

## 自動車排出ガス中のアンモニア態窒素の安定同位体比

齊藤伸治・鶴丸 央・陸田雅彦

\*\*\*\*\*

【要約】自動車起源のアンモニアについて、発生源指標として窒素同位体比を検討するため、排出ガス中のアンモニアの採取・分析を実施した。アンモニア排出量の多かった2台のガソリン車を対象に窒素の安定同位体比を測定したところ、それぞれ2.63%、15.0%であった。これらの値は家畜排泄物や肥料といった農業関連のアンモニア発生源で報告されている値と比べて高い傾向にあったことから、人為起源アンモニアの発生源寄与を推定する手法としての有用性を示唆するものであった。今後、車種別・走行パターン別等のデータを蓄積することで、自動車排出ガス起源のアンモニアの指標としての有効性を検討していく必要がある。

\*\*\*\*\*

### 【はじめに】

アンモニア (NH<sub>3</sub>) は大気中の主要な塩基性ガスであり、酸性ガスとの反応により PM<sub>2.5</sub> の二次生成に寄与する。NH<sub>3</sub> の主な発生源として家畜排泄物や化学肥料等といった農業排出物が知られているが、都市域においては火力発電や自動車といった非農業からの排出も報告されている<sup>1)</sup>。大気中 NH<sub>3</sub> の発生源寄与を推定する手法としてアンモニア態窒素の安定同位体比 (δ<sup>15</sup>N) を用いた報告がなされているが<sup>2)</sup>、自動車排出ガスを対象とした報告は限られている。そこで本研究では、シャシダイナモメータを用いた走行試験において自動車排出ガスに含まれる NH<sub>3</sub> を採取し、δ<sup>15</sup>N を測定した。

### 【方法】

走行試験においてテールパイプ直後から排出ガスを 500 mL/min で取り出し、インピンジャー中の超純水 (10 mL) へバブリングすることで NH<sub>3</sub> を採取した。自動車排出ガスの水溶性試料には NH<sub>3</sub> 以外の窒素化合物も溶存している可能性があるため、JIS 工業排水測定法<sup>3)</sup> における水蒸気蒸留法を用いてアンモニア態窒素のみを分離した。その後、δ<sup>15</sup>N 測定用試料を得るため、テトラフェニルホウ酸アンモニウム ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BNH<sub>4</sub>) 沈殿を作製した。沈殿は孔径 0.45 μm のセルロースメンブレンフィルター (ADVANTEC, A045A047A) でろ過し、40℃で乾燥させてδ<sup>15</sup>N 測定用試料とした。δ<sup>15</sup>N の測定には、元素分析計 (Thermo Fisher Scientific, Flash EA1112) と安定同位体比質量分析計 (Thermo Fisher Scientific, DELTA V Plus) を用いた元素分析計—安定同位体比質量分析計 (EA-IRMS) を使用した。δ<sup>15</sup>N 測定用標準物質には国際原子力機関 (IAEA) 製の硫酸アンモニウム (δ<sup>15</sup>N 認証値: +0.4‰, +20.3‰) を用いた。なお、蒸留法によるアンモニア分離操作によるδ<sup>15</sup>N 測定への影響を確認するため、アンモニウムイオン標準液 (富士フィルム和光純薬, 1000 ppm) を 0.5~2 ppm に調整し、δ<sup>15</sup>N を測定したところ、前処理操作におけるδ<sup>15</sup>N 測定値への影響はほとんど無視できることが確認された。

### 【結果の概要】

走行試験においてアンモニア採取を実施した大型車両と小型車両の諸元を表 1 に、それぞれの法定モード (大型車: JE05; 小型車: JC08) における NH<sub>3</sub> 排出原単位を図 1 に示す。自動車排出ガス中の NH<sub>3</sub> は大型車よりも小型車のほうが多く、特にガソリンハイブリッド車やディーゼル車よりもガソリン乗用車で排出量が多いことがわかった。そこで NH<sub>3</sub> 排出量の多かった G2 車と G3 車を対象にδ<sup>15</sup>N を測定した。δ<sup>15</sup>N は、大気中窒素ガス (N<sub>2</sub>) をリファレンス (δ<sup>15</sup>N = 0‰) として、次式により表される<sup>4)</sup>;

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left\{ \left[ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sample}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{reference}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$

今回の調査で得られたδ<sup>15</sup>N 値は G2 車と G3 車で、それぞれ 2.63%、15.0%となった。これらの値を各種発生源や大気中ガス、粒子中で測定されたδ<sup>15</sup>N 値と比較したところ、他の発生源よりも高い値となった (図 2)<sup>5)</sup>。先行研究では農業排出物のδ<sup>15</sup>N は小さく、非農業では高い傾向にあることが報告されており、本研究で得られた結果も整合するものであった。今後はさらにデータを蓄積する中で、車種や走行パターンの違いによるδ<sup>15</sup>N 値を検討していく必要がある。

表 1 調査車両の諸元

大型車両							
車両	A車	B車	C車	D車			
排気量	5.12 L	8.87 L	9.84 L	5.19 L			
等価慣性重量	6,415 kg	18,365 kg	17,985 kg	6,425 kg			
排出ガス規制区分	平成28年規制	平成28年規制	平成28年規制	平成28年規制			
主要排ガス対策	HC-SCR	尿素SCR	尿素SCR	尿素SCR			
搬入時走行距離	1,707 km	43,930 km	201,078 km	71,532 km			
小型車両							
車両	G1	G2	G3	H2	H3	D1	D2
排気量	0.66 L	1.00 L	1.60 L	1.50 L	2.50 L	2.19 L	2.27 L
等価慣性重量	1,020 kg	1,020 kg	1,470 kg	1,490 kg	2,150 kg	1,700 kg	2,040 kg
排出ガス規制区分	平成17年規制	平成30年規制	平成17年規制	平成17年規制	平成17年規制	平成21年規制	平成21年規制
主要排ガス対策	3W, EGR	3W, EGR	3W, EGR	3W, EGR	3W, EGR	EGR, CCO, DF	EGR, CCO, DF
搬入時走行距離	33,051 km	33,072 km	7,410 km	9,152 km	13,570 km	53,113 km	14,309 km

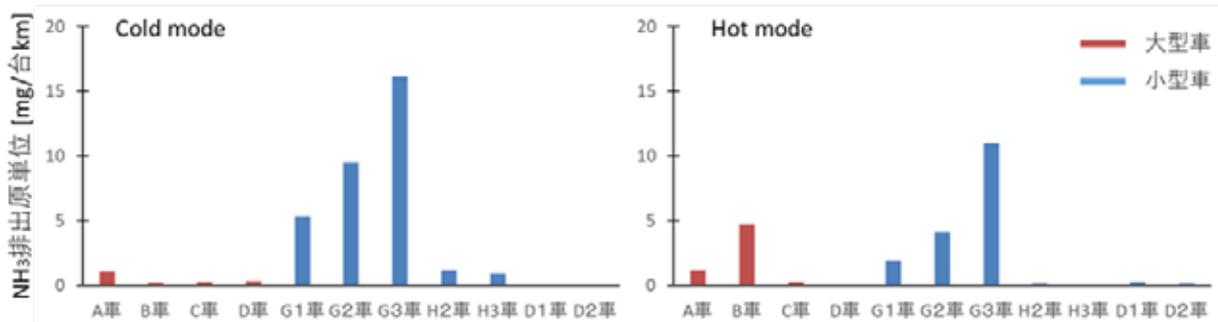


図 1 法定モード（大型車：JE05、小型車：JC08）による走行試験で得られたアンモニア排出量原単位

左図は暖気なし（Cold mode）、右図は十分に暖気あり（Hot mode）の測定結果を示す。大型車よりも小型車のほうがアンモニアの排出量が大きく、特にガソリンハイブリッド車（H2、H3）やディーゼル車（D1、D2）よりもガソリン乗用車（G1、G2、G3）で排出量が大きい結果となった。

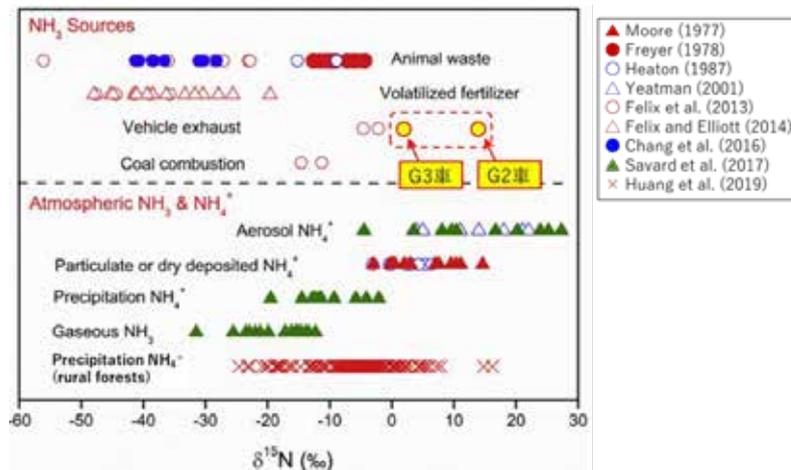


図 2 アンモニア発生源及び大気中アンモニアガス、粒子における窒素同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ )

本研究で実施した自動車排出ガス中のアンモニアの同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) と文献値<sup>5)</sup>を併せて示す。NH<sub>3</sub> 排出量の多かった G2 車と G3 車を対象に  $\delta^{15}\text{N}$  を測定したところ、それぞれ 2.63‰、15.0‰となり農業排出物等と比べて高い値となった。今後はさらにデータを蓄積し、車種や走行パターンの違いによる  $\delta^{15}\text{N}$  値を検討していく必要がある。

【参考文献】 1) Osada et al.: Atmos. Environ. **206**, 218-224 (2019). 2) Berner and Felix: Sci. Total Environ. **707**, 134952 (2020). 3) 日本規格協会: 工場排水試験法 (JIS K0102-1998). 4) 早坂英明ら: 大気環境学会誌, **39** (6), 272-279 (2004). 5) Huang et al.: Environ. Pollut. **247**, 541-549 (2019).