加した場合、検量線は直線にならない。これはレギュラーガソリンに ETBE を添加した場合も同様であったことから、ETBE の添加によってガソリンの組成が変化することで生じる GC 注入口でのディスクリミネーションにより、ガソリン中の各成分のカラムへの導入量が変わることが原因と考えられる。そこで、ディスクリミネーションを抑制するため、GC 導入にパルスドスプリット法（スプリット比200 : 1）を用いた結果、検量線は 2 次曲線でフィッティング可能なことが判明し、ETBE 濃度を求めたところ、7.1 体積%と実際に添加されている量とほぼ等しい結果が得られた。本法では検量線が直線にならず、正確な濃度を求めるには公定法を用いなければならないが、概略の濃度を求めるには本法で問題ないと判断される。

5 バイオガソリンの蒸発実験

ETBE の沸点は約71℃であり、ガソリンの構成成分中では沸点が低いものに属する。そこで、バイオ

Fig. 6 Titration curve of biogasoline A collected in 2007.7.

ガソリンが変性した場合に ETBE がどの程度揮発して失われるか検証した。バイオガソリンを常温常圧下放置し、質量比で10%から10%きざみで90%まで蒸発させた試料を調製して GC/MS で測定した。

Fig. 7 に、50および70質量%蒸発させたバイオガソリンのクロマトグラムを示す。50%未満の蒸発率では、ETBE はクロマトグラム中で最も高いピークを与える。蒸発量が50%を超えると、ETBE のピークは急激に小さくなるが、元々バイオガソリンに含まれている ETBE の量が多いこともあり、70%蒸発させた試料のクロマトグラムにおいても ETBE のピークを容易に確認することが可能である。80%以上蒸発させると ETBE のピークは極めて小さくなり、クロマトグラムのバックグラウンドのレベルによっては検出が困難になると考えられる。

結 語

2007年から首都圏で販売が開始されたバイオガソリンを収集してその性状を分析した。その結果、同一時期に販売されているバイオガソリンの組成は、スタンドのブランドが異なっても同一であり、レギュラーガソリンへの ETBE の混入も見られなかった。今回収集したスタンドは3箇所であるが、それぞれ異なるブランドのスタンドにおいて同一のバイオガソリンが販売されていたことから、バイオガソリンの流通は厳密に管理されているといえる。このことから、少なくとも収集を行った時点、すなわち2007年度は、バイオガソリンはバイオガソリン販売スタンドでのみ販売されていると考えられることが

Fig. 7 Total ion chromatograms of 50% and 70% evaporated biogasoline.

明らかとなった。これは、ガソリン中に ETBE が検出された場合、そのガソリンは50箇所のバイオガソリン販売スタンドのいずれかで販売された可能性が高いとみなせ、入手ルートの絞込みに役立つことを意味する。また、ETBE は沸点が低く揮発しやすいが、重量で半分以上蒸発したバイオガソリン中にも TIC にて容易に確認可能な量が存在し、ある程度変性した資料中からも検出可能であることが示された。

2008年度はバイオガソリンの販売地域が9都府県に拡大され、販売店は100店に増加した⁷⁾。この100店の名称および住所は公表されている⁸⁾。2009年度以降はさらに取扱スタンドを増やす計画が立てられており、どの時期までバイオガソリン販売スタンド名の公表が続けられるのかは明らかではないが、現在の流通実態を鑑みると、少なくとも試験販売期間である2008年度内は、バイオガソリンはバイオガソリン販売スタンドでのみ販売される可能性が高く、入手経路の絞込みに有効であると考えられる。

文 献

- 1) 石油連盟：バイオガソリンについて，<http://www.paj.gr.jp/eco/biogasoline/index.html>.
- 2) 浜林郁郎：バイオガソリン（バイオ ETBE 配合レギュラーガソリン）の供給開始．ペトロテック，**30**, 704-709 (2007).
- 3) 全石連：新着情報 08/5 月，<http://www.zen-sekiren.or.jp/02sintyaku/02.html>.
- 4) 公正取引委員会事務総局：ガソリンの流通実態に関する調査報告書（2004）.
- 5) 石油連盟：バイオガソリン Q & A，http://www.paj.gr.jp/eco/biogasoline/qa_details_05.html#Q3.
- 6) JIS K2536-2 石油製品-成分試験方法 第2部：ガスクロマトグラフによる全成分の求め方.
- 7) 石油連盟：バイオガソリン取り扱い SS（サービスステーション）の追加について，http://www.paj.gr.jp/paj_info/topics/2008/20080417.html.
- 8) 石油連盟：バイオガソリン取り扱い SS（サービスステーション）の拡大について，http://www.paj.gr.jp/paj_info/press/2008/20080425.html.