自動車排気による大気汚染の研究

無負荷時の $C_1 \sim C_6$ 炭化水素ならびに無機ガスの測定

Studies on Air Pollution owing to the Automobile Exhaust Gases. The concentrations of $C_1 \sim C_6$ hydrocarbons and some inorganic gases in the exhaust gases.

京都大学工学部衛生工学教室

庄 司 光・山 本 剛 夫・西田 耕之助・石 川 義 紀

京都市立衛生研究所

高 田 進

大阪府立公衆衛生研究所

井 上 香 織

Hikaru Shoji, Takeo Yamamoto, Kōnosuke Nishida, Yoshinori Ishikawa
(Dept. of Sanitary Eng., Faculty of Eng., Kyoto University)

Susumu Takada
(Kyoto City Institute of Public Health)

Kaori Inoue
(Osaka Public Health Institute)

The exhaust gases of a passenger car during idling were analyzed by using the gas chromatography (Yanagimoto model 5DH, equipped with the flame ionization and the thermal conductivity detectors) to investigate the relation between the revolutions of the engine and the composition of exhaust gases. The car employed was DATSUN, model 1959, which had a 4 cycle engine (cylinder volume: 988 ml) and had been driven 155,000 km. The measurement of the fuel consumption rate, air-fuel ratio, exhaust gas temperature, intake air volume, emission gas volume and the concentration of the individual components was performed at a constant revolutions (600 to 5,000 rpm).

The results obtained were as follows:

1) The fuel consumption rate at 600 rpm was 227 g/ps·hr and decreased with increasing revolutions. The volumetric efficiency of intake air-fuel mixtures was very low (31 to 53%) during idling. The air fuel ratio was 10.4% at 600 rpm and the air rich state (the fuel lean state) was observed when rotation was over 2,500 rpm.

2) The temperature of the gases emitted from the exit of the tail pipe was 60 to 80°C at 600 to 1,500 rpm. The temperature higher than 300°C was recorded at 4,000 rpm.

3) At 600 rpm CO_2 content was found to be 2.1%. The maximum CO_2 content (10.3%) was observed at 3,000 to 4,000 rpm. The maximum concentration of CO (9.9%) was found at 600 rpm and the concentration of CO was decreased with increasing revolutions (4.4% at 5,000 rpm).

These results would suggest that the exhaust gases containing 10% CO would be discharged into the atmosphere when this car temporarily stopped at an intersection.

4) In the exhaust gases, C_1 to C_6 hydrocarbons (25 kinds) were identified. 3,645.p ppm as total was determined at 600 rpm and 689.9 ppm at 4,000 rpm. At 5,000 rpm, 842.2 ppm as total was determined. The relatively large contents (5.5 to 23.7%) were found as methane, ethane, n-butane, i-butane, ethylene and propylene during idling.

5) The composition of exhaust gases during idling was paraffin (62%), olefin (33%), diolefin

(0.4%) and acetylene (5%), on an average.

6) The ratio of the emitted hydrocarbons to supplied fuel was about 10% (w/w) at 600 rpm and 3% at 4,000 rpm. The gross emission of the hydrocarbons per minute during idling was 1.79 g/min at 600 rpm and 0.94 g/min at 3,500 rpm.

緒 言

Los Angeles で頻発した Smog が窒素の酸化物や各種の炭化水素などの、光化学的反応にもとづくことを Haagen-Smit¹⁾ が明らかにして以来、自動車排気による大気汚染は Los Angeles 型汚染として大々的な関心がもたれた。すなわち米国では多くの調査、研究^{2,3,4)}の結果から1963年には自動車排気による大気汚染の防止が全米に行なわれるにいたった⁵⁾。これより前に California では1960年に blow-by gas (beezee pipe からのもの)の制御装置についての規制がされており、1965年からは自動車排気中の有害成分として一酸化炭素および全炭化水素 (n-hexane として) についての、排出基準が定められた⁵⁾。さらに、1970年をめぐりに窒素酸化物に対する規制など排出基準値が強化されようとしている⁶⁾。

わが国においても近年自動車の交通量、保有台数、ガソリンの消費量は急激な増加を示しており、都市における単位面積あたりの自動車密度は米国のそれに近づきつつある⁷⁾。すなわち、各種の調査^{8,9,10,11)}に見られるとおり自動車排気による大気汚染は重要な社会問題となっている¹²⁾。最近にいたってわが国においても自動車排気に対する排出基準が規定されようとする気運にある⁶⁾。

自動車の排気中にはきわめて多種の成分が含まれており、それらの組織は車種 (エンジン機種) 車令、整備状況、運転条件、使用燃料などによって大きく異なり⁴⁾ かつ排気中の有機ガス成分の同定がきわめて困難なため数多くの自動車排気についての資料は不一致な点が多いが一般に自動車排気中の有害物は idling (無負荷) 時と deceleration 時に多いとされている。また、自動車排気成分のうちで人体に直接有害な成分である一酸化炭素、および光化学的 Smog に関与する炭化水素成分の総合値として n-hexane に関与する評価がされており California の排出基準はこれらの値についてされている⁵⁾。しかし、光化学反応にもっとも関与する¹⁾ 不飽和炭化水素は未だ規制の対象とされていない。

本実験では有害物の排出がもっとも多いとされている idle 時のエンジンの運転条件を変えて排気中の有害成分の消長を測定することを目的として比較的車令の大きい自動車を用いてガスクロマトグラフ法による測定を行なった。すなわち、自動車の走行を停止させてエンジンの

回転数を変えて C₁~C₆ 炭化水素成分および無機ガス成分の差異を測定した。

1. 実験条件ならびに測定方法

(1) 使用自動車と測定条件

本実験に用いた自動車はダットサン、ブルーバード、1000cc、1959年型、エンジン番号 C-02581、既走行距離 150,500km で、積載エンジンの諸元は表 1 に示す。実験車の使用にあたってはエンジン各部の再調整を行なった。

表 1 実験車の性能

名 称	DATSUN Bluebird
年 式	1959年型
エンジン番号	C-02581
エンジン型式	C型
エンジン種類	4 サイクル水冷頭上弁式 (ガソリン)
シリンダー数	直列 4 気筒
シリンダー容積	73×59mm
総排気量	988cc
圧縮比	7.0 (6.9)
最高出力	34ps (4400rpm)
最大トルク	6.6kg m (2400rpm)
最高速度	105km/h

() 内は実験時の値を示す。

実験車の走行を停止させた状態でアクセルペダルを踏みこみ、エンジンの回転数を、600, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000rpm の各回転数に保ち、エキゾーストパイプの出口から試料の排気ガスを採取した。試料の排気はエンジンの始動直後をさせて各運転条件とも始動後約30分を経過してから採取した。

本実験に使用した燃料はエッソガソリン、87~89オクタンで比重は0.7501である。

2. 測定項目ならびに方法

(1) エンジンの回転数

エンジンの回転計 SET-640B (永井電機器製、東京) によって測定した。

(2) 燃料消費量

燃料消費計 MT-500A (安全自動車製、大阪) を用い、

同一運転条件で5分間の運転による燃料消費量を測定した。

(3) 排気温度

熱伝対温度計を用い、エキゾーストパイプの出口から50cm入った位置で排気ガスの温度を測定した。

(4) 吸入空気量

気化器入口（ベンチュリー管の入口）で、熱線風速計19-1311、(日本科学製、大阪)を用いて吸入空気の流れを測定したのち、気化器入口の直径(48mm)からエンジンへ吸入された空気量を求めた。

(5) 排気量

ピトー管流量計を用いてエキゾーストパイプの出口から30cm内方へ入った位置で排気の流れを測定して排気パイプの直径(23mm)から排気量を求めた。

(6) 無機ガス成分（一酸化炭素、炭酸ガス、水素、酸素）

ガスクロマトグラフ 5DH (柳本製、京都)の熱伝導度型検出器を用いて分離、同定した。カラム充填剤には Activated charcoal (60~80mesh 長さ 0.75m, 内径3mm) および Molecular sieve 5A (60~80mesh, 長さ 2m, 内径 5mm) を 100℃ のカラム温度で使用した。キャリアガス (Helium) の流速は 20ml/min. (カラム入口圧 0.2~0.6kg/cm²) に調整し、熱伝導度型検出器の電流は 180mA とした。本測定に使用した熱伝導度型検出器の最小検知電流は、1/256mA である。記録計の感度は、1mV/300mm full scale で、chart speed は 10~20mm/min とした。

エンジンの回転数をかえて採取した試料(0.5~2.0ml)を注入して得たクロマトグラム上の各成分ピークについては純物質を用いて作製した絶対検量線¹³⁾にもとづいて定量した。

(7) C₁~C₆ 炭化水素成分

排気中の炭化水素成分の測定にはガスクロマトグラフ 5DH (前出) の水素焰イオン化検出器を使用した。分離カラムの充填剤には Dimethylsulfolane (25wt%, Firebrick, C-22, 40~60mesh, CH₃(CHCH₂)₂SO₂CH₃, B.P. 220℃¹⁴⁾)を用い、内径 4mm, 長さ 7m の stainless steel pipe に充填して25℃のカラム温度で使用した。キャリアガスには Helium を 20ml/min., (カラム入口圧,

図1 ガスクロマトグラフのフローシート

3.0kg/cm² で用い、燃焼用の水素の流速は 15ml/min., とした。使用した水素焰イオン化検出器の最小検知電流は 2×10^{-11} A で、記録計感度は前記のとおりである。chart speed は 10~40mm/min. とした。本測定に使用したガスクロマトグラフのフローシートは図1に示す。

エンジンの各運転条件について採取した排気ガスは注射器 (0.5~1.0ml) を用いて注入した。クロマトグラム上の各成分ピークについては純物質を用いて相対保持容量法ならびに絶対検量線法¹³⁾によって定性、定量した。

3. 測定成績ならびに考察

1. 標準物質の特性

クロマトグラム上に現われた各成分ピークの同定に用いた C₁~C₆ 炭化水素成分は表2に示す合計25種で、それぞれの化学式、沸点(℃)ならびに本分析条件におけるそれぞれの相対保持容量, Rel. Vr. (methane の保持容量=1.00)は表中に示す。

本実験に用いた C₁~C₆ 炭化水素の n-paraffin, iso-paraffin, olefin, diolefin および acetylene 系についてのおおの構成炭素原子数と相対保持容量値を半対数紙にプロットすると図2のとおりである。n-paraffin および olefin 系では C₃(propane, propylene) を境にして異なった勾配の直線関係がみられ、他の成分系では従来¹⁵⁾から述べられているように構成炭素原子数と log Rel.

表2 標準物質の化学式および相対保持容量
($\text{CH}_4=1.00$)

	化学式	沸 点	Rel V_R
Paraffin			
methane	CH_4	-164	1.00
ethane	C_2H_6	-88.6	1.16
propane	C_3H_8	-45	1.48
<i>i</i> -butane	C_4H_{10}	-17	2.09
<i>n</i> -butane	C_4H_{10}	0.5	2.73
<i>i</i> -pentane	C_5H_{12}	9.5	4.60
<i>n</i> -pentane	C_5H_{12}	27.9	5.96
2・2・diMebutane	C_6H_{14}	49.7	3.95
2・3・diMebutane	C_6H_{14}	58.0	8.65
<i>i</i> -hexane	C_6H_{14}	60.3	10.09
3・Mepentane	C_6H_{14}	63.3	13.60
<i>n</i> -hexane	C_6H_{14}	68.7	14.80
Olefin			
ethylene	C_2H_4	-103	1.21
propylene	C_3H_6	-48	1.96
butene-1	C_4H_8	-5	3.71
trans-butene-2	C_4H_8	0.9	4.91
cis-butene-2	C_4H_8	3.8	6.07
trans-pentene-1	C_5H_{10}	36.4	8.40
cis-pentene-2	C_5H_{10}	37.1	7.88
hexene-1	C_6H_{12}	63.6	18.16
Diolefin			
propadiene 1・2	C_3H_4	-32	4.53
butadiene 1・3	C_4H_6	-5	6.42
pentadiene 1・3	C_5H_8	42.3	7.59
Acetylene			
acetylene	C_2H_2	-84	3.20
methylacetylene	C_3H_4	-24	4.19
ethylacetylene	C_4H_6	8.7	5.45

V_r とはおおむね直線関係を示す。*n*-paraffin および olefin 系での屈折 (C_3) は庄司ら¹⁶⁾が述べているように同一成分系においても分析時のカラム温度より高い沸点成分と低い沸点成分とで勾配が異なる傾向をもつことによるものとみられる。

水素焰イオン化検出器による成分の検出原理についてはまだ定説がなく、炭素-水素結合をしている炭素原子数にだいたい比例した信号が発生する¹⁷⁾とも述べられているが、本実験の分析条件において行なったキャリブレーションから各成分の 1mole あたりのピーク高値 (mole 感度) を縦軸にとり *n*-paraffin, *iso*-paraffin, olefin, diolefin, acetylene 系について構成炭素原子数を横軸にプロットすると図3のとおりである。各成分と

図2 構成炭素原子数と相対保持容量 ($\text{CH}_4=1.00$)

図3 構成炭素原子数とモル感度

も構成炭素原子数の増加につれて mole 感度の低下の傾向は成分系によってかなり異なる。また、mole 感度としてピーク面積値を採った場合も同様であった。最近水素焰イオン化検出方式を利用した全炭化水素分析計 (Total Hydrocarbon analyzer) が実用化され¹⁸⁾検出した全炭化水素を1個のピークに総合した形であらわされている。本実験の成績からみられるように水素焰イオン化方式による個々の成分の mole 感度は大きく異なることから自動車排気のように組成の複雑な試料の測定においては、大略の傾向を把握するためには都合がよいが、測定値が炭化水素成分の合計値を示さない場合が多く、実際の値とかなりへだたることが予想される。

2. 燃料消費率, 吸入および排出空気量

燃料の単位時間あたりの消費量だけではエンジンの燃料消費の多少を比較し得ないことから燃料消費率 $be(\text{g/PS}\cdot\text{h})$ は次式で示される¹⁹⁾。

$$be = 1000B/Le \quad \dots\dots\dots(1)$$

B : エンジンの1時間あたりの燃料消費量 kg/h

Le : 正味馬力, (PS) 本実験での正味馬力は次式²⁰⁾よ

表3 燃料消費率, 吸排気量, 混合比および排気温度の測定成績

回転数 rpm	正味馬力 P.S.	燃料消費量 g/min	燃料消費率 g/PS・h	吸入空気量 m ³ /min	排気ガス量 m ³ /min	排気ガス 温度 ℃	理論吸入 混合気量 m ³ /min	容積効率 %	混合比	空 気 過剰率
600	4.6	17.45	227.6	0.152	0.282	63	0.296	52.9	10.4	0.70
1000	7.7	19.40	151.2	0.185	0.315	70	0.494	38.5	11.4	0.77
1500	11.6	21.23	109.8	0.239	0.392	78	0.741	32.9	13.0	0.88
2000	15.4	22.06	86.0	0.304	0.445	103	0.988	31.3	16.5	1.11
2500	19.3	24.73	76.9	0.391	0.520	125	1.235	32.1	19.0	1.28
3000	23.1	26.16	68.0	0.456	0.592	163	1.482	31.2	20.9	1.41
3500	27.0	30.00	66.7	0.543	0.680	197	1.729	31.9	21.7	1.47
4000	30.8	35.16	68.5	0.641	0.804	273	1.976	32.9	21.8	1.49
4500	34.7	44.12	76.3	0.769	0.912	305	2.223	35.5	20.9	1.41
5000	38.5	50.02	77.9	0.836	1.066	349	2.470	34.4	20.0	1.35

り求めた。

$$Le = ASPmeNZ/9000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで,

A : ピストンの断面積, cm²(41.89cm²), S : 行程, m (5.9×10⁻²m), N : 回転数, rpm, Z : シリンダー数, (4), Pme : 正味平均有効圧, kg/cm²(7.04kg/cm²), () 内の値は本実験に用いた車の値である。

実験に用いた自動車の走行を停止させた状態 (idle) でアクセルペダル (Throttle valve) によってエンジンの回転数を 600, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000rpm にかえて測定した燃料消費量 (g/min.) 化器入口およびエキゾーストパイプの出口で測定した吸入空気量 (m³/min.), 排出ガス量 (m³/min.), 排気ガス温度 (℃), ならびに上式 (1), (2) から求めた正味馬力 (PS), 燃料消費率 (g/ps・h) は表3に示す。

また, エンジンの行程容積から理論吸入混合気量 (Vm³/min.)²¹⁾ は4サイクルエンジンの場合には $V = ASZN/2$ (3)となる。

理論吸入混合気量にたいする実際の新気 (吸入混合気) の割合は容積効率 (η)²¹⁾ で示される。

さらに, 吸入空気量と供給燃料の比を混合比 (空燃比, 気液比) Rはつぎのように定義されている¹⁹⁾。

$$R = \frac{\text{吸入空気量 (kg)}}{\text{吸入燃料量 (kg)}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

一般にガソリンの理論混合比は14.8くらいとされており²⁰⁾, 燃料が完全燃焼するために必要な混合比, すなわち理論混合比にたいして実際の状態の混合比が示す比率を空気過剰率 (λ)²¹⁾ と定義してエンジンの空気, 燃料の供給状態を見るために用いられている。

本実験に用いた自動車でエンジンの各回転数について以上の各式からもとめた理論吸入混合気量 (m³/min.), 容

図4 エンジンの回転数による差異 燃料消費率, 混合比, 正味馬力, 容積効率

積効率(%), 混合比, 空気過剰率は表3に示すとおりである。

本実験の成績からエンジンの各回転数について燃料消費率, 正味馬力, 容積効率および混合比をプロットすると図4のとおりである。

自動車用エンジンの燃料消費率は一般に 200~280g/ps・h で, エンジンの負荷条件とともに増す²¹⁾とされているが, 本測定では 600rpm の場合を除いてかなり小さい値を示している。このことはエンジンが無負荷状態で運転されており, クランクシャフト(フライホイール)の慣性による回転効果²¹⁾が大きく作用しているものとみられる。

また, 理論的にはシリンダーの体積すなわち行程容積だけ新気 (混合気) が吸入されるはずであるが実際には温度, 圧力, シリンダー内の残留ガス量, 弁の開閉時期などによって異なる。この場合の新気の吸入能力として示される容積効率はエンジンの構造や運転負荷状態による吸気の効率でもあり, エンジンの回転数が大きく影響

するもので一般には 800~4,400rpm で 78~87%²¹⁾とされている。本実験に用いた自動車の容積効率²¹⁾は31~53%できわめて低い。

燃料と吸入空気の混合比がある範囲より薄く (Air rich の状態) であっても、濃く (Fuel rich の状態) であってもシリンダー内での燃焼ができなくなり、実際の燃焼範囲は 8~22 の混合比である。エンジンの出力は混合比が 13 付近で最大となり、混合比が 15 以上では出力の減少率が大きい²¹⁾とされている。本測定ではエンジンの回転数が 2500rpm より高くなると混合比は非常に大きい値となり、きわめて稀薄混合気であることを示している。

本実験は自動車の無負荷状態 (idle) での測定であり、実際の都市走行における idling は交叉点などで自動車が一時停止をしている場合に相当するもので、この場合のエンジンの回転数は 600~800rpm ときわめて低速回転である。そこで無負荷時の本測定成績から負荷時について推測するために、エンジンの回転数 N 、減速歯車比 im (第一速 4940, 第二速 3010, 第三速 1000) 終減速比 if (6430), タイヤの有効半径 r (0.28m) からおのおののトランスミッションにおける走行速度 V km/h を次式²²⁾にもとづいて推測した。

$$V = 0.377 \frac{r \cdot N}{im \cdot if}$$

その結果は表 4 に示すとおりである。

表 4 エンジンの回転数から求めた
推定走行速度 (cruise)

トランス ミッション 回転数 rpm	第一速 km/h	第二速 km/h	第三速 km/h	第四速 km/h
600	2.0	3.3	5.7	9.9
1000	3.3	5.5	9.5	16.4
1500	5.0	8.2	14.2	24.6
2000	6.6	10.9	19.0	32.8
2500	7.7	12.7	22.1	38.3
3000	10.0	16.4	28.5	49.3
4000	13.3	21.1	38.0	65.7

エンジンの燃焼ガスの温度は 800℃ を越えることはなくふつうは 750℃ 程度で、エキゾーストマニホールドパイプ、マフラーを通る間に放熱されてエキゾーストパイプの出口では大きく低下する¹⁹⁾。本測定の成績からエンジンの各回転数についてエキゾーストパイプ出口における排気ガスの温度をプロットすると図 5 のとおりである。エンジンの回転数が 600~1500rpm においては 60~80℃ の排気温度を示す。さらに回転数の上昇につれて

図 5 エンジンの回転数と排気温度

大きく排気温度は増大しており、回転数 4000rpm では 300℃ を越える。日暮²³⁾が述べている排気温度は図中に示すとおりで 220~300℃ となっており、本測定の値にくらべてかなり高い。

3. 無機ガス (炭酸ガス, 一酸化炭素, 酸素, 水素)

エンジン排気中の炭酸ガス, 一酸化炭素, 酸素, 水素の測定には従来の吸収法にくらべて容易で精度もよいことからガスクロマトグラフ法がしだいに利用されつつあり²⁴⁾、本実験では Activated charcoal カラムを用いて、排気中の水素, 炭酸ガスを, Molecular Sieve 5A カラムを用いて酸素, 一酸化炭素の分析を行なった。この場合に排気中に含まれる $C_1 \sim C_3$ 炭化水素成分は同一ピークとして現われ、窒素の酸化物は窒素のピーク中に含まれる。

実験に用いた自動車の走行を停止させた状態でアクセルペダル (Throttle valve) によってエンジンの回転数をかえて採取した排気の Activated charcoal カラムによる分析例を図 6 に示す。Molecular Sieve 5A カラムによるクロマトグラムの例を図 7 に示す。本測定に用いたガスクロマトグラフは、2 ペン方式の記録計を備えており、1 回の分析から検出感度の異なった 2 つのクロマトグラムを記録させることができる。すなわち、図には記録計の感度を $1/10$ および $1/32$ について同時に記録させたもので、同一試料から図の上, 下をベースラインとした 2 種のクロマトグラムを示す。

エンジンの回転数を規制して測定した無機ガス成分の測定成績は表 5 のとおりで、各成分の値をエンジンの回転数についてプロットすると図 8 のとおりである。

排気中の炭酸ガス濃度はエンジンの回転数の上昇につれて大きく増加しており、回転数が 3000~4000rpm に

図6 Activated charcoal カラムによるクロマトグラム
検出器：熱伝導度型, 180mA Chart speed: 1cm/min.

図7 Molecular sieve A5 カラムによるクロマトグラム
検出器：熱伝導度型, 180mA Chart speed: 1cm/min.

表5 無機ガスの測定成績

成分 回転 数rpm	CO ₂ %	H ₂ %	O ₂ %	CO %
600	2.13	1.04	6.18	9.92
1000	2.67	1.08	4.22	9.55
1500	5.30	1.26	3.36	8.41
2000	7.19	0.82	3.44	7.51
2500	9.31	0.66	1.86	6.41
3000	10.16	0.44	1.10	4.11
3500	10.28	0.40	0.92	3.30
4000	10.28	0.22	1.44	3.08
4500	10.06	0.16	2.02	3.24
5000	9.22	0.16	2.24	4.36

図8 エンジンの回転数による
無気ガス組成

する。一酸化炭素および酸素の濃度は全く逆の傾向を示しており、エンジンの回転数の上昇につれてそれぞれの濃度は大きく減少し、回転数 3000~4000rpm においてもっとも小さい値 (CO 3.08%, O₂ 0.92%) を示し、さらに回転数の上昇によってそれぞれの濃度はやや増加する。炭酸ガスの増大と酸素および一酸化炭素濃度の減少傾向はエンジンの回転数の上昇につれて供給された燃料が完全燃焼

においてもっとも大きい値 (10.28%) にたし、さらに回転数が 5000rpm に増加すると炭酸ガス濃度はやや低下

に近づく状態を示している。本実験に用いた自動車ではエンジンの回転数が 3000~4000rpm でもっとも燃焼効

率がよいことがみられ、この自動車の性能は表1に示したとおりエンジンの回転数 4400rpm で最高の出力とされているが、車令の老化によってやや低速側へ最高出力が移動しているとみられる。水素の濃度は1%以下で、エンジンの回転数の上昇につれて減少している。

Hurn²⁵⁾ は4サイクルエンジンの idle 状態 (無負荷, 600rpm) で の排気中の炭酸ガス濃度は 8.8~10.1%, 一酸化炭素濃度 6.7~7.8 %, 水素濃度 2.8~3.3%, 酸素濃度 6.6~0.7% であると述べており、本測定での炭素ガス濃度はかなり低く、一酸化炭素と酸素濃度はやや大きい。これらのことから本実験に用いた自動車のエンジンが老化しているものと考えられる。実際の都市走行において無負荷状態は交叉点などで自動車が一時停止する場合に起こるもので、本実験の成績からみて、車令の老化した自動車の排気ガス中にはかなりの有害成分、すなわち、600rpm では CO 9.9% が放出されている。このことは前述のとおり、車令老化による燃焼効率の低下による

ものとみられ、前記の走行速度の推測からトランスミッションの第四速 (cruise) で 50~70km/h の走行速度において3~4%の CO の排出が考えられる。

4. C₁~C₆ 炭化水素成分

自動車排気中の C₁~C₆ 炭化水素成分のガスクロマトグラフによる分析方法については Fredericks²⁶⁾, Eggersten²⁷⁾, Feinland ら²⁸⁾ が熱伝導度セルによる Dimethylsulfolane カラム, Diisodecylphthalate カラムの使用を述べ、Altshuller²⁹⁾, Heaton³⁰⁾ は水素焰イオン化検出器の利用を述べている。分配カラムの充填剤に Diisodecylphthalate を生いいると排気中の C₃, C₄ 炭化水素成分の分離がよくないことから本測定では Dimethylsulfolane 7m カラムを使用した。

自動車の走行を停止させた状態でエンジンの回転数を 600 および 3000rpm とした場合の排気のカロマトグラム例は図9, 図10に示す。おのおののカロマトグラムの

図9 エンジンの回転数 600rpm における排気のカロマトグラム(無負荷時)
検出方式; A) 水素焰イオン化型 B) 無伝導度型, 180mA
カラム; Dimethylsulfolane, 7m Chart speed; 1cm/min.

図10 エンジンの回転数3000rpmにおける排気のカロマトグラム(無負荷時)
検出方式; A) 水素焰イオン化型 B) 無伝導度型, 180mA
カラム; Dimethylsulfolane, 7m Chart speed; 1cm/min.

Pattern はほぼ同様で C₁~C₆ 炭化水素の合計23種類のピークが検出された。本測定に用いたガスクロマトグラフは前記のとおり2ペン方式の記録計を備え、図1に示すとおり試料は熱伝導度型検出器と水素焰イオン化検出器を順次に通過させ得ることから本測定では両方の検出器による記録を同時に行なった。すなわち、図の上をベースラインとする熱伝導度型検出器によるクロマトグラムと、図の下をベースラインとする水素焰イオン化検出器によるクロマトグラムが得られた。

エンジンの各回転数について採取した排気の分析成績は表6に示す。無負荷時のエンジン排気中から C₁~C₆ 炭化水素成分として paraffin 12成分, olefin 10成分, acetylene 3成分を同定した。エンジンの回転数がもっとも低い 600rpm では合計 3645.7ppm の炭化水素成分が検出され、回転数の上昇につれて炭化水素濃度は大きく減少しており、回転数 4000rpm でもっとも低い値

表6 排気ガスの測定成績 (ppm)

成分 \ 回転数 rpm	600	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
methane	673.1	367.3	266.8	195.4	114.5	62.0	50.1	43.7	48.2	46.5
ethane	353.6	268.0	230.9	183.2	168.9	138.4	108.4	84.1	97.6	104.1
propane	88.0	66.1	62.9	48.0	43.0	40.6	34.6	34.8	38.7	39.2
<i>n</i> -butane	378.6	329.7	254.0	209.9	188.6	132.8	112.9	107.5	129.3	133.1
<i>i</i> -butane	433.3	365.3	313.2	254.0	121.6	75.6	64.8	54.0	56.0	57.2
<i>n</i> -pentane	83.3	65.4	54.0	47.7	38.1	31.1	24.4	24.7	26.4	47.7
<i>i</i> -pentane	83.6	70.7	65.4	53.7	43.5	37.0	30.3	33.5	40.3	47.0
<i>n</i> -hexane	60.6	47.7	27.0	20.4	11.3	10.5	8.2	10.3	10.6	15.2
2-methylpentane	21.5	16.6	11.3	8.6	8.0	7.7	7.0	8.3	12.1	18.2
3-methylpentane	10.9	18.6	8.6	8.0	6.0	6.0	5.2	5.0	5.5	6.4
2,2-dimethylbutane	4.6	8.1	6.1	5.9	4.1	4.0	3.3	3.5	4.0	4.2
2,3-dimethylbutane	3.9	3.0	3.0	2.2	1.1	0.9	0.9	1.1	1.4	1.6
ethylene	821.6	490.4	375.2	366.2	241.4	199.3	160.4	161.4	185.3	192.3
propylene	462.3	291.9	227.1	128.8	83.2	74.5	63.7	61.3	63.7	66.6
butene-1	18.0	10.7	6.2	4.4	3.4	3.0	3.0	2.7	3.0	3.3
transbutene-2	6.1	4.0	3.5	3.0	2.0	2.0	1.6	2.0	2.0	2.8
cisbutene-2	6.0	7.6	6.2	4.8	3.1	2.6	2.1	2.0	1.9	2.3
pentene-1	11.8	7.1	6.2	4.6	3.5	2.2	1.9	1.8	2.2	2.4
pentene-2	9.5	7.4	7.0	6.0	4.6	2.2	1.9	2.1	2.4	3.4
propadiene 1,2	4.0	2.7	3.0	1.8	1.6	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9
butadiene 1,3	4.9	2.5	2.5	2.0	1.5	1.2	1.0	1.2	1.2	1.0
pentadiene 1,3	4.2	2.6	2.0	1.6	1.0	0.6	0.6	1.2	1.5	1.5
acetylene	94.7	82.0	69.2	57.6	50.0	45.1	44.3	41.1	44.3	43.2
methlacetylene	3.0	2.0	2.0	1.6	1.0	0.6	0.6	0.6	1.0	1.1
ethylacetylene	4.6	3.1	2.1	1.5	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0
合 計	3645.7	2540.5	2015.6	1621.2	1146.4	882.2	733.4	689.9	780.6	842.2

689.9rpm を示し、600rpm の場合のはほぼ19%に減少する。さらにエンジンの回転数が5000rpmと増大すると排気中の炭化水素合計は842.2ppmで、4000rpmの約122%にたつ。このようなエンジンの回転数による炭化水素の減少傾向は前記の一酸化炭素濃度の場合とほぼ同様である。

個々の炭化水素成分のうち methane (5.5~18.4%), ethane (9.7~19.1%), *n*-butane (10.4~16.6%), *i*-butane (6.8~15.6%), ethylene (18.6~23.7%), propylene (7.3~12.7%) は検出合計値にたいして占める割合が大で、エンジンの回転数により大きく変動しない。

Heaton³⁰⁾ らは1957年型の自動車排気から idle 状態で1693ppm のC₁~C₆炭化水素成分を検出しており、Rose⁴⁾ は idle 状態での炭化水素は2800~11000ppm (平均6340ppm) であると述べている。また、平野³¹⁾ は質量分析計を用いて負荷0の場合 (排気量1500ccの外国車) に排気中から propane 0.13%, propylene 0.21%, ethane

0.03%, ethylene 0.04% (合計4100ppm) を検出したと述べており、本測定の成績もこれらの値に近い。

排気中から検出した C₁~C₆炭化水素成分を paraffin, olefin, diolefin, acetylene の各グループに組み分けし、エンジンの回転数についてのおおのの値をプロットすると図11のとおりである。エンジンの回転数が600rpmから4000rpmの間では paraffin, olefin, acetylene 系成分の値は大きく減少しており、回転数が4000rpmから5000rpmに増大するといずれの値もわずかに増加する。diolefin 系成分は回転数の上昇による効果は顕著ではない。本実験に使用した自動車の最大出力は、4400rpmとされているが本測定の成績からみると、前述の無機ガスの場合と同様にもっとも燃焼効率のよい回転数は3000~4000rpmとみられ、この範囲のエンジンの回転数は実際の都市走行においては前記のとおり50~70km/hの走行速度に相当するものとみられる。

排気中の各成分の値が検出炭化水素の合計値にたい

してしめる割合すなわち含有率をエンジンの回転数について示すと図12のとおりである。paraffin 系成分の

図11 エンジンの回転数による各成分系の濃度

図12 エンジンの回転数による各成分系の排出炭化水素の総量に対して占める割合

表7 検出炭化水素の *n*-hexane 換算値 (ppm)

成分系	回転数 rpm	600	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
paraffin		1074.8	870.4	702.4	568.5	405.5	305.4	253.0	240.2	276.3	318.9
olefin		802.1	439.8	338.7	274.4	184.2	150.6	124.6	123.8	137.8	145.0
diolefin		179.5	106.7	101.0	75.7	59.9	41.7	36.5	43.2	51.0	48.1
acetylene		119.2	101.2	84.8	70.2	59.6	53.6	52.8	49.0	53.2	52.2
Total		2175.6	1518.1	1226.9	988.8	709.2	551.3	466.9	456.2	518.3	563.2
実際の濃度 ppm		3645.7	2540.5	2015.6	1621.2	1146.4	882.2	733.4	689.9	780.6	842.2
実際の値に対する割合%		59.7	59.8	60.9	61.0	61.9	62.5	63.7	67.1	66.4	66.9

含量は64.7~59.5% (平均62.3%) でもっとも大きく、olefin 系成分の含量は29.8~36.6% (平均32.6%) diolefin 系成分の含量は0.5~0.3% (平均0.4%), acetylene 系成分の含量は2.8~6.2% (平均4.7%) である。エンジンの回転数による含有率には大差はみられず、排気ガス中のC₁~C₆ 炭化水素による組成はエンジンの回転数 600~5000rpm を通じてほぼ同様であることがみとめられる。

最近、自動車排気中の炭化水素成分の測定において、連続測定ができる利点から水素焰イオン化方式を利用した装置や赤外線分析計を用いて炭化水素成分を総合して *n*-hexane の値としてあらわす方法が採られている場合が多い³²⁾。しかしながら前述のとおり、炭化水素成分の水素焰方式による mole 感度は大きく異なり、赤外線方式の場合も同様である³³⁾ことから組成の異なった試料にたいする評価には不充分である。本実験における個々の炭化水素の成績についてそれぞれの mole 感度にもとづいて *n*-hexane に換算してみる

と表7に示すとおりで、実際の炭化水素の値の59.7~66.9%と低い値を示す。

また、自動車の供給燃料の1.5~2.0% (重量) が排気中に炭化水素として排出される³⁴⁾と述べられており、本測定の成績から求めた供給燃料にたいする排気中の炭化水素の重量比をエンジンの回転数について示すと図13のとおりである。回転数600rpm では10.3%とやや多く、回転数の増加につれて排出炭化水素の重量比は減少しており、4000rpm では3.0%に低下する。図中にはエンジンの排気ガス量

図13 エンジンの回転数による排出炭化水素量および供給燃料に対する重量比

から求めた1分間あたりの排気口における排出炭化水素量を容積 (l) と重量 (g) で示した。排出炭化水素量は回転数 600rpm で 1028l/min. (1.79g/min.) で、回転数の増加につれて減少し、3500rpm でもっとも小さい値 499l/min. (0.94g/min.) となり、さらに回転数の上昇によって増加する。

以上のことから本実験に使用した自動車はエンジンの回転数が 3000~4000rpm の場合にもっとも燃焼率がよく、排出炭化水素、一酸化炭素量もすくないことがみとめられる。しかし、本測定の結果はエンジンが無負荷状態であるために実際の走行条件における場合についてはさらに検討を要する。

結 語

自動車排気による大気汚染についての基礎資料を得ることを目的にガスクロマトグラフ法によって排気ガスの分析を行なった。すなわち、比較的車令の古い中古車自動車 (ダットサンブルーバード, 1000cc, 1959年型, 既走行距離 155,000km) の走行を停止させた状態でアクセルペダル (Throttle valve) によってエンジンの回転数を 600rpm から 5000rpm にかけて排気組成の変化を測定し、排気中から $C_1 \sim C_6$ 炭化水素および無機ガス (CO_2 , CO , O_2 , H_2) を同定した。また、エンジン排気の実験と同時にエンジンの各回転数における燃料消費率、排気温度、吸入と排出空気量の測定も行なった。その結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 本実験で、炭化水素成分の同定に用いた標準物質 ($C_1 \sim C_6$ 炭化水素) の構成炭素原子数とそれぞれの相対保持容量の対数値 ($\log V_R$, $CH_4=1.00$) の関係について検討したところ、n-paraffin および olefin 系で C_3 (propane propylene) を境にして異なった勾配の直線関係がみられ、他の成分系ではほぼ直線関係がみとめられ

た。

(2) 本実験に用いた標準物質の mole 感度について検討したところ、 $C_1 \sim C_6$ 炭化水素成分の mole 感度は n-paraffin, iso-paraffine, olefin, diolefin, acetylene 系の各成分系によって大きく異なり、いずれも構成炭素原子数の増加につれて mole 感度は減少する傾向がみられた。また、各成分系の mole 感度の減少傾向はかなり異なる。

(3) 本実験に使用した自動車の無負荷時の燃料消費率はエンジンの回転数が 600rpm では 227g/ps·h で回転数の上昇につれて低下する。また、吸入混合気の容積効率は 31~53% ときわめて低い。

本実験時の混合比はエンジンの回転数が 600rpm では 10.4 で回転数が 2500rpm より高くなるときわめて稀薄混合気 (Air rich 状態) となる。

(4) 実験車の排気口で測定した排気温度はエンジンの回転が 600~1500rpm では 60~80℃ で、回転数が 4000rpm では 300℃ 以上になった。

(5) 排気中の炭酸ガス濃度はエンジンの回転数が 600rpm では 2.13% ときわめて低く、回転数とともに増大し、回転数 3000~4000rpm ではもっとも大きい値 (10.28%) になったのち、5000rpm になるとやや低下 (9.22%) する。

排気中の一酸化炭素濃度は回転数 600rpm では 9.9% ともっとも大きく、回転数の増加について、減少し 3000~4000rpm で 3.08% ともっとも低い値になったのち、5000rpm では 4.4% とやや増加する。このことから都市の交差点などで自動車が一時停止する際には高濃度 (約 10%) の CO が排出されるものとみられる。本実験に用いた自動車のエンジンの燃焼効率率はエンジンの回転数から 3000~4000rpm でもっとも良好であり、この範囲の回転に相数は実際の都市走行では cruise 時の 50~70 km/h 当するものとみられる。しかし、排出 CO 濃度は 3~4% とかなり高い。

また、排気中の酸素濃度も 600rpm で 6.2% とかなり高く、3000~4000rpm で 0.9% に低下しており、一酸化炭素と同様の傾向を示す。

(6) 無負荷時のエンジン排気中から $C_1 \sim C_6$ 炭化水素成分の合計 25 種を同定した。エンジンの回転数が 600rpm では合計 3645.7ppm で回転数の上昇につれて炭化水素濃度は減少する傾向を示しており、4000rpm では合計 689.9ppm に低下した。さらに回転数が 5000rpm に上昇すると炭化水素値も 842.2ppm とやや増える。このような傾向は一酸化炭素、酸素濃度の場合と同様である。

(7) 個々の炭化水素成分のうちではmethane, ethane, n-butane, iso-butane, ethylene, propylene の含量が大きく, 検出炭化水素合計の5.5~23.7%をしめる。

また, 排気中の炭化水素成分の構成割合はエンジンの回転数によっては大差はみられず, 排気がほぼ同様の組成をもつことがみとめられた。

(8) 本実験で検出し炭化水素成分の個々の mole 感度にもとづいて求めた排気中の炭化水素の n-hexane 換算値は排気組成によってかなりの異なりを示し, 実際の値の59.7~66.7%を示す。

(9) 本実験に用いた自動車の供給燃料あたりの排出炭化水素の重量比は回転数 600rpm で10.3%を示し, 4000 rpm では3.0%に低下する。

また, 排気口から排出される炭化水素の毎分あたりの排出量は回転数 600rpm で 1028l (1.79g) から減少し, 3500rpm では 499l (0.94g) に低下し, さらに回転数の上昇につれて大きく増加する。

以上は4サイクルエンジンを備えた自動車の無負荷時の排気組成についての測定で, 高分子の炭化水素成分などについての測定および一定負荷条件における排気組成についてはさらに検討を要する。

本実験の実施にあたって終始多大の協力を頂いた京都府立大学教授, 尾崎良嗣, 同助手, 野村治子, 同学生, 瀬野邦義君に深謝する。

文 献

- 1) Haagen-Smit, A. J. : Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, Ind. Eng. Chem., 44 (6), 1342-1346, 1952
- 2) Air Pollution Control District : Technical Progress Report, Vol 1, p. 179, 1960 Vol 2, p. 290, 1961 Vol 3, p. 208, 1962
- 3) Faith, W. L., 内藤幸穂訳 : 大気汚染防止と公害処理, p. 222, 技報堂, 東京, 1965
- 4) Stern, A. C. : Air Pollution, Vol 2, p. 586, Academic Press, New York, 1962
- 5) Schweizer, P. H. : 自動車の大気汚染に対する米国の立法処置, 内燃機関, 36 (4), 62-64, 1965
- 6) 景山久 : 自動車排気ガスによる大気汚染防止に関する法規制, 公害と対策, 2 (2), 1-7, 1966
- 7) 八巻直臣 : 自動車排気ガスによる大気汚染防止に関する諸問題, 石油学会誌, 8 (9), 30-38, 1965
- 8) 市川重春, 山手昇 : 都内街路空気中の鉛, 一酸化炭素および塵埃量の測定結果について, 東京都衛生試験所報告, 77, 19-22, 1959
- 9) 小林義隆, 阿部龍之, 竹野博, 菅野三郎, 福井昭三, 内藤昭治 : 横浜市内の交通路街路上における自動車排気ガスよりの大気汚染物質, 分析化学, 12 (11), 1057-1062, 1963
- 10) 大平俊男 : 環境汚染からみた大都市における自動車排気ガスについて, 東京都の場合, 公害と対策, 2 (2), 33-41, 1966
- 11) 大阪市総合計画局公害対策部 : 環境汚染からみた大都市における自動車排気ガスについて, 大阪市の場合, 公害と対策, 2 (2), 43-52, 1966
- 12) 多田治 : 自動車排気と大気汚染, 労働科学, 41 (10), 481-492, 1965
- 13) Nogare, S. D., Juvet, J. R. S. : Gas-Liquid Chromatography, p. 450, Interscience Publishers, New York, 1962
- 14) 雨宮良三 : ガスクロマトグラフィー, p. 171, 共立出版, 東京, 1960
- 15) Desty, D. H. : Vapour Phase Chromatography, p. 436, Butterworths Scientific Publications, London, 1957
- 16) 庄司光, 山本剛夫, 西田耕之助, 尾崎良嗣 : ガスクロマトグラフ法によるラッカーシンナーの分析, 日本衛生学雑誌, 20 (6), 14-26, 1966
- 17) McKee, H. M., Clark, J. M., Wheeler, R. J. : Measurement of Diesel Engine Emissions, J. Air Pollution Control Assoc., 12 (11), 516-521, 1962
- 18) Andreatch, A. J., Feinland, R. : Continuous Trace Hydrocarbon Analysis by Flame Ionization, Anal. Chem., 32, 1021-1024, 1960
- 19) 曾田範宗, 熊谷清一郎 : 内燃機関ハンドブック, p. 746, 養賢堂, 東京, 1964
- 20) 横山武人, 玉田圭一 : 内燃機関, p. 209, 槇書店, 東京, 1960
- 21) 神蔵信雄 : 高速ガソリンエンジン, p. 564, 丸善, 東京, 1960
- 22) 山本峰雄, 近藤政市, 平尾収, 亙理厚 : 自動車ハンドブック, p. 873, 朝倉, 東京, 1966
- 23) 日暮龍夫 : 内燃機関排気ガス触媒浄化装置, 内燃機関, 2 (1), 39-45, 1963
- 24) 山本昇 : 内燃機関の排気ガスの測定, 分析化学, 12 (11), 1104-1109, 1963
- 25) Hurn, R. W. : Comprehensive Analysis of Automobile Exhaust, Arch. Environmental Health, 5, 592-596, 1962
- 26) Freder, E. M., Brooks, F. B. : Analysis of Gases Hydrocarbons by Gas Liquid partition Chromatography, Anal. Chem., 28 (3), 297-303, 1956
- 27) Eggertsen, F. T., Nelsen, F. M. : Gas Chromatographic Analysis of Engine Exhaust and Atmosphere, Anal. Chem., 30 (6), 1040-1043, 1958
- 28) Feinland, R., Andreatch, A. J., Contrupe, D. P. : Automobile Exhaust Gas Analysis by Gas Liquid Chromatography Using Flame Ionization Detection, Anal. Chem., 33 (8), 991-994, 1961
- 29) Altsuller, A. P., Clemons, C. A. : Gas Chromatographic Analysis of Aromatic Hydrocarbons at Atmospheric Concentration Using Flame Ioni-

- zation Detection, Anal. Chem., 34 (4), 466-472, 1962
- 30) Heaton, W. B., Wentworth, J. T. : Exhaust Gas Analysis by Gas Chromatography Combined with Infrared Detection, Anal. Chem., 31 (8), 349-357, 1957
- 31) 平野勤司：質量分析計によるプロパンを燃料とした自動車排気ガスの分析, 工業化学会誌, 68 (8), 16 17-1618, 1965
- 32) 八巻直臣：自動車排気ガスの浄化ならびに関連分析法について, 公害と対策, 2 (2), 24-32, 1966
- 33) Linnel, R. H., Scott, W. E. : Diesel Exhaust Analysis, Arch. Environ. Health, 5, 616-625, 1962
- 34) 山岸正謙：自動車排気ガスと大気汚染, 機械の研究, 15 (1), 40-45, 1963