

自動車排気ガスの光化学反応

横田 久司 早福 正孝 小林 温子
中野 欣嗣 大平 俊男

はじめに

都市における光化学スモッグの発生に対して、自動車排気ガスがその主要な原因であることはすでに衆知のこととなっている。自動車排気ガスの光化学反応については、米国ロスアンゼルス市のスモッグに関連して多くの研究が行われており、日本においても柳原ら¹⁾によってスモッグチャンバーを用いた研究が行われている。

しかし、東京都の場合ロスアンゼルス市と比較して、車種、走行条件の違いが考えられ、その影響で排気ガス組成が変化することが予想できる。本報では、当所で作成した8モードによる都市走行の排気ガスを採取し、スモッグチャンバーを用いて照射実験を行い反応性を検討した。併せて、アイドリング運転の排気ガスの反応性についても実験を行い若干の考察を試みた。

1. 実験装置

(1) スモッグチャンバー

当所のスモッグチャンバーは窓材として厚さ125 μ mのテフロン膜を用い、窓枠および壁面はテフロンコーティングを施したアルミニウム製である。体積は4.98m³であり、内部には最大風量7m³/minの攪拌扇が2基取付けられ、最大で運転したときの混合時間は約3分である。

(2) 照射光源

スモッグチャンバー内における光化学スモッグに有効な紫外線強度を太陽光と近似させるため、ブラックライト(新日本電気FL-40BL)、複写用蛍光灯(松下電気FL-40BA-37)を2:1の比率で計162本配置した。分光エネルギー分布は図1のとおりである。

この結果、光強度はKd表現で0.2~0.3min⁻¹であった。また、プロピレン2ppm、NO1ppmの混合ガスをチャンバーで照射したデータと、約250ℓのテドラバッグに入れ当所屋上で快晴の日に太陽光照射したデータとを比較すると表1のようになった。NOの消費速度はチャンバーのほうが大きい。Kd値、O₃生成速度を考

図1 チャンバー内における分光エネルギー分布

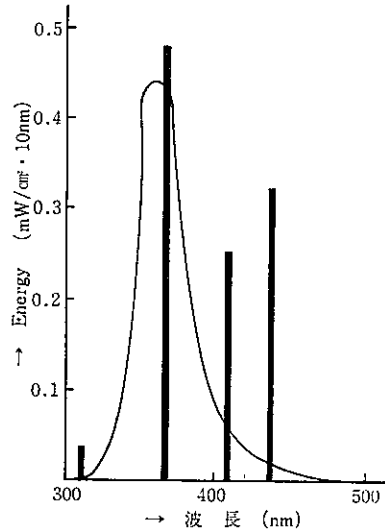


表1 C₃H₆-NO系による照射実験データ

	C ₃ H ₆ (ppm) init.	NO (ppm) init.	(NO) init 2t $\frac{1}{2}$	(O ₃) max 2t $\frac{1}{2}$
チャンバー	2.0	0.9	13	4.1
バッグ	1.9	1.0	8	3.6

太陽光照射日時: 1974.8.23, 10:00~14:00

慮すれば実際の太陽光強度と大幅な違いはないと考えられる。

2. 実験方法

実験の一般的スケジュールは下記のとおりである。すなわち、Research Gradeのボンベ空気でチャンバーを洗浄し、温度・湿度を調節する。試料排気ガスを後述の方法で採取し、照射を開始する。6時間の照射の間、サンプリング流量に相当するResearch Gradeのボンベ空気を流入したが、希釈によるデータの補正をしている。

分析方法は表2に示したとおりである。

表 2 分 析 方 法

項 目	分 析 方 法	測 定 頻 度	吸 引 空 気 量
NO _x	ケミルミネセンス法 GLK-2	連 続	1ℓ/min
	ザルツマン法 (手分析)	1 時間毎	0.3ℓ/min × サンプルング 10min
O ₃	ケミルミネセンス法 Model 803	連 続	1.5ℓ/min
PAN	柳本 Model GPH-10A(ECD) 5% W/W PEG/Chromosorb WAW HMDS 100/120 mesh, CT.27~30°C φ3mm×500mm テフロン製	20分間隔	0.7ℓ/minで10分間隔 の吸引
THC	柳本 PROCESS GC AG-200 (FID)	5 分周期	1.8ℓ/min
CH ₄			
CO			
プロピレン	島津 GC-3BF(FID)β-β' ODPN CTO°C φ3mm×1.5m ステンレス製	1 時間毎	100mlをliqO ₂ で濃縮
HCHO	クロモトロープ酸法 (手分析)	"	1.0ℓ/min × サンプルング 10min
脂肪族 アルデヒド	MBTH法 (手分析)	"	0.5ℓ/min × "
アクロレイン	4-ヘキシルレゾルシノール法 (手分析)	照射前と終了後	1.0ℓ/min × サンプルング 60min
炭化水素 組成分析	島津 GC-5A(FID) 25% Apiezon L/Chromosorb W HMDS 60/80 mesh, 4°C/min昇温(60~ 220°C) φ3mm×5m ステンレス製	1 時間毎	1ℓをliqO ₂ で濃縮

表 3 実験車の主要諸元

車 名	トヨペットコロナマークII
型 式	RT610
種 別	小型四輪乗用車
エンジン型式	6R
エンジン種別	4サイクル、水冷、ガソリン
シリンダ数	4
内径×行程	86.0×73.5mm
総排気量	1,707cc
圧縮比	8.5
車輛重量	1,065kg
乗用定員	5名
変速機	4段(前進3段後進1段)

なお、実験に使用した自動車は、既走行距離約2万kmの国産車であり、4サイクル、4シリンダ、シリンダ容積1600ccの機関を搭載している。その主要諸元を表3に示した。

また、使用した燃料は多数の自動車からの平均的な排気ガスを調整する意味で混合燃料を用いた。すなわち、揮発油国内販売量実績(昭和48年9月出光オイルダイジェスト第248号 p.35より抜萃)から上位5社を選び、販売量に比例した容量比で各ガソリンを混合した(表4)。

試料排気ガスの採取は次のように行った。

(1) 8モード運転による排気ガス

現実の都市走行における排気状況に近似させるため、実験車を8モードで運転したときの排気ガスを採取した。シャーンダイナモメータ上で実験車を8モード運転し、CVS装置を用いて空気により約20倍希釈して、テ

表 4 揮発油販売量 (昭和48年6月)

	販売量 kℓ	容量比率(%)
出 光	32×10 ⁴	24
日 石	39	28
モ ー ビ ル	19	14
シ ェ ル	21	16
共 石	24	18

ドライバーバッグ (約200ℓ容) にサンプリングした。この試料ガスを NO_xが約1ppmになるようダイアフラムポンプでチャンバーへ導入した。

この結果、チャンバー内の排気ガスは約2000倍希釈された状態であった。

8モード：当所で作成した走行モードで現実の都市走行における排出状況を代表するよう作成さ

れている²⁾。

(2) アイドリング運転による排気ガス

上述のモード運転では排気ガス中のTHCとNO_xの濃度は実験車によって限定され、反応に影響を与えるTHCとNO_xの比の変動が少ない。そのため、THC/NO_xの高い値を得るため、アイドリング運転時の排気ガスを次のように採取した。あらかじめ、テドラーバッグ (約500ℓ容) 内に窒素ガスを充填し、実験車排気孔よりダイアフラムポンプで直接アイドリングガスをバッグに約50ℓ採取 (約5倍希釈) した。この試料ガスをTHC濃度が適当な値になるようチャンバーへ導入し、NO1ppmを加えた。希釈倍率はこの場合も約2000倍であった。

3. 実験結果および考察

実験の初期条件および結果を表5に示した。

表 5 自動車排ガス照射実験結果

項目 \ 走行モード		8モード -1	8モード -2	8モード -3	アイドリング -1	アイドリング -2	アイドリング -3
初期 条件	HC (ppmc)	4.0	3.5	3.0	5.6	4.7	3.0
	NO (ppm)	0.21	0.79	0.70	0.90	0.89	0.90
	NO ₂ (ppm)	0.91	0.54	0.36	0.03	0.04	0.06
	HC/NO _x	3.6	2.6	2.8	6.0	5.1	3.1
消費 速度	$\frac{(NO)_i}{2t}$ (ppb/min)	2.4	4.5	4.4	12.5	8.2	5.5
生成 速度	$\frac{(NO_2)_{max}}{2t}$ (ppb/min)	—	3.4	3.1	11.3	6.2	4.3
オ ジ ン	生成速度 (ppb/min)	1.99	0.36	0.50	2.06	0.98	0.67
	最大生成濃度 (ppm)	0.70	0.17	0.23	0.63	0.41	0.30
P A N	最大生成濃度 (ppm)	0.08	0.06	0.05	0.13	0.08	0.07
ホ ア ル デ ヒ ド	初期濃度 (ppm)	0.37	0.11	0.16	0.11	0.09	0.06
	最大生成濃度 (ppm)	0.32	0.27	0.24	0.46	0.31	0.28

脂 肪 ア ル デ ヒ ド	初期濃度 (ppm)	0.54	0.16	欠	0.12	0.15	0.13
	最大生成濃度 (ppm)	0.25	0.41	欠	0.57	0.43	0.42
一 酸 化 炭 素	初期濃度 (ppm)	9.1	11.2	7.4	40.5	21.7	14.1
	最大生成濃度 (ppm)	2.7	2.4	2.9	4.0	3.0	2.8
ア ク ロ レ イン	初期濃度 (ppm)	—	tr	tr	tr	tr	tr
	最大生成濃度 (ppm)	0.014	0.006	0.008	0.014	tr	tr

- 注 1. NO, NO₂の濃度および速度はケミルミの測定値より算出した。
 2. 生成速度は図から読み取った。
 3. アクロレインの初期濃度 tr は 0.005 ppm 以下を示す。
 4. HC 濃度は FID による値であり、照射によりほとんど変化しないことから、炭化水素の減少速度は計算できなかった。
 5. 最大生成濃度は 5 時間照射の間にピークにならないものは 5 時間照射時の値を取った。

図 2 8モード-3

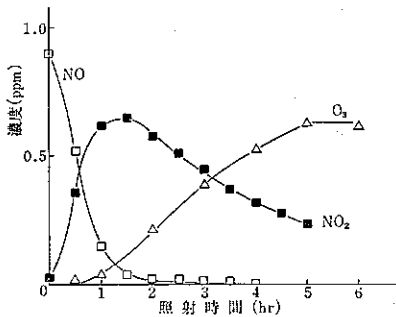
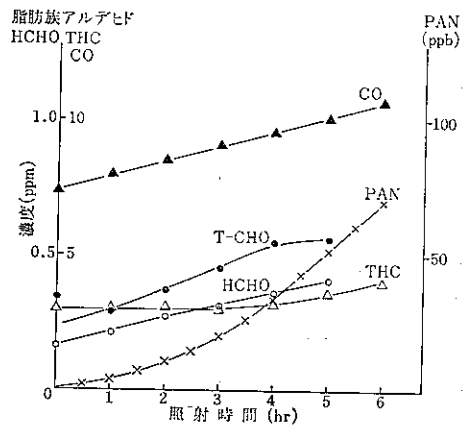
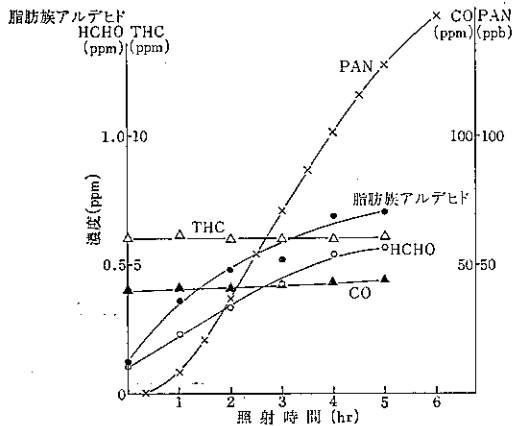
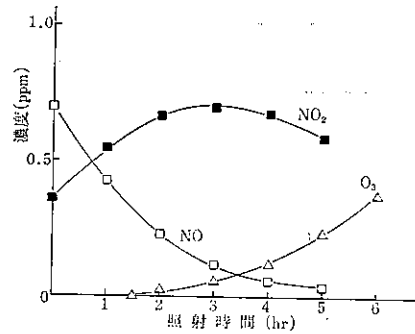


図 3 アイドリinger-1



(1) 反応経過

図2, 3に主な実験の反応経過を示した。8モードの場合, CVS装置によって排気ガスを空気希釈して採取するため, テドラーバッグ内のNOが酸化されNO₂に変化する。実際の実験の場合, 排気ガス採取からチャンパー導入までの時間によって照射開始時のNO₂はNO_xの34~81%にまで変化した。このため実験の初期条件が整えられず, 反応が途中から始まる形となっている。

しかし, アイドリングの場合も同様であるが, NO₂の最大値に達した頃から, O₃の生成が始まる傾向は変ら

図4 O₃の生成

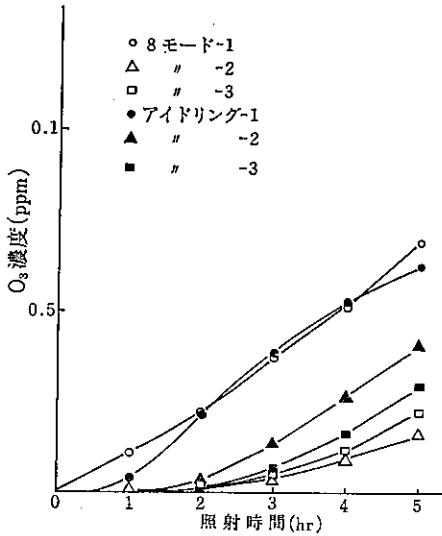
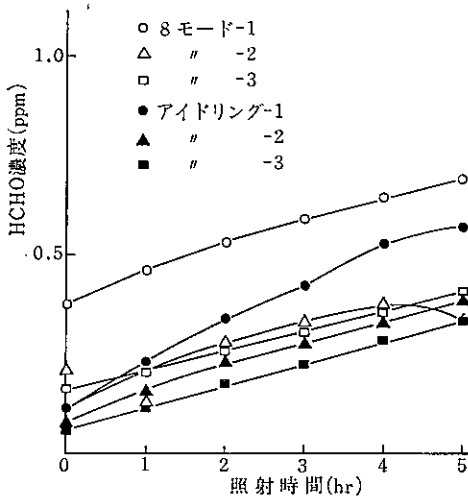


図6 HCHOの生成

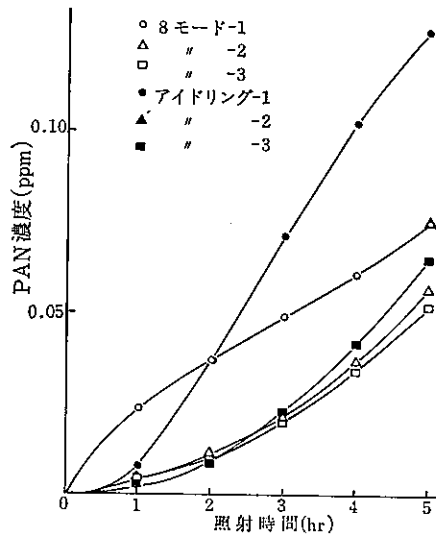


なかった。また, HCHO, 脂肪族アルデヒド, COは照射開始と同時に漸増している。PANはO₃の生成と傾向が一致するが, O₃より早く生成し始める。これは照射初期から存在するアルデヒドの影響が考えられる。

(2) 反応による二次生成物

反応による主生成物はCO, HCHO, 脂肪族アルデヒド, PAN等であった。アクロレインは初期濃度では検出限界(0.005 ppm)以下であったが, 照射後期にわずかに生成した。また, アイドリング実験-2の場合のみ, 硝酸メチルがわずかに検出(1 ppb)された。図4, 5,

図5 PANの生成



6にO₃, PAN, HCHOの生成傾向を示した。8モード, アイドリングともに初期THC濃度の高い場合(本実験の場合, NO_xは約1 ppmに固定している)がそれぞれの生成速度や濃度が大きい傾向を示している。8モードとアイドリングの比較は上述の制約があるため難しいが, この実験に関する限りでは反応性に大きな差はみられない。

(3) 炭化水素の組成変化

各実験における照射前の炭化水素組成をiso-ペンタンを1としてメタン換算の濃度比で表わしたのが表6である。簡便のために炭化水素は構造によるグループ化をして表示してある。8モード, アイドリングとも各実験間で多少のパラッキがみられるが, これは実験車の運転状況の変動に影響されているものであろう。組成比をみ

表 6 自動車排ガス照射実験の炭化水素組成

走行モード	エタン エチレン	プロパン プロピレン	i- ペンタン	n- ペンタン	C ₆ - 飽和	n-ヘプタン マイクロヘキサン	C ₈ - 飽和	C ₉ - 飽和
アイドリング-1	6.0	1.3	1	1.1	2.8	—	—	0.2
アイドリング-2	11.3	1.3	1	1.0	4.2	0.6	1.2	0.2
アイドリング-3	6.3	0.7	1	0.9	2.5	0.6	—	0.4
8モード-1	3.2	0.9	1	0.9	2.8	—	1.1	tr.
8モード-2	3.0	0.6	1	0.9	2.1	1.3	0.6	tr.
8モード-3	4.9	0.8	1	0.7	1.3	0.2	—	tr.

走行モード	3メチルヘキサ ンベンゼン	トルエン	エチル ベンゼン	m,p キシレン	o- キシレン	アルキル ベンゼン	芳香族 Total
アイドリング-1	2.8	4.0	1.0	3.3	1.2	2.8	12.3
アイドリング-2	2.6	4.8	1.0	4.2	1.8	3.9	15.7
アイドリング-3	3.0	5.2	0.9	3.0	1.1	1.7	11.8
8モード-1	1.5	2.8	0.4	1.2	0.5	1.1	6.0
8モード-2	1.7	1.7	0.4	1.1	0.4	1.0	4.5
8モード-3	1.2	2.7	0.7	2.1	0.7	2.0	2.2

注 1. i-ペンタンを1としたメタン換算の濃度比

2. C₆-飽和: 2-メチルペンタン+3-メチルペンタン+n-ヘキサン

C₇-飽和: 1,2,3-トリメチルシクロペンタン+2-メチルヘプタン+3-メチルヘプタン+n-オクタン+1,4-ジメチルシクロヘキサン

C₈-飽和: 2-メチルオクタン+3-メチルオクタン+その他

アルキルベンゼン: n-プロピルベンゼン+m-,p-,o-, エチルトルエン+1,2,4-トリメチルベンゼン

図7-1 炭化水素の減少 (8モード-1)

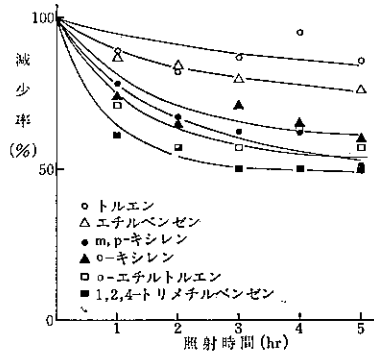
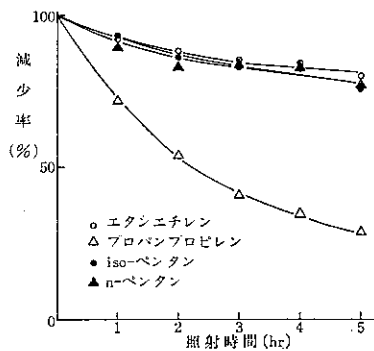


図7-2 炭化水素の減少 (8モード-2)

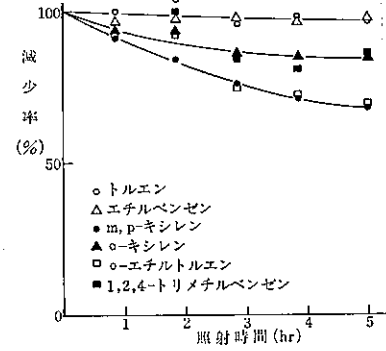
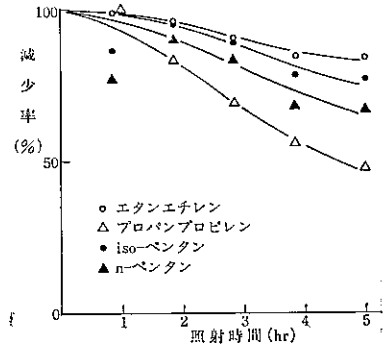


図7-3 炭化水素の減少 (8モード-3)

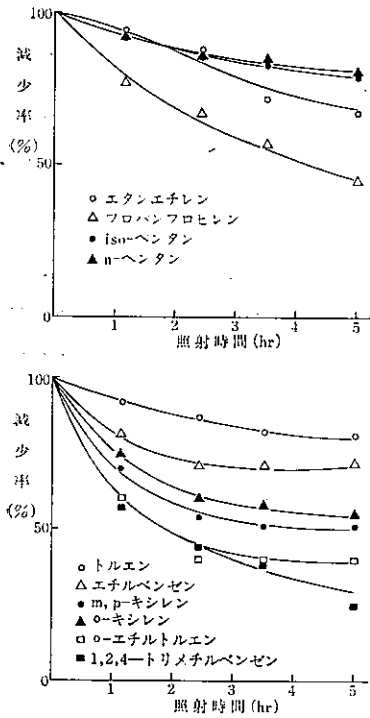


図7-4 炭化水素の減少 (アイドリング-1)

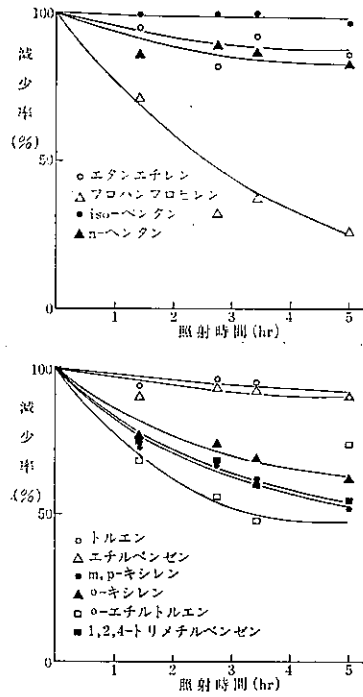


図7-5 炭化水素の減少 (アイドリング-2)

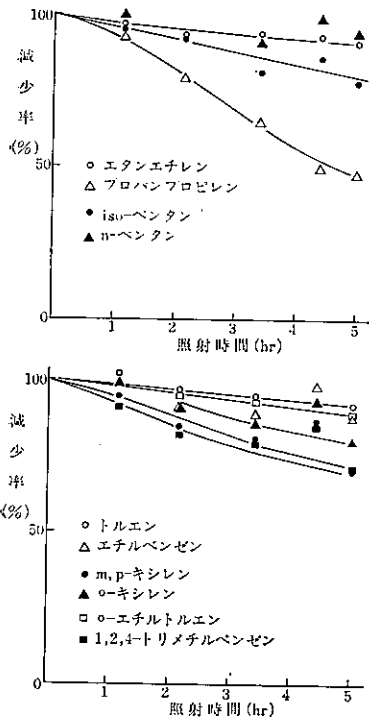
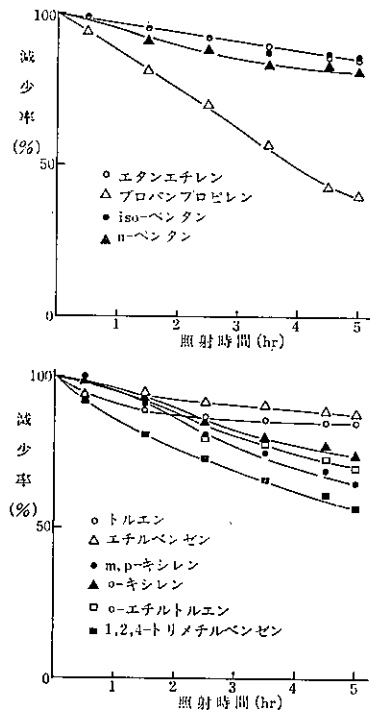


図7-6 炭化水素の減少 (アイドリング-3)



ると、基準にした iso-ペンタンを除いてほとんどの成分について、アイドリッジの排気ガスのほうが高い傾向があり、特に芳香族成分が2倍以上比率が高い。この組成の違いは排気ガスの反応性に影響すると考えられるが、図4, 5, 6からは大きな差は認めがたかった。

これらの成分の中から、主なものについて初期濃度を100%とし減少率をみたのが図7である。脂肪族の場合はいずれの場合もプロパン・プロピレン(減少分はほとんどプロピレンによると考えられる)が最も大きく他は小さい。芳香族の場合は1,2,4-トリメチルベンゼン、o-エチルトルエン、m, p およびo-キシレンが高く、次

いでエチルベンゼン、トルエンの順に減少率が低くなっている。全体的にみると、不飽和脂肪族炭化水素、置換基の多い芳香族炭化水素、飽和脂肪族炭化水素の順となっている。炭化水素成分相互の共力効果を考慮する必要があるが、以上の結果はすでに報告されている炭化水素単品の光化学反応性順位³⁾とよく一致している。

また、減少率の高い炭化水素について、各実験間の比較をしてみると(図8)、プロピレンの場合を除き最も減少率が高いのが8モード-3の場合である。この原因については不明である。これを除外すると8モード、アイドリッジともに初期THC濃度が高い場合が最も減少率

図8-1 プロピレンの減少率

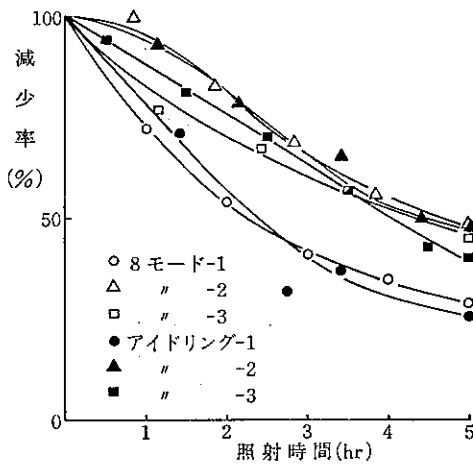


図8-2 m, p-キシレンの減少率

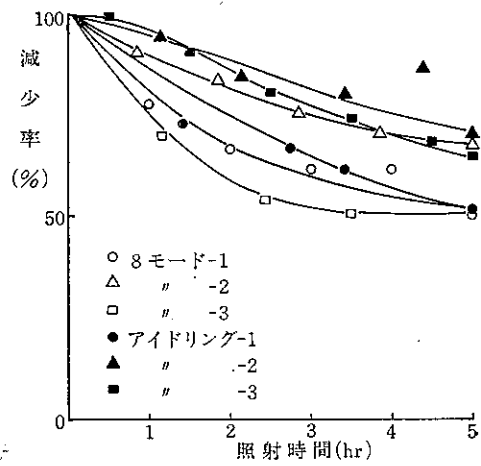


図8-3 o-キシレンの減少率

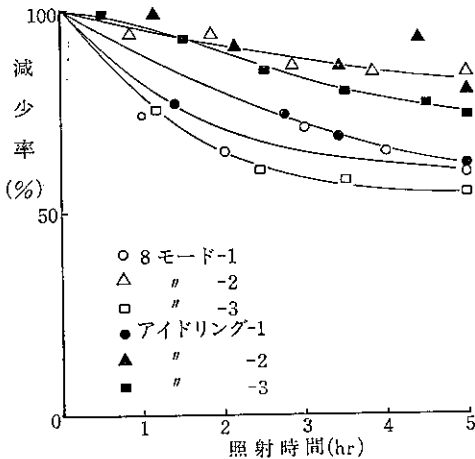


図8-4 o-エチルトルエンの減少率

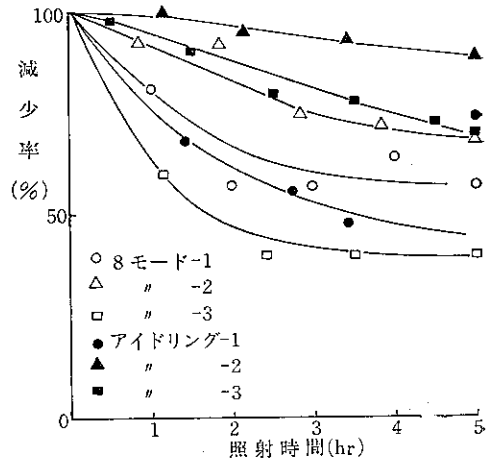
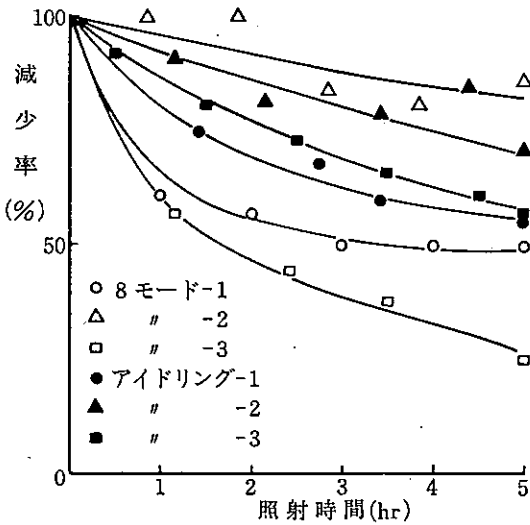


図8-5 1,2,4-トリメチルベンゼンの減少率



が大きいが、これもアイドリング-2、および3では逆転しており明確な傾向は認められなかった。

減少率を反応性とみた場合、自動車排気ガスの光化学反応性に対する個々の炭化水素成分の寄与は、上にみたように大きな差があることがわかる。もちろん、炭化水素個々の成分が反応して何を生成するかで影響が違ってくるが、原則的にはこの反応性と濃度を乗じた値がその炭化水素の光化学スモッグ形成に対する寄与率と考えてよいと思われる。

4. まとめ

現実の都市走行を代表する8モード、およびアイドリ

ングの排気ガスを採取し、自動車排気ガスの光化学反応性について検討を行った。その結果、次のことが認められた。反応による主な生成物は O_3 、PAN、CO、HCHO、脂肪族アルデヒドであり、アクロレイン、硝酸メチルがわずかに検出された。これらの生成物は初期THC濃度が高いと生成量が多くなる傾向が認められた(本実験では NO_x を約1ppmに固定しているため)。

また、排気ガス中の炭化水素成分は個々の成分によって反応性に大きな差があり、全体的な排気ガスの光化学反応性に対する寄与率も異なっていることが推察された。減少率からみた反応性は、プロピレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、*o*-エチルトルエン、キシレンが高く、エタン、エチレン、ペンタン、トルエン、エチルベンゼン等が低くなっている。

照射前の炭化水素組成の差から、8モードとアイドリングの排気ガスの反応性の違いを予想したが、本実験に関する限り大きな差は認められなかった。これは8モード実験の場合の初期 NO_2 濃度の高いことが影響していると考えられる。排気ガス採取方法の再検討を要する。

参考文献

- 1) 柳原茂：大気汚染防止国際シンポジウム—大気汚染の現状と防止技術の進歩—、1972年10月17～19日
- 2) 久保田喜美雄、大平俊男、飯田靖雄、斎藤孟：東京都公害研究所年報、3、85 (1972)
- 3) Altshuller, P. A. et al, "Photochemical Aspects of Air Pollution", Environ. Sci. & Tech, Vol. 5 No. 1, Jan. 1971