

ディーゼル自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素について

— エンジンダイナモメータによる調査 —

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

※ 都立アイソトープ研究所

1 はじめに

ディーゼル車から排出される大気汚染物質として、窒素酸化物、黒煙、微量有機物がある。この内、窒素酸化物と黒煙は環境基準の達成率が低く、汚染の寄与も大きいことに関心が持たれている。

また、微量有機物はディーゼル車排出粒子の溶媒抽出物についての変異原性試験や、動物実験の結果から、変異原性物質、発癌性物質として関心が持たれているものである。

しかし、これらの汚染物質の内、微量有機物は調査例が少ないことから、その成分組成や排出実態の解明が要求されている。

我々は1982年から、この微量有機物の成分組成と排出実態を把握するためエンジンダイナモメータやシャーシダイナモメータ、自動車専用トンネル等を使用して調査を実施してきた。今回エンジンダイナモメータを使用し行った調査結果について報告する。

調査はディーゼルエンジンから排出される粒子状物質(Dust)中に含まれる脂肪族炭化水素(AHC)、多環芳香族炭化水素(PAH)、ニトロ多環芳香族炭化水素(NPAH)などの中性成分を対象に行った。

2 調査方法

(1) 試薬等

ア. 試薬：試料の抽出、分離に残留農薬分析用の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、ジクロロメタンを使用した。

イ. 標準物質：PAH、NPAHの標準物質として、アントラセン(An)、フェナントレン(Ph)、ピレン(Py)、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)、ベリレン(BghiP)、ベンゾ(a)アントラセン(BaA)、

2-ニトロナフタリン(NN)、2-ニトロフルオレン(NF)、3-ニトロフルオラテン(NFT)、1-ニトロピレン(NP)、6-ニトロクリセン(NC)を使用した。

ウ. 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時間活性化し使用した。

エ. ハイボリュームろ紙：石英繊維ろ紙を550°Cの電気炉で約3時間加熱し、有機物を除去し使用した。

(2) 器具及び装置

ア. 排出ガス実験装置は下記のものを使用した。

エンジンダイナモメータ：明電舎製、渦流式

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

イ. 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10~28m³/minにセットし使用した。

ウ. 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使用した。

エ. 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を使用した。

オ. ガスクロマトグラフ(GC)：島津GC-9Aを使用した。

カ. 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を使用した。

この他に、ハイボリュームエアサンプラー、超音波発生装置、Kuderna-Danish濃縮装置(KD濃縮装置)を使用した。

(3) 試験エンジンの主要諸元

試験エンジンの主要諸元は次のとおりである。

エンジン形式：水冷，4サイクル，4気筒ディーゼルエンジン

エンジン型式：いすゞ 4BD1

燃焼室形式：直接噴射式

排気総量：3856ml

：58年規制

変速機形式：手動前進5段

(4) 試験操作

ア. エンジンの運転条件

試験エンジンの運転条件は都内実走行モードNo.1, 3, 6, 9であり，運転は手動運転で行った。

イ. 排出ガス中の炭化水素，窒素酸化物の測定

炭化水素 (HC)，窒素酸化物 (NOx) の排出量は各自動測定機を用い測定した。

ウ. 排出ガス中の粒子状物質の採取及びひょう量

排出ガス中の粒子状物質 (Dust) の採取はエンジン排出ガスを空気流量10~28m³/minの希釈トンネルで希釈した後，ハイボリュームエアサンプラーを用いて行った。Dustを採取したる紙のひょう量は温度20℃，湿度50%の恒温槽中に24時間放置後行った。Dust採取時の希釈トンネル内の温度は33~53℃である。

エ. Dust中の中性成分の抽出

Dust採取る紙から有機成分を抽出し，この抽出物から中性成分を分離し，さらにAHC, PAH, NPAHに分画する抽出，分離，分画操作は次のとおりである。

① 有機成分の抽出

有機成分の抽出はDust採取る紙から直径47mmのベルトポンチで円形に4枚打ち抜き，これをジクロロメタン100mlで，30分間超音波抽出する方法で行った。

② 中性成分の分離

中性成分の分離はジクロロメタン抽出液を4%水酸化ナトリウム30mlで2回，10%硫酸30mlで2回，水30mlで2回順次洗浄する方法で行った。

③ AHC, PAH, NPAHの分画

分画はカラムクロマトグラフ法で行った。

ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後，KD濃縮装置を用いて濃縮する。

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吸着させる。溶出は初めにn-ヘキサ

ン30mlで行い，AHCを得る。次にn-ヘキサン：ベンゼン (1:1) 30mlで溶出し，PAHを得る。さらにベンゼン50mlで溶出し，NPAHを得る。

オ. 軽油中のPAHの抽出

軽油からPAHを抽出する操作は次のとおりである。軽油5mlを10mlのジメチルスルホキシド (DMSO) で2回振とう抽出する。抽出したDMSO層に20%塩酸20mlを加え，冷後，30mlのシクロヘキサンで3回振とう抽出する。抽出したシクロヘキサン層をまとめ，30mlの4%水酸化ナトリウムで1回，30mlの水で2回洗浄する。シクロヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後，KD濃縮装置を用いて濃縮する。

濃縮残留物をベンゼン0.5mlに溶解し，Dust試料と同様にシリカゲルクロマト管による分画操作を行いPAHを得る。

カ. PAHの定性分析

Dust及び軽油試料のカラムクロマト分画により得たPAHの溶出液をKD濃縮装置で濃縮し，この濃縮液をキャピラリーカラム付きGC-MSで分析した。

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，自動ライブラリー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：DB-5，膜厚0.25μm，内径0.32mm，長さ30m

カラム温度：70℃ (1分) - 200℃ - 260℃

(6℃/min) (8℃/min)

注入部温度：230℃

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℃

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

キ. AHCの定性，定量分析

Dust試料のカラムクロマト分画により得たAHCの溶出液をKD濃縮装置で濃縮し，この濃縮液に一定量の内

部標準液 (n-ウンデカン, n-ドデカン) を加え, キャピラリーカラム付きGCで分析した。各AHCの定性は標準物質との保持時間の比較で行った。また, 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: SPB-5 内径0.25mm, 長さ30m
膜厚0.25 μ m

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 μ l

キャリアーガス: ヘリウム, 1ml/min

ク. 軽油中のPAHの定量分析

軽油試料のカラムクロマト分画により得たPAHの溶出液をKD濃縮装置で濃縮し, この濃縮液をGC-MSのマスフラグメントグラフ (MF) で分析した。

定量分析を実施したPAH成分はPh, An, FL, Py, BaA, BkF, BaP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PAHの定性分析と同条件である。

MS条件

イオン化電圧: 70eV

イオン源温度: 180°C

モニタリングイオン (m/z):

Ph	178.0797
An	178.0797
FL	202.0797
Py	202.0797
BaA	228.0956
BkF	252.0956
BaP	252.0956

イオンマルチ電圧: 1800V

ケ. Dust中のPAHの定量分析

Dust試料のカラムクロマト分画により得たPAHの溶出液をKD濃縮装置で濃縮し, この濃縮液を蛍光検出器付HPLCで分析した。定量分析を実施したPAH成分はBaA, BkF, BaP, BghiP, 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, BghiP)

EX: 334nm, Em: 392nm (An, Py, BF)

コ. NPAHの定量分析

Dust試料のカラムクロマト分画により得たNPAHの溶出液をKD濃縮装置で濃縮し, この濃縮液をGC-MSのマスフラグメントグラフ (MF) で分析した。

定量分析を実施したNPAH成分はNN, NF, NFT, NP, NC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PAHの定性分析と同条件である。

MS条件

イオン化電圧: 70eV

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
NC	273.0931

イオンマルチ電圧: 1800V

3 結果と考察

(1) 軽油中のPAHの測定

ア. PAHの定性分析

調査に使用した軽油中のPAHのGC-MSによる定性分析の結果を表1に示した。これによると, ベンゼン環数が1個のジメチルスチレンから4個のトリメチルフェナントレンまでの成分を確認することができた。

イ. PAHの定量分析

HPLCで分析したPAHの結果を表2に示した。これによると軽油中のBaP濃度は0.04 μ g/mlであった。これは前回報告したガソリン中の濃度と比べ低い値であった。

表 1 軽油中の多環芳香族炭化水素成分

スキャン 番号	成 分 名	質量数	スキャン 番号	成 分 名	質量数
259	Dimethylstyrene	132	738	C ₁ -Naphthalene	184
267	Dimethylstyrene	132	742	Methylfluorene	180
272	Tetramethylbenzene	134	750	C ₁ -Naphthalene	184
276	Tetrahydronaphthalene	132	754	Methylfluorene	180
283	Phenylmethylbutane	148	759	Methylfluorene	180
288	Phenylmethylbutane	148	763		
291	Naphthalene	128	767	C ₁ -Naphthalene	184
304	Dimethylindane	146	774	C ₁ -Naphthalene	184
312	Dimethylindane	146	777		
317	Dimethylisopropylbenzene	148	782		
326	Methyltetrahydronaphthalene	146	788		
333	Dimethylisopropylbenzene	148	790		
347	Dimethylisopropylbenzene	148	796		
360	Dihydrodimethylindene	146	812	Phenanthrene	178
372	Dihydrodimethylindene	146	816		
389	Dihydrodimethylindene	146	822		
396	Methylnaphthalene	142	834		
410	Methylnaphthalene	142	836	Dimethylfluorene	194
427	Dihydrotrimethylindene	160	847	Dimethylfluorene	194
434	Dihydrotrimethylindene	160	852	Dimethylfluorene	194
472	Diphenyl	154	858	Dimethylfluorene	194
489	Dimethylnaphthalene	156	873	Methyldibenzothiophene	198
495	Methylbiphenyl	168	880		
502	Dimethylnaphthalene	156	888	Methyldibenzothiophene	198
516	Dimethylnaphthalene	156	895		
519			902	Methyldibenzothiophene	198
523			907	Methylphenanthrene	192
532	Dimethylnaphthalene	156	915		
543	Dimethylnaphthalene	156	920	Methylphenanthrene	192
564			924	Methylphenanthrene	192
572	Methylbiphenyl	168	926		
579	Methylbiphenyl	168	932		
583	Ethylbiphenyl	182	941		
594	Ethylbiphenyl	182	950	Dimethylnaphthothiophene	212
605	Trimethylnaphthalene	170	954		
613	Trimethylnaphthalene	170	966	Dimethylnaphthothiophene	212
619	Trimethylnaphthalene	170	973		
631	Trimethylnaphthalene	170	981	Dimethylnaphthothiophene	212
634	Trimethylnaphthalene	170	990	Dimethylnaphthothiophene	212
646	Trimethylnaphthalene	170	993	Dimethylphenanthrene	206
653	Fluorene	166	1006	Dimethylphenanthrene	206
657	Trimethylnaphthalene	170	1009	Dimethylphenanthrene	206
663	Trimethylnaphthalene	170	1013	C ₂ -Dibenzothiophene	226
667	C ₂ -Biphenyl	182	1019	Dimethylphenanthrene	206
676	C ₂ -Biphenyl	182	1029		
682			1032	C ₃ -Dibenzothiophene	226
686			1038		
690	C ₂ -Biphenyl	182	1045	C ₃ -Dibenzothiophene	226
697	C ₂ -Biphenyl	182	1051	C ₃ -Dibenzothiophene	226
700	C ₂ -Biphenyl	182	1061	C ₃ -Dibenzothiophene	226
705	C ₂ -Biphenyl	182	1069		
707	C ₂ -Biphenyl	182	1085	Trimethylphenanthrene	220
713	C ₁ -Naphthalene	184	1094	Trimethylphenanthrene	220
720	C ₁ -Naphthalene	184	1099		
731	C ₁ -Naphthalene	184	1114		

表2 軽油中の多環芳香族炭化水素測定結果

成分名	濃度 (μg/ml)
Ph	17
An	4
FL	0.5
Py	1.4
BaA	0.4
BkF	0.02
BaP	0.04

(2) ディーゼル車からの中性成分の排出量
ア. AHCの定性分析

図1にディーゼル車から排出されるDust中のAHC成分の組成割合を示した。また、すでに報告したディーゼル車から排出されるガス状HC成分及び使用燃料である軽油成分の各組成割合をまとめて示した。これによるとDust中のAHCの成分組織は炭素数15 (C₁₅) のペンタデカンからC₂₆のヘキサコサンまでの成分がみられる。主成分はC₂₀~C₂₃で、全成分の75%を占めている。ディーゼル車から排出されるAHC成分はガス状成分でC₈~C₁₆が測定されており、今回のDust中の結果と合わせるとC₈~C₂₆となる。これは使用燃料である軽油の組成がC₈~C₂₇の範囲にあることから、使用燃料の未燃分によっていることがわかる。

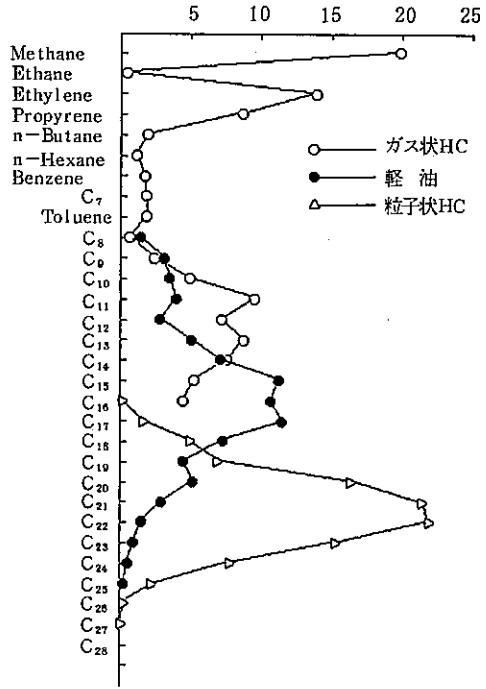


図1 ディーゼル車から排出される炭化水素及び軽油の成分比

イ. PAHの定性分析

ディーゼル車のDustから抽出したPAHのGC-MSのTotal Ion Monitorで得られたクロマトグラフ (TIC) の一例を図2に示した。また、各ピークのマスマスペクト

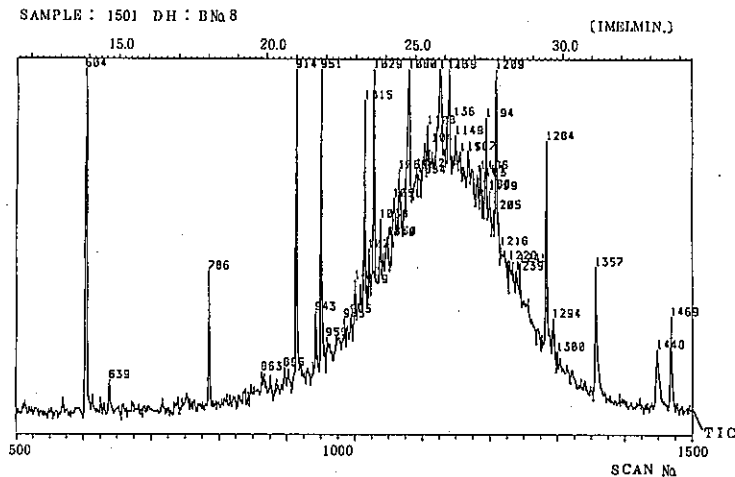


図2 ディーゼル車排出ガス中の多環芳香族炭化水素のTIC (走行モード No. 9)

表3 ディーゼル車排出ガス中の多環芳香族炭化水素成分

スキャン番号	成分名	質量数
1001	Ethylphenanthrene	206
1005	Ethylphenanthrene	206
1008	Ethylphenanthrene	206
1014	Fluoranthene	202
1015	Dimethylphenanthrene	206
1029	Dimethylphenanthrene	206
1034	Dimethylphenanthrene	206
1045	Pyrene	202
1077	Cs-Phenanthrene	220
1082	Cs-Phenanthrene	220
1091	Cs-Phenanthrene	220
1109	Methylpyrene	216
1126	Cs-Phenanthrene	220
1135	Methylpyrene	216
1146	Cs-Phenanthrene	234
1159	Cs-Phenanthrene	234
1169	Cs-Phenanthrene	234
1180	Dimethylpyrene	230
1240	Benzo(a)anthracene	228

表4 走行条件別汚染物質測定結果

汚染物質名	走行モード	No.1	No.3	No.6	No.9
平均車速	(km/H)	4.67	11.58	20.45	34.82
NOx	(g/km)	7.87	4.13	2.95	2.60
HC	(g/km)	2.66	1.19	0.83	0.62
Dust	(mg/km)	980	640	470	460
AHC	(mg/km)	180	94	44	26
Anthracene	(μg/km)	49	21	14	7
Pyrene	(μg/km)	110	190	110	190
2,3-Benzofluorene	(μg/km)	97	130	88	46
Benzo(a)anthracene	(μg/km)	41	30	13	13
Benzo(k)fluorantene	(μg/km)	1.8	2.1	0.6	0.9
Benzo(a)pyrene	(μg/km)	11.7	2.5	2.1	1.0
Benzo(ghi)pyrene	(μg/km)	8.0	1.6	1.0	1.2
2-Nitronaphthalene	(μg/km)	9.3	2.0	1.2	1.2
2-Nitrofluorene	(μg/km)	95		57	
1-Nitropyrene	(μg/km)	36	48	9	9

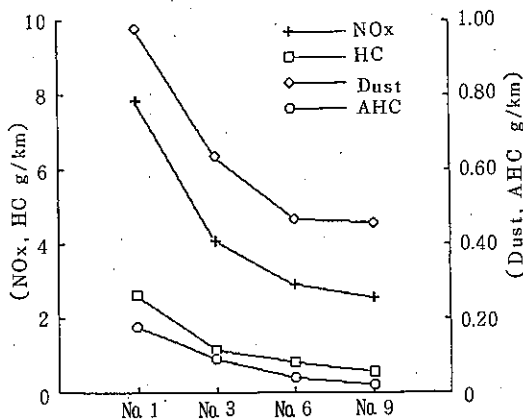


図3 汚染物質の排出特性

ルから同定した成分名を表3に示した。これによるとベンゼン環数が3のAnから6のBghiPまでの成分が確認された。

ウ. AHC, PAH, NPAHの走行条件別排出量

表4にディーゼルエンジンを都内実走行モードNo.1, 3, 6, 9で運転した場合に排出されるDust濃度, Dust中のAHC, PAH, NPAHの各濃度, 自動測定機で測定したNOx, HCの濃度を示した。また, 図3~5に表4をもとに作成した排出特性図を示した。これらの結果をもとに, ディーゼル車から排出されるAHC, PAH,

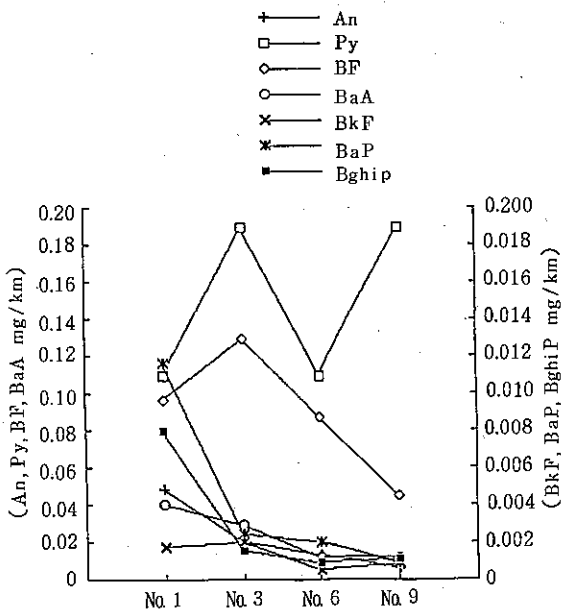


図4 汚染物質の排出特性

NPAHなどの排出量, 排出特性について考察を加えた。

(ア) AHCの排出量

C15~C26の合計量で求めた全AHCの排出量は区間平均速度が10km/h以下で180mg/km, 10km/h以上で90~40mg/km程度と, 低速域で排出量が多く, 速度の

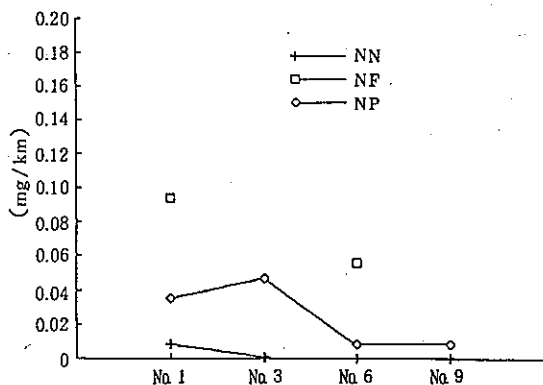


図5 汚染物質の排出特性

増加とともに減少している。

Dust 1g当りの全AHCの割合は6~18%の範囲にあり、低速域の方が高い割合となっている。

これらディーゼル車からのAHCの排出量は前回報告した2000CCクラスのガソリン車の結果(排出量0.15~2mg/km, Dust 1g当りの割合0.13~3%)と比較して高い値となっている。

(イ) PAHの排出量

ディーゼル車から排出されるDust中のPAHについての調査はHPLCを用いて表4に示した7成分について実施した。

これによると、最も排出量の多い成分はPyで110~190 μg/kmであった。次いでBF, Anの順となっている。BaPは1~12 μg/mで、Pyの1/10~1/100の値であった。

これらの値を前回報告したガソリン車の結果と比較してみると、排出量の多い成分はガソリン車においてもBF, Pyであり同傾向であるが、排出量は排出ガスの抑制対策が未対策のガソリン車と比較してPyで50~100倍、BaPで5~10倍、ディーゼル車の方が高い結果となっている。また、BaPのPyに対する割合(Py/BaP)においてもディーゼル車が10~100であるのに対しガソリン車が1~10と異なった排出傾向を示している。

(ウ) NPAHの定量

ディーゼル車から排出されるDust中のNPAHについての調査はGC-MS分析でNN, NF, NFT, NP, NC

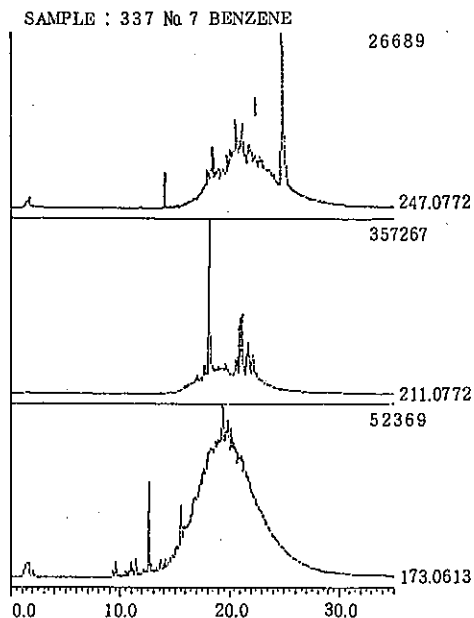


図6 ディーゼル車排出ガス中のニトロ多環芳香族炭化水素のMF (走行モードNo.9)

の5種について行ったが、NFT, NCを除く3種のNPAHが確認された。その分析例として走行モードNo.9のクロマトグラムを図6に示した。

NPAHで最も排出量の多い成分はNFで57~95 μg/kmであった。次いで強い変異原性物質として知られているNPで9~48 μg/kmであった。このNPのPyに対する割合は4~30%で、低速域で高い値となっている。

なお、このNPAHには一部排出ガス試料の採取時にPAHが共存する窒素酸化物によりニトロ化され生成した、いわゆるアーティファクト生成物も一部含まれている可能性があることが知られている。我々も実験数が少ないがPyからNPが生成することを確認している。この実験は石英製ハイポリウムろ紙に5~120 μgのPyをスポット状に滴下し、これにNO₂ 9 ppm, NO₂₀ ppmを含む空気を1.1m³/minで30~60分間吸引し生成したNPをFTD-GCで分析したものである。これによると、PyからのNPの生成率は5~11%であった。

(エ) NO_x, HC, Dust, AHC, PAH, NPAHの排出特性

各汚染質とも単位走行距離当りの排出量は平均車速の低速域で多く、平均車速が速くなるにしたがって少なくなるパターンを示している。この排出特性パターンは先に報告したガソリン車と比較し、多少異なっている。Dust, AHCがディーゼル車と同様の排出パターンであるが、他の成分は高速域で高い値となっている。

また、ガソリン車の排出ガス対策車では低速域と高速域では高い値となっている。

4 ま と め

① 軽油中のPAHとしてベンゼン環数1のジメチルステレンから5のトリメチルフェナントレンまでの成分が確認された。

② 軽油中のBaP濃度は $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

③ ディーゼル車排出ガス中のAHCのDustに対する割合は6~18%でガソリン車に比較し高い値となっている。

④ ディーゼル車排出ガス中のPAHをGC-MS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 ディーゼル車排出ガス中のPy/BaP比は10~100で、ガソリン車の1~10に対し高い割合となっている。

⑥ ディーゼル車排出ガス中からガソリン車では確認できなかったNN, NF, NPの3種のNPAHが確認された。

⑦ ディーゼル車排出ガス中のNO_x, HC, Dust, AHC, PAH, NPAHの単位走行距離当りの排出量は低速域で多く、車速が速くなるにしたがって少なくなっている。これはガソリン車と異なる傾向にある。

参 考 文 献

- 1) 泉川碩雄ら：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，東京都環境科学研究年報1989, p. 24.