

ガソリン自動車の排気浄化対策による 排出ガス中の多環芳香族炭化水素の変化

泉川 碩雄 伊瀬 洋昭 菅 邦子
福岡 三郎 舟島 正直 横田 久司
中村 健 梅原 秀夫

1 はじめに

環境大気中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の発生源としては自動車や燃焼工程を持つ固定発生源が挙げられる。これらの発生源に対しては環境基準の設定物質に主眼を置き排出ガス規制が行われている。特に自動車排出ガスに対しては排出規制が1973年以来強化され、これに伴い環境大気中の一酸化炭素汚染等に著しい効果がみられている。この効果は自動車排出ガス対策として触媒装置の取り付けなどによっているが、これらの対策は同時にPAHの排出抑制にも効果が大きいとされている。

しかし、このような対策の進展しているなかで、環境大気中のベンゾ (a) ピレン等のPAHの濃度は1973年以来ほぼ横ばい状態のように見える。このことから我々は環境大気中のPAHに影響を与える発生源を把握するため、今回ガソリン自動車の排出ガス対策のPAHへの効果について調査した。また、自動車排出ガス中のPAHは使用燃料の未燃物に由来する分も大きいとされているため、ガソリン中のPAHの測定を試みた。

2 調査内容及び方法

(1) 調査内容

ア ガソリン中のPAHの測定

調査に使用したガソリン中のPAHの測定を実施した。

イ ガソリン自動車排気浄化対策別による排出ガス中のPAHの測定

自動車排気浄化対策によるPAH組成への影響を把握するため表1に示した排気浄化装置を持つガソリン自動車をシャシーダイナモメータ上で運転し、その排出ガス中のPAHの組成分析を実施した。

(2) 調査方法

ア 試 薬

① 試薬: ジメチルスルホキシド (スペクトル用), n-ヘキサン, ベンゼン, メタノール, ジクロロメタンはいずれも和光純薬製の残留農薬分析用を用いた。

② PHAの標準物質: アントラセン (An), ピレン (Py), 2, 3-ベンゾフルオランテン (BF), フルオランテン (FL), 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 (Bghi P) は和光純薬製を, ベンゾ (a) アントラセン (BaA) は東京化成工業製を用いた。

③ ニトロPAH (NPAH) の標準物質: ニトロナフタリン (NN), ニトロフルオレン (NF), ニトロピレン (NP) は東京化成工業製を, ニトロフルオランテン (NFT) は和光純薬製を用いた。

④ 内部標準液: n-ヘキサン 1 ml 当り n-ウンデカン 16.2 μg, n-ドデカン 15.2 μg を含む溶液を調製した。

⑤ シリカゲル: カラムクロマト分離用シリカゲルは和光純薬製ワコーゲルC-100を160°Cで2時間活性化し用いた。

⑥ ハイボリュームろ紙: Pallflex製 2500QAST 石英繊維ろ紙 (8×10インチ) を 550°Cの電気炉で約3時間加熱し, 有機物を除去し用いた。

イ 器具及び装置

① 排出ガス実験装置は下記のものを使用した。

シャシーダイナモメーター:

バンザイ製 BCD200E型

CVS装置: 堀場製 CVS 53型

排出ガス分析計: 堀場 MEXA 8120 D

及び MEXA 82220 D

② 希釈トンネル: 全長7m, 内径45cm, ステンレススチール製の希釈トンネルを設定風量 9 m³/minに

セットし使用した。

③ ハイボリュームエアサンプラー：ダイレック製 AH-600型を0.9m³/minの吸引流量で用いた。

④ 超音波発生装置：国際電気製 UO 600 AF 600W 発生周波数26KHZ を用いた。

⑤ 遠心分離器：国産遠心器 H-120を用いた。

⑥ シリカゲルクロマト管：内径10mm、長さ30cmのガラス製クロマト管に約10gのシリカゲルをn-ヘキサンで湿潤し、充填する。更にその上部に約0.5gの無水硫酸ナトリウムを積層したものをを用いた。

⑦ Kuderna-Danish濃縮装置 (KD濃縮装置)：杉山元製を用いた。

⑧ 高速液体クロマトグラフ (HPLC)：本体Waters Associates社製 Waters 600, 蛍光検出器 島津製作所製 RF-530を用いた。

⑨ ガスクロマトグラフ (GC)：島津GC-9Aを用いた。

⑩ ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (GC-MS)：日立製作所製M-80B, データ処理装置 M-0101を用いた。

ウ 試験操作

(ア) ガソリン中のPAHの測定

① PAHの抽出及び分離

ガソリンからのPAHの抽出及び分離操作は次のとおりである。

ガソリン5mlを100mlの分液ロートに取り、PAHをジメチルスルホキシド (DMSO) 10ml で2回振とう抽出する。DMSO層を別の分液ロートにまとめ、これに20%塩酸20mlを加える。冷後、水層をシクロヘキサン30mlで3回振とう抽出する。

シクロヘキサン層を250mlの三角フラスコに取り、無水硫酸ナトリウムで一夜脱水後、KD濃縮装置に取り、減圧下で約1mlに濃縮し、さらに窒素ガスを用いてほぼ乾固する。

濃縮残留物をベンゼン0.5mlに溶解し、シリカゲルクロマト管の上部に注入し吸着させた後、n-ヘキサン30mlで溶出し第1画分とする。次にn-ヘキサン：ベンゼン (1:1) 30mlで溶出し、第2画分とする。次にベンゼン50ml溶出し、第3画分とする。次にベンゼン：メタノール (1:1) 30mlで溶出し、第4画分とする。

今回は第2画分の溶出液についてKD濃縮装置で濃縮

し、GC-MSによる同定分析及びHPLCによる定量分析を行った。

② GC-MSによる同定

第2画分の濃縮液をキャタピラリーカラム付きGC-MSに導入し分析した。

得られたTotal Ion Monitorのクロマトグラム (TIC)の各ピークについてマススペクトルを取り、自動ライブラリサーチやデータ集をもとに解析し同定した。なおGC-MSの分析条件は次のとおりである。

GC条件

分離カラム：DB5, 膜厚0.25μm, 内径0.32mm
長さ30m

カラム温度：70°C (1分) → 200°C (6°C/min)
→ 260°C (8°C/min)

注入部温度：230°C

試料注入方法：スプリットレス

試料注入量：1μl

キャリアーガス：ヘリウム, 1ml/min

MS条件

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：180°C

スキャン範囲：20 → 500m/z

スキャン速度：1sec

イオンマルチ電圧：1600V

③ HPLCによるPAHの定量

第2画分の濃縮液を蛍光検出器付HPLC分析した。定量分析を実施したPAH成分はBaA, BkF, BaP, Bghi P, An, Py, BFで、定量は1点絶対検量法で行った。

なおHPLCの分析条件は次のとおりである。

分離カラム：逆相分配型 Zorbax ODS

(内径 4.6mm, 長さ 25cm)

移動相：メタノール：水 (9:1, V/V) 1ml/min
カラム温度：32°C

励起波長 (EX)：295nm, 蛍光波長 (Em)：

410nm (BaA, BkF, BaP, Bghi P)

EX：334nm, Em：392nm

(An, Py, BF)

(イ) ガソリン自動車排気浄化対策別による排出ガス中のPAHの測定

表1 調査対象排出ガス浄化方式

実験車 記号	車名	排気量 (cc)	走行距離 (km)	車両重量 (kg)	排出ガス規制 の適用	排出ガス浄化方式
A	コロナ	1587	120386	940	未規制車	点火時期遅延
B	ハイエースロングバン	1990	29385	1440	重量車, 57年規制	排気再循環
C	タウンエース	1620	64179	1120	中量車, 56年規制	排気再循環, 二次空気導入
D	ランサーバン	1460	7500	930	軽量車, 56年規制	排気再循環, 二次空気導入
E	デボネア	1990	17200	1360	乗用車, 53年規制	三元触媒

① 試験条件

表1に示した実験車をシャシーダイナモメーター上で10モード（平均車速17.7km/時）又はM-15モード（平均車速15.0km/時）及び都内実走行パターンNo.2（平均車速8.41km/時）、No.5（平均車速17.56km/時）、No.8（平均車速28.37km/時）、No.10（平均車速44.36km/時）の走行条件で運転した。

② 粒子状物質試料の採取

各実験車からの粒子状物質（Dust）の採取は排出ガスを希釈トンネルに導入し、9m³の空気で希釈したものからハイボリュームエアサンプラーを用い、ろ紙上に流速0.9m³/minで各試験時間中に行った。トンネル内の温度は20～30℃である。

Dustを採取したろ紙はDust量を求めたため、温度25℃、湿度50%の恒温槽中に24時間放置し、ひょう量した。ひょう量したろ紙はPAHの分析を実施するまで約-20℃のフリーザ中に保存した。

③ 炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、二酸化炭素、燃費の測定

炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NOx）、二酸化炭素の排出量を各自動測定器を用い測定した。また、燃費計を用い燃費を求めた。

④ 脂肪族炭化水素、PAH及びNPAHの抽出

Dust採取ろ紙から脂肪族炭化水素（AHC）、PAH及びNPAHの抽出は2方法で行った。一つは分画操作を含む抽出方法（分画法）でAHC及びNPAHの各成分の定量とPAH成分の同定を行う試料を得る。もう一つは分画操作を行うことなしにPAHの定量試料を得る抽出方法（簡便法）である。各抽出法の概要を次に示した。

〔分画法〕

Dust採取ろ紙を直径47mmのペトルボンチで円形に6枚打ち抜き分析試料とする。

打ち抜いたろ紙を細分し、200mlの三角フラスコに入れ、ジクロロメタン100mlを加え、30分間超音波抽出する。

ジクロロメタン抽出液はろ紙No.5Aでろ過する。三角フラスコを20mlのジクロロメタンで2回洗浄する。

ろ液及び洗液を250mlの分液ロートに入れ、4%水酸化ナトリウム30mlで1回、20mlで1回洗浄する。

次にジクロロメタン層を10%硫酸30mlで洗浄する。次に水30mlで2回洗浄する。

ジクロロメタン層を200mlの三角フラスコに取り、無水硫酸ナトリウム約1gを入れ、一夜脱水後、KD濃縮装置に取り約5mlに濃縮する。次に窒素気流中で弱く加熱し、ジクロロメタンを完全に除去する。

蒸発残留物をベンゼン0.5mlに溶解し、シリカゲルクロマト管の上部に注入吸着させる。

以下、ガソリン中のPAHの測定と同様に4分画に分画処理する。

〔簡便法〕

Dust採取ろ紙を直径47mmのペトルボンチで円形に1枚打ち抜き分析試料とする。

打ち抜いたろ紙を細分し、10mlの共せん付き遠心分離管に入れ、エタノール1ml、ベンゼン3mlを加え、20分間超音波抽出する。

抽出後、遠心分離管を3000rpmで10分間遠心分離沈澱処理を行う。上澄液をHPLCの分析試料とする。

⑤ AHC成分の定量

分画法による抽出試料の第1画分にAHCが含まれるが、第1画分のn-ヘキサン溶液をKD濃縮装置で濃縮

後、内部標準液（*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン）0.1 mlを加え、全量を1～5 mlにメスアップしたものをGCで分析した。

AHC成分の定量は内部標準との相対感度比を求める方法で行った。なおGCの分析条件は次のとおりである。

GCの分析条件

検出器：FID

分離カラム：SDB-5 内径0.25mm，長さ30m
膜厚 0.25μm

カラム温度：60°C（1分）→300°C（6°C/min）

注入部温度：230°C

試料注入方法：スプリットレス

試料注入量：1 μl

キャリアーガス：ヘリウム，1 ml/min

⑥ PAH成分の同定

分画法による抽出試料の第2画分にPAHが含まれるが、第2画分の*n*-ヘキサン：ベンゼン（1：1）溶液をKD濃縮装置で3 mlに濃縮後、更に窒素ガスを用いて200 μlまで濃縮する。この濃縮液をGC-MSで分析し、マススペクトルを得る。

なおGC-MSの分析条件はガソリン中のPAHの測定と同条件である。

⑦ PAH成分の定量

簡便法による抽出試料について、HPLCを用いて分析した。なおPAHの分析成分やHPLCの分析条件はガソリン中のPAHの分析と同様である。

⑧ NPAH成分の定量

分画法による抽出試料の第3画分にNPAHが含まれるが、第3画分のベンゼン溶液をKD濃縮装置で3 mlに濃縮後、更に窒素ガスを用いて200 μlまで濃縮する。この濃縮液をGC-MSを用いマスフラグメントグラフ（MF）分析を行った。

定量分析を実施したNAPH成分はNN，NF，NFT，NPである。

なおGC-MSの分析条件は次のとおりである。

[GC条件]

GCの分析条件はガソリン中のPAHの測定と同条件である。

[MS条件]

イオン化電圧：70 eV

イオン源温度：180°C

モニタリングイオン（M/Z）： NN 173.0613
NF 211.0772
NFT 247.0772
NP 247.0772

イオンマルチ電圧：1800V

3 結果と考察

ガソリン中のPAHの測定

ア GC-MSによる同定

調査に使用したガソリン中のPAHをDMSOによる液液分配により抽出し、カラムクロマトグラフで4分画に分離した画分の第2画分についてGC-MSによる同定分析を行った。

表2に同定した成分名を示した。これによると、ベンゼン環数が2個のナフタレンから4個のジメチルピレンまでの成分を確認することができた。

イ HPLCによるPAHの定量

カラムクロマトグラフで分離した第2画分をHPLCで分析した結果を表3に示した。これによるとガソリン中のBaP濃度は0.19 μg/mlであった。

ガソリン自動車排気浄化対策別による排出ガス中のPAHの測定

ア HC，CO，NO_x，粒子状物質の測定結果

各浄化対策方式別の実走行モードNo. 2，5，8，10，10モード又はM15モードにおけるHC，CO，NO_x，Dustの排出量を表4に示した。

これによると未規制車で、排出ガス浄化対策が点火時期遅延対策のみでほとんど排出ガス対策の取られていない実験車Aと排出ガス浄化対策の取られている実験車B，C，D，Eとで排出特性に差がみられている。

未規制車のHC，CO，Dustの排出量は実走行の区間平均速度の低速域で排出量が多く、速度の増加とともに減少している。対策車ではHCがこの排出パターンを示している。

対策車のCO，NO_x，Dustの排出量は低高速域で多くなるパターンを示している。未規制車ではNO_xがこの排出パターンを示している。

また、各浄化対策方式別の排出量は未規制車と比較し排出ガス循環（EGR）方式車である実験車Bの排出量は各汚染質ともほぼ同値であり、EGRと二次空気導入

表2 ガソリン中の多環芳香族炭化水素成分

ピーク 番号	成分名	質量数	ピーク 番号	成分名	質量数
1	Methylindene	130	61	Trimethylbiphenyl	196
2	Tetramethylbenzene	134	62		210
3	Napthalene	128	63	Phenanthrene	178
4	Dimethylindane	146	64	Anthracene	178
5	Dimethylindane	146	65	Dimethylfluorene	194
6	Dimethylisopropylbenzene	148	66	Dimethylfluorene	194
7	Dimethylisopropylbenzene	148	67	Dimethylfluorene	194
8	Dimethylindane	146	68	Dimethylfluorene	194
9	Dihydrodimethylindene	146	69	C ₅ -Biphenyl	210
10	Dihydrodimethylindene	146	70	Dimethylfluorene	194
11	Dihydrodimethylindene	146	71	Dimethylfluorene	194
12	Methylnaphthalene	142	72	C ₅ -Naphthalene	198
13	Methylnaphthalene	142	73	C ₂ -Fluorene	194
14	Trimethylmethylethylbenzene	160	74		198
15	Trimethylmethylethylbenzene	160	75		222
16	Trimethylmethylethylbenzene	160	76	Methylphenanthrene	192
17	Dihydrotrimethylindene	160	77	Methylphenanthrene	192
18	Dihydrotrimethylindene	160	78	Methylphenanthrene	192
19	Dihydrotrimethylindene	160	79	Methylphenanthrene	192
20	Trimethylindane	160	80	Methylphenanthrene	192
21	Dimethylethylbenzene	162	81		224
22	Diphenyl	154	82	C ₃ -Fluorene	208
23	Dimethylnaphthalene	156	83	C ₃ -Fluorene	208
24		160	84	C ₃ -Fluorene	208
25	Dimethylnaphthalene	156	85	Phenylnaphthalene	204
26	Dimethylnaphthalene	156	86	Dimethyldibenzothiophene	212
27	Dimethylnaphthalene	156	87	C ₃ -Fluorene	208
28		206	88	C ₃ -Fluorene	208
29	Dimethylnaphthalene	156	89	Dimethyldibenzothiophene	212
30	Acenaphthalene	154	90	C ₃ -Fluorene	208
31	Methylbiphenyl	168	91	Dimethylphenanthrene	206
32	Methylbiphenyl	168	92	Dimethylphenanthrene	206
33	Isopropyl-naphthalene	170	93	Dimethylphenanthrene	206
34	Isopropyl-naphthalene	170	94	Dimethylphenanthrene	206
35	Trimethylnaphthalene	170	95	Dimethylphenanthrene	206
36	Dimethylbiphenyl	182	96	C ₃ -Dibenzothiophene	226
37	Trimethylnaphthalene	170	97		218
38	Trimethylnaphthalene	170	98	Pyrene	202
39	Trimethylnaphthalene	170	99	C ₃ -Dibenzothiophene	226
40	Ethylbiphenyl	182	100	C ₃ -Phenanthrene	220
41	Trimethylnaphthalene	170	101	C ₃ -Phenanthrene	220
42	Dimethylbiphenyl	182	102	C ₃ -Phenanthrene	220
43	Dimethylbiphenyl	182	103	Methylpyrene	216
44	Dimethylbiphenyl	182	104	C ₃ -Phenanthrene	220
45	Methoxyfluorene	196	105	Methylpyrene	216
46	Dimethylbiphenyl	182	106	Methylpyrene	216
47	Methoxyfluorene	196	107	Methylpyrene	216
48	Methoxyfluorene	196	108		218
49	Methylpropylnaphthalene	184	109	Methylpyrene	216
50	Methylpropylnaphthalene	184	110	Methylpyrene	216
51		181	111	Methylpyrene	216
52	Dimethylethynaphthalene	184	112		234
53	Methoxyfluorene	196	113	Dimethylpyrene	230
54	Methylfluorene	180	114	Dimethylpyrene	230
55	Methylfluorene	180			
56	Methylfluorene	180			
57	C ₄ -Naphthalene	184			
58	Dimethylfluorene	194			
59		198			
60	Trimethylbiphenyl	196			

表3 ガソリン中の多環芳香族炭化水素測定結果

成分名	濃度 ($\mu\text{g/ml}$)
B a A	0.78
B k F	0.12
B a P	0.19
B ghi P	0.60
A n	0.65
P y	2.18
B F	2.19

表5 ガソリン自動車排出ガス中の脂肪族炭化水素組成

(実験車 B 走行モード No.10)

成分 (炭素数)	排出量 ($\mu\text{g/km}$)
16	10
17	14
18	12
19	68
20	190
21	370
22	530
23	480
24	360
25	110
合計	2144

表4 走行条件別汚染物質測定結果

実験車 記号	走行モード	Dust (mg/km)	AHC (mg/km)	NO _x (g/km)	HC (g/km)	CO (g/km)	CO ₂ (g/km)	燃費 (g/L)
A	実走行 No.2	34.5	0.18	2.27	2.91	28.5	285	7.0
	実走行 No.5	19.7	0.08	0.88	1.51	11.5	181	11.7
	実走行 No.8	10.6	0.07	1.75	1.16	7.5	154	14.0
	実走行 No.10	10.9	0.05	2.25	0.99	5.7	135	16.2
	実走行 No.5	12.5		1.71	1.46	5.3	189	11.8
	実走行 No.10	9.8		2.08	1.04	4.5	139	15.9
B	実走行 No.2	61.5	0.24	3.55	2.89	29.4	379	5.5
	実走行 No.5	21.9	0.15	3.27	1.59	14.3	224	9.5
	実走行 No.8	17.7	0.19	3.31	1.31	11.0	178	12.0
	実走行 No.10	18.8	2.0	3.12	1.76	18.3	164	12.0
	M-15モード	21.3	0.13	4.18	1.77	12.7	241	8.9
C	実走行 No.2	24.0	0.67	1.15	6.38	13.7	296	7.0
	実走行 No.5	10.5	0.10	0.80	2.68	4.0	184	12.0
	実走行 No.8	8.4	0.21	0.80	1.55	4.4	154	14.4
	実走行 No.10	10.2	0.32	1.00	1.29	9.8	141	14.8
	10モード		0.11	0.70	2.87	4.8	188	11.6
D	実走行 No.2	39.2	0.08	1.03	1.86	12.0	331	6.7
	実走行 No.5	13.8	0.37	0.55	1.06	6.8	193	11.5
	実走行 No.8	11.2	0.16	0.53	0.91	5.3	167	13.4
	実走行 No.10	13.9	0.08	0.98	0.81	9.9	159	13.4
	10モード		0.11	0.51	1.04	5.0	181	8.9
E	実走行 No.2	38.1	0.23	0.41	0.34	1.6	482	4.9
	実走行 No.5	12.4	0.11	0.25	0.21	1.1	301	7.9
	実走行 No.8	8.7	0.05	0.19	0.11	0.8	260	9.1
	実走行 No.10	11.6	0.08	0.33	0.12	1.3	171	13.7
	10モード		0.28	0.06	0.09	0.5	249	9.5

装置 (A I) を組み合わせた実験車 C, D は HC, CO, Dust がほぼ同値で, NOx が低くなっている。また, 三元触媒方式車 (3W) である実験車 E は Dust が未規制車とほぼ同値であるが, 他の汚染質は全て低くなっている。

イ AHC 成分の定量

各浄化対策方式別の実走行モード No. 2, 5, 8, 10, 10モードにおける AHC の排出量を表 4 に, また, 表 5 に AHC の成分組成の一例として実験車 B の実走行モード No.10 における分析結果を示した。

これによると AHC の排出特性は HC と類似した傾向を示している。

また, Dust 中に占める AHC の割合は未規制車では 0.4~0.7% であり, 対策車においても 1 条件で 10% を示しているものがあるが, ほとんどが 0.1~3% で未規制車とほぼ類似している。

AHC の成分組成は炭素数 17~25 のもので, 最大濃度は炭素数 19~22 の成分が占めている。

ウ PAH 成分の同定

実験車 A の実走行モード No.10 の第 2 画分を GC-MS に導入し得られた TIC を図 1 に, 主なピークのマス

ペクトルを図 2 に, m/z 178, 192, 202, 206, 216, 228 によるマスキロマトグラム (MC) を図 3 に, MF を図 4 にそれぞれ示した。また, 表 6 にそれぞれのスペクトルをもとに同定した成分名を示した。

これによるとベンゼン環数が 3 のアントラセンから 5 の BaP までの成分が確認された。

エ PAH 成分の定量

各浄化対策方式別の実走行モード No. 2, 5, 8, 10, 10モードにおける BaA, BkF, BaP, BghiP, AN, Py, BF の排出量を表 7 に, 各浄化対策方式別の排出特性を図 5 に示した。また, 未規制車 (実験車 A) の排出量を 100 とした場合の対策車の排出レベルを実走行モード No.10 について求め, 図 6 に示した。

これによると測定した PAH 中で最も高濃度な成分は BF, Py などである。AN はろ紙による捕集効率が低いいため不検出のデータが多くなっている。

PAH の排出特性についてみると未規制車では低速域に比べ高速域で排出量が多くなっており, HC, CO, Dust, AHC の排出特性と異なる傾向を示している。対策車では CO, NOx, Dust の排出特性と同様に低速域で排出量が多くなっている。

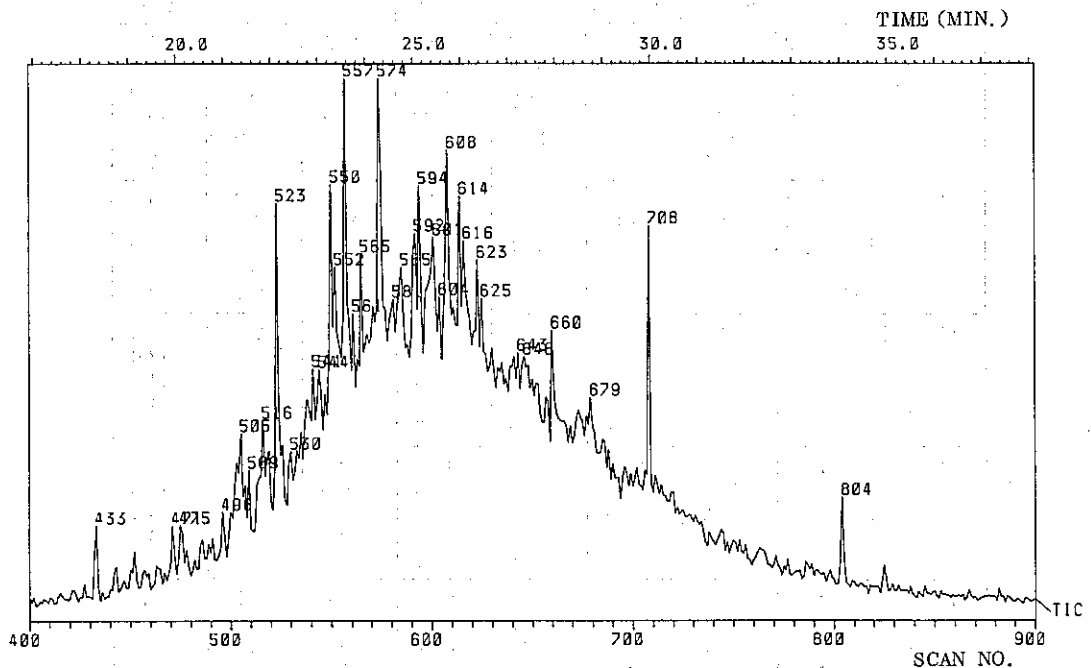


図 1 ガソリン自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素の TIC (実験車 A 走行モード No.10)

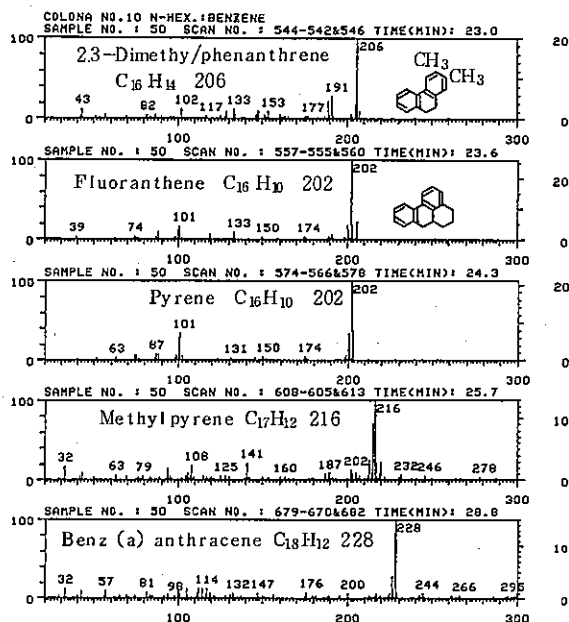


図2 ガソリン自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素のマススペクトル
(実験車 A 走行モード No.10)

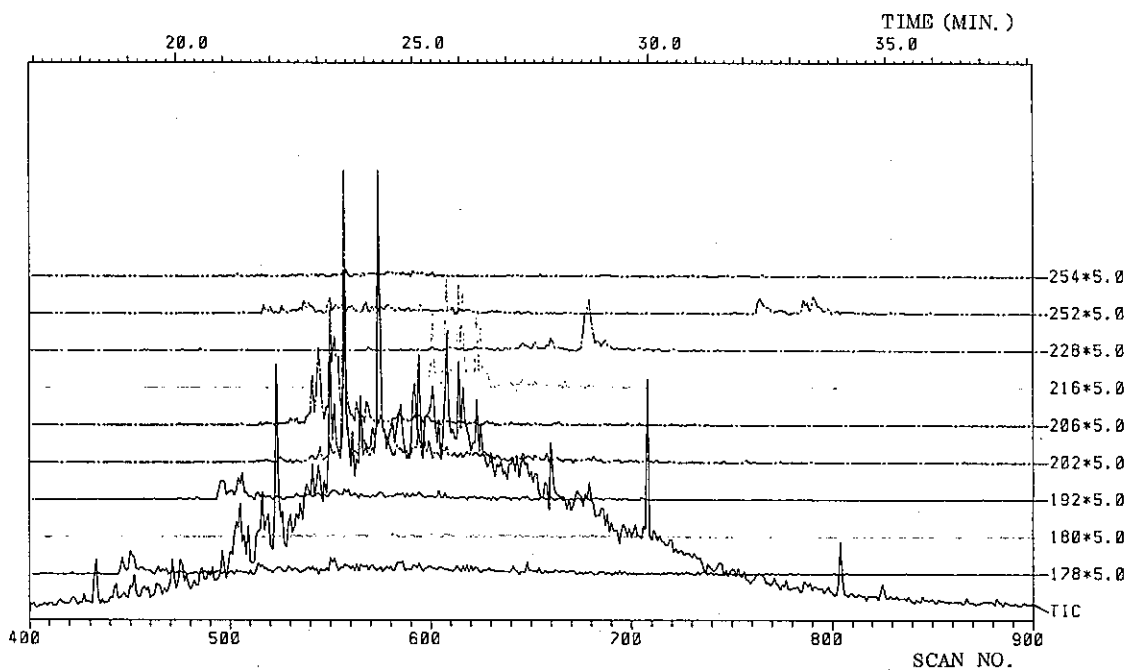


図3 ガソリン自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素のMC
(実験車 A 走行モード No.10)

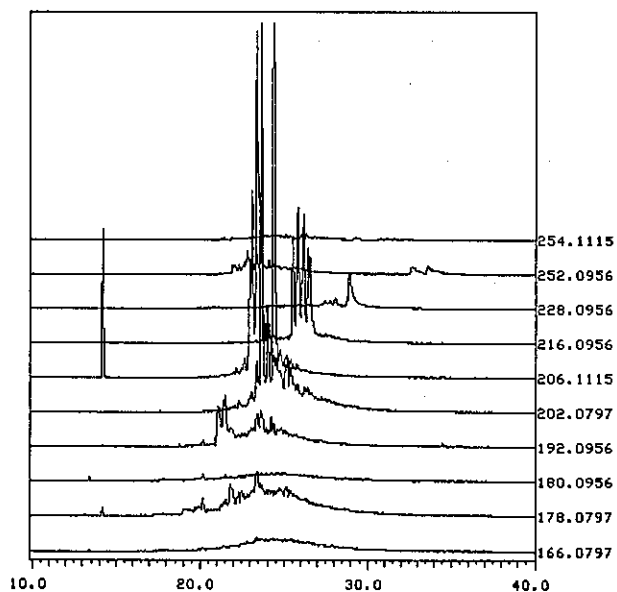


図4 ガソリン自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素のMF
(実験車 A 走行モード No.10)

表6 ガソリン自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素成分

ピーク番号	成分名	質量数
1	Dimethylphenanthrene	206
2	Fluoranthene	202
3		
4		
5	Pyrene	202
6	C ₃ -Phenanthrene	220
7	C ₃ -Phenanthrene	220
8	Methylpyrene	216
9		232
10	Methylpyrene	216
11	Methylpyrene	216
12	Methylpyrene	216
13	Methylpyrene	216
14	Methylpyrene	216
15		
16	Dimethylpyrene	230
17	Bebzo (ghi) fluoranthene	226
18	Benz (a) anthracene	228

表7 走行条件別多環芳香族炭化水素測定結果

実験車記号	走行モード	BaA	BkF	BaP	BghiP	An	Py	BF
		μg/km	μg/km	μg/km	μg/km	μg/km	μg/km	μg/km
A	実走行 No. 2	0.86	0.11	0.22	1.20	0	2.19	3.26
	実走行 No. 5	0.89	0.24	0.36	1.24	0	1.05	2.62
	実走行 No. 8	1.78	0.35	0.92	2.22	0	2.30	4.26
	実走行 No.10	2.65	0.68	1.51	6.11	1.85	3.23	9.22
	実走行 No. 5	1.07	0.16	0.26	0.50	0	2.16	2.64
	実走行 No.10	2.19	0.61	1.00	3.65	0	3.19	5.44
B	実走行 No. 2	2.18	0.40	1.74	4.01	0	0	0
	実走行 No. 5	0.28	0.05	0.31	0.52	0	0.25	0.13
	実走行 No. 8	0.84	0.21	0.43	1.06	0	1.45	5.33
	実走行 No.10	2.40	0.66	0.92	2.24	0.66	0.60	4.03
	M-15モード	0.33	0.03	0.20	0	0	2.13	2.63
C	実走行 No. 2	1.67	0.61	1.11	0.03	0	0.83	3.40
	実走行 No. 5	0.72	0.42	0.80	1.76	0.51	0.41	1.52
	実走行 No. 8	0.44	0.15	0.20	0.37	0	1.01	1.55
	実走行 No.10	2.03	0.56	0.61	1.40	0.03	1.96	5.80
	10モード	0.41	0.36	0.55	0.80	0	1.10	1.21
D	実走行 No. 2	0.51	0.08	0.11	0.07	1.63	2.63	3.92
	実走行 No. 5	0.28	0.07	0.08	0.02	0	0.55	1.36
	実走行 No. 8	0.22	0.04	0.05	0.04	0	0.94	2.45
	実走行 No.10	1.97	0.66	0.96	2.78	0	2.62	11.87
	10モード	0.69	0.11	0.09	0.07	0	0.13	2.20
E	実走行 No. 2	0.07	0.01	0.03	0.02	0	0.15	0.22
	実走行 No. 5	0.04	0.01	0.02	0.02	0	0.04	0.06
	実走行 No. 8	0.03	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0.04
	実走行 No.10	0.09	0.02	0.03	0.04	0	0.08	0.23
	10モード	0.05	0.01	0.02	0.06	0	0.07	0.11

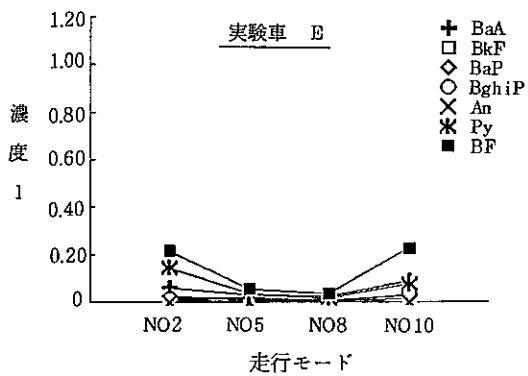
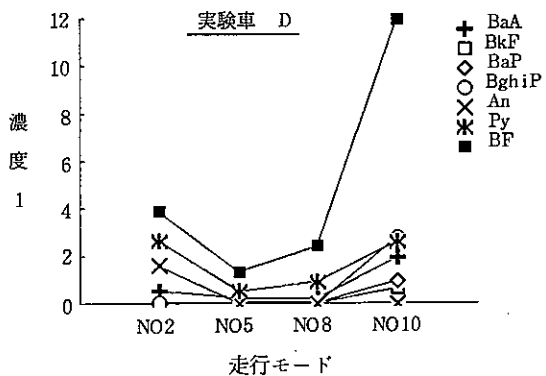
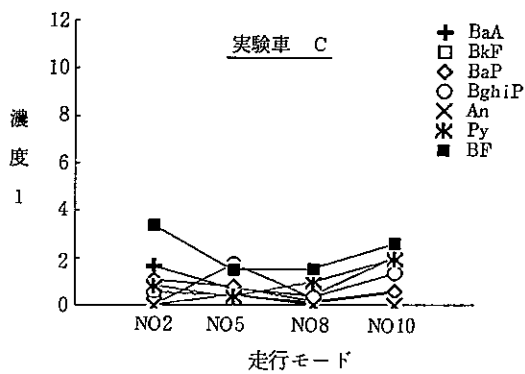
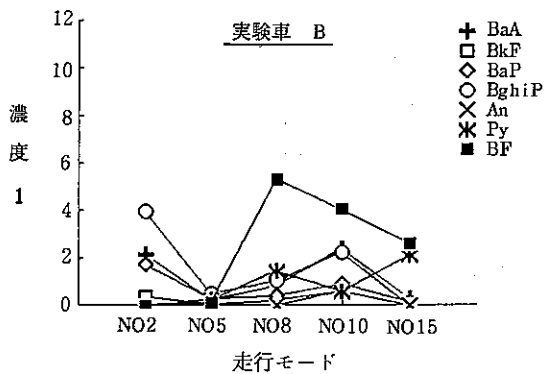
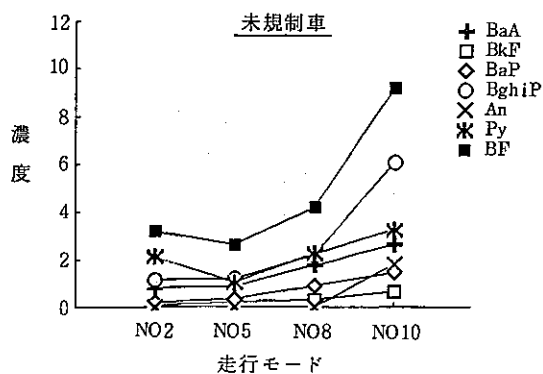


図5 浄化対策方式別における多環芳香族炭化水素の排出特性

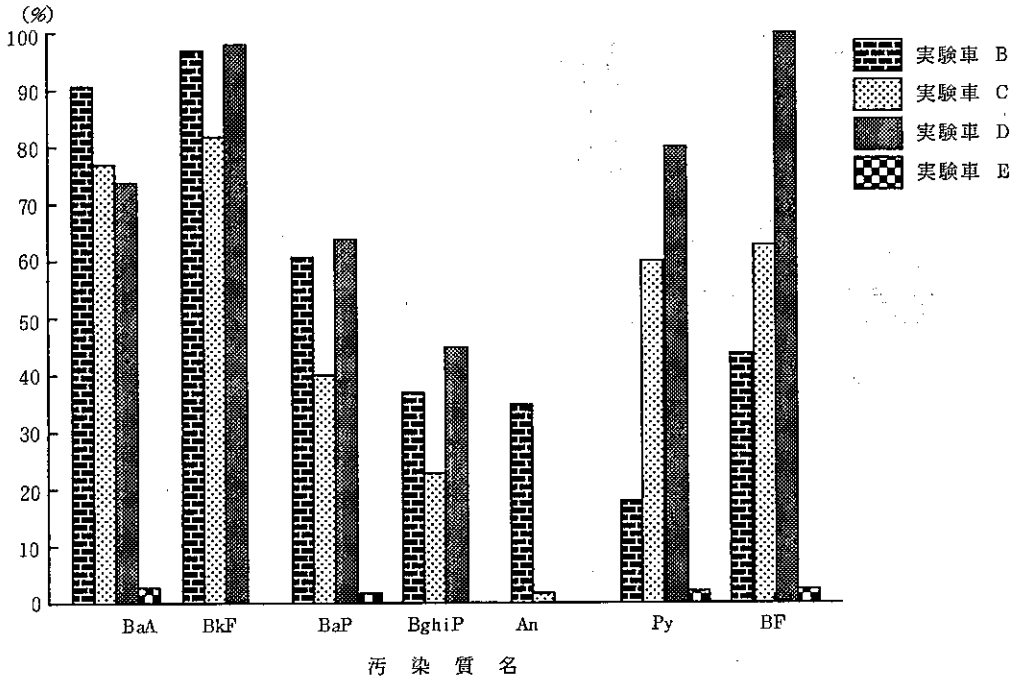


図6 未規制車に対する対策車の排出割合
(走行モード No.10)

各浄化対策方式の排出量を未規制車の排出量と比較してみると、PAH成分の種類や走行モードの差で一様でないが、EGR方式の実験車BやEGRとAIを組み合わせた実験車Cの排出量は低速域で未規制車の排出量を上回り、中高速域で未規制車の値より低い傾向にある。EGRとAIを組み合わせた実験車Dは低速域も含め未規制車の値より低くなっている。3W方式の実験車Eの排出量は測定したPAHの全ての成分が未規制車の1~14%程度であった。

この結果からみると、排出ガス浄化対策方式別によるPAHの排出量はEGR方式の浄化対策車ではEGRはNOxの排出抑制を目的としており、HCの排出量は増加する傾向にあることからPAHの排出についても未規制車と同じか、増加するものと思われる。

触媒方式の浄化対策車についてはHCの排出抑制に効果があるように、PAHについても大きな効果を持っている。

オ NPAHの定量

実験車A, Bの実走行モードNo.10の第3画分をGC-MSを用いてMF分析し得られたクロマトグラムを図7に示した。

これによると、m/z 173.0613のNN, m/z 211.0772のNF, m/z 247.0772のNFT及びNPはこれらの標準物質を同様に分析し求めた保持時間に該当するものがなく検出されなかった。

4 まとめ

- ① ガソリン中のPAHとしてベンゼン環数2~5までの成分が確認された。
- ② ガソリン中のBaP濃度は $0.19 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。
- ③ 排出ガス浄化対策方式別による排出ガス中のAHCのDustに対する割合は未規制車、対策車ともに3%以下であった。
- ④ ガソリン自動車排出ガス中のPAHをGC-MS

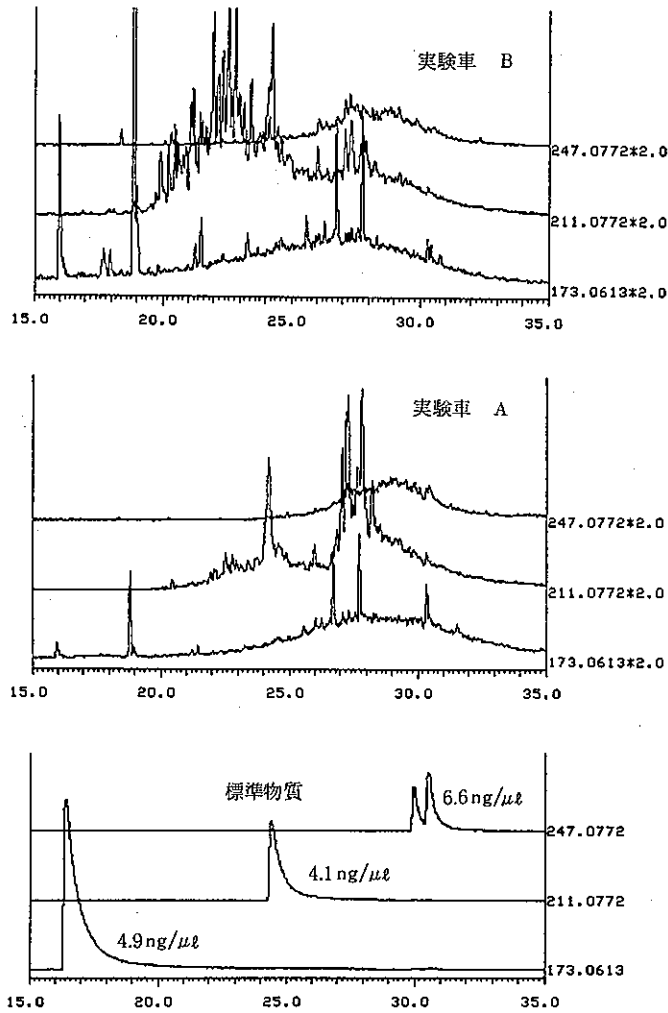


図7 ガソリン自動車排出ガス中のニトロ多環芳香族炭化水素のMF (実験車 A, B 走行モード No.10)

やHPLCを使用し分析し、ベンゼン環数3のAnから5のBaPまでの成分が確認された。

⑤ ガソリン自動車排出ガス中のPAHの排出特性は未規制車では高速域で、排出ガス浄化対策車では低高速域で多くなっている。

⑥ ガソリン自動車のPAH排出量は未規制車の排出

量と比較し、EGR方式車ではほぼ同値か多少高い値を示している。触媒方式ではPAHの除去効果が大きく未規制車の14%以下である。

⑦ ガソリン自動車の排出ガス中からPAHのニトロ化合物は検出されなかった。