

# 自動車から排出される1,3-ブタジエンについて

上野 広行      横田 久司      秋山 薫  
佐野 藤治      田原 茂樹      坂西 丕昌

## 要 旨

1,3-ブタジエンは、有害大気汚染物質の中でも健康リスクが高いと考えられている物質のひとつである。自動車排出ガス中の1,3-ブタジエンの測定については、排出ガスを容器に採取すると濃度が減少するという問題がある。そこで、容器を用いずに吸着剤に試料を捕集し分析する固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法を適用した。添加回収試験及び保存性試験の結果、1,3-ブタジエンの測定法として良好な結果を得た。

ガソリン車4台、ディーゼル車9台の自動車排出ガスを測定した結果、ディーゼル車からの1,3-ブタジエンの排出量はガソリン車の10倍以上であった。ディーゼル車からの1,3-ブタジエン排出量とベンゼン排出量とは高い相関関係にあり、概ね同程度の排出量であった。東京都内における自動車からの1,3-ブタジエンの総排出量は53トン/年程度と推計された。

キーワード：自動車排出ガス、1,3-ブタジエン、有害大気汚染物質

## 1 はじめに

1,3-ブタジエンは、有害大気汚染物質の中でも健康リスクが高いと考えられており、中央環境審議会が示した優先取り組み物質22物質のひとつである<sup>1)</sup>。日本では環境基準は定められていないものの、東京都における一般環境大気濃度は平成10年度の平均値で $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、米国環境保護庁(EPA)の発がん性 $10^{-5}$ リスク濃度 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると高い濃度レベルにある<sup>2)</sup>。

1,3-ブタジエンの発生源としては、化学工業の原料として使用されているため、化学工場などの固定発生源が考えられる。また、自動車等の移動発生源から燃料の不完全燃焼による排出も多いと言われている。実際、東京都で行われている環境モニタリング調査<sup>2,3)</sup>では、道路沿道で濃度が高い場合が多く、特に東京のように化学工場が少なく自動車交通量が多い地域では自動車が主な発生源であると考えられている。

しかし、自動車から排出される1,3-ブタジエンのデータは必ずしも多くない<sup>3,4)</sup>。これは、排ガス中の1,3-

ブタジエンの測定が必ずしも容易ではないことが一因である。すなわち、自動車排出ガスの測定では、通常テドラバッグなどの容器に採取されることが多いが、容器内で1,3-ブタジエン濃度が減少してしまう<sup>6)</sup>。そのため、自動車排出ガス中の1,3-ブタジエンの測定にはサンプリング後できるだけ早く分析したり<sup>7)</sup>、容器内での分解速度を求めてサンプリング時から分析までの時間により濃度補正を行ったりした工夫<sup>8)</sup>がされている。またこのことは、試料採取時にそのような考慮をしていない過去のデータは実際より低く見積もられていることを意味する<sup>8)</sup>。

本研究では、上記の問題を解決するため、自動車排出ガス中の1,3-ブタジエンの測定に、一般環境大気の測定に用いられている固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法<sup>9,10)</sup>を適用した。すなわち、容器を使用せず吸着剤を充填した捕集管に自動車排出ガスを通気して1,3-ブタジエンを捕集した。この捕集管を加熱して吸着した成分を脱着しガスクロマトグラフ質量分

析装置 (GC-MS) に導入して分析した。この方法により、ガソリン車およびディーゼル車の使用過程車からの1,3-ブタジエン排出量を測定し、排出特性や都内からの排出量の推計を行ったのでその結果を報告する。

## 2 調査方法

### (1) 測定方法の検討

#### ア 器具及び装置

試料捕集管には、スペルコ製CarbopackB/Carboxene 1000 (190mg/140mg) を用いた。捕集管の空焼きは窒素を50mL/分で流しながら320°Cで30分以上行った。

加熱脱着装置は島津製作所製TD-1TS、GC-MSは島津製作所製QP-5050Aを用いた。

#### イ 測定方法

自動車排出ガスの試料採取は、車両をシャシダイナモ上で走行させたときの希釈排出ガスを試料捕集管のCarbopackB側から通気した。採取した試料捕集管は原則として直ちに加熱脱着装置にセットして分析に供したが、保存する場合は専用の保存容器で両端を密栓し、活性炭を入れたデシケーターに入れ冷蔵庫で保存した。

加熱脱着装置及びGC-MSの測定条件を表1に示した。加熱脱着装置では、まず捕集管にヘリウムをCarbopackB側から通気し水分を除去する(ドライパージ)。その後300°Cに加熱脱着し、一旦-25°Cに冷却されたトラップ管に分析成分をトラップする。ここに、内

表1 分析条件

加熱脱着装置(TD-1CS)	
捕集管加熱脱着部	
ドライパージ	: 5分
加熱温度	: 300°C
流量	: 30mL/分
加熱時間	: 5分
トラップ部	
冷却温度	: -25°C
加熱温度	: 300°C
加熱時間	: 5分
内部標準添加	
内部標準物質	: トルエンd8 10ppb
流量	: 30mL/分
時間	: 5分
スプリット比:	: 1:18(スキャン測定時) 1:30(SIM測定時)
GC-MS(QP-5050A)	
GC部	
カラム	: J&W社DB-1 内径0.32mm 長さ60m 膜厚1μm
キャリアーガス	: He 125kPa
オープン温度	: -10°C/分-250°C(3分)
MS部	
測定モード	: スキャン(m/z35~300) 又はSIM(m/z54,53)
インターフェース温度	: 250°C

部標準試料としてトルエン-d8を一定量通気して同様にトラップする。これを300°Cに急速加熱し分析成分をGC-MSに導入する。このとき、試料はスプリットしたが、当初は1:18でスプリットレススキャン測定を行ったが、連続分析するとMSの感度が落ちてくるため、1:30にスプリットレスSIM測定をすることにした。

検量線は1ppmの標準ガスを1~40mLの範囲で段階的にガスタイトシリンジに取り、捕集管に窒素を流しながら添加して分析することにより作成した。直線性を確認した後、実際の分析時には中間濃度の一点検量線を作成し定量した。

#### ウ 検討項目

##### ① 添加回収試験

1,3-ブタジエンが捕集管の中でサンプリング中に減少しないことを確かめるため、添加回収試験を行った。あらかじめ標準ガスを一定量添加した捕集管と添加しない捕集管とに自動車排出ガスを1L通気し、その定量値の差から回収率を求めた。

##### ② 保存性試験

自動車排出ガスを通気した捕集管内での試料の保存性を確認するため、同時に複数の捕集管に自動車排出ガスをサンプリングし、直ちに分析したものの定量値と後日(1日後、2日後、4日後)分析したものの定量値から回収率を求めた。なお、捕集管は活性炭を入れたデシケーター中に入れ冷蔵庫内で保存した。

### (2) 自動車排出ガスの測定

#### ア 測定対象車両

測定対象車両は、53年規制および12年規制適合のガソリン乗用車計4台と、元年規制から11年規制適合のディーゼル車計9台である。主な車両諸元を表2に示した。

表2 測定対象車両の主要諸元

	車両記号	総排気量(cc)	車両総重量(kg)	等価慣性重量(kg)	車種	規制年次
ガソリン車	G1	1,496	1,315	1,250	乗用	平成12年
	G2	1,497	1,255	1,000	乗用	昭和53年
	G3	1,998	1,555	1,500	乗用	昭和53年
	G4	2,491	1,795	1,750	乗用	平成12年
ディーゼル車	D1	2,184	2,200	1,750	貨客	平成10年
	D2	3,567	4,305	3,000	小型貨物	平成6年
	D3	4,334	5,455	4,400	普通貨物	平成10年
	D4	5,249	6,485	4,930	普通貨物	平成10年
	D5	6,494	7,990	5,990	普通貨物	平成元年
	D6	7,961	7,990	6,515	普通貨物	平成10年
	D7	9,880	13,460	11,425	バス	平成元年
	D8	12,503	15,255	11,325	普通貨物	平成元年
	D9	14,256	24,990	17,940	普通貨物	平成11年

イ 自動車排出ガス試験方法

排出ガス測定は、シャシダイナモメータ上で実車を走行させ、その希釈排出ガスを測定した。走行パターンは、都内における自動車の実際の走行状態をモデル化した東京都実走行パターン<sup>11)</sup>のうち、原則として代表的なNo. 2、No. 5、No. 8、No.10で行った。この平均車速は4.62km/h (No. 1) ~44.37km/h (No.10)である。なお、等価慣性重量は1/2積載条件とした。

ウ 排出ガス測定方法

希釈排出ガスを50mL/minで捕集管に通気し分析に供した。なお、流量の調節はマスフローコントローラーにより行った。実走行パターンの試験時間は概ね20分程度なので、試料採取量は1L程度となる。

採取した試料の分析は前述の方法により行った。

3 結果

(1) 測定方法の検討結果

ア 添加回収試験

表3に各試料の1, 3-ブタジエンと内部標準であるトルエン-d8とのピーク面積比とこれらから求めた回収率を示した。なお、表には参考までにベンゼンの結果も示した。1,3-ブタジエンの回収率は88%であり、ベンゼンと比較すると若干のロスが認められるものの良好な結果が得られた。

また、吸着剤を使用する際には破過の問題に注意しなければならないが、この試験での通気量(1L~2L)では回収率が良好である事から破過の問題はないといえることができる。

表3 添加回収試験結果

		(n=2)	
		1,3-ブタジエン	ベンゼン
面積比	STD添加のみ (a)	0.82	3.70
	排出ガスのみ (b)	1.33	11.1
	STD添加+排出ガス (c)	2.05	15.1
回収率	(c-b)/a*100	87.8%	108%

イ 保存性試験

表4に1日間、2日間、4日間保存した後分析したときの回収率を示した。2日間の保存で91%、4日間でも78%の回収率が得られた。

(2) 自動車排出ガス測定結果

ア 1,3-ブタジエンの排出特性

自動車排出ガスの排出濃度を測定し、走行距離(km)

表4 保存性試験結果

	(n=3)	
	回収率(%)	
	1,3-ブタジエン	ベンゼン
1日後	101	116
2日後	91.0	101
4日後	77.9	93.7

表5 1, 3-ブタジエンとベンゼンの排出量

		(mg/km)								
		1,3-ブタジエン				ベンゼン				
		No.2	No.5	No.8	No.10	No.2	No.5	No.8	No.10	
東京都 実走行パターン	G1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	4.7	0.5	0.3	2.2	
	G2	0.9	0.6	0.8	1.0	7.8	3.8	5.2	6.0	
	G3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	12.2	4.9	2.0	1.1	
	G4	0.6	0.2	0.2	0.5	7.3	1.2	1.4	2.2	
	車両記号	D1	3.3	1.1	0.7	1.5	4.9	2.1	1.2	1.5
		D2	4.7	2.7	2.3	1.9	5.8	2.9	2.3	1.9
		D3	3.9	2.5	2.2	2.0	3.9	3.3	2.6	1.8
		D4	3.5	1.9	1.8	1.5	5.9	3.0	2.6	1.6
		D5	13.7	12.6	欠測	欠測	11.0	8.7	6.9	欠測
		D6	9.0	6.2	4.9	3.6	8.9	5.4	4.5	3.1
		D7	12.2	7.8	5.5	5.0	9.9	6.6	4.7	4.7
		D8	10.0	欠測	9.9	欠測	12.4	5.2	5.2	欠測
		D9	13.6	6.5	3.8	3.4	5.9	3.7	2.0	1.7

表6 1, 3-ブタジエン、ベンゼンの排出量(東京都実走行パターン)

	(mg/km)			
	ガソリン車		ディーゼル車	
	1,3-ブタジエン	ベンゼン	1,3-ブタジエン	ベンゼン
測定車両数	4	4	9	9
データ数	16	16	32	34
平均値	0.3	3.9	5.2	4.6
最小値	<0.1	0.3	0.7	1.2
最大値	1.0	12.2	13.7	12.4

あたりの排出量を計算した結果を表5に示した。表には参考までに同時に測定したベンゼンの値も示した。また、表5の結果から、ガソリン車、ディーゼル車それぞれ平均をとった結果を表6に示した。表6から、1,3-ブタジエンの排出量はガソリン車では少なく、ディーゼル車で多いことがわかる。ガソリン車からの排出量が少ないのは、三元触媒により不安定な1,3-ブタジエンが分解されるためと考えられる<sup>4)</sup>。ディーゼル車からの排出量は平均値で5.2mg/kmであり、ガソリン車の十倍以上であった。なお、ディーゼル車の排気管から排出されるガス中の平均濃度に換算するとmg/m<sup>3</sup>のオーダーであり、環境濃度の数千倍の濃度で排出されていた。

表6に示したように、ディーゼル車からの1,3-ブタジエン排出量の平均値5.2mg/kmに対してベンゼン排出量は4.6mg/kmと概ね同程度であった。そこで、図1に1,3-

ブタジエン排出量とベンゼン排出量との関係を示した。両者は高い相関関係にあり、その傾きは1に近かった。すなわち、ディーゼル車からの1,3-ブタジエンは概ねベンゼンと同程度排出されることがわかった。

排出量の大きいディーゼル車について、平均車速別の排出量を図2に示した。図2を見ると、平均車速の遅い場合に1,3-ブタジエン排出量が多い傾向にあった。すなわち、泉川<sup>12)</sup>が述べているように、ベンゼンやアルデヒド類は一般に走行車速の遅い領域で排出量が多く、車速の増加とともに減少するが、1,3-ブタジエンも同様であった。また、この図から、排気量の小さいD1車～D4車までは排出量が少なく、大型車の方が走行距離距離当たりの排出量が多いことがわかる。

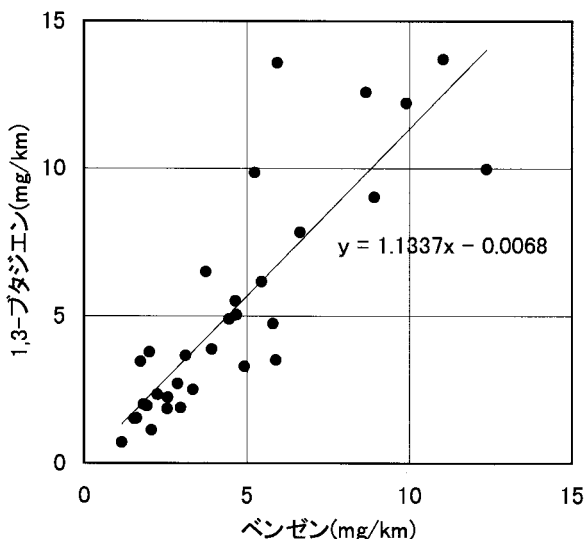


図1 1,3-ブタジエン排出量とベンゼン排出量との関係 (ディーゼル車)

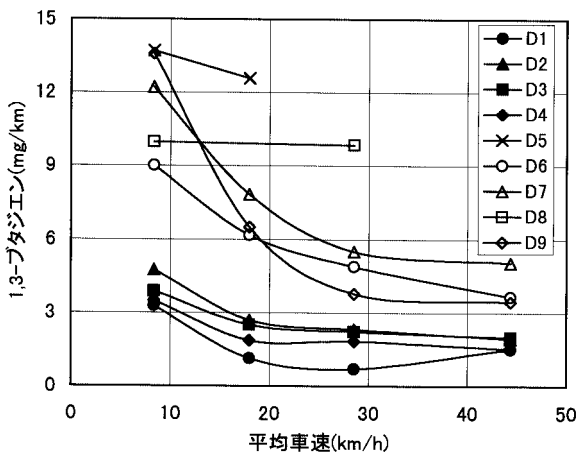


図2 平均車速と1,3-ブタジエン排出量との関係(ディーゼル車)

イ 東京都における自動車からの総排出量の推計

今回の測定結果は対象車両数が少なく、正確な試算はできないが、おおまかな推定を試みた。推計の方法は、横田ら<sup>13)</sup>が提案した簡略法により、以下のように行った。

都内における各車種毎の排出量を次式によって求めた。

$$Q_n = D_n \cdot \sum (X_i \cdot E_{Fi})$$

ここで、 $Q_n$ ：車種毎の排出量 (トン/年)

$n$ は各車種を示す。

$D_n$ ：各車種別走行量 (万台km/年)

$X_i$ ：都内の平均車速分布

$i$ は5 km/h毎の各平均車速

$E_{Fi}$ ：各車種の平均排出係数 (g/km)

各車種別走行量 (平成9年度)<sup>14)</sup>を表7、平均車速分布<sup>15)</sup>を表8に示した。また、各車種毎の平均排出係数は、各車種毎に各実走行パターンの排出量平均値と平均車速との関係を2次曲線で近似し、5 km/h毎に読みとった。ただし今回の測定対象車両がすべての車種を含んでいないため、ガソリン車はすべて乗用車の値を用い、ディーゼル乗用車は小型貨物車の値で、ディーゼル特殊車は普通貨物車の値で代用した。なお、LPG車についてはデータがないため計算していない。

表7 車種別燃料別走行量 (平成9年度)

	(100万台km/年)		
	ガソリン	軽油	計
軽乗用	1710.1	0	1710.1
乗用	26094.3	2269.1	28363.4
乗用LPG	4979.4	0	4979.4
バス	0	377.5	377.5
軽貨物	3214.8	0	3214.8
小型貨物	681.9	2727.6	3409.5
貨客	2817.9	1958.2	4776.1
普通貨物	12.1	3818	3830.1
特種(殊)	50.5	547.3	597.8
計	39561	11697.7	51258.7

推計結果を表9に示した。表には参考としてベンゼンの推計結果も示した。1,3-ブタジエンの排出量はガソリン車が9.2トン/年、ディーゼル車が44トン/年であり、ディーゼル車からの排出量が多いと考えられた。ディーゼル車の中でも比較的大型の普通貨物車の寄与が最も大きかった。また、1,3-ブタジエンの排出量は合計では53トンとなった。参考までに環境庁が行ったPRTRパ

表 8 都内平均車速分布

平均車速 (km/h)	割合
5	0.041
10	0.103
15	0.165
20	0.209
25	0.184
30	0.117
35	0.082
40	0.052
45	0.027
50	0.020

表 9 都内における自動車からの年間排出量

	1,3-ブタジエン		ベンゼン	
	ガソリン車	ディーゼル車	ガソリン車	ディーゼル車
軽乗用	0.5	-	5.8	-
乗用	7.0	6.4	88.7	6.8
バス	-	2.8	0.0	2.4
軽貨物	0.9	-	10.9	0.0
小型貨物	0.2	7.7	2.3	8.2
貨客	0.8	2.7	9.6	4.2
普通貨物	-	21.3	0.0	18.3
特種(殊)	-	3.0	0.2	2.6
計	9.2	44.0	117.6	42.5
合計	53		160	

イロット事業<sup>16)</sup>では、化学工場等の固定発生源からの大気環境への排出量は川崎市全域で183トン/年(平成11年度)とされており、この値と比較すると相当程度の排出量が自動車から排出されているということが出来る。

1,3-ブタジエンとベンゼンの排出量を比較すると、ディーゼル車ではほぼ同程度であるが、ガソリン車はベンゼンの方が多いため、トータルでは1,3-ブタジエンの排出量は、ベンゼンの排出量の1/3程度となった。一般環境のモニタリング結果では1,3-ブタジエン濃度はベンゼンの1/10程度である<sup>2)</sup>。このことは、自動車から排出された1,3-ブタジエンは、化学的に安定なベンゼンに比べて不安定であり、光化学反応等により反応するため環境濃度が減少することを示している。なお、ベンゼンの排出量については、既報<sup>12)</sup>の値より低くなっているが、これは今回測定した車両が異なっていることと、ガソリン中のベンゼン濃度が年々減少していること<sup>1)</sup>が原因と考えられる。今後のデータの蓄積により検討しなければならない。

#### 4 おわりに

自動車排出ガスの測定に固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法を適用した結果、概ね良好なデータが得られた。ただし、捕集した試料の全量を分析に供するため、実際の分析では細心の注意が必要であり、また連続分析におけるMSの感度低下をいかに防ぐかが問題と思われた。

自動車からの排出量については、測定対象車両が限られているため、今後データ数を増やすことが精度を高めることになる。さらに排出ガス規制の強化による排出量の変化や、燃料の変化による影響等の検討も今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) 中央環境審議会：今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第二次答申)(1996)
- 2) 東京都環境局：平成11年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書(2000)
- 3) 星 純也、泉川 碩雄：東京都における有害大気汚染物質の実態調査(その1)、東京都環境科学研究所年報1997, pp.65-73
- 4) 佐々木裕子ら：自動車排出ガス中の有害化学物質について、第7回環境化学会討論会講演要旨集, pp.174-175(1998)
- 5) 吉野 昇ら：自動車からの微量有害化学物質の排出状況と環境濃度への影響について、東京都環境科学研究所年報1998, pp.141-152
- 6) 中島 徹：自動車排出ガス中の有害大気汚染物質の測定上の問題点について、自動車研究,18(12), pp.527-533(1996)
- 7) California Air Resources Board : California Non-Methane Organic Gas Test Procedures (1991Amended1999)
- 8) Y. Ye et al. : Emission of 1,3-Butadiene from Petrol-Driven Motor Vehicles, Atmos. Environ. 31(8), pp.1157-1165(1997)
- 9) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定マニュアル(1997)
- 10) U. S. EPA : Compendium method TO-17 : Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes(1997)

- 11) 吉住邦雄ら：東京都内走行パターンの解析、自動車排出ガスに関する調査研究(東京都公害研究所) (1978)
- 12) 泉川ら：自動車からの有害大気汚染物質の排出量, 東京都環境科学研究所年報1999, pp.159-168
- 13) 横田 久司ら：アイドリング時エンジン停止のNOx低減効果, 東京都環境科学研究所年報1993, pp.148～151
- 14) 社会システム研究所(東京都委託)：平成9年度都内自動車走行量及び排出係数算出調査委託 (1999)
- 15) 東京都環境局資料
- 16) 環境庁環境保健部環境安全課：平成11年度PRTRパイロット事業報告書 (2000)

## Measurement of 1,3-Butadiene Emission from Motor Vehicles

Hiroyuki Ueno, Hisashi Yokota, Kaoru Akiyama, Fujiharu Sano  
Sigeki Tahara and Motomasa Sakanishi

### Summary

This study reports the measurement of 1,3-butadiene emissions from 4 gasoline vehicles and 9 diesel vehicles using the transient pattern test method.

Sorbent tube was used to collect samples of exhaust gas, to avoid a problem that 1,3-butadiene concentration decrease in a sample container such as bag. Results of the collection efficiency test and the storage stability test show that this sampling method is applicable for measurement of 1,3-butadiene in exhaust gas.

The average emission rate for diesel vehicles was 5.2mg/km that was 10 times higher than that for gasoline vehicles. Emissions of 1,3-butadiene from diesel vehicles corresponded to that of benzene. We calculate that the total emission of 1,3-butadiene from motor vehicles in Tokyo is 53ton per year.

**keywords:** vehicle exhaust gas, 1,3-butadiene