

〔報告〕

自動車排出 VOCs のデータベース化について

横田 久司 小谷野 眞司 宮沢 佳隆 藤田 進

1 はじめに

自動車排出ガス中の揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds、以下、「VOCs」と記す。）については、当所の保有する自動車排出ガス実験システムにおいて、継続的に調査が行われてきた。その結果については、幾つかの研究所年報^{1)~7)}で報告されている。しかし、数十種類も存在する VOCs について、個別物質に関する排出原単位や地域における総排出量を推計するための排出係数としては整理されていない。

自動車排出 VOCs の原単位については、「平成 21 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の詳細」⁸⁾では、ガソリン、軽油、LPG 等を燃料とする自動車の走行中の排出ガスに含まれる物質には PRTR の対象化学物質が含まれているとしているが、推計されている対象化学物質は、自動車からの排出が報告され、データが利用可能なアクロレイン、アセトアルデヒド、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、トルエン、1,3-ブタジエン、ベンズアルデヒド、ベンゼン、ホルムアルデヒドの 11 物質にとどまっている。なお、排気管からの排出量は、エンジン始動直後で燃料噴射量が増え、かつ触媒が冷えた状態のときは大きく増加することが知られており、このような「コールドスタート」による排出の増分についても、推計されている。

一方、VOC 排出量の削減が進んだにもかかわらず、光化学オキシダントは低減していない。VOC や NO_x という大気中における前駆物質の削減が進行しているにもかかわらず光化学オキシダント増加が日本のほとんどの都市域で起こっていることが明らかとなり、その現象解明が急がれている。現時点での可能性の一つとして、梶井は未計測 VOCs の増加傾向を提案⁹⁾している。また、星らは、大気中 VOC 類濃度の経年的なモニタリングデータに、最大オゾン生成能（Maximum Incremental Reactivity: MIR）を乗ずると、個々の VOCs 成分によるオゾン生成への寄与割合は大気中 VOCs 濃度の寄与割合とは大きく異なっており、排出量の多い VOCs 成分

を中心とした排出削減対策だけでは、光化学オキシダント対策として不十分な可能性も指摘¹⁰⁾している。このような背景から、VOCs 対策を効果的に推進していくためには個々の VOCs 成分の排出量を的確に把握することが不可欠であると考えられている。

このようなことから、自動車排出ガスに含まれる個別 VOCs 成分別の排出原単位や排出係数を整備することは重要な課題であり、自動車排出ガス実験システムを保有する当所にしかできない業務であると考えられる。2002 年度から測定が開始された自動車排出 VOCs については、膨大なデータ蓄積があり、様々な目的の利用に供するためには、これらのデータをデータベースとして整備しておく必要がある。なお、類似のデータベースは国内には存在せず、米国 EPA の SPECIATE¹¹⁾が他の発生源も含めて公表されている。

そのため、本稿では、データベース構築の準備として、データベース設計の基本的な考え方、必要な情報の種類等について基礎的な考察を行った。対象となる VOCs 排出原単位のデータは、2002 年度から 2010 年度までの小型車 50 台（データ件数 415）と大型車 42 台（データ件数 362）である。

2 自動車排出 VOCs データベース設計の基本的な考え方

当所で測定している VOCs の全ての物質について排出原単位を整理し、利用できるデータベースとして構築することを目的とする。自動車排出ガス測定においては、1 台の車両について様々な試験走行モードによる測定を行っている。そのための情報を表 1 に整理して示した。その中で主な項目について説明する。

(1) 試験情報

ア Test ID

そのデータを一意のものとして認識するために必要な情報である。各測定の度に設定されている試験番号と対になっていることが必要である。

表1 VOCs データベースの必要情報

1	試験情報
1.1.	Test ID
1.2.	測定年月日
2	車両情報
2.1.	規制年度
2.2.	車両諸元
2.3.	使用燃料(軽油、ガソリン等)
2.4.	排出ガス対策
3	測定情報
3.1.	自動車排出ガス実験システム (大型C/D、小型C/D)
3.2.	希釈トンネル
3.3.	試験走行モード
3.4.	排出ガス測定条件
4	VOCs捕集・分析条件
4.1.	低沸点VOCs
4.2.	高沸点VOCs
4.3.	アルデヒド類
4.4.	多環芳香族炭化水素
5	排出原単位
5.1.	排出ガス(規制項目)
5.2.	VOCs排出原単位
①	低沸点VOCs
②	高沸点VOCs
③	アルデヒド類
④	多環芳香族炭化水素
6	留意事項
6.1.	測定精度
6.2.	備考

(2) 車両情報

ア 規制年度、車両諸元等

自動車排出ガス規制は、車種区分ごとに段階的に強化されてきており、それに伴って排出ガス低減対策も変化しているため、必須の情報である。

イ 排出ガス対策

排出ガス対策は、機関と一体構造とみなされる低減技術・装置と後処理装置(DPF等)に概ね区分できる。当然、排出ガス対策の種類により、排出ガスレベルも異なってくるため、出来る限り詳細な情報が必要である。

(3) 測定情報

ア 実験システム

当所では、大型車用及び小型車用の二つの排出ガス実験システムを保有している。ガソリン車は全て小型車用で、ディーゼル車は車両総重量3.5トン以上は大型車用、それ以下は小型車用システムを用いている。

イ 希釈トンネルの種類

自動車排出ガス測定では、全量希釈トンネル及び定容

量サンプリング装置(CVS)を用いて、排出ガスを外気により数十倍に希釈した希釈排出ガスを測定する方法が使用されてきた。この方法による排出ガス原単位の算出を式(1)に示した。近年の排出ガス低減対策が高度に進化した自動車の場合、測定値が負の値で算出される場合が特にPMやVOCsの場合には往々にして発生している。これは検出限界に近いレベルまで濃度が低減しているということである。これに対し、排出ガスの一部を希釈する部分希釈トンネル方式として「マイクロダイリューショントンネル」(以下、「MDLT」と記す。)がある(詳細は既報¹²⁾を参照されたい。MDLT用の高性能の空気清浄装置では、希釈空気に含まれるVOCsをほぼ無視できる程度に浄化が可能である。この方法による排出ガス原単位の算出式を式(2)に示した。2007年度MDLT導入以降、両方を用いて測定を行っている。

全量希釈トンネルの場合

$$Q_{mass} = C_{ex} \times V_{mix} / D_{ist} \quad (1)$$

Q_{mass} : 排出原単位(mg/km)

$$C_{ex} = \left\{ C_{dill} - \left(1 - \frac{1}{D_f} \right) \times C_{air} \right\}$$

C_{ex} : 補正希釈排出ガス濃度(mg/m³)

C_{dill} : 希釈排出ガス濃度(mg/m³), D_f : 希釈率

C_{air} : 希釈空気濃度(mg/m³)

V_{mix} : 希釈排出ガス量(m³), D_{ist} : 走行距離

マイクロトンネルの場合

$$Q_{mass} = C_{ex} \times M_{sed} \times R_s / D_e / D_{ist} \quad (2)$$

Q_{mass} : 排出原単位(mg/km)

C_{ex} : 補正希釈排出ガス濃度(mg/m³)

M_{sed} : マイクロトンネル排出ガス量(m³)

R_s : 分割比, D_e : 排ガス密度(=1.205(kg/m³))

D_{ist} : 走行距離(km)

ウ 試験走行モード

当所が排出ガスの実態把握のために作成した東京都実走行パターンその他、法定モード(JC08モード、JE05モード等)である。

エ 排出ガス測定条件

法定モードではコールドスタート条件での試験以外には十分な暖機を行ってから測定を開始することとなっている。当所では、リアルワールドでの排出実態を把握する目的で様々な運転条件で測定を行っており、触媒の温度等、排出ガスに影響のある条件については可能な限り記録しておく必要がある。

(4) VOCs 捕集・分析条件

VOCs の捕集及び分析条件等については、既報¹⁷⁾を参照されたい。概要は以下の通りである。

ア 高沸点 VOCs

- ・ 捕集：試料捕集管（スperlコ製、Carbopack B/Carboxene 1000）により、50ml/min でサンプリング
- ・ 分析：加熱脱着装置（島津製作所製、TD-1TS）・ガスクロマトグラフ質量分析装置（島津製作所製、QP-5050A）

イ 低沸点 VOCs

- ・ 捕集：CVS にて、サンプリングバッグに採取された希釈排出ガス及び希釈空気をテドラーバッグに移し、試料とした。
- ・ 分析：GC-FID（島津製作所製、GC-17A）

ウ アルデヒド類

- ・ 捕集：DNPH 含浸シリカゲルカートリッジ（Waters 製 Sep-Pak）により、1 L/min でサンプリング
- ・ 分析：高速液体クロマトグラフ（島津製作所製：SPD-M10AVP）

エ 多環芳香族炭化水素

- ・ 捕集：石英繊維ろ紙上に流量 880 L/min で粒子状物質を採取
- ・ 分析：蛍光検出器付の高速液体クロマトグラフィー（島津製作所製：HPLC）

(5) 排出原単位

測定時の車両特性を把握するため、通常の規制項目についてもデータベースに記録しておくこととしている。

VOCs の種類と物質数は以下の通りであり、通常 66 物質（最大 84 物質）である。

- ① 高沸点 VOCs：43 物質（最大 55 物質）
- ② 低沸点 VOCs：7 物質
- ③ アルデヒド類：8 物質（最大 14 物質）

④ 多環芳香族炭化水素：8 物質

(6) 留意事項

測定実施時の担当者の留意事項については、出来る限り記録しておくことが望ましい。また、測定精度については、いずれも単数回の測定なので変動係数等は求めることはできないが、担当者の判断も記録しておくことは有用である。

3 データベース構築の課題

(1) 測定精度、検出限界に関する考え方

原則として、成分毎に検量線の最低濃度の繰り返し分析を行い、その標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値としているが、データベースに掲載するデータについて個々の判断は示していない。当面、データの取扱いについては、利用者の判断に委ねることとしたい。

なお、米国では MSATs（Mobile Source Air Toxics）と呼ばれる自動車排出の有害物質についての測定法の確認が進められていたが、排出ガスのサンプリング方法、サンプルの捕集方法及び分析方法について、2003 年までの時点ではそれぞれの段階で課題が残ると考えられていた¹³⁾。当所で行っている VOCs の測定方法は必ずしも MSATs で規定されている方法に順じては不在が、同様の課題は残されていると考えられる。

(2) MDLT によるサンプリングの課題

前述したように、排出ガス低減対策が高度に進化した自動車の場合、測定値が負の値で算出される場合が多くみられるようになっている。希釈空気の影響が無視できる MDLT の活用が有効である。現在、エンジンダイナモメータを用いた法定モード（JE05 モード等）には MDLT が規定されている¹⁴⁾が、シャシーダイナモメータでの過渡運転走行モードでの利用には分割比や排気流量制御等の課題が残されている。

(3) 環境大気測定成分との統合

大気環境中に存在する VOCs の排出総量としては、自動車の寄与はそれほど大きくは見積もられていない¹⁵⁾が、自動車排出ガスは大気中 VOCs の主要成分であると考えられている。冒頭のべたように、未計測 VOCs の増加傾向も指摘⁹⁾されており、未把握物質の追加もふくめて、大気環境での測定成分と共通化が望ましいと考えられる。

(4) 今後の予定

現時点で、2002年度から2010年度までのデータについては、ほとんど収録が済んでおり、表1に掲げた情報の追加を行っている段階である。可能な限り早い段階で公開できるよう作業を進めることとしたい。

参考文献

- 1) 村上雅彦ら、自動車排出ガス中の炭化水素類の排出実態及びリスク評価試算、東京都環境科学研究所年報 2003、pp.97-104 (2003)
- 2) 村上雅彦ら、自動車排出ガス中の揮発性有機化合物(VOC)の排出実態、東京都環境科学研究所年報 2004、pp.49-56 (2004)
- 3) 村上雅彦ら、コールドスタート時におけるディーゼル車排出ガス中の有害成分排出実態の解明、東京都環境科学研究所年報 2005、pp.72-81 (2005)
- 4) 木下輝昭ら、最新規制適合の使用過程車から排出される揮発性有機化合物(VOC)の実態(年次報告)、東京都環境科学研究所年報 2006、pp.25-32 (2006)
- 5) 村上雅彦ら、コールドおよびウォームスタート時における小型ガソリン車排出ガス中の有害成分排出実態の解明、東京都環境科学研究所年報 2006、pp.34-41 (2007)
- 6) 木下輝昭ら、最新規制適合のガソリン車から排出される揮発性有機化合物(VOC)の調査、東京都環境科学研究所年報 2006、pp.93-96 (2009)
- 7) 酒井裕香ら、最新規制適合車両(大型ディーゼル車)からのVOCs成分の排出実態、東京都環境科学研究所年報 2006、pp.97-100 (2009)
- 8) 平成21年度PRTR届出外排出量の推計方法等の詳細 http://www.prtr.nite.go.jp/prtr/det_est21.html
- 9) 梶井克純、新たに必要な測定対象物質 - OH ラジカル反応性直接測定から見えてくること -、大気環境学会関東支部講演会講演要旨集 (2008)。
- 10) 星純也ら、大気中 VOC の成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について、東京都環境科学研究所年報 2008、pp.10-17 (2008)。
- 11) 米国 EPA ホームページ：
<http://www.epa.gov/ttnchie1/software/speciate/>
- 12) 折原岳朗ら、大型自動車用排出ガス計測システムの高精度化について、東京都環境科学研究所年報 2006、pp.112-115 (2006)
- 13) 秋山賢一、自動車から排出される有害大気汚染物質の計測技術、SCAS NEWS 2005- I (2005)
- 14) 国土交通省、道路運送車両の保安基準の細目を定める告示、別添 41 (重量車排出ガスの測定方法) (2008)
- 15) 国立環境研究所、都市域における VOC の動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究 (特別研究)、国立環境研究所特別研究報告 SR-42-2001 (2001)