〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
32 (6) 470-474 (1986)

交通関連環境におけるベンゾ[*a*]ピレン汚染源の基礎的研究

今井雅裕, 山崎裕康, 垣内靖男

神戸学院大学薬学部

Analysis of Benzo[*a*]pyrene Pollution on Traffic Related Environment

MASAHIRO IMAI, HIROYASU YAMAZAKI,

and YASUO KAKIUCHI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe-Gakuin University,

518, Arise, Ikawadani, Nishiku, Kobe 673, Japan

(Received June 18, 1986)

To study benzo[*a*]pyrene (BP) pollution on traffic-related environment, the contribution of gasoline engine car was investigated.

BP was extracted by ultrasonication (only exhaust gas), liquid-liquid partitions, followed by a clean-up with Sep-Pak C₁₈, and determined by reversed phase high-performance liquid chromatography with a fluorescence detector.

The BP content in lubricating oils increased with an increase in used periods of these oils (max. 5.32 µg/ml), though no correlation was observed between the contents of BP in lubricating oils and those in exhaust gas. BP in exhaust gas was very low except one that has no catalytic converter. It was found that the catalytic converter decreased or degraded more than 90% of BP in exhaust gas.

It is also suggested that the effect of BP adsorbed on soot on the contents of BP in exhaust gas might increase with an increase in used periods of cars. The experiment with new engine demonstrated that BP contents in exhaust gas had little correlation with those in lubricating oils or gasoline.

Keywords—benzo[*a*]pyrene pollution; gasoline; lubricating oil; exhaust gas; catalytic converter

緒 言

大気汚染物質の1つであり発がん性を有する benzo[*a*] pyrene (BP) の発生源としては、固定及び移動発生源があるが、¹⁻⁴⁾ 近年、自動車交通の発達に伴う移動発生源(自動車排気ガス)由来のものに関心が持たれている。自動車排気ガス中 BP の実態についての報告は種々みられるが、⁵⁻¹⁰⁾ ガソリン車についての報告は、いずれも排気ガス規制以前の車両を対象としており、排気ガス規制対策車についての報告はほとんどない。そこで著者らは、実働のガソリン車より排出される排気ガス中の BP の実態を把握するべく、以下の実験を行い、同時に、それに対するエンジンオイル中 BP、ガソリン中 BP、排気管中の煤の影響と、排気ガス規制触媒の効果についても、実働国産車及び新品モデルエンジンを用いて検討した。また、BP の分析、定量は、従来法¹¹⁻¹⁴⁾ に若干の変更を加えた、操作が簡便でかつ、所要時間も短い方法

を用いることとし、これについても検討を加えた。

実 験 の 部

1. 実験材料 1) 被験車両——被験車両はいずれも実働車であり、その仕様は Table I に示した。

2) 新品エンジン——ポータブル発電機付属の4サイクルガソリンエンジンで、排気量は 143 cm³、触媒は装備していない。

3) 試薬、溶媒——試薬は特級品、溶媒は BP 汚染のないものを使用した。

4) ガソリン、エンジンオイル——いずれも市販品を使用した。

2. 実験方法 1) 試料採取——イ) 排気ガス：被験車両のエンジン回転数を 2000 rpm (時速 40 km に相当) に保ちつつ空ぶかしし、その排気ガスをエアサンプラー II 型 (柴田化学) を用いガラスフィバーフィルター (Toyo GB100R) 上に 2 m³ 捕集した。

TABLE I. Specifications of Test Vehicles

Vehicle No.	Model year	Catalytic converter	Displacement (cm ³)	Distance travelled (km)
1	1980	+	2000	25548
2	1979	+	2000	33200
3	1982	+	1200	22527
4	1982	+	1500	10811
5	1981	+	2000	40881
6	1979	+	1400	7743
7	1975	-	1600	59550
8	1979	+, -	1600	8923

ロ) 煤: 排気管内に貯留しているものをブラシ等を用い採取した。煤はベンゼン: エタノール=3:1 混液にけんたくし、錆などを除いたものを試料とした。

ハ) エンジンオイル: 被験車両エンジンのオイルゲージ孔から採取した。オイルの劣化関連実験においては、劣化の各段階において同様に採取した。

ニ) ガソリン: 市販品をそのまま用いた。

2) BP 抽出定量法——イ) 排気ガス, 煤: 試料 (排気ガス捕集フィルター又は煤 0.1 g) をベンゼン: エタノール (3:1) 混液 (排気ガスの場合 200 ml, 煤の場合 10 ml) 中で超音波処理 (50 W, 20 min) 後溶媒を留去, エーテル 50 または 5 ml に再溶解後 5% NaOH 水溶液 (排気ガスは 20 ml, 煤は 2 ml) で3回洗浄し, エーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水, 減圧濃縮した。残さを少量のベンゼンに溶解後, Sep-Pak C₁₈ に注入し, メタノール 5 ml で溶出させるクリーンアップを行った。溶出液は減圧濃縮後ベンゼン 100 μ l に溶解した蛍光検出器付属の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により BP を定量した。このときの HPLC 条件は Fig. 1 に示した。

ロ) エンジンオイル: 試料オイルのベンゼン溶液を濃縮後エーテルに再溶解し, この溶液を酸及びアルカリ洗浄, ついで脱水, 濃縮を行った。残さにベンゼンを加え再溶解後, 上記排ガス, 煤の Sep-Pak C₁₈ 以下の操作を行った。

ハ) ガソリン: ガソリンを濃縮後ベンゼンに溶解ただちに Sep-Pak C₁₈ によるクリーンアップを行い, HPLC により定量した。

ニ) 新品小型エンジンを用いたモデル実験: オイル及びガソリン中 BP 量の排気ガス中 BP 量への影響と, 排気管中の煤の排気ガス中 BP 量への影響を排除するため本エンジンを用い, オイル又はガソリンに既知量の BP の添加したものをを用いて運転し, その時の排気ガス中 BP 量を調べた。

結果及び考察

1. BP 抽出定量法検討

本 HPLC 定量法によれば, Fig. 1 に示すごとく, BP と励起蛍光波長が類似しかつ保持時間の近接している benzo [*k*] fluoranthene とは明らかな分離を示すこと, BP と保持時間がほぼ同じ benzo [*e*] pyrene は BP の10 倍量でも本検出波長では影響がないことが明らかとなった。これと同様の結果は, 溶出溶媒, 使用カラムが類似した実験で報告されている。^{15,16)} またその他の, BP と

Fig. 1. HPLC Chromatogram of Authentic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

HPLC: Shimadzu LC-5A with RF-530 detector, Column: WG-ODS 10K (300 mm $\times$ 4.0 mm i.d.), Mobile phase: MeOH-Water (90:10 v/v), Column temp.: ambient, Flow rate: 1.5 ml/min, Detection: Ex=365 nm, Em=405 nm. (1)=benzo [*k*] fluoranthene, (2)=benzo [*e*] pyrene, (3)=benzo [*a*] pyrene.

Fig. 2. Correlation between Benzo[a]pyrene (BP) Content and Used Periods of Lubricating Oil

vehicle 1: ○, vehicle 2: ⊙, vehicle 3: □, vehicle 4: △, vehicle 5: ◇, vehicle 7: ▲.

励起蛍光波長の類似している benzo[b]fluoranthene や perylene も上述の報告と同様、保持時間が BP とは明らかに異なっていた (結果省略). 更に BP を高感度 ($S/N=2$ のもとで 0.01 ng) かつ短時間 (30分程度) に分析可能となった.

本抽出、定量法による回収率は、排気ガスの場合 (BP 添加量 $50\text{--}200 \text{ ng}$) で $75.0 \pm 1.5\%$ ($n=6$), エンジンオイルの場合 (BP 添加量 $1\text{--}10 \mu\text{g}$) は $78.1 \pm 8.0\%$ ($n=12$) といずれも良好な結果が得られた. また BP 添加回収実験に用いた排気ガス及びオイル中 BP 量はそれぞれ $5.0\text{--}8.7 \text{ ng}$ 及び $1.38\text{--}20.35 \mu\text{g}$ であった.

2. エンジンオイル劣化に伴う、オイル中 BP 量、排気ガス中 BP 量の消長

Table I に示した八両の被験車両を用い、市販エンジンオイル交換時から、走行距離をオイル劣化の指標として、劣化に伴うオイル中 BP 量について調べた結果の一部を Fig. 2 に示した. またその時の排気ガス中 BP 量は Fig. 3 に示した.

この結果より、エンジンオイル中 BP 量はオイルの劣化に比例して増加した. ただしその増加率は一定ではなかった (Table II). これに類似した結果は旧型車両や、外国車を用いた実験でも見られるが,^{6,9)} いずれも TLC を用いて BP 定量を行っていること、及びその大部分は

Fig. 3. Correlation between Benzo[a]pyrene (BP) in Exhaust Gas and Used Periods of Lubricating Oil

vehicle 1: ○, vehicle 2: ⊙, vehicle 3: □, vehicle 4: △, vehicle 5: ◇, vehicle 7: ▲.

TABLE II. Concentration of Benzo[a]pyrene (BP) Accumulated in Lubricating Oils (Oil) per Distance of Oil Used

Vehicle No.	BP (ng/ml oil/km)	Distance of oil used (km)	Distance travelled (km)
1	0.98	4472	30020
2	0.87	3179	36379
3	0.62	4403	28581
4	0.59	4011	14822
5	0.65	4005	44886
6	1.27	3235	10978
7	1.97	2701	62251
8	1.76	2907	11830

実働車ではなくシャーンダイナモーターを用いての実験である.

排気ガス中 BP 量とオイルの劣化度との相関関係は、触媒非装着車両一台においてそれらしい傾向が認められたのみであった. また本車両はほかの触媒装着車に比し、数百―数千倍の BP を排出していることが明白となり、触媒の、排気ガス中 BP 量減少効果が強く示唆された.

3. 触媒の、排気ガス中 BP 量に及ぼす効果

2の結果より、触媒の効果が強く考えられたため、被験車両一台を用いて、触媒の脱着による排気ガス中 BP

TABLE III. Benzo[a]pyrene (BP) Content in Exhaust Gas of Vehicle 8 with or without a Catalytic Converter

Catalytic converter	BP content (ng/m ³)
with	1.95±0.48 (n=3)
without	227.94±77.48 (n=3)

TABLE IV. Benzo[a]pyrene (BP) Content on Soot in a Catalytic Converter of Vehicle 8

	BP content (μg/g)
Engine site	6.44
Exhaust site	0.45

Values are the mean of three determinations.

量を測定した結果が Table III である。

この結果、触媒は排気ガス中 BP 量の低減に著効を示すことがわかった。触媒装置の効果については、排気ガス中 BP 量が 1/10 に減少すること及び新旧触媒の効力比較の報告があるだけ^{5,7)} である。また、このことは触媒の前後の排気管中の煤についての BP 量測定結果 (Table IV) から明白となった。更に煤中に BP が吸着されている事実から、排気ガス中 BP 量が煤に影響を及ぼしている可能性が考えられた。

4. 煤中の BP 量について

3 により排気ガス中 BP 量は排気管中の煤により影響される可能性が考えられたため、Table I とは別の車両四両について、その全走行距離と煤中 BP 量との関係を示したのが Fig. 4 である。この結果より、煤中の BP 量は車両の走行距離（老朽度）にほぼ比例して増加していることが判明した。これは、排気ガス中 BP 量は必ずしもその時点での運転中エンジンからの BP 排出量を意味していないと考えられ、この目的のためには新品エンジンを用いた実験が必要であるといえる。

5. 新品小型エンジンを用いたモデル実験

本モデル実験により、ガソリン、エンジンオイル中 BP 量の排気ガス中 BP 量への寄与をはじめとして、エンジン運転中に新たに生成する BP をも考慮にいれて、BP の生成・排出を明らかにするための基礎的検討を行った。Fig. 5 はそれぞれエンジンオイル中及びガソリン中 BP 量の、排気ガス中 BP 量に及ぼす影響をしらべた結果である。この結果より、両者の BP 量にほぼ比例して排気ガス中 BP 量の増加がみられたが、この寄与率は極めて低く（オイル $6 \times 10^{-4} \%$ 、ガソリン 0.35%）、本実験の回収率を考慮するとほとんど無視し得ると言える。

Fig. 4. Correlation between Benzo[a]pyrene (BP) Content in Soot and Distance Travelled

vehicle 9: △, vehicle 10: □, vehicle 11: ○, vehicle 12: ◇.

Fig. 5. Effect of Benzo[a]pyrene (BP) Content in Lubricating Oil or in Gasoline on Exhaust Gas

lubricating oil: ○, gasoline: □.

またオイル中 BP 量は運転前後で不変であった。

特に、ガソリン中 BP 量の 99% 以上は分解、消滅したとみなし得る。また、オイル及びガソリン中 BP 量がいずれも最低値の場合の排気ガス中 BP 量の結果より、ガソリン中あるいはエンジンオイル中に存在する未知の前駆物質からの BP の新生が示唆される。すなわち、エンジン中でのガソリン燃焼時には BP の分解、生成が同時進行していることが考えられ、本問題の解析には新車を

用いた更に徹底した条件での実験が必要であると思われる。

要 約

BP 汚染源としての自動車排気ガスについて、運転中のエンジン内での BP の生成、分解、蓄積、排出の間における動向を知るための基礎的実験を行い以下のデータを得た。

1) 自動車排気ガス、エンジンオイル及び煤に含有される BP の抽出定量法として、Sep-Pak C₁₈ 処理と HPLC-蛍光分析を骨子とした 実用可能な 定量条件を設定し得た。

2) 八両の実働国産ガソリン車を被験車両として、エンジンオイルの劣化に伴うエンジンオイル中 BP 量の動向を調べた結果、各車両ともエンジンオイル交換後の走行距離にほぼ比例的に BP が増加 (最高値 5.32 $\mu\text{g}/\text{ml}$) することを認めたが、同時に測定した排気ガス中 BP 量は、触媒非装置の一両以外では同様な増加を認めず、か

つかなり低値であった。また車両の既走行距離(老朽度)との間の相関関係は認められなかった。

3) 触媒非装置の一両での排気ガス中 BP 量は他車に比べ数百—数千倍高く (最高値 2.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) かつエンジンオイル交換後の走行距離にほぼ比例的に増加した。

4) 触媒の脱着実験により、触媒は排気ガス中 BP 量を 1/100 以下に減少させることが分かった。また触媒前部に貯留した煤中 BP 量は後部に貯留した煤中 BP 量の約14倍であることも認められた。

5) 排気管末端部内側に貯留する煤中の BP 量は車両の既走行距離 (老朽度) とほぼ比例していることが判明した。

6) エンジン内での BP の生成—排出の経過を煤の影響なしに追求するため、新品の 4 サイクルエンジンを用いたモデル実験を行い、エンジンオイル中並びにガソリンオイル中 BP 量に比例して、排気ガス中 BP 量が増加することを認めた。

引 用 文 献

- 1) 富田絹子, 瓦家敏男, 春木孝祐, 日本公衛誌, **20**, 625 (1973).
- 2) 太田正雄, 空気清浄, **19**, 1 (1981).
- 3) 松下秀鶴, 油化学, **25**, 711 (1976).
- 4) D. Schuetzle, *Environ. Health Perspect.*, **47**, 65 (1983).
- 5) R. Hagemann, H. Virelizier, D. Gaudind, A. Pesneau, *Toxicol. Environ. Chem.*, **5**, 227 (1982).
- 6) T. Handa, T. Yamamura, Y. Kato, S. Saito, T. Ishii, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1077 (1979).
- 7) T. Handa, T. Yamamura, Y. Kato, S. Saito, T. Ishii, *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, **14**, 53 (1979).
- 8) T. Handa, T. Yamamura, Y. Kato, S. Saito, T. Ishii, *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, **14**, 98 (1979).
- 9) T. Handa, T. Yamamura, Y. Kato, S. Saito, T. Ishii, *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, **14**, 464 (1979).
- 10) T. Handa, T. Yamamura, Y. Kato, S. Saito, T. Ishii, *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, **14**, 334 (1979).
- 11) 松下秀鶴, 嵐谷奎一, 小谷野道子, 半田 隆, 大気汚染研究, **11**, 44 (1976).
- 12) 松下秀鶴, 江角凱夫, 鈴木 彰, 分析化学, **21**, 331 (1972).
- 13) 松下秀鶴, 江角凱夫, 鈴木 彰, 半田 隆, 分析化学, **21**, 1471 (1972).
- 14) J.M. Brown, S.A. Wise, W.E. May, *J. Environ. Sci. Health, A* **15**, 613 (1980).
- 15) 松下秀鶴, 塩崎卓也, 加藤幸彦, 後藤純雄, 分析化学, **30**, 362 (1981).
- 16) 嵐谷奎一, 吉川正博, 児玉 泰, 衛生化学, **29**, 18 (1983).