

# 自動車から排出される 有害大気汚染物質の計測技術

日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部主管 秋山 賢一



## 1 はじめに

自動車は、有害大気汚染物質（HAPs: Hazardous Air Pollutants）<sup>1)</sup>の発生源の一つと考えられており、大気や排出ガス中の存在量の把握がその改善への一歩となる。大気中のHAPsは、米国EPAの主導により、自動車から排出される有害性の非常に高い大気汚染物質がリストアップされ、その実態把握のための測定法の整備に向けた動きが始まっている。以下に、自動車から排出されるこれらの物質についての、自動車排出ガスの測定法などについて簡単にまとめる。

## 2 注目される物質

1990年にEPA（米国環境保護庁）により改訂された大気浄化法では、大気中の有害物質の早期低減のために189種のHAPsを指定した。日本でも環境庁が175種類のHAPsについて1994年に同様の提案<sup>2)</sup>を行っており、現在では234物質がリスト

されている<sup>3)</sup>。この中でも、Benzene、1,3-Butadiene、Formaldehyde、Acetaldehyde、B[a]P（Benzo[a]pyrene）を自動車関連5物質と呼んで特に注目している。また、経済協力開発機構は、化学物質の環境中の挙動を把握するため、「環境汚染のおそれのある化学物質の環境中への排出量又は移動量を登録して公表する仕組み」である環境汚染物質排出移動登録（PRTR: Pollutant Release and Transfer Register）<sup>4)</sup>の導入勧告を加盟国に対して行った。この勧告を受け、環境庁は、1998年にPRTRパイロット事業の関連資料の公表を行った。日本では、諸外国とは異なり自動車走行を含む移動発生源からの排出量も登録が求められており、自動車関連物質としては、Benzene、Toluene、Ethylbenzene、Xylenes、1,3-Butadiene、Styrene、1,3,5-Trimethylbenzene、Formaldehyde、Acetaldehyde、Acrolein、Benzaldehydeが挙げられている。

これらのHAPsについては、自動車重要な発生源のひとつと考えられており、米国では自動車を発生源

表1 MSATsとして選択された21物質（物質群）

Acetaldehyde	Diesel Exhaust <sup>*2</sup>	MTBE
Acrolein	Ethylbenzene	Naphthalene
Arsenic Compounds <sup>*1</sup>	Formaldehyde	Nickel Compounds <sup>*1</sup>
Benzene	n-Hexane	POM <sup>*3</sup>
1,3-Butadiene	Lead Compounds <sup>*1</sup>	Styrene
Chromium Compounds <sup>*1</sup>	Manganese Compounds	Toluene
Dioxin/Furans	Mercury Compounds <sup>*1</sup>	Xylene

注 \*1: Compounds 合算値で評価

\*2: Diesel Particulate Matter+ Diesel Exhaust Organic Gases

\*3: ベンゼン環を2個以上もつ沸点が100℃以上の化合物

EPAでは、以下の発ガン性の疑いのある7つのPOMを多くのPOMの代表としている。

Benzo[a]anthracene、Benzo[b]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene、Benzo[a]pyrene、Chrysene、7,12-Dimethylbenzo[a]anthracene、Indeno[1,2,3-cd]pyrene

### 著者略歴

1976年 横浜国立大学工学部安全工学科卒業

1981年 日本自動車研究所勤務

1993年 埼玉大学理工学研究科後期博士課程卒業  
博士（工学）

現在 日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 主管

自動車排出ガス、自動車燃料などの分析法開発が主な業務。

最近では、大気浮遊粒子状物質のリアルタイムオンライン測定法開発に力を入れている。

とするものを MSATs (Mobile Source Air Toxics)<sup>5)</sup> と呼び、表1に示す21の物質(物質群)をリストアップ<sup>6)</sup>し、測定法の確認が進められている。このMSATsには、前述の自動車関連のHAPsやPRTR物質も大部分含まれているが、単独の化学物質や物質群から定義不明なものまで分類が雑多な印象である。特に、Diesel Exhaustなどは測定対象としては意味が不明であり、POM (Polycyclic Organic Matter) のように多環芳香族炭化水素

をひとまとめに表現しているものもある。さらに、自動車からはほとんど排出されないと考えられているDioxin/Furansなども挙げられている。

### 3 自動車から排出されるMSATsの測定法

自動車から排出されるMSATsの測定法に関して、EPAのClean Air Act Advisory Committeeにより2003年まで取りまとめが進められていた。そのComitteeがまとめた測定法の整備状況を図1<sup>7)</sup>に示す。図中のExhaust Sampling Methodsは、自動車排出ガスの試験設備を意味し、Sample Collection Methodは、その試験設備から化学分析に供

するまでを意味している。ここでは、Benzeneと1,3-Butadieneのみが測定可能とされている。このComitteeのまとめた結果を受けて、CRC (Coordinating Research Council, INC.) によるワークショップが2004年7月に開催され見直しがかかる予定であったが、2004年11月現在開催されていない。

#### 3.1 自動車排出ガスの試験設備

自動車排出ガスは、大きく分けて排気管から排出されるガスと燃料の蒸発ガスに分けられる。図2に、自動車から排出される有害大気汚染物質の試験設備の例<sup>8)</sup>を示す。この例は、ガソリン車から排出される有害大気汚染物質の試験設備であり、排

気管から排出されるガスと燃料の蒸発ガス中のMSATs捕集のための試験設備が描かれている。

#### 3.2 炭化水素類と含酸素炭化水素の測定法

##### 3.2.1 EPAの測定法

MSATsの測定法の整備を進めているEPAが持っている測定法は、Formaldehydeの測定法の40 CFR Part 86.109-94があり、後述するCARB (California Air Resources Board) の非メタン有機ガス (NMOG: Non Methane Organic Gases) の分析法<sup>9)</sup>のMethod 1004に似ている。

Pollutant	Exhaust Sampling Methods	Sample Collection Method	Analytical Method
Formaldehyde		? -	
Acetaldehyde		? -	
Acrolein			
Benzene			
1,3-Butadiene			
POM, DPM+DEOG		?	?
Metallic Compounds		?	?

: 問題あり    : OK    ? : 不明

図1 自動車排出ガス中のMSATsの測定法の整備状況

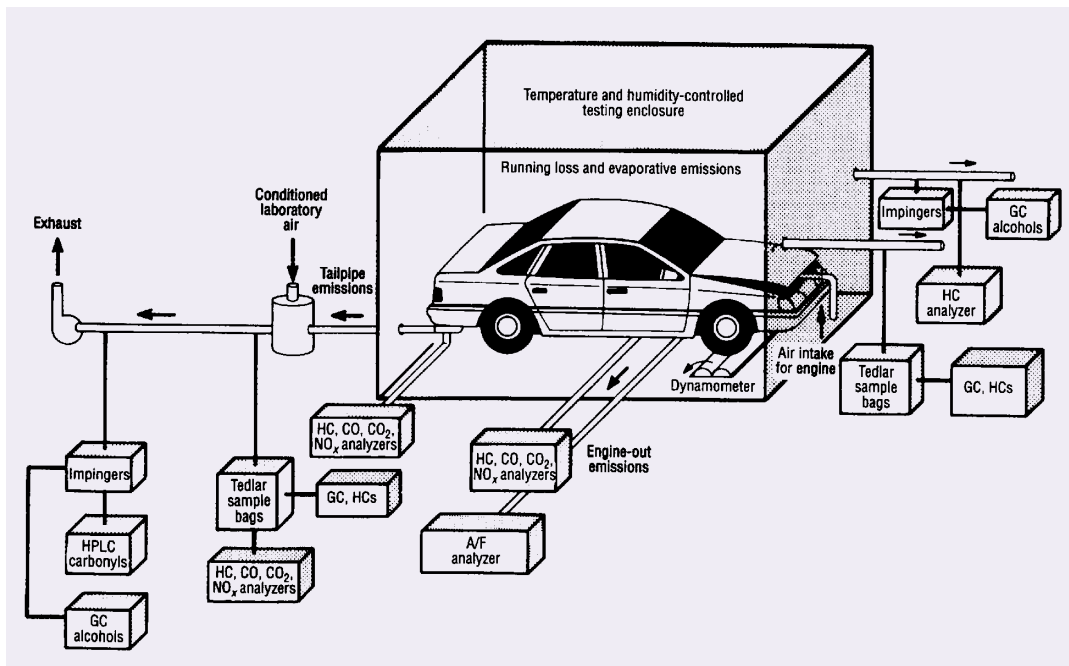


図2 自動車排出ガスの試験設備

高速液体クロマトグラフィーによる自動車排出ガス試料中のアルデヒド類とケトン類の定量」に記述されており、酸性2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）吸収液またはDNPH含浸カートリッジに捕集し、HPLCで分析される。Acroleinは、捕集後の濃度変化などで精度管理ができない物質とされており、信頼性が高い計測は困難である。これらのCARBの計測法は、精度管理に力が入られているのが特徴であり、ブランクラン、キャリブレーションラン、コントロール標準の分析、精度管理図、重複分析、直線性、検出限界、クロスオーバーチェックなどの精度管理項目が定められている。

### 3.2.2 カリフォルニアの測定法

光化学スモッグの発生が深刻な米国カリフォルニア州では、1990年に州大気浄化法を改正し、原因物質のひとつである自動車排出ガス中の炭化水素の規制を強化した。従来は、自動車から排出される炭化水素はTHCとして評価されてきた。しかし、炭化水素の種類によりオゾン生成への寄与が大きく異なるため、THCの測定のみでなく自動車排出ガス中の個々の炭化水素の分離分析が求められた。これが、NMOGの分析法であり、炭素数2から12（以下Cに炭素の数を付けて表示）までの炭化水素とカルボニル化合物の分離分析が求められている。この測定法は数回の改訂を経て2004年11月現在、2002年版が最新版<sup>9)</sup>となっている。このNMOG規制の結果、排出ガス中の炭化水素やカルボニル化合物の分析技術は著しく進歩し普及した。本

測定法については、1996年版であるが文献10に詳しい解説がある。

炭化水素は、C2からC5のlight-end炭化水素と、C6からC12のmid-range炭化水素に分類されており、有害大気汚染物質として注目されている1,3-Butadieneは、NMOGの分析法中の「Method1002：ガスクロマトグラフィー（GC）による自動車排出ガス試料中のC2からC5炭化水素の定量」に、またBenzeneやTolueneなどは「Method1003：GCによる自動車排出ガス試料中のC6からC12炭化水素の定量」に記載されている。いずれも、テドラーバッグに排出ガスを採取し、GCで分離分析する手法である。MSATsの分析法としては、排出ガス捕集後の安定性や、不十分な分離が原因の誤差などがある。FormaldehydeやAcetaldehydeなどのカルボニル化合物については、「Method1004：

い計測は困難である。これらのCARBの計測法は、精度管理に力が入られているのが特徴であり、ブランクラン、キャリブレーションラン、コントロール標準の分析、精度管理図、重複分析、直線性、検出限界、クロスオーバーチェックなどの精度管理項目が定められている。

いずれも、自動車排出ガスの浄化技術の進歩で排出ガス中の濃度が低下しており、炭化水素類は目標検出限界の20ppbCを下回ることも少なくなく、アルデヒド類は捕集材料にブランクが存在することからそのブランクとの区別が難しく、分析は困難になってきている。

### 3.3 その他の物質（POM, Metals, Dioxin/Furans, Diesel Exhaust）の測定法

Diesel Exhaustについては、EPAにディーゼル粒子重量の測定法

としての40 CFR Part 86.1310-2007のみがある。その他の物質については、自動車排出ガスの測定法は決められていない。POMは、その多くが高い変異原性が発ガン性を有するため注意が払われており、特にB[a]Pは自動車関連5物質にもあげられている。一般的には、TO-13<sup>11)</sup>を基本にした測定法で分析される。自動車排出粒子は、トンネルで希釈され主にフィルター上に捕集され、有機溶媒でソックスレー抽出された後HPLCやGC/MSなどで分析される。MetalsとDioxin/Furansは、大気や固定発生源の測定法を適用するしかないのが現状である。

### 3.4 EPAのClean Air Act Advisory Committeeが推奨する測定法

以上の状況を踏まえて、EPAのClean Air Act Advisory Committeeが推奨する測定法<sup>5)</sup>を表2に示す。MetalsとDioxin/Furans、POMには推奨できる測定法はなく、

カルボニル類や炭化水素については、十分ではないがCARBの測定法を推奨しており、計測が難しいAcroleinについては2-hydroxymethylpiperidine誘導体の可能性にも言及している。

### 4. あとがき

自動車排出ガスは大気汚染の発生源のひとつとして注目されているが、エンジンや燃料技術の進歩で年々低濃度化しており、計測の困難さは増している。日本自動車研究所では、大気汚染の改善を目指し、計測技術や精度管理技術の開発を通してさらなる計測結果の信頼性の向上に努めている。

#### 文 献

- 1) 三菱化成安全科学研究所編，環境庁大気保全局監修，世界の大气汚染基準とリスクアセスメント，1-250（1993）。
- 2) 環境化学情報，環境化学会誌，4，704-710（1994）。
- 3) 環境庁大気保全局，今後の有害大気汚染物質対策のあり方・今後の自動車排出ガス低減対策のあり方に関する中央環境審議会答申（1996）。

- 4) 中央環境審議会，今後の化学物質による環境リスク対策の在り方について（中間答申）-我が国におけるPRTR（環境汚染物質排出移動登録）制度の導入-（11月，1998）
- 5) Mobile Source Technical Review Subcommittee, DRAFT Findings and Recommendations, (June, 2003)
- 6) EPA "Control of Emissions of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources; Final Rule" 66 FR 17230 (March, 2001).
- 7) Chris Larloo, MSAT FACA Presentation (2002)
- 8) D. Schetzl, T. E. Jensen, D. Nagy, A. Probst, A. Hochhaser, Analytical Chemistry and Auto Emissions, Anal. Chem. 63 23, 1149A-1159A (1991).
- 9) California NMOG Test Procedures, Part D (Determination of C2 to C5 HCs in Automotive Source Samples by GC: Method 1002), Part E (Determination of C6 to C12 HCs in Automotive Source Samples by GC: Method 1003), Part F (Determination of Aldehyde and Ketone in Automotive Source Samples by HPLC: Method 1004), (July, 2002)
- 10) 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 第35巻6号 A73-A84（2000）
- 11) Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Using GC/MS, U.S. EPA (January 1999)

表2 EPAの推奨する測定法

MSATs	Recommended Procedure	MSATs	Recommended Procedure
1 Acetaldehyde	CARB 1004	11 n-Hexane	CARB 1002/1003
2 Acrolein	CARB 1004	12 Lead compounds	-
3 Arsenic compounds	-	13 Manganese compounds	-
4 Benzene	CARB 1002/1003	14 Mercury compounds	-
5 1,3-Butadiene	CARB 1002/1003	15 MTBE	CARB 1002/1003
6 Chromium compounds	-	16 Naphthalene	CARB 1002/1003
7 Dioxin/Furans	-	17 Nickel compounds	-
8 Diesel Particulate Matter + Diesel Exhaust Organic Gases	40 CFR Part86.1310-2007	18 POM (Sum of 7 PAHs)	-
9 Ethylbenzene	CARB 1002/1003	19 Styrene	CARB 1002/1003
10 Formaldehyde	CARB 1004	20 Toluene	CARB 1002/1003
		21 Xylenes	CARB 1002/1003

( - : 測定法無し)