

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：82655

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26740027

研究課題名（和文）自動車起源の微量有害成分 - ニトロフェノール類の測定法確立と排出実態分析への応用

研究課題名（英文）Establishments of a determination method for nitrophenols from automobile exhaust gases and its application for investigating the actual status of the emission

研究代表者

小鹿 健一郎 (KOSHIKA, Kenichiroh)

独立行政法人交通安全環境研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：50597482

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ディーゼル車の排出ガスに含まれるニトロフェノール類の定量手法を確立し、排出ガス後処理システムの異なる車両を試験し、その排出量を比較することで、車両からのニトロフェノール類の排出が今後増加傾向であるか調査した。定量手法の確立では、固体成分に加え、ガス成分を捕集することで、車両からの全排出量を測定できるようになった。また、ニトロフェノール類の排出傾向では、ディーゼルパティキュレートフィルターを装着した車両からの排出量が大幅に低下し、今後排出量は減少傾向であることが予想された。

研究成果の概要（英文）：In this research, emission trends for nitrophenols were estimated based on the investigation of nitrophenols from automobile exhaust gases using a new determination method. The determination method including both solid sampling and gas sampling was established for measuring a total amount of nitrophenols in automobile exhaust gases. The emission of nitrophenols was estimated to be decreased with installing a diesel particulate filter to the after treatment systems in vehicles.

研究分野：自動車

キーワード：自動車排出ガス 排出ガス分析 ニトロフェノール GC-MS

1. 研究開始当初の背景

(1) ニトロフェノール化合物類は、強い血管弛緩作用や内分泌系への影響が報告されており、それらは自動車排出ガスにも含まれることが定性的に知られているが、その排出実態についてほとんど解明されていない。自動車は普及台数も多く、人々の生活に密着した身近な乗り物であることから、排出状態や排出量を知ることは緊急を要する課題である。

(2) 一方、近年、自動車の排出ガスの成分・性状はディーゼル微粒子捕集フィルター(DPF)をはじめとする後処理技術の導入により大きく変化し、旧型車両で実施していたサンプリング手法を最新排出ガス規制適合車両に適用すると正確な値を求めることができないという深刻な事例が発生している。微量成分の正確な測定には、排出ガス性状を考慮した手法検討が必要であった。

2. 研究の目的

本研究は、自動車排出ガス中の微量有害成分であるニトロフェノール類の定量手法を確立し、その手法を用いて『自動車起源の排出実態』を明らかにすることを目的とする。本研究では、旧型の車両だけでなく、最新排出ガス規制適合車両にも対応したサンプリング手法を検討、車両からの正確な排出量を調査する。このとき、後処理技術別に試験車両を選定し、系統的に試験することで排出量と後処理技術などの関係についても初めて明らかにする。



図 1. 本研究で測定対象としたニトロフェノール類

3. 研究の方法

(1) 定量手法の検討と確認
GC-MS を用いて、ニトロフェノール類の定量が行えるように、シリルエーテル化試薬を用いたニトロフェノールの誘導体化について検討を行った。また、フィルターおよび合成吸着剤を用いた車両からのニトロフェノール類の採集方法および抽出・濃縮方法についても検討を行った。

本手法の定量的妥当性の確認として、フィルターから合成吸着剤への移行試験を行った。流量をコントロールした空気をニトロフェノールが付着したフィルターに通し、ニトロフェノールを合成吸着剤に段階的に移行させた。その後、フィルターに残ったニトロフェノール類と合成吸着剤に移行したニトロフェノール類の量を定量した。

(2) 車両からの排出量の測定と後処理技術と

の関係性検討

後処理装置の異なる 3 台のディーゼル車両(重量車)を試験し、そのニトロフェノール類の排出量の比較を行った。3 種類の後処理装置の構成は、酸化触媒のみ(試験車両 A)、酸化触媒+DPF(試験車両 B)、酸化触媒+DPF+NOx 選択還元触媒(試験車両 C)であった。

後処理技術組み合わせ

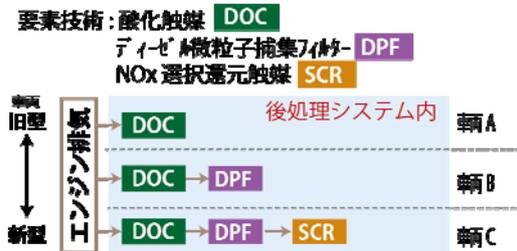


図 2. 試験車両における後処理装置内の構成

車両の走行は台上試験装置上で行い、走行試験モードは国内の重量車排出ガス試験で用いられる JE05 モードを使用した。

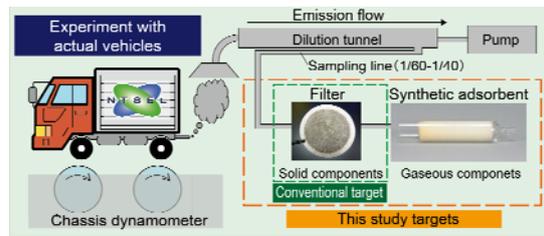


図 3. 車両からの排出量試験の概略図

4. 研究成果

(1) 最新規制対応車両からも正確な測定が行えるようにニトロフェノール類の計測手法を検討した。ニトロフェノール類は GC-MS を用いた高感度の直接測定が困難であったため、シリルエーテル化試薬を用いて誘導体化することにより高感度での測定に成功した。このとき、投入するシリルエーテル化試薬の当量および反応時間について検討を行った。

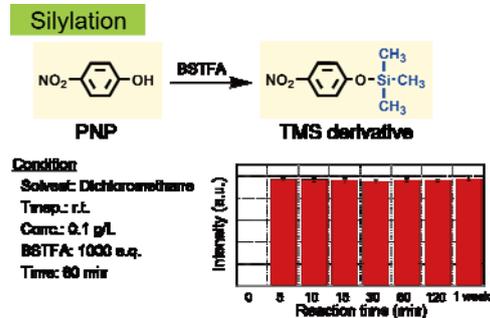


図 4. シリルエーテル化時の反応時間を含めた条件検討の様子

また、排出ガスに含まれる固体成分、気体成分の捕集剤として、フィルターおよび合成吸着剤をそれぞれ選択し、ニトロフェノール類

を含むジクロロメタンを添加し、高速抽出機をもちいた際の抽出条件について検討を行った。ニトロフェノール類の総合収率は9割以上であり、収率高く定量できる手法を確立した。

ニトロフェノール類のフィルターから合成吸着剤への移行試験を行い、定量手法の妥当性を検証した。フィルターに5000 ng 添加したニトロフェノール類は、フィルターを通過する空気が増加するにつれて減少し、フィルターの後段に設置された合成吸着剤からのニトロフェノールの検出量は増加した。またこのとき、フィルターと合成吸着剤から検出されたニトロフェノール類の量を合計すると当初フィルターに添加した量とほぼ一致し、定量手法の妥当性が検証された。

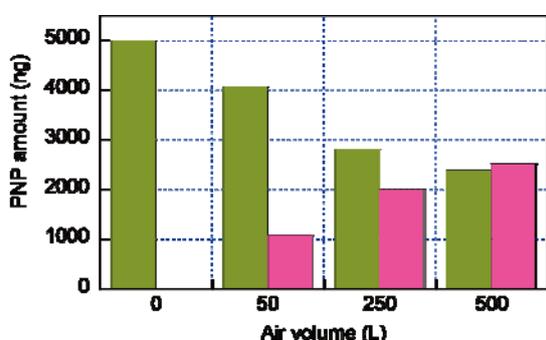


図 5. フィルターから合成吸着剤への移行試験によるニトロフェノール類 (PNP) の定量性の確認

(2) 前述の定量手法を用いて、車両からの排出量調査を行った。最新規制適合車両である試験車両 C からのニトロフェノール類の排出量の定量結果について図 6 に示す。対象のニトロフェノール類は全て、フィルターに比べ合成吸着剤から多く検出された。これにより車両からの全排出量を知るためには、サンプリング手法としてフィルターと合成吸着剤を組み合わせることが有効であることが実車を対象とした試験においても示された。

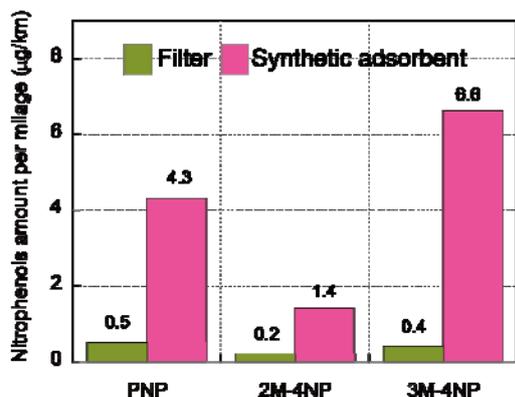


図 6. 最新規制適合車両 C からのニトロフェノール類排出量

車両別に排出量を比較し、後処理技術との関係性について検討を行った。車両 C からのニトロフェノール類の排出量は、車両 B の排出量とほぼ同程度であった。一方、車両 A の排出量は車両 C の排出量に比べ約 10 倍程度排出量が大きかった。このことから、ニトロフェノール類の排出量削減に DPF が大きく貢献していることが予想された。

DPF はディーゼル排出ガスに含まれる粒子状物質の低減を目的に導入された後処理技術であるが、この DPF がニトロフェノール類の低減にも大きな効果を果たしている可能性が示唆された。また、近年の規制強化により国内に流通している多くの車両に DPF が搭載されていることから、今後自動車を起源とするニトロフェノール類の排出は減少傾向になると予想された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

① “A sampling method for p-nitrophenol in diesel exhaust emissions from actual vehicles meeting the newest regulation” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, (2015. 12, Honolulu, USA)
Kenichiroh Koshika, Shigeo Hori

② “Determining Nitrophenols in Diesel Exhaust Emissions from Heavy-duty Vehicles” Society of Environmental Toxicology and Chemistry (2016. 11, Orlando, USA)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小鹿 健一郎 (KOSHIKA Kenichiroh)
交通安全環境研究所・自動車研究部・研究
員
研究者番号：50597482