

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^{1),2)}・佐久川弘¹⁾

¹⁾ 広島大学大学院生物圏科学研究科, 〒739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1

²⁾ 現在の所属 滋賀県立大学環境科学部, 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500

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59.7ppbv, 酢酸327ppbv, プロピオン酸12.1ppbv, シュウ酸0.77ppbv (parts per billion by volume) 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10ppmv (parts per million by volume) 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 $3.0 \times 10^9 \text{ g yr}^{-1}$, 酢酸 $5.3 \times 10^9 \text{ g yr}^{-1}$, プロピオン酸 $4.6 \times 10^8 \text{ g yr}^{-1}$, シュウ酸 $7.9 \times 10^7 \text{ g yr}^{-1}$ と見積もられた。さらに一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41%, 酢酸18%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 (Sakugawa *et al.*, 1993; 佐久川ら, 1995; Khare *et al.*, 1999; 三宅ら, 2000), 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 (Yu, 2000) 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 (Kawamura *et al.*, 1985; Kawamura and Kaplan, 1987; Grosjean, 1989; Schults Tokos *et al.*, 1992), 郊外地域 (Talbot *et al.*, 1988; 佐久川ら, 1995), 森林地域 (Talbot *et al.*, 1995; Sanhueza *et al.*, 1996) で行われ, sub-ppbv ~ 十数 ppbv レベルで存在する。また一方, 液相である降水 (松本, 1988; Sakugawa *et al.*, 1993; 佐久川ら, 1995; 三宅ら, 2000; 早坂ら, 2002; Fornaro and Gutz, 2003) や露 (Foster *et al.*, 1990; 竹内ら, 2000; 福崎ら, 2003; Chiwa *et al.*, 2008) については, 数 μM ($\text{M}=\text{mol dm}^{-3}$) から数十 μM 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 (Chebbi and Carlier, 1996; Khare *et al.*, 1999; Yu, 2000)。

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 (Chebbi

and Carlier, 1996; Khare *et al.*, 1999)。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ため、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 (Kesselmeier and Staut, 1999) 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 (Grosjean, 1989)。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 (Kawamura *et al.*, 1985; Kawamura and Kaplan, 1987; Jay and Stieglitz, 1995; Zervas *et al.*, 1999a; Zervas and Tazerout, 2000)、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 (ギ酸, 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0.1mM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10mLとした。この方法での回収率は97%以上と報告されている (佐久川ら, 1995)。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10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450℃、1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, GC-50) を取り付け、このあとバブリング管, トラップ, 流量計, エアーポンプ (イワキ, AP-032Z) 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50℃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ー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、水で冷却した。なお排ガスは流量1.4~1.5L min⁻¹で4分から最長60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, BP 310S) 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黄酸化物、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1mMとした。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 1.8×10^6 L hr⁻¹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50kg hr⁻¹と報告されており (広島県, 2008)、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 kg hr⁻¹であり (広島県, 2008)、本研究で有機酸を採取した焼却炉は、この10分の1~100分の1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1.12m) 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1.5L min⁻¹で、15分と5分を2回ずつ採取した。この際、焼却炉内の温度は、採取時間15分の時は120~240℃、5分の時は190~270℃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, 2000)。

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, IC-7000E) で行った。有機酸のうち、ギ酸および酢酸、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, CHA-E11)、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, ICS-A23) を使用した。測

定方法の詳細は、三宅ら（2000）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 $0.5\mu\text{M}$ 、酢酸 $0.9\mu\text{M}$ 、シュウ酸 $0.03\mu\text{M}$ 、プロピオン酸 $1\mu\text{M}$ だった。分析精度は、各有機酸とも5%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、Model DC-610）またはMilli-Q（Millipore、Milli-Q SP TOC）によって精製させた高純水（ $>18\text{M}\Omega\text{cm}$ ）を使用した。詳細は、三宅ら（2000）および三宅（2000）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 Table 1 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 A-G）は車種および有機酸の種類によって濃度は、sub-ppbv から ppmv 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 1.7ppbv 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 59.7ppbv 、酢酸 327ppbv 、プロピオン酸 12.1ppbv 、シュウ酸 0.77ppbv であった。車種 E ではエンジンオイルの交換の直前（E-1）と直後（E-2）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44%、酢酸が26%、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1.6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 H）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 I-J）では、排気量 50mL の原動機付き自転車（車種 I）と排気量 250mL の中型二輪車（車種 J）についてそれぞれ1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、一般的に濃度は高いことが分かった。中でも車種 I 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 ppm 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 J についても、酢酸はおよそ 10.2ppm とガソリン車、ディーゼル車より30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 I と車種 J の平均濃度はそれぞれ、 701ppbv 、 523ppbv とガソリン車、ディーゼル車の10～50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1998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（ $126\sim 250\text{cc}$ ）／原付一種（ $\sim 50\text{cc}$ ）新型車1998年（平成10年）10月1日以降、継続生産車1999年（平成11年）9月1日以降、小型二輪（ $251\text{cc}\sim$ ）／原付二種（ $51\sim 125\text{cc}$ ）新型車1999年（平成11年）10月1日以降、継続生産車2000年（平成12年）9月1日以降；環境庁、1998）、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もの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（Table 1の7車種、8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 $-0.36\sim 0.035$ 、

Table 1 Concentrations (mean \pm 1 standard deviation) of organic acids in automobile exhaust gases.

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 \pm 10.2	178 \pm 56.1	6.1 \pm 4.1	0.39 \pm 0.18
B	0.98	52316	4	63.4 \pm 17.4	1300 \pm 615	32.1 \pm 8.2	0.68 \pm 0.16
C	0.99	1201	5	84.1 \pm 26.3	388 \pm 297	13.9 \pm 12.1	1.2 \pm 0.5
D	1.33	61600	5	6.7 \pm 1.9	25.8 \pm 27.5	nd	0.11 \pm 0.04
E-1 ^{a)}	1.49	77863	5	155 \pm 27.9	257 \pm 196	7.5 \pm 9.0	1.1 \pm 0.6
E-2 ^{b)}	1.49	77915	4	67.7 \pm 14.6	66.8 \pm 16.0	nd	1.7 \pm 0.7
F	1.83	36685	4	40.3 \pm 2.6	44.6 \pm 11.9	nd	0.28 \pm 0.11
G	1.83	74224	5	22.9 \pm 9.5	355 \pm 356	37.2 \pm 43.2	0.68 \pm 0.24
(B) Diesel engine							
H	3.43	19499	6	410 \pm 132	336 \pm 75	32.9 \pm 10.2	5.4 \pm 1.5
(C) Motorcycles							
I	0.05	5541	5	2960 \pm 1080	15500 \pm 2730	701 \pm 115	7.9 \pm 2.0
J	0.25	22498	4	571 \pm 231	10200 \pm 14400	523 \pm 82.7	0.87 \pm 0.55

nd: Not detected.

a) Before engine oil exchanged.

b) After engine oil exchanged.

走行距離とは -0.12~0.13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 Table 2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、Kawamura *et al.* (1985) および Kawamura and Kaplan (1987) はガスクロマトグラフィー、Zervas *et al.* (1999a) 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、Zervas and Tazerout (2000) 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。Kawamura *et al.* (1985) 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9.3ppbv、酢酸31.8ppbv、プロピオン酸1.22ppbv、また Kawamura and Kaplan (1987) は、シュウ酸についてはガソリン車4.1ppbv、ディーゼル車10.8ppbvと報告している。Zervas *et al.* (1999a) 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0.1~15ppm、酢酸2~40ppm、プロピオン酸0.5~80ppm 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、2~6ppm、4~8ppm、0.4~3ppm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 Zervas and Tazerout (2000) は、天然ガスエンジンの排ガス中有機酸を測定し、ギ酸が0~0.6ppm 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結果では、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。Zervas *et al.* (1999b) および Zervas *et al.* (2001) 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 MTBE (methyl *tert*. buthyl ester; メチル *tert*. ブチルエステル) ではギ酸が、エタノールと 2-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 Zervas *et al.* (2000) 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 (90.6%) 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 (0~0.6ppm) 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。Zervas *et al.* (2000) 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

Table 2 Comparison of organic acids concentrations in automobile exhaust gases determined in this study with reported values.

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	571, 2960	10200, 15500	523, 701	0.87, 7.9	This study

nd: Not detected or not determined

Unit: ppbv.

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 Zervas *et al.* (2001) は、SI (spark ignition) 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。Zervas *et al.* (1999b) および Zervas *et al.* (2001) 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 Table 3 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、シュ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10~100倍程度高く (Khare *et al.*, 1999)、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、Jay and Stieglitz (1995) 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300℃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。

Table 3 Concentrations (mean \pm 1 standard deviation) of organic acids in incinerator exhaust gases.

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

Unit: ppbv.

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：1995年9月～1999年3月、 $n=174$ ）は一降水毎に採取し（三宅ら、2000）、露（採取期間：1996年10月～1998年12月、 $n=45$ ）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、2000）。また大気中ガス態成分（採取期間：1993年9月、10月、12月、 $n=23$ ）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、1994；佐久川ら、1995）。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* L.）、セイヨウヒイラギカシ（*Quercus ilex* L.）、ポンデローサマツ（*Pinus ponderosa*）、ハコヤナギ（*Populus fremontii*）、アメリカヤマナラシ（*Populus tremuloides*）である（Kesselmeier *et al.*, 1997; Martin *et al.*, 1999; Villanueva-Fierro *et al.*, 2004）。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 Fig. 1 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0.35～7.83、シュウ酸/酢酸比の範囲は0.0056～0.88だった。また露においてはギ酸/酢酸比の範囲は0.27～2.15、シュウ酸/酢酸比の範囲は0.0088～0.18だった。大気ガス態はギ酸/酢酸比の範囲は0.061～1.69、また植物の範囲は種ごとに大きく異なったが、0.45～11.5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0.035～1.28、シュウ酸/酢酸比の範囲は0.00037～0.050、ディーゼル車はギ酸/酢酸比が0.75～1.43、シュウ酸/酢酸比が0.012～0.019、二輪車はギ酸/酢酸比が0.038～0.23、シュウ酸/酢酸比が0.000032～0.00077、焼却炉は、ギ酸/酢酸比の範囲は0.24～0.52、シュウ酸/酢酸比が0.0018～0.0058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報告例がある。Talbot *et al.* (1988) は郊外域で約1年4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（11月～2月）を除いた期間でこの比は1より大きく、特に4月～5月と8月～9月に2前後と特に高くなっていた。また Khare *et al.* (1999) 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1より大きく、夜間1以下になる。有機酸濃度の日周変化については、Talbot *et al.* (1988) 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1より小さい値を取ると報告している。Martin *et al.* (1999) によると、ハコヤナギにおけるギ酸/酢酸は5月は2.1、9月は0.54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（Tsuchiya and Naemura, 1998）、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。降水水中の有機酸の起源も、人為活動起源の有機酸の寄与も考えられる（三宅ら、2000）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ることができる。

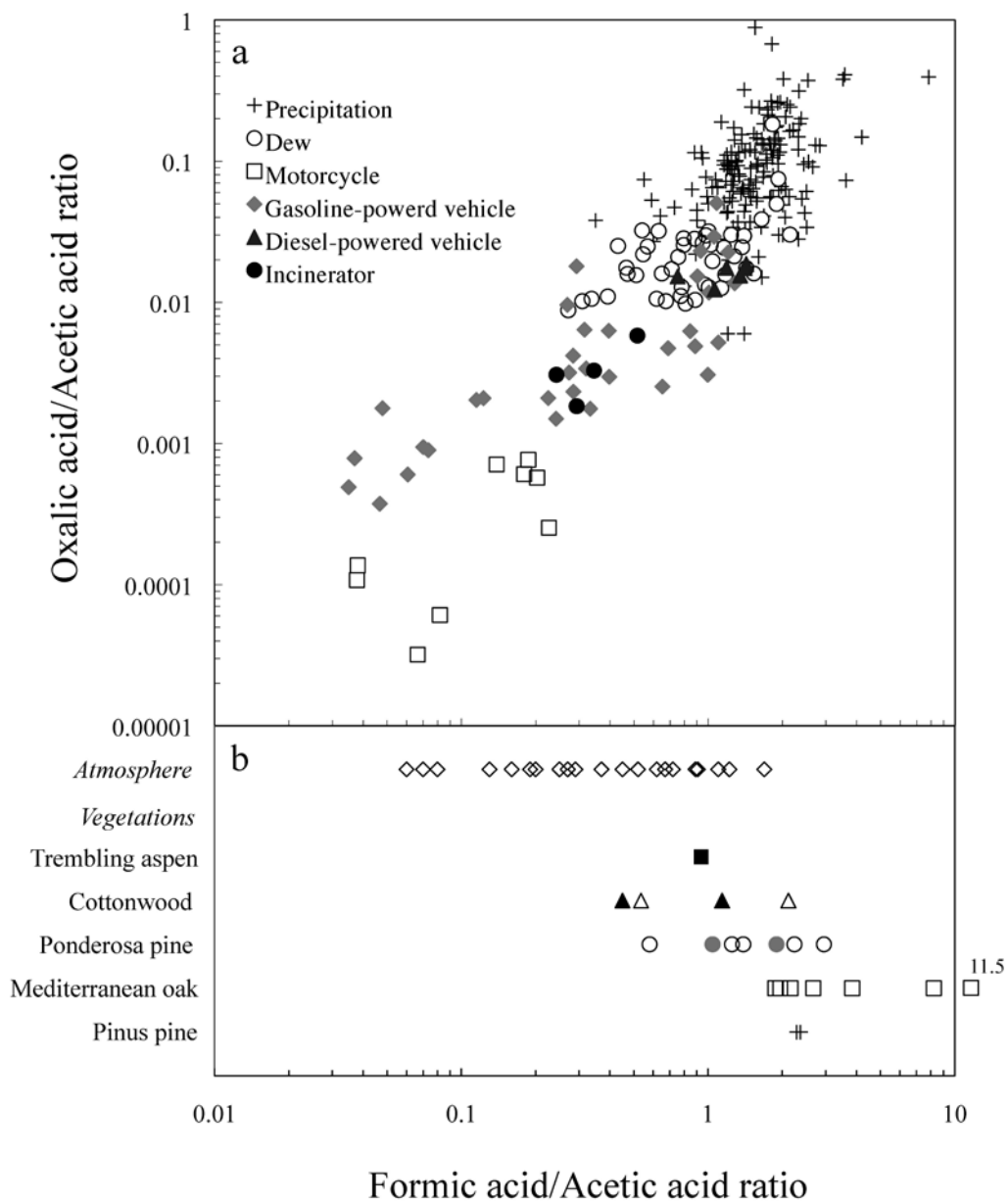


Fig. 1 a. Concentration ratios of formic acid/acetic acid and oxalic acid/acetic acid in automobile and incinerator exhaust gases, precipitation and dew collected in Higashi-Hiroshima, Japan (gray solid diamond, gasoline-powered vehicles (this study, $n=34$); solid triangle, diesel-powered vehicle (this study, $n=6$); open square, motorcycles (this study, $n=9$); solid circle, incinerator (this study, $n=4$); plus symbol, precipitation (Miyake *et al.*, 2000: $n=174$) and open circle, dew (Miyake, 2000: $n=45$)).

b. The ratios of formic acid/acetic acid in the atmosphere of Higashi-Hiroshima, Japan (open diamond: Takeno, 1994; Sakugawa *et al.*, 1995, $n=23$), and emitted directly from various vegetations such as trembling aspen (*Populus tremuloides*) (solid square, Martin *et al.*, 1999, $n=1$), cottonwood (*Populus fremontii*) (open triangle, Martin *et al.*, 1999, $n=2$; and solid triangle, Villanueva-Fierro *et al.*, 2004, $n=2$), ponderosa pine (*Pinus ponderosa*) (gray solid circle, Martin *et al.*, 1999, $n=2$; and open circle, Villanueva-Fierro *et al.*, 2004, $n=5$), Mediterranean oak (*Quercus ilex* L.) (open square, Kesselmeier *et al.*, 1997, $n=7$) and pinus pine (*Pinus pinea* L.) (plus symbol, Kesselmeier *et al.*, 1997, $n=2$).

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 (1) で表すことができる。

$$\text{Emission rate} = \text{Exhaust coefficient} \times N \times \text{Mileage} \quad (1)$$

ここで Exhaust coefficient : 排出係数 (g km^{-1}), N : 自動車台数, Mileage : 年間平均走行距離 (km yr^{-1}) 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 (2) より排出係数を計算した。

$$\text{Exhaust coefficient} = C \times 10^9 \times M \times 22.4^{-1} \times V \times r \times v^{-1} \quad (2)$$

ここで、 C : 排ガス中有機酸濃度 (ppbv), M : 有機酸の分子量 (g mol^{-1}), V : エンジンの平均排気量 (L), r : エンジンの平均回転数 (rpm), v : 自動車の平均時速 (km hr^{-1}) 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 : 46.02g mol^{-1} , 酢酸 : 60.05g mol^{-1} , プロピオン酸 : 74.08g mol^{-1} , シュウ酸 : 90.04g mol^{-1} 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, ディーゼル車は3.0L とした。エンジンの平均回転数は2,000rpm とし、自動車の平均時速は30km h⁻¹ とした。以上より求めた排出係数は、ガソリン車 : ギ酸 0.74 mg km⁻¹, 酢酸 5.3mg km⁻¹, プロピオン酸 0.24mg km⁻¹, シュウ酸 0.018mg km⁻¹, ディーゼル車 : ギ酸 10mg km⁻¹, 酢酸 11mg km⁻¹, プロピオン酸 1.3mg km⁻¹, シュウ酸 0.26mg km⁻¹ 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 (4,392,208台, 6,756km yr⁻¹) と普通乗用車 (40,772,325台, 10,538km yr⁻¹), トラックについては小型トラック (12,026,161台, 7,116km yr⁻¹) と普通トラック (8,855,125台, 20,125km yr⁻¹), バス (247,794台, 27,982km yr⁻¹) の値を使用した (運輸省, 1999)。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1993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 4 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80%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 $3.0 \times 10^9 \text{g yr}^{-1}$ (3,000ton yr⁻¹), 酢酸 $5.3 \times 10^9 \text{g yr}^{-1}$ (5,300ton yr⁻¹), プロピオン酸 $4.6 \times 10^8 \text{g yr}^{-1}$ (460ton yr⁻¹), シュウ酸 $7.9 \times 10^7 \text{g yr}^{-1}$ (79ton yr⁻¹) であった。自動車起源の有機酸量の見積りは、Grosjean (1989) が Los Angeles 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 $6.5 \times 10^6 \text{g day}^{-1}$ (2,400ton yr⁻¹), 酢酸 $9.0 \times 10^6 \text{g day}^{-1}$ (3,300ton yr⁻¹), プロピオン酸 $1.37 \times 10^6 \text{g day}^{-1}$ (500ton yr⁻¹), シュウ酸 $8.7 \times 10^4 \text{g day}^{-1}$ (32ton yr⁻¹), 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 $1.98 \times 10^7 \text{g day}^{-1}$ (7,200ton yr⁻¹) と報告している。Los Angeles 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 Los Angeles 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。Grosjean (1989) による見積りでも、自動車起源の有機酸量はギ酸 $1.0 \sim 13 \times 10^6 \text{g day}^{-1}$ (360~4,700ton yr⁻¹), 酢酸 $3.0 \sim 15 \times$

Table 4 Estimates of annual emissions of organic acids from gasoline- and diesel-powered vehicles.

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

Unit: 10^6g yr^{-1}

10^6 day^{-1} (1,100~5,500ton yr⁻¹) の範囲にあるとしている。

Grosjean (1989) 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 (Russell and Cass, 1986)。また一酸化炭素は大気中において、窒素酸化物 (NO_x) や二酸化硫黄 (SO₂) 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その程度が自動車起源であるのか推定してみた。

Tonooka (1997) および外岡 (2000, 私信) によると、1993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3,104,871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2,460,152トンと計算している (外岡, 2000)。一方、日本で一般大気測定局の一酸化炭素の平均濃度は0.6ppm (1993年、一般大気測定局の平均値) であり、ここ1980年代以降ほぼ横ばいである (環境庁, 1997)。ここから、大気中の一酸化炭素のうち、自動車起源による濃度は、0.48ppm となる。これを自動車排ガスに由来する、日本国内の大気中一酸化炭素平均濃度とし、有機酸と一酸化炭素の自動車による年間排出量の物質質量 (mol) 比から大気中有機酸の自動車起源の濃度が計算できる。ここで、計算される自動車起源の有機酸濃度とは、一酸化炭素を指標とする際、大気中での挙動が一酸化炭素と同様と仮定して以下の計算を行った。

$$\text{Organic acids from automobiles} = 0.48 \text{ (ppm)} \times (E_{\text{org}}/M.W._{\text{org}})/(E_{\text{co}}/M.W._{\text{co}}) \quad (3)$$

ここで E_{org} : 自動車からの有機酸の年間排出量 (ton), $M.W._{\text{org}}$: 有機酸の分子量 (g mol^{-1}), E_{co} : 自動車からの一酸化炭素の年間排出量 (2,460,152 ton), $M.W._{\text{co}}$: 一酸化炭素の分子量 (28.01 g mol^{-1}) である。計算の結果、自動車起源の有機酸の大気中濃度は、ギ酸0.35ppbv, 酢酸0.48ppbv, プロピオン酸0.034ppbv, シュウ酸0.0047ppbv となった。ここで日本国内での大気中有機酸の濃度についてであるが、日本国内での大気中有機酸濃度の測定例は少なく、例えば Schults Tokos *et al.* (1992) による都市地域である横浜 (昼間平均で8月: ギ酸7.3ppbv, 酢酸3.8ppbv, 10月: ギ酸4.4ppbv, 酢酸1.4ppbv) や、佐久川ら (1995) による郊外地域の東広島 (平均でギ酸0.86ppbv, 酢酸2.6ppbv) などである。世界的に見ても、Khare *et al.* (1999) による温帯域での陸上の遠隔地から都市域での大気中有機酸濃度は、ギ酸: 0.2~19.8ppbv, 酢酸: 0.2~17.8ppbv であり、上記の濃度はいずれもこの濃度範囲に含まれる。仮に佐久川ら (1995) の測定結果にあてはめて計算すると、日本国内での1993年における有機酸の自動車排ガス起源の割合はそれぞれギ酸41%, 酢酸18%となる。以上のような計算によって自動車排ガス起源の有機酸が大気中有機酸に対し、少なからず寄与することが明らかとなった。しかしこのような計算は、自動車排ガスおよび大気中有機酸のデータが稀少であることから誤差を含んでいると考えられる。特に近年の自動車の排ガス規制の強化から、それに伴う都市域を中心とした主に自動車排ガス起源の大気環境の改善が見られており (環境省, 2010), この点の考慮も必要だろう。今後実走状態での測定も含め、測定データの蓄積やモデルの再検討が必要と考えられる。

結 論

人為活動起源の有機酸の寄与を見積るため、自動車および焼却炉排ガス中の有機酸の測定を行った。その結果、sub-ppmv~ppmvの幅広い範囲で有機酸は検出された。自動車排ガスにおいては、車種やガソリン車、ディーゼル車、二輪車の違いによっても、有機酸濃度は大きな違いを見せた。有機酸の中でも酢酸の濃度がディーゼル車を除き、最も高かった。一方シュウ酸は一般的に濃度は他の有機酸より低い傾向にあった。ガソリン車の排ガス中有機酸濃度の平均値 (相加平均値) は、ギ酸59.7ppbv, 酢酸327ppbv, プロピオン酸12.1ppbv, シュウ酸0.77ppbv 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は高く、中でも二輪車はその傾向が顕著であり、酢酸は測定した2車種とも10ppmv 以上だった。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小さいと推察され、自動車排ガス中の有機酸は、主に燃料組成 (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、焼却炉排ガス中の有機酸は、濃度およびその傾向は、ガソリン車と同様であった。

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 $3.0 \times 10^9 \text{ g yr}^{-1}$ (3,000ton yr⁻¹)、酢酸 $5.3 \times 10^9 \text{ g yr}^{-1}$ (5,300ton yr⁻¹)、プロピオン酸 $4.6 \times 10^8 \text{ g yr}^{-1}$ (460ton yr⁻¹)、シユウ酸 $7.9 \times 10^7 \text{ g yr}^{-1}$ (79ton yr⁻¹)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41%、酢酸18%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 (Grosjean, 1989) 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していただき、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 (JST, 現科学技術振興機構)、戦略的基礎研究推進事業 (CREST)、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14380244) および日産科学振興財団からも助成を受けた。

引用文献

- Chebbi, A., Carrier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmos. Environ.*, **30**: 4233-4249.
- Chiwa, M., Miyake, T., Kimura, N., Sakugawa, H., 2008. Organic acids and aldehydes in throughfall and dew in a Japanese pine forest. *J. Environ. Qual.*, **37**: 2397-2402.
- Fornaro, A., Gutz, I. G. R., 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo Metropolis, Brazil: Part 2 - Contribution of formic and acetic acids. *Atmos. Environ.*, **37**: 117-128.
- Foster, J. R. Pribush, R. A., Caster, B. H., 1990. The chemistry of dews and frosts in Indianapolis, Indiana. *Atmos. Environ.*, **24A**: 2229-2236.
- 福崎紀夫・近藤聡美・大泉毅 (2003): 新潟市西部地域における露および霜の化学成分の特徴とその沈着量. *大気環境学会誌*, **38**: 236-243.
- Grosjean, D., 1989. Organic acids in southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 1506-1514.
- 早坂英明・福崎紀夫・石塚紀夫, 2002. 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**: 265-271.
- 広島県, 2008. 平成19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), http://www.pref.hiroshima.lg.jp/eco/g/g3/jisyukekka/h19/jisyu_h19_all.pdf.
- Jay, K., Stieglitz, L., 1995. Identification and quantification of volatile organic compounds in emissions of waste incinerator plants. *Chemosphere*, **30**: 1247-1260.
- 環境庁, 1997. 「平成9年版環境白書各論」 大蔵省印刷局, 東京.
- 環境庁, 1998. 「平成10年版環境白書各論」 大蔵省印刷局, 東京.
- 環境省, 2010. 「平成22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, 471pp.

- Kawamura, K., Ng, L-L., Kaplan, I. R., 1985. Determination of organic acids (C₁-C₁₀) in the atmosphere. motor exhausts, and engine oils. *Environ. Sci. Technol.*, **19**: 1082-1086.
- Kawamura, K., Kaplan, I. R., 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 105-110.
- Kesselmeier J., Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.*, **33**: 23-88.
- Kesselmeier, J., Bode, K., Hofmann, U., Muller, H., Schafer, L., Wolf, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Foster, P., Ferrari, C., Jacob, V., Fugit, J. L., Dutaur, L., Simon, V. and Torres, L., 1997. Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atmos. Environ.*, **31**: 119-133.
- Khare, P., Kumar, N., Kumari, K. M., Srivastava, S. S., 1999. Atmospheric formic and acetic acids: an overview. *Rev. Geophys.*, **37**: 227-248.
- Martin, R. S., Villanueva, I., Zhang, J., Popp, C. J., 1999. Nonmethane hydrocarbon, monocarboxylic acid, and low molecular weight aldehyde and ketone emissions from vegetation in Central New Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 2186-2192.
- 松本光弘, 1988. 雨水中有機酸 - 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**: 64-71.
- 三宅隆之, 2000. 「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, 151pp.
- 三宅隆之・竹田一彦・藤原祺多夫・佐久川弘, 2000. 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, 357-366.
- Russel, A. G., Cass, G. R., 1986. Verification of a mathematical model for aerosol nitrate and nitric acid formation and its use for control measure evaluation. *Atmos. Environ.*, **20**: 2011-2025.
- Sakugawa, H. Kaplan, I. R., Shepard, L. S., 1993. Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates. *Atmos. Environ.*, **27B**: 203-219.
- 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, 1995. 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, 823-829.
- Sanhueza, E. Figueroa, L., Santana, M., 1996. Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela. *Atmos. Environ.*, **30**: 1861-1873.
- Schultz Tokos, J. J., Tanaka, S., Morikami, T., Shigetani, H., Hashimoto, Y., 1992. Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan. *J. Atmos. Chem.*, **14**: 85-94.
- 竹野律子, 1994. 「大気中および雨水中有機酸の測定～大気中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, 48pp.
- 竹内政樹・大河内博・井川学, 2000. 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**: 158-169.
- Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C., Cofer III, W. R., 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperature site. *J. Geophys. Res.*, **93**: 1638-1652.
- Talbot, R. W. Mosher, B. W. Heikes, B. G. Jacob, D. J. Munger, J. W. Daube, B. C. Keene, W. C. Maben, J. R., Artz, R. S., 1995. Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during the Shenandoah cloud and photochemistry experiment. *J. Geophys. Res.*, **100**: 9335-9343.
- Tonooka, Y., 1997. "Japan's Second National Communication under the United Nations Framework Convention on Climate Change", The Government of Japan.
- Tsuchiya, A., Naemura, A., 1998. A biometeorological study of the relationship between the appearance of a cold air lake and the decline of red pine (*Pinus densiflora*) forests in Saijo Basin, Hiroshima. 日本生気象学会誌, **35**: 153-163 (in English with Japanese abstract).
- 運輸省, 1999. "Selected Statistics, in Automotive Transportation in Perspective", 59-75.

- Villanueva-Fierro, I., Popp, C. J., Martin, R. S., 2004. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico. *Atmos. Environ.*, **38**: 249-260.
- Yu, S., 2000. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review. *Atmos. Res.*, **53**: 185-217.
- Zervas, E., Montagne, X., Lahaye, J., 1999a. Collection and analysis of organic acids in exhaust gas. Comparison of different methods. *Atmos. Environ.*, **33**: 4953-4962.
- Zervas, E., Montagne, X., Lahaye, J., 1999b. Influence of the gasoline formulation on specific pollutants. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **49**: 1304-1314.
- Zervas, E., Tazerout, M., 2000. Organic acids emission from natural-gas-fed engines. *Atmos. Environ.*, **34**: 3921-3929.
- Zervas, E., Montagne, X., Lahaye, J., 2001. C₁-C₅ organic acid emissions from an SI engine: influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 2746-2751.

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

Takayuki MIYAKE^{1),2)} and Hiroshi SAKUGAWA¹⁾

¹⁾ Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University
1-7-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8521, Japan

²⁾ Present address: School of Environmental Science, The University of Shiga Prefecture,
2500, Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan

Summary

The concentrations of organic acids (formic, acetic, propionic and oxalic acids) were measured in automobile and incinerator exhaust gases, which are one of major sources of atmospheric organic acids. The mean concentrations of formic, acetic, propionic and oxalic acids in the exhaust gases of gasoline-powered vehicles (seven automobile models) were 59.7, 327, 12.1 and 0.77ppbv (parts per billion by volume), respectively. The organic acid concentrations in exhaust gases from one diesel-powered automobile model and two motorcycle models were higher than those from the gasoline-powered vehicles. The acetic acid concentrations in the exhaust gases from the motorcycles were particularly high at >10ppmv (parts per million by volume). The type of fuel, engine, and purification system of the exhaust gas probably determine the concentrations of organic acids in the exhaust gas. The concentrations of organic acids in exhaust gas from an incinerator at the Higashi-Hiroshima campus of Hiroshima University (Japan) were similar to those in the exhaust gas from gasoline-powered vehicles. The concentration ratios of formic, acetic and oxalic acids in automobile exhaust gas were compared with those of atmospheric organic acids, precipitation, and dew. The organic acid concentration ratios in automobile exhaust gas were more similar to those in dew and the atmosphere than those in precipitation. Based on the organic acid concentrations in the automobile exhaust gases, the annual emission rates from all automobiles in Japan were estimated to 3.0×10^9 , 5.3×10^9 , 4.6×10^8 and 7.9×10^7 g yr⁻¹ for formic, acetic, propionic and oxalic acids, respectively. The percentage contributions of formic and acetic acids from automobile exhaust gas to the acid concentrations in the atmosphere were estimated to 41% and 18%, respectively, using carbon monoxide as an indicator of automobile exhaust gas.

Key words: annual emission rate, automobile exhaust gas, incinerator exhaust gas, organic acids, organic acids concentration ratio,