

報 告

ディーゼル車からの微量有機物の排出量調査  
— 黒煙除去装置の微量有機物への影響 —

泉	川	碩	雄	吉	岡	秀	俊	清	宮	隆	治
福	岡	三	郎	飯	田	靖	雄	舟	島	正	直
横	田	久	司	中	村	健	健	竹	永	裕	二
梅	原	秀	夫								

1 はじめに

窒素酸化物（以下、「NO<sub>x</sub>」と記する。）や黒煙による大気汚染は、ディーゼル車の汚染寄与が大きいことから、これら汚染物質の排出抑制対策が種々とられている。検討されている排出抑制方法の一つとして、黒煙の排出抑制を目的としたトラップオキシダイザー装置（以下、「TO」と記する。）の取り付けがある。また、黒煙を除去することにより、NO<sub>x</sub>の排出の低減に有効な排出ガス再循環装置（以下、「EGR」と記する。）を取り付けることができる。TOは、セラミックス製のハニーカム形フィルターのものが多い。当研究所では、これら装置の耐久性やNO<sub>x</sub>及び黒煙の抑制に対する有用性と微量有機物への影響を調査している。今回は、微量有機物への影響調査の結果を報告する。

2 調査方法

(1) 調査内容

TOの微量有機物に対する影響調査を市販のTO付きディーゼル乗用車と同装置を取り付けたディーゼルエンジンの台上試験で実施した。

調査方法は、TOを取り付けた状態と取り外した状態で排出ガス中の粒子状物質（以下、「PM」と記する。）を採取し、その粒子状物質中に含まれる多環芳香族炭化水素（以下、「PAH」と記する。）や含窒素化合物（以下、「NC」と記する。）、含酸素化合物（以下、「OC」と記する。）、含硫黄化合物（以下、「SC」と記する。）を測定しその量から、装置の微量有機物への影響を求めた。

(2) 調査対象車種等

調査したディーゼル車及びディーゼルエンジンの主要諸元を次に示した。

ア ディーゼル車

試験ディーゼル車の主要諸元は、次のとおりである。

車種名：メルセデス・ベンツ300 D ターボ

57年規制適合、副室式ディーゼル乗用車

自動変速機付

総排気量：2996cc

車輛重量：1530kg

トラップオキシダイザー装置：

セラミックスハニーカム触媒付、内容量250cc

NO<sub>x</sub>低減システム：EGR

イ ディーゼルエンジン

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：いすず 4BE1

燃焼室形式：直接噴射式

排気総量：3636ml

：58年規制

変速機形式：手動前進5段

(3) 調査条件

ア ディーゼル車

ディーゼル車の運転条件は、シャーシダイナモメータ都内実走行モードNo.2, 5, 8, 10及び10モード（10-M）である。

イ ディーゼルエンジン

ディーゼルエンジンの運転条件は、エンジン回転数が2,000rpm、エンジン負荷率1/2とエンジン回転数が1,500rpm、エンジン負荷率3/4である。

黒煙除去システムとして、ベンツ社製TO2基を並列に設置した。また、NO<sub>x</sub>低減システムとして20%のEGRを行った。

(4) 粒子状物質の採取

PMの採取は、調査対象車等から排出ガスを希釈トンネル（全長7m、内径45cm、ステンレススチール製、希

積風量, ディーゼル車10ml/分, エンジン台上試験40ml/分)に導入し希釈した後, ハイボリュームエアサンプラーを用いて行った。

(5) 調査項目

調査対象とした微量有機物を次に示した。

ア 多環芳香族炭化水素 (PAH)

調査した PHA は, フェナントレン (以下, 「Ph」と記す。), アントラセン (以下, 「An」と記す。), フルオランテン (以下, 「FL」と記す。), ピレン (以下, 「Py」と記す。), ベンゾ(a)アントラセン (以下, 「BaA」と記す。), ベンゾ(k)フルオランテン (以下, 「BkF」と記す。), ベンゾ(a)ピレン (以下, 「BaP」と記す。), ベンゾ(ghi)ピレン (以下, 「BghiP」と記す。)の8物質である。

イ 含窒素化合物 (NC)

調査した NC は, 2-ニトロフルオレン (以下, 「NF」と記す。), 1-ニトロピレン (以下, 「NP」と記す。)の2物質である。

ウ 含酸素化合物 (OC)

調査した OC は, 9-フルオレン (以下, 「FO」と記す。), 9, 10-アントラキノン (以下, 「AQ」と記す。)の2物質である。

エ 含硫黄化合物 (SC)

調査した SC は, ジベンゾチオフェン (以下, 「DBT」と記す。)である。

(6) 微量有機物の測定

ア 有機物の抽出

有機成分の抽出, PM 採取用紙から直径47mmのベルトポンチで円形に4~6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。

イ 多環芳香族炭化水素等の分離

ジクロロメタン抽出液からの PAH, NC, OC, SC の分離は, シリカゲルクロマト法で行った。シリカゲルクロマト分離は抽出液を Kuderna-Danish (以下, 「KD」と記す。)濃縮器で約0.5mlに濃縮し, この濃縮液を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-ヘキサンの湿潤して, 充填し, 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)の上部に吸着させ, 初めにn-ヘキサン30mlで溶出し, 脂肪族炭化水素を分離する。次にn-ヘキサン:ベンゼン(1:1)30mlで溶出し, PAHを

分離する。更にベンゼン:メタノール(1:1)30mlで溶出し, NC, OC, SCを分離する。

ウ 多環芳香族炭化水素等の分析

(ア) 多環芳香族炭化水素

カラムクロマトグラフのn-ヘキサン:ベンゼン溶出液をKD濃縮器で濃縮し, この濃縮液についてPAHを分析した。PAHのうち, Ph, An, FL, Pyの分析は, ガスクロマトグラフ・質量分析計(以下, 「GC-MS」と記す。)のマスフラグメントグラフ(以下, 「MF」と記す。)を用いて行った。また, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiPの分析は, 蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ(以下, 「HPLC」と記す。)を用いて行った。

なお, GC-MS及びHPLCの分析条件は, 次のとおりである。

(GC-MSの分析条件)

GC条件

分離カラム: DB-5, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 $\mu$ m

カラム温度: 70°C (1分)-300°C (8°C/分)

注入部温度: 210°C

試料注入方法: スプリットレス

試料注入量: 1 $\mu$ l

キャリアーガス: ヘリウム1ml/min

MS条件

イオン化電圧: 70eV

イオンマルチ電圧: 1,800V

モニタリングイオン(m/Z):

Ph, An(178)

FL, Py(202)

(HPLCの分析条件)

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: 295nm, 蛍光波長: 410nm

(イ) 含窒素化合物, 含酸素化合物, 含硫黄化合物

カラムクロマトグラフのベンゼン:メタノール溶出液をKD濃縮器で濃縮し, この濃縮液についてNC, OC, SCを分析した。分析は, いずれもGC-MSのMFで行った。

なお, GC-MSの分析条件は, 次のとおりである。

(GC-MS の分析条件)

GC 条件

GC の分析条件は PAH の分析と同条件である。

MS 条件

イオン化電圧: 70eV

イオンマルチ電圧: 1,800V

モニタリングイオン (m/z):

NF (211)

NP (247)

3 結 果

(1) ディーゼル車排出ガス中の微量有機物

ディーゼル車排出ガス中の PAH, NC 成分については、すでに報告したが、今回、測定対象とした Ph, An, FL, Py, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, NF, NP 等は PAH, NC の主要な成分となっている。OC, SC 成分については、図 1 にカラムクロマトグラフ分離におけるベンゼン:メタノール溶出液のトータルイオンクロマトグラムとマススペクトルの一例を示した。これによると、FO, AQ, DBT が主要成分となっている。

(2) 微量有機物の走行条件別排出量

ア ディーゼル車

TO を取り付け又は取り外したディーゼル車を都内実走行モード No. 2, 5, 8, 10, 10-M で運転した場合の微量有機物の排出量は表 1 に、また、TO を取り外した

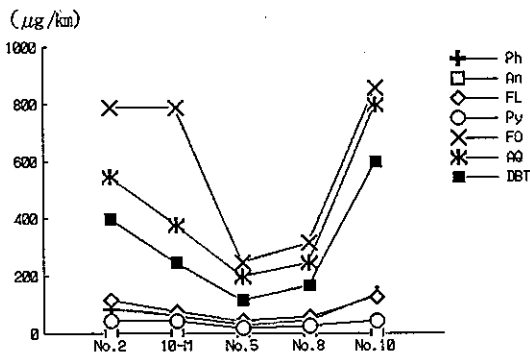


図 2 ディーゼル車 (TO 取り外し) における微量有機物の排出特性図 (PAH 及び OC, SC 成分)

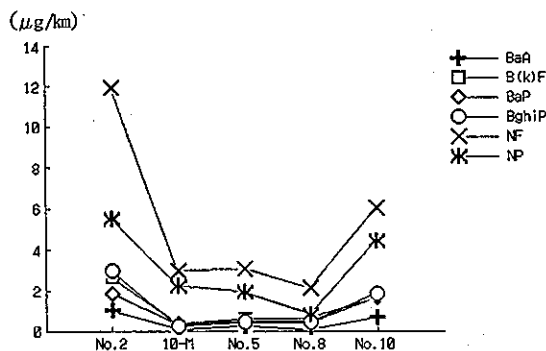


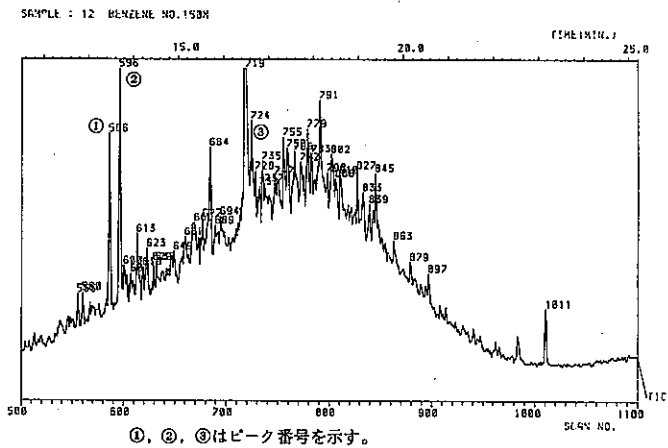
図 3 ディーゼル車 (TO 取り外し) における微量有機物の排出特性図 (PAH 及び NC 成分)

表 1 微量有機物の排出量

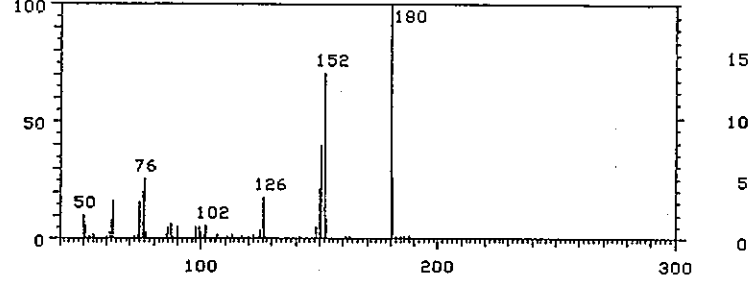
単位:  $\mu\text{g}/\text{km}$  (ディーゼル車)  
 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ gas}$  (エンジンダイナモメータ)

走行モード	ディーゼル車										エンジンダイナモメータ			
	No. 2		10-M		No. 5		No. 8		No. 10		2000rpm (1/2)		1500rpm (3/4)	
平均速度(km/h)	8.12		17.7		18.18		28.79		46.39					
Ph	87.9	0.44	67.0	0.43	32.4	0.38	45.8	0.14	140	0.26	0.61	0.13	1.11	0.29
An	7.6	0	5.3	0	2.9	0.13	3.2	0.07	1.7	0	0.42	0.33	0.46	0.64
FL	120	0.66	79.2	0.83	47.8	0.49	61.2	0.62	130	0.78	3.15	1.48	6.53	3.56
Py	46.4	3.7	45.5	4.1	22.4	3.7	27.5	5.2	46.6	6.1	6.17	4.46	9.24	9.36
BaA	10.6	0.11	1.3	0.07	2.9	0.04	1.1	0.08	7.3	0.68	0.51	0.41	0.70	0.09
B(k)F	2.7	0.11	0.43	0.13	0.65	0.04	0.71	0.08	1.7	0.06	0.24	0.09	0	0.05
BaP	1.9	0.11	0.40	0.07	0.52	0.02	0.48	0.05	1.7	0.04	0.08	0.04	0.19	0.03
BghiP	3.0	0.27	0.30	0.33	0.49	0.07	0.49	0.14	1.9	0.11	0.38	0.12	0.18	0.15
NF	12.0	0.51	3.0	0.2	3.1	0.3	2.2	0.7	6.1	2.7	1.5	1.4	4.4	0.8
NP	5.6	0.05	2.3	0.1	2.0	0.1	0.9	0.1	4.5	0.9	0.2	0.1	0.5	0
FO	790	120	790	180	250	59.2	320	33.0	860	33.0	17.4	6.30	54.5	14.8
AQ	550	620	380	390	200	15.4	250	160	800	270	91.8	40.3	62.1	82.6
DBT	400	65.5	250	85.8	120	290	170	8.1	600	6.1	7.27	2.44	9.78	4.40

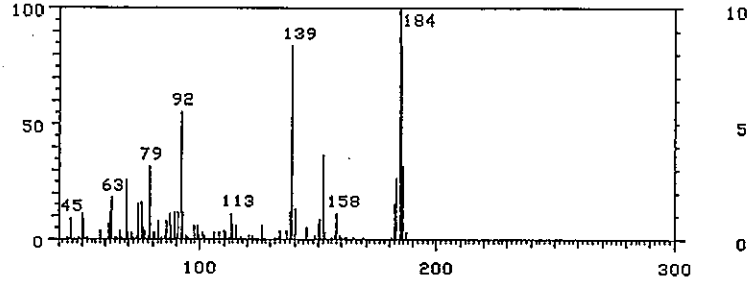
注) 左側の値は取り外し時の測定値, 右側の値は TO 取り付け時の測定値を示す。



BENZENE NO.150M  
 SAMPLE NO. : 12 SCAN NO. : 586-583 TIME(MIN): 13.4  
 ピーク1 9-フルオレノン



BENZENE NO.150M  
 SAMPLE NO. : 12 SCAN NO. : 596-593 TIME(MIN): 13.7  
 ピーク2 ジベンゾチオフェン



BENZENE NO.150M  
 SAMPLE NO. : 12 SCAN NO. : 724-722 TIME(MIN): 16.6  
 ピーク3 9,10-アントラキノン

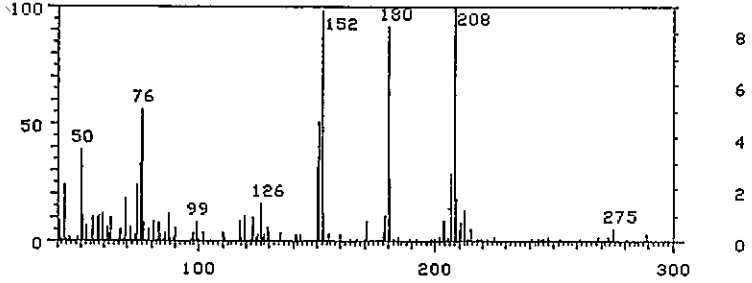


図1 ディーゼル車排出ガス中のベンゼン：メタノール溶出液のトータルイオンクロマトグラムとマスクペクトル

場合の排出特性図を図2～3に示した。これによると排出量は、いずれの成分とも実走行の区間平均速度の低高速域で多くなるパターンを示している。

イ ディーゼルエンジン台上試験

TOを取り付け又は取り外したディーゼルエンジンの走行条件の、生ガス1m<sup>3</sup>当りの微量有機物の排出量を表1に示した。

(3) 除去装置の微量有機物への影響

TOの有無による微量有機物組成への影響は認められなかった。排出量については、図4～5にTOの取り付けの有無による排出量の比較結果を示した。図4～5は、表1のディーゼル車のTO取り付け時の微量有機物の排出量を100とした場合のTO取り外し時の排出量レベルを求め示したものである。これによると、TO取り付け時の微量有機物の排出量は、Pyを除くPAHでは、各走行条件とも装置取り外し時の10%以下となっている。Pyは8～19%で中速域で除去率が低くなっている。FOは4～24%、DBTが1～16%で、いずれも低速域での除去率が低くなっている。AQは34～144%であり、特に低速域でTO取り付け時の方の排出量が多くなっている。

参考文献

- 1) 泉川碩雄ら：ディーゼル車からの微量有機物の排出量調査—エンジンダイナモメータによる調査—東京都環境科学研究所年報1989, p.24.

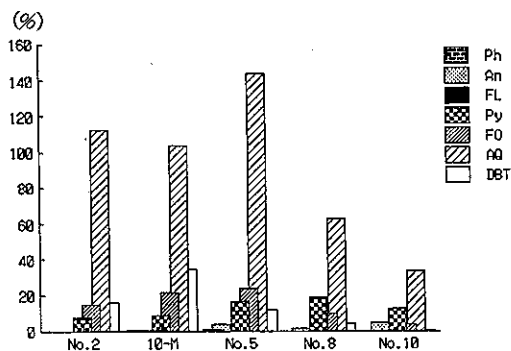


図4 ディーゼル車における微量有機物のTO取り外し時に対するTO取り付け時の排出割合 (PAH及びOC, SC成分)

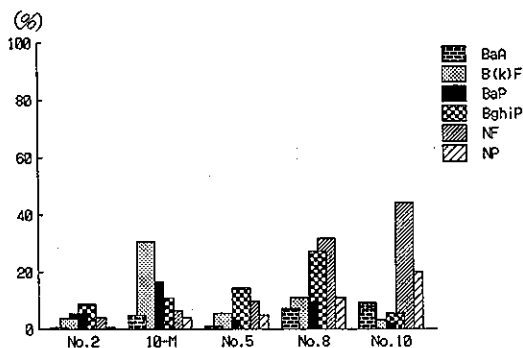


図5 ディーゼル車における微量有機物のTO取り外し時に対するTO取り付け時の排出割合 (PAH及びNC成分)