

## ディーゼル車排ガス中のエアロゾル

## Study on the Aerosol in Diesel Exhaust

馬場 昭\*・村林 眞行\*\*・松野 武雄\*\*

Akira BABA\*, Masayuki MURABAYASHI\*\* and Takeo MATSUNO\*\*

## Synopsis

Particle size distribution and the relation between the particle size and the amount of main components of Diesel exhaust aerosol were investigated. The amounts of the main components, i.e. elemental carbon and the sum of salts and organic materials, were determined thermogravimetrically. The elemental carbon was separated from salts and organic materials by means of stepwise heating. The salts were not separated from the organic materials. Sulfate ion was also analyzed by means of ion chromatography. The concentration of the total aerosol was 56 mg/m<sup>3</sup>, that of the elemental carbon was 18 mg/m<sup>3</sup>, and that of the sum of the salts and organic materials was 16 mg/m<sup>3</sup>. The elemental carbon was rich in the small particles and the small particles less than 0.43 μm in diameter occupied about 50 wt% of the elemental carbon. The salts and organic materials were also rich in small particles but the distribution was not so extreme as in the case of the elemental carbon.

## 1. 緒言

現代社会における自動車の寄与は大きい。しかしながら、便利さの反面、特に都市に及ぼす弊害も大きい。なかでも、ディーゼル車はNO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>などの気相排出物質のほかに、粒子状物質であるエアロゾルの排出が多いとされている。また、NO<sub>x</sub>排出量を抑えようとするエアロゾルの排出が多くなるとの報告もある<sup>1)</sup>。このエアロゾルの主成分は硫酸、硫酸塩、元素状炭素および有機化合物などで、健康への影響、気象への影響、雨の酸性化への影響などが懸念されている。健康への影響では、多環芳香族炭化水素などを吸着した元素状炭素と硫酸ミストが対称と考えられる。気象への影響としては、微細な炭素

粒子と硫酸塩などの塩による太陽光の吸収、散乱が考えられる。これらの影響は一般に慢性的なものが多いため軽視され勝ちであるが、むしろ長期的視野に立って考えると事態は非常に重大で、排出物質の粒径、組成、量、大気中での分布などの基本的性質を十分に明らかにしておくことが重要であると考えられる。

前報<sup>2)</sup>では、ディーゼル車排出エアロゾル中の元素状炭素の性質を中心に測定を行なったが、本研究では、ディーゼル車排出エアロゾルの粒径分布の測定およびエアロゾル中の元素状炭素と硫酸塩等の塩および有機物の定量を行ない、これら成分と粒径の関係を求めるための実験を行なった。なお、熱天秤を用いた元素状炭素の定量では、前報の実験条件に不備があったので改良を加え、再度測定を行なった。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料採取および粒径分布の測定

ディーゼル排出物質の試料採取に用いた車は、前報で用いたのと同じ、排気量2650cm<sup>3</sup>のディーゼルエンジン付小型トラック(1978年製)で、通常の整備を行なっているものである。排出物質の採取は、エンジンをアイドリング状態にして、アンダーセン

\*現在：関東電化工業(株)渋川工場、〒377 群馬県渋川市1497

Present address: Kanto Denka Kogyo Co., Ltd., 1497 Sibukawa-shi, 377 Gunma-ken

\*\*横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室

Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, 240 Yokohama

(1986年6月30日受領)

サンプラー(AN-200)を用いて行なった。サンプラーの配置は、Fig. 1のように、ディーゼル車の排気筒の後に、流量調整用のアルミ製円筒を接続し、この円筒の中央部に穴を設け、サンプラーの吸入口を差し込んだ。アンダーセンサンプラーの吸入口は通常上向きなので、吸入口にガラス製のL型管を取り付け、吸入口が排ガスの流れの方に向くようにした。アンダーセンサンプラー各段の受けおよびバックアップフィルター(Fig. 1)には、高純度石英繊維フィルター(Pallflex 2500QAST)を使用した。

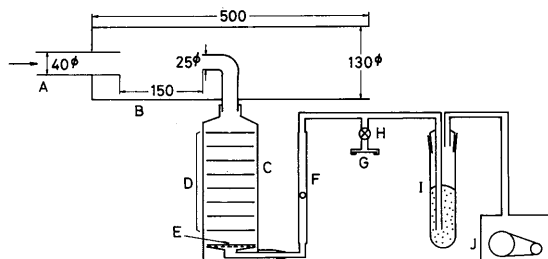


Fig. 1 Sampling system for the aerosol in Diesel exhaust

- A : exhaust pipe of the Diesel vehicle
  - B : aluminum pipe
  - C : Andersen sampler
  - D : Impactor plate of the Andersen sampler (quartz filter)
  - E : buck-up filter of the Andersen sampler (quartz filter)
  - F : flow meter
  - G : air filter
  - H : valve for the control of the flow rate
  - I : soda lime tube
  - J : rotary pump
- (unit in the figure : mm)

サンプリングは28.3 l/minで30分間吸引して行なったが、バックアップフィルターが目詰まりをおこし、流速が不安定になるため、15分間でバックアップフィルターを交換した。サンプリング後、フィルターをデシケーターに保管し、5日後に秤量した。

また、大気中の粒子状物質のバックグラウンド濃度を求めるためのサンプリングも行なった。この場合は、アンダーセンサンプラーの分級ステージを取り外し、バックアップフィルターのみで、吸引流速28.3 l/minで120分間吸引した。

以上のサンプリングで用いた高純度石英フィルターは、熱天秤による測定でのブランク値のばらつきを防ぐため、すべてサンプリングに先立って、空気

中650°Cで5時間加熱後、デシケーター中に保管したものを用了。

## 2.2 熱天秤によるエアロゾル主成分の分析

高純度石英フィルターに捕集した試料は、フィルターごと分割して、一部を熱天秤用試料とし、残りを後述のイオンクロマトグラフ用試料とした。

熱天秤用に分割した石英フィルターは、さらに細分して白金バケットに入れ、熱天秤にセットした。(Fig. 2)熱天秤の加熱プログラムは以下の通りで、これをFig. 3に示す。

乾燥空气中	120°C	180分
乾燥空气中	350°C	1分
高純度アルゴン中	600°C	120分
乾燥空气中	650°C	60分

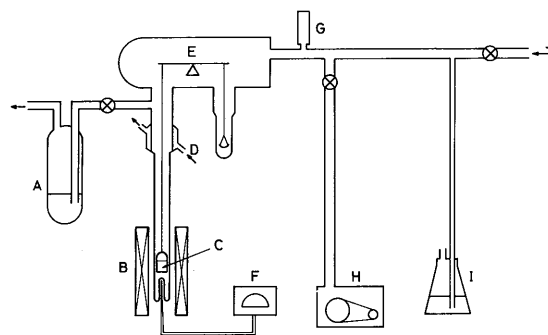


Fig. 2 Thermogravimetric analysis system

- A : bubbler
- B : furnace
- C : sample (in Pt bucket)
- D : cooling water
- E : electric microbalance
- F : program temperature controller
- G : Pirani gauge
- H : rotary pump
- I : Hg manometer
- J : purified argon or dried air

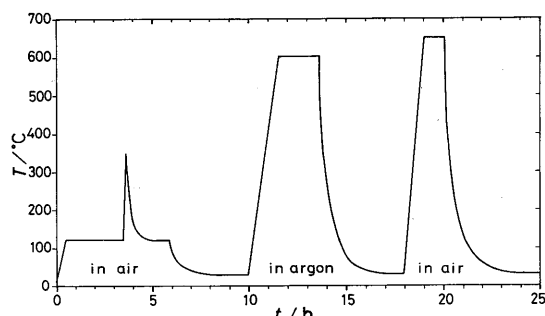


Fig. 3 Heating program of the thermogravimetry

### 2.3 イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの定量

試料を捕集した石英フィルターの残部から適当量（フィルターの1/4）を切り取って試験管に移し、蒸留水10 mlを加えて超音波振とうを30分間行ない、水溶性物質を抽出した。次に、この抽出液をシリンジに吸入し、シリンジの先端にフィルター（ミリポアGSセルロース系）を接続して、イオンクロマトグラフに注入した。

### 3. 実験結果

アンダーセンサンプラーによって求めたディーゼル車排ガス中のエアロゾルの粒径分布をFig. 4に示す。値は、流速28.3 l/min(総流量0.848 m<sup>3</sup>)で2回サンプリングを行なったものの平均値で、各回の測定値を範囲の形で示した。なお、横軸の $d_p$ はエアロゾル粒子の空力学的直径を示す（以下同様）。

Fig. 5には、熱天秤を用いて求めた元素状炭素の粒径に対する分布を示す。なお、測定データについては、石英フィルターの加熱ブランク値（後述）を差し引いてある。一方、硫酸塩等の塩と有機物の混合物の粒径に対する分布をFig. 6に示す。また、Fig. 6には捕集した試料の水による抽出成分中の硫酸イオンのイオンクロマトグラフィーによる分析結果を排ガス中の濃度に換算して併記した。

### 4. 考察

#### 4.1 加熱条件

ディーゼル排ガス中の元素状炭素の最近の分析方法としてはCadleらの報告<sup>3)</sup>がある。Cadleらは元素状炭素を塩および有機物から加熱法により分離し

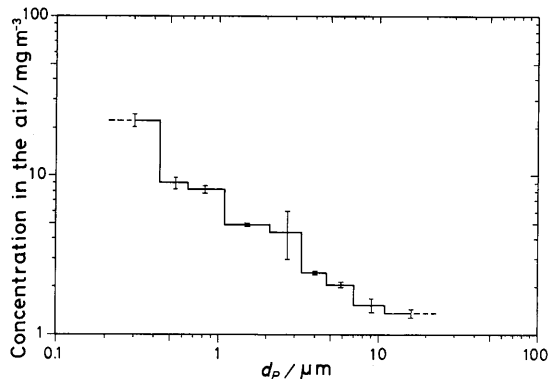


Fig. 4 Particle size distribution of the aerosol in the Diesel exhaust

$d_p$ : aerodynamic diameter of particles in the aerosol

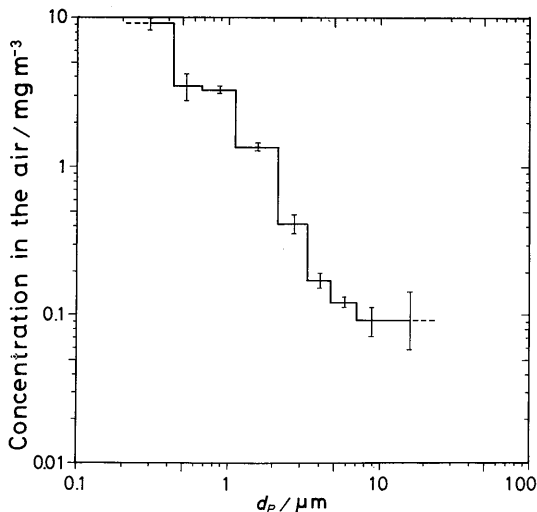


Fig. 5 Particle size distribution of the elemental carbon in the Diesel aerosol

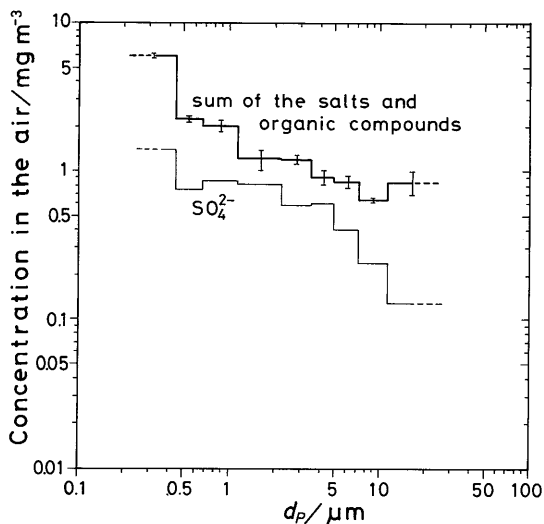


Fig. 6 Particle size distribution of the sum of the salts and organic compounds and that of the sulfate ion

た後、赤外線吸収法により炭素の分析を行なっている。そこで、元素状炭素の分離については、Cadleらの加熱法の条件を参考にすることにした。Cadleらは不活性ガス(He)中でいきなり試料を650°Cに加熱すると、含まれている有機物が一部分解されて元素状炭素を生成し、これが炭素分析の誤差になると述べている。そして、有機物の分解を防ぐには、試料をHe中で650°Cに加熱する前に、空気中で一度350°Cに加熱すると効果があるとしている。しかしながら、加熱時間等詳しい実験条件が不明のため、炭素が燃

焼しないかどうかは確かでない。そこで、元素状炭素の標準試料として活性炭(粉末)および実際のディーゼル排ガス捕集試料を一度不活性ガス雰囲気中で600°Cに加熱して恒量になったものについて、熱天秤を用いて耐酸化(燃焼)性試験を行なうことにした。その結果、活性炭および排ガス捕集試料ともに、空气中350°C加熱では、長時間(10分以上)では酸化による重量変化を生じたが、1分以内の加熱なら重量変化は1%以下で無視できた。

次に、Cadleらの述べているように、不活性雰囲気中650°Cに加熱して、塩と有機物を元素状炭素から蒸発分離する場合、活性炭(粉末)および排ガス試料の粒径2.1~3.3 μm粒分ではHe中650°Cで1時間加熱しても、元素状炭素の酸化はおこらなかった。しかし、これに対して、排ガス試料の粒径0.43 μm以下の粒分では、同じ条件下で、元素状炭素の酸化がかなりおこった。そこで、標準試料として、活性炭より排ガス中の元素状炭素に近いと考えられるすすを用いることにした。このすすは都市ガスを不完全燃焼させ、炎の部分に石英フィルターを保持して吸引し、フィルター上に捕集したものである。また、耐酸化性のテスト用の排ガス試料は、最小粒径(<0.43 μm)のものを使用し、不活性ガスとしては、He(O<sub>2</sub>含有率:<5 ppm)より高純度のAr(O<sub>2</sub>含有率:<0.2 ppm)を用いることにした。結果は、Fig. 7のように、アルゴン中650°Cでは、すすの場合にやや酸化が認められるが、600°Cではすすおよび排ガス試料いずれの場合も、ほとんど酸化が認められないことが明らかになった。

一方、塩と有機物の蒸発については、アルゴン中600°Cで2時間加熱することにより重量減少が止まり、一定となることが明らかになった。(前報の加熱温度400°Cでは、十分な蒸発速度が得られないことが明らかになった。)

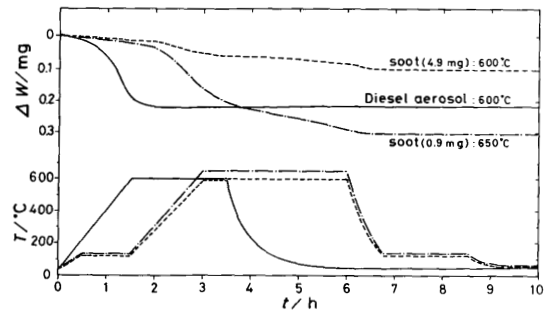


Fig. 7 Thermogravimetry for the confirmation of resistance to oxidation of the elemental carbon in the Diesel aerosol ( $d_p < 0.43 \mu\text{m}$ ) and the standard sample of soot in purified argon.

The upper part of the graph shows the weight decrease ( $\Delta w$ ) and the bottom part the heating program.

#### 4.2 石英フィルターの加熱ブランク

本実験では排ガス試料は全て高純度石英フィルター上に捕集し、熱天秤の白金バケットにはフィルターごと細分して入れて加熱した。従って、試料の加熱重量変化からフィルターの加熱ブランク値を差し引くこととした。石英フィルターは使用前に、空气中650°Cで5時間加熱し、デシケーター中に保管したものを使用した。試料の重量変化にくらべて、加熱ブランクがなお、かなり大きかったので、Table 1に示すように、加熱ブランクの測定を5回行ない、その平均値をブランク値として用いた。

#### 4.3 大気中のバックグラウンド濃度

ディーゼル車排ガスの採取を行なった場所で、排ガスの影響がなくなった後、大気を採取した。採取には、アンダーセンサンプラーの分級ステージを取りはずし、バックアップフィルターのみで、吸引流

Table 1 Blank values of the weight change of Pallflex-2500 QAST quartz filter heated under several conditions  
(The filter was pretreated at 650°C in the air for 5 hours before the experiment)

run	filter weight (mg/a sheet of filter)	weight decrease (mg/a sheet of filter)			
		350°C in air	600°C in argon	650°C in air	total
1	307.2	0.150	0.120	0.054	0.324
2	310.0	0.092	0.116	0.048	0.256
3	297.6	0.104	0.128	0.028	0.260
4	299.6	0.114	0.140	0.040	0.324
5	299.2	0.116	0.148	0.016	0.280
means	302 ± 5.5	0.12 ± 0.025	0.13 ± 0.013	0.04 ± 0.015	0.29 ± 0.033

速28.3 l/minで120分間（総流量3.396 m<sup>3</sup>）大気を吸引した。結果は、総排出物濃度0.06 mg/m<sup>3</sup>で、アルゴン中600°Cの重量減少（塩と有機物に相当する分）が0.04 mg/m<sup>3</sup>（ディーゼル排ガスの場合の同じ条件での値の0.25%）であり、元素状炭素は検出されなかった。このことから、バックグラウンド大気中のエアロゾル成分の影響は無視できると考えた。

#### 4.4 ディーゼル車排ガス中のエアロゾルの粒径分布

ディーゼル車排ガス中のエアロゾルの粒径分布測定は2回行なったが、測定前にアンダーセンサンプラーの分級板を超音波洗浄したことで、30分間のサンプリングの途中で（15分後）バックアップフィルターを交換したことにより、Fig. 4のように比較的再現性のよい値が得られた。ディーゼル車排ガス中のエアロゾルの総量は約56 mg/m<sup>3</sup>（アイドリング状態）であった。粒径分布としては、総量の約40%が0.43 μm以下の微細粒子であった。

#### 4.5 熱重量分析の結果について

熱天秤による重量変化測定中の炭素の耐酸化性試験等から、加熱条件と成分の関係は以下の通りになると考えた。

加熱保持温度	雰囲気	加熱保持時間	成分 (重量減少)
120°C	乾燥空気	180分	水分
350°C	乾燥空気	1分	塩+有機物
600°C	アルゴン	120分	塩+有機物
650°C	乾燥空気	60分	元素状炭素

元素状炭素は全排出粒子の約53%（乾燥重量基準）で18 mg/m<sup>3</sup>であった。その粒径に対する分布はFig. 5のように0.43 μm以下の微細粒子が50%を占めた。また、例えば粒径1 μm以下の粒子では、排出粒子の約60%が元素状炭素であった。ただし、熱重量分析および前報で述べた顕微鏡観察の結果によると元素状炭素は、必ずしも独立した粒子として存在するのではなく、その多くが塩などに吸着した状態で存在しており、ここで述べる粒子とはこのような吸着混合物と考えるのがよいと思われる。

一方、塩と有機物は、約16 mg/m<sup>3</sup>で、粒径に対する分布（Fig. 6）は、元素状炭素の分布にくらべかなり平坦で、粗大粒子中にもかなり存在することが明らかになった。この点は、粒径に対する組成分布を乾燥重量基準で表わしたFig. 8を見ると明らかである。また、Fig. 6によると塩および有機物については0.43 μm以下の微細粒子の濃度は元素状炭素にくらべればかなり低いですが、それでも、全体の38%とな

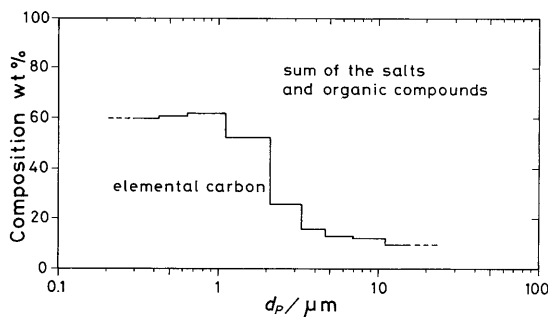


Fig. 8 Relation between the particle size and the composition of the Diesel aerosol.

The composition was expressed based on the weight of dried particles.

って微細粒子が多いことは注目される。

本実験では、不活性雰囲気中での加熱時に有機物が分解するのを防ぐため、空气中350°Cで1分間加熱を行なっているが、これをヘリウム中で1分間加熱した結果と比較したところ、元素状炭素の分析値にはあまり差がなく、空气中1分の加熱操作が本当に有効なのか疑問視されたが、この点は今後の課題である。

#### 4.6 イオンクロマトグラフィーによるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度測定

本研究では、熱分析のほかに組成についてイオンクロマトグラフィーによる分析を行なった。ただし、測定条件などについて、まだ検討を要する点があるので、参考データとしてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分布のみについて結果を示した。Fig. 6から明らかのように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も0.43 μm以下の微細粒子に多く分布し、全体の分布の形は、塩と有機物の分布に似ている。ただし、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分析を行なう場合、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が共存すると水中でSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が酸化されSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>になる傾向があるが、今回のデータはこの点の考慮はしていない。

## 5. まとめ

本研究の結果、ディーゼル車排ガス中のエアロゾルの測定方法および性質について次の点が明らかになった。

- 1) 加熱法に熱重量分析を組み込むことで、ディーゼル車排ガス中のエアロゾルの主成分を効率よく分離定量することが可能になった。とくに、アンダーセンサンプラーを用いた粒径組成分布の測定では、試料数が多くなるので、この方法は有効である。
- 2) 元素状炭素の分布は微小粒子に偏っており、0.43 μm以下の粒子が約50%を占めた。

- 3) 塩と有機物も元素状炭素程ではないが、微小粒子に多く分布し、 $0.43\mu\text{m}$ 以下の粒子が約38%を占めた。以上のことは、かなりの割合の粒子が、大気中に排出された後、浮遊して遠方に移行する可能性の大きい事を示している。

#### 謝 辞

本研究を推行するにあたって、実験に協力いただいた、竹内二郎、柳川みちる両氏に深く謝意を表す。

#### 文 献

- 1) S.B., Environ. Sci. Technol., 14, 2, 135 (1980)
- 2) 鶴田昭彦, 村林眞行, 松野武雄, 横浜国大環境研紀要, 12, 81 (1985)
- 3) S.H.Cadle, P.J.Groblicki and P.A.Murawa  
Atmos. Environ. 17, (3), 593 (1983)