

DNPH カートリッジを用いた低温条件下におけるディーゼル排ガス中のアルデヒド類測定と排気臭の関連解析*

林田 和宏¹⁾ 池田 勇太²⁾ 石谷 博美³⁾ 柏倉 拓⁴⁾ 南 利貴⁵⁾

Measurement of Aldehydes in Diesel Exhaust Using DNPH Cartridge under Low-Temperature Condition and Analysis of Relationship between Their Concentrations and Exhaust Odor

Kazuhiro Hayashida Yuta Ikeda Hiromi Ishitani Hiraku Kashiwagura Toshitaka Minami

In order to obtain an accurate measurement of low-level aldehydes contained in diesel exhaust, aldehydes were directly collected from engine-out emission using a DNPH cartridge. Since stability of aldehyde-DNPH was changed by storage condition, suitable storage condition of the collected sample was examined. Furthermore, aldehydes concentrations during engine warm-up under low-temperature condition were obtained by analyzing the collected sample using a HPLC, and odor intensity of same exhaust was evaluated by sensory assessment. Temporal change of total aldehydes concentration was similar to that of the odor intensity.

KEY WORDS: Heat engine, Compression ignition engine, Emissions gas/harmful emissions
Aldehyde, Low-Temperature Condition, Odor (A1)

1. はじめに

自動車排ガスにはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドをはじめとする多種のアルデヒド類が含まれている。アルデヒド類は有害な大気汚染物質であるため、その排出濃度測定は排ガス性能を評価する上で重要である⁽¹⁻³⁾。排ガス中のアルデヒド類の捕集には市販の 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) カートリッジが可搬性や操作性に優れることから広く用いられており、これまでにその測定精度や信頼性等が詳細に検討されてきた⁽⁴⁻⁸⁾。

アルデヒド類はディーゼル排ガス特有の不快な臭いの原因物質とされ⁽⁹⁾、特に低温条件下における冷始動時の排ガスからは強い臭気を感じられる。近年のディーゼル機関は低圧縮比化が進む傾向であるのに加え、重質油の分解で得られるセタン価の低い分解系軽油留分の利用拡大が検討されており、これらの影響による低温始動性の悪化が懸念されている。低温始動性の悪化は排気臭気の増加を招く恐れがあり、このような中、低温条件下におけるアルデヒド類の濃度測定が重要性を増している。

自動車排ガスの測定は、一般に希釈ガスサンプリング (CVS: Constant volume sampling) にて行われるが、アルデヒド類の中には非常に濃度が低く希釈後の排ガスでは検出不可、あるいは

正確な濃度を求めるのが困難となる成分も存在する。また、希釈装置や希釈の仕方、希釈過程においてアーティファクトが生じる可能性もある^(10,11)。アルデヒド類には臭覚閾値が非常に低く、低濃度でも臭いへの影響が強い成分もあるため、排ガスを希釈せず直接アルデヒド類を測定した方が、臭気との関係を正しく評価することができるものと考えられる。しかしながら、従来、種々の排気成分が高濃度含まれる未希釈の排ガス測定に DNPH カートリッジを適用した例は見当たらず、さらには低温条件下での適用例も報告されていない。

そこで本研究では、ディーゼル機関を低温条件下で冷始動させ、その排ガスに含まれるアルデヒド類を DNPH カートリッジに直接捕集することを試みた。また、捕集から分析までにはある程度時間を要することから、捕集した試料の保存安定性について調査を行った。その結果を踏まえ、冷始動後の暖機運転中における排ガスのアルデヒド類濃度測定を実施した。同時に排ガスの臭気官能評価も行い、アルデヒド類濃度と官能評価値の暖機運転中の時間変化を比較した。

2. 実験装置および方法

2.1. 供試機関

供試機関の主要諸元を表 1 に示す。使用したのはコモンレール式燃料噴射システムを搭載した 4 気筒 4 サイクルのディーゼル機関で、ボア 95.4 mm、ストローク 104.9 mm、総排気量 2,999 cm³、圧縮比 17.5 である。燃料には JIS 特 3 号軽油を使用した。燃料噴射はプレとメインの 2 回噴射で、クランキングはグローブラグを 10 秒間予熱してから行った。

*2013 年 11 月 12 日受理。

1)・3) 北見工業大学 (090-8507 北海道北見市公園町 165)

2) 北見工業大学大学院 (同上)

4)・5) いすゞ自動車 (株) (252-8501 神奈川県藤沢市土棚 8)

Table 1 Specifications of test engine

| | |
|---------------------------------|--------------------|
| Engine type | 4-stroke DI diesel |
| Cylinder | In-line 4 cylinder |
| Bore × Stroke [mm] | 95.4 × 104.9 |
| Displacement [cm ³] | 2,999 |
| Compression ratio | 17.5 |
| Injection system | Common-rail system |
| Maximum power [kW/rpm] | 110/2800 |
| Maximum torque [Nm/rpm] | 375/1600 |
| Lubricating oil | SAE 10W-30 |

2.2. アルデヒド類の捕集

アルデヒド類捕集方法の概略を図 1 に示す。供試機関は室温-10℃の低温室内に設置されており、排ガスは排気経路中に設けた内径 6 mm のステンレス管のサンプリングラインより直接採取した。アルデヒド類は、排ガスをポンプ（柴田科学, MP-2N 型）で吸引することで DNPH カートリッジに捕集した。アルデヒド類には水溶性の高い成分が存在するため、サンプリングライン内に結露が生じぬよう、カートリッジ手前のラインをリボンヒータで 150℃ に加熱するとともに、カートリッジを断熱材で包み保温した。この断熱材は遮光の役割も兼ねている。なお、要冷蔵品であるカートリッジは実験前に冷蔵庫から取り出しておき、サンプリング直前までは常温で保管した。また、K 型熱電対でカートリッジに流入する排ガス温度を測定した。

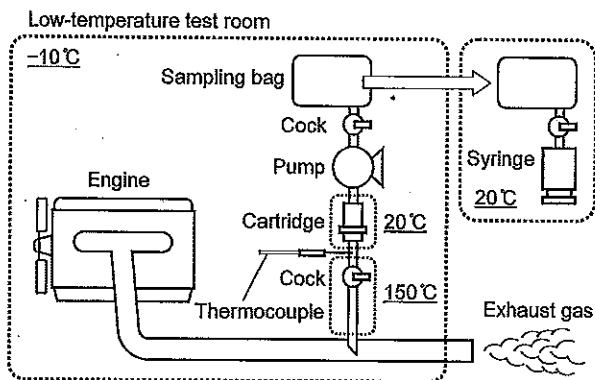


Fig.1 Schematic of Aldehydes collection method

予備実験で断熱材に熱電対を通しカートリッジ表面温度を測定したところ、排ガスサンプリング中のカートリッジは 20℃程度に保温されていることを確認した。また、低温室外のテールエンドにて、暖機運転中の排ガスに含まれる水蒸気量をガス検知管（光明理化学工業, No.177SA）で測定したところ約 4.1 g/m³であった。20℃における湿り空気の飽和水蒸気量は 17.3 g/m³であるので、ガス検知管で求めた水蒸気量はこれを大きく下回っている。排ガスは湿り空気とは組成が異なるものの、求めた水蒸気量は 20℃の温度条件で凝縮が生じるほど多いとは考えにくく、カートリッジ内は露点温度以上に保たれていると推測される。なお、排ガスサンプリング後にカートリッジを断熱材ごと低温室外に持ち出し、常温下でカートリッジを取り出しカートリッジの排ガス流入部に備え

られているフィルタを目視したところ、その表面に結露は見られなかった。したがって、本研究の実験条件ではカートリッジ内で結露は生じないものと考えられる。

一般に DNPH カートリッジで排ガスをサンプリングする場合、サンプリング流量の調整および測定にはマスフローコントローラやガスメータ等が用いられる。しかしながら、氷点下での使用に耐えうる機器が少ないのが現状であるため、本研究では次のような方法でサンプリング流量を求めるとした。

1. 吸引ポンプの排気口から出る排気を空のバッグに充填
2. サンプリング後、バッグを低温室から持ち出し常温放置
3. 常温常圧となったバッグ内のガス体積をシリンジで計量
4. ガス体積をサンプリング時間で除し、サンプリング流量を算出

なお、この方法でガス体積を正確に求めるには、ポンプ内部の気体流路においてリークのない吸引ポンプを使用する点に注意を要する。本研究では 1 L/min 以下のサンプリング流量で排ガスを約 1 L 採取した。

2.3. HPLC 分析条件

カートリッジ内の DNPH と反応し DNPH 誘導体となったアルデヒド類をアセトニトリルにて 3 mL/min 以下の通液速度で抽出、5 mL にメスアップしたものを分析試料とした。分析には高速液体クロマトグラフィ（HPLC: High performance liquid chromatography）（日立ハイテクノロジーズ, LaChrom Elite）を使用した。

HPLC の分析条件を表 2 に示す。分析条件は JASO テクニカルペーパー⁽¹²⁾の例を参考にした。排ガスに含まれるアルデヒド成分の同定およびその濃度の校正には、DNPH 誘導体 Mix 標準液（Supelco, 47672-U）を用いた。図 2 にグラジエント条件と Mix 標準液の分析クロマトグラムを、表 3 には標準液に含まれるアルデヒド・ケトン類 13 成分の一覧とその DNPH 誘導体の濃度、臭覚閾値⁽¹³⁾および図 2 の各ピーク番号を示す。図 2(a)は JASO テクニカルペーパーに記載のグラジエント条件で分析を行った結果であるが、この条件では 2-ブタンンとブチルアルデヒドのピークを分離することができなかった。本研究は分析試料中の各アルデヒド成分の保存安定性の調査を目的とするほか、ブチルアルデヒドは臭覚閾値が低く排気臭への寄与が大きい可能性があるため、両成分を分離しそれ

Table 2 Operating parameters for the HPLC analysis

| | |
|--------------------|---|
| Column | Zorbax ODS ϕ 4.6 mm \times 150 mm + Zorbax ODS ϕ 4.6 mm \times 250 mm |
| Guard column | Zorbax ODS ϕ 4.6 mm \times 12.5 mm |
| Mobile phase | Acetonitrile / Water |
| Flow rate | 1.0 mL/min |
| Injection volume | 20 μ L |
| Column temperature | 50°C |
| Detection | UV at 365 nm |

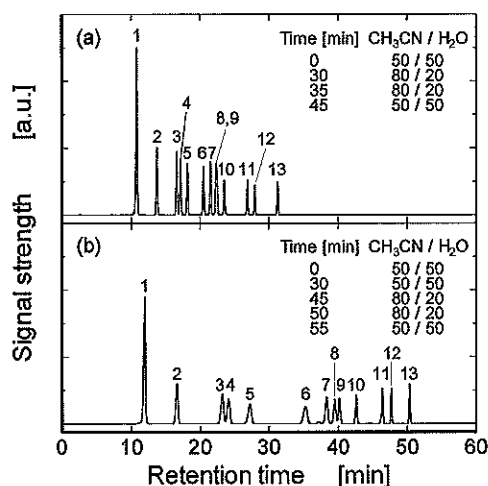


Fig.2 Chromatograms and gradient conditions

Table 3 Compound in the standard solution

| No. | Compound | Concentration [µg/mL] | Odor threshold [ppm] ⁽¹⁹⁾ |
|-----|-----------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 1 | Formaldehyde | 40.50 | 0.50 |
| 2 | Acetaldehyde | 20.15 | 0.0015 |
| 3 | Acrolein | 19.84 | 0.0036 |
| 4 | Acetone | 20.09 | 42 |
| 5 | Propionaldehyde | 20.03 | 0.0010 |
| 6 | Crotonaldehyde | 20.38 | 0.023 |
| 7 | Methacrolein | 19.77 | 0.0085 |
| 8 | 2-Butanone | 21.47 | 0.44 |
| 9 | Butyraldehyde | 20.08 | 0.00067 |
| 10 | Benzaldehyde | 20.06 | N/A |
| 11 | Valeraldehyde | 19.94 | 0.00041 |
| 12 | p-Tolualdehyde | 20.03 | N/A |
| 13 | Hexaldehyde | 20.09 | 0.00028 |

それぞれの濃度を求める必要がある。そこで、図 2(b)に示すグラジエント条件に変更したところ両成分を分離することができたため、本研究ではこのグラジエント条件にて分析を行うこととした。

2.4. DNPH カートリッジ

DNPH カートリッジはいくつかのメーカーから市販されており、商品によってブランク値やアルデヒド捕集試料の保存安定性に違いがあることが報告^(7,8,14)されている。このため、本研究では表 4 に示す 3 種類の中から使用するカートリッジの検討を行った。カートリッジ B は CARB (California air resources board) による自動車排ガスのアルデヒドおよびケトン類測定の標準実施要領⁽¹⁵⁾に記載されるなど、幅広く用いられているカートリッジである。カートリッジ C については酸

Table 4 DNPH cartridges

| Cartridge | Company | Product name |
|-----------|---------|---|
| A | Wako | Presep-C DNPH |
| B | Waters | Sep-Pak DNPH-Silica Cartridges Plus-Long Body |
| C | SIBATA | DNPH Active Gas Tube |

触媒が含まれておらず、アクロレイン DNPH 誘導体の保存安定性に優れるとの報告⁽¹⁶⁾がある。

3. 実験結果および考察

3.1. カートリッジによるアルデヒド類 DNPH 濃度の比較

-10℃ の温度条件で供試機関を冷始動させ、無負荷暖機運転を 10 分行った後の排ガスを 3 種類のカートリッジに連続採取し、カートリッジに捕集されたアルデヒド類の濃度を測定した。その結果を表 5 に示す。この濃度は捕集試料の保存安定性の影響を少なくするため、サンプリング終了後出来るだけ速やかにカートリッジから DNPH 誘導体を抽出し HPLC で分析を行い得られたものである。なお、以降ではアルデヒド類とケトン類をまとめてアルデヒド類と呼ぶこととする。

濃度を比較すると、カートリッジ C については他のカートリッジよりも濃度の低い成分が多い。これは、カートリッジ C の DNPH 充填量は他のカートリッジの半分程度と少なく、アルデヒド類を捕集できる許容量を超えてしまったためである。なお、カートリッジを通過したサンプリングバッグ内の排ガスのアルデヒド類濃度を測定したところ、A と B からはアルデヒド類が検出されなかったのに対し、C からは複数のアルデヒド類が検出された。

カートリッジ A と B を比べると、2-ブタノンとベンズアルデヒド、p-トルアルデヒドについては濃度差が見られるものの、その他の成分は値が良く一致している。一部の成分に差が見られたのは、後述する抽出溶媒試料の保存安定性の影響と考えられる。DNPH カートリッジによるアルデヒド類の捕集率は概ね 90%以上とされるが⁽¹⁷⁾、多くの成分で値がほぼ一致することから、カートリッジ A と B は排ガス中のアルデヒド類を充分捕集しているものと推測される。

Table 5 Aldehyde concentrations

| Compound | Concentration [ppm] | | |
|-----------------|---------------------|-------|-------|
| | A | B | C |
| Formaldehyde | 11.64 | 11.84 | 12.58 |
| Acetaldehyde | 3.12 | 3.00 | 5.07 |
| Acrolein | 0.81 | 0.82 | 0.61 |
| Acetone | 0.72 | 0.73 | 0.18 |
| Propionaldehyde | 0.48 | 0.47 | 0.51 |
| Crotonaldehyde | 0.16 | 0.18 | 0.03 |
| Methacrolein | 0.12 | 0.12 | 0.05 |
| 2-Butanone | 0.02 | 0.1 | 0.02 |
| Butyraldehyde | 0.22 | 0.23 | 0.20 |
| Benzaldehyde | 0.11 | 0.17 | 0.05 |
| Valeraldehyde | 0.13 | 0.13 | 0.14 |
| p-Tolualdehyde | 0.19 | 0.26 | 0.07 |
| Hexaldehyde | 0.08 | 0.09 | 0.00 |

3.2. 捕集試料のカートリッジによる保存安定性

通常、DNPH カートリッジに捕集した試料を分析にかけるまでにはある程度時間を要するため、捕集試料の保存安定性を把握することは重要である。前節同様の排ガスを 3 種類のカートリッジに採取し、これを室温 (20℃)、冷蔵 (2℃) お

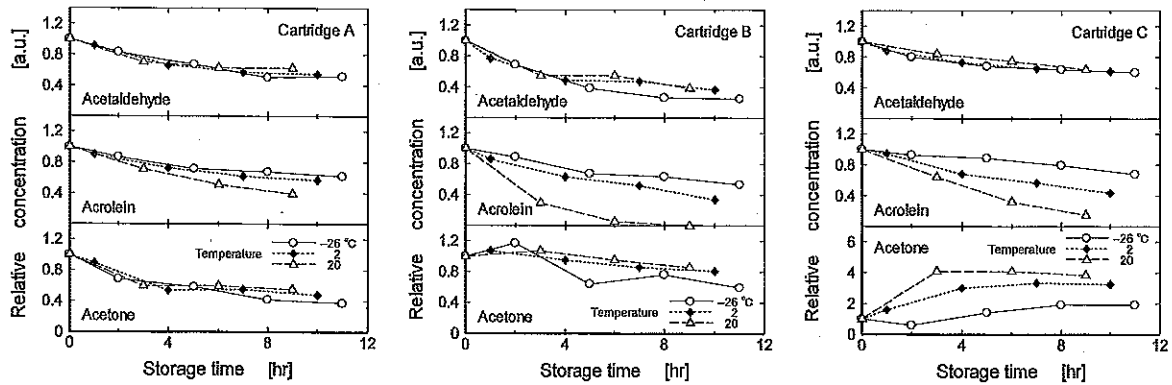


Fig.3 Comparison of aldehyde-DNPH stability in cartridge by storage temperature

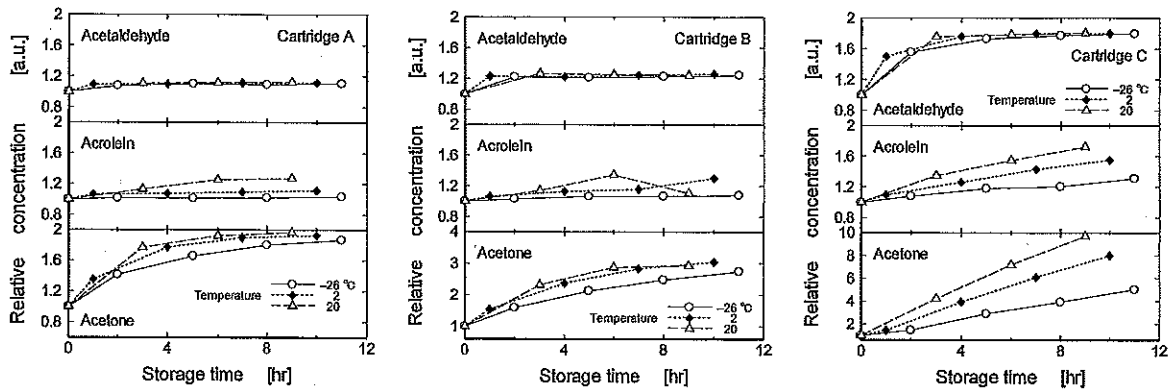


Fig.4 Comparison of aldehyde-DNPH stability in extracted solution by storage temperature

よび冷凍庫 (-26℃) と異なる温度条件下でアルミ袋に密閉保存した。そして、一定時間経過後に DNPH 誘導体を抽出、分析した場合の濃度変化を図 3 にカートリッジ別に示す。ここでは、例としてアセトアルデヒド、アクロレインおよびアセトンの結果を示している。なお、縦軸の濃度はサンプリング終了後速やかに抽出・分析して得られる値 (保存時間 0) を 1 とする相対値で示している。

従来の報告^(8,16,18)と同様、多くの成分は時間経過に伴い濃度が減少しており、特にアクロレインの減少率が高かった。これに対し、カートリッジ B の一部 (パレルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド) およびカートリッジ C のいくつか (アセトン、メタクロレイン、ベンズアルデヒド、パレルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド) の成分については逆に濃度が上昇する傾向が確認された。濃度が上昇する成分が多かったカートリッジ C には酸触媒が添加されておらず⁽¹⁶⁾、加えて濃度が減少する成分についてもカートリッジ C は他のカートリッジに比べると減少率が比較的低かった (アセトアルデヒドを参照)。したがって、カートリッジ内における濃度変化は添加されている酸触媒の影響が大きいものと推測される。

文献 16 には B と同じカートリッジに各アルデヒドの DNPH 誘導体を添加し常温保存した場合の減少率が示されているが、これと比較すると本研究の方が減少率が高い。湿度が高く二酸化窒素 (NO₂) が含まれるガスではカートリッジ内で DNPH の分解反応が生じるとの報告があるが⁽¹⁹⁾、未希釈のデ

ィーゼル排ガスには水蒸気と NO₂ が多く含まれることから、同様の分解反応がカートリッジ内で生じた可能性がある。

多くの成分は温度による保存安定性に顕著な差は見られなかったものの、アクロレインのようにいくつかの成分については低温で保存するほど濃度変化が小さかった。したがって、カートリッジで試料を保存する必要がある場合には、なるべく低い温度で保存するのが望ましいと言える。

3.3. 抽出溶媒試料の保存安定性

次に、カートリッジから抽出した DNPH 誘導体の含まれる溶媒試料の保存安定性を調査した。排ガス採取条件は前節までと同様であり、サンプリング終了後速やかに抽出した溶媒試料を室温 (20℃)、冷蔵 (2℃) および冷凍庫 (-26℃) でそれぞれ保存し、一定時間経過後に分析を行った。図 4 に溶媒試料の保存時間による DNPH 誘導体の濃度変化をアセトアルデヒド、アクロレインおよびアセトンを例に挙げて示す。なお、縦軸の濃度はサンプリング終了後速やかに抽出・分析して得られる値 (保存時間 0) を 1 としている。

溶媒試料で保存した場合、カートリッジ保存とは逆に濃度がほとんど変化しないか微増、あるいはアセトンのように濃度が大きく増加するものがほとんどであった。中山ら⁽²⁰⁾は未使用の DNPH カートリッジに溶媒を通し、その抽出液にアルデヒド類 DNPH 誘導体を添加した試料の保存安定性 (冷蔵庫保存) を調べているが、本研究と同様に時間経過とともに濃

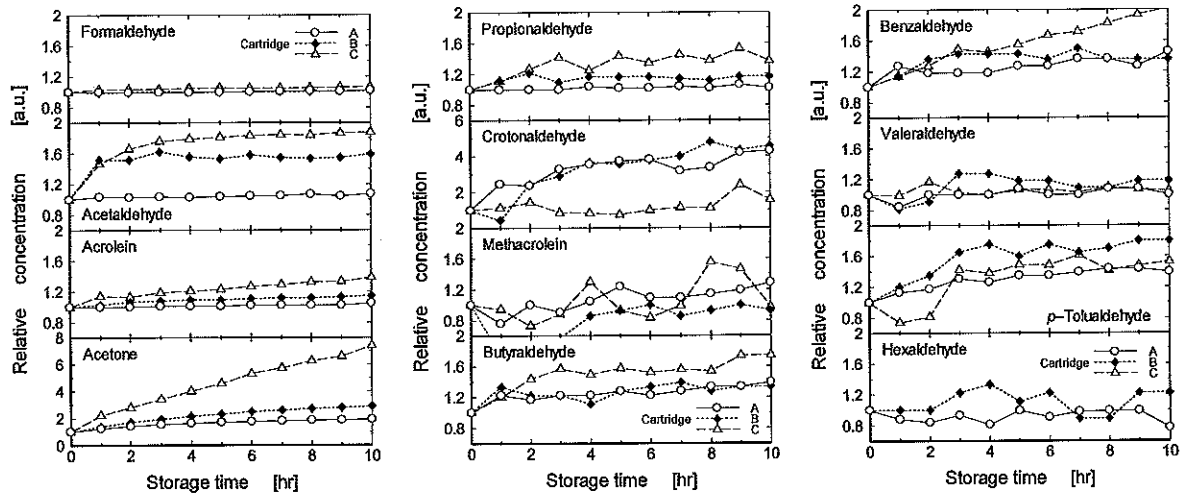


Fig.5 Comparison of storage stability of the extract under low temperature

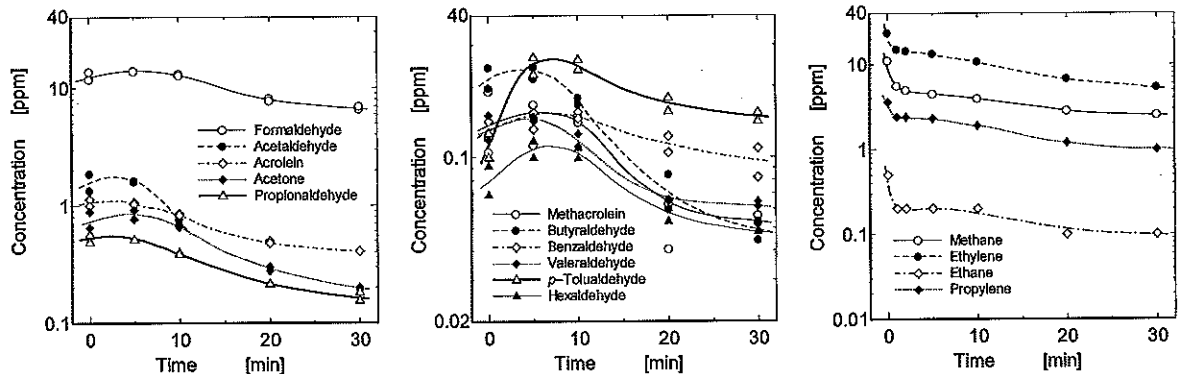


Fig.6 Concentrations of aldehydes and lower hydrocarbons

度が増加する結果を得ている。ただし、中山らの実験のタイムスケールは日単位と長く、単位時間当たりの濃度上昇率については本研究の方が大きい。アルデヒド類は炭化水素の酸化反応で生成するため、排ガスに含まれる未燃炭化水素がカートリッジにトラップ、DNPH 誘導体抽出時に共溶出し保存中に一部が酸化した結果、溶媒試料中で新たに DNPH 誘導体が形成されたものと考えられる⁽²⁾。保存温度による違いを見ると、濃度が増加するアルデヒド類については、いずれのカートリッジも低い温度の方が濃度上昇が抑制されている。

以上のことから、DNPH カートリッジを用いて排ガス中のアルデヒド類を捕集する場合、排ガスサンプリング後はカートリッジを低温で保存すること、そして速やかにカートリッジから DNPH 誘導体を抽出し、抽出後の溶媒試料を極低温で保存することが望ましいと言える。図 5 に各カートリッジから抽出した溶媒試料を冷凍庫で保存した場合の、各 DNPH 誘導体濃度の経時変化を示す。なお、2-ブタノンについては、保存時間 0 においてほとんど検出されなかったためデータから外している。また、カートリッジ C からはヘキサアルデヒドが検出されなかった。図よりカートリッジ C は濃度上昇率の高い成分が比較的多く、これはカートリッジに酸触媒が添加されていないことや他のカートリッジよりも DNPH 充填量

が少ないことが影響しているものと思われる。カートリッジ A と B についてはいずれの成分も類似の濃度変化を示しているが、A の方が濃度上昇が比較的抑えられている。したがって、以下の実験では排ガスの採取にカートリッジ A を用いることとした。なお、カートリッジ A の溶媒試料の保存 4 時間以内の濃度変化は、アセトンとクロトンアルデヒド以外は概ね $\pm 20\%$ 以内であった。

3.4. 暖機運転中のアルデヒド類濃度変化

供試機関を冷始動後、無負荷暖機運転を 30 分間行い、その間の排ガス中のアルデヒド類濃度の時間変化を調べた結果を図 6 に示す。このデータはカートリッジ A を用いて排ガスを 1 分間サンプリングし、その後速やかにカートリッジから DNPH 誘導体を抽出した溶媒試料を冷凍庫で保存、4 時間以内に分析を行って得られたもので、日を改めて 2 回実験を行っている。DNPH 誘導体の保存安定性等に起因する誤差が含まれるものの、標準物質 (DNPH 誘導体 Mix 標準液) で校正し得られた定量的なデータである。なお、保存時間 0 においてほとんど検出されなかった 2-ブタノンと、溶媒試料での保存性安定性の低いクロトンアルデヒドはデータから除外している。また、図 6 には排ガスを別途テドラバッグに採取し、

ガスクロマトグラフィー (GC: Gas Chromatography) (島津製作所, GC-14B) で求めた低級炭化水素 (メタン, エタン, エチレンおよびプロピレン) の濃度も併せて示す。

燃料の熱分解生成物である低級炭化水素は始動直後が最も高く、暖機が進むにつれ濃度が低下する。濃度はエチレンが終始最も高く、次いでメタン, プロピレン, エタンの順であった。これに対し、同様に燃料の熱分解に起因する生成物であるアルデヒド類は始動直後から 5 分後にかけては濃度が増加, 濃度低下は 10 分以降に見られた。この違いは、主にアルデヒド類と低級炭化水素の水溶性に起因するものと考えられる。すなわち、アルデヒド類は水溶性が高いため、排気経路の冷えている始動初期は排気系壁面の凝縮水への溶解が生じたものと推測される⁽¹⁹⁾。あるいは、両者の排気系壁面への吸着性の違いが影響している可能性もある。また、低級炭化水素についてはいずれの成分も同様の濃度変化であるのに対し、アルデヒド類は成分によっては濃度変化の傾向が異なるのが特徴的である。アルデヒド類の濃度はホルムアルデヒドが最も高く、次いでアセトアルデヒド, アクロレイン, アセトン, プロピオンアルデヒドの順であった。なお、アセトアルデヒドは始動から 10 分以降の排ガスでは検出されなかった。

3.5. 臭気官能評価

岡安ら⁽²²⁾は臭気を構成する各成分の濃度 C_i を、その臭覚閾値 Th_i で除して得られる値を刺激量 $X_i (=C_i/Th_i)$ とし、この値と三点比較式臭袋法で得られる臭気濃度との相関を調べ、有意性を見出している。そこで、各アルデヒド類について図 6 にプロットしたデータの平均値を表 3 の臭覚閾値で割り、同様に刺激量を求めてみた。その一覧を表 6 に示す。なお、ベンズアルデヒドと *p*-トルアルデヒドについては閾値データが見当たらず、刺激量を求めることができなかった。表より、始動 10 分後まではアセトアルデヒドの刺激量が特に大きいことが分かる。なお、閾値以上の濃度での臭いの強さの伸びは

Table 6 Stimulus quantity of each aldehyde

| Compound | Stimulus quantity | | | | |
|------------------------|-------------------|---------|----------|----------|----------|
| | 0 [min] | 5 [min] | 10 [min] | 20 [min] | 30 [min] |
| Formaldehyde | 25.22 | 27.45 | 25.59 | 15.67 | 13.38 |
| Acetaldehyde | 1053.13 | 1064.69 | 478.18 | 0.00 | 0.00 |
| Acrolein | 294.45 | 289.51 | 233.52 | 135.25 | 112.99 |
| Acetone | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.00 |
| Propionaldehyde | 525.98 | 510.18 | 387.29 | 212.91 | 167.25 |
| Methacrolein | 17.28 | 16.37 | 17.03 | 6.06 | 6.37 |
| Butyraldehyde | 324.03 | 339.53 | 257.85 | 107.08 | 72.24 |
| Benzaldehyde | — | — | — | — | — |
| Valeraldehyde | 327.94 | 354.64 | 288.82 | 159.71 | 153.72 |
| <i>p</i> -Tolualdehyde | — | — | — | — | — |
| Hexaldehyde | 285.91 | 385.75 | 371.69 | 202.64 | 172.78 |

Table 7 Odor rating scale

| Intensity rating | Category description |
|------------------|----------------------|
| 0 | No odor |
| 1 | Faint |
| 2 | Distinct |
| 3 | Strong |
| 4 | Very strong |

物質により異なるため、刺激量が臭いの強さへの寄与度を表すとは限らないが、始動 10 分後までの排気臭に及ぼすアセトアルデヒドの影響が比較的大きいことを示唆している。

DNPH カートリッジのサンプリングライン近傍に排ガス取り出し口を設け、そこから排ガスの臭いをパネラーが直接嗅ぐ臭気官能評価を行った。4 名のパネラーが、表 7 に示す 5 段階の基準で冷始動後の暖機運転中の臭気強度を評価した結果を図 7 に示す。各プロットは 4 名のパネラーによる評価の平均値を示している。また、図 6 に示したアルデヒド類濃度の、各時間における個々の成分の平均値の総和も同図に示す。なお、臭気強度は臭気成分濃度の対数に比例 (ウェーバー・フェヒナーの法則) することから、アルデヒド類濃度のグラフ縦軸は対数目盛としている。

臭気強度は始動直後から 5 分後にかけて上昇し、その後暖機が進むにつれ徐々に低下する。一方、総アルデヒド類濃度については始動直後から 5 分後にかけての増加はわずかであるが、5 分以降の減少については臭気強度の変化と類似している。また、臭気官能評価では、複数のパネラーから時間によって臭い質が異なるとのコメントがあった。図 6 から分かるように、アルデヒド類濃度の時間変化は個々の成分で異なるため、このコメントは各時間で排ガスの臭いの成分比が変化したことを反映したものと理解できる。

前述の通り臭気物質の濃度による臭いの強さの伸びは物質により異なるほか、複合臭には臭いの相互作用 (相乗・相殺効果等) が働く場合もあることが知られている⁽²³⁾。さらに、ディーゼル排ガス中には本研究で分析対象とした 13 成分のアルデヒド類以外にも臭気物質が存在するため、これらの要因が始動直後から 5 分後にかけての臭気強度と総アルデヒド類濃度の傾向の相違等に少なからず影響していると推測される。このように、若干の相違は見られたものの、臭気強度と総アルデヒド類濃度との全体的な変化傾向は類似していることから、アルデヒド類濃度は臭気官能評価における定量的な指標になり得ると考えられる。

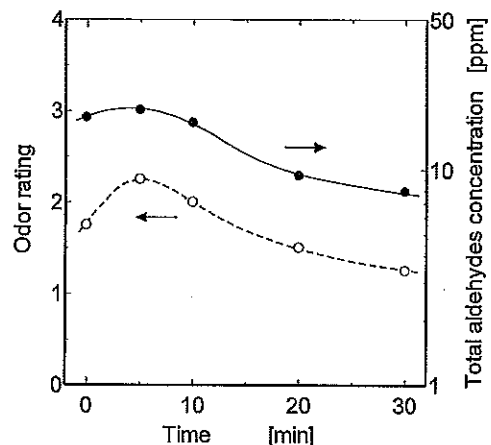


Fig.7 Odor rating and total aldehydes concentration

4. おわりに

低温条件下で冷始動させたディーゼル機関の排ガスを DNPH カートリッジに直接採取し、捕集したアルデヒド類の DNPH 誘導体の保存安定性を調べた。そして、冷始動後の暖機運転中の排ガスに含まれるアルデヒド類濃度を求めるとともに、排ガスの臭気官能評価を行った。以下に得られた主な知見を述べる。

- (1) DNPH カートリッジに捕集試料を保存すると、多くの成分は時間経過に伴い分析時の濃度が減少する。いくつかの成分については、低い温度で保存すると濃度減少が抑制される。
- (2) 排ガスをサンプリング後、DNPH カートリッジから速やかに抽出した溶媒試料を保存すると、多くの成分は時間経過に伴い分析時の濃度が増加する。溶媒試料は、低温で保存すると濃度増加が抑制される。
- (3) 捕集試料のカートリッジおよび抽出溶媒による保存ともに、使用するカートリッジの種類で保存安定性が異なる。
- (4) ディーゼル機関の低温始動後の排ガスの臭気官能評価値とアルデヒド類濃度の時間変化を比較すると、始動 5 分以降については変化傾向が類似している。

謝 辞

本研究の実施にあたり、いすゞ自動車(株)山田広行氏ならびに本学学生 柴田学君(現:北海道旅客鉄道株式会社)、川端大貴君、末松幸倫君の協力を得た。また、実験装置の運用では北見工業大学技術部 橋本晴美氏にご助力いただいた。ここに謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 横田久司, 田原茂樹, 上野広行, 坂本和彦: 連続再生式 DPF の排出ガス低減効果等について, エアロゾル研究, Vol.18, No.3, p.185-194 (2003)
- (2) 村上雅彦, 木下輝昭, 岡村整, 横田久司: コールドおよびウォームスタート時における小型ガソリン車排出ガス中の有害成分排出実態の解明, 東京都環境科学研究所年報, p.34-41 (2007)
- (3) J.-H. Tsai, S.-Y. Chang and H.-L. Chiang: Volatile Organic Compounds from the Exhaust of Light-duty Diesel Vehicles, Atmospheric Environment, Vol.61, p.499-506 (2012)
- (4) 川崎由美子, 秋山賢一: 自動車排出ガス分析の精度と信頼性—その 3 アルデヒド分析前処理の信頼性—, 自動車研究, Vol.23, No.5, p.265-2267 (2001)
- (5) 中山明美, 秋山賢一: 自動車排出ガス分析の精度と信頼性—その 5 アルデヒド分析誤差要因の検討—, 自動車研究, Vol.24, No.3, p.115-120 (2002)
- (6) 秋山賢一, 中山明美: 自動車排出ガス分析の精度と信頼性—その 7 アルデヒド分析の不確かさの算出—, 自動車研究,

Vol.24, No.4, p.141-146 (2002)

- (7) 中山明美, 萩野浩之, 佐々木左宇介, 秋山賢一: 自動車排出ガス分析の精度と信頼性—その 10 DNPH カートリッジブランク値の調査—, 自動車研究, Vol.30, No.12, p.673-677 (2008)
- (8) K. Akiyama and A. Nakayama: Study on Reliable Automotive Exhaust Acrolein Collection Method, SAE Paper 2010-01-2207 (2010)
- (9) 塩崎忠一, 大谷哲也, 上光勲, 大西孝博: 直噴式ディーゼルエンジンの白煙と臭いの研究, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.912-3, p.57-60 (1991)
- (10) 前田啓, 鶴賀文子, 加地浩成: メタノール車排出ガス中のアルデヒド測定に及ぼすサンプリング条件の影響, 自動車技術会論文集, Vol.26, No.3, p.51-56 (1995)
- (11) 中島徹: 自動車排出ガス中の有害大気汚染物質の測定上の問題点について, 自動車研究, Vol.18, No.12, p.527-533 (1996)
- (12) 自動車技術会: ガソリンエンジン・ディーゼルエンジン排出ガス中のアルデヒド類測定方法の検討, JASO テクニカルペーパー, No.TP-06004 (2007)
- (13) 永田好男, 竹内教文: 三転比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果, 日本環境衛生センター所報, No.17, p.77-89 (1990)
- (14) 鍵直樹, 池田耕一, 柳宇, 長谷川あゆみ: DNPH カートリッジによる室内アルデヒドの分析精度の実態調査, 日本建築学会技術報告集, Vol.15, No.29, p.163-166 (2009)
- (15) California environmental protection agency, air resources board: Standard Operating Procedure for the Determination of Aldehyde and Ketone Compounds in Automotive Source Samples by High Performance Liquid Chromatography, No. MLD 104 (2006)
- (16) 萩野浩之, 中山明美: 酸触媒を用いない DNPH 誘導体化/高速液体クロマトグラフィーによる環境大気中アクロレインの定量, 分析化学, Vol.59, No.3, p.251-256 (2010)
- (17) S.S.H. Ho, H.S.S. Ip, K.F. Ho, W.-T. Dai, J. Cao, L.P.T. Ng: Technical Note: Concerns on the Use of Ozone Scrubbers for Gaseous Carbonyl Measurement by DNPH-Coated Silica Gel Cartridge, Aerosol and Air Quality Research, Vol.13, No.4, p.1151-1160 (2013)
- (18) K. Akiyama and A. Nakayama: Analysis of Low Concentration Aldehyde and Ketone Compounds in Automotive Exhaust Gas by New Collection Reagent, SAE Paper 2005-01-2152 (2005)
- (19) 池浦太莊, 柳川正男, 大野ちづ子: 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲル法によるアルデヒド類測定における二酸化窒素の影響, 大気環境学会誌, Vol.36, No.4, p.195-207 (2001)
- (20) 中山明美, 萩野浩之, 利根川義男, 佐々木左宇介: アルデヒド・ケトン類測定におけるアセトニトリル溶媒代替法の検討, 自動車研究, Vol.32, No.12, p.709-715 (2010)

- (21) 長野早実, 畑野茂和:自動車排ガス中の極微量成分測定技術の開発, 三菱重工技報, Vol.35, No.3, p.206-209 (1998)
- (22) 岡安信二, 永田好男, 長谷川隆, 重田芳廣:悪臭調査における物質濃度と官能試験値との関係, 日本環境衛生センター所報, No.6, p.89-96 (1979)
- (23) 山川正信, 西田耕之助, 本田常夫:官能試験法による臭気の評価(複合臭気における構成成分間の相互作用について), 大気汚染学会誌, Vol.14, No.1, p.1-11 (1979)