

## 自動車および焼却炉排ガス中の有機酸濃度の測定と発生量の見積り

三宅隆之<sup>1)</sup>・佐久川弘<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 広島大学大学院生物圏科学研究科, 〒 広島県東広島市鏡山  
<sup>2)</sup> 現在の所属 滋賀県立大学環境科学部, 〒 滋賀県彦根市八坂町

**要 旨** 大気中有機酸の発生源である自動車および焼却炉排ガスについて, 有機酸 (ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, シュウ酸) 濃度を測定した。ガソリン車の排ガス中有機酸濃度の相加平均値は, ギ酸  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 酢酸  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , プロピオン酸  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , シュウ酸  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( ) であった。ディーゼル車および二輪車は, ガソリン車よりも有機酸濃度がやや高く, 特に二輪車の酢酸は ( ) 以上と高かった。広島大学東広島キャンパス設置の焼却炉排ガス中有機酸の組成および濃度は, ガソリン車と同様だった。自動車有機酸の組成及び濃度は 排気量, 走行距離とは特に相関が見られず, これらは主に燃料組成, エンジン機構および排ガス浄化装置により決定すると考えられた。排ガス中有機酸の濃度比を, 東広島における降水, 露, 大気中有機酸のそれと比較すると, 降水よりも露および大気中有機酸の濃度比に近いことが示された。測定結果から, 日本国内の自動車起源の有機酸年間発生量は, ギ酸  $\times 10^4 \text{ t}$ , 酢酸  $\times 10^4 \text{ t}$ , プロピオン酸  $\times 10^4 \text{ t}$ , シュウ酸  $\times 10^4 \text{ t}$  と見積もられた。さらに酸化炭素を指標として大気中有機酸への自動車起源有機酸の寄与を計算すると, ギ酸 %, 酢酸 % となった。

キーワード: 自動車排ガス, 焼却炉排ガス, 年間発生量, 有機酸, 有機酸濃度比

## 緒 言

大気中には微量ではあるが, 多くの有機化合物が存在することが知られている。中でもギ酸や酢酸といった有機酸と呼ばれる低分子量のカルボン酸は, 比較的その存在量が多い。これら有機酸は, 硫酸, 硝酸といった無機酸に加え, 降水の酸性化に寄与していることが知られており ( *et al* ; 佐久川ら, ; *et al* : 三宅ら, ), またシュウ酸など低分子量のジカルボン酸は極性が高いことから雲の凝結核となる ( ) など大気化学的にも重要な物質である。

大気中有機酸の測定に関しては, 気相 (ガス態) および液相いずれについても様々な場所で行われてきた。大気中気相濃度についての測定は, 都市地域 ( *et al* ), 郊外地域 ( *et al* ; 佐久川ら, ), 森林地域 ( *et al* ) で行われ, ~十数 レベルで存在する。また一方, 液相である降水 (松本, ; *et al* ; 佐久川ら, ; 三宅ら, ; 早坂ら, ; ) や露 ( *et al* ; 竹内ら, ; 福崎ら, ; *et al* ) については, 数  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( ) から数十  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度存在することが報告されている。このように有機酸は, 大気中の気相・液相いずれにも全球に普遍的に存在することが知られている ( *et al* )

また大気中有機酸の起源としては, 生物および人為活動から放出される炭化水素, アルデヒド類から大気中光化学反応により生成するものと, 直接これらから有機酸が放出されるものが考えられている (

*et al* )。全球的に見た場合、植物からの有機酸および前駆物質の放出による寄与が大きいと、人為活動起源による大気中有機酸への寄与はさほど大きくないという報告もある( )が、その一方都市地域において、人為活動起源有機酸は、そのかなりの割合を占めると報告されている( )。人為活動起源の中でも、移動発生源である自動車や固定発生源である焼却炉の排ガス中有機酸濃度について直接測定した例は少なく( *et al* *et al* ), これらがどの程度大気中有機酸に寄与しているかなど、その詳細については不明である。

本研究では、大気中有機酸の主な起源であると考えられる、自動車および焼却炉排ガス中の有機酸( 酢酸、プロピオン酸、シュウ酸 )濃度の測定を行った。また得られた結果と、大気中気相および液相中有機酸比において比較を行い、これらに対する寄与の違いを推測した。さらに測定結果を基に、自動車排ガスからの有機酸排出量の見積りと、これらの大気中有機酸への寄与の割合の試算を行ったので報告する。

## 方 法

### 排ガスの採取方法

自動車排ガス中の有機酸の採取は以下の方法で行った。排ガスの採取は、水酸化ナトリウム の弱アルカリ性溶液を捕集溶液とするバブリング法で行った。捕集液の体積は として。この方法での回収率は %以上と報告されている( 佐久川ら, )。排ガスの採取は、アイドリング状態の自動車で行い、エンジン始動から 分以上経過し、エンジンおよびマフラーの温度が十分に上昇後採取を開始した。採取用のステンレス管を自動車のマフラーに差し込み、排ガスを採取した。ステンレス管の一方には予め電気炉で 時間加熱し、有機物を除去したガラス繊維ろ紙( アドバンテック東洋, )を取り付け、このあとバブリング管、トラップ、流量計、エアポンプ( イワキ, )の順にシリコンチューブで連結した。ステンレス管とろ紙の部分は、排ガス中の水分が冷却されることにより凝集することを防ぐため、フレキシブルヒーターで 以上に加熱した。またバブリング管は、加熱した排ガスによってバブリング管内の捕集液や流量計およびエアポンプに高温の排ガスが流れることを防ぐために、デューワービンに入れ、氷で冷却した。なお排ガスは流量 ~ で 分から最長 分採取した。採取後、バブリング管は電子天秤( ザルトリウス, )で重量を測定し、排ガス採取前の重量との差から捕集液量を求めた。

焼却炉排ガス中の有機酸の採取は、おおむね自動車排ガスの採取と同様にバブリング法で行った。自動車排ガスに比較して、排ガス中の窒素酸化物や硫酸酸化物、その他酸性ガスが、高濃度と予想されたため、捕集溶液の水酸化ナトリウム濃度は として。排ガスの採取は、広島大学工学部設置の焼却炉にて行った。この焼却炉は廃棄物焼却炉で排ガス排出量は  $\times$  であるが、焼却能力は広島大学東広島キャンパス内の焼却炉が と報告されており( 広島県, ), 同程度と考えられる。広島県内の一般廃棄物の焼却炉の焼却能力は数百~数千 であり( 広島県, ), 本研究で有機酸を採取した焼却炉は、この 分の ~ 分の 程度である。粉塵等のカットを目的として先端に石英ウール( 東芝セラミック製 )を詰めたステンレス製導管( 長さ )を、焼却炉の煙道の中央付近まで差し込んだ。自動車排ガスの採取時のようなステンレス管の加熱は行わなかったが、特に水分の凝集は見られなかった。排ガスは流量 で、 分と 分を 回ずつ採取した。この際、焼却炉内の温度は、採取時間 分の時は ~ , 分の時は ~ 程度だった。

採取後、排ガス捕集液はテフロンまたはポリエチレン製ビンに移し、降水や露試料と同様に微生物による分解を防ぐため、クロロホルム( 片山化学工業, 特級 )を微量添加し、測定まで冷蔵保存した( 三宅ら, )。

### 排ガス中の有機酸の測定

捕集された有機酸の測定は、イオンクロマトグラフ( 横河アナリティカルシステムズ, )で行った。有機酸のうち、酢酸およびプロピオン酸はイオン排除カラム( 横河アナリティカルシステムズ, ), シュウ酸は陰イオン交換カラム( 横河アナリティカルシステムズ, )を使用した。測

定方法の詳細は、三宅ら( )に記述した。なお分析の際、プロピオン酸のピークの直後には炭酸水素イオンのピークが存在し、捕集液中には排ガス中二酸化炭素由来の炭酸水素イオンが高濃度で含まれていたが、測定に際して特に問題とはならなかった。有機酸の検出限界は、およそギ酸  $\mu$  , 酢酸  $\mu$  , シュウ酸  $\mu$  , プロピオン酸  $\mu$  だった。分析精度は、各有機酸とも %以下だった。

## 試 薬

有機酸(ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, シュウ酸)の標準試料として、ギ酸ナトリウム, 酢酸ナトリウム三水和物, プロピオン酸ナトリウム, シュウ酸ナトリウムのいずれも特級を使用した。その他測定に必要な試薬は特級またはそれ以上の純度のものを使用した。また実験に必要な溶液および試薬の調製には、イオン交換カラムを通過させた後、限外ろ過(オルガノ, )または ( )によって精製させた高純水(> )を使用した。詳細は、三宅ら( )および三宅( )に記した。

## 結果と考察

### 自動車排ガス中の有機酸濃度

自動車排ガス中の有機酸濃度の結果を に示す。濃度は各車種の測定回数( $n$ )の平均値である。なおそれぞれの自動車のエンジンの排気量と測定時の走行距離についても併せて示した。

ガソリン車(車種 )は車種および有機酸の種類によって濃度は、 から レベルとばらつきが大きいものの、おおむね酢酸が最も濃度が高く、次いでギ酸という結果になった。また三車種でプロピオン酸はいずれの試料でも検出限界以下だった。一方、シュウ酸は全車種から検出されたものの、最も高いものでも と他の有機酸に比較すると著しく濃度が低かった。ガソリン車の排ガス中有機酸濃度の相加平均値はギ酸 , 酢酸 , プロピオン酸 , シュウ酸 であった。車種 ではエンジンオイルの交換の直前( )と直後( )に有機酸の測定を行うことができた。その結果、シュウ酸を除く有機酸は交換前の濃度に対し、ギ酸が % , 酢酸が % , プロピオン酸は検出限界以下にそれぞれ減少した。逆にシュウ酸は約 倍濃度が増大した。これらのことから、排ガス中の有機酸は、エンジンオイルの劣化によって濃度が大きくなることが分かった。

またディーゼル車については、一車種のみ(車種 )排ガス中有機酸濃度を測定した。結果はガソリン車とは異なり、ギ酸が最も濃度が高く、次いで酢酸, プロピオン酸, シュウ酸の順となった。これらの濃度はいずれもガソリン車の平均よりも高く、ディーゼル車はガソリン車よりも排ガス中有機酸濃度が高いことが推察された。

さらに二輪車(車種 )では、排気量 の原動機付き自転車(車種 )と排気量 の中型二輪車(車種 )についてそれぞれ 台ずつ測定した。結果はガソリン車, ディーゼル車と大きく異なり、これらの車種よりも、全般的に濃度は高いことが分かった。中でも車種 は全有機酸で他の車種の結果より高くなった。特にギ酸と酢酸は オーダーで検出され、その濃度の高さが顕著であった。また車種 についても、酢酸はおよそ とガソリン車, ディーゼル車より 倍以上高かった。また二輪車の特徴の一つとしてプロピオン酸の濃度が高いことが挙げられる。車種 と車種 の平均濃度はそれぞれ, とガソリン車, ディーゼル車の ~ 倍以上高いことが分かった。このように二輪車が、ガソリン車, ディーゼル車よりも排ガス中有機酸濃度が高い理由の一つとしてエンジン機構の違いが考えられる。また 年まで二輪車の排ガスにはガソリン車, ディーゼル車のような排ガス濃度規制がなく(規制開始: 軽二輪( ~ )/原付一種( ~ )新型車 年(平成 年) 月 日以降, 継続生産車 年(平成 年) 月 日以降, 小型二輪( ~ )/原付二種( ~ )新型車 年(平成 年) 月 日以降, 継続生産車 年(平成 年) 月 日以降; 環境庁, )排ガス中の汚染物質濃度低減装置も、ガソリン車, ディーゼル車に比較して不十分なことも排ガス中有機酸が高濃度である一因と考えられる。

またガソリン車のエンジンの排気量および測定した自動車の走行距離と排ガス中有機酸濃度の相関についても調べた( の車種, データ)。しかし各有機酸の相関係数はエンジン排気量とは ~ ,

±

Engine type	Engine displacement L	Mileage km	Sample number (n)	Formic acid ppbv	Acetic acid ppbv	Propionic acid ppbv	Oxalic acid ppbv
(A) Gasoline engine							
A	0.65	48237	5	37.0 ± 10.2	178 ± 56.1	6.1 ± 4.1	0.39 ± 0.18
B	0.98	52316	4	63.4 ± 17.4	1300 ± 615	32.1 ± 8.2	0.68 ± 0.16
C	0.99	1201	5	84.1 ± 26.3	388 ± 297	13.9 ± 12.1	1.2 ± 0.5
D	1.33	61600	5	6.7 ± 1.9	25.8 ± 27.5	nd	0.11 ± 0.04
E-1 <sup>a)</sup>	1.49	77863	5	155 ± 27.9	257 ± 196	7.5 ± 9.0	1.1 ± 0.6
E-2 <sup>b)</sup>	1.49	77915	4	67.7 ± 14.6	66.8 ± 16.0	nd	1.7 ± 0.7
11 F	1.83	36685	4	40.3 ± 2.6	44.6 ± 11.9	nd	0.28 ± 0
24 G	1.83	74224	5	22.9 ± 9.5	355 ± 356	37.2 ± 43.2	0.68 ± 0

(B) Diesel engine							
Engine type	Engine displacement L	Mileage km	Sample number (n)	Formic acid ppbv	Acetic acid ppbv	Propionic acid ppbv	Oxalic acid ppbv
(C) Motorcycles							
11	0.12	1080	5	11.5 ± 11.5	2.6 ± 2.6	2.6 ± 2.6	0.25
24	0.12	1080	4	10.7 ± 10.7	2.7 ± 2.7	2.7 ± 2.7	0.25

走行距離とは ～ であり、相関は見られなかった。データ数は少ないものの、以上のことから排ガス中有機酸濃度は、エンジン排気量や走行距離とは大きな相関関係がないことが推測された。

本研究での自動車排ガスの有機酸測定結果と、他の研究者による結果を に示す。排ガス中の有機酸濃度の測定を行った例は少ないが、 *et al* ( ) および ( ) はガスクロマトグラフィー、 *et al* ( ) がイオンクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィー、 ( ) は高速液体クロマトグラフィーにより測定を行っている。 *et al* ( ) は、ガソリン車であるトヨタ・カローラの排ガス中有機酸の測定を行い、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、また ( ) は、シュウ酸についてはガソリン車、ディーゼル車 と報告している。 *et al* ( ) は、ガソリンエンジン排ガス中の有機酸濃度について、ギ酸 ～、酢酸 ～、プロピオン酸 ～ およびその他の有機酸が検出されたと報告している。彼らは、ディーゼルエンジン排ガス中の有機酸についてはギ酸、酢酸、プロピオン酸のみが検出され、濃度はそれぞれ、 ～、 ～、 ～ と報告している。これらの結果から、本研究の結果が他の報告との中間的な濃度を示し、酢酸が最も濃度が高いという傾向が共通していることが分かった。また本研究での二輪車の排ガス中濃度は、他の報告でのガソリン車、ディーゼル車の高い排ガス中有機酸濃度と同レベルであると分かった。さらに ( ) は、天然ガスエンジンの排ガス中有機酸を測定し、ギ酸が ～ 検出されたのみで、酢酸、プロピオン酸など他の有機酸は検出されなかったと報告している。

これまでの自動車排ガス中有機酸濃度測定の報告では、自動車排ガス中有機酸成分は使用する燃料の成分に依存するとされている。 *et al* ( ) および *et al* ( ) では、排ガス中のプロピオン酸は、燃料中の芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、エチルベンゼン）由来であることを確認している。また燃料の添加剤である含酸素有機化合物の添加により、ギ酸と酢酸の生成が増加し、中でもメタノールと ( *tertia*l) メチル *tert*-ブチルエステル) ではギ酸が、エタノールとプロパノールでは酢酸が、それぞれより大きく生成が増加したことを報告している。さらに *et al* ( ) は天然ガスエンジンにおいて、燃料の天然ガスの主成分はメタン ( %) と報告されており、メタンから直接ギ酸が生成することは説明できないとしながらも、排ガス中の有機酸はギ酸のみ ( ～ ) 検出されている。このように、燃料の成分とその添加剤によって排ガス中に含まれる有機酸濃度が大きく左右されることが分かる。

また自動車排ガス中有機酸濃度は エンジンの各種パラメーターによっても変化する。 *et al* ( ) は、天然ガスエンジンにおいて点火時期制御、体積効率、空燃比の三つのパラメーターを変化させ、ギ酸濃

Engine type	Formic acid	Acetic acid	Propionic acid	Oxalic acid	References
Gasoline engine	6.7 - 155	25.8 - 1300	nd - 37.2	0.11 - 1.7	This study
Gasoline engine	100 - 15000	2000 - 40000	500 - 80000	nd	Zervas <i>et al.</i> (1999a)
Gasoline engine	9.3	31.81	1.22	nd	Kawamura <i>et al.</i> (1985)
Gasoline engine	nd	nd	nd	4.08	Kawamura and Kaplan (1987)
Diesel engine	410	336	32.9	5.4	This study
Diesel engine	nd	nd	nd	10.8	Kawamura and Kaplan (1987)
Diesel engine	2000 - 6000	4000 - 8000	400 - 3000	nd	Zervas <i>et al.</i> (1999a)
Natural-gas-fed SI Diesel	0 - 600	nd	nd	nd	Zervas and Tazerout (2000)
Motorcycle	5.1, 2960	10200, 15500	523, 701	0.87, 7.9	This study

度の変化を調べている。これによると特に空燃比の増加（混合気体中の燃料の割合の増加）とともに、ギ酸濃度が大きく減少し、また同時に排ガス中の酸素濃度が減少し、排ガス温度が増加している。また *et al* ( ) は、 ( ) エンジンにおいて、空燃比の排ガス中有機酸濃度への影響を詳しく調べている。彼らによると、空燃比が大きくなると、ギ酸および含酸素有機化合物の含まれない燃料で酢酸の濃度が大きくなった。

以上のことから自動車排ガス中の有機酸は、主に燃料組成、燃焼条件、エンジン機構および排ガス浄化装置に影響されてその組成、濃度が決まっていると考えられる。一方、有機酸濃度と排気量、走行距離には特に相関が見られなかったことから、これらの要因の排ガス中有機酸濃度への影響は上記二つの要因に比較して小さいと考えられる。今後、自動車排ガス規制の強化と燃料および添加剤の転換が考えられるため、自動車排ガス中有機酸濃度にも大きな変化が出ることが予想される。 *et al* ( ) および *et al* ( ) の結果から、燃料にアルコールの含有量が増えると、排ガス中の有機酸、特にギ酸、酢酸が増加することが予想され、今後も注視していくことが必要となるだろう。

#### 焼却炉排ガス中の有機酸濃度

焼却炉排ガス中有機酸濃度を ( ) に示す。有機酸の濃度レベルとしては、ガソリン車の排ガス中平均濃度とほぼ同レベルと言える。また測定した有機酸のうち 酢酸が最も高く、次いでギ酸、プロピオン酸、シウ酸となる点も同じだった。排ガス濃度レベル自体は、都市・郊外地域の大気中ギ酸・酢酸濃度の ( ) 倍程度高く ( *et al* ( ) ), 固定発生源としての焼却炉が大気中有機酸の重要な人為発生源であることが確認された。他の報告では、 ( ) が廃棄物焼却炉排ガス中の有機化合物の測定を行っている。この中では、ギ酸、酢酸とも定量下限以下と報告されており、低濃度だったと推測される。

前述のように本研究で排ガスを採取した焼却炉は、自治体等が運営する一般廃棄物焼却炉に比較して規模が小さく、また焼却中の炉内温度も ( ) 以下と低かった。排ガス中の有機酸濃度は、燃焼条件と燃焼物、 ( ) 生じた燃焼ガスと粉塵の処理方法で変化すると考えられる。特にギ酸と酢酸は粒子態よりもガス態で存在しやすいため、焼却炉に粉塵処理装置を備えていても処理が不十分な可能性もあり、廃棄物焼却炉が潜在的な大気中有機酸の発生源である可能性もある。

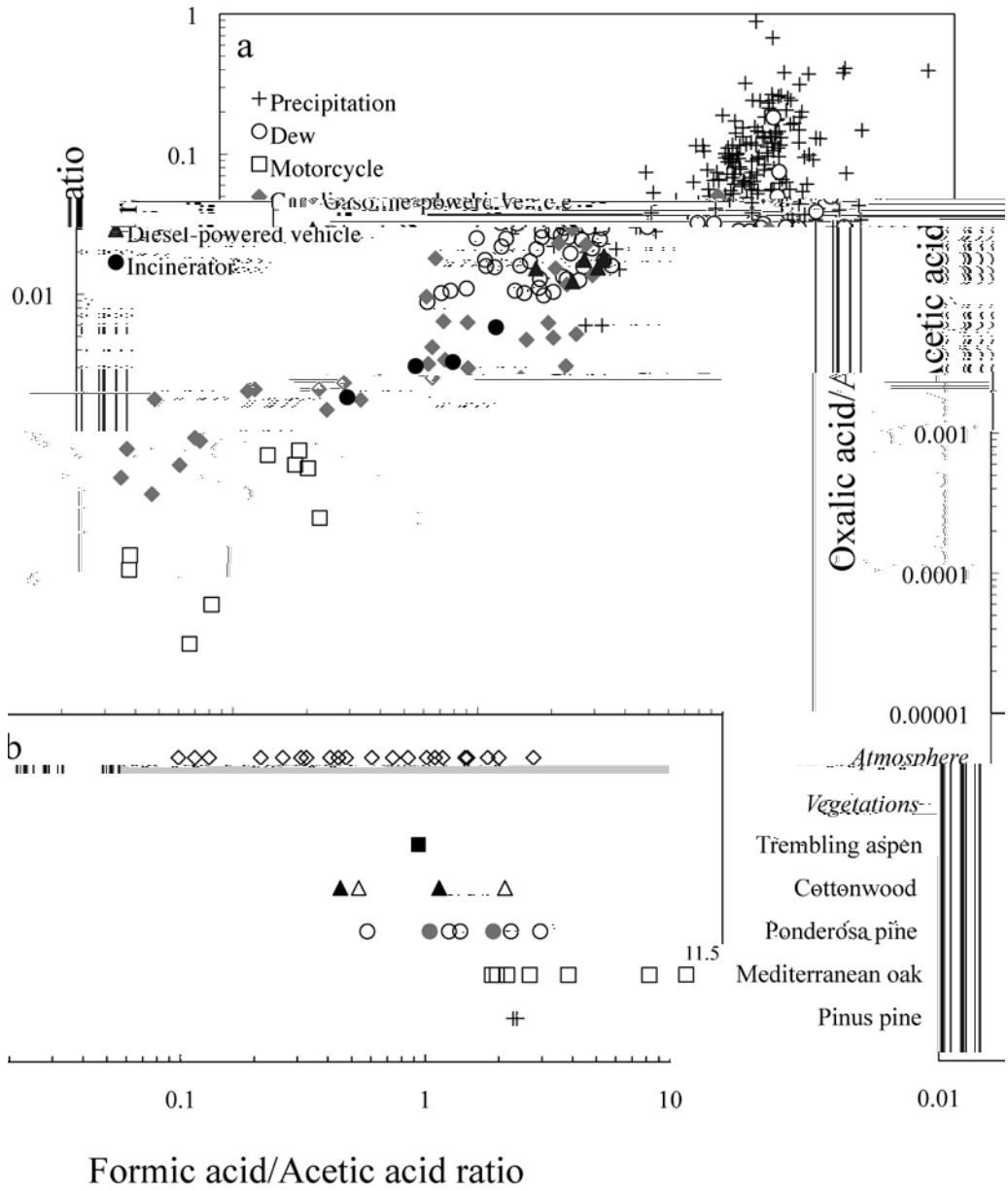
Sample number (n)	Formic acid	Acetic acid	Propionic acid	Oxalic acid
4	124 ± 76.9	337 ± 95.6	2.9 ± 5.8	1.3 ± 1.0

## 排ガスおよび大気中有機酸濃度比の比較

排ガスに含まれる有機酸が、大気中有機酸に寄与する割合を検討するため、本研究で得られた排ガス中有機酸濃度から有機酸濃度比（モル比）を求め、これを東広島における大気液相である降水、露および大気中ガス態有機酸の濃度比と比較した。各大気液相試料は、降水（採取期間： 年月～ 年月,  $n$ ）は一降水毎に採取し（三宅ら, ）、露（採取期間： 年月～ 年月,  $n$ ）は夜間化学的に不活性な洗浄済みのテフロンシート上に生成したものを採取した（三宅, ）。また大気中ガス態成分（採取期間： 年月, 月, 月,  $n$ ）はバブリング法によってアルカリ性捕集液に採取した（竹野, ; 佐久川ら, ）。さらに大気中有機酸の自然起源の一つである植物について、直接植物から放出されるギ酸と酢酸について報告された平均値での比を合わせて示した。対象は、カサマツ（イタリアカサマツ *Pinus pinea* ）、セイヨウヒイラギカシ（*Quercus ilex* ）、ポンデローサマツ（*Pinus ponderosa* ）、ハコヤナギ（*Populus fremontil* ）、アメリカヤマナラシ（*Populus tremuloides*）である（ *et al* *et al* ）。有機酸濃度比は酢酸を分母に取り、ギ酸とシュウ酸との比を計算した。計算上、有機酸濃度が検出限界以下のデータは除いた。排ガス試料と大気液相試料についてはギ酸 酢酸およびシュウ酸 酢酸の比を、大気試料と植物についてはギ酸 酢酸比について求めた。

こうして計算した結果を に示す。有機酸濃度比は降水が最も大きくなり、ギ酸 酢酸比の範囲は ~ シュウ酸 酢酸比の範囲は ~ だった。また露においてはギ酸 酢酸比の範囲は ~ シュウ酸 酢酸比の範囲は ~ だった。大気ガス態はギ酸 酢酸比の範囲は ~ , また植物の範囲は種ごとに大きく異なったが、 ~ だった。これに対し、ガソリン車排ガスの有機酸濃度比は、ギ酸 酢酸比の範囲が ~ , シュウ酸 酢酸比の範囲は ~ , ディーゼル車はギ酸 酢酸比が ~ , シュウ酸 酢酸比が ~ , 二輪車はギ酸 酢酸比が ~ , シュウ酸 酢酸比が ~ , 焼却炉は、ギ酸 酢酸比の範囲は ~ , シュウ酸 酢酸比が ~ だった。以上より有機酸濃度比は、露の範囲にディーゼル車が、またガソリン車の範囲に焼却炉が含まれる形となっていた。ガソリン車の有機酸濃度比は幅広い範囲を取ったが、降水よりも露の方がより近い値を取った。大気中有機酸の比の値も幅広かったものの、ガソリン車や二輪車、焼却炉、ディーゼル車、露の比の値が近く、降水や植物の値とはやや離れていた。有機酸の中でも測定例の多いギ酸と酢酸についてはその比についていくつかが報告例がある。 *et al* ( ) は郊外域で約 年 ヶ月間採取した大気中有機酸のギ酸 酢酸比を報告しているが、冬季（ 月～ 月）を除いた期間でこの比は より大きく、特に 月～ 月と 月～ 月に前後と特に高くなっていた。また *et al* ( ) によれば、他の報告から大気中ギ酸 酢酸比は、明確な日周変化を示し、日中に より大きく、夜間 以下になる。有機酸濃度の日周変化については、 *et al* ( ) も同様の変化をすることを報告し、特に人為発生源の影響がある気塊では、比は より小さい値を取ると報告している。 *et al* ( ) によると、ハコヤナギにおけるギ酸 / 酢酸は 月は , 月は で、成長期に大きな値を取ることが報告されている。大気の採取期間は晩夏～冬季になるため、採取していない春季～夏季ではより大きな有機酸濃度比を取る可能性が考えられる。

以上のことから次のように考えることができる。露や大気中の有機酸濃度比が自動車排ガス中の有機酸濃度比により近いことから、大気液相でも降水よりも露の方が、また大気の方がより地表付近の大気の影響を反映し、これらの有機酸には、降水よりも大きな割合での自動車排ガスの有機酸の寄与があることを示していると考えられる。大気は主に植物の非成長期のデータであるため、比較的大きな値を取る植物起源のギ酸 / 酢酸比の寄与が小さく、自動車および焼却炉の排ガスの寄与が大きくなったためと考えられる。一方露は夜間生成するため、昼間の日射による光化学反応で生成した有機酸の寄与は、降水に比較して小さくなると考えられる。露を採取した東広島市は盆地であり、露の生成する晴れた夜間には強い逆転層が形成され、地表付近で大気汚染物質が滞留しやすいと報告されており（ ）、このことから露の化学成分は、降水に比較して地表の発生源の影響をより受けやすいことが考えられる。降水中有機酸の起源も、人為活動起源の有機酸の寄与も考えられる（三宅ら, ）が、露と比較してより広範囲にわたり、結果として人為活動起源以外の有機酸の発生源の影響が現れていると考えられる。



*et al*    *n*    *n*    *n*    *n*    *n*    *n*

*fremontil*    *Populus tremuloides et al*    *n*    *et al*    *n*    *et al*    *Populus*

*et al*    *n*    *Pinus ponderosa*    *et al*    *n*    *et al*    *n*

*et al*    *n*    *Pinus pinea*    *Quercus ilex*    *et al*    *n*    *et al*    *n*

自動車からの有機酸発生量の見積り

人為活動起源の有機酸のうち、特に大きいと思われる移動発生源の自動車排ガスからの発生量がどの程度であるか、試算した。一般に自動車からの汚染物質の排出量は以下の式( )で表すことができる。

$$C \times N \times \dots \quad ( )$$

ここで  $C$  : 排出係数( ),  $N$  : 自動車台数,  $v$  : 年間平均走行距離( )である。排出係数は自動車の走行 1km 当たりの汚染物質の排出量である。本研究の場合、有機酸に関してはアイドリング時の濃度としてしか求めていない。そこで以下の式( )より排出係数を計算した。

$$C = \frac{M \times N \times v}{V \times 1000} \quad ( )$$

ここで、 $C$  : 排ガス中有機酸濃度( ),  $M$  : 有機酸の分子量( ),  $V$  : エンジンの平均排気量( ),  $N$  : エンジンの平均回転数( ),  $v$  : 自動車の平均時速( )である。排ガス中有機酸濃度はガソリン車についてはガソリン車の平均値、ディーゼル車についてはディーゼル車の結果を使用した。有機酸の分子量はギ酸 : 45, 酢酸 : 60, プロピオン酸 : 74, シュウ酸 : 90 である。またエンジンの平均排気量は、ガソリン車は 1.5 L/cycle, ディーゼル車は 2.0 L/cycle とした。エンジンの平均回転数は 1500 rpm とし、自動車の平均時速は 40 km/h とした。以上より求めた排出係数は、ガソリン車 : ギ酸 0.0001, 酢酸 0.0001, プロピオン酸 0.0001, シュウ酸 0.0001, ディーゼル車 : ギ酸 0.0001, 酢酸 0.0001, プロピオン酸 0.0001, シュウ酸 0.0001 となった。求めた排出係数と、自動車台数と年間平均走行距離から、有機酸の自動車からの年間排出量を推定した。自動車台数と年間平均走行距離は、乗用車については小型乗用車( 100万台, 10000km )と普通乗用車( 100万台, 10000km ), トラックについては小型トラック( 100万台, 10000km )と普通トラック( 100万台, 10000km ), バス( 100万台, 10000km )の値を使用した(運輸省, 1997)。以上の区分のうち、乗用車をガソリン車、それ以外をディーゼル車として排出係数を使用し、計算を行った。以上の計算から得られた 1997 年における日本国内での自動車による有機酸の年間排出量の推定値を Table 1 に示す。ギ酸とシュウ酸についてはディーゼル車からの寄与が大きく、全体の 70%以上がディーゼル車起源であることが分かる。また最も排出量が多いと推定される酢酸はガソリン車、ディーゼル車とも排出量は同程度と推定された。ガソリン車とディーゼル車を合計した値は、ギ酸 1000 ( ), 酢酸 1000 ( ), プロピオン酸 1000 ( ), シュウ酸 1000 ( ) であった。自動車起源の有機酸量の見積りは、Table 1 が Table 2 を対象として行っている。これによると、自動車起源の有機酸量は、ギ酸 1000 ( ), 酢酸 1000 ( ), プロピオン酸 1000 ( ), シュウ酸 1000 ( ), 有機酸全体(モノカルボン酸、ジカルボン酸および芳香族カルボン酸)で 4000 ( ) と報告している。Table 2 と日本では都市の規模(人口および面積など)が異なるが、規模の割に Table 2 の方がやや大きい値であると考えられる。また日本と米国との自動車排ガス規制の違いも考慮に入れる必要もあろう。Table 2 による見積りでも、自動車起源の有機酸量はギ酸 1000 ( ), 酢酸 1000 ( )

	Formic acid	Acetic acid	Propionic acid	Oxalic acid
Gasoline	340	2400	110	8.4
Diesel	2700	2900	350	71
Total	3040	5300	460	79



## 排ガス中有機酸の測定と発生量

( ) ~ ( ) の範囲にあるとしている。

( ) は、自動車起源の有機酸の見積りを行うとき、自動車起源の指標として一酸化炭素を用いている。特に都市地域においては大気中の一酸化炭素は大部分が自動車排ガス起源と言われている( )。また一酸化炭素は大気中において、窒素酸化物( ) や二酸化硫黄( ) に比較して安定に存在する。そこで自動車起源の有機酸を計算する方法で自動車起源の一酸化炭素の量を計算し、大気中の有機酸のうちおよそどの程度が自動車起源であるのか推定してみた。

( ) および外岡( , 私信)によると、 年の日本国内における人為活動起源の一酸化炭素の全排出量は トンである。一方、このうち自動車起源の一酸化炭素の排出量は トンと計算している(外岡, )。一方、日本で一般大気測定局の一酸化炭素の平均濃度は ( )

排ガス中有機酸濃度についてその濃度比を求め、これを東広島における降水、露、大気中有機酸および植物起源の濃度比と比較してみたところ、露とディーゼル車が近い値を取り、また大気とガソリン車や露の比の値は近かった。このことは、地表付近の大気の影響を反映し、降水よりも露および大気中有機酸の方が、自動車排ガスの有機酸の寄与があることを示していると考えられた。

日本国内の自動車からの有機酸の年間発生量を試算した結果、ギ酸 × ( ), 酢酸 × ( ), プロピオン酸 × ( ), シュウ酸 × ( ) であった。さらにこれらの大気中有機酸への寄与を、一酸化炭素を自動車排ガスの指標とし、東広島の測定値を元におおまかに計算した結果、それぞれギ酸 %、酢酸 % だった。このように自動車排ガスが大気中有機酸に対し少なからず寄与をしていることが明らかとなったものの、大気、排ガス両方のデータの積み重ね、モデル計算の方法の再検討が必要であると思われた。

また今回見積りを行ったのは自動車および小規模焼却炉から直接放出される有機酸量である。人為活動起源からの有機酸を見積もるには、これらに加えて火力発電所など大規模な固定発生源からの発生量や、人為活動起源の炭化水素、アルデヒド類から光化学反応によって生成する有機酸量 ( ) も考慮することで、より正確になると考えられる。

## 謝 辞

一酸化炭素の排出量に関しては、埼玉大学経済学部外岡豊教授に御教示いただき、また貴重なデータを提供していただきました。ここに心から感謝の意を表します。

本研究は、科学技術振興事業団 ( , 現科学技術振興機構)、戦略的基礎研究推進事業 ( ), 環境低負荷型の社会システムより支援を受けて行われた。また文部科学省科学研究費補助金 ( 研究課題番号 ) および日産科学振興財団からも助成を受けた。

## 引用文献

- Atmos.*
- Environ* 30
- J. Environ. Qual.* 37
- Atmos. Environ* 37
- Atmos.*
- Environ* 24A
- 福崎紀夫・近藤聡美・大泉毅 ( ) 新潟市西部地域における露および霜の化学成分的特徴とその沈着量 . *大気環境学会誌*, 38
- Environ. Sci. Technol.* 23
- 早坂英明・福崎紀夫・石塚紀夫 , . 新潟市郊外における降水中の有機酸の測定, *大気環境学会誌* 37
- 広島県 , . 平成 年度事業者によるダイオキシン類測定結果個表 ( 広島市, 福山市及び三次市を除く ),
- Chemosphere* 30
- 環境庁 , . 「平成 年版環境白書各論」 大蔵省印刷局, 東京
- 環境庁 , . 「平成 年版環境白書各論」 大蔵省印刷局, 東京
- 環境省 , . 「平成 年版環境白書 循環型社会白書 生物多様性白書」 日経印刷, 東京,

*Environ. Sci. Technol* 19

*Environ. Sci. Technol* 21

*J. Atmos. Chem* 33

*Quercus ilex Pinus pinea*  
*Atmos. Environ* 31

*Rev. Geophys* 37

*Environ. Sci.*

*Technol.* 33

松本光弘, . 雨水中の有機酸 カルボン酸 のイオンクロマトグラフィーによる測定と濃度 . 大気汚染学会誌, 23 :

三宅隆之, . 「大気液相中有機酸の濃度, 沈着量および発生源に関する研究」 博士論文, 広島大学大学院生物圏科学研究科, 東広島,

三宅隆之・竹田一彦・藤原祺多夫・佐久川弘, . 東広島における降水中有機酸の濃度, 沈着量および発生源 . 日本化学会誌,

*Atmos. Environ* 20

*Atmos. Environ* 27B

佐久川弘・竹野律子・松木佳奈子・三宅隆之・竹田一彦・藤原祺多夫, . 広島県における大気および雨水中有機酸の測定 . 日本化学会誌,

*Atmos. Environ*

30

*J. Atmos. Chem* 14

竹野律子, . 「大気中および雨水中の有機酸の測定 ~ 大気中の有機酸の発生機構および雨の酸性化に及ぼす影響についての考察 ~ 」 特別研究論文, 広島大学総合科学部, 東広島,

竹内政樹・大河内博・井川学, . 露水の化学組成とその酸性化機構に関する研究 . 大気環境学会誌, 35

*J. Geophys. Res.* 93

*J. Geophys. Res* 100

*Pinus densiflora*

日本気象学会誌,

35

運輸省,



**Concentrations of organic acids in automobile and incinerator exhaust gases and their emission rates into the atmosphere**

MIYAKE

SAKUGAWA

*Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University  
1-7-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8521, Japan  
Present address: School of Environmental Science, The University of Shiga Prefecture,  
2500, Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan*

**Summary**

× × × ×

**Key words:**