

自動車排ガス中の臭気物質について

大気部

辰市 祐久 岩崎 好陽 中浦 久雄 泉川 碩雄
(大気保全部)

福岡 三郎 舟島 正直 梅原 秀夫

1 はじめに

固定発生源からの悪臭については、いままで多くの業種について調べられてきた。しかし自動車から排出される排ガスの臭気については規制されていないこともあり、臭気の調査は十分行われてこなかった。これまで当所においてはアンケートによる道路周辺における臭気影響調査¹⁾、及びガソリン車、ディーゼル車の臭気濃度の測定²⁾³⁾などの調査を実施してきた。又ガソリン自動車排ガスの炭化水素組成別については炭素数10までの主な成分についても測定してきた⁴⁾。

一方、臭気成分の嗅覚閾値についてはすでに硫黄化合物、窒素化合物等の物質では明らかにされているが、自動車の排ガス成分の嗅覚閾値についてはほとんど把握されていない。そのため今回の調査では既に知られているガソリン車排ガス中の炭化水素成分の閾値を三点比較式臭袋法により求めた。又実際のガソリン車で測定した炭化水素濃度と嗅覚閾値から、排ガスの臭気濃度に及ぼす個々の炭化水素成分の寄与についても若干検討した。

2 調査方法

(1) 炭化水素成分の嗅覚閾値の測定

既知の自動車排ガスの炭化水素成分を3ℓのポリエステル製バッグにシリンジで一定量注入し、ドライヤーで気化することによってパネル用試料の調整を行った。この試料を使って、6名のパネルによる三点比較式臭袋法で測定を行い、各成分の臭気濃度を求めた。嗅覚閾値は試料の炭化水素濃度を臭気濃度で除することにより算出した。

使用した炭化水素の試薬の大部分は和光純薬製の特級試薬を用いた。

(2) 自動車排ガスの炭化水素成分、臭気濃度の測定

① 調査対象車

調査対象とした車種は排気量1950cc、走行距離13,225 kmでEGR排ガス対策を行っている重量ガソリン車であった。

実験を行った走行モードはID(アイドリング)、20, 40, 60, 80, 100 km/hの条件で行った。

② 測定方法

自動車排ガスの採取は万才自動車製BCD-200Eシャーンダイナモメータを使って、各定速モード毎に行った。

臭気濃度は採取口にテフロン管を通し、ダイヤフラムポンプによりポリエステル製バッグ(10ℓ)にガスを取り、三点比較式臭袋法により測定した。

炭化水素は水素炎イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフ(GC)で分析した。GCの分析条件は次の通りである。

炭素数C₁~C₄ではシリンジを用いて注入し、分離カラムとしてVZ10, 3m, 温度50°C

炭素数C₅以上ではステンレス管に冷却濃縮し、分離カラムとしてAPG-L 25%-chromosorbW WAW, 6m, 50~240°C 4°C/min昇温

3 結果及び考察

(1) 炭化水素の嗅覚閾値

測定された自動車排ガス中に含まれる炭化水素名と炭素数、嗅覚閾値を表1に示した。この表から嗅覚閾値は炭素数5~10の化合物のうち炭素数が多いほど小さい値となる傾向があり、直鎖のノルマル化合物ではっきりその傾向を示していた。また同じ炭素数でも直鎖の化合物より側鎖に結合を持つものの方が小さな嗅覚閾値を持ち、同じ環式化合物の位置異性体では、o位がp, m位よりも大きな値となっていた。

なお炭素数4以下の炭化水素は嗅覚閾値が高い値とな

表1 炭化水素成分と嗅覚閾値

No.	化学薬品名	炭素数	閾値 (ppm)
1	n-ペンタン	5	12
2	iso-ペンタン	5	1.6
3	n-ヘキサン	6	17
4	メチルシクロペンタン	6	5.8
5	ベンゼン	6	1.3
6	シクロヘキサン	6	30
7	2-メチルペンタン	6	20
8	3-メチルペンタン	6	18
9	2,2-ジメチルブタン	6	100
10	n-ヘプタン	7	9.2
11	トルエン	7	1.5
12	2,4-ジメチルペンタン	7	1.2
13	2,3-ジメチルペンタン	7	1.9
14	メチルシクロヘキサン	7	5.1
15	2-メチルヘキサン	7	0.6
16	n-オクタン	8	5.3
17	iso-オクタン	8	1.2
18	エチルベンゼン	8	0.17
19	3-メチルヘプタン	8	0.027
20	4-メチルヘプタン	8	0.36
21	m-キシレン	8	0.072
22	o-キシレン	8	0.30
23	p-キシレン	8	0.12
24	tr-1,4-ジメチルシクロヘキサン	8	1.8
25	ci-1,4-ジメチルシクロヘキサン	8	1.1
26	tr, ci-1,2-ジメチルシクロヘキサン	8	0.26
27	tr, ci-1,3-ジメチルシクロヘキサン	8	0.33
28	tr, ci-1,4-ジメチルシクロヘキサン	8	1.4
29	n-プロピルベンゼン	9	0.0097
30	iso-プロピルベンゼン	9	0.0073
31	o-エチルトルエン	9	0.099
32	m-エチルトルエン	9	0.013
33	p-エチルトルエン	9	0.023
34	1,2,4-トリメチルベンゼン	9	0.032
35	1,3,5-トリメチルベンゼン	9	0.56
36	1,2,3-トリメチルベンゼン	9	0.032
33	n-デカン	10	0.47
38	m-ジエチルベンゼン	10	0.016
39	o-ジエチルベンゼン	10	0.034
40	p-ジエチルベンゼン	10	0.0012

ると予想されるため、嗅覚閾値の測定から除いた。

(2) ガソリン車排ガス成分の閾希釈倍数

重量ガソリン車排ガス成分の臭気に及ぼす寄与について検討した例を図1～図3に示した。ここでは走行条件別の排ガス成分をガスクロマトグラフで測定し、成分濃度 (ppmC) とその成分ごとの閾希釈倍数 (成分濃度/嗅覚閾値) を炭素数の順に図示した。各図下のNo.は表1のNo.と同一成分を示しており、また実際の成分濃度は図の値を各炭素数で除した値近くになる。各図から、測定された炭化水素の濃度は炭素数の少ない成分側が比較的高いが、逆に閾希釈倍数は炭素数の多い成分が高い傾向を示していた。従って臭気濃度への寄与は炭素数の高い所の成分が大きいと考えられる。

走行速度別では、ID時が最も炭化水素類の濃度が高く、速度の上昇に従って濃度は炭素数の高いものから低いものまで全体に低下し、閾希釈倍数値も低くなる傾向にある。

なおガスクロマトグラフでは炭素数10位の成分までの同定を行ったが、チャート上には炭素数8～10以上のリテンションタイムの位置にいくつかの未知ピークがあり、これらは臭気濃度に大きく寄与すると予想される。

(3) 臭気濃度と閾希釈倍数の関係

表2に重量ガソリン車の各走行条件における臭気濃度と各炭化水素成分の閾希釈倍数の最大値と合計値及びNOx値を示した。臭気濃度が付加モデルで計算される

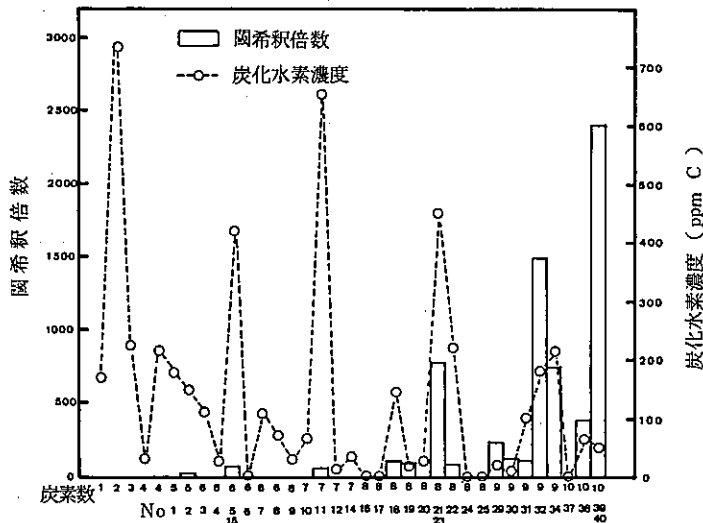


図1 ID時における成分別の閾希釈倍数と炭化水素濃度

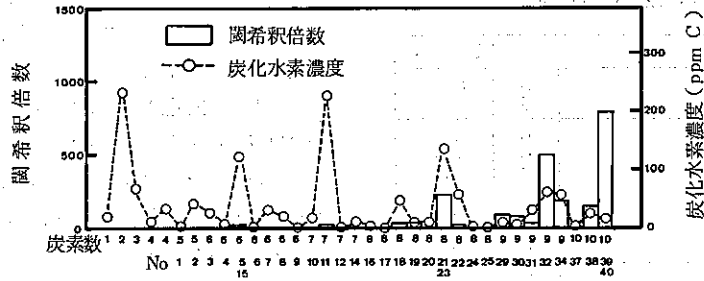


図2 40km/h走行における成分別の閾希釈倍数と炭化水素濃度

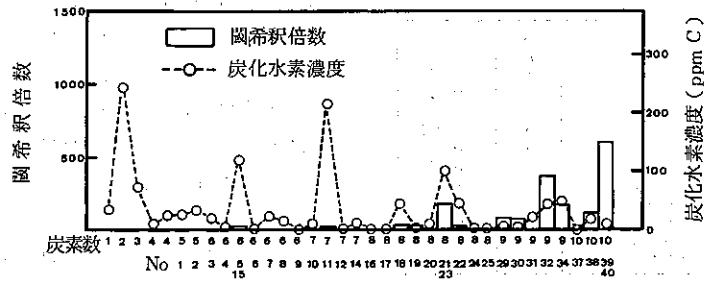


図3 60km/h走行における成分別の閾希釈倍数と炭化水素濃度

と考える場合、IDにおいて炭化水素の閾希釈倍数の合計値の6700は臭気濃度9700の70%近く寄与していることになる。40km/h以上では臭気濃度が数万となり、炭化水素の閾希釈倍数の合計値だけでは説明しきれない。

その原因として2つのことが考えられる。1つは炭化水素を含む未分析成分の寄与が考えられ、さらに1つはNO₂が考えられる。排気ガス中のNOはO₂の存在下で急速にNO₂に変化し、臭気として感じられる。NO₂は0.1 ppmに近い嗅覚閾値を持つとされている。今回の測定では採取して1日後にパネルテストを行っているため、NOの大部分がNO₂に変化していたと考えられる。

従って高速時には臭気の原因物質としてNO_xは無視しえない寄与を持つ可能性がある。

今後の課題として嗅覚閾値の小さい未同定の成分の測定とNO_xの寄与についてさらに調査する必要がある。

参考文献

1) 谷川昇他: アンケート法による悪臭影響調査(第3報), 東京都公害研究所年報1984, p.33.

表2 各走行条件における臭気濃度, 閾希釈倍数の最大値と合計値及びNO_x値

走行条件 km/h	臭気濃度	閾希釈倍数の 最大値	閾希釈倍数の 合計値	NO _x (ppm)
ID	9700	2400	6700	55
20	5500	1600	2000	170
40	73000	800	2200	600
50	41000	.570	1200	750
60	55000	600	1700	940
80	17000	150	550	2200
100	13000	50	147	2700

2) 中浦久雄他: 自動車排ガスの臭気について, 東京都環境科学研究所年報1986, 61.

3) 岩崎好陽他: 自動車排ガス臭気の官能試験による考察, 大気汚染学会誌, 19, 6, 446 (1984)

4) 泉川碩雄他: 大気中の炭化水素組成の経年変化(1), 東京都環境科学研究所年報1987, 26.

5) 永田好男他: 悪臭物質の強度および閾値濃度の測定事例, 第20回大気汚染学会講演要旨集, 153 (1979)