

自動車から排出される有害成分の排出挙動

- 暖気後の計測方法とアルデヒド類の排出挙動 -

環境エネルギー部 阪本高志、野田 明、前田 唯(埼玉大学工学部)

1. まえがき

今後排気規制が強化され、それに見合った排気ガス浄化技術の進歩により、ますます低濃度化することが予想される自動車排気中有害成分の分析方法を前もって検討しておくことは重要である。そこで自動車から排出される有害成分の多成分同時分析を行うために FT - IR 自動車排ガス分析計を用いて排出挙動の計測を試みた。その結果、ガソリン自動車を暖機後に計測する場合やディーゼル車の計測では、アルデヒド類や炭化水素類では測定濃度の関係で定量的な計測が困難な成分が存在した。そこで本研究ではそれらの状況を把握するとともにカートリッジ捕集・高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析を用いアルデヒド類の排出量の計測を行い排出挙動の把握を試みた。その結果について報告する。

2. 実験方法

自動車排気中の有害成分の排出挙動を動的にとらえるには FT-IR 方式の自動車排ガス分析装置で連続的に計測するのが望ましい。計測可能な成分に関してはこの方式で計測を行った。しかし、アルデヒド類に関しては濃度的な問題を含むためカートリッジ捕集・HPLC-UV 法を適用することにした。この方法ではホルムアルデヒド (HCHO) アセトアルデヒド (CH_3CHO) 以外にも計測が可能である。供試車両は

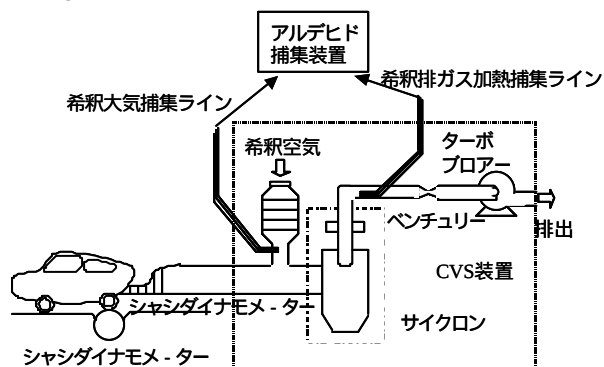


図 1a, アルデヒドの捕集位置 (ガソリン車)

表 1 供試車両諸元

	A	B
燃料	ガソリン	軽油
排気量(cm^3)	1994	2446
シリンダ数	4	4
最大出力 (kw/rpm)	182/6500	94/4000
車両質量(kg)	1420	1370
排気対策触媒	プレ三元&床下三元	
備考	H7年製	H2年製

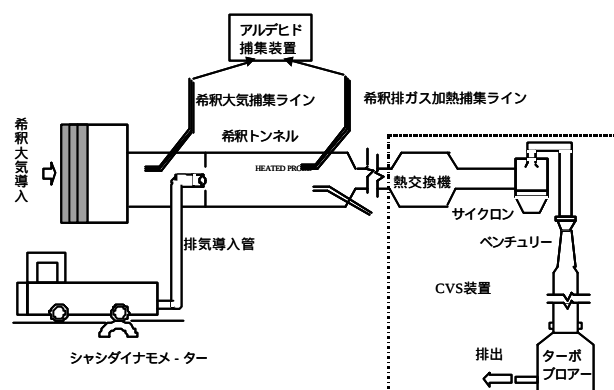


図 1b. アルデヒド捕集位置 (ディーゼル車)

A、B の 2 車両でその諸元は表 1 に示す。車両はシャシダイナモメーター上で運転を行った。運転モードとしてはコールドスタート 11 モード 10 サイクルと暖気後の 10-15 モードを使用した。FT-IR 自動車排ガス装置のサンプリングはテールパイプから行った。アルデヒドの捕集位置は図 1 a,b に示すようにガソリン車の場合には CVS 装置のミキシングポート直後、ディーゼル車の場合には希釈トンネル後段から行った。計測時には希釈大気の捕集分析も同時に行っている。捕集カートリッジには大気用に市販されているものを (Waters 製 Sep-pack Cartridges DNPH Silica) 使用

表 2 HPLC 分析条件

カラム : ODS, 4.6mmID × 250mmL (5 μm)
 ガードカラム : ODS, 4.6mmID × 10mmL (5 μm)
 カラム温度 : 50
 流速 : 1.0ml/min
 検出波長 : 360 ± 5nm
 溶媒条件(アセトリル/水)(min) :
 (50/50)(0) → (50/50)(10) → (65/35)(15)
 → (65/35)(30) → (100/0)(35) → (100/0)(40)

した。ブランク値はカートリッジの各ロットごとに未使用のもの 3 個を分析しその平均値を用いた。捕集ラインは 120 に加熱し、カートリッジは結露しないように 75 に温調した恒温層の中に入れて捕集できる捕集装置を使用した。捕集ラインは 2 系統で 1 系統あたり一度に 6 個のカートリッジを装着でき順番に切り替えて捕集を行える。HPLC の分析条件を表 2 に示す。HCHO のピークに妨害成分が影響しない条件を選んだので 1 サンプル約 50 分の分析時間を要する。

3 . 結果及び考察

3 . 1 FT-IR 方式自動車排ガス分析計による結果

2 台の車両 A、B を用いて FT-IR 自動車排ガス装置の有害成分排出挙動の測定を試みた A (ガソリン) 車のコールドスタートの結果については計測したほとんどの成分でコールドスタート時の排出挙動が把握できることが図 2 a,b,c,d から明らかである。しかしながら、ホットスタートの 10-15 モードでは図 3a,b,c,d から明らかなようにアンモニア、亜酸化窒素、炭化水素類、アルデヒド類は定量下限を下まわっており、メタン・エチレン以外は排出挙動もさだかではない。アルデヒドに関してはアセトアルデヒドの方が高濃度

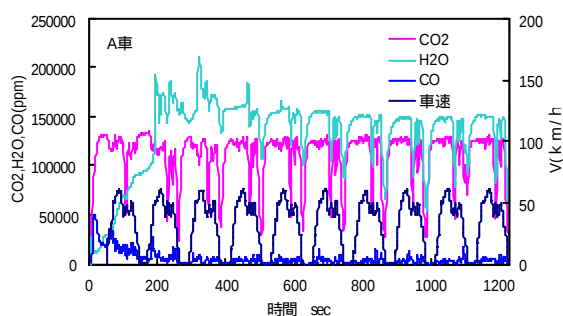


図 2a. 11 モード 10 サイクル運転時の CO₂、H₂O、CO の排出挙動 (A 車)

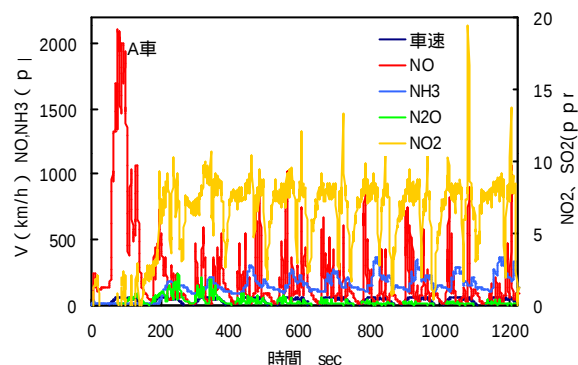


図 2b. 11 モード 10 サイクル運転時の NO、NH₃、N₂O、NO₂ の排出挙動 (A 車)

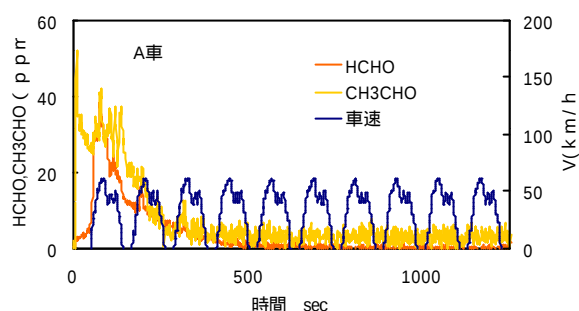


図 2c. 11 モード 10 サイクル運転時の HCHO、CH₃CHO の排出挙動 (A 車)

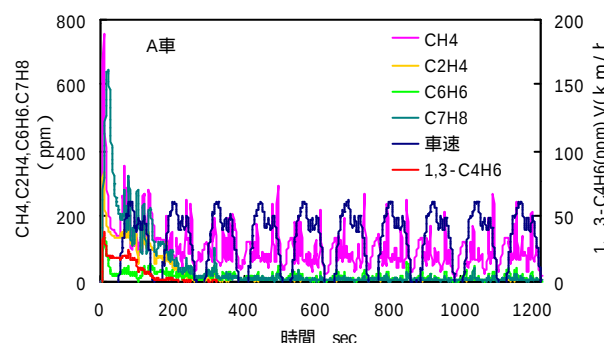


図 2d. 11 モード 10 サイクル運転時の炭化水素類の排出挙動 (A 車)

に排出されているように見えている。しかし、これはアセトアルデヒドの方がノイズが大きいかつゼロ点の経時変化がホルムアルデヒドよりも大きいために

生じた現象であると考えることができる。次に、B(ディーゼル)車の測定結果では図には示さないが、11 モード運転の計測ですでに A (ガソリン) 車の

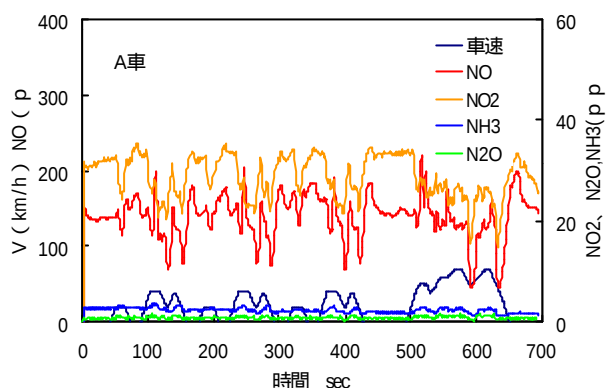


図 3a. 10-15 モード運転時の NO、NO₂、NH₃、N₂O の FT-IR による計測結果 (A 車)

10-15 モードで生じたのと同じ現象が生じており、B 車の 10-15 モード測定結果でもこの現象に関しては同様である。

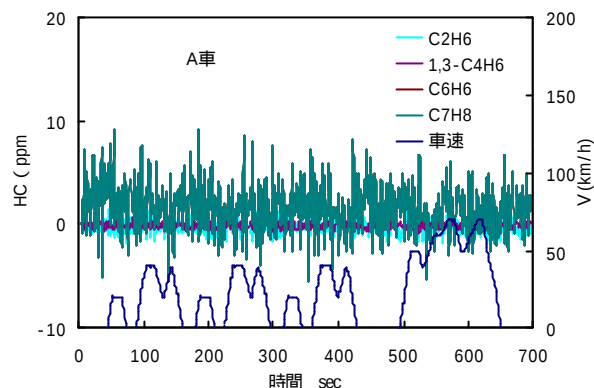


図 3d. 10-15 モード運転時の C₂H₆、1,3-C₄H₆、C₆H₆、C₇H₈ の FT-IR による計測結果 (A 車)

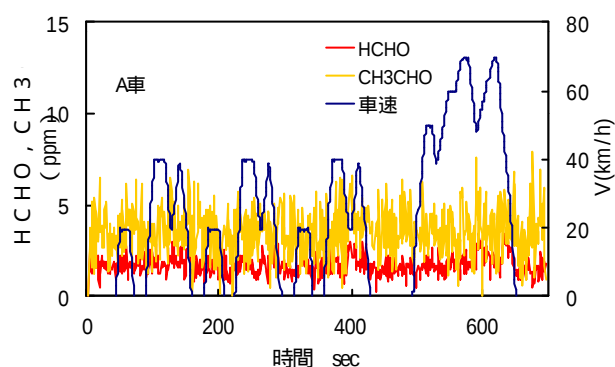


図 3b. 10-15 モード運転時の HCHO、CH₃CHO の FT-IR による計測結果 (A 車)

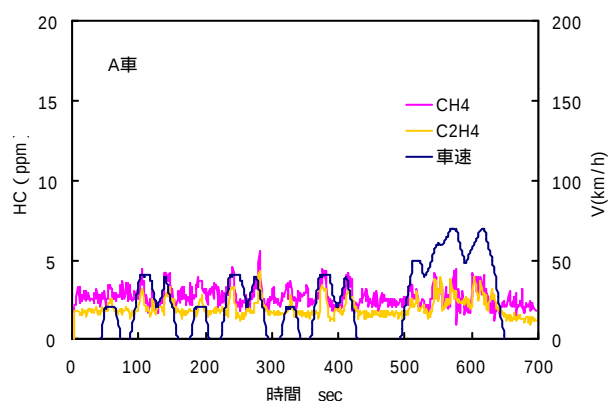


図 3c. 10-15 モード運転時の CH₄、C₂H₄ の FT-IR による計測結果 (A 車)

3.2 カートリッジ捕集・HPLC-UV 分析によるアルデヒド類の定量

暖機後のガソリン車やディーゼル車から排出されるアルデヒド類の計測方法としてカートリッジ捕集・HPLC-UV 法を採用し定量分析を試みた。11 モード 10

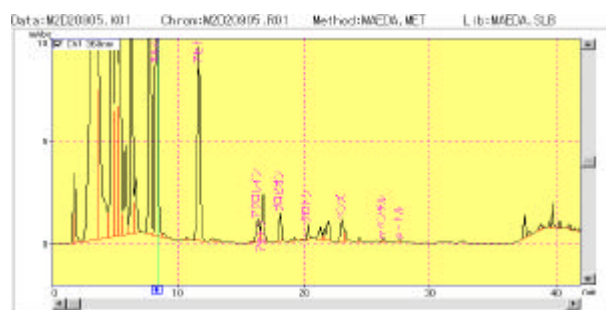


図 4 アルデヒド類のクロマトグラム例 (B 車)

サイクルでは 1 ~ 5 サイクルまでは各サイクルごとに 6 ~ 10 サイクルはまとめて 1 つのカートリッジに捕集を行った。B 車から排出されたアルデヒド分析結果のクロマトグラムを図 4 に示す。図中のアクロレインとアセトン以外は図の簡略化のため成分名からアルデヒドを除いて示してある。図 5 に A 車と B 車の 10-15 モード測定結果を示す。もっとも排出量が多いのはホルムアルデヒドでありアセトアルデヒドの数倍排出量が多い。この結果は FT-IR 自動車排ガス分析計で計測した結果と異なる

る。すなわち、FT-IR 自動車排ガス分析計で計測を行う場合に、低濃度での計測は注意深く行う必要があることを示している。また、アクロレインやクロトンアルデヒドのような炭素間に二重結合を有するアルデヒドはB車の方がA車よりも10倍近い排出濃度を示している。このことはこれらのアルデヒドの浄化には触媒浄化装置が有効であることを意味している。

次にコールドスタート11モード10サイクルの結果を図6a,bに示す。コールドスタートの1サイクル目ではA車の方がホルムアルデヒドの排出率が2倍程度多かった。また、アクロレインやクロトンアルデヒドも1サイクル目ではA車の方が数倍多く排出され

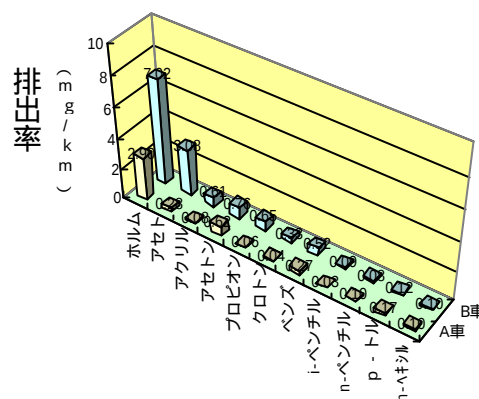


図5 10-15モード運転時のアルデヒド類排出状況

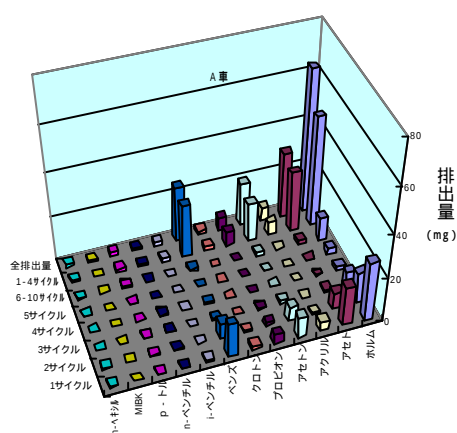


図6a. 11モード運転時のアルデヒド類排出状況 (A車)

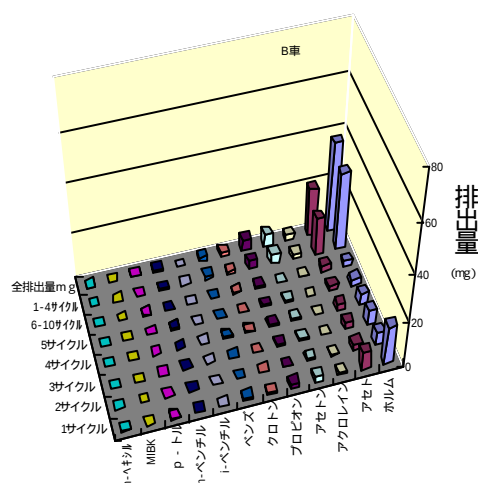


図6b. 11モード運転時のアルデヒド類排出状況 (B車)

るが、触媒浄化装置が十分機能する3サイクル目からは排出量が数分の一以下になっている。このことはB車でも触媒浄化装置によりアルデヒド類は大幅に低減できることを示している。B車も1サイクル目のホルムアルデヒドの排出量は他のサイクルよりも大幅に多かった。

4. まとめ

自動車排気中の有害成分の排出挙動を把握する方法としてFT-IR自動車排ガス分析計とカートリッジ捕集・HPLC-UV法を適用した結果をまとめると

- ガソリン車のコールドスタート運転時の有害成分排出挙動解析にはFT-IR自動車排ガス分析計は有用であった。
- 暖機後のガソリン車やディーゼル車排気中のベンゼン等炭化水素やアルデヒド類計測には測定感度が不十分であった。
- カートリッジ捕集・HPLC-UV分析方法は、時間分解能は劣るが暖機後のガソリン車やディーゼル車排気中各アルデヒドの定量分析に適用可能である。
- 自動車排気中にはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドのほかにアクロレインやクロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が含まれ、これらの浄化には触媒浄化装置が有効であることが判明した。