

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 柏倉 桐子  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（工学）   |
| 学位記号番号     | 博理工甲第 797 号  |
| 学位授与年月日    | 平成 22 年 9 月 17 日   |
| 学位授与の条件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当   |
| 学位論文題目     | 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       |
| 論文審査委員     | 委員長 教授 坂本 和彦<br>委員 教授 吉門 洋<br>委員 准教授 王 青躍<br>委員 連携准教授 三輪 誠 |

## 論文の内容の要旨

本研究ではディーゼル車およびガソリン車の排出ガスについて次の 2 点を調査・検討し、解析した。

- (1) 規制の強化や排出ガス低減技術の進歩に伴う主な未規制物質の排出量変化と排出実態の解析。
- (2) 新たに排出実態の把握が必要とされる未規制物質の推測と測定方法の検討、および検討した測定方法と毒性等価係数を用いたディーゼル重量車排出ガスの発ガンリスク評価。

近年、自動車排出ガスの規制強化が進められており、全炭化水素類 (THC)、非メタン炭化水素、窒素酸化物、粒子状物質 (PM)、一酸化炭素 (CO) について世界でも厳しい排出ガス基準値 (環境省, 2003) が採用されている。一方、自動車排出ガス中には規制物質の他に未規制の有害大気汚染物質 (未規制物質) も存在し、我が国の化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) や米国 EPA において、トルエンや 1,3-ブタジエン等が自動車排出ガス中の大気汚染物質に挙げられている。更に、米国では最新規制に適合したディーゼルエンジンの排出ガスについて、約 800 物質の排出状況と健康影響を調査する計画が進行中である。

本研究では、排出量の変化および実態の解析を行う未規制物質として、ベンゼンやトルエン、アルデヒド類、PM 中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 等、ヒトの健康や環境に対して悪影響を及ぼす恐れがある物質を対象とした。供試車両は、ディーゼル車として、1994 年以降の規制に適合した重量車 6 台とエンジン 1 台を、ガソリン車として、1998 年以降の規制に適合している軽乗用車 2 台、普通乗用車 4 台、軽トラック 1 台、軽量貨物車 1 台、中量貨物車 2 台を用いた。

ディーゼル車の試験では、1,3-ブタジエン、ベンゼン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、PM、ベンゾ [b]フルオランテン (B[b]F) の排出量が規制物質である THC、CO 排出量と  $r = 0.86$  ( $p < 0.01$ ) 以上の高い相関関係にあった。PM 排出量に対するサルフェート ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) および PAHs 排出量の相関において、 $\text{SO}_4^{2-}$  と B[b]F 以外は相関が低かった。原因は、1 台の試験車両 (平成 6 年 (長期) 規制適合) の排出挙動が他の車両と異なることにあり、この車両の結果を除くと  $r = 0.85 - 0.96$  ( $p < 0.01$ ) に上昇した。但し、1-NP は  $r = 0.68$  ( $p < 0.01$ )

と低く、他の未規制物質とは排出傾向が異なり、いずれの規制物質とも相関が無かった。近年の厳しい規制に適合した車両において、希釈排出ガス中の多くの未規制物質が極微量か検出限界以下となっていた。しかし、アルデヒド類やベンゼン、ピレンなどは検出され、排出量が得られる場合が多かった。

ガソリン車の試験では、コールドモード試験において、ベンゼンやトルエン、キシレン類の排出量が規制物質である THC 排出量と  $r = 0.9$  ( $p < 0.01$ ) の高い相関関係にあった。ホットモード試験では多くの未規制物質が不検出あるいは検出限界値以下であった。ただし、EGR 制御を持つ希薄燃焼型の乗用車 1 台は、車速 80 km/h の高速度定常走行においてベンゼン環を持つ物質の排出量が特異的に高かった。原因として、高速度の定常走行では EGR 率が高くなるために不完全燃焼生成物が多く、触媒では浄化され難い物質が多く排出されたためと推測された。また、ホットスタートの法定試験モードである 10・15 モードと JC08 モードについて排出量を比較したところ、多くの物質が JC08 モード排出量の方が高い結果となった。特に、PAHs は 10・15 モードでは不検出であっても、JC08 モードでは排出量が得られた。原因としては、加減速が実走行に近い場合、燃焼制御が難しいために不完全燃焼生成物が多くなったものと推測された。

未規制物質のうち、ベンゼン環を持つ官能基の無い、あるいはトルエンの様に単純なメチル基を持つ物質は、燃焼制御や触媒では不検出レベルまで浄化することが難しいと考えられた。また、ディーゼル粒子状物質除去装置 (DPF) の装着が進み、PM の排出量が低減されつつあるため、今後はガス状物質の排出量情報が重要になってくると考えられた。そこで、2 - 6 環の PAHs 14 種を測定する方法を検討した。ただし、ベンゼン環数の少ない PAHs は揮発性あるいは半揮発性の性質を持ち、排出ガスの温度や吸着される PM の有無、大気放出後の環境などによって状態が変化すること、今後、低減化される排出ガス中の PAHs をガス状と粒子状に分割すると分析装置の検出限界値を下回る可能性などが考えられた。そこで、本研究では繊維状のテフロンに吸着剤を固着させたフィルターにガス状と粒子状の PAHs を合わせて捕集して測定する方法を検討し、概ね良好な結果を得た。

更に、検討した方法を用い、ディーゼル重量車 3 台について PAHs 14 種の排出量を測定し、毒性等価係数を乗じて発ガンリスクへの寄与が高い物質は何かを解析した。排出された PAHs の大部分を占める物質はナフタレンで、全体の 74 - 86% であった。毒性等価換算量でもナフタレンが 29 - 81% となり、発ガンリスクへの寄与が最も高いと推察された。DPF などの排出ガス後処理装置によって粒子状の PAHs 排出量が低減されることを考慮すると、今後はナフタレンの排出量と排出傾向を把握することが重要であることが示唆された。

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成 22 年 8 月 9 日に公開で開催し、約 40 分の発表の後、本論文に関する詳細な質疑を行い、論文内容を審査した。

本論文では、ディーゼル車およびガソリン車の排出ガスについて次の二項目について調査・検討し、解析している。

- (1) 規制の強化や排出ガス低減技術の進歩に伴う主な未規制物質の排出量変化と排出実態の解析
- (2) 新たに排出実態の把握が必要とされる未規制物質の推測と測定方法の検討、および検討した測定方法と毒性等価係数を用いたディーゼル重量車排出ガスの発ガンリスク評価。

以下に論文内容を示し、学位論文審査の結果を要約する。

第 1 章では、本論文の背景として自動車排出ガス規制の変遷とそれに伴う燃料品質の改善、車両の燃焼制御技術および排出ガス後処理装置の向上について述べている。また、本論文の構成についても記述している。

第 2 章では、ガソリン車とディーゼル車の排出ガス試験方法と、本論文で測定した物質の捕集、分析方法、ならびに供試車両についてまとめている。なお、(1) で対象とする未規制物質は 1,3-ブタジエン、ベンゼン類、アルデヒド類、粒子状物質 (PM) 中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 等であり、供試車両は、1994 年以降の規制に適合しているディーゼル車 6 台とエンジン 1 台、1998 年以降の規制に適合しているガソリン車 10 台である。

第 3 章では、排出ガスの浄化が急速に進んでいる近年のディーゼル車について、1990 年代中頃から約 10 年間に販売された重量貨物車の未規制物質排出量を調査している。ディーゼル車の試験では、1,3-ブタジエン、ベンゼン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、PM、ベンゾ [b] フルオランテン (B[b]F) の排出量が規制物質である THC や CO 排出量と  $r = 0.86$  ( $p < 0.01$ ) 以上の高い相関関係にあり、規制値の引き下げに伴う排出量の減少、特に近年の厳しい規制に適合した車両では、希釈排出ガス中の多くの未規制物質が極微量検出限界値 (LOD) 以下となっていることを報告している。しかし、アルデヒド類やベンゼン、ピレンなどは低減されてはいても LOD 以上となり、排出量が得られる場合が多かったとしている。これらの調査結果から、排出量の低減傾向と燃料性状や触媒装着による影響を考察し、更なる浄化のための課題を明らかにしている。

第 4 章では近年の厳しい規制に適合したガソリン車について、軽乗用車、普通乗用車、軽トラック、軽量貨物車、中量貨物車からそれぞれ排出される未規制物質の排出傾向を調べ、ガソリン車のコールドスタートモードではベンゼンやトルエン、キシレン類の排出量が THC 排出量と  $r = 0.9$  ( $p < 0.01$ ) の高い相関関係を示し、ホットスタートモードでは多くの未規制物質が不検出あるいは LOD 以下であったと報告している。また、ホットスタートの法定試験モードである 10・15 モードと JC08 モードについて排出量を比較し、多くの物質が JC08 モード排出量の方が高いことを示している。これらの結果から、試験モードや始動条件が未規制物質排出量に及ぼす影響を考察し、排出量低減に関する今後の課題を示している。

第 5 章では第 3 章および第 4 章の考察から得た課題から、今後の排出動向を探る必要があると考えられる揮発性および半揮発性の多環芳香族炭化水素類について測定方法の開発、それにより得られた結果と毒性等価係数を用いて健康影響の観点からリスクが高いと推定される物質を抽出している。

(1) の結果から、ベンゼン環構造で官能基の無い、あるいは単純な炭化水素の官能基を持つ物質は LOD 以下に低減することが難しいと推測されたので、ガス状と粒子状に分別しないで PAHs14 種を吸着剤固着フィルターに捕集し、測定する方法を検討した。

ここで検討した方法を用い、ディーゼル重量車3台についてPAHs14種の排出量を測定し、毒性等価係数を乗じて発ガンリスクへの寄与が高い物質は何かを解析している。排出PAHsの大部分はナフタレンであり、PAHs全体の74 - 86%を占めることを見出している。また、毒性等価換算量でもナフタレンが29 - 81%を占め、発ガンリスクへの寄与が最も高いと推察している。DPF等によって粒子状のPAHs排出量が低減していることを考慮すると、今後はナフタレンの排出量と排出傾向を把握することが重要であるとしている。

第6章では、本論文全体の総括を行っている。

以上に要約したように、本論文では、規制の強化や排出ガス低減技術の進歩に伴う主な未規制物質の排出量変化と排出実態の解析、ならびに、新たに排出実態の把握が必要とされる未規制物質の推測と測定方法の検討、および検討した測定方法と毒性等価係数を用いたディーゼル重量車排出ガスの発ガンリスク評価を行っており、これに関わる内容を3編の論文として学術誌に公表し、高い評価を得ている。よって、当学位論文審査委員会は、本論文は博士（工学）の学位を授与するにふさわしい内容を備えていると判断し、合格と判定した。