

ディーゼル排出ガス中のベンゾ[a]ピレンの測定方法の検討

茅 島 正 資 飯 田 靖 雄 福 岡 三 郎
梅 原 秀 夫 朝 来 野 国 彦

1 はじめに

肺癌は年々、増加の傾向にあり¹⁾、この原因の1つとして大気汚染があげられている²⁾。環境大気中に微量、存在する未規制有害物質の中には、ベンゾ[a]ピレン(BaP)をはじめとする多環芳香族炭化水素(PAH)及びその関連化合物からなるグループがあるが、これに属する化合物の多くに変異原性、あるいは癌原性が見出されている³⁾。このためPAHとその関連化合物は環境汚染物質の重要なグループの一つとして注目されている。

自動車は都市におけるPAHの主要な排出源の一つである⁴⁾。自動車から排出されるPAHに関して、ガソリン・エンジン車についてはこれまでも比較的数量多く測定されているが、ディーゼル・エンジン車についての測定例は少ない^{5~8)}。種々の捕集方法、分析方法が試みられているが、まだ共通の方法が採用されるには至っていない。しかし最近、ディーゼル車は、燃料の経済性から増加する傾向にあり、このためディーゼル排出ガス中のPAHとその関連化合物に関する情報の必要性が高まっている。

ディーゼル車から排出されるPAHの測定を困難にしている要因としては、ディーゼル排出ガスに多く含まれている脂肪族炭化水素がPAHの分離を妨害すること、捕集中の変質があること、及び排気量が大きいこと希釈冷却しても排出ガス温度がある程度高くなることなどが考えられる。本研究では分析操作を簡単にするためにディーゼル排出ガスに含まれているPAHのうちBaPにのみ着目し、その捕集方法及び分析方法の問題点について検討を加えた。一般に同じ種類のサンプルではPAHの構成比率がほぼ等しいことが観察されているのでBaPの排出量をPAHの排出強度の指標として使用することができる。またBaPの捕集方法に関する知見は、他の5環以上のPAHの捕

集方法の目安にもなるものと思われる。捕集方法については、BaPの捕集効率に影響を与えていると思われる要素について検討し、影響の大きさを評価した。分析方法については、TLC(薄層クロマトグラフィー)分離を妨害する脂肪族炭化水素成分の除去方法などについて検討した。

2 実験方法

(1) 捕集方法

実験は、排気量3.6ℓの直接噴射式ディーゼル・エンジン(いすゞ4BB1)を搭載したエンジン・ダイナモメータ(明電舎製)を使用して行った。排出ガスは希釈トンネルに導き、フィルターを通した清浄空気です5~7倍に希釈することにより、水分の凝縮を避けながら30~40℃まで冷却した。

排出ガス中の粒子状サンプルの捕集は、ハイボリウムエアサンプラー(吸引流量750ℓ/分)、あるいは図1に示した50mmφフィルターを使用した捕集系(吸引流量30ℓ/分)によって行った。口紙は前者の石英ガラス繊維口紙を、後者はガラス繊維口紙(強度を得るため2枚重ねて)を使用した。

低温捕集系(図1(a))では、希釈排出ガスをまず前置冷却器に通し、ガス温度が前置フィルター前面で常に一定(27℃)になるように調節しながら前置フィルターで粒子状のサンプルを捕集した。次に前置フィルターを通過したガスを中間冷却器(3℃)に導きここで大部分の水を凝縮させ、ドライアイス・メタノールを入れたコールド・トラップ(-76℃)および後置フィルターで、前置フィルターを突き抜けたサンプルを捕集した。高温捕集系(図1(b))では、フィルター前面での希釈排出ガス温度を制御するために、フィルターの前に加熱器(循環温水またはリボンヒータにより加熱)を設けた。

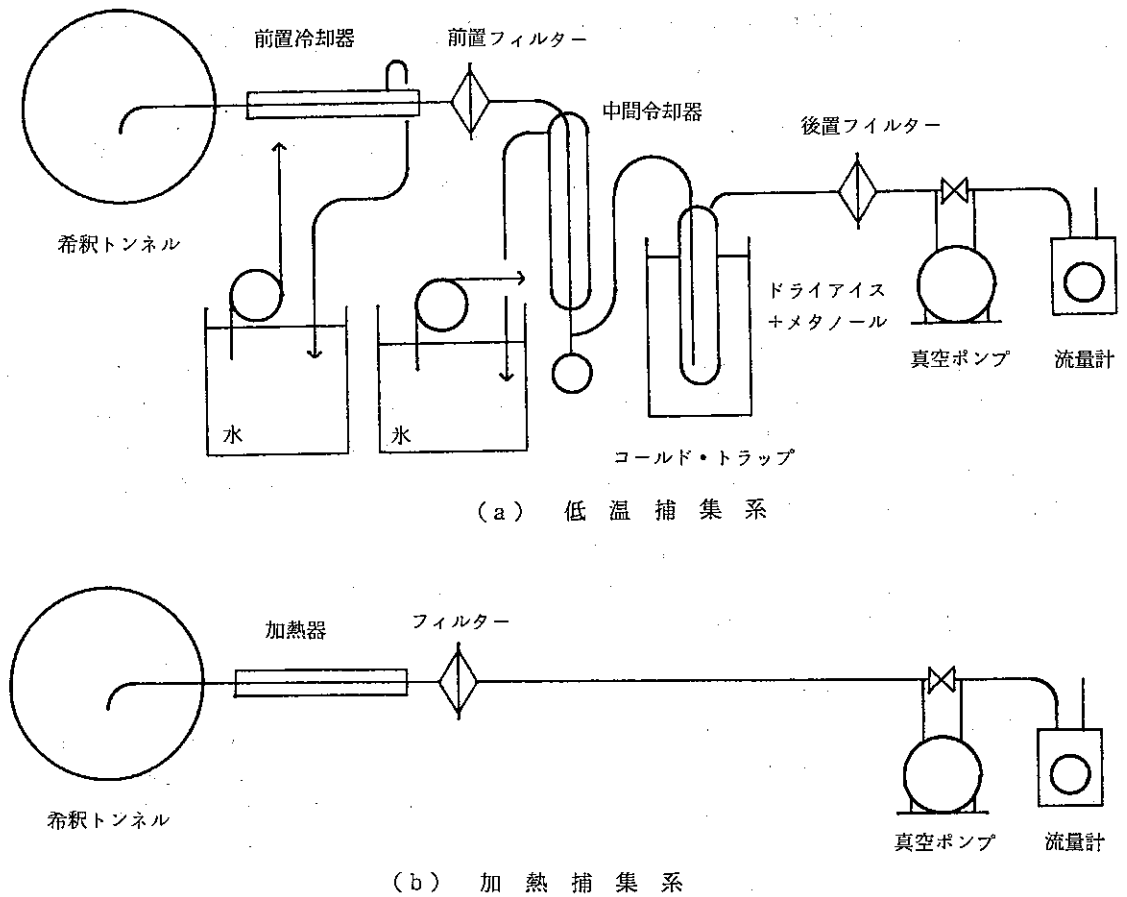


図 1 50mmφフィルターを用いた捕集系

(2) 分析方法

ハイボリウムエアサンプラーで得られた口紙サンプルは1/4以下に分割して使用したが、50mmφフィルターの口紙サンプルは全量を1回の分析に使用した。低温捕集系では、中間冷却器、コールド・トラップ、及びこれを結ぶ配管の洗液（メタノールとベンゼンで数回洗った）を一つに合わせて分析サンプルとした。抽出操作 口紙サンプルからの抽出は真空昇華法により行った。ガラス繊維口紙をフラスコに入れ、これにすり合わせのガラス管（昇華管）をつなぎ、他端を真空ポンプに接続した。フラスコを電気炉に入れ、減圧下（0.002 Torr）、300～310℃で30分間加熱した。このとき昇華管の、電気炉から外に出てすぐの位置を水を入れたガーゼでぐるんで冷却しておく。この付近

にシロップ状の凝縮物が得られた。ガスクロマトグラフィーによって調べたところ、この凝縮物には多量の脂肪族炭化水素とフタル酸エステルが含まれていた。室温まで放冷し、昇華管中の凝縮物の全量をベンゼン（2ml～5ml）で試験管に洗い出した。脂肪族炭化水素の分離 上記の方法で得た抽出サンプル、あるいはコールド・トラップ等から得た洗液のサンプルを前処理なしでTLC操作に用いると、多量に含まれている脂肪族炭化水素が展開液をはじいてしまい、うまくいかない。このため、以下の方法で脂肪族炭化水素を除去した。

真空昇華で得た凝縮物のベンゼン洗出液、あるいはコールド・トラップ等の洗液（メタノール+ベンゼン）をロータリー・エバポレータで減圧濃縮しつつシクロ

ヘキサンを加えていき、シクロヘキサン溶液20mlに置き換えた。これを分液ロートに移し、90%メタノール水溶液を加えて振とうした。更に5回メタノール層をシクロヘキサンで抽出した。シクロヘキサンを一つに合わせ、20mlになるまで減圧濃縮した。これを分液ロートに移し、ニトロメタン20mlで15回抽出し、一つに合わせたニトロメタンを減圧濃縮し、並行してベンゼンの添加を繰り返してベンゼン2~5mlに置き換えた。

TLC分離 展開プレートには、吸着剤、キーゼルゲールG(下相, 7cm)およびアセチルセルロース(上層, 12cm)を200μの厚さに塗布したものを使用した。展開液には、メタノール+エチルエーテル+水(4:4:1)の混合溶液を使用した。ニトロメタン-シクロヘキサンの液液分配により脂肪族炭化水素成分を除去したサンプルは、キーゼルゲール相の上にスポット状に添加したが、この前処理を行っていないサンプルは直線状(10~20cm)に薄く拡げて添加した。この方法により展開液ははじかれることなく整然と上昇し、分離帯も乱れない。シロップ状の成分は展開されず原位に残る。この中に蛍光成分が含まれているが、BaPの分析値にはほとんど影響しないことを確かめた(後述)。1時間展開した後、BaPの蛍光帯をスパチュラでかき取り、遠沈管に入れDMSO 4mlを加えた。10分間超音波抽出を行い、遠心分離機にかけて上澄みを次の測定に用いた。

蛍光分光測定 BaPの測定は、自記蛍光分光光度計(島津RF-501)を用い励起波長369nmで発光スペクトル(410nm)により行った。

2 結果及び考察

(1) 口紙を突き抜けるBaP量の評価

ディーゼル排出ガス中のBaPをガラス繊維口紙によって捕集する場合、どの程度のBaPが捕集されずに突き抜けてしまうかを評価するために、図1(a)に示す低温捕集系を用いて実験を行った。その結果を表1に示す。走行条件は、40km/時、および60km/時定速、半積載に設定し、20分間捕集を行った。

前置フィルターでの捕集効率は、両走行条件ともほぼ95%程度であった。前置フィルターを突き抜けてうしろの冷却部分から検出されたBaPの絶対量は両走行条件とも同程度で、採気量が約0.9m³のときに0.5ng弱であった。前置フィルターを突き抜けたBaPは、中間冷却器(3℃)とコールド・トラップ(-76℃)の両部分の洗液サンプルですべて検出され、後置フィルターの口紙サンプルからは検出されなかった。

ディーゼル排出ガス中のBaPがどのような形態で排出されるのか、すなわち、気相と固相(吸着相)の比率がどのくらいであるかについては情報がほとんどない。Puppeらは、いくつかのPAHについて間接的な方法により環境温度よりも高い温度で平衡蒸気濃度を測定し、これをより低い温度範囲に外そうする式を導いた⁹⁾(表2)。これによると、BaPの平衡蒸気濃度は、30℃で164ng/m³である。ところがこれは純物質のみからなる閉鎖系での平衡であり、実際の系、例えばディーゼル排出ガスの場合、多量のススが共存しており、このため吸着によるBaPの平衡蒸気濃度の低下がある。すなわち、30℃の希釈排出ガス中のガス相で存在するBaPの量は上記の164ng/m³よりも少なくなると考えられる。ただし吸着平衡に達する速度が遅ければ蒸気濃度の低下する割合は小さくなる¹⁰⁾。

本実験では、希釈排出ガス中のBaP濃度が11.0ng/m³(40km/時)、3.0ng/m³(60km/時)のときに、ガス状で突き抜けた採気量当りのBaP量はそれぞれ

表1 口紙を突き抜けるBaP量の評価

走行条件	捕集部位	捕集量[ng]	割合[%]	通気量[ℓ]	通気量当り濃度[ng/m ³]
40km/h	前置フィルター	10.58	96.4	863	12.3
	中間冷却器+コールド・トラップ	0.39	3.6		0.5
	後置フィルター	検出されず	0.0		0.0
60km/h	前置フィルター	2.95	93.8	945	3.1
	中間冷却器+コールド・トラップ	0.20	6.3		0.2
	後置フィルター	検出されず	0.0		0.0

表2 BaP の平衡蒸気濃度 (計算値) *注

温度(°C)	平衡蒸気濃度 (ng/m ³)	温度(°C)	平衡蒸気濃度 (ng/m ³)
-20	0.0184	40	711
0	1.05	50	2810
10	6.37	60	10200
20	34.2	70	34500
30	164	80	109000

*注 Puppe らの導いた次の式により求めた。

$$\log \rho = -A/T - \log T + C$$

ここで、 ρ : 平衡蒸気濃度 [ng/m³]

A : 6182 [K]

T : 絶対温度 [K]

C : 23.586 [無次元]

0.5 ng/m³, 0.2 ng/m³であった。したがってディーゼルの希釈排出ガスの吸着媒条件の下での BaP の蒸気濃度は 0.5 ng/m³ の水準であると考えられる。

Puppe らも指適しているように、PAH の捕集の効率 (あるいは損失の程度) を百分率で評価するのは正しくない。ガス状でフィルターを突き抜ける BaP の量は、ガスの温度と吸着媒の条件 (すなわち、スス等の粒子状物質の性状および存在量) によって決まる平衡蒸気濃度と吸着の速さに依存しているのであって BaP の存在量には関係していない。したがって捕集される比率は一定ではなくなる。

本実験の結果から、ディーゼル排出ガスを希釈して 30°C 付近でフィルター捕集するとき、ガス状で突き抜けることによる BaP の損失量は、0.5 ng/m³ × 採気量 [m³] 程度であろうかと思われる。

(2) 希釈排出ガス温度の BaP 捕集量への影響

前節での考察から BaP の捕集損失は希釈排出ガスの温度が高くなるにつれて大きくなると予測される。前述のようにディーゼル車は一般に排気量が大きく、このため希釈トンネル法によっても排出ガス温度を30

°C以下にできない場合がある。この温度の高いガスがBaPの捕集量へ及ぼす影響の程度を評価するために、図1(b)の高温捕集系を用いて実験を行った。走行条件は40km/時定速、半積載に設定し、捕集時間は20分間とした。実験中、希釈率は一定に保った。

実験結果を図2および表3に示す。フィルター上に捕集された BaP の量は、希釈排出ガスの温度が高くなるにつれて顕著に減少している。BaP の気相と固相の合計量が、各温度条件で変わらず前節の測定値に等しいと仮定して、各温度での BaP の蒸気濃度の推定を行った (表3)。40°Cでは捕集された BaP の量は 7.8 ng/m³ (採気量当り) で、突き抜けによる BaP の損失量は 5.0 ng/m³ と推定され、39%が捕集されずに口紙を突き抜けていることになる。同様に75°Cで51%、90°Cで53%の損失があると推定される。

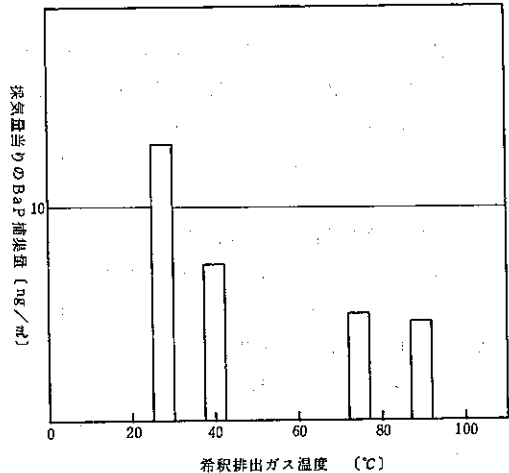


図2 希釈排出ガス温度の BaP 捕集量に及ぼす影響

(3) 捕集時間の BaP 捕集量への影響

捕集中の BaP の変質も捕集損失の原因でありうる。すなわち、口紙上に捕集された BaP が口紙を通過する排出ガス中に含まれている反応性の高い化学種と反

表3 BaP 捕集量の温度依存性

温度 [°C]		吸引量 [ℓ]	BaP 捕集量		蒸気濃度 (計算値) [ng/m ³]
加熱部	口紙前面		重量 [ng]	吸引量当り [ng/m ³]	
55	40	906.5	7.11	7.8	5.0
150	75	858.6	5.43	6.3	6.5
170	90	791.1	4.72	6.0	6.8

応して BaP 以外のものに変化することによる損失が予測される。こうした種類の損失の大きさは捕集時間に依存することが考えられる。

BaP 捕集量への捕集時間の影響を調べるために、捕集時間を 5 分～45 分の範囲で変えて捕集を行った。走行条件は、40km/時定速、半積載に設定し、捕集にはハイボリウムエアサンプラーを使用した。希釈トンネル中のガスの温度は33～35°C、NO₂は7 ppm、NO_xは40 ppmであった。

実験結果を図 3 に示す。捕集損失を考慮せずに測定値から機械的に求めた BaP 濃度をプロットしてある。BaP 濃度は捕集時間が長くなるにつれて低く見積られている。5 分間値と10分間値のあいだで捕集量に著しい格差があり、約30%程低下している。更に45分間値は5分間値と比べて約60%低下している。

この捕集量低下の原因として、ブローオフ効果(いったん口紙上に捕集された吸着状態の BaP が気流中で再び気相に移行することにより離脱する)は平衡蒸気濃度レベルからみて考えにくく、BaP が口紙上で変質していることによると考えるほうが妥当であるように思われる。多くの研究でPAHが二酸化窒素によって容易にニトロ化されることが示されている^{11,12)}。その他にも酸化やスルホン化の可能性も考えられる¹³⁾。

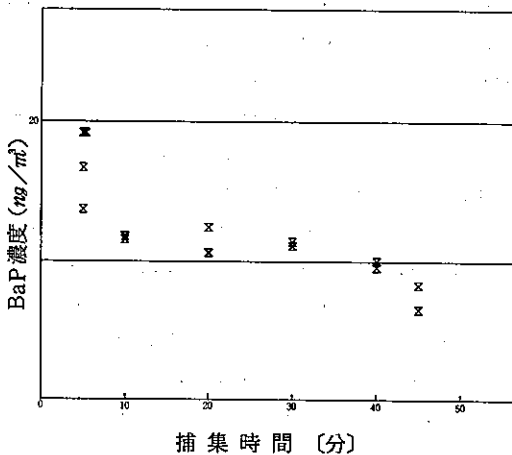


図 3 捕集時間の BaP 捕集量に及ぼす影響

(4) 排出量の変動の評価

走行条件及び捕集条件を一定にして、BaP の排出量がどの程度変動するかを評価する実験を行った。

走行条件を40km/時定速、半積載に固定し、ハイボリウムエアサンプラーで40分間捕集を繰り返した。

実験結果を図 4 に示す。横軸は捕集の実行順序を示す。左側の群と右側の群とは実行日が異なる。群内の変動に比較して群間の格差が大きい。同一始動操作内でも BaP 排出量はなめらかに変化している。このように変動の現われ方がランダムでないので測定誤差による変動分は小さいと思われる。変動の原因としては、始動条件のわずかな差異、あるいはディーゼル・エンジンの燃焼条件のわずかな変動が BaP の生成量に大きく影響している可能性が考えられる。また、右群のサンプリングを行った日は雨天であったので、日較差には湿度が影響しているのかもしれない。なお、同時にモニタしていた他の汚染質には類似する変動は観察されなかった。

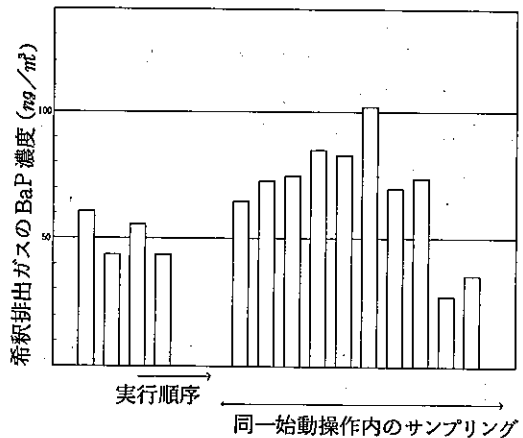


図 4 BaP 排出量の変動

(5) 脂肪族炭化水素成分の妨害の除去

ガソリン・エンジン車の場合と異なり、ディーゼル・エンジン車の粒子エミッションには多量の脂肪族炭化水素が含まれており、これが ng レベルのごとく微量の PAH の分析の障害となっている。ここでは、TLC プレートへのサンプルの添加方法を直線状に薄く拡げることによって脂肪族炭化水素成分の妨害を改善することができるか否かを検討した。ニトロメタン-シクロヘキサンによる液液分配による前処理を行った場合との測定値の結果を表 4 に示す。前処理を行っていない方がやや低目であるが、この程度の差であれば簡便法として十分使用できる。た

だし、BaP以外のPAH成分については、展開が十分でなく液液分配やカラムクロマト分離等の前処理が必要である。

表4 直接TLCで展開した場合と、液液分配による前処理を行った場合との分析値の比較

分析 方法	分析値 [ng]	平均 [ng]
直接TLCで展開	16.4	16.7
	17.0	
液液分配により前処理	17.0	18.2
	19.4	

4 ま と め

(1) ディーゼル車の排出ガスに含まれる BaP をガラス繊維口紙上に捕集する場合、次の要因は捕集効率に影響を与える。

① 希釈排出ガスの温度が高くなると BaP の捕集量は低下する。これは BaP の蒸気濃度に関係していると思われる。損失の大きさは、40°C で 5.0 ng/m³ (採気量当り) 程度である。

② 捕集時間を長くすると BaP の捕集量は著しく低下する。これは BaP の変質に関係していると思われる。5 分間値と比較して、10 分間値は 30%、45 分間値は 60% 低下した。

(2) ディーゼル・エンジンからの BaP の排出量は走行条件を一定にしても 15~30% 程度変動している。

(3) ディーゼル車の排出ガス中の BaP を分析する際の脂肪族炭化水素成分の妨害は、TLC へサンプルを直線状に添加する方法によって改善できる。

参 考 文 献

- 1) 厚生統計協会：国民衛生の動向，厚生指標・特集 26 (9)，128 (1979)。
- 2) 松下秀鶴：多環芳香族炭化水素，化学の領域・増刊 環境汚染物質と毒性・有機物質篇，南江堂，115 (1980)。
- 3) 富永祐民：発がん性の疫学的評価，新しい疫学の方法論，松重逸造編，ソフトサイエンス社 224 (1979)。
- 4) Colucci, J., Begeman, C.: The Auto-

- 5) Williams, R. L., Swarin, S. J.: Benzo (a) pyrene Emissions from Gasoline and Diesel Automobiles, SAE paper 790419 (1979)。
- 6) Brickleyer, B. A., Spindt, R. S.: Measurement of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Diesel Exhaust Gases, SAE paper 780115 (1978)。
- 7) Braddock, J. N., Gabele, P. A.: Emission Patterns of Diesel Powered Passenger Cars: Part II, SAE paper 770168 (1977)。
- 8) Zaghini, N. et al.: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Vehicle Exhaust Gas, SAE paper 730836 (1973)。
- 9) Murray, J. J. et al.: The Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Five Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Can. J. Chem., 52, 557 (1974)。
- 10) Pupp, C. et al.: Equilibrium Vapour Concentrations of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, As₄O₆ and SeO₂ and the Collection Efficiencies of these Air Pollutants, Atmosph. Envir., 8, 915 (1974)。
- 11) Butler, J. D., Crossley, P.: Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles, Envir. Sci. Technol. 14, 91 (1980)。
- 12) Pitts, J. N. Jr. et al.: Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives, Science 202, 515 (1978)。
- 13) Rappaport, S. M. et al.: Isolation and Identification of a Direct-Acting Mutagen in Diesel-Exhaust Particulates, Envir. Sci. Technol. 14, 1505 (1980)。