

⑪自動車から排出される未規制物質のリアルタイム計測法

環境研究領域

※山田 裕之

1. はじめに

自動車の排出ガスは、厳しくなる排出ガス規制に伴い年々浄化され、その結果排出ガス中の有害物質は従来の計測法では検出が困難になった。2011 年欧州では、粒子状物質（PM）の規制の方法が変更される。この理由のひとつは、従来のフィルター法では、最新のディーゼルエンジンの PM 計測が困難なことである。最新のエンジンから採取される PM は試験 1 回あたり $10\mu\text{g}$ 程度、これを 100mg 程度の重量のフィルターに捕集し計測する。このような計測は困難であり誤差要因も大きいので、計測法を根本的に見直して、より高感度な計測方法を採用することになった。

PM を例に示したが、その他の物質に関しても、概ね同様な傾向にある。排出ガス中の有害物質が計測できないほど減少しているというのは、大気汚染への自動車の寄与が減っていることを示しており、更なる高感度手法の開発は必要ないという考え方もできる。図 1 には環境省が行っている全国各地での大気環境モニタリング結果[1]から、各計測点での計測結果を平均した値の推移を示す。一酸化炭素は計測を開始以来順調に減少している。その結果、1983 年以降はすべての計測点において大気環境基準を達成するに至った。一方下図には光化学オキシダントを示す。1980 年前後までは減少しているが、その後増加に転じ現在に至るまで増加を続けている。2008 年の時点で、オキシダントに関して大気環境基準を達成している地点は計測を行っている 1178 地点でわずかに 1 地点だけである。したがって、オキシダントに関しては自動車排出ガスの大気汚染への寄与が無くなったとは言えない。

一酸化炭素と光化学オキシダント、双方とも大気汚染の重要物質として注目され対策が行われてきたが、その結果になぜこのような大きな差が生まれたのだろうか？一酸化炭素は自動車排出ガスとして排出されそれが直接毒性を示すのに対して、光化学オキシダ

ントは排出ガス中に含まれている訳ではなく、排出ガス（テールパイプ以外も含む）中の揮発性炭化水素（VOC）が大気中で NO_x と反応し生成する二次生成物質である。このような二次生成物質の大気中での生成メカニズムには不明な点が多く、いまだ発展途上の研究分野であり、有効な対策が見いだせていないのが現状である。近年の研究[2]によると、光化学オキシダントの生成への影響は VOC の中でも物質ごとに異なる。つまり今後光化学オキシダントを低減させるためには、従来以上に VOC 類の排出を削減するだけでなく、オキシダント生成への寄与が高い物質を集中的に抑制する必要がある。

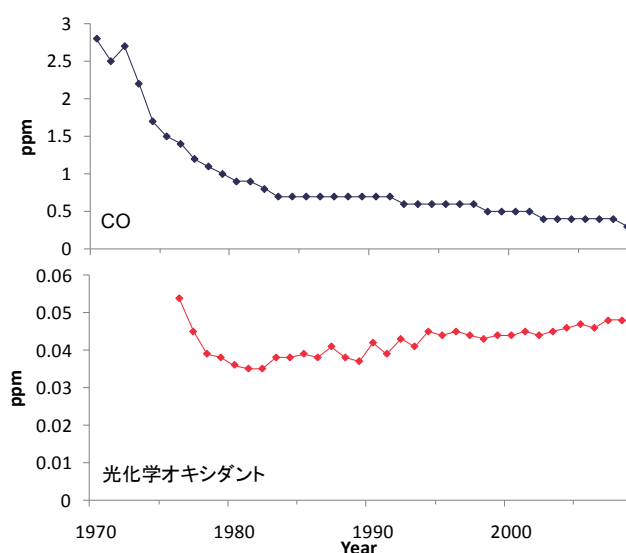


図 1 環境省大気汚染状況モニタリング結果[1]における CO、光化学オキシダントの平均濃度推移（一般局）

2. 自動車排出ガスのオキシダント生成への寄与

前記のような必要性から、近年の研究では成分ごとの濃度が 1 Hz 程度の周期でリアルタイム計測可能な計測技術が開発されている。高感度な成分分析を行うための手法として代表的なものは質量分析法である。質量分析法では物質をイオン化して電場により質量

分析を行うが、このイオン化の際に物質を壊さずにイオン化することが重要である。ここでは物質により異なる共鳴波長のレーザー光を用いてイオン化を行う共鳴多光子光イオン化質量分析法採用し、単環の芳香族類 6 種の排出濃度をリアルタイムに計測し、それら各物質と OH との反応速度からオゾン生成能($R_{OH}/\Delta t$)を求めた[3]。車両は新短期規制の小型トラック（積載量 2 t）を使用した。図 2 には計測した 6 種の芳香族から例としてフェノールの排出量、通常的全量炭化水素(THC)排出量、測定した 6 種の芳香族からもとめた $R_{OH}/\Delta t$ を示す。これによるとフェノールの排出傾向は THC と大きく異なり、高速走行時のみ排出されている。また、これらの排出傾向の差に起因して、 $R_{OH}/\Delta t$ は THC 排出パターンとは異なっている。

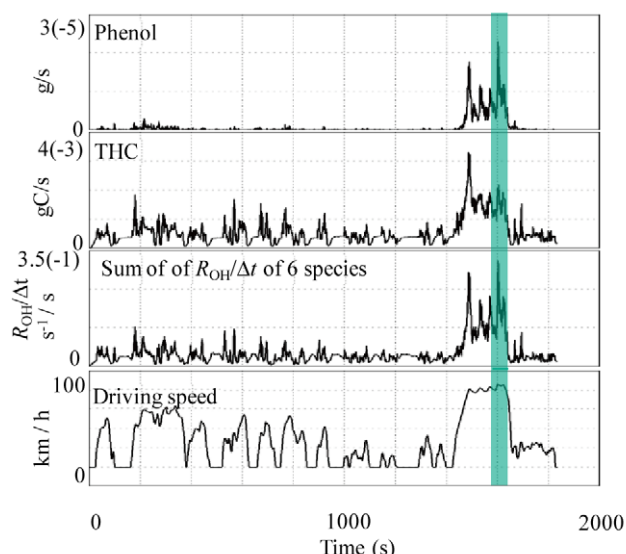
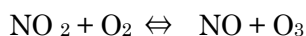


図 2 フェノール、THC のリアルタイム排出量および 6 種の単環芳香族濃度より算出したオゾン生成能[3]

3. NO_x 詳細計測

オキシダントの生成は VOC と NO_x の反応により生成すると述べたが、オゾンの生成、分解は以下の反応の正、逆双方向の反応が支配的である。



したがって、オゾン生成への寄与は単純な NO_x 濃度だけでなく、その排出が NO なのか、NO₂ なのかも重要である。そこで赤外キャビティリングダウン分光(CRDS)法を用いて前記の車両からの NO、NO₂ それぞれの排出特性を計測した[4]。この方法ではサン

プルセルの前後に高反射率のミラーを向かい合わせで設置し、入射した光が双方のミラーで反射を繰り返すため、実効光路長は数 km におよぶ超高感度計測が可能である。NO_x 濃度から NO 濃度を差し引くことにより NO₂ 濃度を類推する手法は、NO₂ 以外の窒素酸化物の影響による誤差が発生するため、NO₂ の直接濃度計測が重要であることが判る。

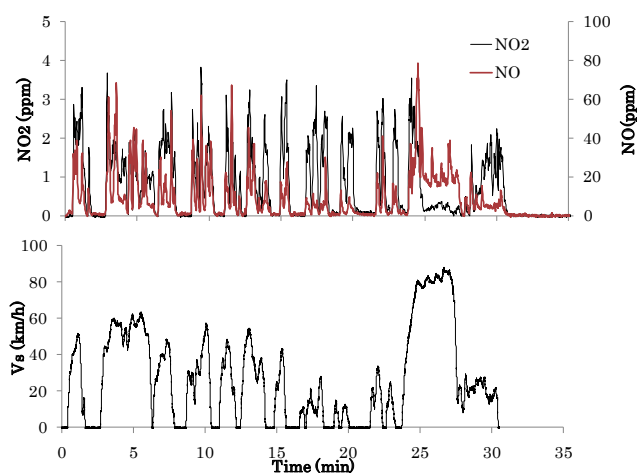


図 3 CRDS 法による NO、NO₂ 計測結果[4]

結論

自動車排出ガスが大気中でのオキシダント生成へ与える影響を評価するため、光イオン化質量分析法により芳香族炭化水素を成分ごとに測定し、それらのオゾン生成への影響を求めるとともに、赤外 CRDS 法により NO_x 中の NO、NO₂ の分離高感度計測を行った。その結果、オゾン生成能と全量炭化水素排出量には差異があること、NO、NO₂ の排出傾向が異なることが確認された。これらの結果から、VOC、NO_x 類の詳細計測を今後詳細に行う必要である。

参考文献

1. 環境省大気汚染モニタリング結果, <http://www.env.go.jp/air/osen/index.html>
2. 亀井成美, 中嶋吉弘ら, 大気環境学会誌, **45**, 1, 21-31 (2010)
3. 松本淳, 三澤健太郎・石内俊一・藤井正明・林俊一・田中光太郎・山田裕之・後藤雄一, 大気環境学会誌, **45**, 5, 205-211 (2010)
4. 山本征生・戸野倉賢一・山田裕之, 第 51 回大気環境学会年会講演要旨集, 222 (2010)