

## 酸化触媒式DPFの有無によるディーゼル排出ガス中有機酸濃度の比較

斎藤 育江<sup>a</sup>, 大貫 文<sup>a</sup>, 小縣 昭夫<sup>b</sup>, 保坂 三継<sup>a</sup>, 中江 大<sup>c</sup>

東京都, 埼玉県, 千葉県, 神奈川県の一都三県は, 2003年に粒子状物質 (PM) の排出量によるディーゼル車の走行規制を開始し, 排出基準を満たさない車両には排気微粒子除去装置 (DPF) の装着が義務付けられた. DPFはPM除去を主な目的としているが, 今日汎用されているDPFは, 酸化触媒を組み合わせ, 排出ガスの浄化機能を持たせた酸化触媒式DPFである. そこで, この酸化触媒式DPFの装着による排出ガスの成分変化を調査するため, 小型ディーゼルエンジン (排気量309cc) の排出ガスについて, 揮発性有機化合物, アルデヒド類, 有機酸類の計81物質を分析し, 酸化触媒式DPFの有無による比較を行った. DPF非装着で濃度が高かったのはホルムアルデヒド, アセトアルデヒドであったが, DPF装着では酢酸, ギ酸が高かった. 物質群別では, DPF装着によりアルデヒド類は約1/50に減少し, 有機酸は約3倍に増加した. また, 実際に市中を走行している2台のディーゼル車 (2 tトラック, 平成17年度新長期規制適合車) について, 40 km/hで走行中の排出ガスを採取し, 同様の分析を行ったところ, 主な排出物質は2台ともに酢酸, ギ酸であり, 物質群別では有機酸が全体の60%以上を占めていた. 以上の結果から, 小型ディーゼルエンジン, ディーゼル車ともに, 酸化触媒式DPFを装着した場合は, 触媒により排出ガスが酸化され, 有機酸が主要な成分となることが明らかとなった.

**キーワード:** ディーゼル排気微粒子除去装置 (DPF), 酸化触媒, 排出ガス, ギ酸, 酢酸

### はじめに

2003年10月, 東京都, 埼玉県, 千葉県, 神奈川県の一都三県は, ディーゼル車による大気汚染の拡大を防ぐ目的で, 粒子状物質 (Particulate matter, 以下 PM) の排出量によるディーゼル車の走行規制を開始した<sup>1)</sup>. この規制により, 対象地域内では排出基準を満たさない旧式のディーゼル車の運行が禁止され, 規制以降の運行のためにはディーゼル排気微粒子除去装置 (Diesel Particulate Filter, 以下 DPF) を装着することが義務付けられた. ディーゼル車の排出ガスに含まれるPMは, 発がん性<sup>2)</sup>や呼吸器<sup>3)</sup>及び循環器<sup>4)</sup>への影響が指摘されており, 欧米諸国ではPMへの規制が1990年前後に開始されている<sup>1)</sup>. 国内においても, 2003年当時, 新車への排出規制は国により実施されていたが, 上記の一都三県の条例によって旧式のディーゼル車に対する規制が追加され, PMの排出抑制が一層推進された.

DPFは, 排出ガス中のPM除去を主な役割としているが, 市中を走行するディーゼル車のDPFは, PM捕集フィルターに酸化触媒を組み合わせ, 一酸化炭素や炭化水素の除去機能を持たせたものが主流である<sup>5)</sup>. 酸化触媒式DPFを通過した排出ガスは, PMが減少するとともに, 触媒による酸化作用を受けると考えられる. DPF装着によるディーゼル車排出ガスの成分変化については, DPFの装着によりアルデヒド類や芳香族炭化水素類の濃度が減少することが報告されている<sup>6,7)</sup>. しかし, 減少した物質がどのような物質に変化しているかについては, ほとんど報告が無い.

そこで本研究では, DPF装着により, ディーゼル排出ガ

スがどのように変化するかを調べることを目的として, 小型ディーゼルエンジンについて, 酸化触媒式DPFの装着前後で排出ガス成分を分析し, 比較を行った. なお, DPF装着により, 酸化物の生成が予想されたことから, 調査に先駆けて排出ガス中有機酸測定法の検討を行った. また, 実際に市中を運行している2台のディーゼル車について, 有機酸を含む排出ガス成分の測定を行ったので, それらの結果を報告する.

### 実験方法

#### 1. 試薬

ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸 (ブタン酸), 吉草酸 (ペンタン酸), ヘキサン酸, ヘプタン酸, オクタン酸, ノナン酸, デカン酸, ラウリン酸 (ドデカン酸), トリデカン酸, ミリスチン酸 (テトラデカン酸), ペンタデカン酸, パルミチン酸 (ヘキサデカン酸), 安息香酸 以上特級 和光純薬工業製, 1,2-ジクロロベンゼン-*d*<sub>4</sub> CDN Isotopes製, アセトニトリル 高速液体クロマトグラフ用 和光純薬工業製, メタノール 残留農薬・PCB試験用 和光純薬工業製, 揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, 以下 VOCs) 用室内大気分析用標準試薬50成分 及びアルデヒド/ケトン-DNPH Mix15成分 SUPELCO製, トルエン-*d*<sub>8</sub> 大気汚染物質測定用 和光純薬工業製.

#### 2. 捕集管

<sup>a</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科  
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部生体影響研究科

<sup>c</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

VOCs測定用：Carbotrap317（Carbopack-C/Carbopack - B/Carboxen 1000）SUPELCO製，有機酸測定用：ORBO601 XAD 8 SUPELCO製，ボラパックQ SUPELCO製，アルデヒド測定用：Sep-Pack DNPH XPOSure 日本ウォーターズ製，オゾンスクラバー：Sep-Pak Ozone Scrubber 日本ウォーターズ製，二酸化炭素検知管：2H, 2LL ガステック製。

### 3. 装置

加熱脱着装置 ATD-400 パーキンエルマー製，ガスクロマトグラフ/質量分析計（以下 GC/MS）GC17A/GC5000 及びGCMS-QP2010 島津製作所製，高速液体クロマトグラフ（以下 HPLC）LC10 島津製作所製，空気採取ポンプ MP-Σ30 及びMP-Σ100H 柴田科学製，ディーゼル小型エンジン NFAD-50-EX ヤンマー製，DPF ODP-SO6 オーデン製。

### 4. 有機酸測定法の検討

空気中の有機酸測定方法については，インピンジャーを用いて空気を水溶液にバブリングし，有機酸を捕集した後，イオンクロマトグラフで分析する方法<sup>8,9)</sup>が一般的である。しかし，この方法ではギ酸，酢酸，プロピオン酸等，分子量の小さい有機酸は測定が可能だが，分子量の大きな有機酸は検出感度が低く，分析が難しい。また，ディーゼル排出ガス中の有機酸については，これまで報告がほとんどなかったことから，多種の有機酸を調査するため，ギ酸（C<sub>1</sub>）～ヘキサデカン酸（C<sub>16</sub>）及び安息香酸の17物質を測定対象とし，分析装置には，分子量の大きな有機酸についても測定可能なGC/MSを用いることとした。また，有機酸をGC/MSで分析するためには，誘導体化して分析する方法が報告がされている<sup>10)</sup>。しかし，誘導体化の工程は煩雑な試験操作を伴うため，本研究では，より簡便な方法として，誘導体化しない分析方法の確立を目指し，分析用カラム及び捕集管の比較検討を行った。分析用カラムは，極性物質の分析に適するHP-INNOWAX（内径0.25 mm，長さ30 m，膜厚0.25 μm，アジレント製）及びDB-FFAP（内径0.25 mm，長さ30 m，膜厚0.25 μm，J&W製）を用い，アセトニトリルで調製した測定対象17物質の混合標準溶液を分析し，得られたクロマトグラムを比較した。また，捕集管については，ボラパックQ及びORBO601 XAD-8（いずれもSUPELCO製）を用いて添加回収試験を行った。試験方法は，同一の捕集管を2本連結し，前段に測定対象物質1 μgを添加し（n=3），清浄空気を流速0.5 L/minで20分間通気した後（空気量：10 L），先端のウール及び捕集剤を試験管に移し，アセトニトリル1 mLを加えて10分間超音波抽出した。その後，内部標準として1,2-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>を50 ng添加し，GC/MSの分析用試料とした。また，捕集管をリン酸を含むアセトニトリル溶液（10 μg/mL～1,000 μg/mLリン酸/アセトニトリル）で洗浄し，窒素ガスで乾燥して用いた場合の回収率についても検討を行った。

### 5. 小型ディーゼルエンジン排出ガスの調製

使用した小型ディーゼルエンジンは直噴式で排気量309 cc，DPFは5,000 ccまで対応可能な酸化触媒式であった。エンジンは発電機によって負荷をかけ，回転数を2,600 rpmに保って運転した。小型ディーゼルエンジンの排出ガスは，空気により約20倍希釈してステンレス製のチャンバー（容積1.6 m<sup>3</sup>）に導入し，VOCs用，アルデヒド類用，有機酸類用の捕集管で採取した。希釈用空気についても同様の採取を行った。排出ガスをチャンバーに導入する経路は，DPFを通過するものと通過しないものをレバーで切り替える仕組みになっていた。なお，この実験で使用したDPFには自動再生機能がなかったため，排出ガス採取中，DPFの再生は行われなかった。実験中のDPF温度を確認したところ，排出ガスにより加温され，191°Cであった。

### 6. ディーゼル車排出ガスの調製

実験に使用した2台のディーゼル車（A車，B車）は，製造元が異なるが，いずれも最大積載量2 t，総排気量約3,000 ccのトラックで，連続再生式・酸化触媒式のDPFを装着した平成17年度新長期規制適合車であった。排出ガスの採取は，公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所において，大型シャーシダイナモメータを用いて走行状態で行った。走行条件は，最大積載量の1/2の貨物を積み，40 km/hの定速運転であった。排出ガスは空気により約60倍希釈し，20分間の暖気運転後にVOCs用，アルデヒド類用，有機酸類用の捕集管で採取した。希釈用空気についても同様の測定を行った。なお，排出ガスの採取中，DPFの自動再生は無かったことを確認している。

### 7. VOCs, アルデヒド類, 有機酸類の測定

VOCsは捕集管にCarbotrap317を用い，0.5 L/minの流速で20分間の採取を行った（n=2，空気量：10 L）。採取後の捕集管は，内部標準として50 μg/mLトルエン-d<sub>8</sub>/メタノール溶液を1 μL添加し，加熱脱着装置によりGC/MSに導入して分析した。分析条件をTable 1に示す。測定対象は炭素数C<sub>2</sub>～C<sub>16</sub>の化合物，計52物質とし，標準物質を用いて定量した。

アルデヒド類は，捕集管にSep-Pack DNPH XPOSureを用い，1 L/minの流速で，20分間の排出ガス採取を行った（n=2，空気量：20 L）。採取時には，捕集管の前段にオゾンスクラバーを装着した。ガス採取後の捕集管はアセトニトリル5 mLで溶出し，試験管の目盛りで5 mLにメスアップしてHPLCの分析用試料とした。HPLCの分析条件をTable 2に示す。測定対象はホルムアルデヒド～デカナールまでの12物質とし，標準物質を用いて定量した。

有機酸類の測定は，捕集管にリン酸処理したORBO601 XAD-8を2本連結して用い，0.5 L/minの流速で20分間の空気採取を行った（n=2，採取量：10 L）。リン酸処理は，500 μg/mLリン酸/アセトニトリル5 mLで捕集管を洗浄後，窒素ガスを通して乾燥することにより行った。排気ガス採

取後は先端のウール及び捕集剤を試験管に移し、アセトニトリル1 mLを加えて超音波抽出し、内部標準として1,2-ジクロロベンゼン-*d*<sub>4</sub>を50 ng添加して、GC/MSの分析用試料とした。分析条件をTable 3に示す。測定対象はギ酸〜ヘキサデカン酸及び安息香酸の17物質とし、標準物質を用いて定量した。

なお、以上の方法で得られた測定結果及び排出ガスの希釈倍率より、小型ディーゼルエンジンの排出ガスについて

Table 1. Operation Conditions of Thermal Desorption System and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) for VOCs Analysis

Thermal desorption system	
Desorption temp.	280°C
Desorption time	10 min
Desorption flow	50 mL/min
Transfer line temp.	200°C
Cold trap temp. low-high	10°C-230°C (5 min)
Cold trap adsorbent	Tenax TA
Out split ratio	1:10
GC/MS	
GC Column	DB-1 0.25 mm i.d.×30 m, 1 µm film
Carrier gas	He, 50 kPa
Interface Temp.	250°C
Column temp.	40°C(3 min)-12°C/min-220°C-(2 min)-20°C/min-300°C(1min)
Acquisition Mode	SCAN mode

Table 2. Operation Conditions of HPLC for Aldehydes Analysis

Column	ZORBAX Bonus RP 4.6 mm i.d.×5 cm, particle size : 5 µm		
Column Temp.	40 °C		
Flow rate	1.0 mL/min		
Injection vol.	10 µL		
Wave-length	360 nm		
Mobil phase solution A	Acetonitrile 50% : Water 50% : Tetrahydrofuran 0.1%		
Mobil phase solution B	Acetonitrile 80% : Water 20% : Tetrahydrofuran 0.1%		
Gradient program			
	Time(min)	A(%)	B(%)
	0	70	30
	14	70	30
	17	0	100
	26	0	100
	27	70	30
	35	70	30

は希釈前の濃度を算出、ディーゼル自動車については走行距離あたりの排出量を算出して比較を行った。

## 結 果

### 1. 有機酸測定法の検討結果

#### 1) 分析用カラム

HP-INNOWAX及びDB-FFAPを用いて混合標準溶液を分析し、得られたクロマトグラムをFig. 1に示す。2種のカラムとも、ギ酸 (C<sub>1</sub>) は他の物質に比べてピーク形状が悪くテーリングがみられた。各測定対象物質の保持時間については、HP-INNOWAXではギ酸 (C<sub>1</sub>) と酪酸 (C<sub>4</sub>)、DB-FFAPではラウリン酸 (C<sub>12</sub>) と安息香酸のピークが近接していたが、それぞれ定量用イオン及び確認用イオンが異なっていたことから、分離定量が可能であった。また、検出感度について2種のカラムを比較すると、HP-INNOWAXに比べてDB-FFAPの方がピーク高が20倍〜100倍大きく、DB-FFAPの方が高感度な分析が可能であった。以上の結果から分析用カラムとしては、DB-FFAPを用いることとした。

#### 2) 捕集管

Table 3. Operation Conditions of GC/MS for Organic Acids Analysis

GC Column	DB-FFAP 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm film	
Carrier gas	He, 70 kPa	
Interface Temp.	250°C	
Column temp.	60°C(2 min)-10°C/min-120°C- 20°C/min-250°C(6 min)	
Acquisition Mode	SIM	
Acids	Quantitative Ions (m/z)	Monitored Ions (m/z)
Formic Acid	46	45
Acetic Acid	60	45
Propionic Acid	74	72
Butyric Acid	60	73
Valeric Acid	60	73
Hexanoic Acid	60	73
Heptanoic Acid	60	73
Octanoic Acid	60	73
Nonanoic Acid	60	73
Decanoic Acid	73	129
Undecanoic Acid	73	129
Lauric Acid	73	129
Benzoic Acid	105	122
Tridecanoic Acid	73	129
Myristic Acid	60	73
Pentadecanoic Acid	73	129
Palmitic Acid	73	129
1,2-Dichlorobenzene- <i>d</i> <sub>4</sub>	150	—

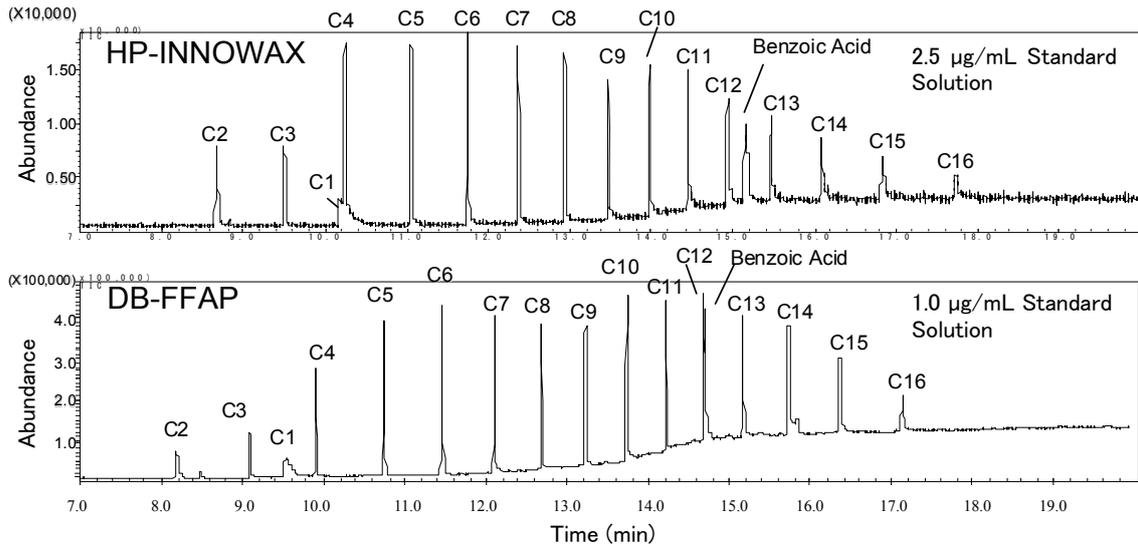


Fig. 1. GC/MS Chromatograms of Organic Acids Standard Solution

C1:Formic Acid, C2:Acetic Acid, C3:Propionic Acid, C4:Butyric Acid, C5:Valeric Acid, C6:Hexanoic Acid, C7:Heptanoic Acid, C8:Octanoic Acid, C9:Nonanoic Acid, C10:Decanoic Acid, C11:Undecanoic Acid, C12:Lauroic Acid, C13:Tridecanoic Acid, C14:Myristic Acid, C15:Pentadecanoic Acid, C16:Palmitic Acid.

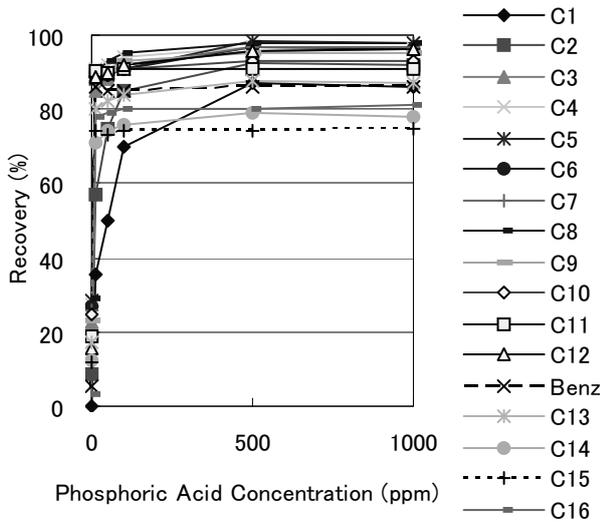


Fig. 2. Recovery of Organic Acids from XAD-8 Cartridge treated with Different Concentrations of Phosphoric Acid / Acetonitrile Solution

Graph legends: refer to Fig. 1

検討に用いた2種の捕集管の組成は、ポラパックQがジビニルベンゼン/エチルジビニルベンゼン共重合体樹脂、XAD-8がアミノアクリレート共重合樹脂であった。これらをアセトニトリル5 mLで洗浄し、窒素により乾燥後、添加回収試験を行ったところ、ポラパックQでは、ギ酸、酢酸は回収されず、プロピオン酸の回収率は31.0%、他の有機酸については57.4%~90.2%の回収率であった(17物質回収率平均値: 65.7%)。一方、XAD-8について同じよ

うに試験を行ったところ、すべての物質について回収率は30%以下であった(17物質回収率平均値: 17.7%)。次に、これらの捕集管を10 µg/mLリン酸/アセトニトリル5 mLで洗浄し、窒素で乾燥後、同様の添加回収試験を行ったところ、ポラパックQではギ酸、酢酸以外の物質では若干回収率が改善し、プロピオン酸は54.3%、他の有機酸については74.3%~99.0%の回収率であった(17物質回収率平均値: 75.3%)。ギ酸、酢酸は回収されなかった。これに対し、XAD-8ではすべての測定対象物質で回収率が大幅に改善し、回収率は35.5%~95.1%であった(17物質回収率平均値: 82.2%)。以上の結果より、捕集管にはリン酸処理したXAD-8を用いることとし、リン酸濃度を10 µg/mL~1,000 µg/mLまで上げて検討を行った(n=3)。結果をFig. 2に示す。ギ酸及び酢酸については、リン酸濃度の増加による回収率の上昇が顕著であり、500 µg/mL以上の濃度でほぼ一定の回収率となったことから、捕集管の処理には500 µg/mLリン酸/アセトニトリル5 mLを用いることとした。次に、500 µg/mLリン酸溶液による処理を行った捕集管を用い、測定対象物質の回収率を求めた結果をTable 4に示す(n=3)。測定対象物質の回収率は、74.3%~98.3%とほぼ良好であった。なお、測定対象物質のうち、ギ酸のみが後段の捕集管からも検出され、その割合は15%程度であった。また、測定対象物質の定量下限値については、リン酸処理済みのXAD-8を用いて空試験を行い(n=3)、ブランク平均値の3倍より、採取空気量を10 Lとして算出した(Table 4)。各測定対象物質の定量下限値は1.0~30.0 µg/m<sup>3</sup>であった。

2. 酸化触媒式DPFの有無による小型ディーゼルエンジ

### ン排出ガス成分の比較

検知管を用いて二酸化炭素濃度を測定したところ、希釈前の排出ガス：5.3%，チャンバー内ガス：3,100 ppm，希釈用空気：420 ppmであったことから、排出ガスの希釈倍率を算出したところ19.6倍と求められた。なお、DPF非装着、装着ともに、それぞれの二酸化炭素濃度は同じであった。Table 5に小型ディーゼルエンジン排出ガス中の有機酸及び他の主な物質の希釈前濃度を示す。DPF非装着の排出ガスにおいて最も濃度が高かった物質はホルムアルデヒド (11.9 mg/m<sup>3</sup>) であり、次いでアセトアルデヒドの濃度が高かった (5.2 mg/m<sup>3</sup>)。これに対してDPF装着の場合は酢酸 (6.1 mg/m<sup>3</sup>) が最も高く、次いでギ酸 (5.4 mg/m<sup>3</sup>) の濃度が高かった。測定対象物質を物質群ごとに合計し、DPF装着・非装着で比較した図をFig. 3に示す。DPF装着により、濃度が最も大きく変動したのは、アルデヒド類であり、DPF装着時はDPF非装着時に比べて、約1/50の低値であった。その他、DPFの装着により濃度減少が見られた物質群は芳香族炭化水素 (約1/7)、脂肪族炭化水素 (約1/2) であった。一方、有機酸類については、DPF装着により濃度増加が見られ、DPF装着時はDPF非装着時に比べて約3倍高かった。その他、アルコール類 (約2倍)、ケトン類 (約2倍) についてもDPFの装着により濃度増加がみられた。なお、検出された物質の濃度合計値を比較すると、DPF非装着時：33.0 mg/m<sup>3</sup>，DPF装着時：20.3 mg/m<sup>3</sup>であり、DPFの装着により約60%の濃度に減少していた。

### 3.ディーゼル車排出ガスの成分分析

2台のディーゼル車A, Bの排出ガス希釈率は、自動計測

Table 4. Recovery of 17 Organic Acids from Phosphoric Acid-treated XAD-8 after 10 L Air was passed through

Acids	Recovery (%)	Detection Limit (µg/m <sup>3</sup> )
Formic Acid	87.2 ± 5.6	10.0
Acetic Acid	92.2 ± 8.3	30.0
Propionic Acid	95.8 ± 9.2	3.0
Butyric Acid	96.6 ± 5.2	3.0
Valeric Acid	98.3 ± 8.8	2.0
Hexanoic Acid	96.8 ± 7.1	2.0
Heptanoic Acid	96.9 ± 8.4	1.0
Octanoic Acid	97.9 ± 6.9	1.0
Nonanoic Acid	95.2 ± 4.6	5.0
Decanoic Acid	93.0 ± 6.6	1.0
Undecanoic Acid	91.0 ± 8.7	1.0
Lauric Acid	95.5 ± 6.1	5.0
Benzoic Acid	85.9 ± 5.3	3.0
Tridecanoic Acid	87.4 ± 9.7	2.0
Myristic Acid	78.8 ± 3.4	5.0
Pentadecanoic	74.3 ± 1.7	5.0
Palmitic Acid	80.3 ± 9.6	10.0

Table 5. Concentration of Organic Acids, Aldehydes and VOCs in Diesel Exhaust Gas with and without CDPF

Compounds	Exhaust Gas without CDPF* (µg/m <sup>3</sup> )	Exhaust Gas with CDPF* (µg/m <sup>3</sup> )
Organic Acids		
Formic Acid	2,340	5,350
Acetic Acid	1,770	6,120
Propionic Acid	138	900
Butyric Acid	47	691
Valeric Acid	<39	619
Hexanoic Acid	<39	366
Heptanoic Acid	<20	185
Octanoic Acid	<20	102
Nonanoic Acid	<98	346
Decanoic Acid	<20	75
Lauric Acid	<98	<98
Benzoic Acid	<59	180
Aldehydes		
Formaldehyde	11,900	280
Acetaldehyde	5,160	110
Propionaldehyde	782	28
Crotonaldehyde	335	<10
Acrolein	2,090	<10
Aromatic Hydrocarbons		
Benzene	1,610	84
Toluene	415	240
Xylenes	229	30
Ethylbenzene	111	26
Styrene	123	<10
Ethyltoluene	188	11
1,2,4-Trimethylbenzene	161	10
Aliphatic Hydrocarbons		
Hexane	30	400
Octane	109	16
Nonane	437	49
Decane	360	41
Cyclohexane	228	270
Methylcyclohexane	254	350
Hexene	937	310
Heptene	726	350
Octene	155	110
Ketones		
2-Butanone	398	525
Acetone	302	735
Esters		
Ethyl acetate	31	200
Butyl acetate	54	14

\* CDPF: Catalyzed Diesel Particle Filter

装置によりモニターされており、A：59倍、B：64倍であった。排出ガスの濃度測定結果より、走行距離あたりの排出量を算出し、排出量の多かった上位10物質をTable 6に示す。A車、B車ともに最も排出量の多かった物質は、酢酸、及びギ酸であり、その他には、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトンの排出量が上位を占めていた。排出量の合計は、A車：115 mg/km、B車：22.8 mg/kmと、A車の方が約5倍多かった。各物質の排出量を物質群別にまとめると、A車では、有機酸類：65.2%、ケトン類：21.1%、アルデヒド類：10.7%、B車では、有機酸類：63.5%、アルデヒド類：24.7%、芳香族炭化水素：6.1%であり、2台ともに有機酸類が全体の60%以上を占めていた。

### 考 察

本研究により、酸化触媒式DPFを装着したディーゼルエンジンの排出ガスは、小型エンジン、自動車ともに、有機酸が主成分であることが明らかとなった。これは、DPFに組み込まれた酸化触媒により、排出ガスが酸化されるこ

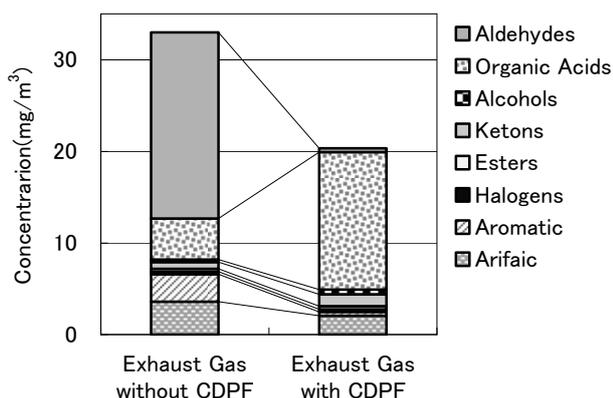


Fig. 3. Comparison of Diesel Exhaust Gas Composition with and without CDPF Classified by Organic Functional Group

とが原因と考えられるが、これまでの報告<sup>6,7)</sup>では、酸化触媒による排出ガス中アルデヒド類等の減少は示されているものの、有機酸については測定がされておらず、その濃度について詳細なデータが無いのが現状である。したがって、酸化触媒式DPF装着時の排出ガスについて、その成分組成を正しく把握するためには、酸化による成分の変化を考慮し、生成が予想される物質を測定対象に加えることが不可欠であると考えられる。

酸化触媒式DPFの装着によりディーゼル排出ガス中の濃度が増加する有機酸は、大気中でヒドロキシラジカルと反応してアルキルペルオキシラジカルを、光分解によりアルコキシラジカルを生成し、これらは大気中で更に反応して光化学オキシダントを生成する<sup>11)</sup>。近年、都内の大気汚染物質濃度の経年変化については、粉塵、非メタン炭化水素 (NMHC) 及び窒素酸化物 (NOx) は減少しているが、オキシダントでは増加傾向が見られることが報告されている<sup>12,13)</sup>。光化学オキシダントの生成機構については、NMHCとNOxとの反応がよく知られているが<sup>11)</sup>、近年はこれら前駆物質の濃度が減少しているにもかかわらず、オキシダント濃度の減少は見られていない。この原因について、両者の比率 (NMHC / NOx) が増加し、オキシダント生成速度が高まったこと<sup>13)</sup>、あるいは、大陸からの越境汚染の可能性<sup>14)</sup>が指摘されているが、今回調査した有機酸からのラジカル生成にはNOxの関与が必要では無いことから、近年のオキシダント濃度の増加に関して、有機酸を介した反応経路が寄与している可能性が示唆された。

本研究では、捕集管からの有機酸抽出にアセトニトリルを用いた。有機酸の抽出効率は、アルコール (メタノール、エタノール) を用いても良好であったが、アルコールを使用すると、抽出液の保存中にエステル化反応が起こり、酢酸メチルや酢酸エチルが生成して有機酸が減少する可能性があった。そのため、エステル化の起こりにくい溶媒としてアセトニトリルを選択した。また、捕集管からの有機酸の抽出では、捕集剤と同時に先端のウールについても抽出

Table 6. Top 10 Compounds in Diesel Exhaust Gas emitted from 2-tons Trucks at 40km/h Speed with Half of the Load Capacity Freight

Compounds	Truck A (mg/km)	Compounds	Truck B (mg/km)
Acetic Acid	34.9	Acetic Acid	9.7
Formic Acid	31.9	Formic Acid	4.7
Acetone	22.3	Acetaldehyde	4.4
Acetaldehyde	8.2	Formaldehyde	1.2
Propionic Acid	6.1	Acetone	0.71
Formaldehyde	4.2	Cyclohexane	0.44
2-Butanone	1.9	1,2,4-Trimethylbenzene	0.43
Nonane	0.96	Ethyltoluene	0.37
Butyric Acid	0.82	Xylene	0.34
Heptanoic Acid	0.67	Hexene	0.26

を行った。その理由としては、添加回収試験の際、ウールに添加した標準物質のうち、 $C_{12}$ 以上の分子量の大きい有機酸は、10 Lの清浄空気通気後も大部分がウールに吸着しており、それらを測定するには、ウールからの抽出が必要と考えたためである。

捕集管のXAD-8については、アセトニトリルによる洗浄では有機酸の回収率が低かったが、リン酸処理によって回収率が大幅に改善した。これは、XAD-8の樹脂がアミノアクリレート共重合樹脂であることに起因すると考えられた。すなわち、未洗浄のXAD-8カートリッジ内には、樹脂由来の遊離アミンが残存していると考えられ、アセトニトリルではそれらの除去が十分で無いために、有機酸とアミンが塩を形成し、回収率が低くなったと推察された。これに対し、カートリッジをリン酸で処理することにより遊離アミンが効果的に除去され、有機酸の回収率が上昇したものと考えられた。

ディーゼル車の調査を行うにあたり、排出ガスの採取は、最大積載量の1/2の貨物を積み、時速40 km/hで走行中に行った。この走行条件は、小型ディーゼルエンジンとディーゼル車の排出ガスを比較することを目的として、両者の運転条件をなるべく近づけるために、小型ディーゼルエンジンの運転条件を考慮して設定したものである。調査の結果、2台のディーゼル車の排出ガスには約5倍の濃度差があったが、酸化触媒式DPFを装着した小型ディーゼルエンジンの排出ガスはその中間の濃度であり、いずれも有機酸が高濃度であったことから、両者の成分に大きな違いは無いと考えられた。

## ま と め

近年、ディーゼル車から排出される粒子状物質への規制が強化され、排出ガスの浄化に酸化触媒式DPFが汎用されるようになった。そこで、酸化触媒式DPFの装着により、排出ガスの成分がどのように変化するかを調査するため、小型ディーゼルエンジンの排出ガスについて、VOCs、アルデヒド類、有機酸類の計81物質を分析し、比較を行った。DPF非装着の場合、濃度が高かったのはホルムアルデヒド、アセトアルデヒドであったが、DPF装着では酢酸、ギ酸が高濃度に検出された。DPF装着の有無による濃度変化を物質群別に見ると、DPF装着により、アルデヒド類は約1/50に減少し、有機酸は約3倍に増加していた。また、実際に市中を走行している2台のディーゼル車（2 tトラック、平成17年度新長期規制適合車）について、走行中の排出ガスを採取し、同様の分析を行ったところ、主な排出物質は2台ともに酢酸、ギ酸であり、物質群別に見ると有機酸が全体の60%以上を占めていた。以上の結果から、小型ディーゼルエンジン、ディーゼル車ともに、酸化触媒式DPFが装着されている場合は、酸化触媒の働きにより排出ガスが酸化され、有機酸が主要な成分となっていることが明らかとなった。

**謝 辞** 本研究を遂行するにあたり、ディーゼル車の排出ガス採取についてご協力をいただいた、公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所の岡村整氏、木下輝昭氏(当時)に深謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 東京都環境局自動車公害対策部：東京都の自動車に関する規制等のあらまし、  
[http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/vehicle/air\\_pollution/attachment/aramasi23.pdf](http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/vehicle/air_pollution/attachment/aramasi23.pdf) (2013年7月30日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 2) 岩井和郎, 内山巖雄：大気環境学会誌, **35**, 229-241, 2000.
- 3) 岩井和郎：月刊呼吸器科, **8**, 316-323, 2005.
- 4) Pope, C.A. 3<sup>rd</sup>., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D.: *The Journal of The American Medical Association*, **287**, 1132-41, 2002.
- 5) 自動車工業会：クリーン・ディーゼルエンジン技術と将来,  
<http://www.jama.or.jp/lib/jamagazine/201203/03.html>  
(2013年7月30日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 6) 木下輝昭, 横田 久, 岡村 整, 村上雅彦：最新規制適合の使用過程車から排出される揮発性有機化合物 (VOC) の実態 (年次報告), 東京都環境科学研究所年報, p25-32, 2006.
- 7) 藤田 修, 伊藤献一, 姜 友, 渡辺伸央：ホルムアルデヒドの自動車用酸化触媒による浄化特性, 日本機械学会論文集B編, **59**, 2914-2918, 1993.
- 8) 宮城圭輔, 関根嘉香, 出口勇次, 大西雅之, 松延邦明, 有本雄美：室内環境, **10**, 121-128, 2007.
- 9) 田中 茂, 井口 勝, 山中一夫, 山田知行, 中尾直人, 橋本芳一：分析化学, **36**, 12-17, 1986.
- 10) 河村公隆：地球化学, **40**, 65-82, 2006.
- 11) 環境省, 三菱化学安全科学研究所：平成13年度 炭化水素類に係る科学的基礎情報調査, 平成14年3月.
- 12) 東京都環境局：東京の環境2009, 41-42, 2009年7月.
- 13) 東京都環境局 光化学オキシダント対策検討会：光化学オキシダント対策検討会報告書, 平成17年2月.  
<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/attachment/oxhouku.pdf> (2013年7月30日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 14) 環境省 光化学オキシダント調査検討会：光化学オキシダント調査検討会報告書—今後の対策を見ずえた調査研究のあり方について—, 平成24年3月  
[http://www.env.go.jp/air/osen/pc\\_oxidant/conf/chosa/rep201203/01.pdf](http://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/01.pdf) (2013年7月30日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)

**Comparison of Organic Acids in Exhaust Gas from a Diesel Engine with and without a Catalyzed Diesel Particle Filter**Ikue SAITO<sup>a</sup>, Aya ONUKI<sup>a</sup>, Akio OGATA<sup>a</sup>, Mitsugu HOSAKA<sup>a</sup> and Dai NAKAE<sup>a</sup>

In 2003, the prefectural governments of Tokyo, Saitama, Chiba and Kanagawa implemented traffic restrictions on particulate matter emissions from diesel vehicles. Automobiles that emit more than the standard amount must be equipped with a diesel particulate filter (DPF) to reduce particulate matter emissions. A type of DPF that is currently widely used is a catalyst DPF (CDPF), which is equipped with an oxidation catalyst to decrease carbon monoxide and hydrocarbon concentrations in exhaust gas. In this study, volatile organic compounds (VOCs), aldehydes and organic acids (81 compounds in total) in diesel exhaust gas emitted from an experimental small diesel engine (displacement volume 309 cc) with and without a CDPF were analyzed. The highest concentrations of formaldehyde and acetaldehyde were observed in the exhaust from the small diesel engine without a CDPF. On the other hand, acetic acid and formic acid were the major ingredients of the exhaust from the engine with a CDPF. The comparison of compounds classified by functional groups showed that the use of a CDPF decreased the amount of emitted aldehydes 1/50 and made organic acids increase 3 times. In addition, the exhaust from two diesel vehicles, i.e., two 2 t used trucks that met the Japanese 2005 fiscal-year long-term exhaust emission regulations, were sampled while the vehicles were being driven at 40 km/h, and 81 chemicals were analyzed. The highest concentrations in the exhaust gas from the two vehicles were for acetic acid and formic acid, and the organic acid content was more than 60% of the total ingredients investigated. Thus, organic acids were shown to be the major components of diesel exhaust gas emitted from a small diesel engine and diesel truck engines equipped with a CDPF.

Keywords: diesel particulate filter, oxidation catalyst, exhaust gas, formic acid, acetic acid

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan