- 課題名 S2-06 PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタ イム計測
- 課題代表者名 猪俣 敏 (独立行政法人国立環境研究所 地球環境研究センター 地球大気化学研究室 主任研究員)
- 研究実施期間 平成21~23年度
- 累計予算額 71,125千円(うち23年度 23,625千円) 予算額は、間接経費を含む。

研究体制

(1) PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

((独)国立環境研究所)

(2) レーザー光イオン化法を用いたニトロ有機化合物の新規検出法の開発 (広島大学)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

ディーゼルエンジンは、熱効率が高くCO₂排出量が低いという特徴をもつ一方、PM(粒子状物質) およびNO_x(窒素酸化物)を多く排出するため、大気汚染や健康影響の観点からPMおよびNO_xの排出 量の大幅削減が強く求められている。そこで、燃焼技術、後処理技術、燃料・潤滑油性状の改善とい ったディーゼル排ガス低減技術の取り組みがなされている。しかしながら、最新の報告では、後処理 装置の部分で人体に有害と考えられるニトロ有機化合物の予期せぬ生成の可能性が示唆されている。 その生成はエンジンの稼働状況・運転条件に大きく依存するものと考えられ、排ガス中のニトロ有機 化合物の排出状況に関するデータを収集するには、秒のオーダーでの濃度変化をリアルタイムに計測 することが必要である。従来、排ガス中の有機化合物の成分分析には、ガスクロマトグラフィー(GC) や液体クロマトグラフィー(LC)が用いられ、いずれの手法も捕集して分析するため、排ガス中ニト

ロ有機化合物の平均的な描像しか わからない。刻々と運転条件が変 化する中で、どのような運転条件 の際にニトロ有機化合物が多く排 出されるか等、速い時間スケール での排出特性を把握することがで きれば、削減に向けた対策が可能 となる。それには、排ガス中ニト ロ有機化合物をリアルタイムで測 定できる装置の開発が必要である。



2. 研究開発目的

サブテーマ1では、独立行政法人国立環境研究所(国環研)で自主開発した陽子移動反応一飛行時 間型質量分析計(PTR-TOFMS)の質量分解能(M/△M)は100程度であるため、分子数100程度のもの しか質量数1を分離して見られないため、高質量分解能化を行い、質量数400程度のものを分離できるよう にする(たとえば、1-ニトロピレンの分子量は247)。ディーゼル車排ガスの分析実験は、独立行政法人交 通安全環境研究所(交通研)で開発する分光的手法を用いた装置と比較を行うため合同で実験を行う。我々 の装置を交通研に持っていき、交通研所有のシャシーダイナモメータ稼働下でのディーゼル車排ガス中 のニトロ有機化合物の多種類を陽子移動反応一質量分析計を用いてリアルタイムで検出・定量する。 そして、ニトロ有機化合物の排出特性(種類・(全)量・性状)を把握する。

また、上記質量分析法では質量数が全く同じである異性体は区別できないため、サブテーマ2では、 分光法と質量分析法を組み合わせることで異性体も区別可能な新規の選択的なリアルタイム計測の装 置開発に挑戦する。具体的には、レーザー光イオン化法を利用した質量・反跳速度同時測定法を開発 し、ニトロ有機化合物検出への適応性を評価する。

3. 研究開発の方法

(1)PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

シャシーダイナモメータ実験は、 交通安全環境研究所の施設で、S2-05 課題「超高感度分光法によるニトロ 化合物リアルタイム検出器の開発 (課題代表:山田裕之(交通安全環 境研究所))」と合同で行った(図 2)。後処理システムの異なるディ ーゼル車とガソリン車を用い、過渡 走行モードで試験を行った。走行す る自動車のテールパイプから排出 される排ガスは、希釈トンネルで希 釈され、その希釈された排ガスを PTR-(TOF)MS装置に導入してリア ルタイム計測を行った。粒子に関し て、石英繊維フィルターに捕集をし、 加熱脱着(TD)-GC/MS、LC/MSで分 析を行った。また、PTR-TOFMSに よる粒子状有機化合物のリアルタ



図2 シャシーダイナモメータを用いた試験の概念図

イム計測も挑戦した。PTR-TOFMSのインレット部に加熱部を取りつけ、粒子成分を気化させて検 出することを試みた。さらに当初の予定にはなかったが、シャシーダイナモメータ実験結果を踏ま え、ニトロ有機化合物の実大気への排出状況を把握するため交通量の多い沿道での観測を行った。そ して、実際の沿道大気での濃度レベルも踏まえて健康リスクを評価した。

(2)レーザー光イオン化法を用いたニトロ有機化合物の新規検出法の開発

ニトロ有機化合物は紫外光を照射すると光分解を起こしてしまうので、ソフトなイオン化である光 イオン化での検出には不向きな化合物である。しかし、光解離散乱分布パターンから親分子を同定す ることで、光イオン化に伴う分子解離の問題を克服して、かつ異性体の分離検出が可能な高感度光イ

オン化質量分析法として、反跳速度ベクトル測 定装置を開発した。計画期間の初年度に測定装 置の開発とその性能評価を行ったのちには、共 同サブグループのシャシーダイナモメータ実験 の結果から示されたニトロメタン(CH₃NO₂)を 検出対象に設定し、さらにその異性体である亜 硝酸メチル(CH₃ONO)を区別した高感度検出 により、本手法の有用性を実証することを目指 した。また、リアルタイム計測法への展開に向 けて、測定する特徴的散乱分布条件の基準評定 と、実際に得られた散乱分布に適用する相関ア ルゴリズムの評価を、第2,3年度の目標として 開発を進めた。



図3 反跳速度ベクトル測定装置(概略図)

4. 結果及び考察

(1)PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

シャシーダイナモメータ実験 ディーゼル車からどのようなニトロ有機化合物が排出されているか を調べるため、まずは定常走行時のPTR-MSの質量スペクトルを測定した。平成15年(新短期)規制に 適合している酸化触媒が装着された車両(以下、DOCと呼ぶ)の結果を図4(a)に示す。排ガスと して多種類の揮発性有機化合物が排出されているため、ほとんどの質量数(陽子が付加したイオン なので奇数)にシグナルを検出した。陽子が付加したニトロ有機化合物のシグナルは偶数に現れるこ とを利用して、図4(b)のようなプロットをしてみた。図4(b)は、偶数の質量数のイオン強度をひとつ 前の奇数の質量数のイオン強度で割ったものである。普通の有機化合物は奇数の質量数にイオンシグ ナルを与え、安定同位体として¹³Cが1%存在するので、隣の偶数の質量数にそれに相当するイオンシグ ナルが存在する。その強度はCの数に対応し、質量数200まででは、Cの数としては16程度である。そ

のため、図4(b)のプロットでは、偶数の質量数のイ オンシグナルが¹³C由来のみとすると、質量数が小さ いほうから大きいほうになるにつれ、0.01から0.16 に徐々に増加するものの考えられる。しかし、実際 得られたものは、いくつかの質量数で高い比のもの が見つかった。これらは窒素原子を含む化合物のイ オンシグナルと考えられる。異常に比の値が高かっ た質量数は、42、46、54、62、78、92、140、154、 156、168、182、196だった。質量数42、54、62、 78、92、140はそれぞれ、アセトニトリル、アクリ ロニトリル、ニトロメタン、硝酸メチル、硝酸エチ ル、ニトロフェノールにプロトンが付加したイオン に帰属できる。また、質量数46は硝酸メチル、硝酸 エチルからのフラグメントイオンと考えられる。さ らに、質量数154、168、182、196と、質量数140か ら14おきのイオンシグナルに相当するので、これら はニトロフェノール (質量数140) にアルキル基 (メ チル基やエチル基など)の置換基がついたもののシ リーズが検出されたものと考えられる。また、質量 数156はジヒドロキシニトロベンゼンと考えられる。 このように、ニトロ有機化合物として、ニトロメタ ンとニトロフェノール類が排出されていることを 捉えた。そこで、これらのニトロ有機化合物に注目 して、過渡走行モードでの排出特性について調べた。 図 5 (a)に、PTR-MSで計測されたベンゼン、アセ

トン、酢酸、ニトロメタン、ニトロフェノールの時 間変化の様子を示してい る。ニトロメタンの排出 は、ベンゼンやアセトン とよく似ており、加速時 の瞬間に多く排出されて いるのと、高速定常走行 時にも定常的な排出があ ることもわかる。一方、 ニトロフェノールの排出 特性は、ニトロメタンの ものと全く異なり、長く 加速し、高速走行になる 時が主で、ピークもブロ ードであることがわかる。 車両DOCの酸化触媒をは ずして試験した時の結果 が図5(b)である。ニトロ メタンは同様の排出があ るのに対し、ニトロフェ ノールの排出はなくなっ た。このことから、ニト ロフェノールは後処理シ







図 5 (a) JE05走行モードでの車両DOCのニトロ有機化合物の排出状況 と(b) 酸化触媒をはずした時の状況

ステムの酸化触媒のところで生成されている決定的な証拠を得た。図5(b)で、酢酸も劇的に減っている ことがわかる。このような酸化されて生成される化合物も酸化触媒のところで生成されていると思わ れる。これに対してニトロメタンは、車両速度・加速度依存の排出特性がCOやベンゼンと似ていたこ と、酸化触媒をはずしても同様に排出されていたこと、さらに他の車両でも排出が確認されたことか ら、エンジン燃焼のところで生成されていると考えられた。 同様の測定を平成15年(新短期)規制に適合しているディーゼルPM・NO_x低減触媒システムが装着 された車両(DPNR)、平成17年(新長期)規制に適合している尿素SCRシステムが装着された車両 (SCR)とガソリン車(gasoline)について調べた。試験は何度か繰り返し、再現性があることは 確認している。検出されたニトロ有機化合物とその排出係数について表1にまとめている。図5お よび表1の結果はホットスタートのものであるが、コールドスタートの試験も行い、ホット

表 1 シャシーダイナモメータ実験結果と沿道での観測結果のまとめ

		JE05-ho	ot平均		JC08-hot 一 平均			G:ガス状 A: 粒子状	I
	DOC 希釈率~58	w/o DOC 希釈率 ~ 58	DPNR 希釈率~14	SCR 希釈率~61	Gasoline 希釈率~40	Roadside	毒性		
NMe	G: 2 mg/km A: -	G: 2 mg/km A: -	G: 0.1 mg/km A: -	G: 3 mg/km A: -	G: 0.02 mg/km A: -	G: 0.1 ppbv (ave) 5 ppbv (max) A: -	急性毒性 : 0.5-5g ACGIH TLV: TWA 発がん性分類 : 2	/kg体重(ヒト、経口) 20 ppm B	
4NPh	G: 0.3 mg/km A: 10 μg/km	G: 0.03 mg/km A: 0.9 μg/km	G: 5 μg/km A: 3.2 μg/km	G: 0.01 mg/km A: 0.8 μg/km	G: 1 μg/km A: 0	G: 0.2 ppbv (max) A: -	NOAEL: 1.8mg/kg NOAEL: 0.077mg	:/day (ヒト、経口) /m³ (ヒト、吸入)	
PNMC	G: 検出(未定量) A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:90mg/	/kg体重(マウス、腹肌	控)
PNOC	G:検出(未定量) A:0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:390mg	g/kg体重(マウス、経	D)
DHNB	G: 0.03 mg/km A: +	G:3 μg/km A:-	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.2 ppbv (max) A: -	-		
9NAn	G: - A: 1.4 μg/km	G: - A: 0.97 μg/km	G: - A: 0.02 μg/km	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: -	リンパ細胞(ヒト) 哺乳類体細胞中	への遺伝毒性 の変化	
1NPyr	G: - A: 1.4 μg/km	G: - A: 0.2 μg/km	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: <0.01 μg/km	G: - A: -	生殖細胞変異原 発がん性分類:2	性:DNA損傷 B	
NBenz	G: - A: -	G: 0 A: -	G: - A: -	G: 0.02 mg/km A: -	G: - A: -	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性 : 0.5g/k ACGIH TLV: TWA 発がん性分類 : 2	g体重(ラット、経口) 1 ppm B	
NTol	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:0.9g/k	g体重(ラット、腹腔)	
NNaph	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.2 ppbv (max) A: -	急性毒性:86mg/	/kg体重(ラット、腹腔	!)

NMe: Nitromethane, 4NPh: 4-Nitrophenol, PNMC: p-Nitro-m-cresol, PNOC: p-Nitro-o-cresol, DHNB: Dihydroxynitrobenzene, 9NAn: 9-nitroanthracene, 1NPyr: 1-Nitropyrene, NBenz: Nitrobenzene, NTol: Nitrotoluene, NNaph: Nitronaphthalene

スタートとの違いも考察した。詳しくは詳細版に記載している。

粒子状ニトロ有機化合物に関しては、フィルター捕集して分析した結果、LC/MSでは4-ニトロフ ェノール、p-ニトロ-m-クレゾール、p-ニトロ-o-クレゾール、1-ニトロピレンを検出した。TD-GC/MS は、1-ニトロピレン、4-ニトロピレン、2&3-ニトロフルオランセン、9-ニトロアントラセンを検出 した。TD-GC/MSではニトロ多環芳香速炭化水素(nitro-PAH)以外に12種類のPAH、9種類のoxy-PAH、 3種類のmethyl-PAHについても定量を行った。両手法で定量した1-ニトロピレンに関して、良い一 致が見られた。LC/MSで定量されたニトロフェノール類は、PTR-MSでガス状でも検出されており、 ガス成分の影響が大きいことが示唆され、特にニトロクレゾールはほとんどがガス成分と考えられ た。ニトロフェノールは粒子成分はガス成分の数%であった。ニトロPAHに関しても低沸点のもの はガス成分の寄与があり、1-ニトロピレンで0.2%、9-ニトロアントラセンで7.3%がガス成分であっ た。車両DOCでの粒子状ニトロ有機化合物の量は他の車両に比べ高かった。また、oxy-PAHはPAH より濃度が高く、ニトロPAHもPAHと同濃度レベルであった。酸化触媒をはずした実験(w/o DOC) では、ニトロPAH、oxy-PAHの減少が見られ、酸化触媒のところで、これらの化合物が生成されて いることを示すデータが取れ、この結果はPTR-MSで測定されたガス状成分の結果と整合する結果 であった。

PTR-TOFMSを用いた粒子状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測 粒子状でもニトロ有機化合物 の排出が確認されたことから、どういう走行時に排出されるかを調べるため、PTR-TOFMSによるニト ロ有機化合物のリアルタイム計測に挑戦した。インレット部分にガラス製のらせん状のラインを取り つけた粒子加熱部を作り、"加熱有り"/"加熱無し"で、"ガス状+粒子状の和"/"ガス状のみ" を測定した。図6に、車両DOCでのPTR-TOFMS結果を示す。"Gas & Aerosol"が粒子加熱部を加熱し た時のデータ、"Gas"が粒子加熱部を加熱していない時のデータである。図6(a)に示すように、M149 のイオンシグナル(ペンタメチ ルベンゼンと帰属可能)では、 加熱した時のほうが、高速走行 時にシグナルが強くなる結果 となった。このことは、粒子状 成分をリアルタイムに計測で きていることがわかった。エア ロゾル質量分析計を用いて、同 じ車両DOCで粒子状有機成分 のリアルタイム計測を行った 時、高速走行時のみに排出があ ったが、その結果と一致した。 一方、粒子中に見られていたニ トロフェノール(図6(b)、



M140)の場合、高速走行への 図6 PTR-TOFMSによる粒子状成分検出結果。(a)M149、(b)M140 加速時にガス状として排出されていることは、以前のPTR-QMSでの結果(図5(a))を再現しているが、 粒子状成分の検出はできなかった。それは、表1にあるように、粒子状成分はガス状成分の数%である ため、その差をリアルタイム計測では測定できなかったのだと思われる。

沿道での実大気観測 シャシーダイナモメータ実験で得られたニトロ有機化合物の知見を検証し、 また実際の環境での状況を把握するため、国立環境研究所が持つ川崎の産業道路沿いの池上新町交差 点の観測施設で、ガス状のニトロ有機化合物の集中観測を行った。図7に、シャシーダイナモメータ

実験でガス状での排出が 確認されたニトロメタン、 ニトロフェノール、ニトロ クレゾール、ジヒドロキシ ニトロベンゼンの日変化 の様子を、NO_x(NO)、 CO、交通量の日変化の様 子とともに示す。

ニトロメタンの日変化 の様子は、NO_xの日変化の 様子に酷似していること がわかる。ニトロメタン濃 度の0.4 ppbv程度のふら つきは、検出下限値を考え ると有意な変化である。そ の変動は周期的で、その周



図7 沿道でのニトロ有機化合物の日変化の様子

期は交差点の信号の切り替わりの周期に同期していることが今回の観測からわかった。濃度が高くな るのは、直進車が通り過ぎた後で、これはシャシーダイナモメータ実験で、高速定常走行時にニトロ メタンの排出があった点と整合する。それ以外に図中に赤い星印で示したように、たまに大きな排出 があった。これらの排出は、左折車が発進するときの加速時のものを捉えたものであり、シャシーダ イナモメータ実験で加速時にニトロメタンが排出された特徴とも一致する。

一方、シャシーダイナモメータ実験で捉えたニトロフェノール類に関しては、通常はノイズレベルであるが、青い星印で示したように、たまに有意なイオンシグナルを検出した。このことは、ニトロフェノール類はそういうものを排出する後処理システムが装着された車両が通過した時に検出されていることを意味し、ニトロフェノール類の排出が後処理システムに依存するというシャシーダイナモメータ実験の結果とこちらも一致する。

また、シャシーダイナモメータ実験でははっきりとは排出を捉えていなかった、ニトロベンゼン、 ニトロトルエンなどのニトロ芳香族炭化水素類も、通常はノイズレベルであるが、たまに有意なイオ ンシグナルが検出された。このような検出のされ方をしたことから、ニトロ芳香族炭化水素類もその 排出は、ニトロフェノール類と同様に、後処理システムに依存すると考えられた。

以上の観測結果も表1にまとめている。

ニトロ有機化合物の排出レベルのまとめと健康影響に関する考察 本プロジェクトで検出されたニ

トロ有機化合物とその排出レベル、代表的な毒性を表1にまとめている。

ニトロメタンは発がん性に関して、国際がん研究機関(IARC)で2B(人間に対しておそらく発がん 性があると考えられる物質(証拠が比較的十分でない物質))に分類されている。ただし、ユニット リスクに関する報告はない。動物実験の結果を踏まえた許容濃度をACGIH(米国産業衛生専門家会議) は、労働者が1日8時間及び週間40時間程度で日常的に暴露しても悪影響が現れないであろうと判断さ れる濃度(TWA)として、20ppmと勧告している。沿道大気でも、通常1ppbv以下の濃度レベルであっ たことから、許容濃度より4桁以上低い濃度レベルであった。

4-ニトロフェノールの毒性評価として、環境省の「化学物質の環境リスク評価 第4巻」の中で、暫 定無毒性量(NOAEL)として、経口曝露で1.8 mg/kg体重/day、吸入曝露で0.077 mg/m³と設定してい る。シャシーダイナモメータ試験で、4-ニトロフェノールは、ガス状及び粒子状での排出が確認されて いる。両者とも吸入曝露になり、暫定無毒性量の0.077 mg/m³は14 ppbvに相当する。沿道大気で観測 された濃度は、ピーク値で0.2 ppbvなので、実際には2桁からそれ以上低い濃度レベルであると考えら れる。一方、粒子状については実大気観測は行わなかったので濃度レベルはわからないが、シャシー ダイナモメータ試験の結果から、ガス状成分の多くても数%程度であったので、粒子状成分のみの量と しては、暫定無毒性量の4桁からそれ以上低い濃度レベルであると考えられる。トータルして考えると、 ガス状成分が大多数を占めるので、ガス状成分の濃度で評価すればよいと考えられる。

ニトロベンゼンに関して、反復投与毒性の吸入曝露でのNOAELが8ppb、生殖・発生毒性の吸入曝露 でのNOAELが75ppbと報告されている。発がん性に関して、IARCで2Bと分類されており、閾値ありの 場合のNOAELは37.5 ppb、閾値なしの場合、ユニットリスクが4×10⁻⁵ (µg/m³)⁻¹と報告されている。ユ ニットリスクは、ベンゼンの値よりも大きい(ベンゼンは、(2.2~7.8)×10⁻⁶ (µg/m³)⁻¹)。生涯過剰発 がんリスクをベンゼンとニトロベンゼンで比較してみる。ベンゼンの観測期間中の平均濃度は1 ppbv (3.4 µg/m³) であったので、ベンゼンのユニットリスクを5×10⁻⁶ (µg/m³)⁻¹)とすると、生涯過剰発が んリスクは2×10⁻⁵ (5万人に1人の確率でがんになる)と計算される。一方のニトロベンゼンに関して は、ピーク時の濃度0.1 ppbv (0.5 µg/m³)で計算すると、生涯過剰発がんリスクは2×10⁻⁵ (5万人に1 人の確率でがんになる)となり、ベンゼンと変わらないことになる。しかし、ピーク濃度がずっと続 くわけではなく、実際、観測期間で平均すると0.001 ppbv程度以下であったので、平均濃度で考える と、生涯過剰発がんリスクは2桁低い値になる。

以上、代表的なものを考察したが、詳細版では全てのものについて考察しているので、そちらを参 考にしてほしい。総じて、大部分の健康リスク評価のデータがないため推察の部分が多いが、現状で 影響がありそうな濃度レベルではなさそうであるとまとめられると思う。ただし、ニトロベンゼンに 関しては、ユニットリスクの値が大きいこと、また、ニトロフェノールは、ニトロメタンを除いたニ トロ有機化合物の中で排出が多かったことから、注意は必要と考えられる。ニトロフェノールはガス 状・粒子状両方で排出されているが、量的にはガス状成分が大多数であることがシャシーダイナモメ ータ試験で明らかとなった。ニトロベンゼンに関しては、沸点が211℃と4-ニトロフェノールの沸点 279℃に比べてかなり低いことから、ガス状成分が大多数であると推察される。よって、ニトロベンゼ ン、ニトロフェノールの監視に関しては、ガス状成分を測定すればよいと考えられ、本プロジェクト で使用した陽子移動反応質量分析法が有効な手法と考えられる。

(2)レーザー光イオン化法を用いたニトロ有機化合物の新規検出法の開発

反跳速度ベクトル測定装置の性能評価製作した反跳ベクトル測定装置の性能評価測定のために測定した、酸素(O₂)分子の光解離から生成した酸素(O)原子の散乱画像を図8(上)に示した。照射した紫外光の波長で、O₂分子は2光子共鳴により超励起状態(O₂)を経てO原子イオンを解離生成する。複雑な解離過程を反映した特徴的な速度分布・角度分布を持つ散乱分布であり、測定精度と装置分解能を文献値と比較することで評価した。散乱画像から得られた並進エネルギー放出分布(図8(下))の各ピーク強度は、これまでに知られている値と同一の相対分布を示した。同様の測定装置を用いて測定された文献値では明確に分離されていなかった0.7 eV付近のピークが、本装置では分離されて測定されていることから、本測定装置が親分子同定のための十分な精度と分解能を持っていると判断した。

ニトロ化合物への適用(親分子同定と異性体分離能の実証) 等しい質量を持つニトロメタン (CH₃NO₂)と亜硝酸メチル(CH₃ONO)を、本装置を用いて、分離・検出した測定結果を図9に示した。 いずれの分子種も0.5%をヘリウムに希釈した試料気体(5000ppm)として用いた。解離波長には266 nmと213 nmを適用して測定を行ったが、ここでは213 nm光照射により解離生成したフラグメントの 反跳速度ベクトル分布(散乱分布)画像を示した。フラグメントとしてNO、CH₃およびO原子が検出 され、それぞれは量子状態を選択して測定することができる。同じフラグメントであっても、異なる 異性体親分子から解離したものは散乱分布が大きく異なることが明瞭に測定できた。最もイオン化効率の高いNOは、CH₃ONOから生成した場合には高い異方性と二重リング型の散乱分布を示し、一方 CH₃NO₂からの生成NOは等方的に近い角度分布と動径構造のない散乱分布を示した。CH₃生成物は角度 分布が親分子に特有であった。CH₃ONOの場合には、等方的な放出分布であったのに対して、CH₃NO₂



の場合には、解離光・イオン化光の偏光方向(図では上下 方向)に対して、側方に広がる角度分布を示した。O原子 は、動径(速度)分布に親分子の違いがより顕著に現れた。 CH₃ONOから放出されたO原子は一成分であったが、 CH₃NO₂からは高速・低速の二成分のO原子が放出される様 子が観測された。これらの結果は、同じ質量をもち、従来 の質量分析法では分離同定できなかった異性体種 (CH₃NO₂とCH₃ONO)が、レーザー光イオン化法を用い て明瞭に選別できたことを示している。



図8 反跳速度観測装置の性能評価:
 (上) O2分子の紫外光解離による放出O原 図9
 子散乱分布、(下)散乱画像から得られた並
 進エネルギー放出分布

ż.

ż

O⁺ Kinetic Energy Release / eV

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

- ①陽子移動反応質量分析計を用いることにより、後処理システムの異なるディーゼル車とガソリン車 から排出されるニトロ有機化合物を網羅的にかつ秒オーダーでのリアルタイム計測ができるよう になった。検出されたニトロ有機化合物のガス状成分としては、ニトロメタン、ニトロフェノール 類であったが、ニトロメタンはエンジン燃焼の際に生成・排出されること、それ以外のものは、後 処理システムのところで生成されていることがわかった。
- ②粒子状成分に関しては、フィルター捕集してLC/MSやTD-GC/MSで分析行い、ニトロフェノール類、 ニトロ多環芳香族炭化水素が検出された。ニトロ有機化合物成分は、粒子全体の0.1%以下であった。
- ③PTR-TOFMSによるディーゼル粒子中の有機化合物のリアルタイム計測に成功した。しかし、粒子 中に含まれるニトロ有機化合物に関しては、量が少なかったため、リアルタイム計測では検出でき なかったが、さらなる高感度化に成功すれば、検出も可能と考えられる。
- ④シャシーダイナモメータ実験結果を踏まえ、ニトロ有機化合物の実大気への排出状況を把握するため沿道での観測を行った。シャシーダイナモメータ実験で検出されたニトロ有機化合物の排出を確認するなど、シャシーダイナモメータ実験と整合性のあるデータが取れた。さらに、シャシーダイナモメータ実験でははっきりと捉えられていなかったニトロ芳香族炭化水素の排出も観測した。

紫外光照射後のフラグメント反跳速度ベクトル 分布測定による異性体分離: (上段)亜硝酸メチル、(下段)ニトロメタン

そして、実際の沿道大気での濃度レベルも踏まえて健康リスクを考察した結果、現状で影響があり そうな濃度レベルではなさそうであるとまとめられた。

⑤高分解能・高精度の反跳速度ベクトル観測装置の開発に成功し、本計測手法を用いて排ガス中に見つかっているニトロメタン(CH₃NO₂)の紫外光解離で生成するNO、CH₃、Oの散乱分布画像の測定を行った。ニトロメタンの異性体であるメチルナイトライト(CH₃ONO)の散乱分布画像を取得し比較したところ、散乱分布の違いが見出され、本手法で異性体の識別が可能なことが実証された。

(2)環境政策への貢献

本プロジェクトの成果として、ディーゼル車等自動車から排出されるニトロ有機化合物の種類、 性状(ガス状vs粒子状)ごとの排出量を網羅的に調べる手法が確立できた。秒オーダーでのリアル タイム計測により、運転状況の違いによる排出の違いについてのデータを得ることができる。実際、 後処理システムの異なる3種類のディーゼル車および1種類ではあるがガソリン車について試験を行 い、ニトロ有機化合物の排出状況について高時間分解のデータを今回提供した。これにより、自動 車からニトロ有機化合物の排出を低減するにはどういうところを改善すればいいのかといった基礎 データを提供できた。今後、車両を変えた試験を行うこともできる。また、シャシーダイナモメー タ試験の結果を踏まえ、実大気観測を行い、シャシーダイナモメータ試験結果と整合するデータが 得られたのと同時に、沿道でのニトロ有機化合物の排出状況に関する情報が得られた。実際の濃度 レベルを踏まえた健康リスクを、データが十分でないため推察の部分が多いが、評価することがで き、現状で影響がありそうな濃度レベルではなさそうであるとまとめられた。しかし、ユニットリ スクの高いニトロベンゼンやニトロ有機化合物の中でニトロメタン以外で最も排出レベルが高いニ トロフェノールに関しては注意が必要と考えている。これらの排出状況を、本手法を用いることに よって、今後、監視していくことも可能になった。

本プロジェクトで用いた陽子移動反応質量分析法は、ニトロ有機化合物の多種類のリアルタイム 計測に適していることを示したが、毒性は異性体によって異なるため、異性体を分けたきめ細かな 分析が必要である。GCやLCを用いた手法が異性体を区別して定量的に分析できる手法であるが、反 応性や吸着性の高いものの定量や、サンプリング時や濃縮時のアーティファクトの問題をクリアー するにはリアルタイム計測装置が必要である。サブテーマ2で開発した新手法はニトロ有機化合物 の異性体までを区別して検出できるリアルタイム計測装置として貢献するきっかけとなる成果を出 したと考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文> なし

- 0.0
- (2) 主な口頭発表(学会等)
- 猪俣敏¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³・疋田利秀³(¹国環研、²交通 研、³(株) 三友プラントサービス(現、汀線科学研究所(株))):自動車技術会 2010年春 季大会(2010)

「PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中の含窒素有機化合物のリアルタイム計測」

 猪俣敏¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³、疋田利秀³(¹国環研、²交通 研、³(株) 三友プラントサービス(現、汀線科学研究所(株))):第58回質量分析総合討論 会/第1回アジア・オセアニア質量分析会議(2010)

「PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中の含窒素有機化合物のリアルタイム計測」

- 3)藤谷雄二¹、猪俣敏¹、関本奏子¹、谷本浩志¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³、疋田利秀³(¹国 環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):第51回大気環境学会年会(2010)
 「ディーゼル車排ガス中のガス状ニトロ有機化合物の排出」
- 4) 関本奏子¹、猪俣敏¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³、疋田利秀³(¹国 環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):第16回大気化学討論会(2010)

「PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中ガス状ニトロ有機化合物のリアルタイム測定」

- 5) K. Sekimoto¹, S. Inomata¹, H. Tanimoto¹, Y. Fujitani¹, H. Yamada², S. Hori², A. Shimono³, T. Hikida³ (¹NIES、²NTSEL、³Shoreline Sci. Res. Inc.) : 第16回大気化学討論会(2010) 「Dependence of driving condition on emission factor of nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust」
- 6) K. Sekimoto¹, S. Inomata¹, H. Tanimoto¹, Y. Fujitani¹, H. Yamada², S. Hori², A. Shimono³, T. Hikida³ (¹NIES、²NTSEL、³Shoreline Sci. Res. Inc.) : 第5回PTR-MS国際会議(2011) 「On-line measurements of gaseous nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust by proton transfer reaction mass spectrometry」
- 7) 高下慶典、花田拓也、住田聖太、山崎勝義、高口博志:第27回化学反応討論会(2011) 「Elucidation of three-body dissociation mechanism of nitromethane by UV absorption」
- 8) 猪俣敏¹、谷本浩志¹、伏見暁洋¹、佐藤圭¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、下野彰夫³、疋田利秀³(¹国環 研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):第28回エアロゾル科学・技術研究討論会(2011) 「ディーゼル車から排出されるニトロ有機化合物」
- 9) Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K., Yamasaki, H. Kohguchi: 14th Asian Chemical Congress 2011 (2011)
 - (Invited) [Photodissociation Dynamics of Nitro-Compounds by Ion-Imaging]
- 10) 伏見暁洋¹、猪俣敏¹、佐藤圭¹、藤谷雄二¹、橋本俊次¹、田邊潔¹、山田裕之²(¹国環研、²交通研):
 第52回大気環境学会年会(2011)
 「酸化触媒付ディーゼル車から排出される粒子状PAHs及びPAH誘導体(oxy、nitro、methyl化 体)」
- 11)藤谷雄二、猪俣敏、谷本浩志、齊藤伸治、奥沢和浩、伏見暁洋(国環研):第52回大気環境学 会年会(2011)

「陽子移動反応質量分析計を用いた幹線道路沿道でのニトロ有機化合物の高時間分解測定」

- 12) 佐藤圭¹、伏見暁洋¹、猪俣敏¹、谷本浩志¹、今村隆史¹、山田裕之²(¹国環研、²交通研):第52 回大気環境学会年会(2011)
- 「酸化触媒付ディーゼル車からの粒子状ニトロ有機物のLC/MS分析」
- 13) 猪俣敏¹、関本奏子¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、伏見暁洋¹、佐藤圭¹、山田裕之²、下野彰夫³、疋 田利秀³(¹国環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):自動車技術会2011年秋季大会(2011) 「高時間分解測定による排ガス中ニトロ有機化合物の排出特性」
- 14) 猪俣敏(国環研):エアロゾル学会若手フォーラム(2011) (依頼講演)「陽子移動反応質量分析計を用いたディーゼル車排ガス計測」
- 15) 猪俣敏、藤谷雄二、谷本浩志、齊藤伸治、奥沢和浩、伏見暁洋(国環研):第17回大気化学討 論会(2011)
 - 「PTR-MSを用いた幹線道路沿道でのニトロ有機化合物の高時間分解測定」
- 16) 高口博志:2011年日本化学会西日本大会(2011) (依頼講演)「反跳速度測定によるニトロ化合物の微量分析と光解離ダイナミクス」
- 17) S. Inomata¹, H. Tanimoto¹, Y. Fujitani¹, A. Fushimi¹, K. Sato¹, K. Sekimoto¹, H. Yamada², S. Hori², A. Shimono³, T. Hikida³ (¹NIES, ²NTSEL, ³Shoreline Sci. Res. Inc.), American Geophysics Union 2011 Fall Meeting (2011)

[[]On-line measurements of nitro organic compounds emitted from automobiles by proton transfer reaction mass spectrometry: Laboratory experiments and a field measurement]

18) H. KOHGUCHI: The 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, (2012) (Invited) [Photodissociation dynamics of isomers of nitromethane and methyl nitrite]

7. 研究者略歴

課題代表者:猪俣 敏

1968年生まれ、東京大学理学部卒業、博士(理学)、現在独立行政法人国立環境研究所・ 地球環境研究センター・地球大気化学研究室・主任研究員

研究参画者

- (1):猪俣 敏 (同上)
 - 谷本 浩志 1972年生まれ 東京大学理学部卒業 現在独立行政法人国立環境研究所・地球

環境研究センター・地球大気化学研究室・室長

- 佐藤 圭 1969年生まれ 東京工業大学理学部卒業 現在独立行政法人国立環境研究所・ 地域環境研究センター・広域大気環境研究室・主任研究員
- 今村 隆史 1957年生まれ 東京工業大学理学部卒業 現在独立行政法人国立環境研究所・ 環境計測研究センター・センター長
- 伏見 暁洋 1974年生まれ 中央大学理工部卒業 現在独立行政法人国立環境研究所・環境 計測研究センター・有機計測研究室・研究員
- 藤谷 雄二 1976年生まれ 北海道大学工学部卒業 現在独立行政法人国立環境研究所・環 境リスク研究センター・環境リスク研究室・研究員
- (2):高口 博志 1967年生まれ、東京大学教養部卒業、現在広島大学大学院理学研究科化学専攻・
 准教授

S2-06 PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

(1) PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

(独) 国立環境研究所

地球環境研究センター	地球大気反応研究室	猪俣	敏・谷本	浩志
地域環境研究センター	広域大気環境研究室	佐藤	<u>土</u> 土	
環境計測研究センター		今村	隆史	
環境計測研究センター	有機計測研究室	伏見	暁洋	
環境リスク研究センター	- 健康リスク研究室	藤谷	雄二	

平成21~23年度累計予算額:62、935千円

(うち、平成23年度予算額:20、895千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]後処理システムの異なるディーゼル車とガソリン車から排出されるニトロ有機化合物を 網羅的にかつ秒オーダーでのリアルタイム計測を陽子移動反応-(飛行時間型)質量分 析法(PTR-(TOF)MS)を用いて行った。試験は、交通安全環境研究所のシャシーダイナ モメータ実験施設で行った。ディーゼル車としては、酸化触媒のみが付いたもの(DOC)、 PM、NOx低減システムが付いたもの(DPNR)、尿素SCRシステムが付いたもの(SCR) で試験を行った。検出されたガス状ニトロ有機化合物は、ニトロメタン、ニトロフェノ ール類であった。ニトロメタンは車種に寄らず排出されており、また、排出の車両速度、 加速度依存性がCOやベンゼンの排出の特徴と似ていたことから、ニトロメタンはエンジ ン燃焼で生成していると考えられた。一方、ニトロフェノールは、酸化触媒をはずした 実験から、後処理システムのところで生成されていることがわかった。粒子成分に関し て、フィルター捕集してLC/MSやTD-GC/MSで分析を行い、上記PTR-MSの結果と合わせ、 ディーゼル車から排出されるガス状・粒子状ニトロ有機化合物の排出量を車種ごとにま とめた。さらに、粒子状成分に関しては、PTR-TOFMSによるリアルタイム計測にも挑戦 した。いくつかの有機化合物に関して、高速走行時に粒子成分が増加しているのを捉え た。しかし、ニトロ有機化合物については、量的に粒子全体の0.1%以下と少なかったた め、粒子状成分の検出はできなかった。PTR-TOFMSのさらなる高感度化が課題であるが、 本手法が粒子中の有機化合物を捉えるのに有効な手法であると考えられる。

ニトロ有機化合物の実大気への排出状況を把握するため沿道での観測を行った。シャ シーダイナモメータ実験で検出されたニトロ有機化合物の排出を確認するなど、シャシ ーダイナモメータ実験とおおむね整合性のあるデータが取れた。実際の濃度レベルを踏 まえた健康リスクを評価し、現状で影響がありそうな濃度レベルではなさそうであると まとめられた

[キーワード] ニトロ有機化合物、ディーゼル車排ガス、PTR-TOFMS、後処理システム、酸化触 媒

1. はじめに

ディーゼルエンジンは、熱効率が高くCO₂排出量が低いという特徴をもつ一方、PM(粒子状物 質)およびNO_x(窒素酸化物)を多く排出するため、大気汚染や健康影響の観点からPMおよびNO_x の排出量の大幅削減が強く求められている。そこで、燃焼技術、後処理技術、燃料・潤滑油性状 の改善といったディーゼル排ガス低減技術の取り組みがなされている¹⁾。しかしながら、最新の報 告では、後処理装置の部分で人体に有害と考えられるニトロ有機化合物の予期せぬ生成の可能性 が示唆されている^{2,3)}。その生成はエンジンの稼働状況・運転条件に大きく依存するものと考えら れ、排ガス中のニトロ有機化合物の排出状況に関するデータを収集するには、秒のオーダーでの 濃度変化をリアルタイムに計測することが必要である。従来、排ガス中の有機化合物の成分分析 には、ガスクロマトグラフィー(GC)や液体クロマトグラフィー(LC)が用いられ、いずれの手 法も捕集して分析するため、排ガス中ニトロ有機化合物の平均的な描像しかわからない。刻々と 運転条件が変化する中で、どのような運転条件の際にニトロ有機化合物が多く排出されるか等、 速い時間スケールでの排出特性を把握することができれば、削減に向けた対策が可能となる。そ れには、排ガス中ニトロ有機化合物をリアルタイムで測定できる装置の開発が必要である。

陽子移動反応-質量分析法(PTR-MS)は揮発性有機化合物(VOC)の高速オンライン計測法と して近年開発された手法である⁴⁾。イオン化に陽子移動反応イオン化というソフトなイオン化を用 いており、試料中の化学種を破壊せずイオン化できるため、GC分離のような前処理を必要としな い。

$H_3O^+ + VOC \rightarrow VOC \cdot H^+ + H_2O$

(1)

反応(1)では、水よりも陽子親和力(PA)が大きいものしか反応は起こらないので、実大気測定で 干渉になりうる大気主成分の窒素や酸素などの影響は受けない。さらに、一般的な有機化合物の 分子量は偶数であるのに対し、ニトロ有機化合物を含む含窒素有機化合物の分子量は奇数である という特徴があるため、一般的な有機化合物と区別して検出しやすいと考えられる。我々は平成 16-17年度における環境技術開発等推進費研究「新規質量分析法を用いた揮発性・半揮発性有機化 合物の実時間測定手法の開発」(課題代表 谷本浩志、分担 猪俣 敏)において、揮発性有機化 合物のリアルタイム計測のための陽子移動反応一飛行時間型質量分析計(PTR-TOFMS)の開発に 成功した。特にTOFMSは、四重極質量分析計(QMS)に比べ、多成分を同時に測定でき、また高 質量数のものも感度良く測定できる特徴をもつ。ニトロ有機化合物として、これまでディーゼル 排ガス粒子(DEP)内に、ニトロ多環芳香族炭化水素(nitro-PAHs)やニトロフェノール類が検出 されている⁵⁻⁷⁾が、それらは質量数が高いものであるので、PTR-TOFMS装置は、ニトロ有機化合物 の多成分計測に適していると考えられる。

本研究では、独立行政法人国立環境研究所で自主開発したPTR-TOFMSの高性能化を行なった後、 シャシーダイナモメータ稼働下でのディーゼル車排ガス中の多種類のニトロ有機化合物をリアル タイムで検出・定量し、ニトロ有機化合物の排出特性(種類・(全)量・性状)を把握する。

2. 研究開発目的

独立行政法人国立環境研究所(国環研)で自主開発した陽子移動反応-飛行時間型質量分析計 (PTR-TOFMS)⁸⁾の質量分解能(M/∠M)は100程度であるため、分子数100程度のものしか質量 数1を分離して見られないため、高質量分解能化を行い、質量数400程度のものを分離できるようにす る(たとえば、1-ニトロピレンの分子量は247)。ディーゼル車排ガスの分析実験は、独立行政法人交通 安全環境研究所(交通研)で開発する分光的手法を用いた装置と比較を行うため合同で実験を行う。我々 の装置を交通研に持っていき、交通研所有のシャシーダイナモメータ稼働下でのディーゼル車排ガ ス中のニトロ有機化合物の多種類を陽子移動反応 – 質量分析計を用いてリアルタイムで検出・定 量する。そして、ニトロ有機化合物の排出特性(種類・(全)量・性状)を把握する。

1年目の平成21年度は、前述のPTR-TOFMSの高性能化のため、リフレクトロンを導入し、高質量 数分解能を実現する。また同時に、どのようなニトロ有機化合物がディーゼル車排ガス中からガ ス状で放出されているかを把握するため、四重極タイプの陽子移動反応-質量分析計を用い、交 通安全環境研究所のシャシーダイナモメータ施設を用いて合同実験を行う。また、ディーゼル排 ガス粒子(DEP)中のニトロ有機化合物のPTR-MSによる計測データと比較するための、加熱脱着 ーガスクロマトグラフィー/質量分析法(TD-GC/MS)や液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS)による粒子状ニトロ有機化合物の定量法の確立を試みる。

2年目の平成22年度は、高性能化したPTR-TOFMSで排ガスの分析を行い、性能の評価を行う。 また、PTR-(TOF)MSを用いた粒子状成分のリアルタイム計測に向けて、ガス成分と粒子成分を分 けて分析するための試料導入部の検討を行う。さらに、TD-GC/MS、LC/MSでの粒子状のニトロ有 機化合物の検出・定量を行い、両者比較する。

3年目の平成23年度は、後処理システムの影響を調べる実験として、酸化触媒をはずした実験 を行うのと、新しい後処理技術を搭載したディーゼル車でのニトロ有機化合物の排出状況を調べ る。粒子状でもニトロ有機化合物の排出が確認されたことから、どういう走行時に排出されるか を調べるため、高性能化したPTR-TOFMSによるニトロ有機化合物のリアルタイム計測に挑戦する。

また、シャシーダイナモメータ実験で得られたニトロ有機化合物の知見を検証し、また実際の 環境での状況を把握するため、国立環境研究所が持つ川崎の産業道路沿いの観測施設で、ガス状 のニトロ有機化合物の集中観測を行う。本観測は、課題申請時には計画していなかったが、シャ シーダイナモメータ実験での成果を踏まえ、実大気にどう影響を与えているかを調べる必要があ ると考え、計画した。

3. 研究開発方法

3.1.シャシーダイナモメータ実験

実験は、交通安全環境研究所のシャシーダイナモメータ⁹⁰を用いて、S2-05課題「超高感度分光 法によるニトロ化合物リアルタイム検出器の開発(交通安全環境研究所)」と合同で行った。試 験に用いた車両を表(1)-1にまとめている。ディーゼル車としては、平成15年(新短期)規制に適合 している酸化触媒が装着された車両(以下、DOCと呼ぶ)、平成15年(新短期)規制に適合して いるディーゼルPM・NO_x低減触媒システムが装着された車両(以下、DPNRと呼ぶ)、平成17 年(新長期)規制に 表(1)-1 試験に用いた車両

適合している尿	車両呼び名	後処理システム	規制
素SCRシステム	DOC	ディーゼル酸化触媒	H15年(新短期)
NH X K L A T	w/o DOC	DOCから酸化触媒をはずす	_
か装着された単	DPNR	ディーゼルPM・NOx低減システム	H15年(新短期)
両(以下、SCRと	SCR	尿素SCRシステム	H17年(新長期)
呼ぶ)の3台と、	Gasoline	ガソリン車	H17年75%低減レベル
• • • •			

平成17年75%低減レ ベルのガソリン車 も比較として行っ た。車両DOCでニト ロフェノール類の 排出を捉えたので、 酸化触媒をはずし た試験も行った(以 下、w/o DOCと呼 ぶ)。図(1)-1に示す ように、自動車のテ ールパイプから排 出される排ガスは、 希釈トンネルに導 入され、そこで希釈 される。希釈率は、 DOC、w/o DOCでの



図(1)-1 シャシーダイナモメータを用いた試験の概念図。

試験時で、走行モード平均58倍、DPNRの時、平均14倍、SCRの時、平均61倍、ガソリン車の時、平均40倍であった。希釈した排ガスをPTR-(TOF)MS装置に導入してリアルタイム計測を行った。規制物質のCO、NO_xについてはMEXA-9000(堀場製作所)によって測定した。必要に応じて、CH₄とN₂Oを量子カスケードレーザー方式赤外レーザー差分吸収分光計(QCL-TILDAS、

Aerodyne Res. Inc.) $^{10)}$ \mathcal{C} , NO₂ \mathcal{E} CAPS (cavity attenuated phase shift

spectroscopy) NO₂ monitor (Aerodyne Res. Inc.)¹¹⁾をレンタルして測定した。 粒子に関しては、加熱脱着(TD)-GC/MS、 LC/MS分析用に、石英繊維フィルター に捕集をした。PTR-(TOF)MSによる粒 子状有機化合物のリアルタイム計測 結果と比較するため、市販のエアロゾ ル質量分析計(AMS、Aerodyne Res. Inc.)をレンタルして、粒子状成分のリ アルタイム測定データも取得した(車 両DOCのみ)。

試験走行モードは、ディーゼル車の 場合は、過渡走行モードのJE05、ガソ リン車の場合は、同じく過渡走行モー ドのJC08を用いた。図(1)-2に、JE05、 JC08走行モードの車速の変化の様子を



図(1)-2 (a) JE05、(b) JC08走行モードの車速の変化の 様子

示す。JE05は、1,829秒の試験走行で、前半部分が、加速・減速・停止を繰り返す市街走行を疑似 させたもので、後半部分にはおおよそ80 km/hrの高速走行を疑似させたものとなっている。JC08 は、1,204秒の試験走行で、構成はJE05に似たようなものになっている。

3.2. PTR-TOFMSの高性能化

PTR-TOFMSは、図(1)-3に示すよう に、装置上端から水蒸気(H₂O)を導入 し、DC放電領域(イオン源)におい て、試薬イオン、H₃O⁺を生成する。途 中から大気試料を導入し、ドリフトチ ューブ内にて陽子移動反応を起こし、 大気試料中の有機化合物(VOC)に H₃O⁺のプロトン(H⁺)をVOCに陽子親 和力の差を利用して移動させ、VOC・ H⁺を生成する。

 $H_3O^+ + VOC \rightarrow VOC \cdot H^+ + H_2O$ (1) 生成したVOC · H⁺は ϕ 0.4mmのオリフ



図(1)-3 国環研PTR-TOFMS装置図

ィスを通り、差動排気システムを用いた輸送領域を通して、高真空の飛行時間型質量分析計に導 かれて検出される。飛行時間型質量分析計へのイオン導入部分には引出し電極が置かれており、 この電極に+5kVをパルス的に印加することにより、イオンを垂直方向に引き出す。質量分解能を 向上させるため、飛行管部分にリフレクトロンをし、電場を用いてイオンの軌道を折り返し、そ の方向に置かれたマルチチャンネルプレート (MCP) イオン検出器によってイオンを検出する。 イオンを折り返すところで、同質量数のイオンをMCPのところに到達する時間をそろえるように 調節することにより、質量分解能の向上を行う。

図(1)-4(a)にリフレクトロンを導入する前のシングルパス型で得られた純空気の質量スペクトル を示す。一次イオンとしては、H₃O⁺イオン(質量数19)以外に、水が付加した、H₃O⁺•H₂O(質量



図(1)-4 リフレクトロンを導入する前(a)と後(b)での純空気の質量スペクトルの比較

数37)、H₃O⁺•(H₂O)₂(質量数55)、試料空気がイオン源に若干逆流して生成するNO⁺(質量数30)、 O₂⁺(質量数32)が見られる。従来の質量分解能はm/Am ~ 100であった。一方、図(1)-4(b)にリフレ クトロンを導入した後の同様に純空気の質量スペクトルを示す。このような図にすると、棒のよ うにしか見えない。質量分解能としては、m/Am > 1000を実現した。これで、nitro-PAHsやニトロ フェノール類のような質量数が比較的高いものでも、分離して検出できるようになった。また、 感度に関わるイオン強度を見てみると、両者とも1分積算のものを示しているが、ピーク強度でリ フレクトロンを導入したほうが、約5分の1になった。主に、イオン軌道長を2倍にしたこと、イオ ンを折り返していることによるイオンの消失が起こっているためと考えられるが、大きく感度を 損なうことはなかった。

3.3.LC/MSによる粒子状ニトロ有機化合物の測定

PTR-MSでは把握が困難な粒子状ニトロ有機化合物の異性体分布を測定するため、自動車排ガスに含まれる粒子をフィルターに捕集し、有機溶媒抽出して液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)で分析した。本研究では、負イオン大気圧化学イオン化(APCI)法を採用してニトロフェノールおよびニトロ多環芳香族炭化水素のイオン化を行った。¹²⁻¹³⁾ LC/MS法では、試料を加熱するTD-GC/MS法では分析が難しい熱分解性の化合物も分析できる可能性がある。粒子状ニトロ有機物の濃度および異性体分布の把握が目的である。

3.4.自動車排気粒子中の炭素成分とTD-GC/MSによる粒子状ニトロ有機化合物の測定

粒子状のニトロ有機化合物のうち、LC/MSでは感度が低いニトロ多環芳香族炭化水素

(nitro-PAHs) 及びその他の多環芳香族炭化水素(PAHs、 oxy-PAHs、 methyl-PAHs)を測定する ため、自動車排気中の粒子をフィルター上に捕集した試料を、加熱脱着GC/MS法(TD-GC/MS)で 測定した。また、粒子状物質の主要構成成分であり、粒子の発生源や挙動を考察するうえで重要 な炭素成分(元素状炭素:EC、有機炭素:OC)の測定も行った。

3.5.幹線道路でのニトロ有機化合 物の実大気観測

観測は、2011年2-3月に、川崎市池 上新町の交差点の国立環境研究所の 観測サイト(図(1)-5)で行った。ニト ロ有機化合物として、ニトロメタン、 ニトロフェノール、ニトロクレゾール、 ニトロカテコール(あるいはその異性 体)、ニトロベンゼン、ニトロトルエ ン、ニトロナフタレンを、また関連す る揮発性有機化合物として、ベンゼン、 トルエン、フェノール、クレゾール、 ナフタレン、ホルムアルデヒド、メタ



図(1)-5 観測場所(川崎市池上新町交差点)

ノール、アセトアルデヒド、アセトン、酢酸を、PTR-MSを用いて高時間分解での連続測定(7秒

間隔あるいは26秒間隔)を行った。また、キャニスターサンプリングを行い、ニトロメタンとベ ンゼンに関して、GC/MSとの比較を行った。

4. 結果及び考察

4.1.シャシーダイナモメータ実験

4.1(1) PTR-MSによるガス状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

4.1(1) I. 車両DOCの結果

まずは車両を60 km/hrで定常走行させ、その時の質量スペクトルを測定した。結果を図(1)-6(a) に示す。一般的な有機化合物の分子量は偶数なので、陽子移動反応イオン化(反応(1))で陽子が 付加した生成イオンのシグナルは奇数に位置する。得られた質量スペクトルには、アルケン(● 印)、メタノール(〇印)、飽和アルデヒド/ケトン(〇印)、カルボン酸(▲印)、ジエン(▽ 印)、芳香族炭化水素(×印)、フェノール(〇印)、ジカルボン酸(◆印)のシリーズと帰属 できるイオンシグナルが検出された。(質量分析法なので、同重体・異性体は重なるので、厳密 な帰属は注意が必要である。)縦軸の単位は、ncps (normalized count per second)で、試薬イオン $H_3O^+ \varepsilon 10^6$ cpsで規格化した時のイオン強度である。イオンー分子反応速度定数に基づいて求めら

れる感度の計算値は、約10 ncps/ppbvで、この値を用いるとお およその濃度が推定できる。例え ば、一番強いイオンシグナルは質 量数45でアセトアルデヒドと帰 属されるが、イオン強度が約3000 ncpsなので、濃度は約300ppbvと 見積もられる。後述の過渡走行モ ードでの実験では、選択した質量 数に帰属される化学種に関して は実際感度を求めて濃度にして いるが、このように大雑把な濃度 の見積もり、特に濃度校正が難し いものの濃度の見積もりが可能 である点は、イオン化に化学イオ ン化を用いている特徴ゆえであ る。

この質量スペクトルから、窒素 原子を含む化合物(ニトロ有機化 合物もこれに入る)をはっきりと 抽出するため、図(1)-6(b)のような プロットをしてみた。図(1)-6(b) は、偶数の質量数のイオン強度を ひとつ前の奇数の質量数のイオ



図(1)-6 (a) 定常走行(60km/hr)時に得られたPTR質量ス ペクトル。(b)質量数が偶数(M)と奇数(M-1)のイ オン強度比をプロットしたもの。

ン強度で割ったものである。普通の有機化合物は奇数の質量数にイオンシグナルを与える。安定 同位体として¹³Cが1%存在するので、隣の偶数の質量数にそれに相当するイオンシグナルが存在す る。その強度はCの数に対応し、質量数200まででは、Cの数としては16程度である。そのため、図 (1)-6(b)では、偶数の質量数のイオンシグナルが¹³C由来のみとすると、質量数が小さいほうから大 きいほうになるにつれ、0.01から0.16に徐々に増加するものと考えられる。しかし、実際得られた ものは、いくつかの質量数で高い比のものが見つかった。これらは窒素原子を含む化合物のイオ ンシグナルと考えられる。異常に比の値が高かった質量数は、42、46、54、62、78、92、140、154、 156、168、182、196であった。質量数42、54、62、78、92、140はそれぞれ、アセトニトリル、ア クリロニトリル、ニトロメタン、硝酸メチル、硝酸エチル、ニトロフェノールに陽子が付加した イオンに帰属できる。また、質量数46は硝酸メチル、硝酸エチルからのフラグメントイオンと考

えられる。さらに、質量数 154、168、182、196と、質 量数140から14おきのイオ ンシグナルに相当するの で、これらはニトロフェノ ール(質量数140)にアル キル基(メチル基やエチル 基など)の置換基がついた もののシリーズが検出さ れたものと考えられる。ま た、質量数156はジヒドロ キシニトロベンゼンと考 えられる。

定常走行時において、 ニトロメタン、ニトロフェ ノール等のニトロ有機化 合物がディーゼル車排ガ ス中のガス相で測定され たので、ディーゼル車両の 過渡走行試験モードであ るJE05モードで、ニトロメ タン、ニトロフェノール、 ジヒドロキシニトロベン ゼンの排出に注目して、そ れらの排出量の決定およ び前駆体と考えられる有 機化合物との挙動の比較 を行った。試験は車両を暖 機したのちで行った(以下、



図(1)-7 JE05走行時の排ガス成分の時間変化の様子

ホットスタートと呼ぶ)。図(1)-7(a)がJE05モードの走行速度の時間変化の様子を示す。その他、 上から、MEXA-9000で計測されたNO_x、CO、QCL-TILDASで計測されたN₂O、CH₄、また、以下、 PTR-MSで計測されたトルエン、ベンゼン、酢酸、アセトン、フェノール、アセトニトリル、ニト ロメタン、ニトロフェノール、ジヒドロキシニトロベンゼンの時間変化の様子を示している。NO_x、 COは0.1秒ごとに測定されているが、1秒値として平均化した。N₂O、CH₄は1秒値が計測される。 PTR-MSのデータについては、選択した約10の質量数を約0.2秒ごとに測定したので、1サイクル、 おおよそ2秒で計測した。ニトロ有機化合物のイオンシグナルに関しては、前述の一つ質量数が前 のイオンシグナルの¹³Cの寄与を引いている。PTR-MSで測定した化学種については、校正ガスを用 いて校正を行った。測定感度は、ベンゼン:4.3±0.3、トルエン:4.8±0.3、アセトン:11.8±0.7、 酢酸:8.2±0.5、フェノール:11.2±0.7、アセトニトリル:13.1±0.8、ニトロメタン:11.7±0.7、 ニトロフェノール (p-ニトロフェノールで校正): 6.9±0.4 ncps/ppbvであった。フェノール、p-ニトロフェノールは固体であるが、ディフュージョンチューブを用いて校正を行った。前述の通 り、PTR-MSではイオン化にイオン-分子反応の二体反応を用いているため、感度が化学種によっ て大きく異なることはない(計算値約10 ncps/ppbvの±50%程度のばらつき内である)。ジヒドロ キシニトロベンゼンについては、標準試料を用いた校正ができなかったので、計算値の10 ncps/ppbvを用いて、濃度に変換している。

同様の試験を繰り返し、データの再現性を確認した。まず、表(1)-2にJE05モードで走行した時 のCO、NO_x、NO₂、CH₄、N₂Oの平均排出濃度を示す。ホットスタートの試験を10回行ったが、再 現性のある試験がされていることがわかる。10回のrunを平均するとCO、NO_x、NO₂、CH₄、N₂Oの 平均排出濃度はそれぞれ8.7±1.1 ppmv、10±1 ppmv、1.5±0.3 ppmv、45±25 ppbv、19±6 ppbvで あった(誤差は、95%信頼度のt検定)。本ディーゼル車のNO_xの中に占めるNO₂の割合は15%であ ることがわかる。同様に、PTR-MSで測定した有機化合物の平均排出濃度(単位はppbv)をまとめ たのが表(1)-3である。PTR-MSのデータも再現性のあるデータが取れていることがわかる。アセト ニトリル、アセトン、酢酸、ニトロメタン、ベンゼン、トルエン、フェノール、ニトロフェノー ル、ジヒドロキシニトロベンゼンの平均排出濃度はそれぞれ1.3±0.6、19±6、34±8、10±2、10±

Run	CO (ppmv)	NO _x (ppmv)	NO ₂ (ppmv)	CH ₄ (ppbv)	N ₂ O (ppbv)	
ホットスター	\mathbb{P}					
2009/7/16-2	9.0	9.9	n.m.	58	21	
2009/7/17-2	8.8	10	n.m.	44	13	
2009/7/21-2	9.2	10	n.m.	53	23	
2010/1/18-1	8.3	11	1.3	34	21	
2010/1/18-2	8.4	10	1.6	38	19	
2010/1/19-2	7.9	10	1.5	46	19	
2010/1/19-3	8.1	10	1.6	23	19	
2010/1/21-1	9.3	10	1.3	54	18	
2010/1/21-2	8.9	10	1.4	49	19	
2010/1/21-3	8.7	10	1.5	49	17	
コールドスタ	ート					
2009/7/16-1	11	14	n.m.	80	29	
2009/7/17-1	11	14	n.m.	66	33	
2009/7/21-1	11	14	n.m.	n.m.	n.m.	
2010/1/19-1	10	14	3.8	91	32	
2010/1/20-1	10	14	3.7	91	32	

表(1)-2 JE05モード走行時のCO、NO_x、NO₂、CH₄、N₂Oの平均排出濃度

n.m.: 測定せず

Run	CH ₃ CN	$(CH_3)_2CO$	CH ₃ COOH	CH_3NO_2	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OH	NPh	DHNB
ホットスター	- ト								
2009/7/16-2	1.7	18	34	10	8.3	2.1	1.4	0.4	0.04
2009/7/17-2	1.7	17	33	9.8	8.3	2.6	1.8	1.0	0.07
2009/7/21-2	1.5	20	37	11	8.8	2.0	1.9	0.8	0.07
2010/1/18-1	1.2	16	29	8.9	9.6	2.6	1.9	0.4	n.m.
2010/1/18-2	1.2	17	32	9.5	10	3.4	1.9	0.5	n.m.
2010/1/19-2	1.0	18	32	9.7	10	3.9	2.1	0.5	n.m.
2010/1/19-3	1.0	17	31	9.5	11	3.4	2.1	0.5	n.m.
2010/1/21-1	1.2	19	36	10	11	3.8	2.4	0.5	n.m.
2010/1/21-2	1.2	24	40	12	12	5.3	2.5	0.6	n.m.
2010/1/21-3	1.2	21	38	11	12	4.4	2.4	0.6	n.m.
コールドスタ	メート								
2009/7/16-1	2.3	27	44	13	9.7	3.6	1.7	0.6	0.03
2009/7/17-1	2.2	23	38	12	8.7	3.1	2.1	0.8	0.06
2009/7/21-1	2.1	25	42	13	9.7	3.1	2.3	0.7	0.08
2010/1/19-1	1.4	23	39	12	12	3.7	2.5	0.6	n.m.
2010/1/20-1	1.5	26	44	13	13	5.1	2.8	0.6	n.m.

表(1)-3 JE05モード走行時のPTR-MSで測定した有機化合物の平均排出濃度 (ppbv)

n.m.: 測定せず、NPh: ニトロフェノール、DHNB: ジヒドロキシニトロベンゼン

3、3.4 ± 2.5、2.0 ± 0.8、0.6 ± 0.4、0.06 ± 0.09 ppbv であった

次にニトロ有機化合物の排出特性を見ていく。図(1)-7に示したように、CO、NO_x、CH₄、ベンゼ ン、トルエンは、加速のときに多く排出されていることがわかる。また、これらの成分はCH₄を除 くと、高速定常走行時にも定常的な排出があることもわかる。ニトロ有機化合物の内、ニトロメ タンの排出は同様の特徴があることがわかった。一方、ニトロフェノールの排出特性は、ニトロ メタンのものと全く異なることがわかる。ニトロフェノールの排出は、長く加速し、高速走行に なる時が主で、ピークもブロードであることがわかる。ジヒドロキシニトロベンゼンは、排出さ れていることはわかるが、量が少ないため、過渡走行時での排出特性までははっきりとは解析で きない。そのような理由で、ニトロメタンとニトロフェノールのみに注目して解析を進めた。

まず、ニトロメタンとニトロフェノールの排出係数(mg/km)の車両速度・加速度依存性について調べてみた。排出係数(mg/km)を濃度(ppbv)から変換するのに、希釈トンネル内の流量 40 m³/minを用いて計算している。本実験でのJE05モード1試験あたりの全流量は平均約1180 m³、走行距離は平均約13.9 kmであった。JE05モード1試験でのCO、NO_x、NO₂、CH₄、N₂O、アセトニトリル、アセトン、酢酸、ニトロメタン、ベンゼン、トルエン、フェノール、ニトロフェノール、ジヒドロキシニトロベンゼンの排出係数はそれぞれ(8.4 ± 1.1)×10²、(1.1 ± 0.1)×10³、(2.3 ± 0.5)×10²、2.5 ± 1.4、2.9 ± 1.0、0.2 ± 0.1、3.8 ± 1.2、7.1 ± 1.7、2.1 ± 0.5、2.7 ± 0.9、1.1 ± 0.8、0.7 ± 0.3、0.3 ± 0.2、0.03 ± 0.05 mg/kmであった。

図(1)-8に、水平方向に車両速度(km/hr)と加速度(実際は、車両速度と加速度を掛けたもの、 単位はm²/s³)、垂直方向に排出量(mg/km)とするような三次元プロット図を示し、(a)、(b)がそ れぞれニトロメタンとニトロフェノールのものである。このようにプロットすることではっきり とわかるようになったが、ニトロメタンの排出が多いのは低速の加速時であり、高速走行時にも 加速時でも減速時でも排出があるのが特徴と思われる。同様の特徴が、CO、ベンゼン(それぞれ 図(1)-8(c)、(d))でも見られていた。この結果は、ニトロメタンはエンジン燃焼のところで生成さ れていることを示唆していると考えられる。一方、ニトロフェノールの排出特性を見てみると、



図(1)-8 各成分の排出係数 (mg/km) の走行速度・加速度依存性。(a) ニトロメタン、(b) ニト ロフェノール、(c) CO、(d) ベンゼン、(e) 酢酸、(f) フェノール

車両速度、加速度に関係なく排出されているように見える。エンジン燃焼で直接というより多段

階の酸化反応を経て生成すると考えられる酢酸やフェノール(図(1)-8(e)、(f))と比較してみても、 酢酸やフェノールは高速定常走行で多く排出されているのに対して、ニトロフェノールは全く排 出されない、といったように全く異なる。

次に、測定した化学種同士の濃度変化の相関について調べてみた。測定した化学種間の相関係 数(r²)を2009年7月の試験分を表(1)-4にまとめた。値は3回のrunの平均値で、括弧の値はその誤差

	$NO_{\rm x}$	CH_4	N_2O	Benzene	Toluene	Acetone	Acetic acid	Phenol	Acetonitrile	Nitromethane	Nitrophenols	Velocity
СО	0.08 (0.04)	0.16 (0.13)	0.44 (0.59)	0.76 (0.08)	0.44 (0.20)	0.66 (0.28)	0.39 (0.15)	0.36 (0.16)	0.42 (0.18)	0.71 (0.24)	0.13 (0.13)	0.38 (0.03)
NO _x		0.03 (0.05)	0.50 (0.22)	0.14 (0.22)	0.20 (0.11)	0.13 (0.11)	0.36 (0.08)	0.17 (0.06)	0.17 (0.08)	0.10 (0.14)	0.24 (0.18)	0.30 (0.05)
CH_4			0.01 (0.03)	0.13 (0.23)	0.01 (0.03)	0.05 (0.12)	0.11 (0.53)	0.06 (0.04)	0.01 (0.02)	0.10 (0.22)	0.04 (0.03)	0.05 (0.14)
N_2O				0.44 (1.18)	0.36 (0.31)	0.34 (0.44)	0.40 (0.23)	0.28 (0.39)	0.23 (0.31)	0.40 (0.53)	0.23 (0.36)	0.37 (0.53)
Benzene					0.51 (0.33)	0.76 (0.10)	0.42 (0.23)	0.33 (0.18)	0.45 (0.36)	0.82 (0.12)	0.16 (0.17)	0.24 (0.31)
Toluene						0.57 (0.31)	0.47 (0.24)	0.39 (0.27)	0.43 (0.32)	0.53 (0.31)	0.21 (0.18)	0.31 (0.31)
Acetone							0.55 (0.12)	0.53 (0.10)	0.65 (0.20)	0.82 (0.07)	0.22 (0.15)	0.32 (0.32)
Acetic acid								0.81 (0.09)	0.78 (0.10)	0.39 (0.09)	0.47 (0.09)	0.62 (0.23)
Phenol									0.76 (0.10)	0.32 (0.11)	0.36 (0.33)	0.61 (0.13)
Acetonitrile										0.43 (0.24)	0.28 (0.24)	0.49 (0.22)
Nitrometane											0.15 (0.08)	0.22 (0.30)
Nitrophenols												0.31 (0.12)

表(1)-4 2009年7月の試験分の相関係数(r²)





 2
 0
 10
 20
 0
 100
 200
 300
 0
 5
 10
 15

 0
 10
 20
 0
 100
 200
 300
 0
 5
 10
 15

 CH₃CN (ppbv)
 CH₃COOH (ppbv)
 Phenol (ppbv)
 Phenol (ppbv)

図(1)-10 ニトロフェノールといくつかの化学種との散布図

との相関図を示すが、幅広く分散している。 なぜこのようになるかというと、ピークの 位値がずれているため、この図上では三角 形を描くように動いているためと考えら れる。2010年1月の試験の際にNO₂を計測 したが、ニトロメタン、ニトロフェノール ともに相関は見られなかった(図(1)-11)。

今回、ディーゼル車排ガス中のガス成分 に見つかったニトロ有機化合物の内、ニト ロメタンは国際がん研究機構(IARC)によ



る発がん性評価において、2B(人に対して発がん性の可能性がpossiblyある: possibly carcinogenic to humans) に分類される物質である。¹⁴⁾ また、ニトロフェノール類に関しては、自立神経への作用 や生殖影響が報告されている。¹⁵⁾

これまでホットスタート時の結果を示してきたが、冷機状態からスタート(コールドスタート) させた場合の結果を示す。コールドスタートの試験は、シャシーダイナモ施設の部屋の気温を25℃、 湿度を50%に維持して、一晩車両を放置しておき、暖機を行わずに、試験モードを走行して、排ガ スの計測を行った。表(1)-2、表(1)-3では既に平均排出濃度についてのデータを示しているが、コ



図(1)-12 JE05走行モードでの車両DOCの(a)ホットスタート、(b)コールドスタートでの PTR-MSで測定した有機化合物の排出の違い

ールドスタート時のほうが、 ホットスタート時に比べて、 ほとんど全ての化学種で排出 が多いことがわかる。実際、 コールドスタート時のJE05モ ード1試験でのCO、NO_x、NO₂、 CH₄、N₂O、アセトニトリル、 アセトン、酢酸、ニトロメタ ン、ベンゼン、トルエン、フ ェノール、ニトロフェノール、 ジヒドロキシニトロベンゼン の排出平均濃度の平均はそれ ぞれ11±2、14±1、3.8±1.3 (以上はppmv)、82±46、32 ± 7 , 1.9 ± 1.3 , 25 ± 6 , 41 ± 9 , 13 ± 2 , 11 ± 6 , 3.7 ± 2.5 , $2.3 \pm$ $1.3, 0.7 \pm 0.3, 0.06 \pm 0.10$ ppbv であった。

図(1)-12に、JE05試験モードにお いて、ホットスタート時とコール -ドスタート時に得られた有機化合 物の排出の時間変化の様子を示し ている。コールドスタートでは、 ベンゼン、アセトンは最初の加速 の時に大きな排出が見られた。同 様の特徴がニトロメタンについて も見られた。ホットスタート時と コールドスタート時の違いをはっ きりさせるために、積算排出量で _ プロットしたのが図(1)-13である。



図(1)-13 (a)ニトロメタン、(b)ニトロフェノールの積算排出量のプロット

表(1)-5 JE05走行モードでの車両DOCの排出係数のまとめ

化学種	ホットフタート	コールドフタート
化于恒	ホットスタート	
CO (g/km)	0.84 ± 0.11	1.0 ± 0.2
NO _x (g/km)	1.1 ± 0.1	1.5 ± 0.1
NO_2 (g/km)	0.23 ± 0.05	0.60 ± 0.20
CH ₄ (mg/km)	2.5 ± 1.4	4.5 ± 2.4
N_2O (mg/km)	2.9 ± 1.0	4.8 ± 1.0
CH ₃ CN (mg/km)	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2
$(CH_3)_2CO (mg/km)$	3.8 ± 1.2	5.0 ± 1.1
CH ₃ COOH (mg/km)	7.1 ± 1.7	8.6 ± 1.8
CH_3NO_2 (mg/km)	2.1 ± 0.5	2.7 ± 0.4
C_6H_6 (mg/km)	2.7 ± 0.9	2.9 ± 1.5
$C_6H_5CH_3$ (mg/km)	1.1 ± 0.8	1.2 ± 0.8
C ₆ H ₅ OH (mg/km)	0.7 ± 0.3	0.7 ± 0.4
NPh (mg/km)	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1
DHNB (mg/km)	0.03 ± 0.05	0.03 ± 0.07

NPh: ニトロフェノール、DHNB: ジヒドロキシニトロベンゼン

ニトロメタンはニトロメタンに関しては、最初の時間帯(0~600秒程度)の加速時、コールドス タート時にホットスタート時に比べて多くの排出がみられた。試験走行の中盤から終盤にかけて (600~1829秒)は、コールドスタートのものとホットスタートのものはほぼ同じ(図で言うとcold とhotが平行に推移することを表す)であった。ニトロフェノールのほうも、最初の200~400秒程 度の時間帯のみに、コールドスタート時のほうがホットスタート時に比べて多くの排出がみられ た。ニトロメタンは約3割、ニトロフェノールは約2割、コールドスタート時に排出が多くなるこ とがわかった(JE05試験走行時)。最後に、表(1)-5にホットスタート試験、コールドスタート試 験それぞれ平均した排出係数を示している。ニトロ有機化合物以外のものの特徴としては、NO₂、 CH₄、N₂Oといった原子数の比較的少ない化合物や、アセトン、酢酸といった酸化された化合物で 際立って差がみられた。

4.1 (1) II. 車両DPNRの結果

ディーゼル排気の後処理にディーゼルPM・NO、低減システムを搭載した車両DPNRのホットスタ ート、コールドスタートの試験でのベンゼン、アセトン、酢酸、ニトロメタン、ニトロフェノー ルの排出の測定結果を図(1)-14に示す。ニトロ有機化合物として、他にニトロベンゼン(分子量123)、 ニトロナフタレン(分子量173)も測定したが、有意な排出は見られなかった。図(1)-14の結果を 車両DOCの結果と比較してみると、希釈率が違うので濃度の絶対値での比較はできないが、だい ぶん異なることがわかる。車両DOCではベンゼン、アセトンは、加速ごとに明らかなピークとな って排出されていたが、車両DPNRではベンゼンははっきりとした排出は見られず、アセトンは、 150秒付近、500秒付近、それから1300-1500秒付近が強く排出されていることがわかった。酢酸に ついては、1500-1600秒の間の高速走行が終わった後に大きな排出があるという特徴的な排出を示 した。ニトロメタンの排出は、アセトンと同様に、150秒付近、500秒付近、それから1300-1500秒 付近が強く排出されていた。車両DOCでは、ニトロメタンの排出は、ベンゼン、アセトンと強い 相関があったので、相関を調べてみた。図(1)-15に、ニトロメタンとベンゼン、アセトンとの散布 図を示す。図中に車両DOC時に得られた相関直線を破線として記入している。ベンゼンとは全く 相関がないことがわかる。一方のアセトンのほうは、2つの傾きがあるように見える。傾きが大き いほうは、車両DOC時に得られた傾きとほぼ一致した。これが傾きの上限で、もう1つの傾きは小 さいほうになる(ニトロメタンの排出の割合は小さい)。ニトロフェノールに関しては、弱い排



図(1)-14 JE05走行モードでの車両DPNRのニトロ有機化合物の(a)ホットスタート、(b)コー ルドスタートでの排出状況

出は見えているが、車両DOC時ほどには っきりとは見えなかった。コールドスタ ート/ホットスタートの違いは、車両 DOCの時と同様、最初の600秒までに大き な差があり、特に、ベンゼン、アセトン、 ニトロメタンで、コールドスタート時に 大きな排出が確認された。

表(1)-6にJE05モードでの車両DPNRの CO, NO_x , NO_2 , P t h = h J h, P tトン、酢酸、ニトロメタン、ベンゼン、 ニトロフェノールの平均排出濃度を示す。 試験は、3日間確保して行ったが、配管に



図(1)-15 ニトロメタンの排出の(a)ベンゼン、 (b)アセトンの排出との散布図。図中の 破線は、車両DOC時の相関直線を示す。

リークがあり、きちんとしたデータが取れたのは2011年1月19日の1日のみであった。データ数は 少ないが、ホット2回の再現性はあることが確かめられた。本車両では、NO2のNOxに占める割合 が、ホットスタート試験で約5割、コールドスタート試験で約3割であった。NO_xの濃度は、DOC に比べ、希釈率も考慮に入れると、かなり高く、NO_x低減システムがきちんと機能していなかった 可能性があるため、データとしては注意が必要である。ホットスタートの2回は平均して、排出係 数としてまとめたのが、表(1)-7である。本実験でのJE05モード1試験あたりの全流量は平均約302 m³、走行距離は平均約13.9 kmであった。データ数が少ないので、誤差は付けていない。

Run	CO	NO _x	NO_2	CH ₃ CN	$(CH_3)_2CO$	CH ₃ COOH	CH ₃ NO ₂	C_6H_6	NPh
	(ppmv)	(ppmv)	(ppmv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)
ホットスター	- F								
2011/1/19-2	-0.6	16	8.2	0.3	17	7.4	1.4	1.0	0.09
2011/1/19-3	-0.7	15	8.1	0.4	13	5.5	0.9	0.8	-0.02
コールドスタ	マート								
2011/1/19-1	0.3	24	6.3	0.03	27	6.7	3.9	2.3	0.12

表(1)-6 JE05走行モードでの車両DPNRの平均排出濃度

NPh.: ニトロフェノール

表(1)-7 JE05走行モードでの車両DPNRの排出係数のまとめ

				W 1 1 1 1 1 2					
Run	CO (mg/km)	NO _x (g/km)	NO ₂ (g/km)	CH ₃ CN (mg/km)	(CH ₃) ₂ CO (mg/km)	CH ₃ COOH (mg/km)	CH ₃ NO ₂ (mg/km)	$\underset{(mg/km)}{C_6H_6}$	NPh (µ g/km)
ホットスタ	ート								
	-16	0.41	0.33	0.01	0.75	0.34	0.06	0.06	5
コールドス	タート								
	8	0.63	0.25	0.03	1.4	0.35	0.21	0.16	15

NPh.: ニトロフェノール

4.1 (1) III. 車両SCRの結果

図(1)-16にディーゼル排気の後処理に尿素SCR(Selective catalytic reduction)を搭載した車両SCR でのホットスタート、コールドスタートの試験でのベンゼン、アセトン、酢酸、ニトロメタン、 ニトロベンゼン、ニトロフェノールの排出の測定結果を図(1)-16に示す。ニトロメタンの排出は捉 えたが、ニトロフェノールの排出は高速走行モード時にわずかな排出があるかどうかといった程



図(1)-16 JE05走行モードでの車両SCRのニトロ有機化合物の(a)ホットスタート、(b)コールド スタートでの排出状況

度しか見られなかった。他の ニトロ有機化合物の排出を 調べたところ、図に示したよ うに、ニトロベンゼンが高速 走行モードでわずかに排出 されていることを見出した。 ニトロメタンの排出につい て、ベンゼンとアセトンの排 出との相関を見てみた。図 (1)-17に、ニトロメタンとベ ンゼン、アセトンとの散布図 を示す。図中の実線が相関直 線を示し、また図中に相関係



図(1)-17 ニトロメタン vs (a)ベンゼン、(b)アセトンの散布図。 実線が相関直線を示し、破線は、車両DOC時のもの を示す。

数(r²)を記載している。また、図(1)-15同様に車両DOC時に得られた相関直線を破線で記入して いる。ベンゼンとはやや相関があることがわかったが、その傾きは車両DOC時に得られたものよ りも大きいという結果であった。一方のアセトンとの相関では、相関係数は低いが、車両DOC時

Run	CO	NO _x	NO_2	CH ₃ CN	$(CH_3)_2CO$	CH_3NO_2	C_6H_6	$C_6H_5NO_2$	NPh
	(ppmv)	(ppmv)	(ppmv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)
ホットスター	ート								
2011/10/24-2				2.2	4.4	4.8	0.8	0.02	0.00
2011/10/24-3	0.44	10	0.6	1.9	4.7	4.7	0.8	0.02	0.01
2011/10/24-4				1.9	3.8	4.8	0.8	0.00	0.01
2011/10/25-2	0.45	10	0.6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
2011/10/26-2				1.9	3.8	4.8	1.0	0.00	0.00
2011/10/26-3				1.9	6.8	4.5	0.9	0.01	0.00
2011/10/26-4				1.8	4.8	4.6	1.0	0.01	0.01
2011/10/27-2				1.7	4.2	4.2	0.7	0.02	0.01
2011/10/27-3				1.8	4.4	4.2	0.7	0.02	0.02
コールドスク	タート								
2011/10/24-1	0.87	15	1.9	1.7	4.8	4.7	1.1	0.02	0.01
2011/10/25-1	1.61	16	1.9	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
2011/10/26-1				1.6	6.9	4.7	1.1	0.01	0.01
2011/10/27-1				1.6	4.7	4.4	0.9	0.02	0.01
2011/10/28-1				1.5	5.0	4.3	1.0	0.01	0.01

表(1)-8 JE05走行モードでのSCRの平均排出濃度

n.m.: 測定せず、NPh.: ニトロフェノール

表(1)-9 JE05走行モードでのSCRの排出係数

Run	CO	NO _x	NO_2	CH ₃ CN	$(CH_3)_2CO$	CH_3NO_2	C_6H_6	C ₆ H ₅ NO ₂	NPh
	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)
ホットスク	タート								
	0.13	5.0	0.30	0.8 ± 0.2	2.9 ± 1.5	3.0 ± 0.4	0.7 ± 0.3	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.02
コールドス	スタート								
	0.37	7.9	0.95	0.7 ± 0.1	3.3 ± 2.4	3.0 ± 0.5	0.9 ± 0.2	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02
NPh.: ニトロ	フェノール	V							

に得られた相関直線とほぼ等しい結果が得られた。コールドスタートでは、他の車両での実験結 果と同様、ベンゼン、アセトン、ニトロメタンの始動の最初のころの600秒間で排出が多くなって いることを確認した。

表(1)-8にJE05モードでの車両SCRのCO、NO_x、NO₂、アセトニトリル、アセトン、ニトロメタン、 ベンゼン、ニトロベンゼン、ニトロフェノールのJE05平均排出濃度を示す。酢酸は、DOC、DPNR に比べ、排出量が少ないうえ、恐らくバックグランドの変動があるために、ゼロレベルが安定し なかったので、表(1)-8にリストアップしなかった。本車両では、NO₂のNO_xに占める割合が、ホッ トスタート試験で1割弱、コールドスタート試験で1割強であった。ホットスタート試験、コー ルドスタート試験で再現性良くデータがとれたのでそれぞれ平均して排出係数としてまとめたも のが表(1)-9である(CO、NO_x、NO₂に関しては、データ数が少なかったので、平均値のみを記載し ている)。本実験でのJE05モード1試験あたりの全流量は平均約3670 m³、走行距離は平均約13.9 km であった。

4.1 (1) IV. 車両Gasolineの結果

ガソリン車(平成17年基準排出ガス75%低減レベル)について、ディーゼル車との比較のため、 同様の測定を行った。図(1)-18に、JC08でのホットスタート、コールドスタートの試験でのベンゼ ン、アセトン、酢酸、ニトロメタン、ニトロフェノールの排出の測定結果を示す。ホットスター ト時、ガソリン車においてもニトロメタンの排出はわずかに検出された。ニトロフェノールのほ うはほとんどわからない程度であった。一方、コールドスタート時には、最初の0~200秒程度の



図(1)-18 JC08走行モードでの車両gasolineのニトロ有機化合物の(a)ホットスタート、(b)コー ルドスタートでの排出状況

表(1)-10 JC08モード走行時のガソリン車からのCO、NO_x、NO₂、CH₄、N₂Oの平均排出濃度

				2	-	
Run	CO (ppmv)	NO _x (ppmv)	NO ₂ (ppmv)	CH ₄ (ppbv)	N ₂ O (ppbv)	
ホットスター	- ト					
2010/1/14-2	12.3	1.2	0.1	364	31	
2010/1/14-3	9.7	1.4	2.5	369	34	
2010/1/15-2	9.3	2.0	0.6	370	41	
2010/1/15-3	11.9	1.9	0.8	402	48	
2010/1/15-4	11.2	1.7	-0.5	420	54	
コールドスタ	/ — ŀ					
2010/1/14-1	41.0	2.3	2.8	639	62	
2010/1/15-1	39.6	2.3	2.6	639	64	

表(1)-11 JC08モード走行時のガソリン車からの有機化合物の平均排出濃度(ppbv)

							11		
Run	CH ₃ CN	$(CH_3)_2CO$	CH ₃ COOH	CH_3NO_2	C_6H_6	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OH	NPh	
ホットスター	- ト								
2010/1/14-2	0.54	2.0	0.64	0.26	3.5	4.1	0.16	0.01	
2010/1/14-3	0.51	2.0	1.1	0.28	3.0	4.2	0.13	0.02	
2010/1/15-2	0.50	1.4	0.67	0.28	2.8	3.6	0.14	0.00	
2010/1/15-3	0.56	1.5	0.70	0.28	3.5	3.8	0.13	0.01	
2010/1/15-4	0.52	1.4	0.74	0.25	2.9	3.1	0.13	0.00	
コールドスタ	ート								
2010/1/14-1	2.5	5.5	0.89	0.88	24	39	0.79	0.02	
2010/1/15-1	3.0	5.2	1.3	0.90	25	40	0.78	0.01	
									_

NPh: ニトロフェノール

時間帯に、ベンゼン、アセトン、ニトロメタンがピーク値で1桁から、多いものでは2桁多くの

排出が確認された。図では示してい ないが、それ以外に、CO、CH₄、 N₂O、トルエン、フェノール、アセ トニトリルも多く排出された。表 (1)-10にJC08モードでのガソリン車 のCO、NO_x、NO₂、CH₄、N₂Oの、 表(1)-11にアセトニトリル、アセト ン、酢酸、ニトロメタン、ベンゼン、 トルエン、フェノール、ニトロフェ ノールのJE05平均排出濃度をまと めた。このうち、NO₂は不規則なピ

表(1)-12 JC08走行モードでのガソリン車の排出係数

化学種	ホットスタート	コールドスタート
CO (g/km)	0.30 ± 0.11	1.1
NO _x (mg/km)	48 ± 31	0.06
CH ₄ (mg/km)	6.0 ± 1.2	18
N_2O (mg/km)	1.8 ± 1.3	1.7
CH ₃ CN (mg/km)	0.02 ± 0.01	0.08
$(CH_3)_2CO (mg/km)$	0.09 ± 0.06	0.15
CH ₃ COOH (mg/km)	0.05 ± 0.03	0.03
CH ₃ NO ₂ (mg/km)	0.02 ± 0.01	0.02
C_6H_6 (mg/km)	0.24 ± 0.08	0.67
$C_6H_5CH_3$ (mg/km)	0.34 ± 0.12	1.1
C ₆ H ₅ OH (mg/km)	0.01 ± 0.01	0.02
NPh (mg/km)	0.00 ± 0.00	0.00

NPh: ニトロフェノール

ークが現れるだけで、再現性はなかった。それ以外のものはホットスタート試験、コールドスタ ート試験で再現性良くデータがとれたので、それぞれ平均して排出係数としてまとめたのが、表 (1)-12である。ただし、コールドスタート試験は2回だけだったので、平均値のみを示す。ガソリ ン車では、ホットスタートとコールドスタートでの違いが、CO、アセトン、芳香族炭化水素で顕 著に表れ、ニトロメタンもその中の一つで、ガソリン車から排出があることが確認された。ニト ロフェノールに関しては、ほとんど排出が確認されなかった。本実験でのJC08モード1試験あた りの全流量は平均約200 m³、走行距離は平均約8.3 kmであった。



図(1)-19 (a) JE05走行モードでの車両DOCのニトロ有機化合物の排出状況と(b) 酸化触媒を はずした時の状況 (ホットスタート)

4.1 (1) V. 車両DOCで酸化触媒をはずした実験結果 (w/o DOC)

3種類のディーゼル車と1種類のガソリン車の試験を行い、ニトロメタンに関しては全ての車 種から排出されていることを確認した一方、ニトロフェノール、ジヒドロキシニトロベンゼン、 ニトロベンゼンは、ディーゼル車のみから排出が確認され、また、その排出は車種に依存するこ とが示唆された。3種類のディーゼル車で後処理システムが異なるため、後処理の違いを反映し ていることが考えられた。そこで、ニトロフェノールの排出がはっきりと見えていた車両DOCに 関し、酸化触媒をはずし、その部分を直管に置き換えた実験を交通安全環境研究所の協力のもと 行い、酸化触媒の影響を見てみた。

図(1)-19(a)は、既に図(1)-7で示した、JE05ホットスタート試験時の、車両DOC(酸化触媒付き) からのベンゼン、アセトン、酢酸、ニトロメタン、ニトロフェノールの排出の時間変化の様子を 示す。そこで、酸化触媒をはずして測定した結果を図(1)-19(b)に示す。ベンゼン、アセトン、ニト ロメタンは、酸化触媒ありの時とほぼ同様の排出が確認された。絶対値に関しては、酸化触媒を はずしたことによる抵抗の違い等が生じることが予想されるので、全く同じにはならない可能性 が考えられ、酸化触媒をはずした実験のほうが低くなっているのだと考えられる。ニトロメタン の排出は、後処理システムの酸化触媒の有無には関係ないことから、前述のニトロメタンの排出 の車両速度・加速度依存の解析から示唆された、ニトロメタンの生成がエンジン燃焼のところで 起きていることをサポートする結果である。一方、酢酸とニトロフェノールは酸化触媒をはずし たことで排出がほとんどなくなった。このことから、酢酸やニトロフェノールは、ニトロメタン 等と異なり、後処理システムの酸化触媒のところで人工的に作られていることを決定的に示す実 験結果となった。同様の試験をコールドスタートでも行った。結果を図(1)-20に示すが、ホットス



(a) 酸化触媒あり

(b) 酸化触媒なし

図(1)-20 コールドスタート試験以外は、図(1)-19と同様

タート試験同様、ニトロ有機化合物に注目すると、ニトロメタンは後処理システムの酸化触媒の 有無にかかわらず排出されているのに対し、ニトロフェノールは酸化触媒をはずすことにより、 その排出はほとんど見られなくなった。この後の4.1(2)節で述べるが、LC/MS解析により、 粒子中のニトロフェノールの量も酸化触媒をはずすことにより少なくなった。また、4.1(3) 節でのTD-GC/MSの結果では、大半の有機成分の排出係数が低下した。PTR-MS、LC/MS、TD-GC/MS ともに整合性のある結果となった。

4.1(1) VI. まとめ

シャシーダイナモメータ実験で、3種類のディーゼル車と1種類のガソリン車からの排ガスを PTR-MSによるリアルタイム計測を行い、ガス状ニトロ有機化合物として、ニトロメタン、ニトロ フェノール類(含、ニトロフェノール、ニトロクレゾール等のアルキル置換基のついたニトロフ ェノール、ジヒドロキシニトロベンゼン)、ニトロベンゼンの排出を捉えた。

ニトロメタンの排出は、車種に寄らず排出されていること、排出の車両速度・加速度依存性が、 COやベンゼンと同様であったこと、後処理システムの有無にかかわらず排出されていることから、 エンジン燃焼のところで生成していることが示唆された。

ニトロフェノール類、ニトロベンゼンの排出は、ディーゼル車からしか排出されていなかった こと、後処理システムの違いで排出の有無が依存したことから、後処理システムのところで、人 工的に生成されていることが示唆された。実際、酸化触媒搭載の車種に関して、酸化触媒をはず した実験を行った結果、ほとんど排出が見られなくなったことから、後処理システムのところで 人工的に作られていることを決定的に示す実験的結果を得た。

4.1(2) LC/MSによる粒子状ニトロ有機化合物の定量

4.1(2) I. 分析試料の採取

本研究で用いたサンプルの採取条件を表(1)-13にまとめる。交通安全環境研究所のシャシーダイ ナモメータを用いて、酸化触媒(DOC)付ディーゼル車、DPNR触媒付きディーゼル車、および尿素 SCR触媒付ディーゼル車のJE05モードの走行試験を行った。酸化触媒の効果を調べるため、DOC 車から触媒を取り外した場合についても調べた。さらに、比較のため三元触媒付ガソリン車のJC08 モードの走行試験も行った。これらの実験に用いた車は、PTR-MS法の研究で用いたものと同じで ある。いずれの車種でもホットおよびコールドスタートの試験を行った。希釈トンネルにおいて 14~72倍に希釈した排気ガス中の粒子を、石英繊維フィルターに採取した。フィルターホルダー の温度は47℃に調節された。実験期間毎に、2~4枚のブランクフィルタを準備した。ここで言う ブランクフィルタとは、試験時と同様にフィルターホルダーに装着され走行試験を行わずに回収 されたサンプルのことである。

フィルターへのガス吸着を調べるため、二段組のフィルターを用いた採取も行った。前段のフ ィルターには粒子とフィルタメディアに吸着されたガスが捕集され、後段のフィルターにはフィ ルタメディアに吸着されたガスのみが捕集されると考えられる。

本研究で採用した分析方法を従来の分析方法と比較するため、米国立標準技術研究所(NIST) が配布しているディーゼル粒子の標準物質SRM1650bの分析も併せて行った。採取後のサンプルや 標準粒子のサンプルは、分析までの間-15℃の冷凍庫内に保管した。

No	サンプル名	採取年月	粒子 重量 (µg/fi lter)	車種またはサ ンプル	スタート 条件	捕 集 流 量 (L) a	希 釈 倍率 ^b	Vmix (m3) °	粒子排 出係数 (mg/km)	備考
1	SRM_SS1	2011/01	5010	SRM1650b						超音波
2	SRM_SS2	2011/01	5010	SRM1650b						超音波
3	SRM_SS3	2011/01	5010	SRM1650b						超音波
4	SRM_SOX1	2011/07	4950	SRM1650b						ソックスレー
5	SRM_SOX2	2011/07	4950	SRM1650b						ソックスレー
6	DOC_H1	2009/07	289	DOC	ホット	629	64	1177	38.9	
7	DOC_C2	2009/07	346	DOC	コールド	625	52	1180	47.0	
8	DOC_H2	2009/07	234	DOC	ホット	629	56	1107	29.6	
9	DOC_C2	2009/07	322	DOC	コールド	630	52	1185	43.5	
10	BK_1	2009/07								ブランク
11	BK_2	2009/07								ブランク
12	GAS_C1	2010/01	20	ガソリン	コールド	985	36	200	0.3	
13	GAS_H1	2010/01	15	ガソリン	ホット	2961	41	596	0.2	
14	DOC_H3	2010/01	486	DOC	ホット	1505	59	1195	27.8	
15	DOC_H4F	2010/01	540	DOC	ホット	1488	59	1181	30.8	二段(前)
16	DOC_H4B	2010/01	28	DOC	ホット	1488	59	1181	1.6	二段(後)
17	BK_3	2010/01								ブランク
18	BK_4	2010/01								ブランク
19	BK_5	2010/01								ブランク
20	BK_6	2010/01								ブランク
21	DPNR_C1	2011/01	1145	DPNR	コールド	1289	14	301	19.3	
22	DPNR_H1	2011/01	765	DPNR	ホット	1484	15	299	11.1	
23	DOC_C3	2011/01	641	DOC	コールド	1493	53	1184	36.6	
24	DOC_H5	2011/01	548	DOC	ホット	1491	57	1182	31.3	
25	DOC_H6	2011/01	547	DOC	ホット	1491	57	1183	31.2	
26	BK_7	2011/01								ブランク
27	BK_8	2011/01								ブランク
28	DOC_H7F	2011/06	544	DOC	ホット	1469	59	1180	31.4	二段(前)
29	DOC_H7B	2011/06	35	DOC	ホット	1469	59	1180	2.0	二段(後)
30	DOC_H8F	2011/06	526	DOC	ホット	1470	59	1181	30.4	二段(前)
31	DOC_H8B	2011/06	33	DOC	ホット	1470	59	1181	1.9	二段(後)
32	BK_9	2011/06	2							ブランク
33	BK_10	2011/06	1							ブランク
34	SCR_C1	2011/10	526	SCR	コールド	3952	66	3586	34.3	
35	SCR_H1	2011/10	567	SCR	ホット	3951	72	3586	37.0	
36	BK_11	2011/10								ブランク
37	BK_12	2011/10								ブランク
38	NOCAT_C1	2011/11	457	DOC(触媒無)	コールド	1496	55	1186	26.0	
39	NOCAT_C2	2011/12	737	DOC(触媒無)	コールド	1506	55	1192	42.0	
40	NOCAT_H1	2011/11	669	DOC(触媒無)	ホット	1495	58	1185	38.2	
41	DOC_C4	2011/11	866	DOC	コールド	1488	54	1197	50.1	
42	DOC_H9	2011/11	598	DOC	ホット	1486	58	1178	34.1	
43	BK_13	2011/11								ブランク
44	BK 14	2011/11				1				ブランク

表(1)-13 LC/MS分析したサンプルの採取条件

^aフィルタに捕集した空気の全体積。^b試験中に発生した希釈した排気の全体積/試験中に発生した希釈前の排気の全体積。^c試験中に発生した希釈した排気の全体積。

4.1(2) II. 分析前処理

分析前に、内部標準となる4-ニトロフェノール-d₄および1-ニトロピレン-d₀の溶液をサンプルフ ィルタにシリンジで添加した。フィルターを10mLのジクロロメタン中で40分間超音波抽出した。 超音波抽出器のウォーターバスには流水を用い、超音波処理によって上昇するウォーターバスの 水温を25℃以下に保ち、抽出溶媒が揮発するのを防いだ。抽出液をシリンジフィルターでろ過し た後、乾燥窒素で風乾した。ほぼ乾くまで濃縮したサンプルに1mLの50%メタノール水溶液を加え て5分間超音波処理し、得られた溶液を再びろ過して分析試料とした。

標準粒子を分析する場合には、標準粒子とともに新品のフィルターに内部標準を添加したもの を同時に抽出・分析した。標準粒子の分析では、上記の超音波抽出法に加え、別途ソックスレー 抽出法も採用して抽出を行い、抽出法による回収率の違いを調べた。ソックスレー抽出の抽出液 には150mLのジクロロメタンを用いた。ソックスレー抽出器の液溜を温度制御可能なウォーターバ スに浸した。蒸留サイクルが3サイクル/時となるようにウォーターバスを温度制御した。ニトロ 芳香族の分解を防ぐため抽出器全体を遮光し、全部で24時間の抽出を行った。

4.1(2) III. 液体クロマトグラフ大気圧化学イオン化質量分析

50µLの分析試料をLC/MS装置(島津社製、LCMS-8000 α)に注入した。移動相には0.05%ギ酸 水およびメタノールを用いた。ギ酸はイオン化試薬として添加された。移動相の総流量は 0.4mL/minとした。試料の分離にはオクタデシルシリカゲルカラム(ジーエルサイエンス社製、オ クタデシルシリカゲルカラムODS-3V、内径3.0 mm、長さ150 mm、粒径0.5µm)を用いた。カラム 温度は35℃にコントロールされた。高極性のニトロフェノールとそれよりも極性が低いニトロ多 環芳香族炭化水素を同時に分析するため、グラジエント分析を行った。初期のメタノール濃度を 50%とし、30分かけて1.3%/minの速度でメタノール濃度を90%まで上昇させ、90%で15分間保持 して分析を終了した。その後5分間かけてメタノール濃度を50%まで下げ、50%で15分間保持し て、次の分析のため初期の状態に戻した。

液体クロマトグラフ法によって分離した分析物の溶液を大気圧化学イオン化し質量分析した。 大気圧化学イオン化質量分析法では、まず、溶液を400 ℃に加熱して溶液を気化した。気化で生 じたガス中でコロナ放電を行い、ガス中のイオン化試薬または溶媒分子をイオン化した。発生し たイオンと分析物分子のイオン分子反応によって分析物をソフトにイオン化した。発生したイオ ンを四重極型質量分析計で分析した。質量分析のマスフィルタの走査には、選択的イオンモニタ ー (Selected Ion Monitor: SIM) 法を採用し、分析ターゲットのベースピークのみを選択的にモニ ターした。出力信号は4秒間積算された。マスフィルタの走査速度は、2.5 amu/sであった。

4.1(2) IV. 純試薬の分析結果

ニトロフェノール(NPh)類13種、ニトロ多環芳香族炭化水素(NPAH)類9種の計22種の純試 薬を等濃度に混合したサンプルを作成してLC/MS法で分析した。分析で得られたベースピークク ロマトグラムを図(1)-21に示す。逆相液体クロマトグラフでは、極性が高い化合物から先に溶出す る。まず、極性の高いNPh類が溶出し(~20分)、次にNPAH類が溶出した(20~45分)。NPhの うち、まずアルキル置換基を持たないNPh類が溶出し(~10分)、次いでモノメチルニトロフェノ ール類(10~15分)およびジメチルニトロフェノール(15~20分)が溶出した。NPAH類について は、まず2環のNPAH類が溶出し(20~30分)、次いで3環のNPAH類(30~37分)および4環以上の NPAH類(37分~)が溶出した。

本研究で検出の可否を試験した24種のニトロ有機化合物について、保持時間、ピークが検出さ れたm/z、定量下限、および検量線の相関係数(R^2)をまとめたものを表(1)-14に示す。保持時間 の誤差は ± 0.1 分であった(誤差は 2σ 、 σ は標準偏差を表す)。

ピークが検出された*m*/zとともに、質量スペクトル中の相対強度の値(概算値)も示した。NPh 類に関しては、ベースピークとして、親分子からの脱プロトン化イオン(M-H⁻)が検出された。 また、NPAH類に関しては、分子イオン(M⁻)がベースピークであった。いずれもフラグメント イオンの信号強度は弱く、ソフトにイオン化していた。

定量下限値は、化合物の注入量ベースで表記した。抽出イオンクロマトグラムのベースライン ノイズから求めた10 のの値を定量下限値とした。NPh類の定量下限は、0.23~15ngであった。オル ト位にニトロ基をもつフェノール類の感度が相対的に低い傾向があった。NPAH類の定量下限は、 0.14~1.9ngであった。図(1)-21のクロマトグラムはNPh類の信号強度の方が一般的にNPAH類より も高い傾向を示していたが、NPAH類の検出下限はNPh類と近かった。これには、NPAH類の分子 量の領域では質量分析計のバックグラウンドノイズが低いことが影響している。

各化合物の検量線が、0~30ngの範囲で調べられた。各化合物の検量線はいずれも直線で近似された。直線近似したときの相関係数(R²)は、NPh類では0.992以上であった。一方、NPAH類ではR²の値は0.852~0.984であり、NPh類よりも低かった。しかし、ディーゼル粒子中に検出された1-ニ



図(1)-21 LC/APCI-MS装置により測定されたニトロフェノール (NPh) 類およびニトロ多環芳 香族炭化水素 (NPAH) 類のベースピーククロマトグラム (分析した全24種の純試薬 の化合物のうち2-ニトロレゾルシノールおよび4-ニトロカテコールを除く22種のニト ロ有機物を混合した溶液を分析)

化合物	保 持 時 間 (min)	分子量	負イオン APCI のピーク m/z (相対強度)	定量下限 (ng) ^a	検量線の R^{2b}	備考
2-ニトロレゾルシ ノール	4.9	155	137(60%), 154(100%)	1.1	0.993	
4-ニトロカテコー ル	5.0	155	138(10%), 154(100%)	1.1	0.993	
4-ニトロフェノー ル-2,3,5,6-d4	7.0	143	126(20%), 142(100%), 143(10%)	0.23		
4-ニトロフェノー ル	7.0	139	122(20%), 138(100%)	0.96	0.994	
3-ニトロフェノー ル	7.6	139	138(100%)	1.5	0.994	
3-メチル-2-ニトロ フェノール	9.3	153	136(90%), 152(100%)	15	0.992	
3-メチル-4-ニトロ フェノール	10.1	153	136(10%), 152(100%)	0.41	0.997	
2-ニトロフェノー ル	10.6	139	122(90%), 138(100%), 139(20%)	12	0.967	
2-メチル-3-ニトロ フェノール	11.5	153	122(10%), 152(100%)	0.74	0.999	
4-メチル-3-ニトロ フェノール	12.3	153	136(5%), 138(10%), 152(100%)	0.40	0.998	
2-メチル-4-ニトロ フェノール	12.7	153	136(10%), 152(100%)	0.40	0.998	
2-メチル-5-ニトロ フェノール	13.4	153	152(100%)	0.77	0.997	
2,6-ジメチル-4-ニ トロフェノール	16.9	167	150(5%), 166(100%)	0.28	0.992	
5-メチル-2-ニトロ フェノール	18.0	153	136(100%), 152(10%)	4.8	0.996	
4-メチル-2-ニトロ フェノール	18.1	153	136(100%), 152(10%)	4.8	0.996	
1-ニトロナフタレ ン	25.1	173	173(100%), 174(10%), 188(20%)	1.3	0.914	
2-ニトロナフタレ ン	26.1	173	173(100%), 174(10%)	1.9	0.852	
2-ニトロフルオレ ン	32.7	211	210(100%), 211(20%)	0.97	0.919	
9-ニトロアントラ セン	35.1	223	193(50%), 223(100%), 224(10%)	0.49	0.962	
2-ニトロアントラ セン	35.7	223	223(100%), 224(20%)	0.53	0.973	
1-ニトロピレン-d9	38.4	256	226(10%), 256(100%), 257(10%)	0.17		
1-ニトロピレン	38.7	247	217(20%), 247(100%), 248(20%)	0.14	0.984	
3-ニトロフルオラ ンテン	39.1	247	217(10%), 247(100%), 248(20%)	0.14	0.972	
6-ニトロクリセン	42.3	273	243(10%), 273(100%), 274(20%)			ー部メタノール に不溶

表(1)-14 本研究の液体クロマトグラフ質量分析計で検出した純試薬のニトロ有機化合物

^a クロマトグラムのベースラインの10σの値を採用(σは標準偏差)。^b 検量線は0~30ngの注入 質量の範囲で測定された。
トロピレンに関しては、R²は0.984であった。

4.1(2) V. NIST標準試料の分析結果

4.1(2) V.a. ディーゼル粒子中に検出されるニトロ有機化合物

純試薬混合溶液およびディーゼル粒子の標準試料を分析して得られる抽出イオンクロマトグラムを図(1)-22に示す。抽出イオンクロマトグラムとは、マスフィルタを特定のm/zに固定して測定されたクロマトグラムのことである。図(1)-22(a)はニトロフェノールの脱プロトン化イオンに相当するm/z 138のクロマトグラムである。純試薬のクロマトグラム(青)には、ニトロフェノールの3 種類の異性体である4-ニトロフェノール(ピーク1)、3-ニトロフェノール(ピーク2)、および2-ニトロフェノール(ピーク3)のピークが現れた。他方、ディーゼル粒子のクロマトグラム(赤)



図(1)-22 純試薬混合溶液およびディーゼル粒子の標準試料を分析して得られる抽出イオンク ロマトグラムの比較: (a) m/z 138、(b) m/z 152、および (c) m/z 247 の結果

に現れたのは、4-ニトロフェノールに同定されるピークのみであった。ディーゼル粒子のクロマト グラムには10分付近に低いピークが検出されたが、2-ニトロフェノールのピーク(ピーク3)とは 保持時間が異なっていた。このピークは3-メチル-4-ニトロフェノール(ピーク5)からの分解イオ ンであると考えられる。ニトロフェノールの3種類の異性体のうちディーゼル粒子に含まれていた のは4-ニトロフェノールのみであった。

図(1)-22(b)はモノメチルニトロフェノールの脱プロトン化イオンに相当する*m/z*152のクロマト グラムである。純試薬のクロマトグラムには、3-メチル-2-ニトロフェノール(ピーク4)、3-メチ ル-4-ニトロフェノール(ピーク5)、2-メチル-3-ニトロフェノール(ピーク6)、4-メチル-3-ニト ロフェノール(ピーク7)、2-メチル-4-ニトロフェノール(ピーク8)、および2-メチル-5-ニトロ フェノール(ピーク9)のピークが現れた。このうちディーゼル粒子のクロマトグラムに現れたの は、3-メチル-4-ニトロフェノールおよび2-メチル-4-ニトロフェノールに同定されるピークのみで あった。

図(1)-22(c)は4環のNPAH類のイオンに相当するm/z 247のクロマトグラムである。純試薬のクロ マトグラムには、1-ニトロピレン(ピーク10)および3-ニトロフルオランテン(ピーク11)のピー クが現れた。このうちディーゼル粒子のクロマトグラムに現れたのは、1-ニトロピレンに同定され るピークのみであった。1-ニトロピレン以外のNPAH類としては、9-ニトロアントラセンの小さな ピークが検出されたが、不明異性体のピークの裾とオーバーラップしていたために定量できなか った。

4.1(2) V.b. 定量結果と文献との比較

図(1)-23は、ディーゼル粒子の標準試料(SRM1960b)を分析して決定された4-ニトロフェノール (PNP)、3-メチル-4-ニトロフェノール(PNMC)、2-メチル-4-ニトロフェノール(PNOC)、お よび1-ニトロピレン(1NP)の粒子中の濃度を示す。超音波抽出を行った場合、PNPの濃度は21±8 μ g/g、PNMCの濃度は7±4 μ g/g、PNOCの濃度は6±3 μ g/g、1NPの濃度は16±3 μ g/gであった。濃度の 値は3回測定して得られた濃度の平均値、誤差は2 σ を表す。

INPの濃度の文献値は、18.3±0.3 μg/g [メリーランド大とNISTによる測定値、加圧流体抽出法を 採用¹⁶)]、21±1.2 μg/g [ワシントン大と金沢大による測定値、超音波抽出法を採用¹³)]であり、い ずれの文献値も本研究の測定値に近かった。1NPに関する限り、抽出法による濃度の顕著な違いは 見られなかった。この標準物質からニトロフェノール類を検出した例はこれまでにないが、本研 究で検出されたニトロフェノール類はいずれもディーゼル粒子中に存在することが知られる化合 物である¹⁷。



図(1)-23 4-ニトロフェノール (PNP) 、3-メチル-4-ニトロフェノール (PNMC) 、2-メチル-4-ニトロフェノール (PNOC) 、および1-ニトロピレン (1-NP) のディーゼル標準粒 子 (SRM1650b) 中の濃度

4.1(2) V.c. 抽出法の影響

ディーゼル粒子の標準試料をソックスレー抽出で分析した場合、PNPの濃度は74.8±4.2 µg/g、 PNMCの濃度は17.9±4.2µg/g、PNOCの濃度は15.2±3.1 µg/g、1NPの濃度は15.7±0.8 µg/gであった。 1NPについては、ソックスレー/超音波の比は、1.01±0.20であり、抽出手法による測定値の違いは 見られなかった。他方、PNP、PNMC、およびPNOCについてのソックスレー/超音波の比は、3.5±1.4、 2.5±1.4、および2.4±1.1であった。超音波とソックスレーの結果はオーダーとしては違いはないも のの、超音波抽出法で決定した濃度はソックスレーの1/2~1/3程度であることが分かった。本研究 の分析では主に超音波抽出法を採用していることから、定量結果の解釈には注意が必要である。

4.1(2) VI. 自動車排気サンプルの分析結果

図(1)-24および表(1)-15は、本研究で測定された粒子状物質(PM)、1NP、PNP、PNMC、および PNOCの排出係数の車種による違いを調べたものである。ニトロ化合物は、ブランクフィルタを分 析したときにも微量に検出されたので、結果からはその寄与を差し引いて評価した。



図(1)-24 LC/MS法で決定されたニトロ有機化合物の排出係数の車種による違い

車種	スタート条件	РМ	1NP	PNP	PNMC	PNOC
DOC	コールド	44.3±5.8	2.08±1.32	29.5±12.4	11.4±5.6	3.22±1.79
	ホット	31.7±3.2	1.44±0.93	14.7±8.1	4.40±2.76	1.33±0.81
DOC (触媒無)	コールド	34.0±11.3	0.16±0.10	0.76±0.75	1.14±0.05	0.34±0.04
	ホット	38.2	0.19	1.23	1.45	0.43
DPNR	コールド	19.3	0.06	14.0	2.56	1.23
	ホット	11.1	<ql< td=""><td>4.62</td><td>0.88</td><td>0.32</td></ql<>	4.62	0.88	0.32
SCR	コールド	34.3	0.07	1.42	0.68	0.44
	ホット	37.0	<ql< td=""><td>1.19</td><td>0.42</td><td>0.62</td></ql<>	1.19	0.42	0.62
ガソリン	コールド	0.3	<ql< td=""><td><ql< td=""><td><ql< td=""><td><ql< td=""></ql<></td></ql<></td></ql<></td></ql<>	<ql< td=""><td><ql< td=""><td><ql< td=""></ql<></td></ql<></td></ql<>	<ql< td=""><td><ql< td=""></ql<></td></ql<>	<ql< td=""></ql<>
	ホット	0.2	<ql< td=""><td><ql< td=""><td><ql< td=""><td><ql< td=""></ql<></td></ql<></td></ql<></td></ql<>	<ql< td=""><td><ql< td=""><td><ql< td=""></ql<></td></ql<></td></ql<>	<ql< td=""><td><ql< td=""></ql<></td></ql<>	<ql< td=""></ql<>

表(1)-15 本研究で決定されたニトロ有機化合物の排出係数(単位:μg/km)

DOC車やDPNR車ではコールドスタートのPMやニトロ有機化合物の排出係数の方がホットスタートの場合よりも高かった。DOC車から酸化触媒を除去した場合や尿素SCR車では、スタート時の エンジン温度による顕著な違いは見られなかった。

PMの排出係数に関しては、DOC車≒尿素SCR車>DPNR車>ガソリン車の関係が見られた。 DNPR車ではPMの排出が抑制された。DOC車からのPM排出は、触媒の有無によらなかった。

INPの排出係数は、DOC車の場合に一番高かった。しかし、DOC車の触媒を除去すると、INPの 排出係数は劇的に減少した。DPNR車や尿素SCR車からの1NPの排出係数はそれよりもさらに低か った。同様にニトロフェノール類の排出係数についても、DOC車が一番高く、DOC車の触媒を除 去した場合には減少した。DNPR車や尿素SCR車からのニトロフェノールの排出係数は触媒を除去 したDOC車と同程度であった。これらの結果は、ニトロ有機化合物が酸化触媒によって生成する ことを示しており、Heeb et al.³⁾。の報告を支持している。DPNR車や尿素SCR車でも、ニトロ有機 化合物が酸化触媒によって生成すると予想されるが、それらはNO_x還元型の後処理装置によって除 去されると考えられる。

4.1(2) VII. ガス成分の吸着について

フィルター捕集で検出されるニトロ有機化合物濃度へのガス吸着の寄与を調べるため、DOC 車のホットスタートの試験で、二段組のフィルターを用いて捕集を行った。都合3回の試験を行い、 いずれの試験でも1NPは、後段のフィルターには検出されなかった。これは、1NPの場合、フィル ターに捕集される成分が基本的に粒子であり、前段のフィルターに吸着したガス成分を無視でき ることを示している。PNP、PNMC、およびPNOCは、後段のフィルターにも検出され、後段/前 段比の値(前段に検出されたうちのガス成分の割合を表す)は、それぞれ0.80±0.62、1.7±1.2、お よび1.4±1.6であった。誤差が大きいため、フィルターに捕集される成分のうちどれくらいが粒子 成分に由来するか決定するのは難しい。しかし、後段/前段比の平均値はいずれも0.8以上であり、 ニトロフェノール類についてはフィルター捕集で決定される濃度の大部分は基本的にガス成分に 由来することが示唆された。一方で、標準物質の粉末試料からもニトロフェノールが検出される ことから、ニトロフェノールがガス成分だけではないことが示唆される。

4.1(2) VIII. まとめ

(1) LC/MS法によってディーゼル粒子中にNPh類(PNP、PNMCおよびPNOC)とNPAH(1NP) を検出した。

(2) 1NPに関しては、抽出法による定量結果の違いはほとんどなかった。また、1NPとして検出 されたものは基本的に粒子であった。

(3) 1NPの排出係数は、DOC車の場合に一番高かった。しかし、DOC車の触媒を除去すると、1NP の排出係数は劇的に減少した。ニトロ有機化合物が酸化触媒によって生成することを示しており、 Heeb et al.の報告³⁾を支持している。

(4) DPNR車や尿素SCR車からの1NPの排出係数は触媒無のDOC車よりも低かった。DPNR車や 尿素SCR車では、酸化触媒によって生成するニトロ有機化合物がNOx還元触媒によって除去される と考えられる。

(5) NPh類に関しても1NPと同様な傾向が測定された。しかし、検出されたニトロフェノールは ガス成分が主体であること・今回採用した超音波抽出による回収率が低いことから、結果の定量 的な取り扱いには注意が必要である。

4.1(3)粒子中の炭素成分とTD-GC/MSによるニトロ有機化合物の測定

4.1(3) I. 分析試料の採取

表(1)-16に採取試料の概要を示す。交通安全環境研究所のシャシーダイナモメータを用いて、酸 化触媒付ディーゼル貨物車(DOC車)1台、DPNR付ディーゼル車1台、尿素SCR触媒付ディーゼル 車1台、ガソリン乗用車1台の計4台からの排気粒子を採取した。走行条件はJE05モードまたはJC08 モードとし、ホットスタートとコールドスタートの両方で試験した。なお、DOC車に関しては、 酸化触媒でのnitro-PAHsとoxy-PAHsの生成が示唆されたため、酸化触媒を外し、直管に交換した試 験も行った。自動車排気を希釈トンネルにおいて除粒子空気で14~71倍に希釈した後、石英繊維 フィルター(47 mm φ、Pallflex QAT-2500UP、Pall)上に粒子状物質を採取した。石英繊維フィル ターは、47℃に温度調節されたフィルターホルダー(HORIBA)にセットし、20~50 L/minの流量 で吸引した。フィルター試料は、アルミホイルで内面を覆ったペトリディッシュ(内径48 mm)に 入れ、分析に供するまで-80~-70℃のフリーザーに保管した。

なお、石英繊維フィルターへのガス吸着の程度を調べるため、ディーゼル車(DOC車)の試験 において、石英繊維フィルターを2枚重ねた試料採取を行い、EC/OC分析とTD-GC/MS分析を行っ た。また、粒子状物質は石英繊維フィルター上に採取された後、サンプルガスの吸引により大量 の希釈排ガスにさらされるため、フィルター上でのガス状物質(NO₂等)との反応によって、PAHs からoxy-PAHsやnitro-PAHsが生成する可能性がある¹⁸⁻²²⁾。そこで、このアーティファクトによる oxy-PAHsやnitro-PAHsの生成の程度を把握するため、DOC車のJE05-hotを対象に以下の4種の検討 を行った。(a)採取回数を2回にした実験、(b)希釈率を17倍に下げた実験、(c)採取フィルターの温 度を25℃に下げた実験(フィルターホルダーの温度調節はせず)、そして(d)13C-PAHs(13C体で ラベル化されたPAHs 16成分混合標準試薬、US EPA 16 PAH cocktail、 Cambridge Isotope

Laboratories (CIL)、 Andover、 MA、 USA) をフィルターに添加(各成分約100 pgを添加)して から試料採取する実験である。仮にフィルター上での反応により大量にoxy-PAHsやnitro-PAHsが生 成する場合、(a)では採取時間が延びるため前駆物質(PAHs)が相対的に減り、生成物質(oxy-PAHs とnitro-PAHs)が相対的に増えることが予想される。同様に、(b)では希釈率を下げるとフィルター に通気される粒子及びガスの濃度が増すため、反応が促進され、前駆物質が減り生成物質が増え ると予想される。逆に(c)では温度を下げることで反応が抑制され生成物質の量が減る可能性があ る。そして(d)では13C-PAHsが反応により13C体のoxy-PAHsやnitro-PAHsを生成すると予想される ため、最も直接的な証拠が得られると期待される。

ID	車両	走行モード	日付	DR	フィルタ 径 (mm)	フィルタ 温度 (℃)	13C- PAHs 添加	粒子質量 (µg/filter)	粒子 EF (mg/km)
1_1	DOC 車	IE05 hot	2009 07 15	64	47	47		289	40.0
1_2	DOC 車	JE05 not	2009.07.15	52	47	47		346	40.0
1-2	DOC 車	JE05 cold	2009.07.16	56	47 17	47		234	30.4
1-5	DOC 車	JE05 not	2009.07.10	52	47 17	47		322	45 0
2 1	ガソリン	JC08 cold	2010.01.15	36	47	47		20	45.0
2-1	オノリン	JC08 cold	2010.01.15	50	<i>ч</i> ,	ч <i>1</i>		20	0.40
2-2	平 ガソリン 車	JC08 hot×3	2010.01.15	41	47	47		15	0.12
2-4	平 DOC 重	JE05 hot	2010.01.19	59	47	47		486	27.6
2-5	DOC 車	JE05 hot	2010.01.20	59	47	47		540	30.6
		(Front)							
2-6	DOC 車	JE05 hot	2010.01.20	59	47	47		28	1.57
2 1		(Back)	0011 01 11	17	47	47		0000	22.4
3-1	DOC 車	JE05 hot	2011.01.11	17	47	47		2322	33.4
3-2	DOC 車	JE05 hot	2011.01.11	17	47	47	添加	2385	34.3
3-3	DOC 車	JE05 hot	2011.01.13	57	47	47		531	30.0
3-4	DOC 車	JE05 hot	2011.01.12	55	47	47	添加	599	33.9
3-5	DOC 車	JE05 hot $\times 2$	2011.01.13	57	47	47		1054	29.6
3-6	DOC 車	JE05 hot	2011.01.12	55	47	25		616	34.9
3-7	DOC 車	JE05 hot	2011.01.12	55	47	25	添加	602	33.9
3-8	DPNR 車	JE05 cold	2011.01.19	15	47	47		774	11.1
3-9	DPNR 車	JE05 hot	2011.01.19	14	47	47		772	11.2
3-10	希釈トンネル	_	2011.01.12	-	47	47	添加	ND	
	内空気								
4-1	SCR 車	JE05 cold	2011.10.23	65	70	25		554	36.3
4-2	SCR 車	JE05 hot	2011.10.23	71	70	25		528	34.6
5-1	DOC 車	JE05C	2011.11.15	54	47	47		866	49.4
5-2	DOC 車	JE05H	2011.11.15	58	47	47		598	34.1
5-4	DOC 車	JE05H w/o	2011.11.17	58	47	47		669	38.2
5-5	DOC 車	JE05C w/o DOC	2011.12.06	55	47	47		737	42.0

表(1)-16 フィルター試料の採取条件と粒子の捕集量・排出係数

DR: 希釈率. EF: 排出係数.

4.1(3) II. 粒子質量

試料の粒子質量を、サンプリング前後のフィルターの秤量値の差から算出した。秤量は気温25℃、 相対湿度50%に調整されたチャンバー内(CHAM-1000、 Horiba Ltd.、 Kyoto、 Japanまたは PWS-80N-D、東京ダイレック、東京)で、電子天秤を用いて行った。秤量前には、フィルターを チャンバー内で24 時間以上恒量した。電子天秤には、47 mm φ のフィルターの秤量時にはUMX 2

(Mettler-Toledo、Columbus、OH、USA、最小表示0.1 µg)またはSE-2F (Sartorius AG、Goettingen、 Germany、最小表示0.1 µg)を用い、70 mm ϕ のフィルターの際にはM5P-F (Sartorius AG、 最小表示 1 µg)を用いた。

各車両の粒子と炭素成分(EC、 OC)の排出係数を図(1)-25に示す(本文中ではECRをEC、OCR をOCと標記する)。粒子の排出係数はDOC車と尿素SCR車が同程度に高く、次いでDPNR車であ



車は3.9倍と大きく増加した。

4.1(3)III.炭素成分

石英繊維フィルター試料を8 mm φ に打ち抜き、試料中の元素状炭素(EC)と有機炭素(OC) を、熱分離・光学補正式炭素分析計(DRI Model 2001 Carbon Analyzer; Desert Research Institute、Las Vegas、 NV、 USA)²³⁾により定量した。Carbon Analyzerでは段階的に試料を加熱し、揮発温度の 差を利用してECとOCを分離・定量する。また、分析中に試料の反射光・透過光をモニターするこ とで、OCの炭化を補正することができる。分析条件にはIMPROVEプロトコル(OC1: 120°C、 OC2: 250°C、 OC3: 450°C、 OC4: 550°C (以上、He雰囲気)、EC1: 550°C、 EC2: 700°C、 EC3: 800°C (以 上、2%O2/98%He雰囲気)²⁴⁾を用いた。反射光による炭化補正値(OCpy)をEC1から差し引き、OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCpy、EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCpy、全炭素(TC) = OC + ECとした。

炭素分析の結果、炭素成分が検出されなかったガソリン車を除く全ての車種・条件において、 全炭素(TC)が粒子質量の大半(80~100%)を占めることが確認された(図(1)-25)。EC/TC比 はDPNR車と尿素SCR車が0.83~0.89だったのに対してDOC車では0.59~0.62と低かった。また、 DOC車から酸化触媒を取り外すとEC/TC比はさらに低下し0.50~0.54となった。酸化触媒を外すと OCが15~30%増加することから、DOC車の酸化触媒は一定の機能を果たしていたと考えられるが、 他の車両よりOCの比率が高いことから、触媒によるOCの除去率はそれほど高くないと考えられた。 一方、DPNR車と尿素SCR車はOCの比率が低いことから、OCが効率的に除去されていることが示 唆された。

DOC車では、ホットスタートに比ベコールドスタート時にECの排出係数が31%増加し、OCの排 出係数は48%増加した。触媒を外したDOC車では、コールドスタートでのECの増加は6%と少なく、 OCの増加は22%と顕著であった。DPNR車ではコールドスタートとホットスタートの違いは少なか った(EC、OCの変化は10%以下)。尿素SCR車では、コールドスタートでのECの増加は5%と少な く、OCの増加が44%と顕著であった。

4.1 (3) IV. TD-GC/MSによるPAH類の分析

フィルター試料中のPAH類を定量するため、微量試料に適用可能なTD-GC/MS²⁵⁾を適用した。対 象成分はPAHs 12成分、oxy-PAHs 9成分、nitro-PAHs 5成分、methyl-PAHs 3成分、合計29成分とし た(表(1)-17)。加熱脱着による試料導入にはTDU(ゲステル社)と昇温気化型GC注入口(CIS 4; ゲステル)を用いた。GCには6890A (Agilent Technologies)を、GCカラムにはZB-5MS(長さ30 m、 内径0.25 mm、膜厚0.25 μ m;Zebron、Phenomax)を用い、MSには二重収束型質量分析計(JMS-700K、 日本電子)を用いた。CIS 4には内径2 mmの石英ウール充填済みストレートガラス製ライナー(ゲ ステル)を用いた。TDUの加熱脱着にはガラス製ライナー(長さ60 mm、外径6 mm、内径5 mm、 ゲステル)を用い、その中にガラス製マイクロバイアル(高さ25 mm、外径4.5 mm、内径3 mm、 ゲステル)を入れ、そこにフィルター試料を、粒子質量が10 μ g程度(実際分析に供した粒子質量 は3.0~16.5 μ g)になるよう3~8 mm φ (非常に低濃度の試料は8 mm $\varphi \times 5$ 枚)に打ち抜き入れた。 その後、オートサンプラー(MPS、ゲステル)で内標準物質(各成分の添加量は約100 pg、表(1)-18) を試料表面に添加した後、加熱脱着装置に導入して分析し、内標準法で定量した。試料表面に内 標準物質を添加することで、成分ごとに異なる回収率を補正することができる。なお、標準試料 を分析する際は、マイクロバイアルの中に少量の石英ウールを入れて分析した。対象成分と内標 準物質の測定条件をそれぞれ表(1)-17、表(1)-18に示す。

測定条件は既報²⁶⁾ に準じ、以下のようにした。加熱脱着はHeを50 ml/分で流しながら、スプリ ットレスで30℃(0.5分)→50℃/分→350℃(3分)で行った。TDUとCISのインターフェース温度 は350℃とした。TDUの加熱脱着の間、CISは液体窒素を用いて0℃に保持し、TDUの加熱脱着完了 後、CISを0℃(0.75分)→720℃/分→350℃(10分)で昇温し対象成分をGCカラムにスプリットレ ス導入した。スプリットレス時間は3分、パージ流量は50 ml/分とした。GCカラムにはキャリアー ガス(He)を一定流量(2.5 ml/分)で流し、GCオーブンの昇温条件は40℃(3分)→20℃/分→150℃ →10℃/分→320℃(15分)とした。GCとMSのインターフェース温度は320℃とした。MSはイオン

Compound	Abbreviation	Formula	MW	RT	TI	QI	IS	Calibration curve		QL
				(min)				Range (ng)	\mathbf{R}^2	(ng)
PAHs										
Phenanthrene	PHE	C14H10	178.2	13.12	178.0783	179.0861	13C-PHE	0-2.5	1.00	0.008
Anthracene	ANT	C14H10	178.2	13.25	178.0783	179.0861	13C-ANT	0-2.5	1.00	0.016
Fluoranthene	FLA	C16H10	202.3	15.72	202.0783	203.0861	13C-FLA	0-5.1	1.00	0.018
Pyrene	PYR	C16H10	202.3	16.20	202.0783	203.0861	13C-PYR	0-2.6	1.00	0.008
Benz[a]anthracene	BaA	C18H12	228.3	19.03	228.0939	229.1017	13C-BaA	0-2.5	1.00	0.002
Chrysene	CHR	C18H12	228.3	19.12	228.0939	229.1017	13C-CHR	0-2.5	1.00	0.008
Benzo[b]fluoranthene	BbF	C20H12	252.3	21.42	252.0939	250.0783	13C-BbF	0-5.0	1.00	0.005
Benzo[k]fluoranthene	BkF	C20H12	252.3	21.48	252.0939	250.0783	13C-BkF	0-2.6	1.00	0.008
Benzo[a]pyrene	BaP	C20H12	252.3	22.07	252.0939	250.0783	13C-BaP	0-2.4	1.00	0.003
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	C22H12	276.3	24.14	276.0939	274.0783	13C-IcdP	0-2.6	1.00	0.006
Dibenz[a,h]anthracene	DahA	C22H14	278.4	24.23	278.1096	274.0783	13C-DahA	0-5.4	1.00	0.007
Benzo[ghi]perylene	BghiP	C22H12	276.3	24.57	276.0939	274.0783	13C-BghiP	0-5.2	1.00	0.006
oxy-PAHs										
9-Fluorenone	9FLE-O	C13H8O	180.2	12.68	180.0575	152.0626	13C-9FLE-O	0-3.0	1.00	0.009
Perinaphthenone	PN-O	C13H8O	180.2	14.23	180.0575	152.0626	13C-9,10AQ-O	0-2.3	0.999	0.012
Anthrone	ANT-O	C14H10O	194.2	14.66	194.0732	165.0705	13C-9,10AQ-O	0-2.8	1.00	0.019
9,10-Anthraquinone	9,10AQ-O	C14H8O2	208.2	14.87	180.0575	208.0524	13C-9,10AQ-O	0-2.9	0.999	0.011
Cyclopenta[def]phenanthrenone	CPP-O	C15H8O	204.2	15.53	204.0575	176.0626	13C-9,10AQ-O	0-2.5	1.00	0.011
Benzo[a]fluoren-11-one	BaF-O	C17H10O	230.3	18.21	230.0732	202.0783	13C-9,10AQ-O	0-3.8	1.00	0.010
Benzo[b]fluoren-11-one	BbF-O	C17H10O	230.3	18.71	230.0732	202.0783	13C-9,10AQ-O	0-2.7	1.00	0.011
Benzanthrone	BA-O	C18H12O	244.3	19.38	230.0732	202.0783	13C-9,10AQ-O	0-2.9	0.999	0.016
Benz[a]anthracen-7,12-dione	BaA-DO	C18H10O2	258.3	20.11	258.0681	230.0732	13C-9,10AQ-O	0-3.4	0.999	0.022
nitro-PAHs										
9-Nitroanthracene	9NA	C14H9NO2	223.2	16.33	176.0626	223.0633	D-9NA	0.0083-2.1	0.999	0.059
2&3-Nitrofluoranthene	2&3NF	C16H9NO2	247.2	19.77	201.0703	247.0633	D-3NF	0.011-2.9	0.999	0.086
4-Nitropyrene	4NP	C16H9NO2	247.2	19.88	201.0703	247.0633	D-1NP	0.0051-1.3	0.999	0.091
1-Nitropyrene	1NP	C16H9NO2	247.2	20.20	201.0703	247.0633	D-1NP	0.0042-1.1	0.999	0.094
2-Nitropyrene	2NP	C16H9NO2	247.2	20.38	201.0703	247.0633	D-1NP	0.0045-1.2	0.999	0.068
methyl-PAHs										
2-Methylphenanthrene	2MPhe	C15H12	192.3	14.23	192.0939	191.0860	13C-PHE	0-2.7	1.00	0.007
1-Methylphenanthrene	1MPhe	C15H12	192.3	14.43	192.0939	191.0860	13C-PHE	0-1.3	1.00	0.023
1-Methylpyrene	1MPy	C17H12	216.3	17.52	216.0939	215.0860	13C-PYR	0.00031-1.3	1.00	0.005

表(1)-17 対象成分の保持時間と測定イオン、検量線、定量下限

MW: molecular weight, RT: retention time. TI: target ion. QI: qualifier ion, IS: internal standard, QL: quantification limit.

源温度を260℃とし、電子イオン化(70 eV、600 µA)により、高質量分解能(分解能1万)で選択 イオン検出(SIM)法で測定した。加速電圧は9.0 kV、検出器電圧は0.62 kVとした。プリアンプ1 は×1/16、プリアンプ2は×100とした。保持時間6~28分を9つのグループに分け、各グループ内で6 ~23のイオンを測定した。各成分の測定周波数は0.77~1.7 Hzであった。

相対検量線は0 pg(または数pg程度) ~数ngの範囲で良好な直線性($R^2 \ge 0.999$)が得られた(表(1)-17)。検量線の最低濃度付近の標準試薬を繰り返し測定し(n = 4)得られた分析値の標準偏差の10倍として定量下限(QL)を求めると、nitro-PAHsは59~94 pg、その他の対象成分(PAHs、oxy-PAHs、methyl-PAHs)は2~23 pgとなり、本研究で対象としているディーゼル排気粒子に適用するのに概ね十分な感度を有することが確認された。

TD-GC/MSによる定量精度を検証するため、都市大気粒子の標準試料(SRM 1649a、 NIST)と ディーゼル排気粒子の標準試料(SRM 1650b、 2975; NIST)を測定した。極微量(7.5~29 µg)の SRM試料中のPAHs、 oxy-PAHs、 nitro-PAHs、 methyl-PAHsの定量値は、NISTの保証値・参考値 や文献値と比較的よく一致しており(図(1)-26)、本手法は極微量試料中のPAH類を比較的精度よ

Compound	Abbreviation	Formula	MW	RT	TI	QI
				(min)		
PAHs (13C)						
Phenanthrene	13C-PHE	¹³ C ₆ C ₈ H ₁₀	178.2	13.12	184.0984	182.0828
Anthracene	13C-ANT	¹³ C ₆ C ₈ H ₁₀	178.2	13.25	184.0984	182.0828
Fluoranthene	13C-FLA	¹³ C ₆ C ₁₀ H ₁₀	202.3	15.72	208.0984	209.1062
Pyrene	13C-PYR	¹³ C ₃ C ₁₃ H ₁₀	202.3	16.20	205.0749	206.0827
Benz[a]anthracene	13C-BaA	¹³ C ₆ C ₁₂ H ₁₂	228.3	19.03	234.1140	232.0984
Chrysene	13C-CHR	$^{13}C_6C_{12}H_{12}$	228.3	19.12	234.1140	232.0984
Benzo[b]fluoranthene	13C-BbF	¹³ C ₆ C ₁₄ H ₁₂	252.3	21.42	258.1140	256.0984
Benzo[k]fluoranthene	13C-BkF	¹³ C ₆ C ₁₄ H ₁₂	252.3	21.48	258.1140	256.0984
Benzo[a]pyrene	13C-BaP	$^{13}C_4C_{16}H_{12}$	252.3	22.07	256.0984	254.0828
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	13C-IcdP	¹³ C ₆ C ₁₆ H ₁₂	276.3	24.14	282.1140	283.1218
Dibenz[a,h]anthracene	13C-DahA	¹³ C ₆ C ₁₆ H ₁₄	278.4	24.23	284.1297	282.1140
Benzo[ghi]perylene	13C-BghiP	$^{13}C_{12}C_{10}H_{12}$	276.3	24.57	288.1344	284.1297
oxy-PAHs (13C & D)						
9-Fluorenone (13C6)	13C-9FLE-O	¹³ C ₆ C ₇ H ₈ O	186	12.68	186.0779	158.0830
9,10-Anthraquinone (13C6)	13C-9,10AQ-0	¹³ C ₆ C ₈ H ₈ O ₂	214	14.87	186.0779	158.0830
nitro-PAHs (D)						
9-Nitroanthracene (D9)	D-9NA	$C_{14}D_9NO_2$	232	16.27	184.1122	232.1191
3-Nitrofluoranthene (D9)	D-3NFLA	$C_{16}D_9NO_2$	256	19.73	210.1261	256.1189
1-Nitropyrene (D9)	D-1NP	$C_{16}D_9NO_2$	256	20.17	210.1261	256.1189

表(1)-18 内標準物質の保持時間と測定イオン

MW: molecular weight, RT: retention time, TI: target ion, QI: qualifier ion.

く定量できることが確認された。TD-GC/MSによる測定値のうち、SRM 1649a中のBP-O、 9NA、 2&3NF、1NP、2MPhe、SRM 2975中の2&3NF、そしてSRM 2975中のANT、BaA、BP-O、ANT-O、 9NA、 2&3NF、 2MPhe、 1MPyは定量下限以下であった。

TD-GC/MSによるPAH類の粒子中濃度と排出係数をそれぞれ表(1)-19と表(1)-20に示す。

nitro-PAHsは低濃度なため、不検出となるケースが多かったが、他のPAH類は対象成分の多くが検 出された。なお、LC/MS法でも測定された1NPについて、両手法に基づく排出係数を比較すると、 DPNR車、尿素SCR車、ガソリン車ではどちらかの手法が定量下限以下となり比較できなかったが、 コールドスタートとホットスタートでのDOC車の触媒ありと無し(計4条件)において、LC/MSと TD-GC/MSによる定量値は±15%以内で一致した(表(1)-15、表(1)-20)。

nitro-PAHsは低濃度なため、不検出となるケースが多かったが、他のPAH類は対象成分の多くが 検出された。図(1)-27にnitro-PAHsのなかで検出例が多かった1NPと9NA、及び他の代表的な成分数 種類の車種別排出係数を示す。1NPと9NAの排出係数は、DOC車が圧倒的に大きく、DPNR車、尿 素SCR車、ガソリン車は一桁以上小さく、不検出となるケースが多かった。nitro-PAHsほど顕著で はないが、9、10-AQとPN-Oをはじめとするoxy-PAHsに関しても、DOC車の排出係数が他の車両よ りも大分大きかった。一方、PAHsではやや傾向が異なり、PYRの排出係数はDOC車が最大である ものの、DPNR車と尿素SCR車の値はいずれもDOC車の半分程度であり、BaPやBghiPでは尿素SCR 車の排出係数が最大であった。



図(1)-26 SRM試料中のPAH類の定量値(保証値・参照値・文献値とTD-GC/MSによる分析値)。 (a) SRM1649a. (b) SRM 1650b. (c) SRM 2975. ReferenceはNISTの保証値・参照値²⁷⁻²⁹⁾ または他の文献^{30), 16)}による報告の平均値と95%信頼区間(または標準偏差)を示し てあり、本研究のTD-GC/MSによる測定値は平均値と標準偏差(SRM 1649aはn = 2、 SRM 1650bと2975はn = 3)を示してある。

車両ごとのPAH類の排出係数を図(1)-28~図(1)-32に示す。DOC車のPAH排出係数を見ると、PN-O など多くのoxy-PAHsがPAHsより高く、nitro-PAHs (1NPと9NA)もPAHsと同等以上の高い値であっ た(図(1)-28)。また、1NPの粒子質量あたり濃度は38~42 pg μg^{-1} であり(表(1)-19)、DEPの標 準試料SRM 1650b(18.2 pg μg^{-1})やSRM 2975(36 pg μg^{-1})よりも高濃度であった。PAHsと methyl-PAHsでは顕著でなかったが、oxy-PAHsとnitro-PAHsは、定量下限以下だった2&3NFと4NP を除く全ての成分で、コールドスタートの方がホットスタートより排出係数が大きかった(最大 2.1倍)。DOC車から酸化触媒を取り外すと、本来は有機成分の排出量が増えるはずであるが、逆 に大半の成分で排出係数が低下した(図(1)-29)。すなわち、酸化触媒を取り付けることによって PAH類が増加した。その増加率はPAHsとmethyl-PAHsでは0.51~3.1(平均1.4)とそれほど大きく ないが、oxy-PAHs(0.68~5.3、平均3.0)とnitro-PAHs(1.5~7.1、平均4.3)では大きい(ホット スタート同士の比較、図(1)-33)。炭素分析の結果から、DOC車の酸化触媒は有機物の総量を15~ 30%程度除去する機能を有していたと考えられるが、oxy-PAHsやnitro-PAHsは酸化触媒で除去でき ず、逆に触媒上での反応により、排気中存在量の2~3倍程度を生成させていたと推測された。

DPNR車のPAH組成は、PN-Oが最大であるなどDOC車と比較的似ていた(図(1)-30)。しかしDOC 車に比べると相対的にnitro-PAHsは少なく、逆にPAHsとmethyl-PAHsは多い。尿素SCR車のPAH組 成は、DOC車のものとは大きく異なり、PAHsが高く、次いでmethyl-PAHsであり、oxy-PAHsと nitro-PAHsは低かった(図(1)-31)。ガソリン車のPAH組成は、DOC車と同様、oxy-PAHsとnitro-PAHs がPAHs、methyl-PAHsと同等以上であった(図(1)-32)。

今回の試験車両のうち、DOC車は、首都圏でディーゼル車に対する走行規制が開始され間もないころに製造されたものであり、酸化力の弱い酸化触媒が装着されていた。そのため、有機物の除去率が低いのみならず、oxy-PAHsやnitro-PAHsを生成する結果になったと推測される。一方、排気後処理が有効に機能していたと思われるDPNR車と尿素SCR車ではPAH類の排出係数はDOC車の1/10程度に抑えられていた。また、PAHsとmethyl-PAHsは排出挙動が似ていて、oxy-PAHsとnitro-PAHsはそれとはやや異なった挙動を示した。すなわち、oxy-PAHsとnitro-PAHsは後処理装置が有効に機能していれば、排出を低く抑えられるが、後処理装置が有効に機能していないと、PAHsやmethyl-PAHsと同等以上に排出される場合があることがわかった。

大気中でのoxy-PAHsやnitro-PAHsの濃度はPAHsと同等以下であるケースが多い^{27,30-32)}。また、デ ィーゼル排気中でも1NPの濃度はPAHsと同程度のことがあるが、他のnitro-PAHsはたいていPAHs より低い^{28,29)}。ディーゼル排気中のoxy-PAHsの測定例は非常に少なく、例えばSRM 1650bとSRM 2975に関してoxy-PAHsの定量値が報告されているのはSRM 1650b中のCPP-Oだけである^{28,29)}。この ような状況のもと、本研究によって、ディーゼル車やガソリン車からのoxy-PAHs の排出組成が明 らかになり、oxy-PAHsがPAHsより大量に排出されるケースがあることが初めて明らかになった。

	DOC-	DOC-	DOC-	DOC-	DPNR	DPNR	SCR-	SCR-	GS-	GS-
	Hot	Cold	Hot	Cold	-Hot	-Cold	Hot	Cold	Hot	Cold
			w/o	w/o					x3	
			cat	cat		10				
PHE	29±13	22±6	17	12	46	40	33	29		
ANT	5.8 ± 2.0	4.3 ± 0.5	4.1	2.9	6.0	6.7	3.2	2.4		
FLA	28 ± 11	20±5	27	13	16	15	14	15		
PYR	50±42	28±18	13	12	47	54	15	14		4.6
BaA	14±13	16±13	8.3	8.2	2.2	1.1	5.5	5.5	1.4	6.6
CHR	41 ± 28	42 ± 28	21	19	17	7.9	7.9	6.3	4.9	9.1
BbF	22±17	22±18	12	11	3.3	1.4	13	12	9.3	31
BkF	1.2 ± 0.4	1.1±0.3	1.0	1.1	0.16	0.13	2.4	1.7	<u>1.0</u>	6.6
BaP	5.4 ± 2.2	3.5 ± 1.2	4.1	2.7	0.72	0.50	19	11	1.2	20
IcdP	9.5 ± 7.2	6.1±3.0	6.1	5.3	1.0	<u>0.30</u>	30	12	4.2	48
DahA	1.2 ± 0.5	$1.9{\pm}0.5$	1.9	1.5	1.2	0.38	9.0	1.7		3.3
BghiP	22±25	14±12	8.0	7.7	1.8	0.66	44	23	4.4	52
9FLE-O	13±6	13±3	5.7	6.2	11	12	4.9	5.4		
PN-O	521±85	420±130	250	160	120	120	6.0	5.6	480	180
ANT-O	3.2 ± 4.2	2.3±1.7	4.0	1.6	1.4	1.9		3.2		
9、10AQ-O	88±61	98±37	14	5.8	5.2	5.7	9.4	7.6		<u>3.0</u>
CPP-O	49±19	41±7	19	10	8.1	7.9	6.7	4.5	5.1	4.1
BaF-O	44±27	34±29	6.8	6.3	0.51	0.48	0.84	1.1	24	15
BbF-O	31±30	42±39	6.3	7.9	0.38			0.36	29	11
BA-O	70 ± 44	82±46	40	38	0.51	0.74	4.2	5.7	53	21
BaA-DO	$10.6 \pm$	13±11	2.0	2.2			0.28	0.49	30	9.9
9NA	44±34	43±27	25	7.3	2.0					
2&3NF	0.46	<u>1.4</u>	<u>1.4</u>	<u>0.73</u>						
4NP	<u>1.9±1.2</u>	0.39±0.13								
1NP	42±25	38±34	<u>4.8</u>	<u>3.3</u>					87	36
2NP										
2MPhe	30±17	23±14	13	11	92	84	26	18	<u>3.8</u>	<u>3.1</u>
1MPhe	$2.4{\pm}1.2$	$1.4{\pm}0.7$	<u>1.2</u>	<u>1.3</u>	9.8	9.1	<u>2.0</u>	<u>1.5</u>	<u>2.8</u>	
1MPy	2.5 ± 2.3	1.1 ± 0.4	2.7	3.2	3.4	4.4	1.1	0.92		

表(1)-19 TD-GC/MSによるPAH類の粒子中濃度(pg µg⁻¹)

Cat: catalyst. 下線を付けたデータは検出限界以上、定量下限以下の値。DOC-Hは3回、DOC-Cは2回の実験の平均値と標準偏差。その他の誤差範囲の示されていないデータは1回の実験結果。

	DOC-	DOC-	DOC	DOC	DPNR	DPNR	SCR-	SCR-	GS-	GS-
	Hot	Cold	-Hot	-Cold	-Hot	-Cold	Hot	Cold	Hot x3	Cold
			w/o	w/o						
			cat	cat						
PHE	0.90 ± 0.40	1.1 ± 0.3	0.65	0.51	0.51	0.45	1.1	1.0		
ANT	0.19 ± 0.07	0.20 ± 0.02	0.16	0.12	0.068	0.075	0.11	0.089		
FLA	0.89 ± 0.34	0.96 ± 0.25	1.0	0.53	0.18	0.17	0.49	0.55		
PYR	1.6 ± 1.3	1.3 ± 0.8	0.50	0.52	0.53	0.60	0.52	0.49		0.0022
BaA	0.43 ± 0.41	0.75 ± 0.60	0.32	0.34	0.025	0.012	0.19	0.20	0.00017	0.0031
CHR	1.3 ± 0.9	$2.0{\pm}1.3$	0.79	0.80	0.19	0.088	0.27	0.23	0.00059	0.0044
BbF	0.69 ± 0.55	1.0 ± 0.9	0.47	0.45	0.037	0.016	0.45	0.44	0.0011	0.015
BkF	$0.038 {\pm} 0.011$	$0.054 {\pm} 0.015$	0.037	0.045	0.0018	0.0015	0.083	0.062	0.00012	0.0032
BaP	$0.17 {\pm} 0.07$	0.16 ± 0.05	0.16	0.12	0.0081	0.0055	0.66	0.40	0.00014	0.0094
IcdP	0.30 ± 0.23	0.29 ± 0.14	0.23	0.22	0.011	<u>0.0033</u>	1.0	0.45	0.00051	0.023
DahA	$0.037 {\pm} 0.014$	0.089 ± 0.022	0.073	0.062	0.014	0.0042	0.31	0.061		0.0016
BghiP	$0.70 {\pm} 0.79$	0.66 ± 0.57	0.30	0.32	0.020	0.0074	1.5	0.85	0.00052	0.025
9FLE-O	0.42 ± 0.17	0.63±0.13	0.22	0.26	0.12	0.13	0.17	0.20		
PN-O	17±3	20±6	9.4	6.7	1.4	1.3	0.21	0.20	0.057	0.086
ANT-O	0.10 ± 0.13	0.11 ± 0.08	0.15	0.066	0.016	0.021		0.12		
9,	2.8 ± 1.9	4.6±1.7	0.55	0.24	0.058	0.064	0.33	0.28		0.0014
10AQ-0	15.06	10.02	0.71	0.40	0.001	0.000	0.02	0.17	0.00071	0.0010
	1.5 ± 0.6	1.9 ± 0.3	0.71	0.42	0.091	0.088	0.23	0.17	0.00061	0.0019
Bar-O	1.4 ± 0.8	1.0 ± 1.3	0.20	0.27	0.0057	0.0053	0.029	0.040	0.0029	0.0073
	0.97 ± 0.94	2.0 ± 1.0	0.24	0.55	0.0042	0.0082	0.14	0.015	0.0055	0.0032
BA-U BaA D	2.2 ± 1.4 0.34±0.23	3.9 ± 2.2	1.5	0.001	0.0037	0.0082	0.14	0.21	0.0004	0.010
0	0.34 ± 0.23	0.01±0.54	0.075	0.091			0.010	0.018	0.0050	0.0048
9NA	1.4±1.1	2.0±1.3	0.97	0.31	0.022					
2&3NF	0.015	<u>0.067</u>	<u>0.053</u>	0.031						
4NP	0.060 ± 0.036	0.018 ± 0.006								
1NP	$1.30{\pm}0.8$	$1.8{\pm}1.6$	0.18	0.14					0.010	0.017
2NP										
2MPhe	$0.94 \pm 0.5\overline{5}$	1.1±0.7	0.51	0.46	1.0	0.94	0.91	0.64	0.00045	<u>0.0015</u>
1MPhe	$0.077 {\pm} 0.037$	$0.068 {\pm} 0.032$	<u>0.046</u>	<u>0.054</u>	0.11	0.10	<u>0.068</u>	<u>0.054</u>	0.00034	
1MPy	0.079 ± 0.074	0.052 ± 0.020	0.10	0.14	0.038	0.049	0.038	0.033		

表(1)-20 TD-GC/MSによるPAH類の排出係数 (µg km⁻¹)

Cat: catalyst. 下線を付けたデータは検出限界以上、定量下限以下の値。DOC-Hは3回、DOC-Cは2回の実験の平均値と標準偏差。その他の誤差範囲の示されていないデータは1回の実験結果。



図(1)-27 代表的なPAH類の車種別排出係数 (µg km⁻¹)



図(1)-28 TD-GC/MSによるPAH類の排出係数:DOC車



図(1)-29 TD-GC/MSによるPAH類の排出係数:DOC車(触媒なし)



図(1)-30 TD-GC/MSによるPAH類の排出係数:DPNR車



図(1)-31 TD-GC/MSによるPAH類の排出係数:尿素SCR車



図(1)-32 TD-GC/MSによるPAH類の排出係数: ガソリン車



図(1)-33 DOC車のPAH類の排出係数(触媒有りと無し、いずれもホットスタート)

DOC車のホットスタートを対象に、測定における各種のアーティファクト(人為的影響)を見 積もった。まず、粒子の採取に用いた石英繊維フィルターへのガス状成分の吸着の程度を調べる ため、石英繊維フィルターを2枚重ねて試料採取を行い、粒子質量の測定、EC/OC分析、そして TD-GC/MS分析を行った。その結果、後段(2枚目)のフィルターに捕集された粒子質量は前段(1 枚目)のフィルターの0.005%と非常に少なく、OC(0.008%)、EC(不検出)も非常に少なかった。 この結果から、石英繊維フィルターによる粒子状物質の捕集効率は高く、後段への破過は無視で きるレベルであり、ガス状有機物の吸着も有機物総量としては非常に少ないことがわかった。一 方、PAH類の測定結果から、後段のフィルターでの捕集量は、PAHsに関しては最大でも前段フィ ルターの0.53%と低いものの、methyl-PAHsは最大3.2%、nitro-PAHsは1NPが0.2%で9NAは7.3%と比 較的ガス吸着の影響があることが確認された。さらに、oxy-PAHsではPN-O(12%)、9、10-AQ-O

(175%)、CPP-O(35%)に関して10%を超える量が後段のフィルターから検出された。また、PAHs、 oxy-PAHs、nitro-PAHs、methyl-PAHsのいずれも概して低沸点成分ほど後段から検出される量が相 対的に多かった。後段のフィルターは捕集量が少なかったため、前段のフィルターの13倍の面積 を分析に供したことが推定の誤差を大きくした可能性はあるが、oxy-PAHsとnitro-PAHsの低沸点成 分ではガス状成分が石英繊維フィルターに少なからず吸着していることが示された。よってこれ らの成分は解析の際に注意が必要である。

次に、希釈排ガスの捕集に用いた石英繊維フィルター上に一旦捕集されたPAHsと排ガス中の NOx等との反応によるoxy-PAHsとnitro-PAHsの生成の程度を把握するために行った実験結果を述 べる。同じ石英繊維フィルターに2回繰り返し試料を採取した場合、oxy-PAHsとnitro-PAHsの排出 係数(µg/km)が大きく増加することはなく(最大で1回採取の場合の1.8倍)、PAHsの排出係数が 極端に小さくなることもなかった(同じく0.7~1.3倍)。もしフィルター上での反応・生成が顕著 であれば、採取時間が延びると前駆物質(PAHs)が相対的に減り、生成物質(oxy-PAHsとnitro-PAHs) が相対的に増えるはずであるが、そうならなかったため、フィルター上での反応によるoxy-PAHs とnitro-PAHsの生成は少ないと推定された。

希釈率を17倍に下げた実験のときの排出係数の変化は、採取フィルターの温度を25℃に下げた 時の変化と非常によく似ていた。また、排出係数が2倍以上に増加したのは、いずれも低沸点成分 (FLA、PYR、9FLE-O、9,10AQ-O、CPP-O、9NA)であった。よって、この二つの実験条件の変 更による排出係数の増加は、主としてガス粒子分配がガス側に傾いたためと推定され、この実験 からも、フィルター上での反応による生成は少ないことが示唆された。

13C-PAHsをフィルターに添加したあと試料採取を行った結果、13C-PAHs(13C-BaA~ 13C-BghiP)に関しては、添加した量(各成分約100 pg)の約41~72%の量が検出された。なお、 13C-PHEなどの低沸点成分は残存率がより少なく、フィルター温度を25℃に下げると残存率が上が ることから、添加した13C-PAHsのうちの一部は試料採取中に揮発してロスしたと考えられる。こ のとき、反応による生成物質として想定した13C体のoxy-PAHs、nitro-PAH、methyl-PAH (13C-9FLE-O、13C-9,10AQ-O、13C-BaA-DO、13C-1NP、13C-1MPy)はいずれも検出されなかった。 よって、この実験からもフィルター上での反応によるoxy-PAHsとnitro-PAHsの生成は少ないと考えられた。

どの実験も複雑なプロセスを含んでおり、推定の定量性は高くないが、全て一貫した結果となっている。よって、DOC車の試料採取中における石英繊維フィルター上での反応によるoxy-PAHs

とnitro-PAHsの生成は少ないと考えられる。したがって、DOC車の実験で検出されたoxy-PAHsや nitro-PAHsは、アーティファクトによるものではなく、排気中に存在していたものと考えられる。

4. 1 (3) VI. まとめ

DOC車、DPNR車、尿素SCR車、ガソリン車からの排気粒子を石英繊維フィルター上に捕集し、 TD-GC/MSによりPAH類(PAHs、oxy-PAHs、nitro-PAHs、methyl-PAHs)を測定し、その組成と排 出係数を明らかにした。また、粒子質量と炭素成分(EC、OC)の測定も行った。

炭素分析の結果、炭素成分が検出されなかったガソリン車を除く全ての車種・条件において、 全炭素が粒子質量の大半を占めることが確認された。DOC車の酸化触媒は一定の機能を果たして いたと考えられるが、触媒によるOCの除去率はそれほど高くないと考えられた。一方、DPNR車 と尿素SCR車は、OCが効率的に除去されていることが示唆された。

1NPと9NAの排出係数は、DOC車が圧倒的に大きく、DPNR車、尿素SCR車、ガソリン車は一桁 以上小さく、不検出となるケースが多かった。9、10-AQとPN-Oをはじめとするoxy-PAHsに関して も、DOC車の排出係数が他の車両よりも大分大きかった。DOC車の排出係数は、PN-Oなど多くの oxy-PAHsがPAHsより高く、nitro-PAHs (1NPと9NA)もPAHsと同等以上の高い値であった。DOC車 において、oxy-PAHsやnitro-PAHsは酸化触媒で除去できず、逆に触媒上での反応により、排気中存 在量の2~3倍程度を生成させていたと推測された。

4.1(4) PTR-TOFMSによる粒子状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測の挑戦

シャシーダイナモメータ実験で過渡走行モードによる試験に置いて、フィルターに捕集した LC/MS、TD-GC/MSの分析の結果から、粒子中にニトロフェノール類やニトロ多環芳香族炭化水素 が検出された。これらのニトロ有機化合物が、過渡走行モードのどの状態で排出されるかを調べ るため、PTR-TOFMSによる粒子状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測に挑戦した。



まずは、大気エアロゾルの成分をリアルタイムに測定できる装置として有名なエアロゾル質量分

する。そして、チョ ッパーを用いてビ ームの一部を切り 出し、600℃に加熱 された抵抗加熱炉 に衝突させ、蒸発さ せ、同時に電子衝撃 (EI)法でイオン化 を行い、四重極質量 フィルターで質量 選別されて検出さ れる。粒径1000nm 以下のものが分析 される。 実験は、ニトロ有機 化合物の含有量が





図(1)-35 AMSによる時間分解測定結果。上段は、PTR-MSで得られたガス 状ニトロフェノールの時間変化の様子。中段、下段がそれぞれ、 ニトロフェノール、ニトロピレンのイオンシグナルに相当する 質量数の時間変化の様子。



図(1)-36 AMSによる時間分解 測定結果。上から、 ニトロアントラセ ン、アントラセン、 ピレン、ベンゾピレ ンの質量数に相当す るイオンシグナルの 時間変化の様子

ート走行モードを走行した時に得られた全平均質量スペクトルの質量数100~300までのものを示 す。イオン化にEIを用いているため、有機化合物はフラグメンテーションを起こしてしまうため、 図に示すような複雑な質量スペクトルになってしまっている。このシグナルの中にニトロ有機化 合物由来のものがあるかどうかの区別はできないが、LC/MS、TD-GC/MSで見つかっているニトロ 有機化合物の質量数に注目して、時間分解測定を行った。四重極マスをスキャンするため、1つ の質量数は6秒間隔のデータで取得した。図(1)-35にその結果を示す。中段、下段がそれぞれ、JE05 試験でのAMSのニトロフェノール、ニトロピレンのイオンシグナルに相当する質量数(親イオン M⁺に相当し、それぞれm/z 139、m/z 147)の時間変化の様子を示す。参考のため、上段に、PTR-MS で得られたガス状ニトロフェノールの時間変化の様子を示す。粒子のイオンシグナルは、JE05モ ードの後半部分の高速モードの時のみに二山のピークがあることがわかる。ガス状ニトロフェノ ールも高速走行に入るところでピークがあるが、粒子のものとはずれていることがわかる。粒子 のほうの最初のピークは、高速になったあとに負荷をかけている時に出ていると考えられ、2番目 のピークは、減速するときに出ていることになる。TD-GC/MSで検出した他のニトロアントラセン、 アントラセン、ピレン、ベンゾピレンの質量数に相当するイオンシグナルの時間変化の様子を見 てみると、全て同様なピークが見られた。このことは、フラグメントイオンが重なり、ニトロ有 機化合物を捉えているわけではないと思われる。つまり、AMSでは有機化合物の詳細な帰属はで きず、PTR-TOFMSのようなソフトなイオン化での分析手法の開発が必要なことがわかる。実際、 精密質量数が測定できるTOF-AMSの結果では、m/z 139、m/z 147にはニトロ有機化合物のイオンシ グナルはないそうである³⁴⁾。しかしながら、これらAMSのデータから、少なくとも有機化合物を 含む粒子は、JE05での試験では高速走行の時に排出されることがわかった。

そこで、PTR-TOFMSによる粒子状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測についてであるが、方法として2つ試みた。1つ目は、インレット部分に粒子加熱部を作り、"加熱有り"/"加熱無し" で、"ガス状+粒子状の和"/"ガス状のみ"を測定する手法である。この手法では、インレッ ト部分に図(1)-36の写真に示すような、ガラス製のらせん状のラインを取りつけ、この部分を加熱

する。ラインをらせん状にしてい るのは、滞在時間を長くするため で、滞在時間はおおよそ5秒程度 である。粒子加熱部の温度は約 80℃とした。図(1)-37、図(1)-38 に、車両DOCで試験した時の結果 を示す。TOFは20kHzで動作でき るように改良・高感度化を行った

(従来は10kHzが最高)。TOFの 積算は10秒間行った。10秒おきに 10,000 bin (質量数に対応する時 間軸の刻み)のデータをコンピュ ータに保存するのに、デッドタイ ムとして2秒要した。このため、 データ取得は12秒間隔で行った



図(1)-36 ガラス製の粒子加熱部

ことになる。"Gas & Aerosol"が粒子加熱部を加熱した時のデータ、"Gas"が粒子加熱部を加熱していない時のデータである。また、感度は1カウントが約1ppbvである。

図(1)-37が、*m/z*113(M113)と*m/z*149(M149)のデータである。M113はC7の不飽和アルデヒ ド/ケトン、C₇H₁₂Oに、M149はペンタメチルベンゼンに帰属できるイオンシグナルであるが、加 熱した"Gas & Aerosol"モードのほうが、"Gas"モードよりも特に高速走行時にシグナルが強くなっ



図(1)-37 PTR-TOFMSによる粒子状成分検出結果。(a) M113、(b) M149は成功



図(1)-38 PTR-TOFMSによる粒子状成分検出結果。(a) ニトロフェノール、(b) ジヒドロキシ ニトロベンゼンは差が見えず

ていることがわかる。高速走行時に有機化合物を含む粒子の生成を検出したAMSの結果と整合す る。このことからは、粒子状成分をリアルタイムに計測できていることがわかった。AMSの結果 に比べ、ブロードなのは、前述のようにガラス製の粒子加熱部にレジデンスタイムがあるためと 考えられる。一方、ニトロフェノールとジヒドロキシニトロベンゼンのシグナルを図にしたもの が、図(1)-38である。"Gas"モードでの測定結果のニトロフェノールが高速走行への加速時にガス 状として排出されていることは、前述のPTR-QMSでの結果を再現しているが、"Gas&Aerozol"モー ドでの粒子状成分の増加分の検出はできなかった。それは、粒子をフィルター捕集してLC/MSで 分析結果とPTR-MSによるガス状成分を分析した結果を比較してみると、粒子状成分(車両DOCの 排出係数は、ホットスタート:1.4 μg/km、コールドスタート:2.1 μg/km(表(1)-15より))は ガス状成分(ホットスタート、コールドスタートともに0.3 mg/km(表(1)-5より))の数%である ため、その数%の差を見るほどの感度が装置にはまだないことを示していると思われる。



図(1)-39 JE05の高速走行時(1400-1830s)の"Gas&Aerosol"モード、"Gas"モードの質量スペク トルを積算したもの



図(1)-40 JE05の市街地走行モード(1400-1830s)での"Gas&Aerosol"モード、"Gas"モードの 質量スペクトルを積算したもの

データは、TOFMSで取得したので、他の質量数のデータも同時に得られている。高速走行時に 排出される粒子に注目し、JE05の高速走行時(1400-1830s)の"Gas&Aerosol"モード、"Gas"モード の質量スペクトルを積算したものを図(1)-39に示す。"Gas&Aerosol"モードが"Gas"モードよりシグ ナルが多くなっているのは、M113、M149の他にもM111、M115、M173、M203、M205があること がわかる。一方、市街地走行モード(0-1400s)で同様に図にしたものを図(1)-40に示す。ほとんど の質量数で重なっていることがわかるが、質量数の高いところ(M219、M223、M227) で"Gas&Aerosol"モードが"Gas"モードよりシグナルが多くなっている。高速走行モードと市街地走 行モードで粒子排出に何らかの違いがあることを示唆しているのではないかと考えられる。詳細

な検討は、PTR-TOFMSのさらなる高感度化を要し、現時点ではこれ以上の解明はできなかった。 もう1つの方法としては、カーボンデニューダーを用いて、ガス状有機化合物を除去し、粒子だ けを透過させた後、粒子加熱部で加熱して粒子成分を気化させて、PTR-TOFMSで検出するという 方法である。セットアップを図(1)-41に示す。また、事前に国環研のディーゼルエンジンダイナモ



図(1)-41 カーボンデニューダーを用いた実験のセットアップ

を用いてチェックした結果も図に入れている。粒子に関しては、SMPSの結果を示しているが、ガ スを除去するために流速を落としているため、カーボンデニューダーの前後で、粒径の小さいも のがトラップされていた。一方、ガスのほうは、大部分はトラップできているが、若干透過する ものもあった。本システムを車両DOCの排ガスを計測した結果が図(1)-42、図(1)-43である。同様 に、高速走行時(1400-1830s)と市街地走行モード(0-1400s)に分けてみてみた。今回検出され たイオンシグナルはエアロゾルのみということになる。しかし、カーボンデニューダーをガスは 若干透過していることもあるためか、多くのピークを検出した。その中に、図(1)-39、図(1)-40で 検出されたイオンピークが見られている。特に、市街地走行モード時のM219とM227は共通で見ら れたため、市街地走行モード時の特徴的な排出であることが示唆された。前の方法では粒子中に M149が強く見えていたが、今回の方法では見えていない。このことから、M149はカーボンデニュ ーダーでトラップされる粒径の小さい粒子に含まれていたことを示唆する結果と考えられる。粒 子状ニトロ有機化合物に関しては、おそらく前述の理由と同様、量が少ないために検出できなか った。



図(1)-42 デニューダーを用いたシステムでのJE05の高速走行時(1400-1830s)の"Gas&Aerosol" モード、"Gas"モードの質量スペクトルを積算したもの



図(1)-43 デニューダーを用いたシステムでのJE05の市街地走行モード(0-1400s)での "Gas&Aerosol"モード、"Gas"モードの質量スペクトルを積算したもの

4.2. 幹線道路でのニトロ有機化合物の実大気観測

シャシーダイナモメータ実験で得られたニトロ有機化合物の知見を検証し、また実際の環境で の状況を把握するため、国立環境研究所が持つ川崎の産業道路沿いの池上新町交差点の観測施設 で、ガス状のニトロ有機化合物の集中観測を行った。観測期間は、2011年2月26日(土)から3月5 日(土)の1週間である。その期間の気温(T)、湿度(RH)、風向(WD)、風速(WS)、NOx、 NO_x-NO、COの変化の様子を図(1)-44に示す。風向の0°(360°)が、図(1)-5の観測小屋の位置か らわかるように、交差点からの風向きを示す。2月28日(月)、3月3日(木)、3月4日(金)は全 日、交差点からの気塊を捉えていたことになる。この3日間のデータを見てみると、共通して、NO_x は朝の4時ぐらいから増加し始め、夕方18時から20時にかけて減少する日変化が得られてる。この 日変化は、図(1)-45に示した本池上新町交差点の平日の典型的な交通量(2011年1月31日(月)の データ)と比較してみると、トラック(主としてディーゼル車)の台数の日変化とよく似ている ことがわかる。ディーゼル車がNOxの大きな排出源であることと整合する。COは、朝方の6時~9 時の間と夕方の16時~20時の間に2つのピークがあるような日変化をしている。これは通勤のラッ シュと一致し、主にガソリン車の台数の日変化の様子(図(1)-45で、トータルからトラックを引い たもの)に対応するものと考えられる。また、短周期でNO_x、COとも激しく増減をくりかえして いることがわかる。特にCOは度々大きなピークがたっている。これは、COを多く排出する自動車 が通ったことを反映していると考えられる。一方、交差点から逆の方向(海方面)からの風を受 けている時(例えば、2月27日(日)11時~20時の間)は、NO_x、COともに濃度が減り、短周期の 激しい変動が見られなくなる。

図(1)-46に、2月27日(日)のPTR-MSで測定したベンゼン、トルエン、フェノール、クレゾール、 ナフタレン、ホルムアルデヒド、メタノール、アセトアルデヒド、アセトン、酢酸の日変化の様 子を示す。データは約30秒サイクルで取得した。3時30分~4時、9時30分~10時、15時30分~16時、 21時30分~22時の1日4回、ゼロ点のデータを取得したため、これらの間のデータはない。前述の 通り、この日は、2時~11時までと20時以降は交差点からの風、それ以外は海のほうからの風が吹 いていたが、交差点からの気塊を捉えた時に全てのVOCで濃度が高くなっていることから、交差 点の汚染空気を測定していると考えられる。そこで、図(1)-47に、2月27日(日)のニトロメタン、 ニトロフェノール、ニトロクレゾール、ジヒドロキシニトロベンゼン、ニトロベンゼン、ニトロ トルエン、ニトロナフタレンの日変化の様子を示す。ニトロメタンは、交差点からの風を受けて いた2時~11時までと20時以降、濃度が高くなっていることがわかる。シャシーダイナモメータ実 験から得られたように、自動車から排出されたニトロメタンを実大気中でも観測した。他のニト ロ有機化合物に関しては、ノイズレベルの変動しか見られなかったが、いくつかのピークはノイ ズレベルを超えた変動であり、有意なシグナルと考えられた。この詳細は後ほど議論する。

次に、一日中、交差点から風が吹いていた2月28日(月)のPTR-MSのデータを図(1)-48、図(1)-49 に示す。ベンゼンは、ある大きなピークのため、ベースとなる変動が見づらくなっているが、日 中濃度が高くなっている。同様に、フェノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどもは、 日中濃度が高くなっている。ニトロ有機化合物のうち、ニトロメタンの日変化ははっきりと見ら れており、日中濃度が高くなっており、他の自動車由来と考えられるNOxやVOCと同じ変化をし ている。さらにニトロメタンも度々大きなピークを捉えていることがわかる。また、データがふ らついているように見えるが、検出下限値は0.04ppbv(2σ)であるので、図にある0.4 ppbv程度の ふらつきは有意な変化である。この点に関してはこの後詳細に議論する。他のニトロ有機化合物 に関しては、はっきりとした日変化は見られなかった。

実大気でニトロメタンがはっきりと捉えられたので、ニトロメタンの挙動についてさらに詳し く調べた。観測期間のいくつかの時間帯に絞って、シャシーダイナモメータ実験でニトロメタン と良い相関を示したベンゼンとアセトンのみを高時間分解(7秒サイクル)で測定を行った。2例 を図(1)-50に示す。図からわかるように、ニトロメタンは、1ppbv以下ではっきりとした増減を繰 り返していることがわかった。交差点の交通状況と比較したところ、増減の周期は、交差点の信 号の周期(約130秒)と一致しており、ピークが現れるのは、産業道路の羽田方面から横浜方面に 走る直進車が通りすぎた(図(1)-45の方向②)後であった。これは、シャシーダイナモメータ実験 で高速定常走行時にニトロメタンの排出があったが、その排出を捉えたものと考えられる。また、 図(1)-50(b)に、4ppbvを超えるピークを捉えたが、このときは、プラントが立ち並ぶ海岸方面から 大型車が産業道路に左折する(図(1)-45の方向⑥)タイミングであった。これは、左折車が発進す るときの加速時のものを捉えたものと考えられ、シャシーダイナモメータ実験で加速時にニトロ メタンが排出された特徴と整合するものと考えられる。

ニトロメタンの観測期間中の平均濃度は0.1 ppbvで、最大値は4.6 ppbvに達した。シャシーダイ ナモメータ実験で、ニトロメタンのJE05試験走行での平均排出濃度は、車両DOCで10 ppbv(希釈 率58倍)、車両DPNRで1.1 ppbv(希釈率14倍)、車両SCRで4.6 ppbv(希釈率61倍)であった。沿 道での希釈率は500~5000倍と言われているので^{36,37)}、希釈率を1000倍として計算してみると、車 両DOCタイプで0.5 ppbv、車両DPNRで0.02 ppbv、車両SCRで0.2 ppbvとなり、沿道で観測されたニ トロメタンの平均濃度とレベル的に一致している。シャシーダイナモメータで試験した自動車か らの排出のアンサンブルとして観測したのだと考えられる。また、度々見られた大きなピークで あるが、シャシーダイナモメータ実験で車両DOCで50 ppbv、車両SCRで30 ppbvのピークが加速時 にみられていたが、1000倍希釈と考えると、数ppbvのピークに相当するので、ピーク濃度に関し ても、シャシーダイナモメータ実験と整合する結果が得られた。

最近、環境省で行われてきた化学物質環境実態調査(化学物質エコ調査)で、平成21年度の調 査から、初期環境調査として、ニトロメタンの調査も行われた。手法はオンサイトでGC/MSによ る分析である。全国の7地点で行われた結果として、ニトロメタン濃度は、8.8~48pptvであり³⁵⁾、 今回の沿道での結果と比較すると、沿道ではニトロメタンが高濃度で存在することがわかった。

PTR-MSで高時間分解で測定したデータのみで、シャシーダイナモメータ実験で相関の良かった ニトロメタンとCO、ベンゼン、アセトンとの散布図が図(1)-51である。図の実線は、シャシーダイ ナモメータ実験において車両DOCで得られた相関直線(図(1)-9)を示す。車両DOCで得られた傾 きがほぼ上限を示していることがわかる。(COに関しては、実大気ではバックグランドとして、 50ppbv程度存在するため、データがx軸に切片をもっていると考えられる。)特に、4ppbvを超え るニトロメタン濃度を観測した時は、この直線状に乗った。このことは、CO、ベンゼン、アセト ンの排出源は車両DOCを代表とするできーゼル車以外にもあることを示す一方、車両DOCで得ら れた相関直線がディーゼル車からのニトロメタンの排出の代表的なものであることを示す。シャ シーダイナモメータ実験において、車両SCR車では、ベンゼンとニトロメタンとの相関で高い傾き であったが、実大気の観測では、そのような傾きは捉えなかった。それは、車両SCR車は比較的新 しい車両であるため、現在の実際の道路を走っているものはまだ古いものが大多数であることが 示唆された。

【参考実験】

PTR-MSでは、ニトロメタンのシグナルは質量数62(M62)に得られるが、M62に他の化学種の 干渉がないかどうか、PTR-MSの前段にGCを取りつけたGC-PTR-MS³⁸⁾で評価を行った。GCカラ ムは無極性キャピラリーカラム(HP-1MS: 60 m × 0.25 μ m i.d.; film thickness, 0.25 μ m)を用い た。試料は、シャシーダイナモメータ実験で車両DOCを60km/hrで定常走行した時の試料を用いた。 図1-52に結果を示す。図1-52(a)がニトロメタンの20ppbvのM62のGC-PTR-MSクロマトグラムで、 図1-52(b)に排ガス試料の結果である。図1-52(c)にベンゼンに対応するM79のものを示す。図1-52(b) で、ニトロメタン以外にM62のシグナルを与えるものはないことがわかった。

また、ニトロメタンの定量性について、川崎での実大気をキャニスターサンプリングした試料 をGC/MSで分析した結果とPTR-MSでその場観測した結果を比較してみた。結果を図(1)-53に示す。 ベンゼンの場合、ほぼ1対1対応するのに対し、ニトロメタンはGC/MS分析のほうが高めの値を 示した。東日本大震災の影響で、GC/MS分析はサンプリング(2011年3月3日)から約1カ月後の2011 年3月26、27日に行ったため、キャニスター試料の分析に問題があったのではないかと考え、さら に約1カ月後の2011年4月25日に同じ試料を分析してみた。結果を図(1)-54に示す。ベンゼン濃度は、 分析日に寄らず、一定の値を示したのに対し、ニトロベンゼン濃度は、二次曲線的に増加してい た。このことから、ニトロメタンに関しては、キャニスターで捕集して、後日分析する手法はア ーティファクトの影響を大きく受けるため、良くないことがわかった。ただし、標準ガスの直線 性も確認できたことから、今回確認しなかったが、前述の化学物質エコ調査で行われているオン サイトで分析する分には、良いのかもしれないと思われる。(S2-06-70頁に続く)



図(1)-44 観測期間の気温、湿度、風向、風速、NO_x、NO_x-NO、COの日変化の様子。 (a) 2011年2月26日(土)、(b)2011年2月27日(日)



図(1)-44つづき (c) 2011年2月28日(月)、(d)2011年3月1日(火)



図(1)-44つづき (e) 2011年3月2日 (水)、(f)2011年3月3日 (木)



図(1)-44つづき (g) 2011年3月4日(金)、(h)2011年3月5日(土)



図(1)-45 池上新町交差点の様子(四角が観測小屋)と平日の典型的な交通量の日変化の様子。 車両台数は、全ての方向の車両を全て合わせた数字。


図(1)-46 2011年2月27日(日)の芳香族炭化水素類(上段)と含酸素VOC(下段)のデータ



図(1)-47 2011年2月27日(日)のニトロ有機化合物のデータ



図(1)-48 2011年2月28日(月)の芳香族炭化水素類(上段)と含酸素VOC(下段)のデータ



図(1)-49 2011年2月28日(月)のニトロ有機化合物のデータ



図(1)-50 ニトロメタン、アセトン、ベンゼンのみの高時間分解測定結果(7秒サイクル)。 (a) 2011年3月3日 16時~18時、(b) 2011年3月4日 16時~18時



図(1)-51 ニトロメタン vs CO、ベンゼン、アセトンの散布図。図の実線は、シャシーダイナモメータ実験で車両DOCで得られた相関直線を示す。
 (a) 2011年3月1日、(b) 2011年3月3日、(c) 2011年3月4日のデータ



図(1)-52 GC-PTR-MSによるM62のニトロメタン以外の干渉のチェック



図(1)-53 実大気試料によるPTR-MSとキャ ニスター試料のGC/MSでの分析結 果との比較





次に、ニトロメタン以外のニトロ有機化合物についてであるが、ニトロフェノール類、ニトロ 芳香族炭化水素類ともに、通常はノイズレベルであるが、たまに有意なイオンシグナルを検出し た。図(1)-55(a)が2011年3月3日(木)のニトロ有機化合物の日変化の様子を示すが、朝方の6時付 近にニトロフェノール等のシグナルが盛り上がっているのがわかる。この部分を拡大したのが図 (1)-55(b)である。図にそれぞれの検出下限値(2σ)を示しているが、その値よりも有意なシグナ ルが見られている。ただし、これらのニトロ有機化合物が共通して排出されているというより、 ピークの位置が異なることより、個別に排出されていることを示唆するデータである。このよう に、ニトロフェノール類、ニトロ芳香族炭化水素類の排出はたまにしか見られないということは、 ニトロフェノール類、ニトロ芳香族炭化水素類を排出する後処理システムを持った車両が通過し た時に検出されていることを意味し、ニトロフェノール類等の排出が後処理システムに依存する というシャシーダイナモメータ実験の結果と整合する結果を得た。また、シャシーダイナモメー タ実験でははっきりとは排出を捉えていなかった、ニトロベンゼン、ニトロトルエンなどのニト ロ芳香族炭化水素類も、実大気観測ではニトロフェノール類と同程度で観測されたことから、現 在実際に走っている車からはニトロ芳香族炭化水素類の排出があることが、本観測を行ったこと により得られた知見である。



図(1)-55 2011年3月3日(木)のニトロ有機化合物のデータ

4.3.サブテーマ1の全体のまとめと健康影響の考察

本サブテーマにおいて,検出されたニトロ有機化合物とその濃度レベル(または排出レベル) をまとめると表(1)-21の通りとなる。表には、後処理システムの異なる3種類ディーゼル車および ガソリン車でのシャシーダイナモメータ実験結果、沿道での実大気観測結果、各ニトロ化合物の 代表的な毒性を載せている。シャシーダイナモメータの結果は、ホットスタートでのガス状、粒 子状成分でのそれぞれの排出係数を示しており、単位はmg/km(あるいはµg/km)の値である。観 表(1)-21 シャシーダイナモメータ実験結果と沿道での観測結果のまとめ

	JE05-hot平均				JC08-hot 、 平均 G:ガ A: 料		G: ガス状 A: 粒子状
	DOC 希釈率~58	w/o DOC 希釈率~58	DPNR 希釈率~14	SCR 希釈率~61	Gasoline 希釈率~40	Roadside	毒性
NMe	G: 2 mg/km A: -	G: 2 mg/km A: -	G: 0.1 mg/km A: -	G: 3 mg/km A: -	G: 0.02 mg/km A: -	G: 0.1 ppbv (ave) 5 ppbv (max) A: -	急性毒性 : 0.5-5g/kg体重 (ヒト、経口) ACGIH TLV: TWA 20 ppm 発がん性分類 : 2B
4NPh	G: 0.3 mg/km A: 10 μg/km	G: 0.03 mg/km A: 0.9 μg/km	G: 5 μg/km A: 3.2 μg/km	G: 0.01 mg/km A: 0.8 μg/km	G: 1 μg/km A: 0	G: 0.2 ppbv (max) A: -	NOAEL: 1.8mg/kg/day (ヒト、経口) NOAEL: 0.077mg/m ³ (ヒト、吸入)
PNMC	G: 検出(未定量) A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:90mg/kg体重(マウス、腹腔)
PNOC	G:検出(未定量) A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:390mg/kg体重(マウス、経口)
DHNB	G: 0.03 mg/km A: +	G:3 μg/km A:-	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.2 ppbv (max) A: -	-
9NAn	G: - A: 1.4 μg/km	G: - A: 0.97 μg/km	G: - A: 0.02 μg/km	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: -	リンパ細胞(ヒト)への遺伝毒性 哺乳類体細胞中の変化
1NPyr	G: - A: 1.4 μg/km	G: - A: 0.2 μg/km	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: <0.01 μg/km	G: - A: -	生殖細胞変異原性:DNA損傷 発がん性分類:2B
NBenz	G: - A: -	G: 0 A: -	G: - A: -	G: 0.02 mg/km A: -	G: - A: -	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:0.5g/kg体重(ラット、経口) ACGIH TLV: TWA 1 ppm 発がん性分類: 2B
NTol	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性:0.9g/kg体重(ラット、腹腔)
NNaph	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.2 ppbv (max) A: -	急性毒性:86mg/kg体重(ラット、腹腔)

NMe: Nitromethane, 4NPh: 4-Nitrophenol, PNMC: *p*-Nitro-*m*-cresol, PNOC: *p*-Nitro-*o*-cresol, DHNB: Dihydroxynitrobenzene, 9NAn: 9-nitroanthracene, 1NPyr: 1-Nitropyrene, NBenz: Nitrobenzene , NTol: Nitrotoluene, NNaph: Nitronaphthalene

測のほうはガス状成分のみで、単位はppbvである。

本プロジェクトで自動車から排出されているの を捉えたニトロ有機化合物としては、ニトロメタン、 ニトロフェノール類、ニトロ(多環)芳香族炭化水 素類である。ニトロメタンは、ディーゼル車、ガソ リン車の車種に寄らず、量の多い少ないはあるが、 排出されていることがわかり、ニトロフェノール類、 ニトロ(多環)芳香族炭化水素類の排出はディーゼ ル車の後処理システムに依存することがわかった。

化学物質の毒性の評価項目として、表(1)-22のような項目があり、動物実験や疫学調査による毒性が 評価されている。 表(1)-22 化学物質の毒性の評価項目

▶ 急性毒性	致死性 吸入LC ₅₀ 経口LD ₅₀ 経皮LD ₅₀ 腹腔内LD ₅₀ 健康影響
▶ 刺激性/腐食性	皮膚/眼
▶感作性	呼吸器/皮膚
▶ 反復投与毒性	吸入/経口/経皮/腹腔内
≻ 生殖·発生毒性	吸入/経口/経皮/腹腔内
▶ 遺伝毒性	In vitro/in vivo
▶ 発がん性	吸入/経口/経皮

ニトロメタンの評価書としてまとめられたものが、厚生労働省のHPにある³⁹⁾。ヒトへの影響と しては、急性毒性として、ヒトの経口による致死濃度として0.5-5 g/kg体重と報告されている。ま た、発がん性分類としては、国際がん研究機関(IARC)、日本産業衛生学会が2B(人間に対して おそらく発がん性があると考えられる物質(証拠が比較的十分でない物質))、米国国家毒性計 画(NTP)がR(ヒト発がん性があると合理的に予測される物質)、米国産業 衛生専門家会議

(ACGIH)がA3(動物に対して発がん性が確認された物質であるが、ヒトへの関連性は不明)と 分類している。ユニットリスクに関する報告はない。また、上記以外の項目に関しては、ヒトへ の影響としては報告されていない。動物実験の結果を踏まえた許容濃度をACGIHは、労働者が1日 8時間及び週間40時間程度で日常的に暴露しても悪影響が現れないであろうと判断される濃度

(TWA)として、20ppmと勧告している。沿道大気でも、通常1ppbv以下の濃度レベルであったことから、許容濃度より4桁以上低い濃度レベルであった。

4.ニトロフェノールの毒性評価は環境省の「化学物質の環境リスク評価 第4巻」にある⁴⁰。急 性毒性に関しては、マウスの経口投与での死亡率50%(LD₅₀)は282 mg/kg体重、ラットの経口投 与でのLD₅₀は202 mg/kg体重と報告されている。発がん性については分類されていない。許容濃度 に関しては、ACGIHも日本産業衛生学会でも報告はないが、動物実験の中・長期毒性試験の知見 を踏まえ、当レポート⁴⁰⁾では、暫定無毒性量(NOAEL)を設定している。経口曝露で1.8 mg/kg体 重/day、吸入曝露で0.077 mg/m³である。シャシーダイナモメータ試験で、4-ニトロフェノールは、 ガス状・粒子状での排出が確認されている。両者とも吸入曝露になり、暫定無毒性量の0.077 mg/m³ は14 ppbvに相当する。沿道大気で観測された濃度は、ピーク値で0.2 ppbvなので、実際には2桁か らそれ以上低い濃度レベルであると考えられる。一方、粒子状については実大気観測は行わなか ったので濃度レベルはわからないが、シャシーダイナモメータ試験の結果から、ガス状成分の多 くても数%程度であったので、粒子状成分のみの量としては、暫定無毒性量の4桁からそれ以上低 い濃度レベルであると考えられる。トータルして考えると、ガス状成分が大多数を占めるので、 ガス状成分の濃度で評価すればよいと考えられる。

p-ニトロ-m-クレゾール(PNMC)に関しては、急性毒性として、ラットの経口投与でのLD₅₀が 1200 mg/kg体重、マウスの腹腔投与でのLD₅₀が90 mg/kg体重、マウスの脳内投与でのLD₅₀が15 mg/kg体重と報告されているが、発がん性を含む他の評価項目のデータはない⁴¹⁾。p-ニトロ-o-クレ ゾール(PNOC)に関しては、急性毒性として、マウスの経口投与でのLD₅₀が390 mg/kg体重と報 告されているが、発がん性を含む他の評価項目のデータはない⁴²⁾。これらの化学物質は、LC/MS の結果より、ほとんどがガス状として排出されていた。許容濃度やNOAELの情報は無いが、毒性 がp-ニトロフェノールと同程度と考えて評価してみる。PTR-MSでは定量していないが、LC/MSの 結果を用いると、車両DOCでは、PNMCがp-ニトロフェノールは4-ニトロフェノールと同程度の排 出が、PNOCはPNMCの数分の1の排出があった。沿道で観測された濃度も4-ニトロフェノールと同 程度のピーク値で0.1 ppbvなので、低い濃度レベルにあると考えられる。

PTR-MSでガス状で測定されたジヒドロキシニトロベンゼンに関しては、粒子状に関してLC/MS での検出も試み、ジヒドロキシニトロベンゼン由来と考えられるピークを検出したが、標準物質 のある4-ニトロカテコール、2-ニトロレソーシノールともに一致しなかったため、帰属はできてい ない。毒性の評価項目に関する報告は、4-ニトロカテコール、2-ニトロレソーシノールともにない ^{43),44)}。毒性が4-ニトロフェノールと同程度と仮定すると、沿道で観測された濃度はピーク値で 0.1ppbvであったので、低い濃度レベルにあると考えられる。

粒子状で検出された9-ニトロアントラセンに関する毒性の評価項目に関する報告はない⁴⁵⁾。シャ シーダイナモメータ試験では、試験した全てのディーゼル車で粒子状4-ニトロフェノール濃度より も1桁低濃度であった。

粒子状で検出された1-ニトロピレンは、発がん性に関して、IARCが2B(人間に対しておそらく 発がん性があると考えられる物質(証拠が比較的十分でない物質))、NTPがR(ヒト発がん性が あると合理的に予測される物質)と分類している物質である。生殖細胞変異原性も報告されてい る⁴⁶⁾。シャシーダイナモメータ試験では、量的には9-ニトロアントラセンと同濃度レベルの排出で あった。

ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロナフタレンに関しては、シャシーダイナモメータ試験ではなく、沿道での観測で見つかった化学物質である。まず、ニトロベンゼンに関して、有毒性総合評価表が厚生労働省のHPにある⁴⁷⁾。反復投与毒性の吸入曝露でのNOAELが8ppb、生殖・発生毒性の吸入曝露でのNOAELが75ppbと報告されている。発がん性に関して、IARCで2B(人間に対しておそらく発がん性があると考えられる物質(証拠が比較的十分でない物質))と分類されており、閾値ありの場合のNOAELは37.5 ppb、閾値なしの場合、ユニットリスクが4×10⁻⁵ (μ g/m³)⁻¹)。生涯過剰発がんリスクをベンゼンの値よりも大きい(ベンゼンは、(2.2~7.8)×10⁻⁶ (μ g/m³)⁻¹)。生涯過剰発がんリスクをベンゼンとニトロベンゼンで比較してみる。ベンゼンの観測間中の平均濃度は1 ppbv(3.4 μ g/m³)であったので、ベンゼンのユニットリスクを5×10⁻⁶ (μ g/m³)⁻¹)とすると、生涯過剰発がんリスクは2×10⁻⁵ (5万人に1人の確率でがんになる)と計算される。一方のニトロベンゼンに関しては、ピーク時の濃度0.1 ppbv(0.5 μ g/m³)で計算すると、生涯過剰発がんリスクは2×10⁻⁵ (5万人に1人の確率でがんになる)となり、ベンゼンと変わらないことになる。しかし、ピーク濃度がずっと続くわけではなく、実際、観測期間で平均すると0.001 ppbv程度以下であったので、平均濃度で考えると、生涯過剰発がんリスクは2桁低い値になる。

ニトロトルエンに関して、オルト体、メタ体、パラ体の異性体が存在するが、PTR-MSでは検出 されても異性体までは区別できないため、帰属はできない。例えば、パラ体の有毒性評価に関し ては、経済産業省のHPにある⁴⁸⁾。発がん性に関しては、IARCは3(ヒトに対する発がん性につい ては分類できない物質)と分類されている。動物に対する急性毒性を見てみると、マウスの経口 投与でのLD₅₀が1230-1280 mg/kg体重、ラットでは1960-4700 mg/kg体重、ウサギでは1750 mg/kg体 重、吸入投与でマウス、ラットともに>4167 mg/kg体重と報告されており、急性毒性だけ見ると、 4-ニトロフェノールよりも有毒性は低いようである。沿道大気での濃度レベルも、ピーク値で0.1 ppbvであったので、健康影響は低いと考えられる。

ニトロナフタレンに関しても、ニトロ基が1位と2位の異性体が存在し、PTR-MSでは区別できない。1-ニトロナフタレンの化学物質安全性データシート⁴⁹⁾を見ると、発がん性や許容濃度のデータは無い。動物に対する急性毒性に関して、ラットの腹腔投与でのLD₅₀が86 mg/kg体重と報告されている。この値だけ見れば、PNMCと同レベルと考えられる。沿道大気での濃度レベルも、ピーク値で0.1 ppbvであったので、健康影響は低いと考えられる。

以上、本研究で自動車からの排出を捉えたニトロ有機化合物について、人間への健康影響を考察してきたが、大部分の健康リスク評価のデータがないため推察の部分が多いが、現状で影響が ありそうな濃度レベルではなさそうであるとまとめられると思う。ただし、ニトロベンゼンに関 しては、ユニットリスクの値が大きいこと、また、ニトロフェノールは、ニトロメタンを除いた ニトロ有機化合物の中で排出が多かったことから、注意は必要と考えられる。ニトロフェノール はガス状・粒子状両方で排出されているが、量的にはガス状成分が大多数であることがシャシー ダイナモメータ試験でわかっている。ニトロベンゼンに関しては、沸点が211℃と4-ニトロフェノ ールの沸点279℃に比べてかなり低いことから、ガス状成分が大多数であると推察される。よって、 ニトロベンゼン、ニトロフェノールの監視に関しては、ガス状成分を測定すればよいと考えられ、 本プロジェクトで使用した陽子移動反応質量分析法が有効な手法と考えられる。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

シャシーダイナモメータ試験において、後処理システムの異なる3種類のディーゼル車とガソ リン車から排出されるガス状ニトロ有機化合物を網羅的にかつ秒オーダーでのリアルタイム計 測を行った。検出されたニトロ有機化合物は、ニトロメタン、ニトロフェノール類であり、こ れらの化合物の数ppbv濃度レベルでの秒オーダーでの時間変化の様子を捉えることができた。 このことにより、どのような運転状況の際に排出されるのか(車両速度・加速度依存性)、暖 機始動と冷機始動での違いなどといったニトロ有機化合物の排出特性を把握できるようになっ た、ニトロメタンはディーゼル車・ガソリン車といった車種に寄らず排出されること、加速時 の多く排出され、また、高速での定常走行時にも排出されていることがわかった。これらの排 出特性は、COやベンゼンと酷似していたことから、ニトロメタンはエンジン燃焼のところで生 成していることが示唆された。後処理システムも酸化触媒をはずした実験で、ニトロメタンは 酸化触媒の有無にかかわらず排出されていたことから、そこことは確認された。一方、ニトロ フェノールは、酸化触媒をはずすと排出がなくなったので、後処理システムのところで人工的 に作られていることを示す実験的データを取得した。

粒子状成分に関しては、LC/MSやTD-GC/MSでフィルター捕集して分析した結果、ニトロフェ ノール類、ニトロ多環芳香族炭化水素が検出された。ガス状同様、粒子状成分に関しても、車 種(排気後処理)によるニトロ有機化合物の排出量と組成の違いを明らかにした。粒子状成分 でも後処理システムのところでニトロ有機化合物を生成しているという、PTR-MSによるガス状 の結果と整合するデータが得られた。また、TD-GC/MS分析結果では、oxy-PAHs(特にPN-O) がPAHs以上の高濃度になるケースがあることが初めて明らかになった。DOC車から大量に排出 されるoxy-PAHsとnitro-PAHsはその半分以上が酸化触媒での反応により生成していたことが示 唆された。これらのことは、PAH類の生成メカニズムや低減対策を考えるうえで貴重な情報と 考えられる。

さらに、粒子状成分に関して、どの運転状況の際に排出されるのか把握するため、PTR-TOFMS による粒子状成分のリアルタイム計測に挑戦した。いくつかの有機化合物に関して、高速走行 モードで、粒子成分が増加しているのを捉えることに成功した。エアロゾル質量分析計(AMS) での事前調査で、粒子状有機成分が高速走行モード時に排出されることが捉えられていたが、 それと整合するデータと考えられる。AMSのイオンシグナルから化学種を帰属することはでき ないが、本手法ではソフトイオン化のため、化学種を帰属できる点で、決定的にAMSのデータ と質が異なる。しかしながら、ニトロ有機化合物については検出できなかった。フィルター分 析の結果から、ニトロ有機化合物は量的に粒子全体の0.1%以下であったので、量が少なかった ため、検出できなかったと考えられる。PTR-TOFMSのさらなる高感度化が課題であるが、本手 法が粒子中の有機化合物を捉えるのに有効な手法であると考えられる。

ニトロ有機化合物の実大気への排出状況を把握するため沿道での観測を行い、シャシーダイ ナモメータ実験で検出されたニトロ有機化合物が実際観測された。ニトロメタンの排出は、高 速に定常で走行している時、左折車が発進するときに観測され、シャシーダイナモメータ実験 結果と整合した。ニトロフェノール類は、通常はノイズレベルであるが、たまに有意なイオン シグナルを検出した。このことは、ニトロフェノール類を排出する後処理システムを持った車 両が通過した時に検出されていることを意味し、ニトロフェノール類等の排出が後処理システ ムに依存するというシャシーダイナモメータ実験の結果と整合する結果を得た。また、シャシ ーダイナモメータ実験でははっきりとは排出を捉えていなかった、ニトロベンゼン、ニトロト ルエンなどのニトロ芳香族炭化水素類も、実大気観測ではニトロフェノール類と同程度で観測 されたことから、現在実際に走っている車からはニトロ芳香族炭化水素類の排出があることが、 本観測を行ったことにより得られた知見である。

シャシーダイナモメータ実験と実大気での観測を踏まえることにより、本プロジェクトで検 出されたニトロ有機化合物の健康影響について評価することができた。大部分の健康リスク評 価のデータがないため推察の部分が多いが、現状で影響がありそうな濃度レベルではなさそう であるとまとめられると思う。ただし、ニトロベンゼンに関しては、ユニットリスクの値が大 きいこと、また、ニトロフェノールは、ニトロメタンを除いたニトロ有機化合物の中で排出が 多かったことから、注意は必要であることがわかった。

(2) 環境政策への貢献

本プロジェクトの成果として、ディーゼル車等自動車から排出されるニトロ有機化合物の種 類、性状(ガス状vs粒子状)ごとの排出量を網羅的に調べる手法が確立できた。秒オーダーでの リアルタイム計測により、運転状況の違いによる排出の違いについてのデータを得ることがで きる。実際、後処理システムの異なる3種類のディーゼル車および1種類ではあるがガソリン車 について試験を行い、ニトロ有機化合物の排出状況について高時間分解のデータを提供した。 これにより、自動車からニトロ有機化合物の排出を低減するにはどういうところを改善すれば いいのかといった基礎データを提供できた。今後、車両を変えた試験を行える環境ができた。 また、シャシーダイナモメータ試験の結果を踏まえ、実大気観測を行い、シャシーダイナモメ ータ試験結果と整合するデータが得られたのと同時に、沿道でのニトロ有機化合物の排出状況 に関する情報が得られた。実際の濃度レベルを踏まえた健康リスクを、推察の部分が多いが、 評価することができ、現状で影響がありそうな濃度レベルではなさそうであるとまとめられた が、ニトロベンゼン、ニトロフェノールに関しては注意が必要と考えている。それらの排出状 況を、本手法を用いることによって、今後、監視していくことも可能になった。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

- (1) 誌上発表
- <論文(査読あり)>
- 特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

- 猪俣敏、地球環境研究センターニュース、22(8) 15-17 (2011)
 「環境研究総合推進費の研究紹介(8) 排ガスをリアルタイム計測法でさばく 環境研究総合 推進費S2-06「PTR-TOFMS を用いたディーゼル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタイム 計測」」
- (2) 口頭発表(学会等)
- 1) 研究打ち合わせで訪問した海外の研究室(英国レスター大学他)で、次の題目でセミナー 発表を行った。

S. Inomata, H. Tanimoto, K. Sato, T. Imamura, A. Fushimi, Y. Fujitani, A. Shimono, T. Hikida: "Real-time measurement of nitro organic compounds in diesel vehicle exhaust by using PTR-TOFMS"

- ① レスター大学、平成22年3月10日、英国レスター
- ② ポールシェラー研究所 (PSI) 、平成22年3月12日、スイスチューリッヒ
- ③ マックスプランク研究所(MPI)、平成22年3月15日、ドイツマインツ
- 猪俣敏¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³・疋田利秀³(¹国環研、² 交通研、³(株) 三友プラントサービス(現、汀線科学研究所(株))):自動車技術会 2010 年春季大会(2010)

「PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中の含窒素有機化合物のリアルタイム計測」

- 3) 猪俣敏¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³、疋田利秀³(¹国環研、² 交通研、³(株) 三友プラントサービス(現、汀線科学研究所(株))): 第58回質量分析 総合討論会/第1回アジア・オセアニア質量分析会議(2010) 「PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中の含窒素有機化合物のリアルタイム計測」
- 4) 藤谷雄二¹、猪俣敏¹、関本奏子¹、谷本浩志¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³、疋田利秀³
 (¹国環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):第51回大気環境学会年会(2010)
 「ディーゼル車排ガス中のガス状ニトロ有機化合物の排出」
- 5) 関本奏子¹、猪俣敏¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、堀重雄²、下野彰夫³、疋田利秀³ (¹国環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):第16回大気化学討論会(2010) 「PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中ガス状ニトロ有機化合物のリアルタイム測定」
- K. Sekimoto¹、S. Inomata¹、H. Tanimoto¹、Y. Fujitani¹、H. Yamada²、S. Hori²、A. Shimono³、T. Hikida³ (¹NIES、²NTSEL、³Shoreline Sci. Res. Inc.) :第16回大気化学討論会(2010)
 「Dependence of driving condition on emission factor of nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust」
- 7) K. Sekimoto¹、S. Inomata¹、H. Tanimoto¹、Y. Fujitani¹、H. Yamada²、S. Hori²、A. Shimono³、 T. Hikida³ (¹NIES、²NTSEL、³Shoreline Sci. Res. Inc.) : 第5回PTR-MS国際会議(2011)
 「On-line measurements of gaseous nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust by proton transfer reaction mass spectrometry」
- 7) 猪俣敏¹、谷本浩志¹、伏見暁洋¹、佐藤圭¹、藤谷雄二¹、山田裕之²、下野彰夫³、疋田利秀³(¹

国環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):第28回エアロゾル科学・技術研究討論会(2011) 「ディーゼル車から排出されるニトロ有機化合物」

- 8) 伏見暁洋¹、猪俣敏¹、佐藤圭¹、藤谷雄二¹、橋本俊次¹、田邊潔¹、山田裕之²(¹国環研、²交通 研):第52回大気環境学会年会(2011)
 「酸化触媒付ディーゼル車から排出される粒子状PAHs及びPAH誘導体(oxy、nitro、methyl 化体)」
- 9) 藤谷雄二、猪俣敏、谷本浩志、齊藤伸治、奥沢和浩、伏見暁洋(国環研):第52回大気環境
 学会年会(2011)
 「陽子移動反応質量分析計を用いた幹線道路沿道でのニトロ有機化合物の高時間分解測定」
- 10) 佐藤圭¹、伏見暁洋¹、猪俣敏¹、谷本浩志¹、今村隆史¹、山田裕之²(¹国環研、²交通研):
 第52回大気環境学会年会(2011)

「酸化触媒付ディーゼル車からの粒子状ニトロ有機物のLC/MS分析」

- 11) 猪俣敏¹、関本奏子¹、谷本浩志¹、藤谷雄二¹、伏見暁洋¹、佐藤圭¹、山田裕之²、下野彰夫³、 疋田利秀³(¹国環研、²交通研、³汀線科学研究所(株)):自動車技術会2011年秋季大会(2011) 「高時間分解測定による排ガス中ニトロ有機化合物の排出特性」
- 12) 猪俣敏(国環研):エアロゾル学会若手フォーラム(2011)(依頼講演)「陽子移動反応質量分析計を用いたディーゼル車排ガス計測」
- 13) 猪俣敏、藤谷雄二、谷本浩志、齊藤伸治、奥沢和浩、伏見暁洋(国環研):第17回大気化学 討論会(2011)

「PTR-MSを用いた幹線道路沿道でのニトロ有機化合物の高時間分解測定」

14) Satoshi Inomata¹, Hiroshi Tanimoto¹, Yuji Fujitani¹, Akihiro Fushimi¹, Kei Sato¹, Kanako Sekimoto¹, Hiroyuki Yamada², Shigeo Hori², Akio Shimono³, Toshihide Hikida³ (¹NIES, ²NTSEL, ³Shoreline Sci. Res. Inc.), American Geophysics Union 2011 Fall Meeting (2011)
[¬]On-line measurements of nitro organic compounds emitted from automobiles by proton transfer reaction mass spectrometry: Laboratory experiments and a field measurement.

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

1) 自動車排ガス計測体験教室(H23年9月23、24日、交通安全環境研究所、受講者50名) (交通 安全環境研究所と国立環境研究所の共催)

(5) マスコミ等への公表・報道等

 記者発表「自動車排出ガス計測体験教室 ~車と空気とみんなの町~(お知らせ)」、H23年 7月7日(筑波研究学園都市記者会、環境省記者クラブ、国土交通記者会、交通運輸記者会同時 配付)

http://www.nies.go.jp/whatsnew/2011/20110707/20110707.html

(6) その他

投稿中の論文

A. FUSHIMI, S. HASHIMOTO, T. IEDA, N. OCHIAI, Y. TAKAZAWA, Y. FUJITANI, K.

TANABE, Thermal desorption-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, *submitted in J. Chromatogr. A.*

8. 引用文献

- 大聖泰弘:ディーゼル車の排出ガス規制とその対策技術、自動車排出ナノ粒子およびDEPの測定と生態影響評価.東京,(株)エヌ・ティー・エス, 2005, pp. 1–18.
- 2) 柏倉桐子ら: ディーゼル重量車からの規制・未規制大気汚染物質排出量と排出傾向. 大気環境 学会誌, **43**(1), 67-78 (2008).
- 3) N. V. Heeb et al.: Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: Conversion pg PAHs versus formation of nitro-PAHs. *Environ. Sci. Technol.* **42** 3773–3779 (2008).
- 4) W. Lindinger et al.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Traction Mass Spectrometry (PTR-MS): Medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 173 191–241 (1998).
- 5) K. Levsen: The analysis of diesel particulate. Fresenius Z. Anal. Chem. 331 467-478 (1998).
- 6) S. Taneda et al.: Investigation of vasodilatory substances in diesel exhaust particles (DEP): Isolation and Identification of nitrophenol derivatives. *J. Health Sci.* **50** 133–141 (2004).
- K. Nojima et al.: Studies on photochemical reaction of air pollutants. X. Identification of nitrophenols in suspended particulates. *Chem. Pharm. Bull.* **31** 1047–1051 (1983).
- 8) S. Inomata et al.: A novel discharge source of hydronium ions for proton transfer reaction ionization: design, characterization, and performance. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20 1025–1029 (2006). H. Tanimoto et al.: Development of a PTR-TOFMS instruments for real-time measurements of volatile organic compounds in air. *Int. J. Mass Spectrom.* 263 1–11 (2007).
- K. Misawa et al.: Time-resolved measurements of low concentration aromatic hydrocarbons in diesel exhaust using a resonance enhanced multi-photon ionization method. *Int. J. Engine Res.* 10, 409–417 (2009).
- Y. Q. Li et al.: Fast time response measuments of gasous nitrous acid using a tunable diode laser absorption spectrometer: HONO emission source from vehicle exhausts. *Geophys. Res. Lett.* 35 L04803 (2008).
- P. L. Kebabian et al.: Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy. Anal. Chem. 77 724–728 (2005).
- 12) K. Sato et al.: Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NO_x dependence of chemical composition. J. Phys. Chem. A 111 9796–9808 (2007)
- 13) J. P. Miller-Schulze et al.: Analysis of 1-nitropyrene in air particulate matter standard reference materials by using two-dimensional high performance liquid chromatography with online reduction

and tandem mass spectrometry detection. J. Chromatogr. A 1167 154-160 (2007)

- 14) http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php
- 15) 国立環境研究所特別研究報告書(SR-74-2006):「大気中微小粒子状物質(PM2.5)・ディーゼル排気粒子(DEP)等の大気中粒子状物質の動態解明と影響評価プロジェクト(終了報告)」 (2006).
- 16) H. A. Bamford et al.: Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials: *Chemosphere* 50 575–587 (2003)
- 17) Y. Mori et al.: Isolation of nitrophenols from diesel exhaust particles (DEP) as vasodilatation compounds: *Biol. Pharm. Bull.* **26** 394-395 (2003)
- K. Levsen et al.: Artefacts during the sampling of nitro PAHs of diesel exhaust. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 330 527–528 (1988).
- 19) 浦木陽子,鈴木茂:吸着剤を用いた多環芳香族化合物の捕集及び分析方法.環境化学,8(4), 797-805 (1998)
- 20) W. Esteve et al.: Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* **40** 201–211 (2006).
- 21) A. Albinet et al.: Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Atmos. Environ.* **41**, 4988–4994 (2007).
- 22) 柏倉桐子:自動車の排出ガス中未規制有害大気汚染物質における排出傾向の解析および新た な低減課題物質の測定とリスク評価,埼玉大学 博士論文 (2010).
- 23) J. C. Chow et al.: The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmos. Environ.* **27A**, 1185–1201 (1993).
- 24) J. C. Chow et al.: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 34 23–34 (2001).
- 25) 伏見暁洋ら:加熱脱着GC/MSによる極微量粒子中PAHs, oxy-PAHs, nitro-PAHs, methyl-PAHs の定量に向けた基礎検討. 第18回環境化学討論会講演要旨集, 718-719 (2009).
- 26) 伏見暁洋ら:加熱脱着GC/MSによるディーゼル排気及び大気中ナノ粒子の有機成分分析. エ アロゾル研究 23 163-171 (2008).
- 27) National Institute of Standards and Technology, Certificate of analysis, Standard Reference Material 1649a, Urban Dust (2007).
- National Institute of Standards and Technology, Certificate of analysis, Standard Reference Material 1650b, Diesel Particulate Matter (2006).
- National Institute of Standards and Technology, Certificate of analysis, Standard Reference Material 2975, Diesel Particulate Matter (Industrial Forklift) (2009).
- 30) A. Albinet et al: Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionization. J. Chromatogr. A 1121 106-113 (2006).
- 31) J. L. Durant et al.: Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. Environ. Sci. Technol.

32 1894-1906 (1998).

- 32) P. Fernandez et al.: Use of off-line gel permeation chromatography normal-phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment). J. Chromatogr. A 625 141–149 (1992).
- 34) 秋山賢一、平成23年度第二回S2-05, S2-06合同アドバイザリーボードでのコメント (2012)
- 35) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課:「平成21年度化学物質環境実態調査結果(概要)」について、環境化学 21(2) 197-202 (2011)
- 36) L. Morawska et al: Novel methodfor on-road emission factor measurements using a plume capture trailer. *Environ Sci Technol* **41** 574–579 (2007)
- 37) D. B. Kittelson et al: On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols Part 1: Summary of diesel engine results. *J. Aerosol Sci.* **37** 913–930 (2006)
- 38) C. Warneke et al.: Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry using a gas-chromatographic preseparation method. *Environ. Sci. Technol.* 37 2494–2501 (2003)
- 39) http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000001iz7t-att/2r9852000001izi9.pdf
- 40) http://www.env.go.jp/chemi/report/h17-21/pdf/chpt2/2-2-2-45.pdf
- 41) http://www.siyaku.com/cgi-bin/gx.cgi/AppLogic+ufg280smsds_pr.ufg280smsds_disp?cls=1&ms ds no=JW326882&m=s.c
- 42) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/422908?lang=ja®ion=JP
- 43) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/422908?lang=ja®ion=JP
- 44) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282847?lang=ja®ion=JP
- 45) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/n10209?lang=ja®ion=JP
- 46) http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_DET.aspx
- 47) http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r98520000013ckb-att/2r98520000013cpr.pdf
- 48) http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/other/files/nitrotoluene.pdf
- 49) http://www.siyaku.com/cgi-bin/gx.cgi/AppLogic+ufg280smsds_pr.ufg280smsds_disp?cls=1&ms ds_no=JW140658&m=s.c

(2) レーザー光イオン化法を用いたニトロ有機化合物の新規検出法の開発

広島大学大学院理学研究科化学専攻

高口博志

平成21~23年度累計予算額:8,190千円(うち、平成23年度予算額:2,730千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 本サブテーマ研究では、光イオン化に伴うフラグメンテーションを親分子同定に利用す るためのリアルタイム反跳速度分布測定装置の開発を行った。これは、従来の質量分析 法の難点を克服するとともに、レーザー光イオン化の利点である高感度検出に対する光 源強度上限の制約を解消する計測法である。また、多くの環境関連分子の特徴である異 性体分離を可能にする。完成した分子線真空装置および散乱画像観測システムは、基本 的分子種から解離された生成物の散乱分布を、当初の設計通りの十分な分解能で測定で きる性能を示した。検出感度は絶対圧力が較正されている市販の質量分析計を基準に評 価し、光イオン化法の高効率検出が保持されていることを確認した。本測定装置の絶対 検出感度は、使用するレーザー機器の仕様(パルス強度)によってさらなる向上の余地 が十分にある。開発した装置を用いたニトロ化合物の測定は、国立環境研究所グループ のディーゼル車排ガス測定によって、相対的排出量が大きいとされたニトロメタンを対 象とした。ニトロメタンへの紫外光照射により解離生成するCH₃、NO、O原子の各解離生 成物の反跳速度ベクトル分布を測定した。散乱速度・角度分布はいずれも特徴的であり、 これを親分子同定の基準として利用できることがわかった。検出する生成物の量子状態 を選択することにより、散乱分布はさらに特徴化された。散乱分布からの親分子同定は、 異性体種分離においてさらにその有用性が示された。異性体である亜硝酸メチルを対象 として測定した散乱分布は、ニトロメタンとは異なる分布を示し、本測定法が質量分析 だけでは区別できない異性体選別能を持つことが確認された。リアルタイム計測に向け て行った単一測定サイクルでのイオンの到着位置分布から、パターンマッチング法に基 づくアルゴリズムの検討を行った。また、本研究では、ニトロメタンと亜硝酸メチルの 光解離動力学に関する新しい基礎科学的知見が多く得られ、これらは光化学的に重要な 意義を持つ。本サブテーマで目指した光イオン化におけるフラグメンテーションの問題 を解決し、かつ異性体分離可能な高感度光イオン化質量分析法の開発目標が達成され、 その有効性が実証できた。

[キーワード]ニトロ化合物、異性体分離、フラグメンテーション、散乱分布、光解離動力学、 画像観測法

1. はじめに

気体試料中の微量成分に対する高感度検出の最終段には多くの場合イオン検出器が採用され、 これにより極限的な検出効率、すなわち単一イオンの計測が実現されている。検出システム全体 の性能としては、対象分子をどのようにしてイオン化するかが、検出感度と検出精度とともに計 測のリアルタイム性を決定する。これに対応して、測定対象と条件に応じて種々なイオン化法が 用いられている。その中でも、光イオン化は最も有効なイオン化法であり、レーザーをはじめと する様々な光源が用いられている。しかしながら、光イオン化は分子解離(フラグメンテーショ ン)を伴い、これにより検出対象分子の同定が阻害され、定量性が損なわれるという短所を持つ。 市販の質量分析装置において一般的なイオン化法である電子衝撃法と比較すると、レーザーを光 源とする光イオン化法は100~1000倍以上の高いイオン化効率を実現しながら、分子解離を大きく 抑制することが知られている。しかし、分子の結合エネルギーより大きいイオン化ポテンシャル 以上の光エネルギーを対象分子に照射することから、分子種を問わずフラグメンテーションを完 全に抑制した光イオン化の実現は原理的に困難であると考えられる。真空紫外光を用いた非共鳴 直接イオン化法は、イオン化エネルギーを超える余剰エネルギーが制御できる「ソフトなイオン 化法」として提唱されているが、極限的イオン化効率と選択性を持つ共鳴イオン化法と一長一短 の関係にある。レーザー光源を用いた光イオン化法が持つ高い検出効率と計測のリアルタイム性 といった利点は、微量測定には不可欠な要素である。光イオン化の利点を最大限活用するために、 フラグメンテーションの問題を克服することが必要である。本サブテーマは、光照射のこれまで 欠点とされていたフラグメンテーションを積極的に利用して親分子の同定法に転換する計測法と して、反跳速度ベクトル測定法を提案した。分子のレーザー光解離法によるフラグメンテーショ ンの散乱分布は、化学結合の性質を敏感に反映することから、レーザー偏光方向に関して分子種 固有の散乱パターンを示す。この測定法は、気相反応ダイナミクス研究において1990年代以降急 速に発達した手法であり、光解離反応の化学的機構を解明するためのデータを提供し続けている。 反応ダイナミクス研究の強力な手法を詳細な基礎研究だけに留まらせずに、環境科学研究に有意 義に活用することを意図して研究計画を立案した。

環境研究において大気中の微量検出・定量検出が必要とされる分子種(環境関連分子)は、一 般に官能基を持つ有機化合物である。本研究で対象としたニトロ基(-NO₂)を含めて、生体に影 響を及ぼすのは官能基の化学的作用に依存している。こうした分子種は光イオン化によって官能 基のフラグメンテーションが容易に起こり、また、官能基の結合位置に関して複数の異性体を持 つ。通常の質量分析測定では、同じ質量を持つ異性体は原理的に区別できない。フラグメンテー ションと異性体選別は、光イオン化を用いた通常の質量分析法の問題点の2つであるが、これら は環境関連分子の共通の性質と重複している。官能基位置に関する異性体は、化学的性質が異な ることから燃焼反応や光化学反応では特定の異性体が主生成物となる一方で、蒸気圧や融点とい った熱力学的性質が大きく異なることから、内燃機関内で発生後に大気放出されるまでの過程で、 異性化されたより安定で揮発性の高い異性体種が選択的に大気放出されることが考えられる。環 境計測では、実験室での化学反応機構や内燃機関内の発生メカニズムといった研究レベルで得ら れた排出成分の知見よりも、実際に大気に放出される異性体の同定が優先される。

上述の環境計測における光イオン化検出法の背景のもとで、本サブテーマでは、測定対象をデ ィーゼル車の排ガスに含まれるニトロ化合物に設定している。ニトロ有機化合物(R-NO₂)は脂肪族、 芳香族を問わず弱いニトロ基の結合を持ち、光イオン化法で用いられる紫外光照射により、NOあ るいはNO₂を容易に解離生成する。このため、光イオン化法を用いた通常の質量分析的測定では、 正確な親分子の定量は困難になる。一般に光解離生成物の散乱分布は、親分子の電子励起状態お よび化学結合の性質に敏感である。本研究では、紫外光吸収により容易に解離するニトロ化合物 の性質を利用して、その解離生成物の散乱分布を画像観測することで、ニトロ化合物の同定と定 量化を可能にする高感度微量検出を行った。また、散乱分布は親分子の官能基結合位置によって 異なることから、本計測法により異性体分離も同時に可能となる。ニトロ化合物に限らず、環境 関連分子の生理活性(生体への影響)が異性体ごとに異なることを踏まえて、既存の質量分析で は識別困難である異性体を分離測定することで、本手法の有効性を実証することを目標として、 研究を推進した。

2. 研究開発目的

本研究は、ニトロ化合物のリアルタイム計測法開発のサブテーマとして、光解離散乱分布パタ ーンから親分子を同定することで、光イオン化に伴う分子解離の問題を解決する手法の開発を目 的とした。この目的は、光イオン化質量分析計測におけるフラグメンテーションの問題を回避し、 同時に異性体分離が可能な計測法の開発を行うことと同意義である。これらは、光イオン化法の 従来の利点を保持しながらも、環境関連分子計測の目的に適した検出法である。計画期間の初年 度に測定装置の開発とその性能評価を行ったのちには、共同サブグループのシャシーダイナモ測 定の結果から示されたニトロメタン (CH₃NO₂)を検出対象に設定し、さらにその異性体である亜 硝酸メチル(CH₃ONO)を区別した高感度検出により、本手法の有用性を実証することを目指した。 また、リアルタイム計測法への展開に向けて、測定する特徴的散乱分布条件の基準評定と、実際 に得られた散乱分布に適用する相関アルゴリズムの評価を、第2,3年度の目標として開発を進め た。

3. 研究開発方法

反跳速度ベクトル測定装置の製作と性能 評価

本研究で製作した反跳速度ベクトル測 定装置の概略図 (図(2)-1)と実際の装置の 外観写真 (図(2)-2) をそれぞれ右に示した。 分子線真空装置は、主にパルス分子線源と イオン化光導入ポートを持つ真空チェン バーから構成される。真空チェンバーは大 排気量 (2400リットル/s)と中排気量 (500





リットル/s)のターボ分子ポンプが接続され、それぞれ隔壁で隔てられた分子線発生領域と光イ オン化・検出領域を10⁻⁸ Torrの高真空条件に保つ。画像測定システムは、真空装置内部のイオン光 学系電極群、イメージング検出器、およびCCDカメラ(1000×1000 pixels)から構成されている。 イオン光学系電極は、数値シミュレーションに基づいて速度収束条件を満たすよう設計した。解 離光・イオン化光の照射位置は、およそ4000Vの加速電圧が印加されるイオン電極内部にあり、 解離レーザー光の偏光方向に沿って特有な散乱分布をもって放出される生成物は光イオン化した 直後から、検出器方向に加速される。480mm長の自由飛行中に生成物イオンの散乱分布は空間的 に広がり、直径40mmの二次元検出器(MCP)に到着する。MCP直後の蛍光板により輝点に変換さ れたイオン到達位置を、CCDカメラシステムにより撮影する。カメラフレームはパルスレーザー システムと同期しており、1レーザーショッ トあるいは1組の解離・イオン化レーザーシ ョット(単一測定サイクル)ごとの到達位置 分布の撮影が可能である。

反跳速度ベクトル観測装置の性能評価に は、微細な散乱分布を示すことが知られて いる酸素分子の紫外光解離から放出される 酸素原子の測定を用いた。ヘリウム気体に 希釈した酸素分子を超音速分子線として観 測装置に導入し、酸素分子の2光子共鳴遷移 波長の紫外光(226 nm)を分子線に照射し て、生成される酸素原子イオンの散乱速度 ベクトル分布を測定した。得られた散乱画



図(2)-2 反跳速度ベクトル測定装置(概観写真)

像を、装置設計時に行ったイオントラジェクトリーの数値シミュレーション結果、および文献値 と比較して速度分解能を評価した。

リアルタイム計測アルゴリズムのための単一サイクル画像の測定

すべての測定の繰り返し周波数は、使用しているレーザー光源の仕様である10 Hzで行った。リ アルタイム計測は、予め純試料で積算測定した分子種・解離種特有の散乱分布を参照画像として、 できるだけ少ない測定サイクル数での輝点画像との相関度を基準として実現する方針とした。こ の方法は画像間のパターンマッチングとして多くの実用例がある確立した方法であるが、参照画 像の特徴とまばらな輝点分布の性質によって、有効な基準を与える相関度を得る効率が大きく異 なる。リアルタイム計測に向けたアルゴリズム検討のために、単一測定サイクルでの輝点状イオ ン散乱分布の計測を行った。

ニトロ化合物への適用(親分子同定と異性体分離能の実証)

本計画では装置開発と原理を示すだけでなく、ニトロ化合物を対象にしてその有用性を実証す ることを重要視した。開発した反跳速度ベクトル測定装置をニトロ化合物に適用する際には、シ

定の結果に基づいて、ニトロメタン (CH₃NO₂)を測定対象とした。当初の計画 では、実排ガスに含まれると予測され、さ らに異性体ごとの発がん性と内分泌かく乱 作用が示唆されているニトロ芳香族類(図 (2)-3)^{1,2)}を測定対象と設定していた。同時 に進行していたディーゼル実車測定で、芳 香族類よりニトロメタンの排ガス含有量が 多いとの新しい知見が得られた結果を受け て、対象分子を変更した。これに伴い、異 性体分離実証の対象を亜硝酸メチルは (CH₃ONO)に再設定した。亜硝酸メチルは

ャシーダイナモでのディーゼル車排ガス測



図(2)-3 ニトロ化合物の異性体と生体影響

不安定な揮発性試料であり、市販されていな い。そこで、亜硝酸ナトリウムとメタノール の硫酸により脱水反応により合成した。ドラ イアイス冷媒と液体窒素トラップの2段階の trap-to-trap法により精製したのち、ニトロメ タン試料と同様にヘリウム希釈した試料と して用いた。

ヘリウム気体に0.05% あるいは0.5 %希釈 したニトロメタン試料(500,5000ppmv)を用 いて、紫外光照射により放出されるメチルラ ジカル(CH₃)、一酸化窒素(NO)、および





酸素原子(O)の散乱分布を測定した。CH₃NO₂を解離させる紫外光には、CH₃NO₂の吸収スペクト ル(図(2)-4))をもとに213nmと226nmを選択した。210nmを中心とする強い解離性の吸収帯は、ニ トロ基を発色団とするニトロ有機化合物($R-NO_2$)に共通な電子遷移($\pi-\pi^*$ 遷移)である。また、 励起がニトロ基に局在化していることから、最も基本的なニトロ化合物であるニトロメタンの散 乱分布は、ニトロ化合物への適用に対する重要かつ一般的な基礎を与える。213nmの解離光発生の ために、YAGレーザー光出力(1064nm)の第五高調波変換装置を製作した。非線形結晶として倍波 発生(1064nm→532nm)にはDKDP結晶を、第四高調波発生(532nm→266nm)と第五高調波発生 (266nm+1064nm→213nm) にはBBO結晶を用いている。この装置では最大で10 mJ/pulseの第五高 調波(213nm)出力が得られるが、測定時の解離光としては0.1~0.5 mJ/pulse程度の出力に調整し て実験を行った。これは、本手法(原理)が技術シーズになることを見越して、下記に述べる検 出光強度に合わせたものである。本手法は、フラグメンテーションを積極的に利用しているので、 検出レーザー光源の適用出力の上限に制約を原理上取り除く利点がある。現在使用している光源 より高出力・高繰り返しのレーザー光源は、特殊仕様ではなく市販品の技術レベルである。本研 究で行った測定は、適用する光源に関しては十分な余裕と可能性を残した条件下で行ったもので ある。また、当初の研究計画では、真空紫外光による非共鳴イオン化を採用する予定であったが、 装置開発と並行して行ったXeガスを非線形媒質とする真空紫外光発生の予備試験で、真空装置内 部の金属表面からの雑音イオンが多く、また測定対象に設定したニトロメタンでは、解離生成物 の紫外共鳴イオン化が有効であることから、深紫外領域の共鳴イオン化法を採用することとした。

解離生成物のイオン化検出には、共鳴多光子イオン化(REMPI; Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization)法を適用した。それぞれの解離生成物に対して、波長可変レーザーからの出力光の第二 高調波を用いて、効率的にイオン化する紫外領域の共鳴波長(表(2)-1)を選択した。検出レーザー光強度は、現行の波長可変システムでの制約条件内(紫外領域で1 mJ/pulse程度以下)に調整した。解離生成した酸素原子に対しては、解離光と検出光を同一レーザーパルスで行う、単一波長(one-color)測定を行った。この測定法では単純な光源システムとなる利点があるが、信号を得るためには解離光と検出光の二波長(two-color pump-probe)測定よりも、3倍程度大きなレーザー光強度を必要とした。

検出種	波長領域	共鳴遷移	検出光強度	REMPIスキーム
CH ₃	~333 nm	$3p^{2}A''_{2}(v'=0)-X^{2}A''_{2}(v''=0)$	~0.1mJ/pulse	[2+1]REMPI
NO	~226 nm	$A^{2}\Sigma(v'=0)-X^{2}\Pi(v''=0)$	< 0.01mJ/pulse	[1+1]REMPI
0	225.9 nm	$3p(^{3}P_{J})-2p(^{3}P_{J})$	~1.0mJ/pulse ^{*1)} ~0.3mJ/pulse ^{*2)}	[2+1]REMPI

表(2)-1 反跳速度ベクトルを測定した生成物と検出条件

*1)単一波長での測定時のレーザー光強度、*2)二波長での測定時の検出レーザー光強度

すべての測定は、試料気体をパルス分子線として真空チェンバーに噴出して行った。希釈試料 気体をパルスバルブ内で2気圧に加圧して、10 Hzの繰り返し周波数で時間幅150マイクロ秒程度の パルス分子線を発生させた。パルスバルブは2400リットル/sの排気速度を持つ大型ターボ分子ポ

ンプで排気されているソースチェンバー内に設置さ れており、この真空度はバルブ動作時には1×10⁻⁵Torr とした。ソースチェンバー内で発生させた超音速分子 線は、直径1.5mmの小孔(分子線スキマー)を通じて、 検出器チェンバーに導入した。検出器チェンバーは 500リットル/sのターボ分子ポンプにより圧力が1~ 2×10⁻⁷ Torrに保たれ、ここで親分子解離光と生成物イ オン化光を照射した。照射位置でおよそ直径2mm程度 に広がっている分子線に対して、レーザー光照射領域 を0.5mm×0.5mm程度とした。

この分子線中の試料に対する光解離生成物の画像 観測とともに、四重極質量分析器による比較測定を行った。これは、本測定装置の検出感度を評価するとと もに、ニトロ化合物のフラグメンテーションを評価す ることを目的とした。絶対圧力が較正されている市販 の四重極型質量分析計(RGA200 SRS)を、本計測法 と同一分子線条件として、ニトロメタンと亜硝酸メチ ルの測定を行った。イオン化法は四重極質量分析部分 入口に取り付けられた一般的なフィラメントによる 電子衝撃法であり、フラグメンテーション分布を観測 した。





図(2)-5 反跳速度観測装置の性能評価: (上)O₂分子の紫外光解離による放出O原子 散乱分布、(下)散乱画像から得られた並進 エネルギー放出分布

4. 結果及び考察

反跳速度ベクトル測定装置の性能評価

製作した反跳ベクトル測定装置の性能評価測定のために測定した、酸素(O2)分子の光解離か

ら生成した酸素(O)原子の散乱画像を 図(2)-5(上)に示した。照射した紫外光の 波長で、O₂分子は2光子共鳴により超励 起状態(O₂*)を経てO原子イオンを解離 生成する。複雑な解離過程を反映した特 徴的な速度分布・角度分布を持つ散乱分 布であり、測定精度と装置分解能を文献 値と比較することで評価した。散乱画像 から得られた並進エネルギー放出分布

(図(2)-5(下))の各ピーク強度は、これ までに知られている値と同一の相対分 布を示した。同様の測定装置を用いて測 定された文献値では明確に分離されて いなかった0.7 eV付近のピークが、本装



図(2)-6 設計時の数値シミュレーションと測定画像 (上)引出電圧2600V、(中)引出電圧2800V、 (下)引出電圧3000V; (押出電圧4000V固定)

置では分離されて測定されていることから、本測定装置が親分子同定のための十分な精度と分解 能を持っていると判断した。イオン電極の設計により速度分解能は決定されるが、設計時に行っ た静電場中のイオン飛行経路(トラジェクトリー)に対する数値シミュレーションと結果は、そ の分解能低下条件を含めて測定画像と一致していた(図(2)-6)。検出器面上にイオン経路を収束させ た電極条件での収差は、ほぼ設計上での性能に達した。これらの性能評価の結果は、本測定装置 が当初の計画通りの仕様で製作されたことを示している。

リアルタイム計測アルゴリズムのための単一サイクル画像の測定

性能評価のためのO₂分子散乱分布測定(図(2)-5)では、単一レーザーパルス照射でおよそ数+ 個のイオンが検出器に到着する(図(2)-7)。本研究で行ったニトロメタンの測定におけるいずれ の生成物検出でも、1フレーム毎のイオン到着数はこれと同程度であった。また、一つのイオン到 着を示す輝点は、現行のCCDカメラシステムではおよそ~5x5ピクセル程度の広がりを持つ(図 (2)-7左下拡大図)。本測定装置は、このような単一測定サイクルの画像を積算して散乱分布を得

るが、例えば図(2)-7に示した画像データを18000ショット (30分間)積算することにより、図(2)-5の散乱分布が得 られる。リアルタイム計測は、予め純物質(ここではニ トロメタン)の散乱分布を十分積算した画像として測定 して、この参照画像と単一測定サイクル(単一レーザー ショット)ごとの画像とのパターンマッチングを取るこ とで実現できる。参照画像を *I_{ref}(x,y)、*単一測定サイク

ル画像を $I_{shot}(x, y)$ とすると、その相関度cは

$$c = \sum_{x,y} \frac{I_{ref}(x,y)}{|I_{ref}(x,y)|} \times \frac{I_{shot}(x,y)}{|I_{shot}(x,y)|}$$

と与えられる。これは画像間比較判定に広く用いられ



図(2)-7 単一レーサ^{*}ーショット酸素原子 散乱画像:左下枠は拡大図

ている正規化相関法であり、相関度cがある設定された値以上であれば、同一画像と判定する³⁾。 本研究ではこの原理を応用して、単一測定サイクル画像ごとに相関度cを算出することでリアルタ イム計測を実現することを計画していた。この正規化相関法は画像間のパターンマッチングアル ゴリズムとして一般的に用いられているが、少ない輝点数からより効率的に参照画像とのマッチ ングを判断するための最適な方法は、参照画像の特徴に大きく依存する。これを評価・考察する ためにニトロ化合物からの解離生成物が示す特徴的な散乱分布を観測する条件の探査が必要であ ると示唆された。具体的には、最も基本的なニトロメタンを対象として、解離波長および検出種、 さらに検出種の量子状態を探索すべき条件として散乱分布を観測する段階へ移行した。

ニトロ化合物への適用(親分子同定と異性体分離能の実証)

測定対象としたニ トロメタン (CH₃NO₂) と 亜 硝 酸 メ チ ル (CH₃ONO)に関して、 本研究において着目 すべき比較を表(2)-2 に示した。同じ質量 (61amu)を持つ異性体

表(2)-2 ニトロメタンと亜硝酸メチル

	CH ₃ NO ₂	CH ₃ ONO	
質量(amu)	61	61	
蒸気圧	常温液体 28 Torr (20℃)	常温気体 760 Torr (-14℃)	
環境化学	ディーゼル車からの排出物質 (シャーシダイナモ実験)	大気中でのNO源	
紫外光化学	CH ₃ +NO ₂ が主要反応	CH ₃ O+NOが主要反応	

であるが、CH₃NO₂が常温で液体の低蒸気圧であるのに対して、CH₃ONO は揮発性である。いずれ の異性体も紫外領域に強い解離性の吸収帯を持つが、ニトロメタンの主要解離反応経路がCH₃NO₂ + hv → CH₃ + NO₂ (NO₂放出)であるのに対して、亜硝酸メチルはCH₃ONO + hv → CH₃O + NO反 応により、NOを生成することが知られている。異性体間交換反応の反応障壁はエネルギー的に高 く、理論化学計算による光異性化の可能性が示されているのみである⁴⁾。しかし、金属表面などで 異性化反応が起きる可能性を考慮すると、低蒸気圧のニトロメタンが揮発性の亜硝酸メチルとな って大気中に放出され、異なる光化学過程によってNO生成に寄与することが考えられる。 CH₃NO₂/CH₃ONOの不均一異性化反応についての知見はこれまで報告されていないが、表(2)-2に示 した異性体間の大きな蒸気圧の差は、大気に放出された状態の排気ガスに対して異性体を分離し て同定する必要性があることを示している。

本測定装置の感度評価のために、従来の電子衝撃イオン化型四重極質量分析器を用いて分圧絶 対値測定を行った結果を図2-(8)に示す。この質量スペクトルは、レーザー光解離・イオン化によ る散乱分布測定時と同じ分子線噴出条件で測定したものである。検出領域の全圧は1×10⁻⁷ Torrであ り、絶対圧力が較正されている四重極質量計からの出力値は妥当なものであった。ニトロメタン と亜硝酸メチルのいずれに対しても、解離光照射による質量スペクトルの変化が見られなかった ことから、光解離生成物の分圧(濃度)は時間平均で検出限界の10⁻¹² Torr以下と評価できる。こ れに対して本測定装置は、単一測定サイクル(レーザーショット)で10~数10個の生成物イオン を計測しており、光イオン化の高感度を保持した検出法であることを示している。本測定法での 生成物イオンの発生量(カウントレート)は、解離光・イオン化光に用いているレーザー光源の パルスエネルギーと繰り返し周波数によって制限されている。従来の飛行時間型質量分析検出の 場合には、大強度レーザー機器を使用してもフラグメンテーションが分子種同定を阻害し、その 検出感度に上限を与える。本計測法はフラグメンテーションを分子種同定に利用していることか ら、大強度のレーザー光源を、原理的には制限なく、有 効に検出感度に活かすことができる。この点も本計測法 の大きな利点の一つに挙げられる。また、異性体である ニトロメタンと亜硝酸メチルが区別できない(mass: 61 amu、図(2)-8の矢印)ことは、従来の質量分析法の原理的 な問題であるが、それに加えて電子衝撃法によるフラグ メンテーションが、検出される親分子の数10-100倍程度 の解離生成物信号を発生させていることが明らかにな った(図(2)-8)。

等しい質量を持つニトロメタン(CH₃NO₂)と亜硝酸メ チル(CH₃ONO)を、本装置を用いて、分離・検出した測 定結果を図(2)-9に示した。いずれの分子種も0.5%をヘ リウムに希釈した試料気体(5000ppmv)として用いた。 解離波長には266 nmと213 nmを適用して測定を行った が、ここでは213 nm光照射により解離生成したフラグメ ントの反跳速度ベクトル分布(散乱分布)画像を示した。 フラグメントとしてNO、CH₃およびO原子が検出され、 それぞれは量子状態を選択して測定することができる。 同じフラグメントであっても、異なる異性体親分子から 解離したものは散乱分布が大きく異なることが明瞭に 測定できた。最もイオン化効率の高いNOは、CH₃ONO から生成した場合には高い異方性と二重リング型の散 乱分布を示し、一方CH₃NO₂からの生成NOは等方的に近 い角度分布と動径構造のない散乱分布を示した。CH₃生



図(2)-8 本装置の測定分子線条件 における分圧測定(四重極質量分 析器による質量スペクトル)。背 景 雑 音(上)、 CH₃NO₂(中)、 CH₃ONO(下)





図(2)-9 紫外光照射後のフラグメント反跳速度ベクトル分 布測定による異性体分離:

(上段) 亜硝酸メチル、(下段) ニトロメタン

った異性体種(CH₃NO₂とCH₃ONO)が、レーザー光イオン化法を用いて明瞭に選別できたことを示している。

異性体の選別は、フラグメントの散乱分布がどれだけ親 分子に特徴的かに大きく依存する。これは光化学過程に支 配されるものであり、異性体でも化学結合と解離ダイナミ クスの性質が異なることを本検出法は利用している。さら に散乱分布を特徴化する要素を探索するために、解離光波 長と検出光波長の選択に関する検討を行った。解離光波長 に関しては、一つの吸収帯が電子励起状態に対応すること から、同じ吸収帯内での解離光波長選択は、生成物の散乱 分布を大きく変化させる可能性が低いと考えられる。検出 光波長の選択は共鳴イオン化条件であり、測定を複雑化す ることなく、散乱分布の特徴化のための手段となる。ニト ロメタンから解離生成したメチルラジカル(CH₃)に対し て、量子状態を選別した検出の結果を図(2)-10に示した。 図(2)-10の3つのグラフは、それぞれCH3の、(a)振動・回転 基底状態、(b)振動基底状態の高回転励起状態、(c)面外変 角振動励起状態、の散乱分布から得た並進エネルギー分布 である。図(2)-9の散乱画像は(a)に対応する。特にピーク状 の低速成分の比率が、CH₃の量子状態に大きく依存してい る様子が顕著に現れている。同様の散乱分布の量子状態依 存性は、生成O原子の観測でも見られた。ニトロメタンか ら解離生成したO原子は、そのスピン軌道状態(³P_{J=0.1.2}) によって、2つの速度成分の比率を変化させる。これらの 例はいずれも生成物の量子状態を選別することが、より特

<*E_>* = 3 kJmoľ (a) unit <*E_>* = 33 kJmol⁻¹ Intensity / arb. <*E_>* = 3 kJmol (b) Intensity / arb. unit <E_> = 37 kJmoľ <E_> = 2 kJmoľ (c) E_> = 37 kJmol^{*} Intensity / arb. unit 40 60 80 CH, Translational Energy / kJmol⁻¹ 図(2)-10 ニトロメタンから解離

生成したメチルラジカルの状態選 別並進エネルギー分布;(a)振動・ 回転基底状態、(b)振動基底状態、 回転励起状態、(c)振動励起状態

徴的な散乱分布測定に有効であ ることを示している。本測定装置 では10Hzの低繰り返し周波数パ ルスレーザーを用いたが、単一測 定サイクル(レーザー1ショット) あたり、およそ10-100個のフラグ メントイオンが検出された。図 (2)-9および(2)-11に示した散乱画 像は18000ショット積算したもの である。これは親分子同定のため の参照画像として、十分な信号対 雑音比である。また、本測定で適 用したレーザー光強度は一般的



図(2)-11 ニトロメタンから解離生成した酸素原子のスピン軌道状態選別散乱分布(上段)と速度分布(下段)

な波長可変パルスレーザーとしては低い領域に分類される。より高いレーザー光強度を適用する ことで、さらなる検出感度の向上が十分期待できる。以上の結果は、本サブテーマで目指してい た光イオン化のおけるフラグメンテーションの問題を解決し、かつ異性体分離可能な高感度光イ オン化質量分析法の開発目標が達成され、その有効性を実証できたことを示している。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

最も基本的なニトロ化合物であるニトロメタンは、多くの光化学的研究が行われている。特 に、ニトロメタンの深紫外光吸収に伴う光解離過程は多くの研究が行われているが、生成物の状 態分布と散乱分布は現在でも未解明の点が多い^{5,6)}。本研究での、高分解能・高精度の反跳速度ベ クトル観測装置により測定したCH₃、NO、O原子の各解離生成物の状態選別散乱分布は、ニトロメ タンの紫外光解離機構に関する新しい知見を与える重要なデータである。生成CH3の小さな並進エ ネルギー分配比を持つ成分は、生成NOの並進エネルギー分布にも対応するピークが観測された。 これをCH₃NO₂ + hv → CH₃ + NO + Oで示される三体解離径路であると帰属した。CH₃ 散乱分布の 量子状態依存性もこの帰属を支持する。'80年代以降のこれまでの光化学的研究においては、生成 CH_3 のシャープな並進エネルギー成分は、初期過程であるC-N結合解離後 ($CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3 + c$ NO₂)に生成した内部エネルギーの高いNO₂*の第二光解離過程の結果であると理解されていた。本 測定結果はこの定説を覆す反応機構を示唆しており、現在は最終的な結論として提出すべく慎重 な考察を行っている。また、三体解離径路がエネルギー的に起きない条件で測定された生成O原子 散乱分布が2成分であったことも、これまでとは異なる反応機構の解釈を導く。初期過程後の高励 起NO2^{*}の振電状態は、NO2の複雑な電子構造のためにこれを明確に帰属する実験データが報告され ていなかった。この高励起NO2^{*}の後続過程が、ニトロメタンの光化学過程の最重要点であり、同 時に同様の光解離ダイナミクスを示すニトロ化合物共通の基礎的解明につながる内容である。

ニトロメタンの異性体として測定対象とした亜硝酸メチルについても、その光化学過程に関す る新しい知見が得られた。ニトロメタンとは異なり、亜硝酸メチルの深紫外光解離の主要反応経 路は、CH₃ONO + hv \rightarrow CH₃O + NOで示されるO-N結合解離である。生成されるNOの散乱分布には 対生成するメトキシラジカル(CH₃O)の状態分布が反映される。本測定での高速・低速の二重リ ング状に見えたNOの散乱分布は、CH₃Oが異なる振電状態に生成される2つの反応経路の競合を示 している。また、三体解離(CH₃ONO + hv \rightarrow CH₃+NO+O)を示すデータとして、CH₃とO原子の散 乱分布が測定された。初期過程で生成されるCH₃Oの2状態のうち、高エネルギー成分は二次解離 過程を引き起こす電子励起状態であると考えられる。これを検証するために測定したCH₃Oの散乱 分布は現在解析中である。本測定結果には、大気中のNO_x源として挙げられている亜硝酸メチルの 光化学を解明するための重要なデータが含まれているが、これまでに確立されていなかったCH₃O の光イオン化検出に至ったことも、新規レーザー光イオン化法の開発を目的とした本研究から得 られた重要な科学的意義に挙げられる。

環境関連分子の計測は、環境に対する影響を評価することが最優先の目的として行われるが、 それには分子の検出法に対する応答、すなわちここでは光化学的性質の理解が不可欠である。ニ トロメタンと亜硝酸メチルは、基礎科学的意義だけでなく大気化学での重要性を踏まえて、いず れも光化学反応研究の対象とされてきた。これら主要化合物の深紫外光解離機構の解明を主題と して、現在2つの分子種についての学術論文の投稿を準備中である。

(2)環境政策への貢献

本サブテーマは、従来の環境関連分子の計測の問題点を克服する新しい測定法の開発と、そ れを用いた環境関連物質の学術的な性質解明に重点を置いて行われた。本研究ではニトロ化合 物を主な対象としたが、これに限らず測定する分子の化学的性質を理解した上で、環境計測を 行うことが不可欠である。本研究では、提案した手法が特に異性体の分離計測に有効であるこ とが示された。異性体の存在は環境関連分子の特徴の一つでもあり、それらは化学的・物理的 性質とともに生体への影響が異なる。本研究は異性体種を分離した高感度質量分析法の結果を 示すことにより、環境関連研究において異性体を考慮する必要性を強調した。環境計測におけ る新しい手法として、フラグメンテーションを積極的に利用する本測定法の原理が活用される ことが期待できる。本研究はその契機となるべく、実際のニトロ化合物を対象とした測定によ り、その有用性を実証した。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表
 <論文(査読あり)>
 特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)> 特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 高下慶典、花田拓也、住田聖太、山崎勝義、高口博志:第27回化学反応討論会(2011) "Elucidation of three-body dissociation mechanism of nitromethane by UV absorption"
- 2) Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K., Yamasaki, H. Kohguchi: 14th Asian Chemical Congress (2011)

(Invited Talk) "Photodissociation Dynamics of Nitro-Compounds by Ion-Imaging"

- 3)高口博志:2011年日本化学会西日本大会(2011)
 (依頼講演)「反跳速度測定によるニトロ化合物の微量分析と光解離ダイナミクス」
- 4) Hiroshi KOHGUCHI: The 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics (2012) (*Invited Talk*) "Photodissociation dynamics of isomers of nitromethane and methyl nitrite"

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php
- S. Taneda et al.: Estrogenic and anti-androgenic activity of nitrophenols in diesel exhaust particles (DEP). *Biol. Pharm. Bull.* 27(6) 835–837 (2004).
- Ogi, H. Kohguchi, D. Niu, K. Ohshimo, T. Suzuki :Super-resolution photoelectron imaging with real-time subpixelation by field programmable gate array and its application to NO and benzen e photoionization. J. Phys. Chem. A., 113(52), 14536–14544 (2009).
- 4) R.S. Zhu, M.C. Lin: CH₃NO₂ decomposition/isomerization mechanism and product branching ratios: An ab initio chemical kinetic study. *Chem. Phys. Lett.*, **478**, 11–16 (2009).
- 5) L. J. Butler, D. Krajnovich, Y. T. Lee, G. Ondrey and R. Bersohn: The photodissociation of nitromethane at 193 nm, *J. Chem. Phys.* **79**, 1708–1722 (1983).
- D. B. Moss, K. A. Trentelman and P. L. Houston: 193 nm photodissociation dynamics of nitromethane, J. Chem. Phys. 96, 237-247 (1992).

Real-time Monitor of Nitro Organic Compounds from Diesel Vehicle Exhaust Using PTR-TOFMS

Principal Investigator: Satoshi INOMATA

Institution: National Institute for Environmental Studies (NIES) 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 JAPAN Tel: +81-29-850-2403 / Fax: +81-29-850-2579 E-mail: ino@nies.go.jp

Cooperated by: Hiroshima University

[Abstract]

Key Words: Nitro Organic Compound, Diesel Vehicle Exhaust, PTR-TOFMS, Ion-imaging, Isomer Separation

Nitro-organic compounds in automobile exhaust were measured in real time by proton transfer reaction (time-of-flight) mass spectrometry (PTR-(TOF)MS) with a chassis dynamometer. Four test vehicles were used: a diesel vehicle with an oxidation catalyst only (DOC vehicle), a diesel vehicle with a diesel $PM-NO_x$ reduction system (DPNR vehicle), a diesel vehicle with a urea-selective catalytic reduction system (SCR vehicle), and a gasoline vehicle. Nitromethane and nitrophenols (including nitrophenol, C7-, C8-, C_9 -, and C_{10} -nitrophenols, and dihydroxynitrobenzenes) were observed in the DOC vehicle exhaust. Temporal variations of the mixing ratios of nitromethane and nitrophenols and related volatile organic compounds were measured during a transient driving cycle (JE05). These time-resolved measurements revealed that nitromethane emission was strongly correlated with CO and benzene emissions, suggesting that nitromethane was produced at the engine. In contrast, nitrophenol was produced at the oxidation catalyst, as indicated by the fact nitrophenol was not detected in the absence of the oxidation catalyst. Nitromethane was observed in the exhausts of the DPNR and SCR vehicles, but the emission of other nitro-organic compounds was not observed. This result suggests that the emission of nitrophenol depends on the nature of the device used for aftertreatment of the diesel exhaust. Nitrophenols and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons were observed in diesel exhaust particles (DEPs) by means of LC/MS and TD-GC/MS. An online measurement of organic compounds in DEPs was challenged by means of PTR-TOFMS. Some organic compounds were detected, but nitro-organic compounds were not, owing to their low concentration in DEPs.

Nitro-organic compounds and related volatile organic compounds were measured in situ by PTR-MS at an urban intersection in the city of Kawasaki. Nitromethane was observed at the intersection, and the concentration of nitromethane varied rapidly. During the measurement period, the maximum nitromethane concentration reached 5 ppbv.

Nitrophenols and other nitroaromatics were sometimes detected during this field measurement.

In addition, we developed an ion-imaging apparatus for the separation of nitro-compound isomers with high detection efficiency, by which the fragmentation pattern of the ions can be used for identification of the target species. Because nitro-compound isomers have different bioactivity, separation of the isomers is highly desirable. We demonstrated the advantages of the ion-imaging apparatus by measuring nitromethane (CH₃NO₂) and methyl nitrite (CH₃ONO), which are isomers. The two parent molecules showed characteristic scattering distributions of the CH₃, NO and atomic oxygen fragments, which provided a standard for identification of the isomers.

