

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00515

研究課題名(和文)自動車排気ガス由来の亜硝酸(HONO)排出係数の算出

研究課題名(英文) Determination of nitrous acid emission factors from a vehicle

研究代表者

中嶋 吉弘 (Nakashima, Yoshihiro)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20419873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では申請者が製作した亜硝酸(HONO)測定用広帯域キャビティ増幅吸収分光法(IBBCEAS)測定装置を用いて、亜硝酸(HONO)の人為起源直接排出の一つである自動車排気ガスに着目し、自動車排気ガス中のHONO濃度を測定することでHONOの排出係数を算出する。現在国内で生産および使用されているガソリン自動車とディーゼル自動車、最新の排出ガス規制(平成22年排出ガス規制)より前に製造・販売されたガソリン自動車を対象とし、車種・年式・燃料などの異なる車両を対象に、排気ガスからのHONOの排出係数の差異に関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光化学オキシダント濃度の増加は大気環境における重要な問題であり、世界の主要都市でも同様の問題を抱えている。また近年光化学オキシダントの主成分であるオゾンは温室効果として作用することがわかっており、光化学オキシダントの削減は大気環境の改善と温室効果の抑制の両面で重要である。本研究で対象とした亜硝酸は光化学オキシダントの生成に關与する重要な物質であり、また最近呼吸器疾患の原因物質としても着目されている。一方で亜硝酸の大気への排出や生成過程に関しては未解明な点が多い。本研究により亜硝酸の大気への排出過程の一端が解明され、ひいては光化学オキシダント生成過程の解明の一助になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Vehicular exhaust is one of the important primary emission sources of nitrous acid (HONO). In this study, measurement of HONO in vehicular emission from gasoline and diesel vehicle, and the gasoline vehicle produced before 2010 were carried out using a chassis dynamometer combined with incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS). From the measurement of the concentration of HONO, the emission factors of HONO were determined and the differences of the emission factors for each vehicles were discussed.

研究分野：大気化学

キーワード：亜硝酸 自動車排気ガス 排出係数 光化学オキシダント

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

亜硝酸(HONO)は大気中の酸化剤である OH ラジカルを生成する物質であり、光化学オキシダントや二次有機エアロゾルなどの大気汚染物質の生成に大きく関与している。図 1 は光化学オキシダント生成反応(HO<sub>x</sub> サイクル)の概略図である。OH ラジカルの主要な生成源として、オゾン(O<sub>3</sub>)、HONO、ホルムアルデヒド(HCHO)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)などの光解離反応が知られている。HONO は他の物質と比較して長波長( $\lambda < 400 \text{ nm}$ )の光で解離し、かつ 300 - 400 nm 付近における吸収断面積が他の物質と比較して大きいことから、太陽光が弱い早朝のオキシダント生成に大きく寄与していることがわかっている。

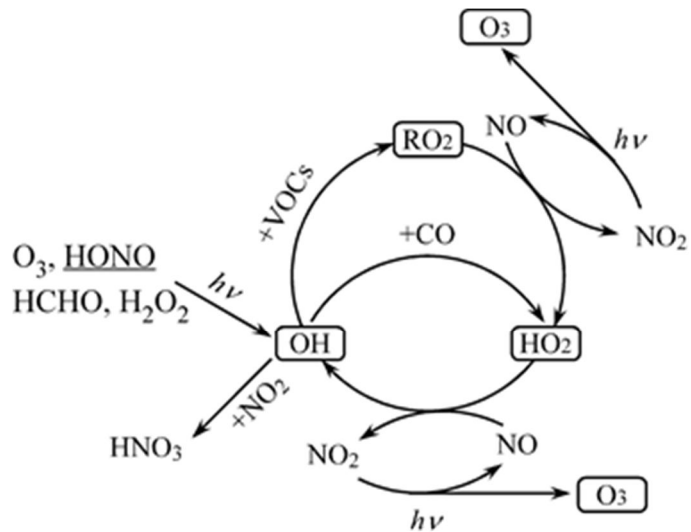


図 1：光化学オキシダント生成反応の概略図 (HO<sub>x</sub> サイクル)

我が国の光化学オキシダントの環境基準達成率は 1%未滿と極めて低く、オキシダント生成の主要な物質

である窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)および炭化水素(NMHCs)の環境基準達成率(90%以上)と比較してもその低さは顕著である。光化学オキシダント濃度の環境基準達成率が低い理由として越境大気汚染が挙げられるが、すべてを越境大気汚染で説明することは困難である。

光化学オキシダント濃度の抑制は大気質改善と温室効果気体としての対流圏オゾンの削減の観点から喫緊の課題である。光化学オキシダント濃度の抑制には従来の NO<sub>x</sub> および NMHCs の排出削減だけでなく、生成機構である HO<sub>x</sub> サイクルの詳細を解明する必要がある。OH ラジカルの生成は HO<sub>x</sub> サイクルの初期段階であり、HONO の実大気濃度と大気中への排出量の算出は実大気における HO<sub>x</sub> サイクルを解明するうえで不可欠である。また HONO は呼吸器疾患の原因物質であることが指摘されていることから、実大気における HONO の研究は大気化学のみならず健康影響の観点からも有益な知見を与える。

上記のように実大気中の HONO に関する研究は、大気汚染または温暖化としての大気化学のみならず、健康影響の面でも重要な微量成分であるにもかかわらず、これまで HONO は測定の困難さゆえに他の大気微量成分と同等のリアルタイム計測の報告例は少ない。しかし近年 HONO の新たな測定方法として広帯域キャピティ増幅吸収分光法(以下 IBBCEAS)による測定技術が開発された。申請者は国内では初めて独自に HONO 測定用の IBBCEAS を開発し、国立環境研究所と共同で自動車排気ガス中の HONO 濃度の測定と排気ガスからの HONO 排出係数の算出を行った。これまで自動車排気ガス由来の HONO 排出係数の算出は 2001 年にドイツで行われた実験のみであった。申請者は最新の自動車排気ガス規制(平成 22 年規制)に適合したガソリン自動車から排出される HONO の排出係数を算出し、同時に国内のガソリン消費量の統計データを利用して HONO の年間排出量を報告した(『研究業績』Nakashima and Kajii, (2017))。

しかしながら国内を走行する自動車のうち、本実験で使用した平成 22 年規制適合車両に対応するガソリン自動車は全体の 1/3 程度であり、残りの 2/3 は現在と比較して緩い自動車排気ガス規制に適合した車両である。またガソリン自動車以外に、NO<sub>x</sub> の排出量が多いディーゼル自動車や直噴エンジン搭載のガソリン自動車など、車種・年式・燃料などの異なる車両を対象とした HONO 排出係数の算出が不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究では HONO の人為起源直接排出の一つである自動車排気ガスに着目し、自動車排気ガス中の HONO 濃度を測定することで HONO の排出係数を算出する。現在国内で生産および使用されている自動車を対象とし、車種・年式・燃料などの異なる車両を対象に、排気ガスからの HONO の排出係数の差異に関する知見を得る。

自動車排気ガス中の HONO 濃度測定と同時に、排気ガス中の主要な微量成分である一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、総炭化水素(THCs)の濃度測定を行い、HONO 濃度と各種微量成分濃度との相関性を検証する。HONO の実大気測定では、NO<sub>x</sub> や CO などの相関性が報告されている。また HONO は NO<sub>x</sub> からの 2 次生成が報告されていることから、HONO/NO<sub>x</sub> 比は HONO の発生源の良い指標と考えられている。以上を踏まえ、自動車排気ガス中の HONO と微量成分との相関性を検証することで、実大気中の HONO の発生源に関する知見を得る。

HONO 排出係数と国内の自動車保有台数、交通量および自動車による燃料消費量などの統計データを利用することで、国内の HONO 排出量をより正確に算定することができる。得られた HONO 排出量を利用することで、光化学オキシダント生成に関するモデルシミュレーションの高精度化が期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では申請者が製作した亜硝酸(HONO)測定用広帯域キャビティ増幅吸収分光法(IBBCEAS)測定装置を用いて、排気ガス中の HONO 濃度の測定および排出係数の算出を行う。IBBCEAS を用いた HONO の濃度測定により、自動車排気ガス中の HONO を分単位での高感度リアルタイム計測が可能となる。また従来の化学反応を利用した湿式法で懸念されている、排気ガス中の他の微量成分の化学干渉

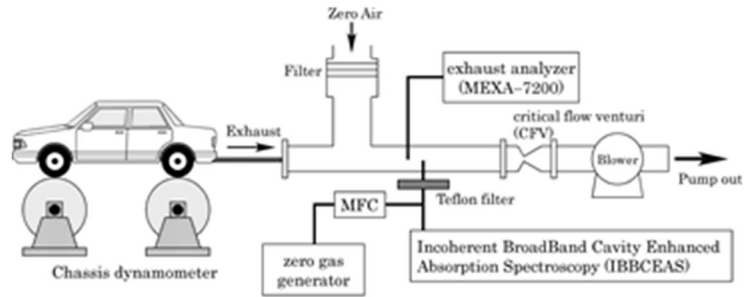


図 2：自動車排気ガス測定実験の概略図

の影響を受けずに測定することが可能となる。加えて自動車排気ガスの成分である NO<sub>2</sub> との同時測定が可能であることから、HONO と NO<sub>2</sub> との相関性を検証することが可能となる。

自動車排気ガス測定では、高温かつ高湿度である排気ガスを直接測定すると、排気ガスと外気との温度差により結露が生じるため、水溶性の高い HONO を正確に測定することができない。加えて自動車排気ガス中の微量成分濃度は、エンジンおよび排気ガス浄化装置の温度により変化する。したがって排気ガス中の微量成分濃度を再現よく測定するためには、(1)排気ガスを大量の清浄かつ低湿度の空気で希釈し、その希釈率を制御できる装置と(2)自動車走行時の周辺環境を制御する必要性が生じる。本研究では国立環境研究所(茨城県つくば市)および東京都環境科学研究所(東京都江東区)が所有するシャーシダイナモメーターおよび自動車排気ガス希釈測定装置を利用する(図 2)。なお各研究所の装置を利用するにあたり、梶井克純 京都大学教授(国立環境研究所地域環境研究センター 連携研究グループ長兼任)および星純也 主任研究員(東京都環境科学研究所)の協力を得ている。

シャーシダイナモメーターによる自動車排気ガス測定時には、都市内の走行実態を踏まえた過渡走行である JC08(総重量 3.5 t 以下の車両)または JE05(車両総重量 3.5 t 超の車両)モードでの試験走行を行い、排気ガス中の HONO 濃度の測定と排出係数の算出を行う。また早朝や日中の走行時の自動車排気ガス触媒の機能を踏まえ、上記の走行モードに排気ガス処理触媒が常温条件である『コールドモード(C)』(早朝の走行を想定)と十分加熱された『ホットモード(H)』(日中の走行を想定)での測定を加える(JC08(C/H)または JE05(C/H)モード)ことで、異なる排気ガス処理触媒の温度条件による HONO 排出係数の変動を明らかにする。上記の 2 種類の走行モードに加えて、東京都が独自に作成した東京都心を想定した走行モードである 11 種類の『東京都実走行モード』の中から、渋滞走行を想定した走行モード(東京都 No.2)さらに定速走行(60 km/h と 100 km/h)による排気ガス測定を行い、自動車の加減速に伴う HONO 排出係数の変動を明らかにする。

### 4. 研究成果

本研究では申請者が製作した亜硝酸(HONO)測定用広帯域キャビティ増幅吸収分光法(IBBCEAS)測定装置を用いて、亜硝酸(HONO)の人為起源直接排出の一つである自動車排気ガスに着目し、自動車排気ガス中の HONO 濃度を測定することで HONO の排出係数を算出する。現在国内で生産および使用されている自動車を対象とし、車種・年式・燃料などの異なる車両を対象に、排気ガスからの HONO の排出係数の差異に関する知見を得る。

初年度は直噴エンジンを搭載した自動車またはディーゼルエンジンを搭載した自動車(普通乗用車)を対象とした HONO 濃度測定と排出係数の算出を行う予定であった。しかし HONO 測定に使用する IBBCEAS の部品が破損し、またこの部品が販売中止となったため代替品の購入と代替品の規格に合わせた装置の改造と修繕に時間を要することとなった。また IBBCEAS の故障に加えて申請者が所有する NO<sub>x</sub> 計の感度低下による修繕および自動車排気ガス測定に使用するシャーシダイナモメーターの故障も発生した。以上の通り研究全体に関係する装置が不調となり、これらの修繕に時間を要したため、本年度は研究を進めることができなかった。

2 年目はディーゼルエンジンを搭載した自動車(普通乗用車)およびディーゼルトラックを対象とした HONO 濃度測定と排出係数の算出を行った。測定の結果ディーゼル自動車排気ガス中の HONO 濃度測定と排出量の算出に成功した。ディーゼル自動車の HONO 排出量はガソリン自動車と比較して、1-2 桁程度高かった。一方で NO<sub>x</sub> も 1-2 桁程度の高い排出量を示したことから、HONO/NO<sub>x</sub> 比はガソリン自動車と同程度となった。ガソリン自動車では主に排気ガス処理触媒の機能が低いコールドモードより、暖気走行により排気ガス処理触媒の機能が向上しているホットモードにおいて、排気ガス中の HONO 排出量が高い傾向を示した。一方でディーゼル自動車では、コールドモードにおける HONO 排出量の方が高い傾向を示した。ディーゼル自動車には粒子状物質(PM)の排出抑制を目的とした PM 除去フィルター(DPF)が設置されており、DPF にトラップされた粒子を高温の排気ガスで除去する機構が備わっている。この DPF 処理の頻度により、

排気ガス中の HONO 排出量が異なる傾向を示すことが解った。この結果よりディーゼル排気ガスでは DPF 上の粒子（特に煤などの BC と想定される）上での HONO 生成過程が、ディーゼル排気ガス中の HONO 排出量の増加に寄与している可能性が示唆された。

最終年目は最新の自動車排出ガス規制（平成 22 年排出ガス規制）より前に製造・販売されたガソリン自動車 2 台（普通乗用車と軽乗用車それぞれ 1 台ずつ）を対象とした HONO 濃度測定と排出係数の算出を行った。平成 22 年排出ガス規制前の車両は国内のみならず、海外にも輸出され現地で使用されており、当該地域における自動車排気ガス由来の HONO の寄与を検討するうえで重要である。その結果、測定した 2 台の自動車間で HONO 濃度と排出係数ともに値の差が 10 倍以上生じた。本研究で推定した HONO の排出係数と、最新の自動車排出ガス規制に適合したガソリン自動車およびディーゼル自動車と比較すると、平成 22 年排出ガス規制前の自動車が最新のディーゼル自動車と同等またはそれ以上の排出がみられた。

一方で最終年度の車両実験では、2 台の試験車両しか調達できず、また 2 台間で値の差が 10 倍以上生じたことから、本研究で求められた排出係数値と先行研究の排出係数値の間で生じた値の差が最新の自動車排出ガス規制の影響であるかは、さらに試験車両台数を増やして調査する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sathiyamurthi Ramasamy, Yoshihide Nagai, Nobuhiro Takeuchi, Shohei Yamasaki, Koki Shoji, Akira Ida, Charlotte Jones, Hiroshi Tsurumaru, Yuhi Suzuki, Ayako Yoshino, Kojiro Shimada, Yoshihiro Nakashima, Shungo Kato, Shiro Hatakeyama, Kazuhide Matsuda, Yoshizumi Kajii	4. 巻 184
2. 論文標題 Comprehensive measurements of atmospheric OH reactivity and trace species within a suburban forest near Tokyo during AQUAS-TAMA campaign	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 166-176
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.035">https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.035</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中嶋吉弘, 鶴丸央, Ramasamy Sathiyamurthi, 坂本陽介, 加藤俊吾, 定永靖宗, 中山智喜, 宮崎雄三, 望月智貴, 和田龍一, 松田和秀, 梶井克純	4. 巻 52
2. 論文標題 夏季東京都市郊外部におけるガス状グリオキサール濃度測定と発生源の検討	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 大気環境学会誌	6. 最初と最後の頁 167-176
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakayama T., Kuruma Y., Matsumi Y., Morino Y., Sato K., Tsurumaru H., Ramasamy S., Sakamoto Y., Kato S., Miyazaki Y., Mochizuki T., Kawamura K., Sadanaga Y., Nakashima Y., Matsuda K., Kajii Y.	4. 巻 171
2. 論文標題 Missing ozone-induced potential aerosol formation in a suburban deciduous forest	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 91-97
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.014">http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.014</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 豊田瑛大・鶴丸央・齊藤伸治・星純也・中嶋吉弘
2. 発表標題 春季東京都市心部における亜硝酸の大気観測測定
3. 学会等名 第59回大気環境学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸山佳希・守屋強夫・松岡雅也・定永靖宗・藤井富秀・竹村真莉奈・松岡航平・黎珈汝・河野七瀬・中川真秀・坂本陽介・ラマ サ ミーサティ アムルティ・佐藤圭・吉野彩子・高見昭憲・中山智喜・加藤俊吾・梶井克純・中嶋吉弘
2. 発表標題 夏季つくば市におけるガス状グリオキサールの大気観測と生成源の検討
3. 学会等名 第59回大気環境学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋吉弘, 定永靖宗, 齊藤伸治, 星純也
2. 発表標題 東京都心部における冬季亜硝酸濃度測定と発生源寄与の検討
3. 学会等名 第58回大気環境学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 豊田瑛大, 國分優孝, 齊藤伸治, 星純也, 中嶋吉弘, 松田和秀
2. 発表標題 東京都心部における大気中亜硝酸濃度測定
3. 学会等名 第58回大気環境学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 豊田瑛大, 國分優孝, 齊藤伸治, 星純也, 定永靖宗, 梶井克純, 中嶋吉弘
2. 発表標題 東京都心部における大気中亜硝酸濃度測定
3. 学会等名 第23回大気化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋吉弘
2. 発表標題 亜硝酸(HONO)の発生源と大気動態に関する研究
3. 学会等名 大気環境学会近畿支部人体影響部会2017年度セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考