

自動車排出ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) の排出実態

村上 雅彦* 横田 久司 (*非常勤研究員)

要 旨

自動車排出ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) の排出実態を明らかにするため、使用過程車 (ディーゼル車11台、ガソリン車8台) からの非メタン炭化水素類 (43種類) およびアルデヒド類 (8種類) の測定を行った。ディーゼル車ではアルデヒド類とアルケン類の排出割合が高いのに対し、ガソリン車ではアルカン類と芳香族の割合が高いなど、それぞれに固有の排出パターンが認められ、これらは以前に行われたトンネル調査の結果とよく一致した。

さらに排出されたVOCに起因する光化学大気汚染を定量的に評価するため、VOCの排出量にEPAの光化学大気汚染能 (MIR値) を掛けて重み付けし、排出時点での光化学反応性 (オゾン生成係数) 及び各成分寄与率を求めた。ディーゼル車からのオゾン生成係数はガソリン車の約20倍に相当し、ディーゼル車では主にホルムアルデヒド (28%)、1-ブテン (約16%) 及び1,3-ブタジエン (約14%) に、またガソリン車では主にトルエン (17%) 及び2-メチルブタン (16%) に起因することが分かった。

キーワード：自動車排出ガス、VOC、有害大気汚染物質、光化学、MIR

Characterization of Volatile Organic Compounds (VOC) Emission from Vehicles

MURAKAMI Masahiko*, YOKOTA Hisashi

*Associate Researcher

Summary

To characterize the emission of Volatile Organic Compounds (VOC) from vehicles, the hydrocarbons (51 species including 8 aldehydes) in exhaust gas of 11 diesel and 8 gasoline vehicles were determined. Characteristic emission patterns were obtained; aldehydes and alkenes are relatively abundant in diesel exhaust, while alkenes and aromatics are in gasoline exhaust.

The emission rates of VOC were calculated by EPA's maximum incremental reactivity (MIR) value to quantitatively evaluate the photochemical oxidant forming potential from vehicles. Estimated potential emitted from the diesel vehicle corresponded to ca. 20-fold of that from gasoline vehicle, and was mainly caused by formaldehyde (ca. 28%), 1-butene (ca. 16%) and 1,3-butadiene (ca. 14%). The potential from gasoline vehicle was mainly caused by toluene (ca. 17%) and 2-methylbutane (ca. 16%).

Keywords : vehicle exhaust gas, VOC, PM, photochemical, MIR

1 はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) は、それ自体有害なものがあるだけでなく、窒素酸化物 (NOx) と相互依存的に作用し、紫外線による光化学反応によってオゾン等の生態系に有害な強い酸化作用を持つ物質を生成する。さらに、二次的あるいは直接粒子状物質 (PM) を生成することなどから、規制法制化への動きが進みつつある。

自動車から排出されるVOCは、総排出量の約10%と言われていたが、最近ではより高い可能性が示唆されている¹⁾。また、自動車の使用は人口の分布とある程度対応していることから、影響への寄与は総排出量に対する割合よりも高い可能性も指摘されている¹⁾。自動車からのVOC排出実態についての報告は、国内では有害成分 (1,3-ブタジエン、ベンゼン、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド等) が中心²⁾で、それ以外の成分については殆ど見られず、実走行に対応した車種別の排出に関する報告も限られている。しかし光化学オキシダント発生への寄与と、固定発生源からのVOC排出実態の把握・推計の困難さを考慮すると、自動車からのVOC全般の排出データの蓄積が必要である。

そこで今回、自動車排出ガス中のVOCの排出実態を明らかにするため、使用過程車 (ディーゼル車11台、ガソリン車8台) からの非メタン炭化水素類 (43種類) およびアルデヒド類 (8種類) の測定を行い、各成分の排出係数を求めた。さらに、これを基に各成分の検出頻度、全炭化水素 (THC) に対する比率 (THC比: 各成分の排出係数とTHC排出係数の比率) を算出してディーゼル車およびガソリン車に固有の排出パターンについて考察した。

また、大気中VOCのオキシダント生成の反応性は化学種によって異なり、大気質への各成分のインパクトはその濃度と反応性の関数となる。より有効に環境負荷を低減するためには、単なる排出量の把握に留まらず各成分の光化学反応性の違いを考慮して環境負荷への寄与を定量的に評価し、可能な限り寄与が大きい成分から重点的に低減対策を講じ、トータルな大気環境負荷の低減を目指す必要がある。そこで、今回測定したVOC排出を環境中でのオゾン生成能力の観点から定量的に評価するため、カリフォルニア州EPA (CARB) で公表されている光化学大気汚染生成能³⁾、

4) (Maximum Incremental Reactivity (MIR) 値: 単位VOC変化量当たりの最大オゾン変化量) を用いた重み付けを行い、排気管排出時点でのオゾン生成係数および各成分の寄与率の算出を試みた。

2 調査方法

(1) 調査車種及び試験方法

ア 測定対象車種

今回測定した車両は全て比較的近年の規制に適合した使用過程車で、ディーゼル車9台 (全て長期規制車適合車で、燃料の異なる場合を含め延べ11台)、ガソリン車8台 (平成10~13年規制適合車) であった。主な車両諸元を表1に示す。

表1 測定対象車両の主要諸元

車両記号	車種	排気量 (cc)	総重量 (kg)	等価慣性重量 (kg)	規制年次	
ディーゼル車	D1	普通貨物	4899	5725	4670	H10年
	D2	普通貨物	8201	7980	6080	H10年
	D3	普通貨物	4570	4425	3370	H10年
	D4	小型貨物	2953	3275	2500	H9年
	D5	普通貨物	6634	7970	6345	H10年
	D6	特種(冷蔵冷凍)	11940	24890	18590	記載無し(外国車)
	D7	特種(冷蔵冷凍)	12120	24980	20230	Euro2
	D8	普通貨物	4777	4810	3810	H15年
	D9	普通貨物	7961	7965	5785	H6年
ガソリン車	G1	乗用	1468	1405	1250	H12年
	G2	貨物	1496	1490	1250	H10年
	G3	乗用	1998	1940	1500	H12年
	G4	乗用	1240	1195	1000	H12年
	G5	貨物	1789	2235	1750	H13年
	G6	乗用	2349	1735	1500	H13年
	G7	乗用	1343	1295	1250	H13年
	G8	貨物	1497	1630	1250	H12年

イ 試験方法

シャシーダイナモメータ (以下、「C/D」という。) 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のうち、No.2 (平均車速8.12km/h)、No.5 (平均車速18.18km/h)、No.8 (平均車速28.79km/h)、及びNo.10 (平均車速46.39km/h) を用いた。また、等価慣性重量は1/2積載条件とした。ディーゼル燃料は原則として市販の通常軽油 (硫黄分50ppm軽油) を用いたが、D1車で

は硫黄分500ppm軽油を、またD2及びD3車では両方の燃料を用いて計測を行った。

(2) 自動車排出ガスの試料採取及び測定

ア 試料採取

既報⁵⁾の方法により、吸着剤を充填した捕集管（炭化水素類にはSupelco製PEJ-02、アルデヒド類にはWaters製Sep-Pakを用いた）に希釈空気希釈した自動車排出ガスの一定量を通し、容器を用いずに捕集した。ブランク測定用として希釈空気中の各成分を同様の方法により採取した。

イ 測定

炭化水素類は捕集管用オートサンプラー/加熱脱着装置（島津製作所製TD1-TS）を装備したGC-MS（島津製作所製QP-5050A）を、アルデヒド類は可視紫外吸光度検出器を装備した高速液体クロマトグラフィを用い、いずれも既報⁵⁾の条件で測定した。

全炭化水素（THC）排出量には、自動車排気ガス測定装置で水素炎イオン化検出器（FID）を用いて測定された値を用いた。また各成分の排出量は、測定した排出ガス中濃度の値から同様に測定した希釈空気中濃度（ブランク）の値を差し引いて求めた。

3 結果

(1) VOC排出実態

サンプリングした排ガス中の炭化水素類（炭素数4～10程度のうち43種）およびアルデヒド類（炭素数1～9程度のうち8種）について、検出頻度（全測定数に対し検出限界以上の測定値が得られた割合）、排出係数、対THC比及びオゾン生成係数（排出係数にMIR値を掛けたもの）を算出した。なお一般に自動車からは殆ど排出されないハロゲン化炭化水素類及び沸点が高く主に粒子状成分中に含まれると考えられる多環芳香族化合物は、今回の測定対象物質から除外した。

表2に、測定した化合物の識別番号（ID#）、化合物名、MIR値及びディーゼル車及びガソリン車について得られた各化合物の排出係数、THC比の全車種・全走行パターンでの平均と標準偏差を示す（個別のデータについては、現在VOCデータベースを構築中である）。

ア VOC排出パターン（対THC比）

排出ガス中の各炭化水素類の排出係数は、表2の標準偏差値が大きいことからわかるように、基本的に

は車両及び走行条件により異なる値を示す。その上、同一車種について同じ走行パターンで試験を行った場合でも、運転方法及び運転操作で制御できないエンジン作動条件（燃料噴射や種々の排ガス浄化機構の動作タイミング等）の差異により、測定結果はかなりの幅を持つ^{6), 7)}ため、排出係数そのものを直接比較することは困難である。そのため、自動車からの排出係数の推計を行う際には、FIDによって測定されたTHC比が用いられている⁸⁾。THC比も値自体は車種により幅を持つが、各成分の相対的なパターンには車種や走行条件に依存した共通点が見られる。

そこで、ディーゼル車及びガソリン車の各車種について採取・測定した各物質のTHC比をプロットし、パターンの特徴を調べると同時に、全測定値について検出限界以上の量で検出された確率を検出頻度として算出して比較し、全体的なVOC排出パターンとその特徴について考察した。

図1に都内の平均的な走行パターンであるNo.5の場合について得られた各成分のTHC比パターンを示す（横軸の化合物は、表2の識別番号（ID#）で表記した）。ディーゼル車（図1(a)）で多くの車種に共通して検出された成分とその検出頻度は、アルデヒド類では(1)ホルムアルデヒド（ID#1,98%）、(2)アセトアルデヒド（ID#2,98%）、(3)アセトン（ID#4,98%）、(4)ブチルアルデヒド（ID#7,93%）、アルケン類では(1)1-ブテン（ID#9,98%）、(2)t-2-ブテン（ID#11,96%）、(3)1-ペンテン（ID#13,70%）、(4)1,3-ブタジエン（ID#10,98%）、芳香族では(1)ベンゼン（ID#18,100%）、(2)トルエン（ID#19,95%）、(3)o-キシレン（ID#23,84%）、(4)1,3,5-及び1,2,4-トリメチルベンゼン（ID#26,82%及びID#27,77%）、アルカン類では(1)イソブタン（ID#28,67%）、(2)オクタン（ID#50,61%）、(3)ノナン（ID#51,77%）であった。これらの成分の検出頻度はいずれも60%を越えており、車種・走行パターンに依らずほぼ共通して検出されるディーゼル車排出ガスに特異的なVOC成分と見られる。

なお、トンネル調査の結果⁹⁾、通過車両の大型車（主にディーゼル車）比率が高い場合に、オクタン、ノナン、1,3-ブタジエン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、スチレン、ホルムアルデヒド等の排出係数が高いことが報告されているが、これらはスチレンと

表2 測定した化合物と排出係数、THC比、オゾン生成係数の全車種・全走行パターン平均および標準偏差

ID#	化合物	分類	MIR 値	ディーゼル車(n=11)						ガソリン車(n=8)							
				検出 頻度 (%)	排出係数 (mg/km)		THC比(%)		オゾン生成 係数(g/km)		検出 頻度 (%)	排出係数 (mg/km)		THC比(%)		オゾン生成 係数(g/km)	
					平均	標準 偏差	平均	標準 偏差	平均	標準 偏差		平均	標準 偏差	平均	標準 偏差	平均	標準 偏差
1	Formaldehyde	アルデヒド	8.97	98	34.0	20.2	7.7	3.4	0.32	0.20	72	0.1	0.11	0.4	0.7	0.00	0.001
2	Acetaldehyde		6.84	98	15.1	8.9	3.7	2.6	0.10	0.07	53	0.1	0.13	0.3	0.5	0.00	0.001
3	Acrolein		7.6	43	0.5	1.8	0.1	0.2	0.01	0.01	3.1	0.0	0.03	0.0	0.2	0.00	0.000
4	Aceton		0.43	98	8.8	5.5	2.3	1.4	0.00	0.00	66	0.1	0.13	0.4	0.7	0.00	0.000
5	Propionaldehyde		7.89	55	3.0	4.2	0.5	0.5	0.02	0.02	13	0.0	0.04	0.1	0.2	0.00	0.000
6	Crotonaldehyde		10.07	54	1.2	1.7	0.3	0.3	0.01	0.01	9.7	0.0	0.03	0.1	0.2	0.00	0.000
7	Butylaldehyde		6.74	93	3.9	3.2	0.8	0.5	0.03	0.02	16	0.0	0.06	0.1	0.3	0.00	0.000
8	Benzaldehyde		0	41	0.8	0.9	0.1	0.2	0.00	0.00	13	0.0	0.04	0.1	0.2	0.00	0.000
9	1-Butene	アルケン	10.29	98	17.4	23.2	4.6	4.0	0.18	0.26	66	0.3	0.74	1.3	3.4	0.00	0.008
10	1,3-Butadiene		13.58	98	13.2	17.0	3.9	4.3	0.17	0.25	31	0.1	0.38	0.5	1.6	0.00	0.005
11	t-2-Butene		13.22	96	8.4	12.4	2.3	3.2	0.08	0.13	75	0.2	0.58	1.1	2.7	0.00	0.008
12	c-2-Butene		13.91	88	1.8	3.1	0.5	0.5	0.03	0.05	63	0.1	0.20	0.7	1.3	0.00	0.003
13	1-Pentene		7.79	70	2.8	5.2	0.6	1.1	0.01	0.02	63	0.1	0.14	1.1	1.4	0.00	0.001
14	2-Methyl-1,3-butadiene		-	43	0.3	1.0	0.1	0.3	0.00	0.00	22	0.0	0.09	0.1	0.4	0.00	0.000
15	t-2-Pentene		10.23	77	0.5	0.9	0.1	0.2	0.01	0.01	66	0.1	0.15	0.7	1.6	0.00	0.002
16	c-2-Pentene		10.24	57	0.3	0.6	0.1	0.1	0.00	0.01	44	0.0	0.06	0.2	0.3	0.00	0.001
17	2-Methyl-1-pentene	5.18	36	0.9	1.4	0.2	0.4	0.01	0.01	3.1	0.0	0.03	0.0	0.1	0.00	0.000	
18	Benzene	芳香族	0.81	100	5.8	3.9	1.7	0.8	0.00	0.00	84	1.9	4.01	9.6	16.5	0.00	0.003
19	Toluene		3.97	95	5.8	12.0	1.1	2.0	0.02	0.03	84	2.2	2.78	13.9	13.3	0.01	0.011
20	Ethylbenzene		2.79	88	1.4	1.9	0.4	0.4	0.00	0.01	56	0.1	0.24	1.0	1.2	0.00	0.001
21	p,m-xylene		10.61	63	1.7	2.4	0.4	0.6	0.02	0.03	44	0.2	0.43	1.4	2.1	0.00	0.005
22	Styrene		1.95	48	0.8	0.9	0.2	0.2	0.00	0.00	22	0.0	0.11	0.1	0.3	0.00	0.000
23	o-Xylene		7.49	84	1.6	2.3	0.4	0.6	0.01	0.02	56	0.2	0.36	1.2	1.7	0.00	0.003
24	Isopropylbenzene		2.32	11	-0.1	1.1	0.0	0.4	0.00	0.00	19	0.1	0.27	0.2	0.9	0.00	0.001
25	Propylbenzene		2.2	41	0.9	1.5	0.3	0.4	0.00	0.00	16	0.0	0.09	0.1	0.4	0.00	0.000
26	1,3,5-Trimethylbenzene		11.26	82	2.4	3.0	0.6	0.7	0.03	0.04	38	0.2	0.44	1.0	2.0	0.00	0.005
27	1,2,4-Trimethylbenzene		7.18	77	2.1	3.0	0.5	0.6	0.02	0.02	38	0.2	0.46	1.1	2.0	0.00	0.003
28	Isobutane	アルカン(側鎖)	1.35	67	12.6	36.6	2.1	8.2	0.02	0.06	82	1.3	2.74	7.8	15.9	0.00	0.004
29	2-Methylbutane		1.68	27	0.8	10.6	0.0	2.6	0.00	0.02	94	4.9	11.3	19.8	34.7	0.01	0.019
30	2,2-Dimethylbutane		1.33	16	0.1	0.3	0.0	0.1	0.00	0.00	63	0.6	1.39	1.5	2.0	0.00	0.002
31	2,3-Dimethylbutane		1.14	13	0.1	1.3	0.0	0.1	0.00	0.00	13	0.2	0.79	0.8	2.1	0.00	0.001
32	2-Methylpentane		1.8	38	0.3	1.1	0.0	0.2	0.00	0.00	63	1.1	2.13	5.4	8.9	0.00	0.004
33	3-Methylpentane		2.07	38	0.7	2.4	0.1	0.5	0.00	0.00	82	1.0	1.45	4.4	6.1	0.00	0.003
34	2,4-Dimethylpentane		1.65	3.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.00	0.00	9.4	0.0	0.04	0.0	0.1	0.00	0.000
35	2-Methylhexane		1.37	11	0.0	0.3	0.0	0.0	0.00	0.00	9.4	0.1	0.20	0.2	0.5	0.00	0.000
36	2,3-Dimethylpentane		1.55	1.0	-0.1	0.4	0.0	0.0	0.00	0.00	16	0.1	0.24	0.4	1.0	0.00	0.000
37	3-Methylhexane		1.86	27	0.0	0.3	0.0	0.1	0.00	0.00	44	0.3	0.49	1.4	2.5	0.00	0.001
38	2,2,4-Trimethylpentane		1.44	1.8	0.0	0.2	0.0	0.0	0.00	0.00	6.3	0.0	0.01	0.0	0.1	0.00	0.000
39	2,3,4-Trimethylpentane		1.23	1.8	0.3	2.1	0.1	0.5	0.00	0.00	3.1	-0.2	1.20	-0.2	2.7	0.00	0.001
40	2-Methylheptane		1.2	23	0.2	0.5	0.0	0.1	0.00	0.00	28	0.1	0.16	0.3	0.6	0.00	0.000
41	3-Methylheptane	1.35	16	0.0	0.2	0.0	0.0	0.00	0.00	32	0.1	0.19	0.3	0.7	0.00	0.000	
42	Cyclopentane	アルカン(環状)	2.69	41	0.3	1.0	0.1	0.2	0.00	0.00	44	0.1	0.12	0.3	0.6	0.00	0.000
43	methylcyclopentane		2.42	43	0.2	0.7	0.0	0.2	0.00	0.00	63	0.2	0.30	0.9	1.1	0.00	0.001
44	Cyclohexane		1.46	38	0.1	0.5	0.0	0.1	0.00	0.00	22	0.0	0.05	0.0	0.2	0.00	0.000
45	Methylcyclohexane	1.99	3.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.00	0.00	16	0.0	0.05	0.1	0.2	0.00	0.000	
46	Butane	アルカン(直鎖)	1.33	61	7.6	26.5	1.0	4.1	0.01	0.04	81	1.2	2.86	5.3	8.7	0.00	0.004
47	Pentane		1.54	34	2.2	10.5	0.5	2.4	0.00	0.02	81	1.1	1.82	7.1	14.8	0.00	0.003
48	Hexane		1.45	48	0.9	2.6	0.2	0.5	0.00	0.00	69	0.6	1.00	3.1	5.2	0.00	0.001
49	Heptane		1.28	38	0.4	1.4	0.1	0.2	0.00	0.00	28	0.2	0.32	0.7	1.4	0.00	0.000
50	Octane		1.11	61	1.4	2.1	0.4	0.5	0.00	0.00	13	0.0	0.04	0.0	0.2	0.00	0.000
51	Nonane		0.95	77	7.3	8.2	1.8	1.7	0.01	0.01	25	0.0	0.05	0.1	0.4	0.00	0.000
合計値			-	-	171.0	-	40	-	1.16	-	-	19.5	-	96	-	0.05	-

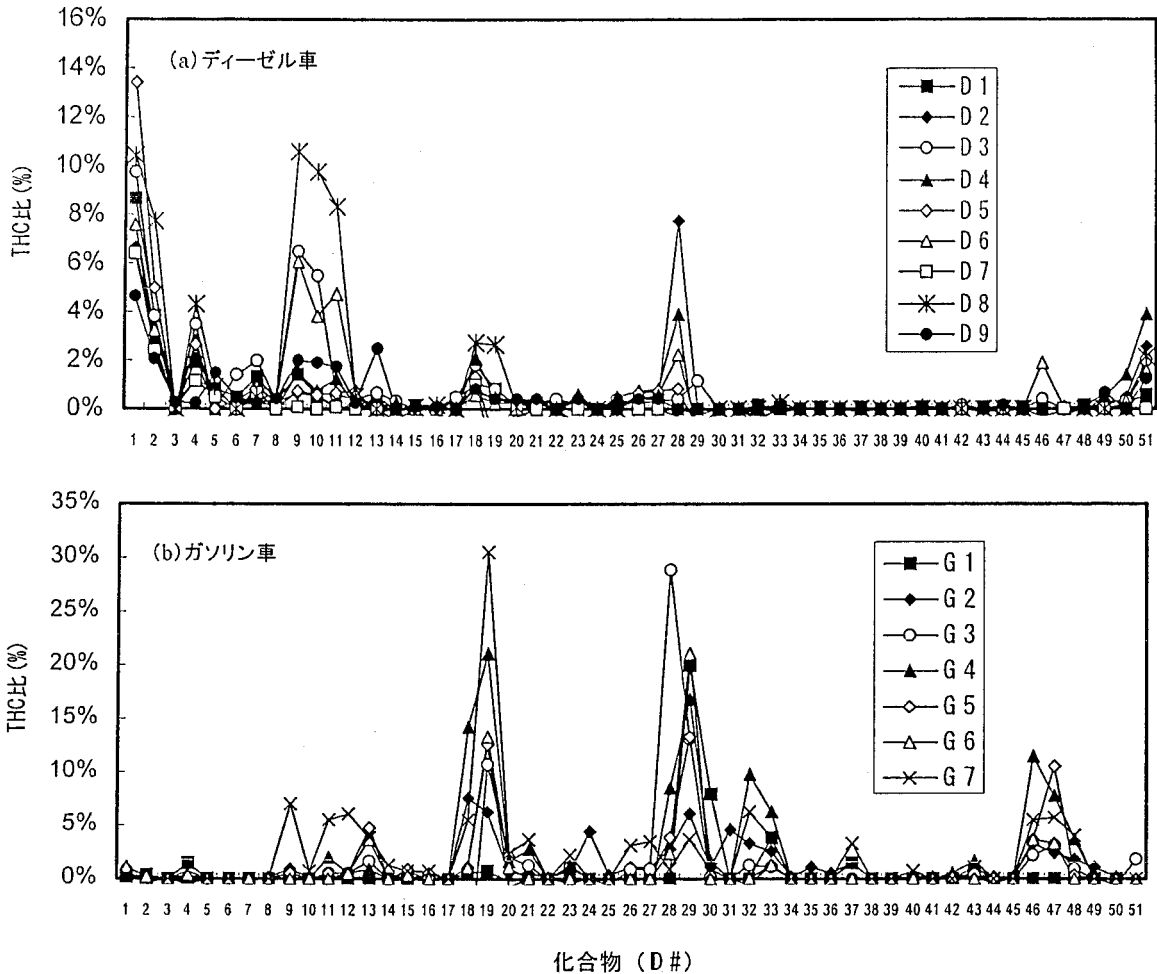


図1 実走行パターンNo.5におけるVOC排出パターン (a)ディーゼル車、(b)ガソリン車

今回測定していないプロピレンを除いて今回のC/D試験による結果とよく一致している。スチレンは今回の測定では検出頻度50%程度であり、また排出係数もディーゼル車、ガソリン車共に低い事から、排出時点での自動車排出ガスに特徴的な成分とは考え難いが、サンプリング・測定 of 正確さの観点及び排出後の大気中での生成の可能性の両面から検討する必要がある。またアルカン類については、イソブタン、オクタンおよびノナンは多くの場合に共通して検出されていたが、それ以外の比較的炭素数の少ない成分（ブタン、2-メチルブタンおよびペンタンなど）は、それぞれ特定の車種・パターンで特異的にかなり高い値を示す一方、それ以外では殆ど検出されず検出頻度も40%程度以下となるなど、共通性が低い傾向が見られた。

これに対してガソリン車（図1 (b)）の場合、特異的に検出された成分と検出頻度は、芳香族では(1)ベンゼン（ID#18, 検出頻度84%）、(2)トルエン（ID#19, 84%）、アルカン類では(1)ブタン

(ID#46, 81%)、(2)ペンタン（ID#47, 81%）、(3)イソブタン（ID#28, 81%）、(4)2-メチルブタン（ID#29, 94%）、(5)3-メチルペンタン（ID#33, 81%）の比較的炭素数の少ないもので、いずれの検出頻度も80%を越えており、ガソリン車から排出されるVOCに特徴的な成分であると見られる。また、ディーゼル車で検出頻度・排出係数共に高かったアルデヒド類、アルケン類では、ホルムアルデヒド（ID#1, 72%）、アセトン（ID#4, 66%）、1-ブテン（ID#9, 66%）、t-2-ブテン（ID#11, 75%）、t-2-ペンテン（ID#15, 65%）が比較的高い検出頻度を示したが、これらのTHC比はいずれも小さく排出量は相対的に少ない傾向が見られた。

また最近の規制に適合したガソリン車ではVOCの排出量が少ないため、現行のFIDによるTHC測定では検出が困難になりつつあり（例えばNo.5ではG8のTHC測定値が0となり、THC比が求められなかった）、測定できても有効数字1桁しか得られない場合

が多い。また測定されたTHC比の合計（表2）は、ガソリン車ではほぼ100%に近い値となるが、ディーゼル車では40%程度と低くなっている。原因は不明だが、ディーゼル車ではより高沸点の成分をナノ粒子として排出しており、フィルターにかからないこれらの粒子や半揮発性成分の一部をFIDでは計測している可能性もある。いずれにしてもTHC比を用いたVOC排出量のより精度良い推計のためには、全炭化水素量の測定法を検討する必要がある。

イ VOC排出への平均車速の影響

VOC成分をアルデヒド類、アルケン類、アルカン類（直鎖および側鎖・環状）に類別し、ディーゼル・ガソリン両車のVOC排出傾向と、その走行パターンによる変化について検討した。図2に走行パターン別の全車種平均の排出係数とその内訳を示す。

排出傾向の全体的な特徴としては、ディーゼル車（図2(a)）では最も平均車速の低いNo.2（平均車速8.12km/h）を除いてはアルデヒド類及びアルケン類の割合が高いのに対し、ガソリン車（図2(b)）ではアルカン類と芳香族が大部分を占め、アルケン類・アルデヒド類の割合がかなり低い点が挙げられる。これらの特徴は比較的走行速度が高い条件で行われたトンネル調査の結果から推定された傾向^{9),10)}とよく一致した。

また排出傾向の走行パターンによる変化としては、ディーゼル車の場合、全体的に車速の低下につれて排出係数が増加する傾向が見られる。特にアルカン類はNo.10（平均車速46.39km/h）からNo.5（平均車速18.18km/h）にかけてはそれほど大きな変化は無いが、No.2（平均車速8.12km/h）ではそれまでの6倍近い値となり、この速度域でディーゼル車から排出されるVOCの50%程度を占める。ただ、前述のように低分子量の側鎖・環状アルカン類は共通したパターンが見られず、No.2及びNo.8で、特定の車種のみがかなり高い排出量を与えたことも影響している。一方、アルデヒド類、アルケン類および芳香族の排出量にはそれほど大きな変化は見られず、No.2以外の速度の高いパターンではVOC全体の50%程度をアルデヒド類が、20~30%をアルケン類が占めていることがわかった。

これに対し、ガソリン車ではVOC全体の排出係数はディーゼル車の約1/2~1/10程度と低い。また、No.2を除いては平均速度の高いパターンほど排出係数

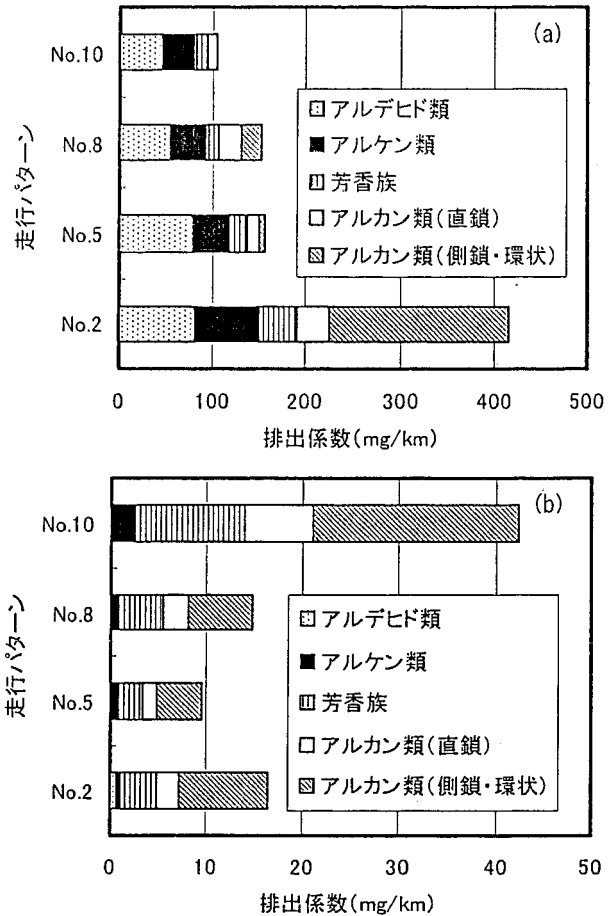


図2 走行パターンによるVOC排出傾向の変化 (a) ディーゼル車、(b) ガソリン車

が高くなり、VOCの大部分をアルカン類（全体の60~70%）及び芳香族（20~30%）が占め、アルケン類（3~7%）及びアルデヒド類（5%以下）の排出量はかなり低い、という傾向が見られた。これに対し、最も低速のNo.2ではアルデヒド類の割合が上がり排出係数も高めとなったが、これはこの走行パターンではアイドリング時間が長いために触媒の温度が十分に上がらず、触媒活性が低いためと推測される。

(2) 光化学オキシダント生成への影響の評価

測定した各VOC排出量について、各化学種の光化学反応性を重率として重み付けを行い、ディーゼル車及びガソリン車の各排気成分の排出時点におけるオキシダント生成量とこれに対する各成分の寄与率の評価を試みた。反応性の尺度としては種々の数値が用いられるが、NOx比率の高い都市部の大気への影響をよく評価するものとして、CARBによりMIR値が提案されている^{3),4)}。そこで、各VOCの排出係数にMIR値を掛けて重み付けしたオゾン生成係数（走行距離1km当たりのオゾン生成量（g））を算出した。

ア 光化学大気汚染生成量及び各成分の寄与

表2に今回測定した物質のMIR値と、ディーゼル車及びガソリン車それぞれの全測定値の平均から求めたオゾン生成係数を示す。今回測定したVOCに起因するオゾン生成係数は、ディーゼル車の約1.1g/kmに対し、ガソリン車は0.05g/kmであり、一台当たりの寄与はディーゼル車の約20分の1と低いことがわかった。しかしこの程度の差であれば、小型車比率が高い交通状況（休日昼間など）では大型車と同等以上の影響を与える場合も考えられる。

図3に排出量の多い25成分（排出量・オゾン生成係数全量の約95%を占める）の排出係数とオゾン生成係数の関係を示す。オゾン生成係数は排出係数とMIR値の積として与えられるが、ディーゼル車（図2(a)）ガソリン車（図2(b)）ともにほぼ排出係数の高い成分ほどオゾン生成係数が高い傾向が見られた。ただしアルカン類の排出割合が高いガソリン車では、最も排出係数の高い2-メチルブタン以外では排出係数は低いMIR値が高いトルエン、キシレン、1,2,4-及び

1,3,5-トリメチルベンゼンなどの芳香族や1-ブテン、t-2-ブテンなどのアルケン類の寄与が大きくなる傾向が見られた。

オゾン生成係数の高い成分の全体への寄与率は、ディーゼル車ではホルムアルデヒド（28%）、1-ブテン（16%）、アセトアルデヒド（9%）及び1,3-ブタジエン（14%）、ガソリン車では2-メチルブタン（16%）、トルエン（17%）、1-ブテン（5%）、t-2-ブテン（5%）及びp,m-キシレン（5%）となり、自動車から排出されるVOCの場合、PRTR対象でありかつ発ガンリスク排出への寄与率が高い物質⁵⁾が同時に光化学大気汚染へも寄与していることがわかった。また、現在のPRTR対象外の物質では1-ブテンの寄与が高く、ディーゼル車では排出係数・オゾン生成係数共にホルムアルデヒドに次いで二番目に高く、光化学大気汚染への寄与では1,3-ブタジエンを上回ることがわかった。

イ 光化学大気汚染生成量への走行パターンの影響
各走行パターンの全車種平均排出係数を用いて、光

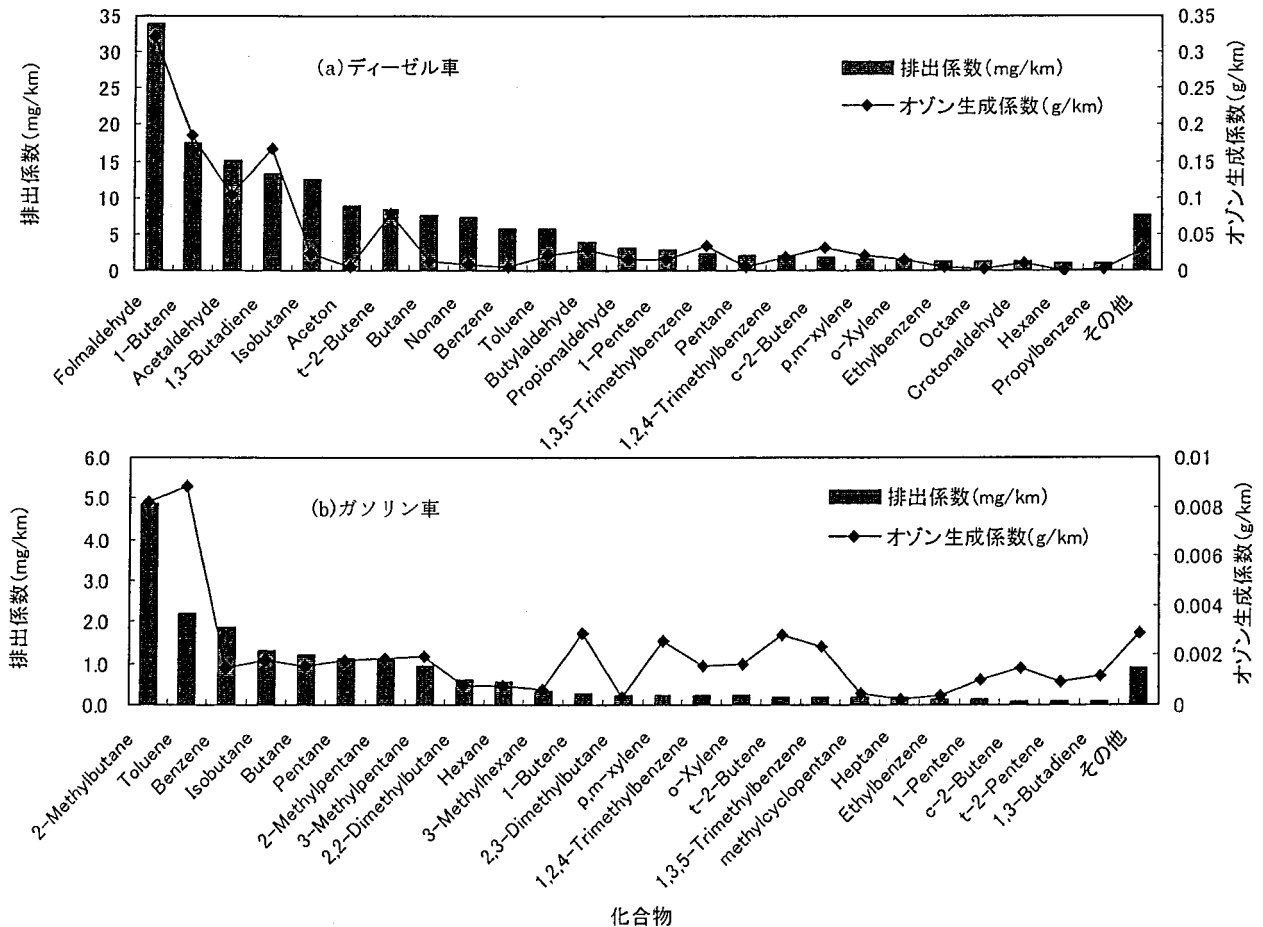


図3 排出量の多い25成分の排出係数とオゾン生成係数の関係 (a) ディーゼル車、(b) ガソリン車

化学大気汚染生成量への走行パターンの影響について検討した(図4)。

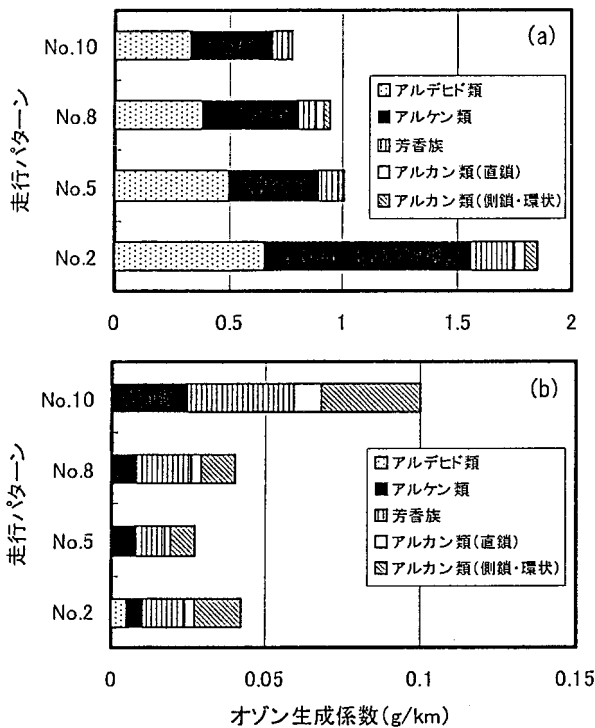


図4 走行パターンによるオゾン生成係数の変化
(a) ディーゼル車、(b) ガソリン車

ディーゼル車(図4(a))の場合、平均車速が低いほどオゾン生成係数が高くなった。各成分の寄与率は最も車速の遅いNo.2ではアルカン類の寄与が若干増えるのを除いて速度による大きな変化はなく、アルデヒド類とアルケン類がほぼ等しく40~45%、芳香族は10%程度であった。これに対してガソリン車(図4(b))ではNo.5以上では速度が高いほどオゾン生成係数は高くなった。各成分の寄与率はどのパターンでもほぼ同じで、アルカン類35~40%、芳香族35~45%、アルケン類15~25%であった。アルデヒド類はNo.2で10%となる他は3%以下と、平均速度が高い走行状態では殆ど寄与しないことがわかった。

4 おわりに

自動車からの排出時点でのVOC(51成分)の排出実態を調べた結果、ディーゼル車、ガソリン車それぞれに固有の排出傾向が認められ、それらはトンネル調査による推定とよく一致した。今後、両者の結果を相補的に用いることで、より精度良い排出実態の推計や発生源の推定が期待される。

また光化学大気汚染の観点からの定量的評価により、自動車排出ガス中のPRTR対象物質はオキシダント生成への寄与の点でも影響が大きいことが明らかになった。また、それ以外の物質ではディーゼル車、ガソリン車共に1-ブテンの寄与が比較的大きく、今後注意が必要であると考えられる。

引用文献

- 1) 国立環境研究所特別研究報告「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)」, SR-42-2001
- 2) 泉川碩雄ら: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, pp.159-168 (1999)
- 3) US EPA: VOC Reactivity Policy White Paper (Oct. 1,1999).
- 4) US EPA: PROPOSED AMENDMENTS TO THE TABLES OF MAXIMUM INCREMENTAL REACTIVITY (MIR) VALUES
- 5) 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, pp.97-104 (2003)
- 6) SAE 99011469 (1999)
- 7) 秋山賢一:自動車から排出される有害大気汚染物質と分析法, 大気環境学会誌, 35(6), ppA73-A84 (2000)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課:地域別PRTR非点源排出量推計マニュアル
- 9) 桜井健郎ら:高速道路トンネル交通車両からの揮発性有機化合物の排出係数, 大気環境学会誌, 37(1), pp47-74 (2002)
- 10) 星 純也ら:自動車トンネルを利用した排出ガス調査(Ⅲ), 東京都環境科学研究所年報, pp12-19 (2002)