

ディーゼル車から排出される粒子状物質の成分組成 (2)

— ディーゼル自動車のテールパイプ付着物質の成分組成について —

The Composition of Particulate Matter from Diesel Exhaust (2)

— Analysis of the Stuck Soot in Diesel Car Exhaust Pipe —

小池 順一	Jun-ichi	KOIKE
早坂 孝夫	Takao	HAYASAKA
井上 康明	Yasuaki	INOUE
黒沢 芳則	Yoshinori	KUROSAWA
佐藤 静雄	Shizuo	SATOH

1. はじめに

大気中の浮遊粒子状物質対策において、発生源寄与の大きいと考えられるディーゼル自動車排ガスの寄与率を推定する必要がある。排ガス中の粒子状物質の排出量及び成分組成については、シャシダイナモメータを用いた実走行パターン別の実験^{1) 2) 3)}がなされている。しかしながら、シャシダイナモメータを用い数多くの車の排ガスについて実験することは、相当の時間や費用を要する。そこで、排ガス中の粒子状物質の成分組成を簡易的に求める方法として、実際に市内走行している大型ディーゼル自動車のテールパイプ内側に付着している物質の成分組成について調査を実施し、その結果とシャシダイナモメータを用いた実験から得られたデータとの比較検討をしたので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料採取

分析対象とした試料は、昭和62年3月に川崎市内のバス営業所及び清掃作業所において大型ディーゼルバス48台、ディーゼルトラック42台、計90台のディーゼル車テールパイプ中の付着物質をナイロンブラシでかきとりビニール袋に採取したものである。

調査した車の平均走行距離は、24400 Kmで走行距離4万 Km以下のものが、84%を占めていた。

2.2 測定項目及び分析方法

表1に測定項目及び分析方法を示した。

採取したテールパイプ付着物質は、スス状で飛散しやすい状態であった。

採取試料には、テールパイプの腐食による金属片等の混入しているものもみられた。したがって試料にはあらかじめ磁石により鉄分を除去したものを供した。

(1) 有機炭素および元素状炭素の分析⁴⁾

炭素成分は、CHN計(MT-3型)を用い熱伝導度法により定量した。

白金製ホルダー上に試料をとり、He気流中で燃焼炉550℃で揮発、分解した加熱性成物を酸化炉で燃焼させ生成したCO₂から求めた炭素量を有機炭素(C_{org})とし、ひきつづき900℃He-O₂気流中で燃焼し生成したCO₂から求めた炭素量を元素状炭素(C_{el})とし、それらを合計したものを総炭素(C_t)とした。

(2) 灰分の分析

灰分は、炭素成分の分析に用いた試料の残渣分を分析後に秤量し求めた。

(3) 水溶性成分の分析⁵⁾

水溶性成分は、試料をイオン交換水を用いて超音波抽出したのちイオンクロマトグラフ法(電気伝導度)により定量した。

(4) 多環芳香族炭化水素 { B(k)F, B(a)P, B(ghi)P } の分析⁶⁾

多環芳香族炭化水素成分は試料にエチルアルコール:ベンゼン(1:3)を加えて20分間超音波抽出したのち、5%NaOHで洗浄し遠心分離機で粒子状物質と溶媒層を分離し溶媒層から一定量を分取し乾固する。その後、一定量のアセトニトリルに溶かし蛍光検出器を用いて高速液体クロマトグラフ法により定量した。

表1 測定項目及び分析方法

測定項目	分析方法
炭素成分	
有機炭素(C _{org})	熱伝導度法(CHN計)
元素状炭素(C _{el})	同上
総炭素(C _t)	同上
水素(H ₂)	同上
窒素(N ₂)	同上
灰分	重量法
水溶性成分	
硫酸イオン SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法(電気伝導度)
硝酸イオン NO ₃ ⁻	同上
塩素イオン Cl ⁻	同上
多環芳香族炭化水素成分	
ベンゾ(k)フルオランテン B(k)F	高速液体クロマトグラフ法(蛍光分光光度法)
ベンゾ(a)ピレン B(a)P	同上
ベンゾ(ghi)ペリレン B(ghi)P	同上

3. 調査結果

炭素成分（有機炭素，元素炭素，総炭素），灰分，水溶性成分，その他の物質については，縦軸に粒子状物質の含有率（％），横軸に全試料における出現割合（％）（ヒストグラム）をとり図1に示した。

多環芳香族炭化水素は，縦軸に粒子状物質の含有量（ $\mu\text{g/g}$ ），横軸に全試料における出現割合（％）をとり図1に示した。

3.1 炭素成分

有機炭素（Corg）について図1のヒストグラムをみると，含有率4～8％の場合の頻度が74％で最も多く，平均含有率は，6％であった。

元素炭素（Cel）について図1のヒストグラムをみると，含有率40～50％の場合の頻度が23％を占めており，含有率40～70％の場合の頻度は67％であった。平均含有率は，41％であった。

総炭素（Ct）について図1のヒストグラムをみると，含有率50～60％の場合の頻度が23％で最も多く，含有率40～80％の場合の頻度が63％であり，30～80％の場合の頻度は84％であった。平均含有率は，47％であった。

3.2 灰分

灰分について図1のヒストグラムをみると，含有率10％以下のものが全体の40％であり，含有率30％以下のものは76％を占めていた。平均含有率は，20％であった。

3.3 水溶性成分

ほとんどが硫酸イオンで，硝酸イオン，塩素イオンは少なく0.01％以下であった。

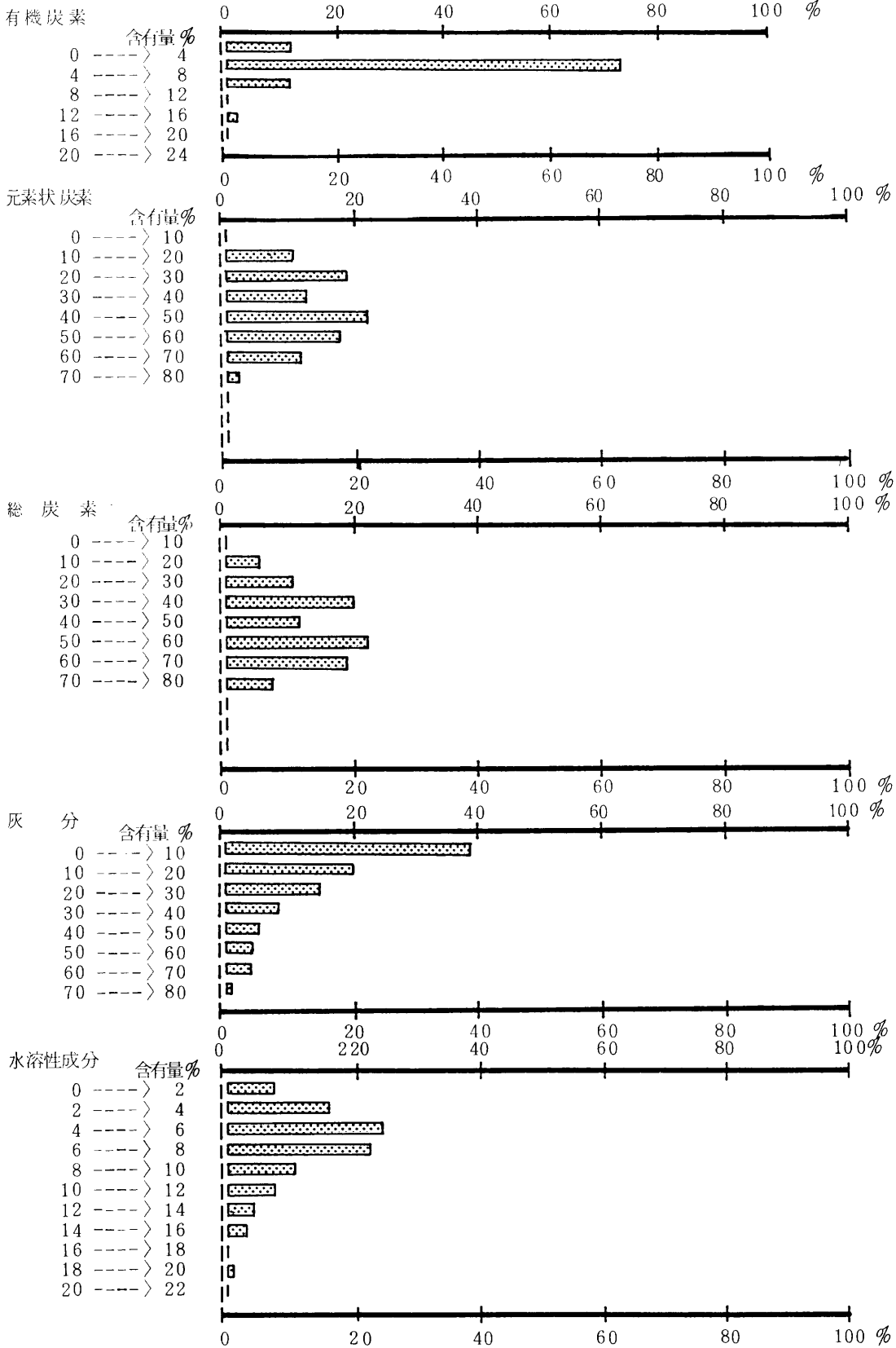
全水溶性成分について図1のヒストグラムをみると，含有率4～8％のものが全体の48％であり，含有率2～10％の範囲内に全体の76％があった。また平均含有率は，6％であった。

3.4 その他の物質

CHN計で得られた水素成分は，約2％であり，窒素成分は，約1％であった。

多環芳香族炭化水素成分は含有率が少なくテールパイプ付着物質1g当り10 μg 以下であった。図1のヒストグラムをみると，B(k)Fは0～10 $\mu\text{g/g}$ で全体の82％を占めていた。B(a)Pは0～5 $\mu\text{g/g}$ で全体の90％を占めていた。またB(ghi)Pは0～5 $\mu\text{g/g}$ で全体の75％を占めていた。

炭素成分，灰分，水溶性成分を除いた残りの成分（その他の物質とする）についてヒストグラムをとると，含有率25～30％の場合の頻度が最も多く，29％であり，含有率5～30％の範囲を合計すると66％であった。平均含有率は27％であった。



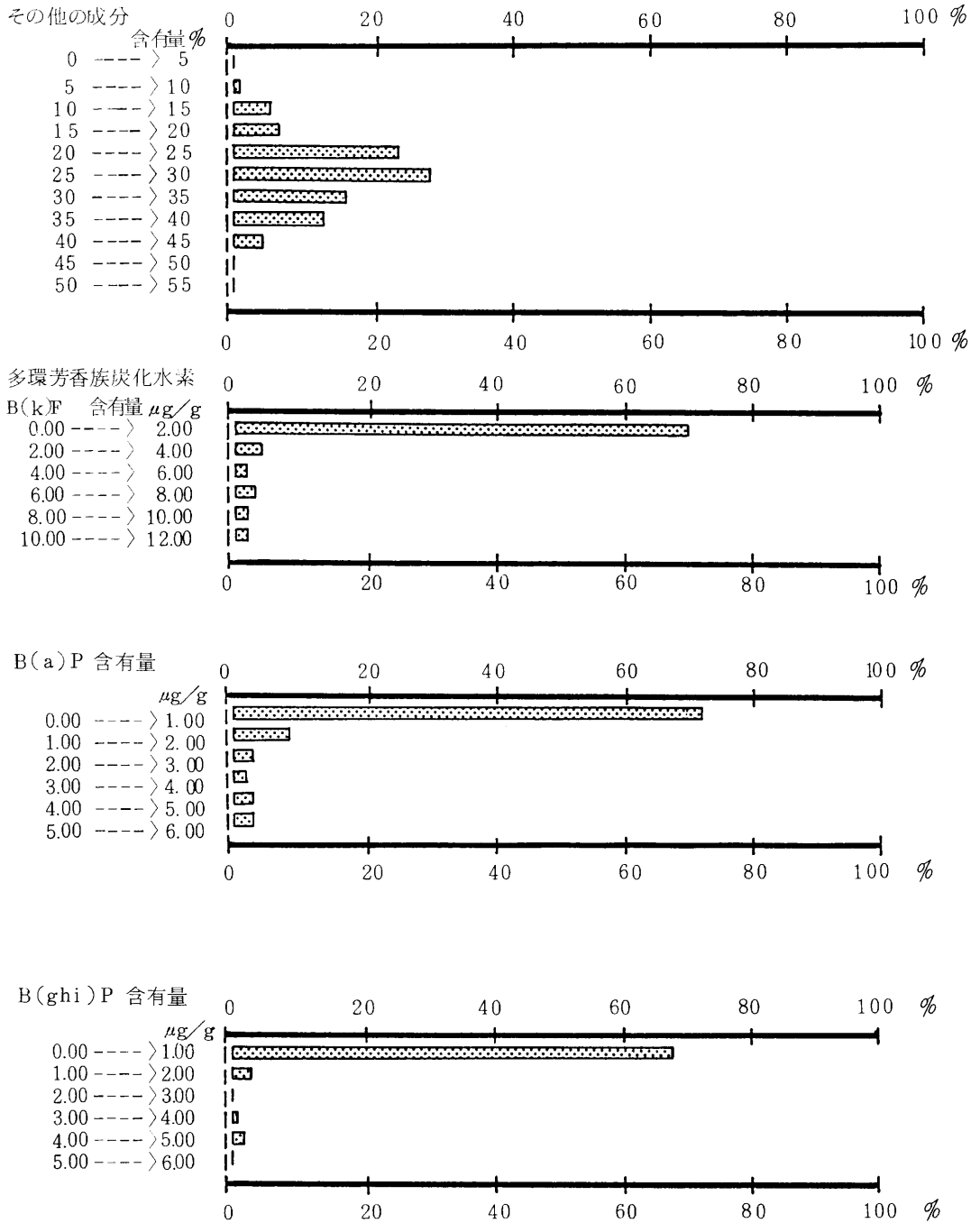


図1 各成分ごとのヒストグラム

3.5 各成分間の関係

各成分の間においては、いくつか相関の高いものもみられたので図3～4に示した。元素状炭素と総炭素機炭素の間に正の相関がみられたが、これは元素状炭素の総炭素中に占める割合が大きいためと考えられる。また、総炭素と灰分の間に負の相関がみられたのは、総炭素の多いものは灰分の量が少なく、灰分の多いものは総炭素の量が少なくなっていたためと考えられる。

多環芳香族炭化水素の3成分は濃度にバラツキはあるが、概して $B(ghi)P > B(k)F > B(a)P$ の傾向があった。

テールパイプに付着している物質の成分組成割合を表2に示した。総炭素量が平均4.7%と組成割合の半分近くを占め、灰分が平均2.0%、水分等の未測定物質が平均2.7%、水溶性成分が平均6%であった。

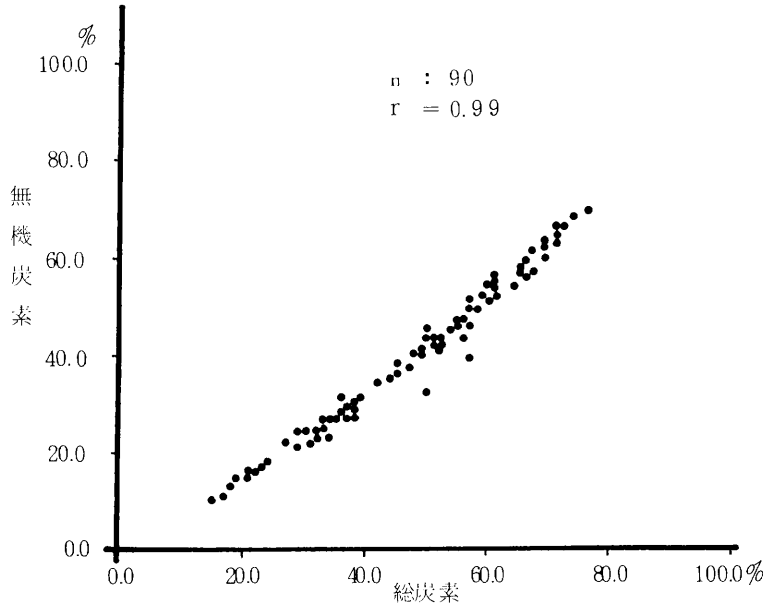


図2 総炭素と元素状炭素の含有率の散布図

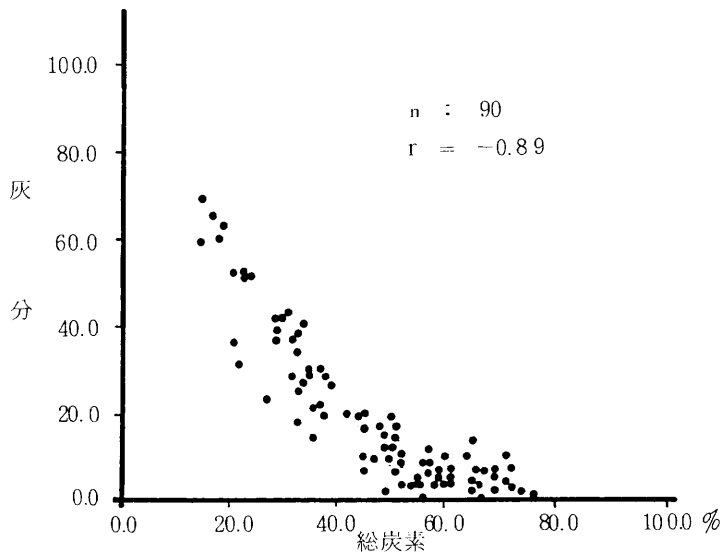


図3 総炭素と灰分の含有率の散布図

表2 テールパイプ付着物質成分割合(%)

車種	n	有機炭素	元素状炭素	総炭素	灰分	水溶性成分	未測定物質
バス	48	6	51	57	10	7	26
トラック	42	6	31	37	31	4	28
バス&トラック	90	6	41	47	20	6	27

4. 考 察

自動車のテールパイプに付着している物質の成分組成を求めることで、排ガス中の粒子状物質の成分組成を推定することができるかを検討した。

シャシーダイナモメータの結果で含有量の多い炭素成分について比較する為にシャシーダイナモメータを用いた実験から得られた結果を表3～5³⁾⁴⁾に示した。これらの結果について、箱型図でデータの分布状態を要約的に図4に示した。

表3⁷⁾ シャシーダイナモメータ排出ガス成分含有量(%)

条 件	有機炭素	元素状炭素	総 炭 素	水溶性成分
M-15 (15 Km/H)	7～25	20～60	37～70	1.0～2.3
7.6 Km/H	9～21	22～49	43～62	1.0～1.8
19.2 Km/H	8	53	61	2.8
20.0 Km/H	10～28	20～43	40～57	0.8～2.2

(排気量 2771cc, 6557cc, 6728cc, 11044ccの4車種クオーツろ紙捕集)

表4⁷⁾ 車種別シャシーダイナモメータ炭素成分排出割合(%)

条 件	A (6755cc)	B (2771cc)	C (6728cc)	D (11044cc)
M-15 (15 Km/H)	52	43	37～52	53～70
7.6 Km/H	62	43	43	45
19.2 Km/H	—	—	—	61
20.0 Km/H	57	40	48	—

(クオーツろ紙捕集)

表5³⁾ シャシーダイナモメータ排出ガス炭素含有量(%)

条 件	8トン トラック 11149cc (54規制)		大型バス 10308cc 直噴 (未規制)			
	有機炭素	粒子状炭素	総 炭 素	有機炭素	粒子状炭素	総 炭 素
アイドリング	20	56	76	53	20	73
20 Km/H	25	27	52	84	—	84
40 Km/H	35	24	59	70	2	72
60 Km/H	25	28	53	77	4	81
80 Km/H	52	28	50	77	25	101
M-15	—	—	—	67	13	80
6～9 Km/H	22	67	91	60	15	75
15～18 Km/H	25	64	89	71	19	90
26～32 Km/H	25	61	86	55	26	81

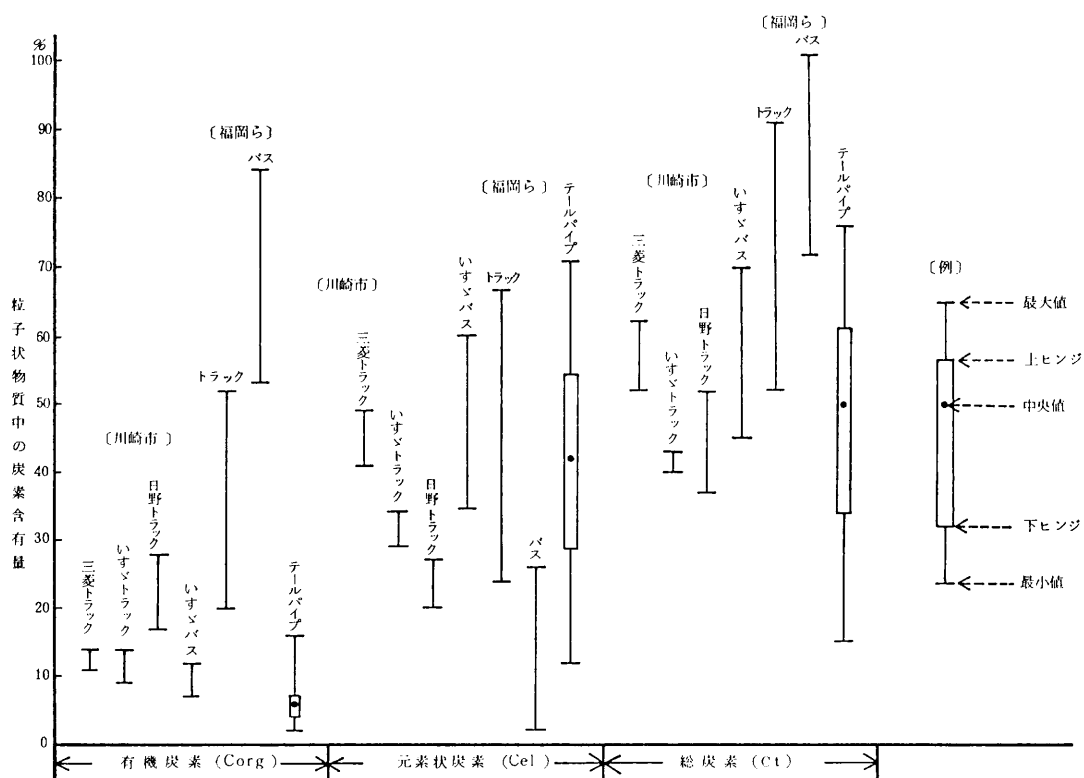


図4 粒子状物質中の炭素含有量の分布状態

図4においてシャシーダイナモメータの結果は数が少ないので、最大値、最小値を示した。テールパイプに付着している物質の結果については、バスとトラックを合わせた90台についてデータを大きさの順に並べたときの中央の順位値を中央値とし、中央値以下のデータの中央の順位値を下ヒンジとし、中央値以上のデータの中央の順位値を上ヒンジとした。この箱型図の箱型の部分に全データの50%が含まれている。

テールパイプ付着物質の有機炭素の中央値は6%で、下ヒンジ4%、上ヒンジ7%であった。シャシーダイナモメータの結果では、川崎市の場合⁷⁾は最大値と最小値の範囲は、7~28%であった。福岡らの報告³⁾では最大値と最小値の範囲は、バスで53~84%、トラックで20~52%であった。シャシーダイナモメータの結果に比べ本実験の結果が低いのは、テールパイプの熱影響によりかなり少なくなっていると思われる。

テールパイプ付着物質の元素炭素の中央値は4.2%で、下ヒンジ2.9%、上ヒンジ5.4%であった。シャシーダイナモメータの結果では、川崎市の場合⁷⁾は最大値と最小値の範囲は、20~60%であった。福岡らの報告³⁾では最大値と最小値の範囲は、トラックで24~67%であった。

テールパイプ付着物質の総炭素の中央値は5.0%で、下ヒンジ3.4%、上ヒンジ6.1%であった。シャシーダイナモメータの結果では、川崎市の場合⁷⁾は最大値と最小値の範囲は、37~70%であった。福岡らの報告³⁾では最大値と最小値の範囲は、バスで72~101%、トラックで52~91%であった。

このように、シャシダイナモメータを用いた粒子状物質中の炭素成分組成の割合はかなりの幅をもっており、かつ報告によりバラツキがみられた。これは、自動車の排ガスは、燃料、車種、車齢、走行状態、道路状態、運転習慣、車の調整状態などによって大きく異なるためと思われる。

シャシダイナモメータを用いた粒子状物質中の炭素成分組成の割合とテールパイプ付着物質の分析結果を比較すると、有機炭素(C_{org})が低い等の問題があるものの、元素炭素、総炭素では、テールパイプ付着物質の上限値の25%と下限値の25%を除いた、中央値を含めた50パーセントイル値に概ね該当するので、ディーゼル車から排出される粒子状物質のおよその成分組成の値を得るには、数多くの試料採取が容易に出来、データが短時間で得られるテールパイプ付着物質の分析は有用であると思われる。

文 献

- 1) 川崎市公害局：自動車走行状態並びに自動車排出係数調査報告書，昭和59年3月。
- 2) 川崎市公害局：自動車排出係数調査報告書，昭和60年3月。
- 3) 福岡三郎，飯田靖雄，舟島正直，伊瀬洋昭：ディーゼル車からの粒子状炭素の排出実態について，大気汚染学会講演要旨集，578(1984)。
- 4) 林 久緒，井上康明，早坂孝夫，黒沢芳則，佐藤静雄：元素分析計を用いた浮遊粉じん中の炭素等の分析法，大気汚染学会誌，20(5)，350～362(1985)。
- 5) 沼川美登利，佐藤静雄，行方源六：PbO₂法による硫黄酸化物汚染度の測定法に関する比較研究(第2報)，川崎市公害研究所年報，8，49～59(1980)。
- 6) 塩崎卓哉，田辺潔，松下秀鶴：高速液体クロマトグラフィーによる大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素多成分分析法，大気汚染学会誌，19(4)，300～307(1984)。
- 7) 小池順一，早坂孝夫，井上康明，林久緒，黒沢芳則，中村清治：ディーゼル車から排出される粒子状物質の成分組成 -1-，川崎市公害研究所年報，14，25～35(1987)。
- 8) 環境庁委託業務報告書報告書：昭和60年度ディーゼル排出ガス影響調査(排出実態及び環境大気調査)。
- 9) 溝口次夫，溝畑 朗，太田幸雄，飯豊修司，伊瀬洋昭，坂本和彦，新井久雄，早川一也：大気エアロゾル中の炭素成分 - その重要性と分析法 - ，環境技術，15(9)，676～726(1986)。
- 10) 西田耕之助：排気ガス汚染評価のための自動車走行パターンについて，環境技術，16(8)，553～559(1987)。