

自動車からのPCDDsとPCDFsの排出

横田 久司 泉川 碩雄* 舟島 正直** 田原 茂樹
佐野 藤治 佐々木 裕子 吉岡 秀俊 東野 和雄
(*現中外テクノス㈱)、**現自動車公害対策部)

要 旨

自動車からのダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)の排出実態を推定するため、中型ディーゼルトラック、ガソリン乗用車各1台の排出ガス測定を行った。その結果は、以下のとおりである。

- ①排気管からの平均的な排出ガス濃度は、ディーゼル車が0.82pg-TEQ/m³、ガソリン車が1.09pg-TEQ/m³であった。この値は、廃棄物焼却炉等からの排出ガスに比べると著しく低濃度であった。
- ②PCDDs/PCDFsの単位走行距離当たりの排出原単位は、ディーゼル車が1.41 pg-TEQ/km(参考値)、ガソリン車1.05pg-TEQ/kmであった。また、単位燃料当たりでは、ディーゼル車13.5pg-TEQ/l、ガソリン車11.0 pg-TEQ/lであった。
- ③これらの結果を外国の報告と比較すると、ガソリン車の場合、ほぼ同等の値と考えられた。しかし、ディーゼル車の場合、相当低い結果であった。

キーワード: PCDDs/PCDFs、自動車、排出原単位、ディーゼル車、ガソリン車

1 はじめに

環境庁の有害大気汚染物質モニタリング調査結果¹⁾によると、一般環境におけるダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)の濃度は、大都市地域で平均0.32pg-TEQ/m³、中都市地域で平均0.16pg-TEQ/m³であった。また、道路沿道地域の沿道部では平均0.47pg-TEQ/m³、後背地では平均0.38pg-TEQ/m³であり、若干沿道の方が高くなっている。

このダイオキシン類の発生は、廃棄物焼却に多く起因すると考えられている。東京都では、平成10年度に、廃棄物焼却炉、製鋼用電気炉、ボイラーの3種類の施設からのダイオキシン類の排出量を推計²⁾している。それによれば、3施設合計53.6g中、廃棄物焼却炉からの排出量は52.7gで全体の98%を占め、製鋼用電気炉0.4%、ボイラー1.3%となっている。その他の発生源からの排出実態については十分には把握されていないのが現状である。

自動車から排出されるPCDDs/PCDFsについては、欧米を中心に、多く報告されている。シャシーダイナ

モメータを用いて直接的に排気管から排出ガス測定を行う方法^{3),4)}や、自動車トンネル中の大気や換気を採取する方法⁵⁾により測定されている。

日本における自動車排出ガスの測定例は、環境庁の調査⁶⁾、Miyabaraらの報告⁷⁾がある。環境庁の調査結果では、1台の大型ディーゼルトラックからの排出濃度が、2.34~2.96pg-TEQ/m³であった。Miyabaraらは、2,470ccのディーゼルエンジンの排気粒子中のPCDDs/PCDFs濃度を約10.6pg-TEQ/gであったとしているが、サンプリング方法の詳細は不明である。

ここでは、中型ディーゼルトラック及びガソリン乗用車各1台を用いて、自動車からのPCDDs/PCDFsの排出について、測定方法を含めて検討した結果について報告する。なお、本報告では、自動車排出ガス中のPCDDs/PCDFsを対象にしており、コプラナーPCBは含めていない。

2 実験

- (1) 試験自動車の諸元及び使用燃料

試験に使用した自動車の諸元を表1に示した。ディーゼル車(D)は、平成6年規制適合の排気量4,021cc、直接噴射式エンジンを搭載している。燃料は、市販燃料(硫黄含有率0.044%)を使用した。一方、ガソリン車(G)は、平成12年規制対応車で、排気量2,253ccの三元触媒装着車である。低公害車として販売予定の車両を使用した。燃料は市販レギュラーガソリンを使用した。

表1 試験自動車諸元

車種(記号)	ディーゼル車(D)	ガソリン車(G)
車両諸元		
型式	KC-WGEAT	GH-TA1
規制年次	平成6年規制	平成12年規制
初度登録	平成8年2月	未登録
走行距離	45,847km	4,476km
乗車定員	3人	5人
車両重量	2,110kg	1,520kg
等価慣性重量	3,220kg	1,750kg
用途	貨物	乗用
車体形状	キャブオーバ	ステーションワゴン
ミッション	5M/T	A/T
エンジン諸元		
エンジン型式	TF	F23A
燃焼室形状	直接噴射式	火花点火式
排出ガス対策	エンジン改良	三元触媒+O2センサー
排気量(cc)	4,021cc	2,253cc
最高出力	115PS/3,250rpm	150ps/5,800rpm
燃料性状		
使用燃料	市販軽油	市販ガソリン
性状	硫黄分0.044%	無鉛

(2) 試験装置

排出ガスの測定は、東京都環境科学研究所の大型及び小型自動車排出ガス実験システム⁸⁾を用いた。同システムは、シャシーダイナモメータ及び排出ガス計測システムで構成されている。排出ガス計測システムは、自動車排出ガス分析装置、CVS装置(Constant Volume Sampler)、全量希釈トンネル等を備えている。エンジン吸入空気及び希釈空気は、空気清浄機においてHEPAフィルターにより除塵し、温度25℃±5℃、

表2 排出ガス性状

車種	走行モード	CO	HC	NOx	PM	燃費
G	ガソリン10-15モード	0.002 g/km	0.004 g/km	0.000 g/km	-	10.45 km/l
D	ディーゼル13モード	3.51 g/kWh	2.03 g/kWh	4.53 g/kWh	1.76 g/kWh	-

湿度50%に調整した浄化空気を供給した。

3) 運転条件

ディーゼル車の場合は、ディーゼル自動車13モード排出ガス試験方法⁹⁾、ガソリン車の場合は、ガソリン10・15モード¹⁰⁾に準じて車両を運転した。

これらの試験自動車の代表的な排出ガス性状を表2に示した。D車は、PMが排出ガス規制の許容限度値(0.96g/kWh)を超過していた。G車は、CO、THC、NOxともに非常に排出量が少ない状態であった。

(4) PCDDs/PCDFsのサンプリング

サンプリングに当たっては、環境大気中のダイオキシン類測定分析技術指針¹¹⁾を参考とし、希釈トンネルから希釈排出ガスを採取することとした。

ア サンプリング方法

サンプリング時の装置構成を図1に示した。ハイボリュウム・サンプラーには、ポリウレタンフォームを装着し、試料の採取は、希釈空気及び希釈排出ガスの2点について同時に行った。

PCDDs/PCDFsは、気相及び固相(粒子)の両方に存在する可能性がある。そのため、粒子の捕集には、8インチ×10インチの石英繊維フィルター(Pallflex 2500QAT-UP)、気相中に含まれるものにはポリウレタンフォームを用いている¹¹⁾。

上述したように、希釈空気は、HEPAフィルターにより除塵され、温度25℃±5℃、湿度50%に調整されている。

なお、ハイボリュウム・サンプラーへ吸引するため、希釈排出ガスの総流量は、CVS流量とハイボリュウム・サンプラーの吸引流量の和となる。

ガソリン車の場合も同様の方法でサンプリングを行った。通常排出ガス測定の場合は、希釈トンネルを使用しないため、表2の場合とは希釈条件が異なっている。

イ 排出ガス採取条件

測定時のCVS流量、希釈排出ガス吸引流量等を表3に示した。自動車排出ガス中のPCDDs/PCDFsの排出濃度は非常に低いことが予想されたため、上述の運転条

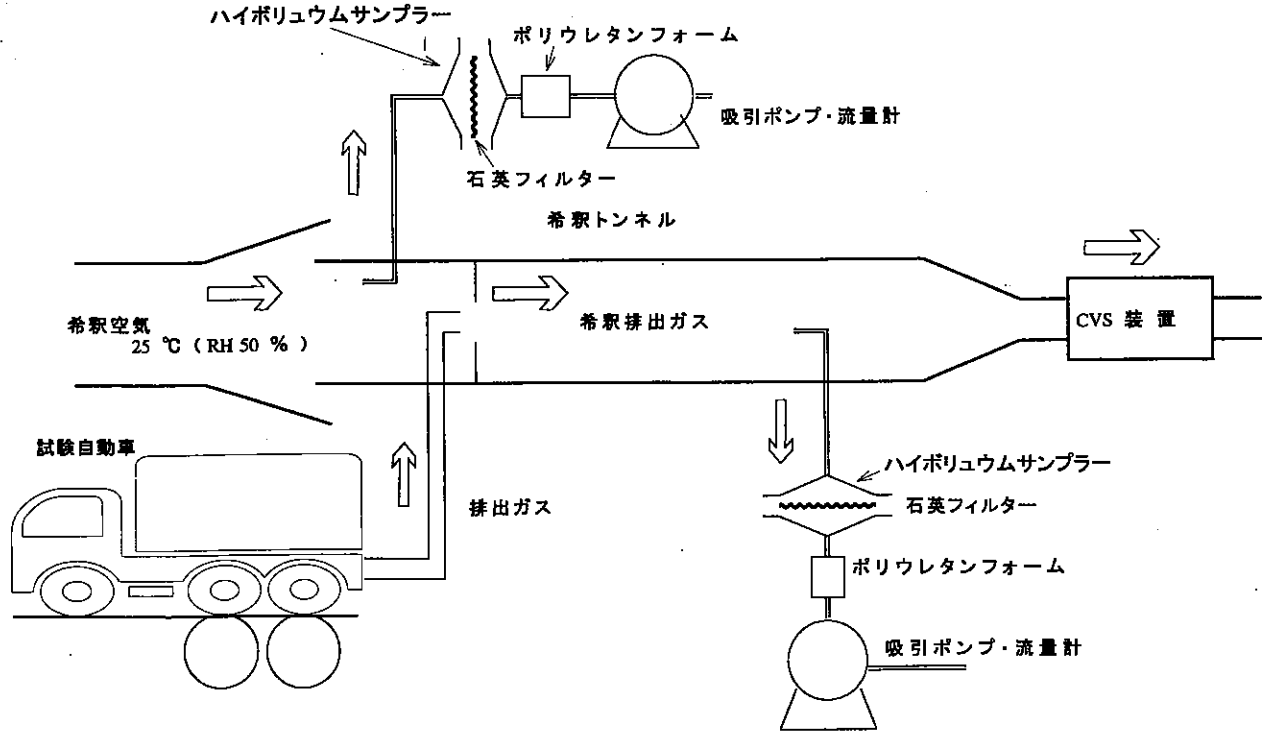


図1 PCDDs/PCDFsサンプリング装置構成

件を繰り返し運転し、ダイオキシンの分析に十分な量を捕集することとした。サンプリング時間は、ディーゼル車はディーゼル13モード(1サイクル1,200秒)18サイクル、ガソリン車は10・15モード(1サイクル660秒)40サイクルである(表3参照)。

表3 試料の採取条件

車種	D	G
採取日時	99/11/2, 11/5	00/1/20 (12:20~21:10)
測定モード	ディーゼル 13モード (18サイクル分)	ガソリン 10・15モード (40サイクル分)
運転条件		
運転時間	min 480	440
CVS流量	m ³ /min 40	10
希釈排出ガス		
吸引流量	m ³ /min 0.78	1.0
採取量	m ³ 374.4	440.0
希釈空気		
吸引流量	m ³ /min 0.85	1.0
採取量	m ³ 408.0	440.0
採取試料数		
希釈排出ガス	石英フィルター 9枚	1枚
	ポリウレタン 6個	2個
希釈空気	石英フィルター 2枚	1枚
	ポリウレタン 2個	2個

注)1:ディーゼル車のサンプリングは、2日間(99/11/2(10:45~15:30)、99/11/5(11:10~17:00))に分けて行った。

注)2:運転方法の詳細は、表4のとおり

また、ディーゼル車のサンプリングスケジュールの詳細を表4に示した。13モードのうちでエンジンが高負

荷となる運転モード(No.8~12)については、連続運転した際にエンジンの過熱及び希釈トンネルの温度上昇を防ぐ必要があった。そのため、180~300秒毎に区分し、その間にアイドリング運転(No.1,4)をはさみ、

表4 ディーゼル排出ガスのサンプリング順序

(1999/11/2)										(1999/11/5)									
測定モード名	エンジン回転	負荷	時間	燃料消費量	測定モード名	エンジン回転	負荷	時間	燃料消費量										
順	(%)	(%)	(sec)	(m ³)	順	(%)	(%)	(sec)	(m ³)										
1	12	80	80	90	377	22	12	80	80	180	753								
2	1.4	ID	0	246	41	23	1.4	ID	0	246	42								
3	11	80	95	118	454	24	12	80	80	180	755								
4	1.4	ID	0	246	45	25	1.4	ID	0	246	42								
5	10	60	80	132	418	26	12	80	80	180	755								
6	1.4	ID	0	246	39	27	1.4	ID	0	246	43								
7	8	80	60	78	249	28	12	80	80	180	756								
8	1.4	ID	0	246	40	29	1.4	ID	0	246	43								
9	7	80	40	98	230	30	11	60	95	190	713								
10	9	60	60	184	437	31	1.4	ID	0	246	44								
11	5	60	20	70	75	32	11	60	95	190	713								
12	6	60	40	154	265	33	1.4	ID	0	246	42								
13	3	40	40	64	67	34	11	60	95	190	711								
14	2	40	20	88	58	35	1.4	ID	0	246	43								
15	13	60	5	340	230	36	11	60	95	190	710								
16	6	60	40	1,232	2,137	37	1.4	ID	0	246	43								
17	3	40	40	512	528	38	11	60	95	184	690								
18	7	80	40	784	1,539	39	1.4	ID	0	246	44								
19	5	60	20	560	524	40	10	60	80	176	541								
20	2	40	20	704	480	41	1.4	ID	0	246	43								
21	13	60	5	2,720	1,837	42	10	60	60	176	541								
						43	1.4	ID	0	246	44								
						44	10	60	80	176	548								
						45	1.4	ID	0	246	43								
						46	10	60	80	176	548								
						47	1.4	ID	0	246	43								
						48	10	60	80	176	548								
						49	1.4	ID	0	246	43								
						50	10	60	80	176	548								
						51	1.4	ID	0	246	43								
						52	8	80	60	312	998								
						53	1.4	ID	0	246	43								
						54	8	80	60	312	998								
						55	1.4	ID	0	246	43								
						56	9	60	60	300	712								
						57	1.4	ID	0	246	43								
						58	9	60	60	300	712								
						59	1.4	ID	0	246	43								
						60	9	60	60	300	712								
						61	1.4	ID	0	246	43								
						62	9	60	60	300	682								
						63	1.4	ID	0	246	43								
						64	9	60	60	272	682								
						65	1.4	ID	0	2,706	473								
合計										21,600	27,168								

過熱等を防ぐこととした。

(5) PCDDs/PCDFsの分析

サンプリングによって得られた試料は、希釈排出ガス、希釈空気ごとに、表3に示した石英繊維フィルター、ポリポリウレタンフォームの数となった。これらを全て抽出操作に供している。なお、気相、固相の分離分析は濃度が低いことが予想されたため、実施しなかった。

抽出・分析方法の概要は図2に示すとおりである。ディーゼル車については、潤滑油、未燃燃料由来と推定される有機成分が多かったため、シリカゲルカラムクロマト、多層カラムクロマトを繰り返し実施した。

PCDDs/PCDFsの分析には、高分解能GC-MS (株)日本電子製JMS-700)を使用した。詳細については、吉岡らの報告¹²⁾ (当年報 p.7~12) を参照されたい。

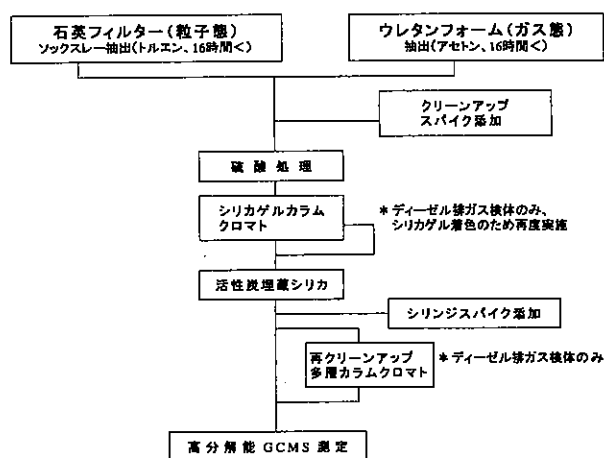


図2 自動車排出ガス及び希釈空気のPCDDs/PCDFs分析フロー

3 結果及び考察

(1) 排出ガス中のPCDDs/PCDFs濃度

PCDDs/PCDFsの濃度は、WHOの毒性等価換算係数(TEF: Toxicity Equivalency Factors)を用いて、毒性等価濃度(TEQ: Toxicity Equivalency Quantity)に換算し、合計のPCDDs/PCDFs濃度として計算した。なお、個々の異性体は、信号とノイズの比率(S/N比)が3以上のピークのうち、モニターイオンの強度比が塩素原子の同位体比と一致するピークを内標準法で定量した。

希釈排出ガス濃度、希釈空気濃度、希釈係数及び正味の希釈排出ガス濃度を表5に示した。希釈空気のバックグラウンド排出ガスの濃度をC₀、排出ガスの希釈率

をD_f、希釈排出ガスの実測濃度をC_eとすると、正味の希釈排出ガス濃度C_dxは次式で求められる。

$$C_{dx} = C_e - C_0 (1 - 1/D_f) \dots\dots①$$

希釈空気濃度は、HEPAフィルターにより除塵されているため、一般環境大気の1/10程度に低くなっている。なお、ディーゼル車の吸入空気については、同条件の空気を供給している。ガソリン車の場合は、実験室内の空気を吸入しているが、今回、実験室内空気の測定は行っていない。

表5 希釈排出ガス中のPCDDs/PCDFs類濃度

(単位: pg-TEQ/m ³)				
車種	希釈排出ガス C _e	希釈空気 C ₀	正味希釈排出ガス C _d x	希釈率 D _f
D	0.0386	0.0204	0.0187	43.6
G	0.0774	0.0427	0.0361	30.0

正味の希釈排出ガス濃度は、ディーゼル車0.0187pg-TEQ/m³、ガソリン車0.0361pg-TEQ/m³であった。

また、希釈係数をもとに、排気管からの平均的な直接排出ガス濃度を求めると、ディーゼル車は、0.82pg-TEQ/m³であった。これは、環境庁が報告している大型ディーゼル車からの排出ガス濃度に比較すると、約1/3程度である。他の排出ガス等と比較しても、車両間の差異としては十分考えられる範囲の違いである。また、ガソリン車の場合は1.09pg-TEQ/m³であるが、これに比較できるデータは報告されていない。

一方、廃棄物焼却炉等の排出濃度は、一般廃棄物焼却炉1.5~28ng-TEQ/m³、産業廃棄物焼却炉11~40ng-TEQ/m³と報告⁶⁾されている。これに比較して、自動車排出ガス中のPCDDs/PCDFs濃度は、相当に低いことが分かる。

(2) 排出原単位の算出

希釈排出ガス濃度をもとに、排出原単位を求める。表3に示したCVS流量をF_{cv}s、ハイボリューム吸引流量をF_{hi}とすると、希釈排出ガス総量V_{all}は、サンプリング時間Tとすると、次式で表される。

$$V_{all} = (F_{cv} + F_{hi}) \cdot T \dots\dots②$$

ディーゼル車 19,574.4 m³

ガソリン車 4,840.0 m³

V_{all}と希釈排出ガス濃度C_dxの積により、今回のサンプリング期間中の排出総量Qが求められる。

ディーゼル車 367.0 pg-TEQ

ガソリン車 174.9 pg-TEQ

排出原単位については、サンプリング中の走行距離 Rdist、燃料消費量 Fcom から次のように求められる。

①単位走行距離当たり排出原単位

$$EF \text{ (pg-TEQ/km)} = Q / Rdist \dots\dots④$$

ディーゼル車 1.41 pg-TEQ/km (参考値)

ガソリン車 1.05 pg-TEQ/km

ディーゼル車の場合、参考値として求めた。ディーゼル13モードは定常試験法であるため、車両としての走行距離は算出できない。相対的な比較を行うために、10・15モードの平均車速 (22.7km/h) に近い、東京都実走行パターンNo.7 (平均車速23.7 km/h) のデータを使用して、近似的な値として求めることとした。別に求めたNo.7の燃費9.56 km/ℓと、表4のサンプリング期間の合計燃料消費量より走行距離を算出し、排出総量Qから上記の排出原単位を計算した。

ディーゼル車の場合、Hutzingerら³⁾の報告 (ディーゼルトラック: 6~15pg-TEQ/km)、Gullettら⁴⁾の報告 (重量ディーゼル車の市街地走行の平均値: 49.9pg-TEQ/km) に比較して、約1/4~1/35程度の低い値であった。

ガソリン車の場合、Hutzingerら³⁾の報告 (触媒付きガソリン車: 1.5~2.6pg-TEQ/km) より若干小さいが、オーダー的には一致している。

②単位燃料当たり排出原単位

$$EF \text{ (pg-TEQ/ℓ)} = Q / Fcom \dots\dots⑤$$

ディーゼル車 135 pg-TEQ/ℓ

ガソリン車 11.0 pg-TEQ/ℓ

ディーゼル車については、Hutzingerら³⁾らのデータ (ディーゼルトラック: 70~81pg-TEQ/ℓ) に比べると、今回の値は約1/5~1/6程度の低い結果であった。この差異の理由については、不明である。

Hutzingerら³⁾らは、無鉛ガソリン車について、触媒なしの場合、57~177pg-TEQ/ℓ、触媒付きでは15~26pg-TEQ/ℓと報告している。これによれば、触媒により、PCDDs/PCDFsは、約50~90%の範囲で低減されている可能性がある。本研究に用いたガソリン車は、平成12年規制対応車であり、排出ガス対策が進んだ車両であることを考慮すれば、首肯しうる結果である。

自動車からのPCDDs/PCDFsの生成原因、排出量等については、情報が不十分である。PCDDs/PCDFsの

生成が、燃料、潤滑油の成分に由来するものとするれば、我が国の燃料等の実態を踏まえた調査が必要と考えられる。

4 まとめ

PCDDs/PCDFsの自動車からの排出実態を推定するため、中型ディーゼルトラック、ガソリン乗用車各1台の排出ガス測定を行った。

その結果は、以下のとおりである。

①ディーゼル車の場合、排気管からの排出ガス濃度は、0.82pg-TEQ/m³と推定された。これは、環境庁の報告 (大型ディーゼル車) に比較すると、約1/3程度である。また、この値は、廃棄物焼却炉からの排出ガスに比べると著しく低濃度であった。

②PCDDs/PCDFsの排出原単位は、単位走行距離当たりでは、ガソリン車1.05pg-TEQ/km、ディーゼル車1.41pg-TEQ/km (参考値) であった。また、単位燃料当たりでは、ディーゼル車13.5pg-TEQ/ℓ、ガソリン車11.0 pg-TEQ/ℓであった。

③これらの結果を外国の報告と比較すると、ガソリン車の場合、ほぼ同等の値と考えられた。しかし、ディーゼル車の場合、相当低い結果であった。

自動車由来のPCDDs/PCDFsの寄与は、比較的小さいものと考えられるが、軽油性状、潤滑油性状の変化等による影響を監視していくことは必要と考えられる。

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課、自動車環境対策第二課:平成9年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果、平成10年7月16日 (1998)
- 2) 東京都環境保全局:環境大気中へのダイオキシン類の排出量について、平成12年3月28日 (2000)
- 3) Hutzinger,O;Essers,U.;Hagenmaier,H.: Untersuchungen zur emission halogenerter dibenzodioxine und dibenzofurane aus verbrennungsmotoren beim betrieb mit handels u blichen betriebsstoffen, Universities of Bayreuth ,Stuttgart and Tu bingen, Germany,GSF-Forschungszentrum,Munich, Germany,ISSN 0937-9932(1992)
- 4) Gullett,B.K.;Ryan,J.V.: On-road sampling of diesel engine emissions of polychlorinated dibenzo-p-

- dioxin and polychlorinated dibenzofuran, Organohalogen Compounds 32,451-456(1997)
- 5) Gertler, A.; Sagebiel, J.; Dippel, W.; Faring, R : Measurement of dioxin and furan emissions factor from heavy duty diesel vehicles, J. of the Air and Waste Mgmt. Assoc. 48, 276-278 (1998)
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課、自動車環境対策第二課：平成9年度ダイオキシン類排出実態調査結果について、平成10年7月16日 (1998)
- 7) Y. Miyabara et al.: PCDDs AND PCDFs IN VEHICLE EXHAUST PARTICLES IN JAPAN, Chemosphere, Vol.39, No.1 (1999)
- 8) 横田久司ら：大型自動車排出ガス実験システムについて、東京都環境科学研究所年報1991-2、23、39～45 (1991)
- 9) 運輸省：ディーゼル自動車13モード排出ガス試験方法
- 10) 運輸省：ガソリン自動車アイドリング及び10・15モード排出ガス試験方法
- 11) 環境庁：環境大気中のダイオキシン類測定分析技術指針
- 12) 吉岡ら：東京都環境科学研究所年報2000 (当年報 p.7～13) (2000)

Emission of PCDDs and PCDFs from Vehicles

Hisashi Yokota, Sekio Izumikawa*, Masanao Funeshima, Shigeki Tahara,
Fujiharu Sano, Yuko Sasaki, Hidetoshi Yoshioka and Kazuo Higashino

*Chugai Technos Co., LTD.

Summary

This paper describes the measurement results of PCDDs/PCDFs in the automotive exhaust gas of a medium diesel-powered truck and a gasoline passenger car. The results are as follows:

- (1) The average concentration of PCDDs/PCDFs from the exhaust pipe was 0.82pg-TEQ/m³ for the diesel vehicle and 1.09pg-TEQ/m³ for the gasoline vehicle, respectively.
- (2) The unit emission of the gasoline vehicle was 1.05 pg-TEQ/km or 11.0 pg-TEQ/L-fuel, while that of the diesel vehicle was 1.41 pg-TEQ/km or 13.5pg-TEQ/L-fuel.
- (3) Our findings reported for gasoline vehicles are nearly the same as those reported for the same in foreign countries while those reported for diesel vehicles are low compared with those reported in other countries.

Keywords: PCDDs/PCDFs, vehicle, emission factor, diesel, gasoline