

自動車の排気ガス問題

京都大学工学部 庄 司 光*

自動車の排気ガスは古くからその含有する一酸化炭素による交通巡査の一酸化炭素中毒の研究・調査が行われたが、最近においては自動車の排ガスによる大気汚染、とくに、スモッグ形成の要因として関心が持たれている。アメリカのロスアンゼルスにおいては、主として自動車の排気ガスによるスモッグの対策のために排ガス除去装置の研究法的規制が進んでいる。なおスモッグは工業汚染でよごされた自然霧、すなわち煙と霧の混合である。スモッグにはロンドン型とロスアンゼルス型とがあるが、ロスアンゼルス型は正確にはスモッグでなく煙霧である¹⁾。煙霧は乾燥した小さい塵埃で肉眼には見えない。しかし全体として視程を悪くし、空気を濁らし乳白色とする。背景が濃暗色のときには青味をおびるが、明るい背景のときは黄色またはだいたい色をしている。

1. 一次汚染物と二次汚染物

一次汚染物は反応性物質と非反応性物質に分類される。前者は不安定で大気中にある他の汚染物と化学反応をおこし易いか、あるいは触媒として他の汚染物間の反応を促進する汚染物であり、後者は反応しないが、反応速度のおそい比較的安定な汚染物である。温度、圧力および湿度の変化によって単に物理的な状態を変えるものや単純な酸化物をつくるものは非反応性物質に分類しておく。

都市大気中での二次反応系についての知見は、ロスアンゼルス・スモッグの原因、作用の調査によってはじめに得られた。ロスアンゼルス問題以前には、多くの大気汚染物は汚染源から排出された非反応性物質と考えられていた。大気中にある亜硫酸ガス、硫酸ミスト、一酸化炭素、炭酸ガス、炭素粒子、飛塵などの非反応性物質は燃料中の硫黄と炭素に由来する。しかし、ロスアンゼルス問題においては、アルデヒド、有機酸、有機過酸化物質およびオゾンのようなガス、蒸気は既知の大気汚染源からは排出されたものとしては説明出来ない濃度で存在することが分った。多量の炭化水素が大気中に放散されることは分っていたが、炭化水素は比較的無害な炭酸ガスと水に分解すると信ぜられていたので、その行方は

注意されなかった。眼の刺激、植物障害および視程減少の原因である大気中の汚染物と既知の大気汚染物との関係は不明であった。亜硫酸ガスは低濃度で植物障害と眼の刺激をおこすことが分っていたので、問題にされていたが、測定した濃度が低くて、亜硫酸ガスを加害物とするには証拠が不十分であった。アクロレインおよびホルムアルデヒドのような眼を刺激する物質もすべて眼刺激を説明するに足りるに十分な量は見出されなかった。

A. J. Hagen-Smit 博士が1953年にはじめて、ロスアンゼルスにおいて発生するスモッグの特有な機構を明らかにした²⁾。すなわち、二酸化窒素と有機ガス、主としてオレフィン系炭化水素との混合物の紫外線照射によってオゾンと植物障害をおこす場合が生ずるを見出した。

Hagen-Smit らのその後の研究によって、視程減少や眼刺激などのロスアンゼルス・スモッグのすべての作用を再現する合成スモッグが、実験室内での窒素酸化物と炭化水素との太陽光線の下での反応から創造された³⁾。このようにしてロスアンゼルス・スモッグの場合の基本的な反応性物質は明らかになったが、眼刺激と植物障害をおこす汚染物とその精密な化学反応は未だ明らかでない。次のような一連の反応がおこることが分っている。

(1) 有機物（炭化水素）と二酸化窒素の光化学的分解から生じる酸素原子との一次反応、(2) 新しく形成されたオゾン、有機物ならびに自由ラジカルや自由原子のような分子化合物の分解成分は次の反応に役立つだけでなく典型的なスモッグ作用を生じる、(3) アルキル亜硝酸塩、炭酸ガス、ホルムアルデヒド、蟻酸および大気の酸化力に役立つと考えられる物質を生ずる反応がある。⁴⁾

2. ロスアンゼルス・スモッグ

ロスアンゼルス・スモッグの光化学的な形成反応にあずかる二つの汚染反応物質は、ある種の炭化水素と窒素酸化物で、この両者はガスまたは蒸気の形で放出される。一般には、4個以上の9個以下の炭素原子をもつ炭化水素がスモッグ反応に関係し、そのうちでも不飽和炭化水素の一つであるオレフィン系がもっとも重要である。その他、側鎖のあるパラフィン系、種々の芳香族および中間反から生ずるある種の炭化水素誘導体が種々の程

* 衛生工学教室教授

度で反応する⁹⁾。

オレフィン系の最大の源泉は自動車の排気パイプおよびキャブレターから放出される未燃焼のガソリンである。自動車に使用するガソリンの7%が未燃の状態で大気中に放出される。炭化水素と窒素酸化物は排気ガス中で混合し、この混合物が太陽光線に曝露されると、急速なスモッグ形成反応がおこる。炭化水素は石油製品、有機溶剤の蒸発によっても大気中に放出され、これらの製品から蒸発する速度はその蒸気圧に比例する。

窒素酸化物——主としてNOとNO₂——とは燃焼時のように高温でNとOとが結合して出来る無機物である。排気ガス中に出来るNOは酸化されてNO₂となり、一方NO₂は太陽光線を吸収して分解し酸素を遊離する。酸素原子の一部は酸素分子(O₂)と反応してオゾン(O₃)を形成し、他のものは有機物、水蒸気と反応して遊離ラジカルや中間反応物質をつくる⁵⁾。すなわち、窒素酸化物は有機物の光化学的酸化に働要な酸素原子を供給する。

ゴムのクラッキング (Cracking) をおこすオゾンは別として、他の大気汚染の影響——眼の刺激、視程減少、植物傷害——のそれぞれは違った反応生成物によっておこるが、未だどれであるかは確定していない。そこで、スモッグの全体としての反応性のインプックスとしては汚染大気の酸化力を示す。total oxidantを用いる。

Total oxidant にはオゾン、ある種のペルオキサイドと微量の酸素原子が含まれ、これらは中間反応や二次反応によって出来る。Total oxidant は中性のヨードカリ試薬中に汚染空気を送ったときに遊離されるヨード量によって決定される。

大気中汚染物の濃度は汚染物が汚染地域に放出される速度と汚染空気とその地域に停滞する時間の関数である。ロスアンゼルスでは、汚染物は形成されたのち、光

表 1 ロスアンゼルスの大気汚染レベル

汚 染 物	汚染範囲 p. p. m (容量)		最大値
	スモッグの日	スモッグのない日	
アルデハイド	0.05—0.60	0.05—0.60	1.87
一酸化炭素	8—60	5—50	72.0
炭化水素	0.20—2.00	0.10—2.00	4.66
窒素酸化物	0.25—2.00	0.05—1.30	2.65
oxidant	0.20—0.65	0.10—0.35	0.75
オゾン	0.20—0.65	0.05—0.30	0.90
亜硫酸ガス	0.15—0.70	0.15—0.70	2.49
浮遊塵埃(黒化度)	5.0—15.0	4.0—14.0	24.8

- 註 1. スモッグの日は眼の刺激のはげしい日とする
 2. スモッグのない日は眼の刺激のない日とする
 3. 浮遊塵埃の黒化度の単位

化学反応をおこす十分な長時間——普通一日4—6時間——だけで停滞する。ロスアンゼルスにおけるスモッグの日とスモッグのない日の大気汚染レベルを表1に示す⁹⁾。

3. 自動車の排気ガス⁷⁾

ロスアンゼルスでは約300万台の自動車が平均、一日当たり2ガロンのガソリンを消費する。エンジン運転とガソリンの生産、貯蔵、配給に伴う損失のために毎日、2,000トン以上の炭化水素、約9,700トンの一酸化炭素、450トンの窒素の酸化物および少量の他の燃焼産物が大気中に放出される。製造場、動力発生場および他の汚染源から放出される同種類の汚染物質の量と比較すると、ロスアンゼルスにおける自動車運転とこれに関連する燃料施設はこの大気中に排出される全炭化水素の80%、一酸化炭素の約90%と窒素酸化物の半分以上を賄っていることになる。

ロスアンゼルス・スモッグが炭化水素と窒素酸化物と光化学反応によって形成される点からみて、大気汚染問題に関連しては自動車の演ずる役割は大きい、とくにガソリン蒸気とエンジン排気が重大である。

ガソリン車には汚染大気へ逃がすいくつかの開口部がある。すなわち、排気パイプのほかに、キャブレターとタンクの燃料系もガソリン蒸気の排出を許すような構造であり、クランクケースの開口部からもブローバイ (blowby) の形で担当量の損出がおこる。ブローバイは従来は重要と考えられていなかったが、現在は自動車からの全損失の大きな部分とされている。General Motors の報告によれば、極めて最近の研究で、この炭化水素蒸気が汚染負荷の真の要因であると。Los Angeles Air Pollution Control District の研究によれば、クランクケース開口部がエンジン排気の炭化水素の約半分を放出することが分ったが、これらの研究によつて自動車の汚染源対策に新しい見方が導入された。表2は自動車から排出される各汚染物の割合を示す。

一酸化炭素はスモッグの光化学的形成には関係はないが、排気ガス中に多量存在し、また毒性が大きいために一次汚染物として重要である。以上のことから、ロスアンゼルスにおいて、スモッグと高濃度の一酸化炭素をなくし、大気の刺激的で危険な状態を除くためには、自動車による汚染を減じなければならないことが分る。この地域ではスモッグに変わる物質の $\frac{3}{4}$ と一酸化炭素の $\frac{9}{10}$ が自動車から発生している。

ロスアンゼルス汚染地区でオゾン、亜硫酸ガス窒素の酸化物および硫黄の酸化物の監視を行ない、表3に示すような種々の警報段階を設けている。

表 2 自動車の排気ガス——ロスアンゼルス⁶⁾

発 生 個 所	炭 化 水 素			一 酸 化 炭 素			窒素酸化物 (NOx)		
	トン／日	割合 (%)	すべての汚染源からの排出物全量に対する割合	トン／日	割合 (%)	すべての汚染源からの排出物全量に対する割合	トン／日	割合 (%)	すべての汚染源からの排出物全量に対する割合
排 気 ガ ス	1,000	59—66	45—50	8,850	69+	91	450	99+	64
蒸 発 (燃料系から)	0—200	0—13	0—9	0	0	0	0	0	0
クランク・ケースのブローバイ	500	29—33	23—25	?	>1	>1	?	>1	>1
総 量	1,500—1,700			8,850			450		

註 すべての汚染源からの排出物全量：炭化水素2,000—2,200トン／日．一酸化炭素
9,720トン／日．Nox 700トン／日

表 3 人気汚染物に対する警報段階
(ロスアンゼルス)

汚 染 物	警 報 段 階			警 報 を 出 し た 回 数			
	第1	第2	第3	年	第1	第2	第3
一酸化炭素	100	200	300	1955	15	0	0
窒素の酸化物	3	5	10	1956	10	0	0
硫黄の酸化物	3	5	10	1957	1	0	0
オゾン	0.5	1.0	1.5	1958	8	0	0
				1959	4	0	0
				1960	2	0	0

第1段階の警報は警告的なものであり、第2、第3段階の警報は規則によって緊急措置をとることになっている。

植物の障害をおこす汚染物の監視のためには、試験箱で育てた植物を毎日スモッグに曝露して、葉の傷害を測定する。この測定には *Poa annua* (すずめのかたびら) と *Petunia* (つくばあさがおの類) を用いる。眼の刺激

毎は1時間毎に質問用紙に書かせ、その結果を汚染物濃度、天候と対照する。

M. A. Elliott らが種々のエンジンをもつバスの排気バスの排気を測定した⁸⁾。その成績を表4に示す。遅速と減速のときに炭化水素およびアルデハイドの排出量が多い。

炭化水素は化学的にはつぎのように分類される。

表 4 ディーゼル、ガソリンおよびプロパンエンジン車の各乗合バスからの排気成分

運 転 条 件		一酸化炭素 % (vol)	窒素酸化物 ppm	ホルムアルデヒド ppm	炭化水素 ppm
遅速	ディーゼル	0.0	59	9	390
	ガソリン	11.7	33	30	4,830
	プロパン	5.1	47	30	2,410
加速	ディーゼル	0.05	849	17	210
	ガソリン	3.0	1,347	16	960
	プロパン	3.5	1,290	18	390
巡航	ディーゼル	0.0	237	11	90
	ガソリン	3.4	653	7	320
	プロパン	1.75	2,052	23	330
減速	ディーゼル	0.0	30	29	330
	ガソリン	5.5	18	286	16,750
	プロパン	4.2	56	172	19,030

表 5 実験に用いたエンジンと、運転条件、排出炭化水素

機 種		ガソリンエンジン JH-4				ディーゼル、エンジン KE-31			
気 筒 数		4				4			
給 排 気 量 cc		2199				2199			
回 転 数 rpm		600	1800	2400	3000	600	1800	2400	3000
荷 重 kg		0	13.8	19.6	18.9	0	13.9	17.2	16.3
出 力 HP		0	24.8	49.0	56.7	0	25.0	43.8	48.8
排 気 温 度 °C		270	595	64.8	68.2	125	42.0	570	620
排 気 量 m ³ /min		1.32	3.96	5.28	6.60	1.32	3.96	5.28	6.60
各 種 炭 化 水 素	飽 和	2371	1718	1173	850	881	535	333	301
	不飽和	1456	991	693	529	617	385	274	167
	芳香族	47	36	25	20	61	50	41	35
	合 計	3874	2745	1891	1399	1559	950	648	503
ppm									

(1) パラフィンまたは飽和鎖状炭化水素 (C_nH_{2n+2})
……メタン (CH_4), プロパン (C_3H_8), イソペンタン
(C_5H_{12}), ヘキサン (C_6H_{14}) など.

(2) ナフテンまたは飽和環状炭化水素……サイクロペン
タン (C_5H_{10}), サイクロヘキサン (C_6H_{12}), メチ
ルサイクロヘキサン (C_7H_{14}) など.

(3) オレフィンまたは不飽和鎖状炭化水素……エチ
レン (C_2H_4), プロピレン (C_3H_6), ペンテン (C_5H_{10}),
ヘキセン (C_6H_{12}), イソオクタン (C_8H_{16})

(4) 芳香族または不飽和環状炭化水素……ベンゼン
(C_6H_6), トルエン (C_7H_8), ナフタレン ($C_{10}H_8$), ベ
ンツピレンなど.

最近京大工, 衛生工学教室で, ガソリン, エンジン,
ディーゼル, エンジンの運転条件を変えて, 排気ガス
の成分をガス, クロストグラフによって分析した. その成
績を表5, 図1に示す. (庄司光, 山本剛夫, 西田耕之
氏, 1963)

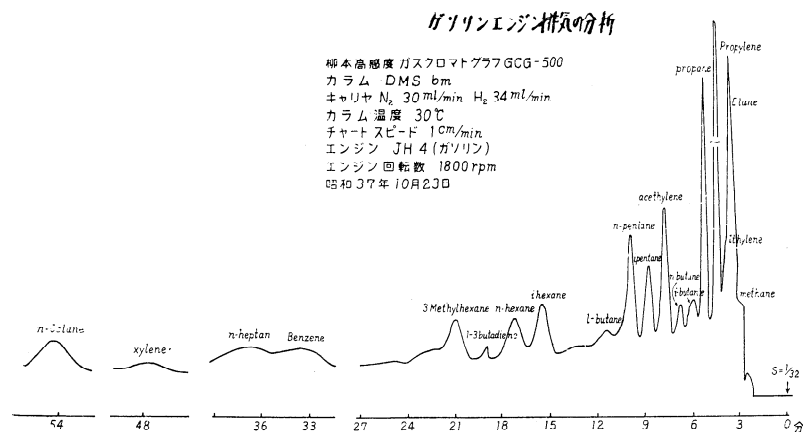


図 1

4. 対 策

自動車排気ガスを制御するには次のような方法が考案
され, あるいは研究中である.

1. 排気ガス中の未燃焼汚染物に対する直火式の後燃
焼器 (direct-flame afterburners)
2. 排気ガス中の未燃焼汚染物に対する触媒型のマフ
ラー
3. 減速時にエンジンに流れる燃料を防止する燃料遮
断装置
4. 減速サイクル時に燃焼を強めるために取入口に十
分空気が流入するようにする真空度制限装置
5. 窒素の酸化物を酸素, 窒素および一酸化炭素に変
換するために vanadium pentoxide のようなもの
を利用する窒素酸化物を減少させる装置
6. 少量の冷却した排気ガスをエンジンに再循環させ

ることによって二酸化窒素を減少させる.

7. クランク・ケースからの “blowby” を再循環す
る.
8. ガソリンのオレフィン含量を減少することによ
って不飽和炭化水素のスモッグ形成作用を弱めるよ
うにガソリンの組成を変更する.

ロスアンゼルスでは規則によってガソリンの組成に制
限が加えられ, 1960年6月30日以後は Bromine 数 30
(13%) 以上, 1961年12月31日以後は Bromine 数 (12
 $\frac{1}{2}$ %) 以上の自動車燃料用ガソリンの販売を禁じてい
る. 一方, 1960年4月15日にカリフォルニア州は自動車の
排ガス制御装置をつけなければならないという法律を制
定した.

5. 排気ガスの毒性

自動車の排気ガスおよびそれから生じる光化学反応の
生成物による大気汚染の健康に及ぼす影響についての研

究が最近盛んである. 排ガスによって汚
染された大気中に存在する個々の汚染物
の毒性については, Kotin, P., and
Thomas, M. (Arch. Indust. Health
16; 411, 1957), Stokinger, H. E.
(Arch. Indust. Health 15; 181,
1957——オゾンと窒素の酸化物), Sche-
el, H. E. et al (J. Appl. Physiol, 14
; 67, 1959——オゾン), Amdur, M. O.
(Int. J. Air Pollut, 3; 201, 1960
——ホルムアルデヒド, 蟻酸のみ, お
よびそれらと食塩のエアロゾルとの共

存) がある. ここには, Sheldon D. Murphy などが自
動車排気ガスによって汚染された大気について, おこな
った実験結果を紹介しよう⁹⁾. 排気ガスを希釈し, これ
に紫外線 (3,000~4,500Å) を照射, または非照射した
大気に被検動物を曝露した. 地域社会で存在する濃度レ
ベルからその10倍までの範囲の自動車排気ガスに汚染さ
れた大気に曝露されると生理機能に, いくつかの変化が
おこる. 紫外線に照射された大気は照射されないものと
比較して同じ程度の濃度でも大気は照射されないものと
比較して同じ程度の濃度でも作用力が強い. 紫外照射に
あうと NO とオレフィンが減少して, アルデヒド,
NO_x と total oxidant が増加する. 実験動物の肺換気機
能, 自由活动と肺の傷害をおこしている. 動物の死亡率
が, 排気ガスによって汚染された大気的作用の鋭敏なイ
ンデケータートなった. これらの影響の多くは動物を清
浄な空気のところにもどすと急速に元にもどった.

この研究で用いた最高濃度は普通の環境で記録された

汚染負荷より高い。しかし、中等程度の汚染の実験に用いた oxidant と炭化水素の濃度は汚染地域社会の大気中にある程度のものであり、低濃度の汚染実験に用いたものは普通の地域社会の汚染水準の範囲のものである。この濃度は、曝露の動物に及ぼす影響がこの実験に用いた方法で見出される国値 threshold level に近いものである。この実験で観測された排気ガスの影響は直ちに慢性的影響、または人間に及ぼす影響まで拡大することは出来ない。しかし、肺の換気抵抗の増加と慢性の肺気腫 (emphysema) の発生の増大との関係、ANTU (α -naphthylthiourea) を propylene glycol に溶かしたもので肺に傷害をおこしたハツカネズミ (肺水腫をおこしている) と同様な肺疾患のあるものに対して自動排気ガスによる死亡がたかまること、動物、人間の能率低下などがこの実験結果から予測される。他の化学物質の存在が一酸化炭素に対する感受性に影響することなどもこの実験から予測される。

この研究では、自動車排気ガスの影響のすべてについて原因物質を明らかにすることは出来ていないが、肺換気機能の変化は排気ガス中のアルデヒド含量のもっとも相関が高い、光化学反応で生成する物質もこの作用に関与していることであろう。

P. Kotin は汚染大気中に発がん物質の存在することを示した¹⁰⁾。これらの物質は呼吸することによって人間にがんを発生するに十分な量だけ、空気中にあるのか否かは未だ分っていない。汚染空気中にある発がん物質は (1) benzo [α] pyrene, dibenzoanthracene および類似化合物などの有機性発がん物質 (2) 発がん性のある金属とその化合物である。benzo [α] pyrene による汚染量は汚染源が主として石炭である都市の方が汚染源が石油燃焼である都市より大きい¹¹⁾。鈴木昭は札幌市を中心とする道中数都市において冬季6ヶ月にわたり、大気中に存在する浮遊 Smoke ならびに降下ばいじん中の 3 : 4 benzpyrene を測定した¹²⁾。札幌市の浮遊 Smoke 中の 3 : 4 benzpyrene は都心部の1月の成積は英国のロンドンには及ばないが、Sheffield, Camnock およびその他の都市より多いと。

内燃機関排気ガス中の発がん性炭化水素の研究としては、Kotin, P. et al が行なった据付ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンについて、その回転数および負荷の変化が発がん性炭化水素発生に及ぼす影響、動物を使つての発がん実験が有名である¹³⁾¹⁴⁾。角田文男は自動車の走行状態について、排ガス中の 3 : 4 benzpyrene の測定を行なった¹⁵⁾。実験にはガソリン車大型 (Willys—Motor CJ—3B ジープ)、小型 (日産ジュニア B—4 2 型車)、ディーゼル車 (いすゞ DA 120 型トラック) を用

いた。ガソリン車は単位排気ガス (1m^3) 当り小型車では $0.8\text{—}4.8\mu\text{g}$ 、大型車では $6.0\text{—}29.0\mu\text{g}$ の benzpyrene を発生し、1分間の benzpyrene 排出量は小型車では $0.6\text{—}7.8\mu\text{g}$ 、大型車では $9.9\text{—}33.7\mu\text{g}$ である。加速、減速の時 benzpyrene の発生量は最大となる。ディーゼル車の排気では、黒煙排出時には、とくに多量の benzpyrene を発生し、排気ガス 1m^3 当り最高 $64.2\mu\text{g}$ となったことがある。

自動車排気ガス中には非常に多数の微粒子を含む、数の上からいうとほぼ 70% が $0.02\text{—}0.06\mu$ である。重量では 1.0μ 以下の粒子は全微粒子の 5% 以下を占めるに過ぎない。微粒子は無機化合物と高分子有機化合物よりなり、燃焼ガソリンに対して $0.22\text{—}3.2$ 平均 0.78mg/gm の割合で発生する¹⁶⁾。

自動車から排出される微粒子のうち重要なものは高圧縮のエンジンにアンチ・ノック性を与えるために燃料に加えると tetraethyl lead である。

文 献

- 1) 庄司光 ; 環境の衛生学 p. 74 光生館昭37.
- 2) Haagen-Smit, A. J. ; Ind-Eng. Chem. 44 p. 13 42 1952.
- 3) Haagen-Smit, A. J. et al ; Ind. Eng. Chem. 45 p. 2086 1953.
- 4) Pickinson, Janet E. ; 52nd Annul Meeting, Air Pollution Control Association, Los Angeles, June 1959.
- 5) Johnstone, H. S. ; Ind. Eng. Chem. 48 p. 1488 1956.
- 6) Mervin I. Weisburd et al ed. ; air pollution Control Field Operations Manual p. 31 U.S. Dept, Health, Education and Welfare 1962.
- 7) Leslie A. Chambers ; Seymour, M. Farbes et al ed. The Air We Breathe p. 188 Charles, Thomas 1961.
- 8) 伊本疆自編 ; 大気汚染と制御 P. 49 地人書館 1961
- 9) Sheldon D. Murphy ; Arch. Environ, Health. 71 (1) p. 66—76 1963.
- 10) John R. Goldsmith ; Arthur Stern ed., Air Pollution vol. 1. p. 372. Academic Press 1962.
- 11) P. Stocks and J. M. Campbell ; Brit. Med. J. 11, 923 1955.
- 12) 鈴木昭 ; 北方産業衛生 18. P. 49. 1958.
- 13) Kotin, P., et al ; A. M. A. Arch. Indust. Hyg. 9, p. 164 1954.
- 14) Kotin, P., et al ; A. M. A. Arch. Indust. Hyg. 11, p. 113 1955.
- 15) 角田文男 ; 北方産業衛生 29 P 35. 昭38.
- 16) Andrew H. Rose ; Arthur Stern ed., Air Pollution vol. 2. p. 40. 1961.