

アナリティカルレポート

バイオディーゼル燃料燃焼排気粒子中に含まれる多環芳香族炭化水素及びニトロ化多環芳香族化合物の定量

亀田 貴之^{®1,3}, 中尾 壮志², Carmen STAVARACHE¹, 前田 泰昭¹,
To Thi HIEN¹, 竹中 規訓¹, 興津 健二¹, 坂東 博¹

1 緒 言

地球温暖化ガスの削減は喫緊の課題であり、様々なアプローチによる総合的な対策が急がれている。その一つが化石燃料使用からバイオマス燃料使用への転換である。バイオマス燃料が燃焼して排出する二酸化炭素は光合成によって再び植物に吸収されるため、地球温暖化ガスの増加にカウントされない。このことから、バイオマス燃料を石油・石炭・天然ガスに代替使用することで、二酸化炭素の増加による地球温暖化対策となり得ることが期待されている。環境汚染の元凶ともされるディーゼル排気中に含まれる大気汚染物質と二酸化炭素削減のためには、菜種油や大豆油などの植物油とアルコールのエステル交換によって得られるバイオディーゼル燃料 (biodiesel fuel, BDF) が、軽油 (petroleum diesel fuel, PDF) の代替燃料として有望視されている^{1)~4)}。BDFの燃焼排気特性については窒素酸化物 (NO_x)、COなどのガス状成分を測定対象とした研究が広く行われており、COの排出がPDF燃焼時に比べて抑制される^{4)~6)}のに対して、NO_x排出量はわずかに増加する^{1)6)~8)}ことが報告されている。一方で、未規制の有害化学物質に対してははまだ十分な調査がなされているとはいえない。例えば、多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) やニトロ化多環芳香族炭化水素 (nitrated PAHs, NPAHs) は、内燃機関や外燃機関における燃料の不完全燃焼によって生成する有害有機物質群である。このうちPAHsのBDF燃焼時における排出量については、PDF燃焼時に比べて減少する傾向があるという幾つかの報告がなされている²⁾³⁾⁹⁾。一方で、NPAHsに関しては一部の化合物に関する測定例がわずかに報告されているのみで³⁾、BDF燃焼時の排出傾向は未知といってよい。これらの物質は発がん性や強い変異原性を有し、環境中で

生体に与える影響が懸念されている。BDFの実用化に当たっては、こういった未規制有害化合物の排出特性に関しても詳細な調査を行い、BDF燃焼排気に関する包括的な知見を蓄積していくことが非常に重要である。本研究では、有害有機物排出抑制の観点からBDFの有用性を評価するために、BDFの燃焼排気中に含まれるガス状無機汚染物質と粒子濃度に加えて、粒子中に含まれるPAHs、NPAHs及びケトン構造を有する環状有機化合物であり非常に強い変異原活性を有する3-ニトロベンズアントロン (3-NBA)の濃度を測定し、PDF燃焼排気中のそれらと比較した。また、PDFには5~30%程度の芳香族炭化水素が含まれている¹⁰⁾のに対して、BDFは直鎖のエステル化合物のみで構成される。そこで、ベンゼンを含有させたBDFを燃焼させ、排出される粒子中のPAHs濃度を測定することで、燃料中にもともと含まれる芳香族成分がPAHs類の生成に与える影響を調べた。また、BDF燃焼時にはPDF燃焼時と比較して、排気粒子抽出物の変異原活性が抑制されるという報告がある²⁾¹¹⁾。本研究においても、粒子状物質中の可溶性有機画分 (soluble organic fraction, SOF) に対して変異原性試験を行い、BDF燃焼排気についての生体影響評価を試みた。

2 実 験

2.1 試験燃料

既報¹²⁾を基にキャノーラ油と、KOHを油に対して0.75% (w/w) 含んだメタノールを、それぞれ48 mL/min, 187 mL/minで流通式超音波反応器に導入し、60分間反応を行いBDFを得た。反応器内での滞留時間は10分であった。照射した超音波の周波数は20 kHz、出力は2000 Wであった。PDFは、一般自動車用に市販されているものを用いた。BDFのみ、あるいはPDFのみを含む燃料 (以下それぞれBDF₁₀₀, BDF₀)のほか、これらを混合した燃料 (BDF体積混合率25及び75%の燃料、それぞれBDF₂₅及びBDF₇₅)を試験燃料とした。本研究で用いたBDF及びPDFの代表性状をTable 1に示す。

¹ 大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻: 599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1

² 大阪府立大学工学部機能物質科学科: 599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1

³ 現在所属 金沢大学大学院自然科学研究科環境科学専攻: 920-1192 石川県金沢市角間町

Table 1 Main characteristics of petroleum diesel fuel (PDF) and biodiesel fuel (BDF)

Characteristics	PDF	BDF
Cetane number	59.1	56.1
Density at 15°C/g cm ⁻³	0.8218	0.8860
Flash point/°C	63	150
Viscosity at 30°C/mm ² s ⁻¹	3.272	5.339
Pour point/°C	-7.5	-2.5
Cloud point/°C	-5	-1
Total sulfur/wt. %	0.002	<0.001

2・2 ディーゼル燃料燃焼排気粒子捕集

ディーゼル燃料燃焼排気は、ディーゼルエンジン搭載車（日産自動車製 Civilian U-BW40, 1994 年製, エンジン形式: ED-35 ディーゼルエンジン, 総排気量: 3465 cc, 走行距離: 1800 km, 燃焼排気にかかわる触媒: なし）をエンジン回転数制御下のアイドリング状態（1700 rpm）で稼働させることにより得た。エンジン回転数は、ディーゼータコテスター（バンザイ製 DACS-010-5A 型）を用いて監視し、車載のチョークバルブの開閉により制御した。エンジンスタートから十分に時間が経過した後、容積約 25 m³ の遮光されたチャンバー内に、換気を行いながら BDF, PDF あるいは BDF/PDF 混合燃料燃焼排気を導入し、環境大気により希釈した。環境大気中の NO_x (= NO + NO₂) 及び CO 濃度はチャンバー内における濃度の 2% 未満であり、希釈ガスとして用いても問題ないと判断した。チャンバー内の CO 及び NO_x の濃度を監視し、これらの濃度が燃焼排気流入と換気による排出の釣り合いにより定常状態となった後に、粒子状物質の捕集を開始した。粒子状物質はハイボリュームエアサンプラー（紀本電子工業製 Model 120）を用いて石英繊維フィルター（Advantec 製 QR-100）上に捕集した。捕集時の空気吸引流量は 900 L/min とし、フィルター表面での二次生成反応を避けるために 5 分ごとにフィルターを交換した。捕集した粒子の重量は、捕集前後のフィルターをひょう量することで求め、捕集粒子重量と吸引空気量から粒子濃度を算出した。

2・3 ガス成分濃度測定

チャンバー内の NO_x 及び CO 濃度は、化学発光方式 NO_x 分析計（Monitor Labs 製 ML9841A）及びガス相関方式 CO 分析計（Thermo Environmental Instruments Inc. 製 Model 48）を用いてそれぞれ測定した。またエンジン排気管の出口においても、化学発光方式 NO_x 分析計（堀場製 MEXA-1170HCLDV）により NO_x 濃度を測定した。排気管出口及びチャンバー内の NO_x 濃度より、排気中 NO_x 濃度のチャンバー内における希釈率を算出し、その希釈率を基に排気管出口での CO, 粒子濃度を見積もった。チャ

ンバー内における希釈率は、NO_x, CO, 粒子で同じと仮定した。結果の解析にはこれら排気管出口での濃度を用いた。

2・4 PAHs, NPAHs, 3-NBA 濃度測定

既報に従い¹³⁾¹⁴⁾、細切した石英繊維フィルターをベンゼン-エタノール溶液（3/1, v/v）に浸し 20 分間超音波照射することで、排気粒子中の可溶性有機物質を抽出した。抽出液を定性沔紙（Advantec 製 No.2）で沔過し、5% 水酸化ナトリウム溶液、20% 硫酸溶液、水の順に洗浄した後、ロータリーエバポレーターにて減容した。試料溶液は孔径 0.22 μm のメンブランフィルターで沔過し、窒素気流下で乾固後 3 mL のメタノールに再溶解して、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による PAHs, NPAHs 及び 3-NBA 濃度測定に供した。また、ディーゼル排気粒子からの目的物質の回収率は、米国 National Institute of Standards and Technology (NIST) が供給している標準ディーゼル排気粒子 [Standard Reference Material (SRM) 2975] 5~10 mg に対して上記と同様の抽出・前処理操作を行い、得られた試料中の PAHs 及び NPAHs 濃度測定値と NIST の濃度認証値を比較することで評価した。

2・5 HPLC 装置

PAHs 分析は既報¹⁴⁾に従い、日立製蛍光検出 HPLC（ポンプ: L-6200, 蛍光検出器: F-1050）を用いて行った。分析カラムには Inertsil ODS-3（GL サイエンス製, 内径 3.0 mm × 250 mm）を用い、移動相としてメタノール/水（3:1）を 0.4 mL/min で送液した。測定対象とした PAHs は 3 環から 6 環の構造を有する 11 種類であった。

NPAHs 及び 3-NBA 分析にはインライン還元-過シユウ酸エステル化学発光検出 HPLC を用いた。システム構成は既報¹³⁾¹⁵⁾に従い、NPAHs 及び 3-NBA を対応するアミノ体に還元することで測定を行った。夾雑成分の影響を受けず、安定して測定が可能であった 3 環から 5 環の構造を有する 8 種類の NPAHs を測定対象とした。

2・6 変異原性試験

PAHs/NPAHs/3-NBA 測定前処理と同様の方法で抽出した排気粒子中の SOF を、減圧濃縮後ジメチルスルホキシドに転溶し、変異原性試験に供した。変異原性試験は *Salmonella typhimurium* TA98 及び TA100 株を用いたエームテストを、プレインキュベーション法により行った。試験は S9 mix 無添加（-S9）及び S9 mix 添加による代謝活性化法（+S9）の 2 種類の方法で行った。

2・7 試薬

フェナンスレン（Phe）、アントラセン（Ant）、フルオ

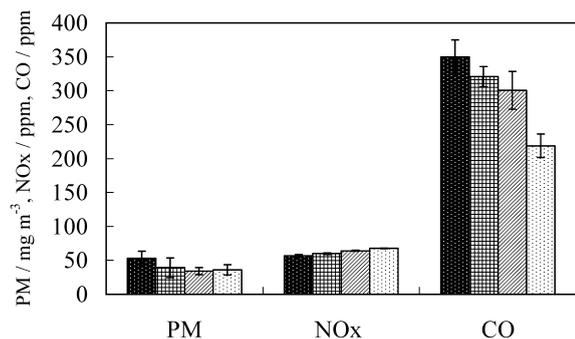


Fig. 1 Concentrations of particulate matters (PM), NOx, and CO emitted through the combustion process of BDF, PDF, and their mixtures

white-dotted bars: BDF₀; check bars: BDF₂₅; striped bars: BDF₇₅; black-dotted bars: BDF₁₀₀. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$)

ランテン (Fl), ピレン (Py), ベンゾ[a]アントラセン (BaA), クリセン (Chr), ベンゾ[b]フルオランテン (BbF), ベンゾ[e]ピレン (BeP), ベンゾ[k]フルオランテン (BkF), ベンゾ[a]ピレン (BaP), ベンゾ[ghi]ペリレン (BghiP) は和光純薬製を用いた。1-ニトロピレン (1-NP), 1,3-, 1,6-, 1,8-ジニトロピレン (1,3-, 1,6-, 1,8-DNP), 9-ニトロアントラセン (9-NA) は Aldrich 製を用いた。3-ニトロペリレン (3-NPer) 及び 6-ニトロベンゾ[a]ピレン (6-NBaP) は ChemSyn Laboratories 製を用いた。7-ニトロベンゾ[a]アントラセン (7-NBaA) は AccuStandard 製を用いた。3-NBA は国立保健医療科学院の久松由東博士より提供されたものを用いた。その他の試薬は市販特級, 残留農薬試験用又は HPLC グレードのものを用いた。

3 結果及び考察

3.1 NOx, CO, 粒子濃度

BDF 混合率の変化に伴う, 排出 NOx, CO 及び粒子濃度の変化を Fig. 1 に示す。燃料中の BDF 混合率の増加とともに, 排出 NOx 濃度は上昇した。BDF₁₀₀ の燃焼排気 (以下 EG₁₀₀) 中 NOx 濃度は, BDF₀ の燃焼排気 (以下 EG₀) 中 NOx 濃度より約 20% 高かった。一般に, PDF に BDF を添加すると, セタン価の増加に伴って着火遅れ時間が短縮され燃料の燃焼温度が上昇すること, また燃料中の酸素含量が増加することにより, 混合空気中窒素の酸化が進行しやすくなり, NOx 濃度が上昇することが知られている⁵⁾。本研究で用いた BDF 及び PDF のセタン価には大きな差異はなく, したがって本実験においては後者の理由が NOx 濃度上昇の主たる要因であったと推察される。一方, CO 濃度は BDF 混合率の増加とともに低くなる傾向

を示し, EG₁₀₀ 中 CO 濃度は EG₀ 中 CO 濃度の約 70% にまで抑制された。この原因もやはり, BDF の添加により燃料の燃焼が促進され, 不完全燃焼による CO の発生が抑制されるためだと考えられる¹⁶⁾。これらの結果は, これまで報告されている PDF/BDF 混合時の燃焼排気中ガス成分濃度変化の傾向と一致するものであった^{14)~8)}。粒子濃度も CO と同様に, BDF 混合率の増加に伴って減少した。粒子組成の大部分は不完全燃焼によって生じるすすが占めている。BDF に含まれる酸素は, すす生成にかかわる局所的な燃料過剰領域を減少させるため, すすの生成を抑制すると考えられている⁵⁾。BDF 使用時には, すすのほかに, BDF を構成するエステルが未燃のまま排出され, 粒子濃度の増加をもたらすことが報告されているが¹⁷⁾, 本研究においてそのような傾向は認められなかった。

3.2 PAHs, NPAHs 及び 3-NBA 濃度

Table 2 に, 本論文で測定対象とした PAHs 及び 1-NP の SRM2975 からの回収率を示す。回収率は, 各々の測定値及び NIST の濃度認証値¹⁸⁾を基に算出した。超音波抽出では, 一部の PAHs に関してディーゼル排気粒子 (DEP) からの抽出効率が悪いことが指摘されており¹⁹⁾²⁰⁾, 本研究においても 4 環の PAHs である Py 及び Chr の回収率は, それぞれ 9% 及び 19% と低かった。しかし, 回収率の相対標準偏差は 15% 以下といずれの化合物についても小さく安定した回収率が得られたこと, 抽出に要する時間が短いことなどの理由により, 本研究においては目的物質の抽出法として超音波照射を採用した。なお, 1-NP 以外の測定対象 NPAHs に関しては NIST による濃度認証値が得られなかったこと, 干渉ピークの影響により一部の PAHs に関して SRM2975 からの回収率が求められなかったこと, 本研究においては燃料性状の違いによって生じる排出 PAHs · NPAHs 濃度の相対的な変化に対する評価がより重要であると考えられることなどから, Table 2 の回収率を用いて定量値を積極的に補正することは行わなかった。

Fig. 2 (a) 及び Fig. 2 (b) に, 本実験で得た粒子中 PAHs 及び NPAHs, 3-NBA の典型的な HPLC クロマトグラムをそれぞれ示す。一部の試料においては, 測定対象 NPAHs のほかに 2-ニトロフルオレンや 1-ニトロペリレンなどが検出された例もあったが, これらについては定量を行わなかった。

Fig. 3 に, 燃料燃焼時に発生した PAHs の, 粒子重量当たりの濃度を示す。PAHs の濃度は燃料中の BDF 混合率を上げるといずれも減少した。BDF₁₀₀ 燃焼排気粒子 (以下 EP₁₀₀) 中 PAHs 濃度は, BDF₀ 燃焼排気粒子 (以下 EP₀) 中濃度の 11~25% にまで減少した。粒子中濃度が最も低減された PAHs は BaP であり, 低環数の PAHs より高環数の PAHs 濃度の減少がより著しい傾向が見られた。

Table 2 Concentrations and recoveries for selected PAHs and 1-NP in SRM2975 extracted by ultrasonication, followed by purification using liquid-liquid distribution

Compounds	NIST ^{a)} /mg kg ⁻¹	This study/mg kg ⁻¹	Recovery ^{b)} , %
Phenanthrene	17.0	14.7	86 ± 7
Anthracene	0.038	N.A. ^{c)}	N.A.
Fluoranthene	26.6	11.1	42 ± 3
Pyrene	0.9	0.0807	9.0 ± 0.2
Benz[<i>a</i>]anthracene	0.317	0.223	71 ± 3
Chrysene	4.56	0.870	19 ± 1
Benzo[<i>e</i>]pyrene + Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	12.6	8.65	69 ± 5
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	0.678	0.699	103 ± 10
Benzo[<i>a</i>]pyrene	0.0522	0.0545	104 ± 2
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	0.498	0.263	53 ± 1
1-Nitropyrene	36	22	60 ± 9

N.A.: not available; a) Certificated by National Institute of Standards and Technology; b) Errors represent one standard deviations ($n = 3$); c) Not determined due to an interfering peak close to the anthracene peak

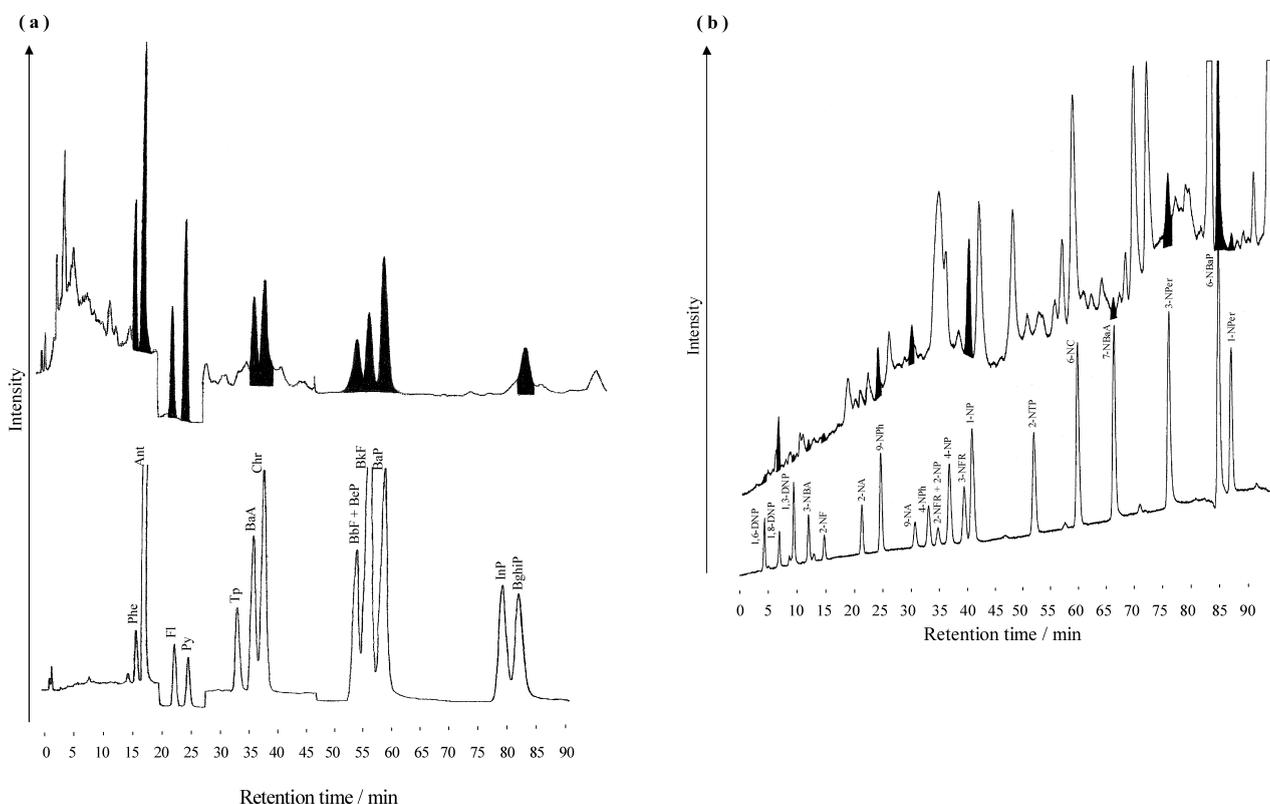


Fig. 2 Typical HPLC chromatograms for the sample solutions (upper) and the standard solutions (lower): (a) PAHs and (b) NPAHs and 3-NBA

Abbreviations of the compounds are as follows: Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Fl), Pyrene (Py), Triphenylene (Tp), Benz[*a*]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[*e*]pyrene (BeP), Benzo[*b*]fluoranthene (BbF), Benzo[*k*]fluoranthene (BkF), Benzo[*a*]pyrene (BaP), Indino[1,2,3-*cd*]pyrene (InP) Benzo[*ghi*]perylene (BghiP), Dinitropyrene (DNP), Nitropyrene (NP), Nitroanthracene (NA), Nitrophenanthrene (NPh), Nitrofluorene (NF), Nitrofluoranthene (NFR), Nitrotriphenylene (NTP), Nitrobenz[*a*]anthracene (NBaA), Nitrochrysene (NC), Nitropyrene (NPer), Nitrobenzo[*a*]pyrene (NBaP), Nitrobenzanthrone (NBA).

Fig. 4 に、BDF 混合率の変化に伴う、排出 NPAHs 及び 3-NBA の濃度変化を示す。PAHs と同様に NPAHs の濃度も、BDF の混合率の増加とともに減少する傾向が見られたが、その減少率は物質によって大きく異なっていた。最も粒子中濃度が低減されたのは 1,3-DNP で、EP₁₀₀ 中濃度

は EP₀ 中濃度の 13% であった。一方、粒子中濃度が最も低減され難かった NPAHs は 7-NBaA で、EP₁₀₀ 中濃度は EP₀ 中濃度の 56% となった。燃焼機関内において NPAHs は、前駆物質である PAHs への求電子ニトロ化反応によって生成すると考えられている。ニトロ化試剤のもととなる

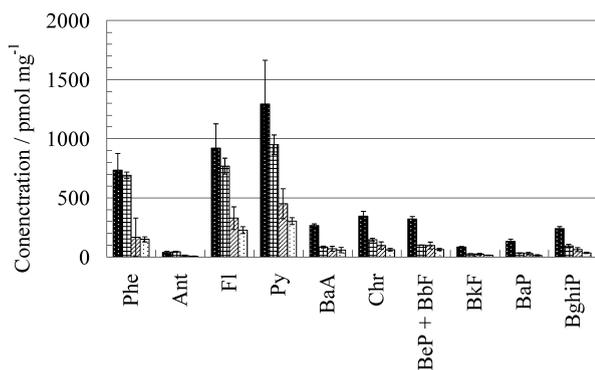


Fig. 3 Concentrations of PAHs in the diesel-engine exhaust particles emitted through the combustion process of BDF, PDF, and their mixtures

white-dotted bars: BDF₀; check bars: BDF₂₅; striped bars: BDF₇₅; black-dotted bars: BDF₁₀₀. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$). Abbreviations of the compounds are the same as in Fig. 2.

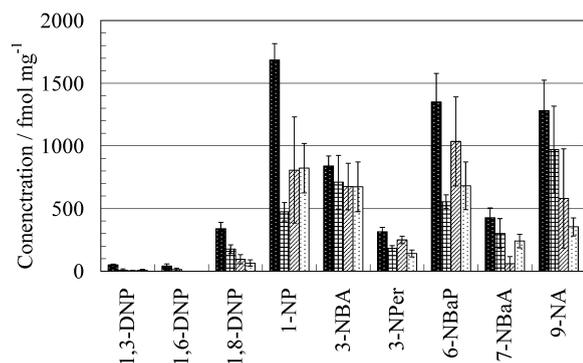


Fig. 4 Concentrations of NPAHs and 3-NBA in the diesel engine exhaust particles emitted through the combustion process of BDF, PDF, and their mixtures

white-dotted bars: BDF₀; check bars: BDF₂₅; striped bars: BDF₇₅; black-dotted bars: BDF₁₀₀. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$). Abbreviations of the compounds are the same as in Fig. 2.

燃焼排気中の NO_x 濃度は BDF 混合率の増加とともに上昇するため, NPAHs の排出は PAHs ほど効率的に抑制されなかったものと推察される。また, ケトン構造を有する 3-NBA も, BDF 混合による排出濃度の抑制はされ難く, EP₁₀₀ 中濃度は EP₀ 中濃度の 80% となるにとどまった。

3・3 ベンゼン含有 BDF の燃焼排気

BDF にベンゼンを 5% 及び 20% (体積混合率) 含有させた燃料 (以下それぞれ BDF_{B5}, BDF_{B20}) を燃焼させた際の, 排気中 NO_x, CO, 粒子の相対濃度を Fig. 5 に示す。NO_x 濃度は, 燃料中のベンゼン含有率にかかわらずほぼ

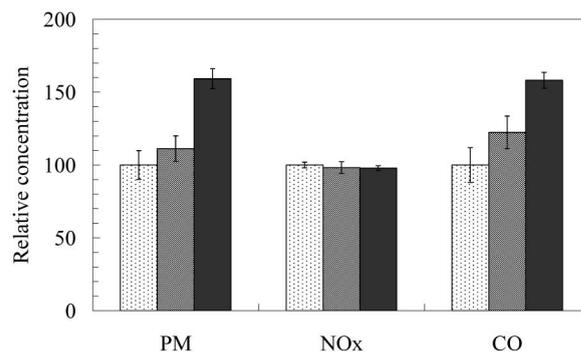


Fig. 5 Relative concentrations of particulate matters (PM), NO_x, and CO emitted through the combustion process of BDF and BDF/benzene mixture fuel

black-dotted bars: BDF₁₀₀; gray bars: BDF_{B5}; black bars: BDF_{B20}. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$).

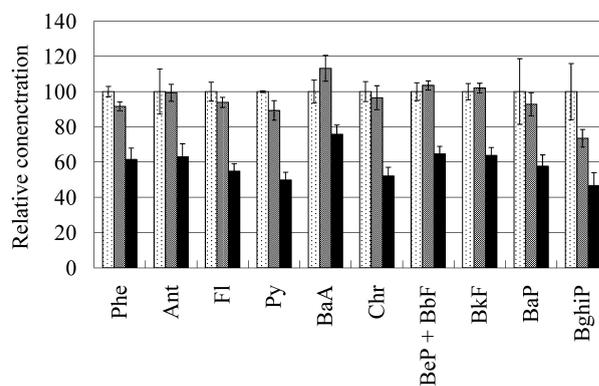


Fig. 6 Relative concentrations of PAHs emitted through the combustion process of BDF and BDF/benzene mixture fuel

black-dotted bars: BDF₁₀₀; gray bars: BDF_{B5}; black bars: BDF_{B20}. The concentration is assigned nmol mg⁻¹. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$). Abbreviations of the compounds are the same as in Fig. 2.

一定の値を示した。一方, CO 濃度はベンゼン含有により上昇する傾向を見せた。この結果から, BDF にベンゼンを混合することにより, 燃料の完全燃焼が抑制されていることが分かる。

Fig. 6 に, BDF₀, BDF_{B5} 及び BDF_{B20} 燃焼時に発生した PAHs の, 排気粒子重量当たりにおける濃度の相対関係を示す。BDF_{B5} 燃焼時の排気粒子中 PAHs 濃度は BDF₀ 燃焼時とほとんど変わらなかったのに対し, BDF_{B20} 燃焼時には濃度が減少した。しかし, Fig. 7 より, 単位空気量当たりの PAHs 濃度は, ベンゼン添加によりほとんど変化していなかったことが分かる。一方, 排気中粒子濃度は, BDF₀ 及び BDF_{B5} 使用時において大きな変化は見られないが, BDF_{B20} 使用時には BDF₀ 使用時に対して約 60% 増加

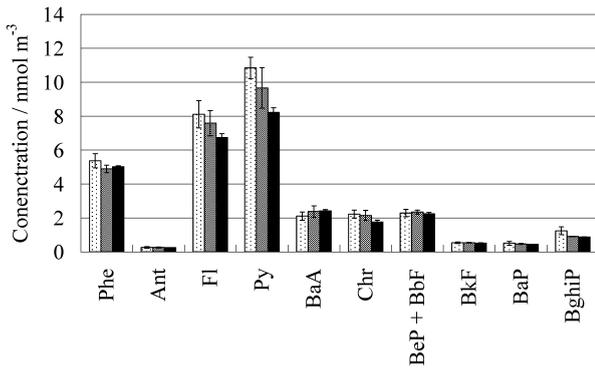


Fig. 7 Comparison of concentrations of PAHs emitted through the combustion process of BDF and BDF/benzene mixture fuel

black-dotted bars: BDF₁₀₀; gray bars: BDF_{B5}; black bars: BDF_{B20}. The concentration is assigned nmol m⁻³. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$). Abbreviations of the compounds are the same as in Fig. 2.

した。したがって、粒子重量当たりの排出 PAHs 濃度減少は BDF_{B20} 使用時における粒子濃度の増加によりもたらされており、PAHs の排出量そのものはベンゼン添加によりほとんど影響を受けていなかったと考えることができる。

3・4 変異原性試験

Fig. 8 に、BDF 及び PDF 燃焼排気粒子中 SOF に対するエームテストの結果を示す。4 通りの試験系 {TA100 (-S9), TA100 (+S9), TA98 (-S9), TA98 (+S9)} のもとで、EP₁₀₀ 中 SOF の変異原活性は、EP₀ 中のそれに対してそれぞれ、19, 15, 22, 17% にまで低減され、用いた菌株の種類又は代謝活性化の有無にかかわらず、BDF の使用により排気粒子の変異原性が大幅に抑制されることが判明した。このことはすなわち、本研究で測定対象とした PAHs・NPAHs に限らず、変異原性に対する寄与が大きい物質の排出が効果的に抑制されていることを示している。

3・5 燃料組成が排出 PAHs, NPAHs 及び 3-NBA 濃度に及ぼす影響

本研究では燃料以外の条件は一定に保たれていたため、排出される PAHs 濃度を左右する要因は燃料そのものの組成にあると考えられる。

PDF と BDF の相違点として、第 1 に燃料中の酸素含有量が挙げられる。PDF は大部分が直鎖の炭化水素及び芳香族炭化水素で構成され、酸素をほとんど含まないのに対し、BDF 中には 10% 程度の酸素が含まれている。ディーゼル機関において、PDF 中の直鎖炭化水素は燃焼時に短鎖のアルキルラジカルへと熱分解され、それらが環化・縮

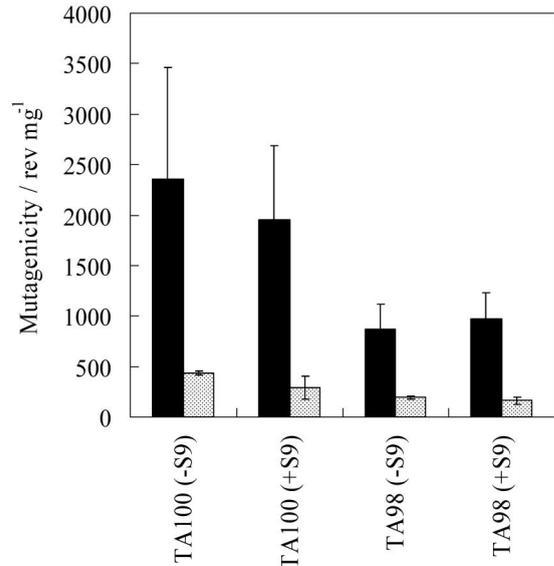


Fig. 8 Mutagenicity of soluble organic fraction of diesel-engine exhaust particles emitted through the combustion process of the fuels

black bars: BDF₀; gray bars: BDF₁₀₀. Error bars shown represent one standard deviations of the average ($n = 3$).

合を繰り返すことにより PAHs が生成すると考えられている²¹⁾。しかし、含酸素燃料の燃焼時には、熱分解生成物としてアルデヒドやケトンなどの酸化物が生成され、PAHs 前駆体である低級不飽和炭化水素の生成率が減少することが報告されている²²⁾。このように、BDF 燃焼時には炭化水素の環化・縮合が抑制され、排気粒子中 PAHs の濃度が減少したものと考えられる。また、酸素の存在が燃料の燃焼を促進することも、不完全燃焼によって生じる PAHs の濃度を減少させた一因であったと推察される。

また、ケトン構造を有する 3-NBA の排出抑制が効果的に行われなかったことも、同様に BDF に含まれる酸素が原因であると推測される。3-NBA は強力な変異原物質であり、大気中で検出される 3-NBA の主たる発生源はディーゼル燃料燃焼排気であると言われている²³⁾。酸素を含む環状化合物には、そのほかにもニトロジベンゾピラノン(ニトロ-6*H*-ジベンゾ[*b,d*]ピラン-6-オン)など強変異原性を有するものが報告されており²⁴⁾、そういった化合物に対しても同様に、BDF 使用による排出抑制効果を確認しておく必要がある。

第 2 の PDF と BDF における相違点として、燃料中の芳香族炭化水素含有率が挙げられる。BDF は直鎖のエステル化合物のみで構成されるのに対して、軽油には芳香族炭化水素が含まれている。しかし、BDF にベンゼンを添加することで、燃焼時の排出粒子濃度は増加したものの、実質的な PAHs 排出量は変化しなかった。使用燃料の硫黄含

有率が低い場合, PAHs のような可溶性有機成分以外の粒子組成はすすであると考えられている¹⁷⁾。したがって, 排出粒子濃度の増加は, すす生成量の増大によってもたらされたものと推測される。すすも PAHs と同様に, 環化した炭化水素が成長することによって生成すると考えられている。ベンゼンを出発物質とする反応経路としては, ベンゼンより生じるフェニルラジカルとアセチレンとの付加反応が連続的に起こるものと, ベンゼン環どうしが直接縮合を繰り返すものが知られている²¹⁾。燃料中にもともと芳香族炭化水素が含有されていたことで後者の反応が容易に進行し, 燃焼時におけるすすの生成が加速されたものと推測される。しかし一方で, すすの前駆物質である PAHs の発生量と粒子発生量が相関しなかった原因は不明であり, ディーゼル機関内におけるすす及び PAHs 生成機構の複雑さを反映しているといえる。

以上の結果より, 本実験における BDF 燃焼による PAHs の生成量は, 燃料中の芳香族含有量ではなく酸素含有量に強く依存して変化していたものと考えられた。一方で含酸素燃料である BDF は, 強変異原物質である 3-NBA の排出削減に対してはあまり有効でない可能性が示唆された。3-NBA のように酸素を含む強変異原性環状化合物の, BDF 燃焼時における排出傾向については, 今後更なる検討を重ねていく必要がある。しかしながら, BDF 燃焼時には排気粒子中 SOF の変異原活性が大幅に抑制されたことから, BDF を軽油の代替燃料として利用することにより, 寄与の大きい変異原物質の排出を抑えることができ, ディーゼル燃料燃焼排気が生体へ及ぼす影響を効果的に低減できるものと期待される。

NPAHs の分析に関して便宜を図ってくださった金沢大学大学院自然科学研究科の早川和一教授, 並びに NO_x 測定に関して便宜を図ってくださった(株)堀場製作所の中村博司氏に深謝します。なお, 本研究の成果の一部は大阪府立大学 21 世紀 COE プログラム「水を反応場に用いる有機資源循環科学・工学」並びに環境省廃棄物処理等科学研究費補助金によるものである。

(2004 年 10 月, 第 45 回大気環境学会年会, 2005 年 7 月, 第 14 回環境化学討論会, 2005 年 12 月, 2005 環太平洋国際化学会議において一部発表)

文 献

1) X. Shi, X. Pang, Y. Mu, H. He, S. Shuai, J. Wang, H. Chen, R. Li: *Atmos. Environ.*, **40**, 2567 (2006).

- 2) J. Bünker, J. Krahl, H. Franke, A. Munack, E. Hallier: *Mutat. Res.*, **415**, 13 (1998).
- 3) L. Turrio-Baldassarri, C. L. Battistelli, L. Conti, R. Crebelli, B. D. Berardis, A. L. Iamiceli, M. Gambino, S. Iannaccone: *Sci. Total Environ.*, **327**, 147 (2004).
- 4) T. D. Durbin, J. M. Norbeck: *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1686 (2002).
- 5) W. G. Wang, D. W. Lyons, N. N. Clark, M. Gantam: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 933 (2000).
- 6) T. D. Durbin, J. R. Collins, J. M. Norbeck, M. R. Smith: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 349 (2000).
- 7) J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, J. Bünker, M. Bahadir: *Fresen. Environ. Bull.*, **11**, 823 (2002).
- 8) X. Pang, X. Shi, Y. Mu, H. He, S. Shuai, H. Chen, R. Li: *Atmos. Environ.*, **40**, 7057 (2006).
- 9) J. Bünker, M. M. Müller, J. Krahl, K. Baum, A. Weigel, E. Hallier, T. G. Schulz: *Mutagenesis*, **15**, 391 (2000).
- 10) 小林 剛訳: “WHO 環境保健クライテリア・ディーゼル燃料及び排出物”, p. 13 (1999), (丸善); Environmental Health Criteria 171: “Diesel Fuel and Exhaust Emissions”, (1996), (World Health Organization, Geneva).
- 11) J. Bünker, J. Krahl, K. Baum, O. Schröder, M. Müller, G. Westphal, P. Ruhnau, T. G. Schulz, E. Hallier: *Arch. Toxicol.*, **74**, 490 (2000).
- 12) C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, Y. Maeda: *Ultrasonics Sonochem.*, **12**, 367 (2005).
- 13) T. Kameda, N. Takenaka, H. Bandow, K. Inazu, Y. Hisamatsu: *Polycycl. Aromat. Compd.*, **24**, 657 (2004).
- 14) T. T. Hien, L. T. Thanh, T. Kameda, N. Takenaka, H. Bandow: *J. Ecotechnol. Res.*, **11**, 125 (2005).
- 15) N. Tang, A. Toriba, R. Kizu, K. Hayakawa: *Anal. Sci.*, **19**, 249 (2003).
- 16) E. Sendzikiene, V. Makareviciene, P. Janulis: *Renew. Energ.*, **31**, 2505 (2006).
- 17) 野田 明, 阪本高志, 堀 重雄, 佐藤辰二, 河合英直: “バイオディーゼル燃料 (BDF) 使用時における排出ガス等への影響調査”, 独立行政法人交通安全環境研究所平成 15 年度受託研究成果集, (2004).
- 18) Certificate of Analysis, SRM2975 Diesel Particulate Extract (2000), (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD).
- 19) 秋山賢一: 大気環境学会誌, **35**, A73 (2000).
- 20) A. Christensen, C. Östman, R. Westerholm: *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 1206 (2005).
- 21) H. Richter, J. B. Howard: *Progr. Energy Combust. Sci.*, **26**, 565 (2000).
- 22) 北村高明, 伊藤貴之, 千田二郎, 藤本 元: 自動車技術会論文集, **32**, 37 (2001).
- 23) T. Enya, H. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirayama, Y. Hisamatsu: *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2772 (1997).
- 24) D. Helmig, J. Lopez-Cancio, J. Arey, W. P. Harger, R. Atkinson: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2207 (1992).

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitrated Polycyclic Aromatic Compounds in Diesel-engine Exhaust Particles from Combustion Process of Biodiesel Fuel

Takayuki KAMEDA^{1,3}, Takeshi NAKAO², Carmen STAVARACHE¹, Yasuaki MAEDA¹,
To Thi HIEN¹, Norimichi TAKENAKA¹, Kenji OKITSU¹ and Hiroshi BANDOW¹

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531

² Department of Applied Materials Science, School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531

³ Present address, Division of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received 7 August 2006, Accepted 29 January 2007)

In this study, we carried out measurements of genotoxic organics, *i.e.* 11 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 8 kinds of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs), and 3-nitrobenzanthrone (3-NBA), in diesel-engine exhaust particles (DEP) from combustion processes of biodiesel fuel (BDF) synthesized from vegetable oils, petroleum diesel fuel, and their mixtures. All PAHs and NPAHs in the DEP collected decreased with increasing the content of BDF in the fuel. The reduction rates of PAHs and NPAHs emitted from the diesel-engine by replacing the PDF to BDF were in the range from 44 to 89%. While the reduction rate of 3-NBA, which is one of the oxy-aromatic compounds, was lower than those of PAHs and NPAHs, it was only 20%. PAHs can be generated by the cyclization and/or polymerization of hydrocarbons, especially of aromatic hydrocarbons, when fuels incompletely burn. However, BDF containing 20 vol.% of benzene showed no increase of PAHs and NPAHs emission compared to the BDF without benzene through the fuel-combustion process. This fact indicates that the drastic reduction of PAHs and NPAHs by using BDF is not due to the content of aromatics in the fuel, but the high oxygen content in its molecular structures. The mutagenic activity of the soluble organic fraction of the DEP also remarkably decreased with increasing of the BDF contents in the fuel. It is apparent from the results that BDF is a quite effective alternative fuel to reduce the genotoxic potentials of DEP.

Keywords : biodiesel fuel ; polycyclic aromatic hydrocarbons ; nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons ; diesel exhaust particles ; 3-nitrobenzanthrone.