

9. 移動発生源計測技術の開発

(研究期間 平成9年度～平成13年度)

文部科学省 科学技術振興調整費

環境エネルギー部

小高 松男

エネルギー技術研究室

阪本 高志

動力システム研究室

堀 重雄

エミッション技術研究室

小池 章介

化学物質安全特性予測基盤の確立に関する研究

2. 化学物質環境有害性予測手法に関する研究

(1)環境内科学物質の計測技術

③移動発生源計測技術の開発

1. 研究目的

ベンゼン、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒド、ベンゾ(a)ピレンや含窒素化合物等は癌原性など健康への影響が懸念される物質であり、自動車排出ガス中にも存在することから、これらの環境への影響を評価することは急務である。そのためには排出挙動を正確に把握する必要があるが、自動車排ガス中には分析干渉成分が多量に存在するため、干渉成分の影響を除去し、正確で迅速な計測方法を確立する必要がある。このため本研究では検出器そのものの特性や対象成分の特性を適切に利用した捕集・検出・定量方法を用いて高精度で信頼性の高い計測技術を開発するとともに、これら有害物質の移動発生源からの排出実態も把握する。

2. 研究方法

1) 自動車排気中有害成分のうちベンゼンおよび1,3-ブタジエンを対象とし、GC-MSによる分析条件を検討し、試作した捕集装置により触媒前後の実排ガスを捕集することにより吸着剤捕集GC-MS分析法の有効性を検討するとともに排出実体を把握する。

2) 自動車排気中B(a)P分析における前処理方法の検討を行うとともに捕集時のアーティファクトおよび捕集条件を合成軽油および市販軽油を使用し燃料中の硫黄及びピレン濃度を変えることにより把握し、さらに気相および固相を同時に捕集するPAHの全量捕集装置を考案しPAHの存在状態を明らかにするとともに排出実体を把握する。

3. 研究成果。

3. 1 排気中炭化水素の捕集・分析方法に関する研究

3. 1. 1 はじめに

今後排気規制が強化され、それに見合った排気ガス浄化技術の進歩により、ますます低濃度化することが予想される自動車排気中炭化水素の分析方法を前もって検討しておくことは重要である。低濃度化した炭化水素を計測するため、その妨害成分となる希釈空気中に含まれるバックグラウンド炭化水素類の影響をできるだけ除く必要があるため、排気中から直接サンプリングする装置を試作した。その装置を用いて、暖機時の排気系での炭化水素の挙動を把握するために、触媒前後ガスについての分析を行った。その結果について報告する。

3. 1. 2 試作装置の概要および実験方法

自動車排気中炭化水素の分析において、キャニスターやバッグへ捕集し、保存するのでは NO_2 等反応性の高い共存ガスとの反応により不安定な炭化水素濃度が変化することが考えられる。図 3.1 にバッグに捕集し、その直後の分析下結果(A)と、24 時間後の GC-FID により分析した結果(B)およびその差クロマトグラム(A-B)を示す。図より明らかなように保存により 1,3-ブタジエンや高沸点成分ピークが減少していることがわかる。また、低濃度化した炭化水素を計測するため、その妨害成分となる希釈空気中に含まれるバックグラウンド炭化水素類の影響をできるだけ除く必要があるため、排気中から直接サンプリングする方法を採ることとした。直接排気をサンプリングするときに問題になるのは排気中の水の影響である。まず、膜チューブ(ナフィオンドライヤー)を用い排気中から水

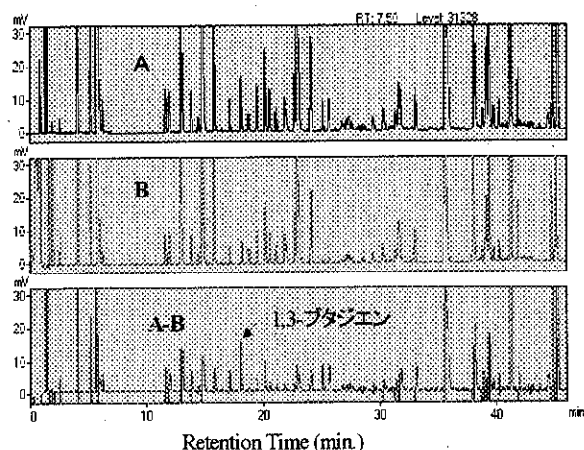


図 3.1 バッグ捕集後の経過時間によるクロマトグラムの変化

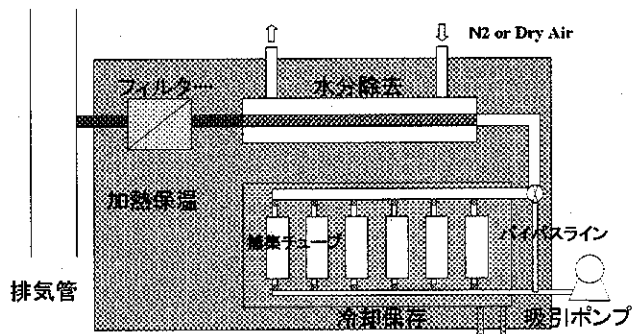


図 3.2 直接排気炭化水素捕集装置の流路概念図

蒸気を除き、水分影響を出来るだけ除いたのち吸着剤により捕集を行う装置を試作した。捕集装置流路の概念図を図 3.2 に装置の概観を図 3.3 に示す。捕集時間は 1 秒単位で 0~999 秒の間に設定でき、捕集および保存温度は室温から -20°C の間で 1°C ごとに任意に設定できる。捕集ラインは 2 系統で各ラインにチューブは 6 本ずつ装着できる。捕集チューブは 89mmL×内径 4mm (スペルコ製) のガラスチューブを使用し、捕集剤は高沸点成分捕集剤、中沸点成分捕集剤、低沸点成分捕集

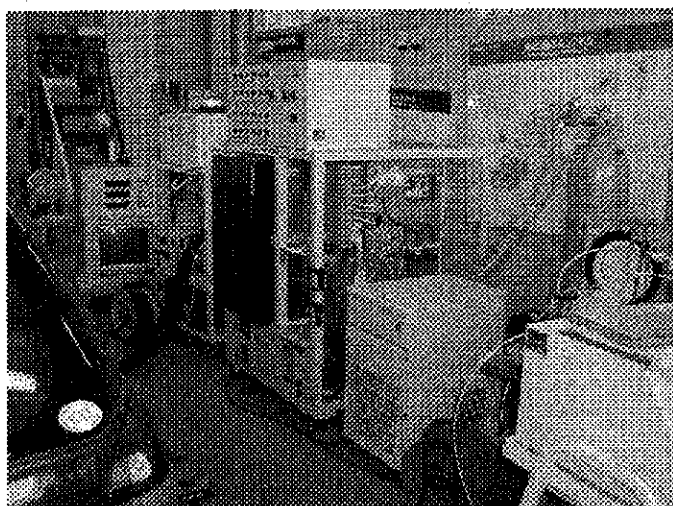


図 3.3 装置の概観

剤の三種を石英ウールの仕切りおよび栓により詰め使用した。高沸点成分捕集剤としては CarbotrapC60/80、CarbotrapC20/40、Tenax TA60/80 を中沸点成分捕集剤としては CarbotrapB60/80、Carbotrap20/40 を、低沸点成分捕集剤としては CarbosieveS III 60/80、Carboboxen1000 60/80、Carboboxen569 20/45 を使用した。捕集剤の前処理はGC装置のカラムオープンを利用して一度に6本処理できる装置を製作し、360℃で8時間ページすることにより行った。ページの完了はGC-MSのベースラインにピークが存在しないことで確認した。ページ温度がこれよりも高いとTenaxTA60/80に変色が生じた。捕集後の計測方法としては、加熱脱着GC-MS分析法（島津TD1-TS:TD1:GC-17A:QP5050-A）を採用した。ただし、図3.4に示すように、他の研究者によるベンゼンの高濃度蒸気放出によりバックグラウンドにベンゼンのクオンタミネーションによるピークが出現したがサンプリングチューブの部分にN₂ガスでページすることにより防ぐことができた。また、ベンゼンの定量分析には重水素化ベンゼンを内部標準として

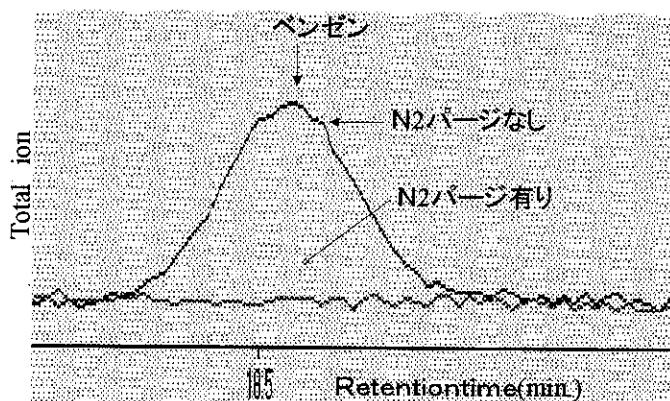


図 3.4 N₂ ページによる試料導入時室内空気汚染によるクオンタミネーションの低減

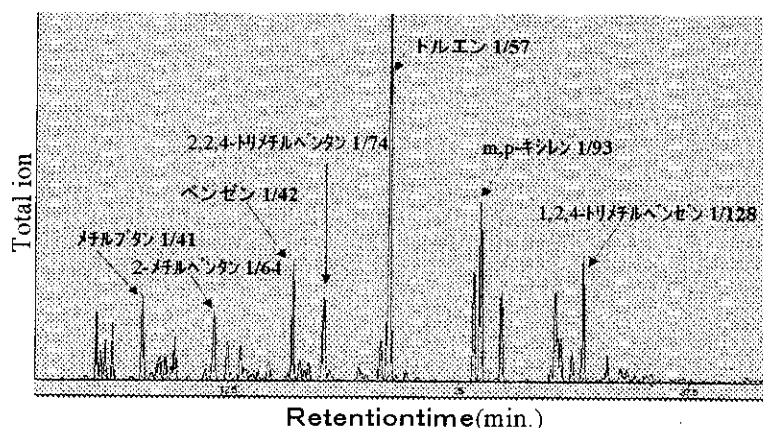


図 3.5 暖機後ID運転時に捕集した触媒前後ガス中炭化水素のクロマトグラムとその代表的な成分の濃度比

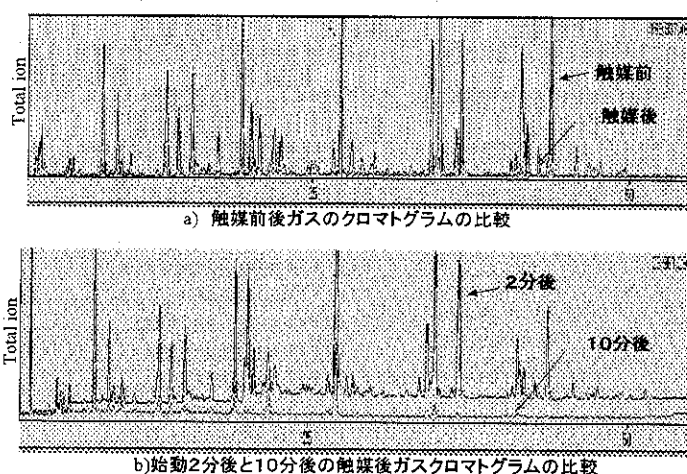


図 3.6 始動後ID運転時排気中炭化水素クロマトグラムの比較

M=84 のピーク値とM=78 のピーク値との比を用いた。捕集実験は供試ガソリン乗用車をシャシダイナモメータ上で 11 モード 10 サイクル走行し、十分暖機した後の I D 運転およびエンジン始動直後からの I D 運転時に行い、炭化水素類の暖機後の触媒による浄化と始動直後からの排出状況の把握を行った。

3. 1. 3 結果及び考察

(1) 吸着剤による捕集実験

サンプリングや分析中に問題となる排気ガス中水蒸気の除去効果の確認は以下のように行った。I D 運転時の実排ガスを用い、実際のサンプリングと同じように二重チューブの二重部分に乾燥空気を流しながら中空膜チューブを通してサンプルガスの吸引捕集を行う。捕集部を -20°C に保持し、10 分間吸引を行い、ガラスサンプルチューブ部に水分の凝縮凝固が発生しないことにより排気中水蒸気は -20°C の氷の蒸気圧以下になっていることが確認できた。

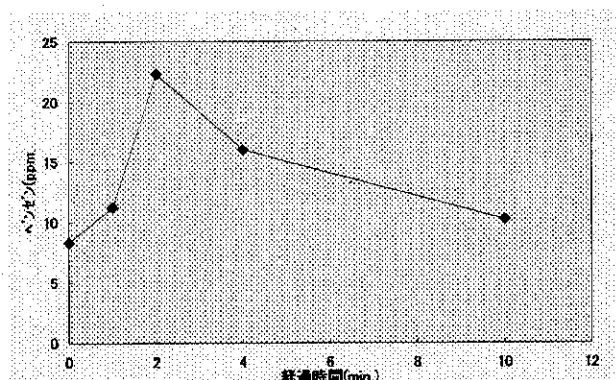


図 3.7 始動後 I D 運転時の排気中ベンゼン濃度

(2) 暖機後 I D 運転時の場合

暖機後 I D 運転時に採取した触媒前後ガスの分析結果クロマトグラムを図 3.5 に示す。図中成分名の後に示した値は触媒前後ガスでのトータルイオンピーク高さの比で成分濃度比とみることができる。ベンゼンやメチルブタンのように $1/40$ ぐらいのものから 1,2,4-トリメチルベンゼンの $1/128$ のように分解しやすいものまで分子の化学的性質によって触媒での反応性も大いに異なることがわかる。

(3) 始動時 I D 運転時の場合

エンジン始動後の触媒前後クロマトグラムを図 3.6 に。触媒後ベンゼン濃度の経過時間変化を図 3.7 に示す。図から明らかなように各成分とも始動直後に高濃度に排出されることがわかる。ベンゼンの排出濃度は始動後 2 分程度になり最高濃度を示し、その後徐々に減少するが、アイドリング運転により触媒温度が上昇せず 10 分後でも高濃度のまま排出される。

3. 1. 4 本節のまとめ

自動車排気から直接捕集できる捕集装置を試作し、実排ガスに適用した結果を以下にまとめると、

- 排気中の水分影響を抑えるために中空膜チューブは有効に機能する。
 - ベンゼンの定量に重水素化ベンゼンを使用するのは有効である。
 - 暖機後の I D 運転時の炭化水素は化合物ごとに浄化のされ方が異なる。低沸点なものほどまた安定なものほど浄化されにくい。
 - 始動後の I D 運転では始動直後にベンゼンの排出濃度が増大する。
- となる。

3. 2 排気中多環芳香族炭化水素の捕集方法に関する研究

3. 2. 1 はじめに

ディーゼル車から排出される多環芳香族炭化水素 (PAH) については、人体影響の観点から先に環境庁の優先未規制有害物質 22 物質中にベンゾ(a)ピレンが指定されており⁹⁾、自動車排ガス中の PAH に関して、その排出実態を把握し有効な低減対策を行うことが緊急の課題となっている。

一方、ディーゼル車からの PAH の測定方法に関しては未だ不明な部分が多い。そこで本研究では PAH のニトロ化反応について分子軌道法を用いて検討した結果、NPA の生成しやすい異性体の種類や反応性を推定することができ、実際の自動車から排出される NPA 間の排出濃度比率を説明できる結果が得られた。また、捕集中のアーティファクトを注意すべき PAH の予想を行った。さらに、合成燃料に硫黄分及びピレンを添加しエンジンを運転し捕集実験を行うことにより、アーティファクトの存在を実験的に検証した。また、ソックスレー法に替わるフィルターからの抽出方法として手法として高速溶媒抽出 (Accelerated-Solvent-Extraction) 法の適用性の検討を行い、さらにダイリューショントンネルを用いた捕集方法のコンディショニングおよび再現性に関して検討を行うとともに、フィルター上に PAH を捕集する時のネガティブアーティファクトと考えられる気相の PAH を捕捉するために吸着剤を使用する方法を検討し排出実体を把握した。

3. 2. 2 分子軌道法による取り扱い

分子に関するいろいろな量子論の問題を取り扱うには、(1)式で示すシュレディンガー方程式を解かなければならない。

$$H\Psi = \varepsilon \Psi \cdots (1)$$

ここに、 H はハミルトニアン、 Ψ は波動関数、 ε はエネルギーを表す。

通常、多体問題を解くために種々の近似を用いなければならないが、分子を取り扱うときには原子に対する軌道の線形結合で分子に属する電子の軌道を記述 (LCAO法) するのが一般的であり、ハートリー・フォックの近似を用いて 1 電子近似のハミルトニアンにより計算を行う。ハミルトニアンは原子単位で書けば次式で表される。

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -1/2 \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M Z_{\alpha} / (R_{\alpha} - r_i) + v(r_i) \right\} \cdots (2)$$

ここに、 Z_{α} は核 α の電荷、 R_{α} は核 α の位置ベクトル、 r_i は電子 i の位置ベクトル、 $v(r_i)$ は電子 i が感じる他の電子によるポテンシャルである。

(2)式のハミルトニアンはその中に自分自身の波動関数の影響を受ける $v(r_i)$ 項が存在するため、これらの計算を精度よく実行するためには自己無撞着場 (SCF) の方法が不可欠であり、さらに近似を上げるためには配置間相互作用 (CI) の計算も必要になる。これらの計算を新たな近似を用いなくて実行するのが非経験的分子軌道法 (ab initio 法) であり、反応の遷移状態などの計算にはこの方法が望ましいと考える。しかしながら、これらの計算を大規模な分子系で実行するのは難しい。そこで、重なり積分等を種々のパラメータで近似し、計算量を大幅に減らした半経験的分子軌道法プログラムを選択し、その

いくつかをパッケージとしたMOPAC (J.P. Stewart やM.J.S. Dewar により開発¹⁾) を用い、グラフィカルユーザーインターフェイス (GUI) としてCACHeシステム (CACHe Scientific 製) を採用し計算を行った。また、反応性を特徴づける指標として、フロンティア電子密度²⁾ 及びそれとほぼ同時期に福井等によって導入され芳香環を持つ化合物の反応性に対する指標として優れた、スパーデローカライズビリティ (S_r)³⁾ を用いることにした。親電子反応に対するS_rは次式で示される。

$$S_r^{(E)}(x) = 2 \sum_{i=1}^{HOMO} \phi_i(x)^2 / (\alpha - E_i) \quad \dots (3)$$

ここに、 $\phi_i(x)$ は*i*番目の分子軌道関数、 E_i はその軌道のエネルギー、 α は反応試薬のLUMOエネルギーである。

この計算結果をGUIを用いて表示すると視覚的に理解することができる。

3. 2. 3 PAHの分子軌道計算とその解釈

① PAHのフロンティア電子密度の計算

まず、分子軌道法を用いてPAH類の計算を行いニトロ化の反応位置の予測を行った。

MOPACを用いて計算したPAHの親電子置換反応に対するフロンティア電子密度を図-3.8に示す。図-3.8中に示した番号はIUPAC命名法による置換位置番号である。

芳香族化合物の置換反応では、フロンティア電子として親電子置換反応にはHOMOが、親核置換反応にはLUMOが、ラジカル反応には両者の和が反応性に最も大きく影響する。PAHのニトロ化反応はNO₂⁺による親電子反応と考えると図-3.8のフロンティア電子密度から、ビフェニル(BP)では4, 4'の位置が、アントラセン(Ant)では9, 10、ナフタレン(Nap)では1, 4, 5, 8、フルオレン(Flo)では2, 7、フェナントレン(Phe)では9, 10、フルオランテン(Fla)では3, 4、ピレン(Py)では1, 3, 6, 8、ベンゾ(a)ピレン(B(a)P)では6の位置がそれぞれ最もニトロ化を受けやすいと予想できる。表3.1にデ

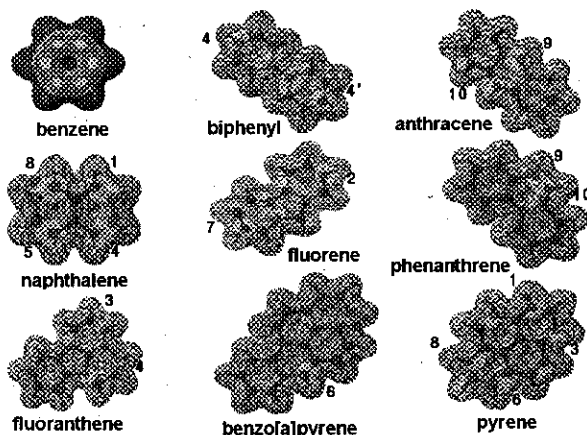


Fig. 3.8 Frontier electron density of PAH and substitution position (IUPAC nomenclature).

Table 3.1 Concentration of PAH and Nitroarene in diesel exhaust emission

PAH	Conc. (μg/L)	NPA	Conc. (μg/L)
Biphenyl	-	4-nitrobiphenyl	~0.06
Fluorene	1.2~40	2-nitrofluorene	<0.01
Phenanthrene	1.0~100	9-nitrophenanthrene	-
Anthracene	0.1~13.2	9-nitroanthracene	0.19~0.90
Fluoranthene	0.1~74	3-nitrofluoranthene	<0.01
Pyrene	0.07~78	1-nitropyrene	0.13~1.32
Fla/Py = 1		3-NFa/1-NP ≤ 0.1	
Phe/Ant = 1.0		9-NPh/9-NA ≤ 0.1	

ディーゼル排気中のPAHおよびNPAの濃度を示す。表に示すようにディーゼル排気中からは4-ニトロビフェニル(4-NB)、9-ニトロアントラセン(9-NA)、2-ニトロフルオレン(2-NF)、3-ニトロフルオランテン(3-NFa)、1-ニトロピレン(1-NP)が検出されており、上記予想が正しいことを示している⁴⁾。なお表3.1のPAH濃度は文献5)の値を用いた。

② PAHのSrの計算と反応性の予測

フロンティア電子密度は分子内の反応性の指標としてはかなりよい予測を与えるが、異なる分子同士の反応性としてはよくない。ところが、Srは遷移状態の安定化エネルギーを考慮した指標であるため、出発物質のエネルギー状態や反応によるエントロピー変化等が類似した反応間の起りやすさを半定量的に表現できる。すなわち異なる分子間の反応性の指標になると考えられる。表-3.1に示すようにディーゼル粒子状物質中のNPAの分析において9-NAと1-NPが分析を行った他のNPAに比べ多量に検出された。そこで、4員環としてFlaとPy、3員環としてPheとAntを対比してこの手法の妥当性を検証することとした。これらPAHのニトロ化反応に対するSrを図3.9に示す。PyとFlaは表1からディーゼル排気中ではほぼ等しい濃度を示しているが、図3.9に示すように、FlaよりもPyの方がニトロ化を起こしやすいことが明確に見て取れる。また、1-NPの方が3-NFaよりも10倍以上高濃度であり、推定した通りに反応が進行し

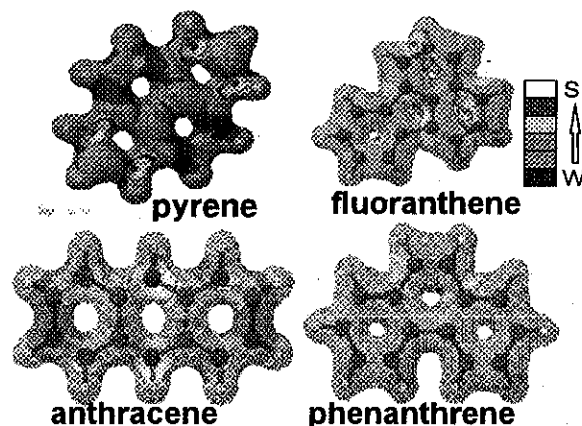


Fig.3.9 Sr of PAH for nitration

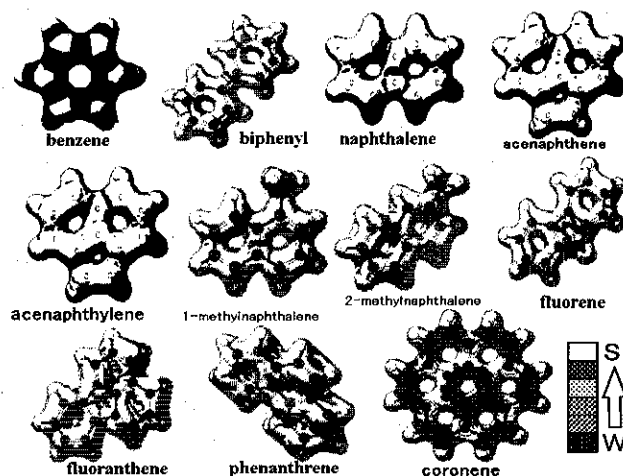


Fig. 3.10a. Sr of PAH for nitration (less reactive).

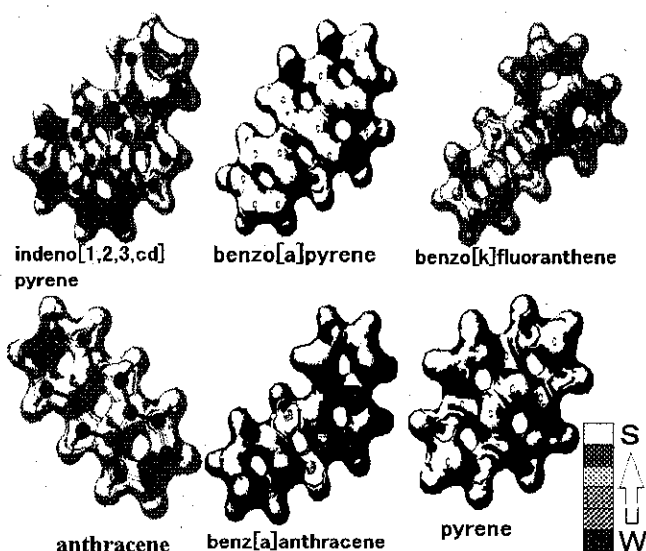


Fig. 3.10b Sr of PAH for nitration (moderate reactive).

たを考える。

ディーゼル排気中の Phe 濃度は、同様に Ant より 1.0 倍程度大きい⁵⁾にもかかわらず 9-NA は 9-NPh よりも 1.0 倍以上高濃度である。これは、Phe の方がナフタレン起源の反応経路が 2 系統存在し、さらに、ビフェニル経由の反応経路も存在するのに対し、Ant の生成経路はナフタレン起源の 1 系統のみと考えられるため、エンジン内では Ant よりも Phe をより生成しやすいと考えられる。しかしながら、Ant は図 3.9

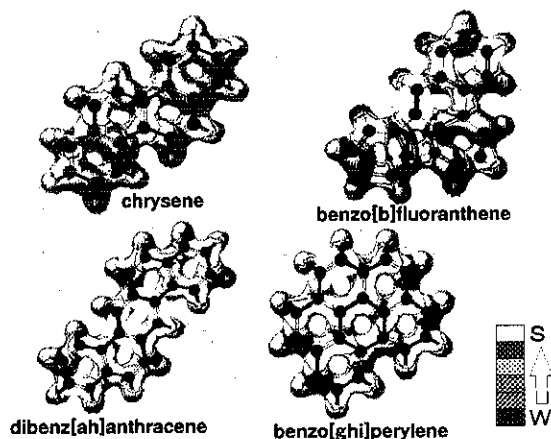


Fig. 3.10c Sr of PAH for nitration (highly reactive).

に示すように Py よりもさらにニトロ化を起こしやすいと推定できる。すなわち、Ant は生成したとしても Phe よりも何十倍もニトロ化反応等で消費されやすい。これにより親化合物の Phe/Ant の比が大きいにも関わらず、9-NA が（親化合物 Ant 程度）高濃度に計測される事実が上記モデルによるニトロ化が Ant に対して速やかに進行したためとして説明できる。

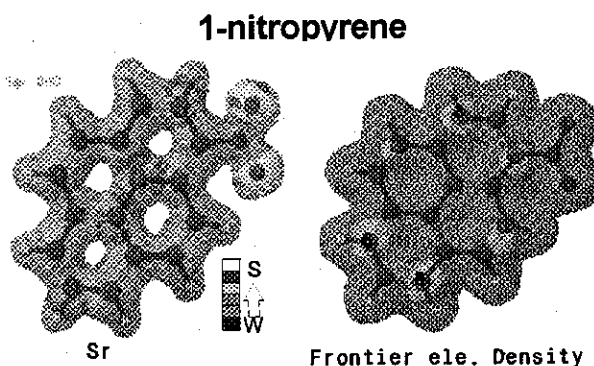


Fig. 3.11 Sr and frontier electron density of 1-NP

これらの結果から、PAH の NO_2^+ によるニトロ化反応モデルは、2-ニトロピレンを生成するような大気中でのニトロ化反応とは異なり、自動車から排出される NPA 類の生成反応モデルとして妥当であると考えられる。

これらの PAH の反応性と関連して、計測手法上注意すべきことは、捕集操作中にもこれらの反応が生じる可能性があることであり、1-ニトロピレンの捕集中に、排出量とほぼ同程度の正のアーティファクトを生

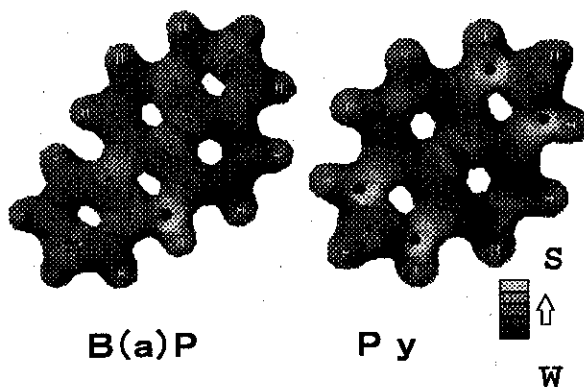


Fig. 3.12 Sr of B(a)P and pyrene for nitration.

じた場合があった⁶⁾。これは捕集中に Py がニトロ化を受けて生じた現象と考える。すなわち、Py と同程度もしくはそれ以上の反応性を持つ物質は捕集中のアーティファクトに注意を払う必要があることを示す。このような現象が他の PAH でも発生するかを本手法を用いて調べた。図 10a-10c にディーゼル排気中に観られる PAH を S_r による反応性で類別し表示した。ベンゾ (a) ピレン (B(a)P) は図から明らかなように 6 の位置がニトロ化を受けやすく、Py と同程度の反応性活性原子を持つ。坂本等は気相モデル実験において石英繊維ろ紙上でこの反応を確認している⁷⁾。反応性がこれより高いと考えられる PAH やそのニトロ化物の計測においては、捕集中に変化を起こす可能性が高い。すなわち、これらの化合物の排出実態を把握するためには、ニトロ化等の反応を未然に防ぐなど工夫を施し捕集を行う必要があると考える。

また、このような場合の反応性の予測には本手法が適用可能であると考えられる。

次に、一度ニトロ化した PAH の反応性がどのように変化するかを Py を例として示す。

図 11 に Py のニトロ化物である 1-ニトロピレンの S_r と HOMO 電子密度を示す。この結果から、第二のニトロ化反応は起りにくいことが判り、反応性は低いがジニトロ化を起すとすれば 3、6、8、次に 4、10 の位置であることが推定できる。実際のディーゼル排気粒子状物質中には 1,3-、1,6-、1,8- のジニトロ体が 1-ニトロピレンの 200 分の 1 程度検出されており⁸⁾、予測の妥当性を示している。

3. 2. 4 実験による検証

自動車排気中のベンゾ (a) ピレン等の PAH をフィルター捕集するときのアーティファクトの存在を実験的に調べるために、PAH を含まない合成潤滑油と nC14, nC15 を主成分とする合成燃料にピレンを添加し、排気中の硫黄分の濃度を変えるためにターシャリーブチルジスルフィドの添加量を変えた燃料を調整し、捕集実験に使用した。フィルターには石英繊維フィルターを使用した。図 12 に実

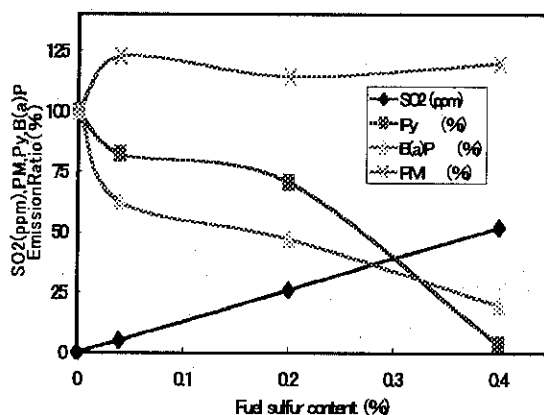


Fig. 3.13 Effect of fuel sulfur content for PAH concentration ratio in exhaust emission.

験で比較する B(a)P と Py の理論的検討結果を示す。B(a)P は Py と同程度のスーパーデローカライゼビリティの反応活性点をもつが Py の方が活性点が 4 倍多いため Py の方がアーティファクトを起こしやすいと考えられる。捕集した PM、B(a)P、ピレン (Py) を燃料中の硫黄含有率 (排気中の SO₂ 濃度に対応) に対して、硫黄添加なしの時の値に対する比でプロットしたのが図 13 である。B(a)P、Py とともに排気中の SO₂ 濃度の増加とともに排出濃度比が低下している。図 13 から B(a)P よりも Py の方が傾きが大きく、理論との一致を示している。ただし、今後、燃料の低硫黄化が進めば排気中 PAH 捕集時の反応による負のアーティ

ファクトは大きな問題ではないことも明らかになった。なお、排気中ニトロ PAH の捕集については今後燃料が低硫黄化しても親 PAH の 1/100 程度の濃度であるため問題となる可能性が高いため生成に関与するファクターを検討し、アーティファクトを十分小さくした捕集方法を検討する必要があることをしめしている。

3. 2. 5 実験方法

供試エンジンは既報と同一のものをを用いた¹⁰⁾。運転条件の安定性に留意し、希釈トンネルを用いて、排出される粒子状物質（以下 PM という）およびフィルターを通過するガス状炭化水素類をテフロンコーティングフィルター（PALLFLEX TX40H120-WW）および吸着材（アンバーライト XAD-2 樹脂）に捕集した。捕集に際しては、PM 捕集に影響を及ぼすサンプル点の温度を 52℃以下で、なるべく一定に保持するよう運転条件に応じて希釈トンネルの希釈比を調整した。捕集した PM フィルターおよび XAD-2 樹脂の分析操作手順を図 3.14 に示す。エンジン定常運転条件（エンジン回転数 1000rpm で 25% 負荷および 75% 負荷）で PM を捕集したテフロンコーティングフィルターを 2 等分にカットし、それぞれをソックスレー法と ASE 法により抽出し、各 PAH の定量を行った。燃料は PAH 含有量の少ない特殊燃料（Fuel A）および市販の JIS 2 号軽油（Fuel B）¹¹⁾ とそれにピレンおよび硫黄試薬を添加したものも用いた。

3. 2. 6 実験結果および考察

(1) ASE 法の適用性

ASE 法とソックスレー法による測定値の比較結果を図 3.15 に示す。Phe, Py, B(a)P ともに、いずれも相関係数は大きく両者の相関はよいことがわかる。一方、一次直線の傾きは 3 員環

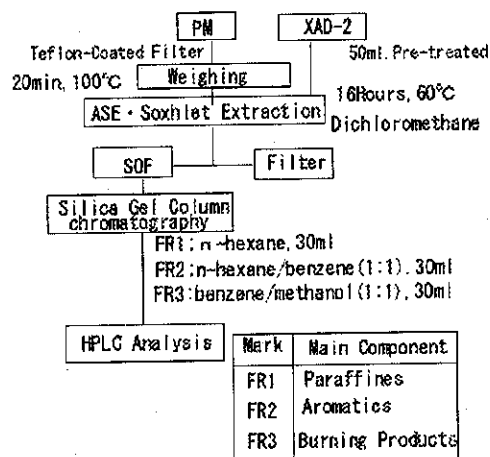


図 3.14 PM および XAD-2 樹脂の分析前処理操作

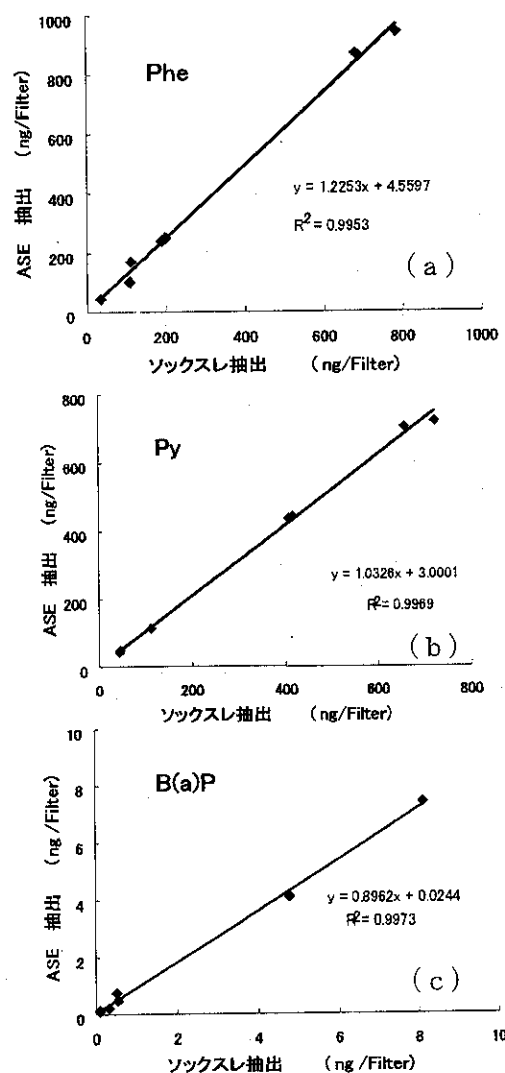


図 3.15 抽出方法の違いによる PAH 測定結果の比較

る PAH の測定では、排気中の含有量が微量でかつ存在形態が周囲温度等の各種の要因で変化しやすいため、PAH の捕集系および PAH 分析手法による測定値のばらつきが問題となる。そこで、2通りの負荷条件で定常運転を行い、連続した5回の捕集試料により、本 PAH 測定の再現性について検討した。その結果を表 3.2 に示す。また、それぞれの測定値を実験順に図 3.16 に示す。PAH については B(a)P のみを図示している。表 3.2 に示した各 PAH 変動係数の値は、これまで報告されている他の実験結果と比較して同等か良好な値を示した。このことは、本捕集システムおよび分析手法を含めた実験結果の信頼性はおおむね良好であると考えられる。

しかしながら、低負荷時のデータでは PM および各 PAH は回数を重ねるごとに排出量が増大し、高負荷時はいったん増大した後、徐々に減少する傾向を示した。この傾向は前処理を含む分析操作に起因するとは考えにくく、ダイリュショントンネルを含む捕集系ならびに供試期間を含む試験装置に起因する傾向と考える。ここに示した実験は排ガス分析等で行われる暖機運転を十分行った上でさらに一つの運転条件のみで数時間におよんでおり、実験系内にシンクやリザーヴァーを多数含むエンジン実験での定常運転実験の困難さを示すものである。

表 3.2 に示すデータの変動係数はこれらのことを反映して低負荷運転時は高負荷運転より 2～3 倍大きい値を示している。また、ベンゾ(ghi)ペリレン (B(ghi)Pe) のみ高負荷運転における変動係数が高い理由は、検出限界に近い濃度で計測せざるをえなかったためと考えられ、今後さらに分析条件を検討する必要がある。

(3) フィルター捕集時の PAH の存在状態
自動車エンジンから排出される PAH をフィルターで捕集する場合、蒸気圧の高い(環数の少ない)PAH についてはフィルターに捕集できる部分 (Filter

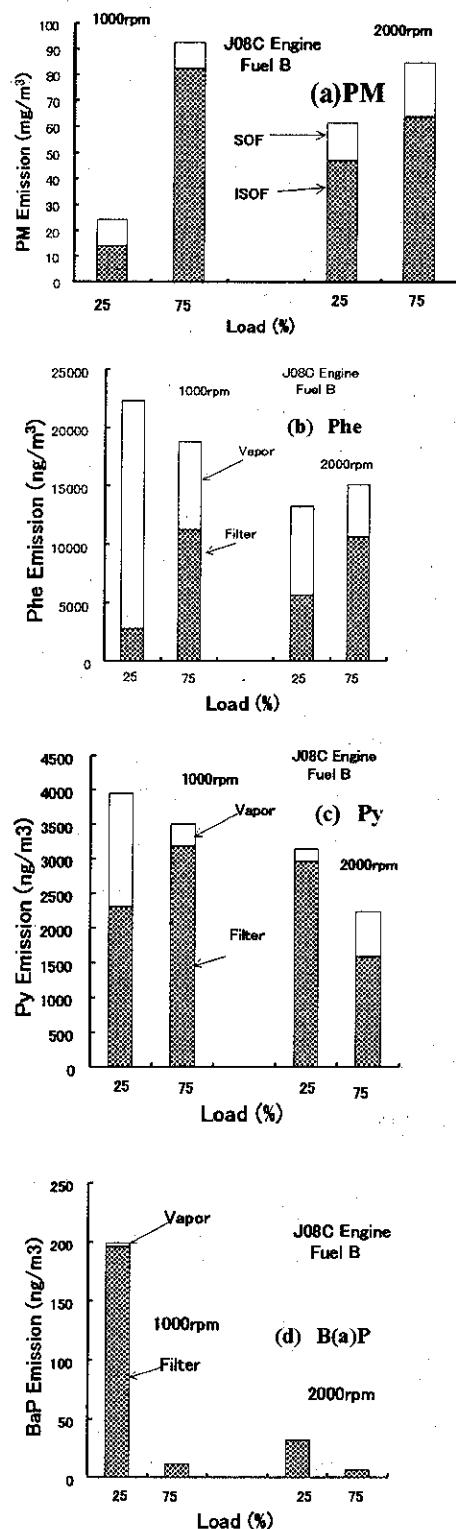


図 3.17 定常運転時の PM および PAH 排出量

表 3.2 再現性確認結果(Filter-PAH n=5)

エンジン運転条件		PM	ISOF mg/m3	SOF	Phe	Py	BaP ng/m3	BghiPe
1000rpm-25%Load	平均値	24.198	13.86	10.33	2276	1763	170.4	243.7
	標準偏差	5.41	3.36	2.13	558	484	33	41.5
	変動計数(%)	22.4	24.2	20.6	24.5	27.5	19.4	17
1000rpm-75%Load	平均値	90.59	82.46	10.13	9776	3291	11.47	10.75
	標準偏差	7.46	10.07	0.95	1007	433	0.42	4.05
	変動計数(%)	8.2	12.2	2.4	10.3	13.2	3.7	37.7

Phe の場合には約 1.2 と ASE 法の値がソックスレー法の値よりやや高く、4 員環 Py の場合は傾きが約 1 と両者の値はほぼ等しく、5 員環 B(a)P の場合は逆に約 0.9 と低くなる傾向を示した。一般に PAH は環数が小さいほど蒸気圧が高く、環数が大きいほど LUMO、HOMO 間のエネルギー差が小さく反応しやすい傾向を示す。それで、ソックスレー法では循環サイクルごとにブレッシング（息継ぎ現象）が生じ蒸気圧がより高い成分が消失しやすく、ASE 法では高温の溶媒と試料が接触するため、反応により環数が大きい成分が消失しやすいと考えるところこの現象を説明できる。また、ディーゼルエンジンから排出される PAH の測定では、含有量が微量で、干渉成分が多いため、分析そのものによるデータのばらつきが大きい、そのばらつきと同程度の偏りであるため無視できない。しかし、両手法の結果がよい直線関係を示すことから、方法を明示しさえすれば両手法とも抽出方法として適用できる手法であることが分かる。また、ASE 法は使用溶媒量が 1/10 程度と少なく、かつ抽出時間が約 1/20 と短いことから、フィルター上に捕集したディーゼル PM 中から PAH を抽出するのに適した方法であると考えられる。しかしながら、ASE 法は、抽出時の温度と圧力を高くするため、XAD-2 樹脂からの抽出には適用できなかった。

(2) PAH 排出量測定の再現性

一般に、ディーゼルエンジンから排出され

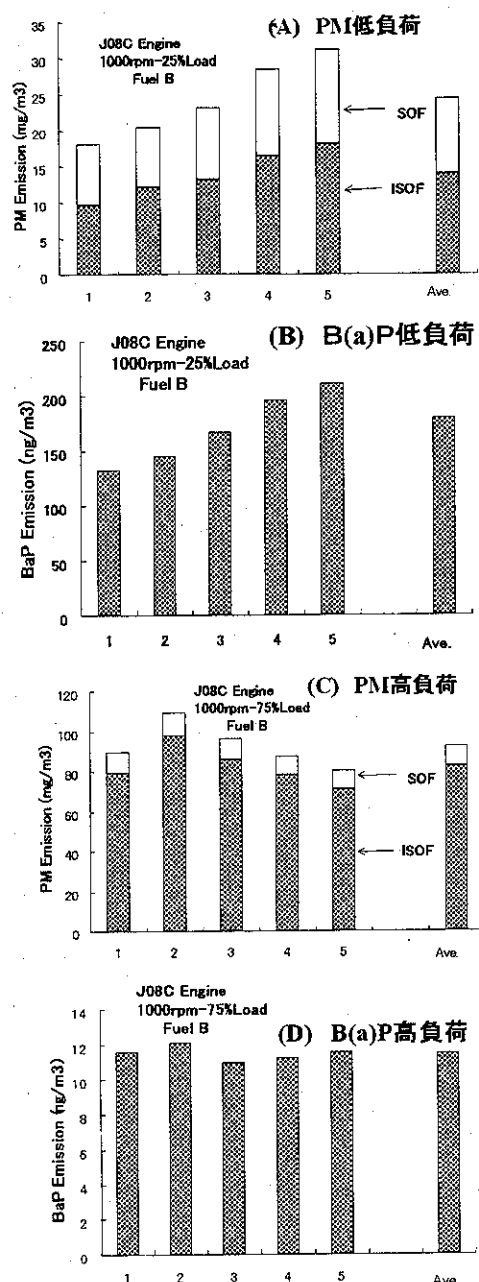


図 3.16 定常運転時排出量連続測定結果

PAH) 以外にガス状でフィルターを通過し計測誤差となる部分 (Vapor PAH) が存在する。しかしながら、PAHの存在状態を自動車排気ガスをダイリュウシヨントンネルに導きフィルターで捕集する分析方法に関して研究した例は少ない。それらの存在状態を正確に把握するためには粒子状物質中の PAH とガス状の PAH を分離し捕集する必要がある。そこで、フィル

表 3.3 定常運転時の PAH 排出量とフィルター捕集効率

エンジン運転条件		Phe Py BaP BghiPe ng/m3			
1000rpm-25%Load	Filter	2768	2307	196.1	262.9
	Vapor	19578	1637	3.05	0.78
	Total	22346	3944	199.15	263.68
	捕集効率(%)	12.3	58	98	99.7
1000rpm-75%Load	Filter	11216	3180	11.22	7.06
	Vapor	7614	334	ND	ND
	Total	18830	3514	11.22	7.06
	捕集効率(%)	59.6	90.5	100	100
2000rpm-25%Load	Filter	5680	2959	31.2	27.2
	Vapor	7561	183	0.74	2.04
	Total	13241	3142	31.94	29.24
	捕集効率(%)	42.9	94.2	97.7	93
2000rpm-75%Load	Filter	10658	1589	6.56	ND
	Vapor	4424	644	ND	ND
	Total	15082	2233	6.56	ND
	捕集効率(%)	70.7	71	100	—

ター捕集とガス状成分の吸着捕集を組み合わせることで排気ガス中の PAH をすべて捕集することを試みた。各種定常運転時における PAH (3 環から 6 環) の排出濃度とフィルター捕集効率を表 3.3 に、また、表 3.3 の結果を図 3.17 に図示した。表、図の結果から 5 環、6 環の PAH はフィルターのみでほとんど捕集できるが、3 環、4 環の PAH はフィルター捕集のみでは完全に捕捉することができず、ガス状成分の捕集と合わせて初めて全体の排出量を正しく把握することができるとわかる。

3. 2. 4 本節のまとめ

自動車排気ガス中の PAH 分析方法の検討結果をまとめると以下のようになる。

ディーゼル車から排出される PAH のニトロ化反応によるアーティファクト生成を分子軌道法により理論的に予想する方法を開発し、B(a)P の場合にも Py と同様アーティファクトが生じることを実験的に確かめた。ただし、これからの低硫黄燃料では PAH 捕集に関してはこのアーティファクトは問題にしくなくてもよいことも明らかにした。

フィルター上に捕集されたディーゼル自動車から排出される PAH の抽出方法として ASE 抽出方法は優れている。

PAH 排出量計測に関するトータルな (機関運転・希釈・捕集・前処理・分析等の) 再現性はほぼ 2 割以内に抑えることができたが、前処理・分析のばらつきよりもそれ以外のばらつきの方が大きいことが判明した。

フィルター捕集により 5 環以上の PAH の場合は十分捕集されるが、3 環、4 環の PAH は吸着剤も併用しなければ正確な全量を把握する分析は不可能であることが判明した。

4. まとめ

排気中炭化水素の捕集・分析方法に関する研究および排気中多環芳香族炭化水素の捕集方法に関する研究において得られた結果をまとめると以下のようになる。

自動車排気から直接捕集できる捕集装置を試作し、実排ガスに適用した結果、排気中の水分影響を抑えるために中空膜チューブは有効に機能し、ベンゼンの定量に重水素化ベンゼンを使用するのは有効であることが判明した。また、暖機後の ID 運転時の炭化水素は

化合物ごとに浄化のされ方が異なり、低沸点なものほどまた安定なものほど浄化されにくい。さらに、始動後の I D 運転では始動直後にベンゼンの排出濃度が増大することが判明した。

ディーゼル車から排出される PAH のニトロ化反応によるアーティファクト生成を分子軌道法により理論的に予想する方法を開発し、B(a)P の場合にも Py と同様アーティファクトが生じることを実験的に確かめた。ただし、これからの低硫黄燃料では PAH 捕集に関してはこのアーティファクトは問題にしくなくてもよいことも明らかにした。また、自動車排気ガス中の PAH 分析方法を検討した結果、フィルター上に捕集されたディーゼル自動車から排出される PAH の抽出方法として ASE 抽出方法は適していることが判明した。PAH 排出量計測に関するトータルな（機関運転・希釈・捕集・前処理・分析等の）再現性はほぼ 2 割以内に抑えることができたが、前処理・分析のばらつきよりもそれ以外のばらつきの方が大きいことも判明した。さらに、フィルター捕集により 5 環以上の PAH の場合は十分捕集されるが、3 環、4 環の PAH は吸着剤も併用しなければ正確な全量を把握する分析は不可能であることが判明した。

参考文献

- 1) Stewart, J. P.; J. Comp. Chem. 1989, 10, 209; 及び論文中的引用文献
- 2) Fukui, K. et al.; J. Chem. Phys., 11, 1433 (1953)
- 3) Fukui, K. et al.; Bull. chem. Soc. Japan, 27, 423 (1954)
; J. Chem. Phys., 26, 831 (1957)
- 4) 葭原他 昭和 57 年度環境保全総合調査研究推進調整費報告書 (昭和 58 年 3 月)
- 5) Wajzman, J. et al.; SAE paper 960248
- 6) 阪本他 第 27 回大気汚染学会講演要旨集 p520 (1986)
- 7) 坂本他 第 22 回大気汚染学会講演要旨集 p442 (1981)
- 8) Hayakawa, K. et al.; J. Toxicol. Environ. Health 40 (1) 20-25 (1994)
- 9) 中央環境審議会答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第 2 次答申)」
平成 8 年 10 月
- 10) 小高 他 交通安全公害研究所 H11 年度特定研究成果集「移動発生源計測技術の開発」
- 11) 堀 他 交通安全公害研究所 H11 年度研究発表会講演概要「ディーゼル燃料組成が SOF および PAH 排出に与える影響について (第 4 報)」