

## 直噴ガソリン乗用車から排出される粒子状物質の化学組成

伏見暁洋、齊藤勝美、小林伸治、近藤美則、藤谷雄二、高見昭憲、田邊 潔

国立環境研究所

305-8506 つくば市小野川 16-2

### 1 はじめに

地球温暖化対策の一環として乗用車の低燃費化が進められ、燃費の良いハイブリッド車やディーゼル乗用車等が市場に投入されてきた。しかし、これらの車両は一般的なガソリン車に比べてコストが高く、広範には普及しにくい状況であるため、従来のガソリンエンジンや動力伝達系の高効率化による低燃費車の研究開発が並行して行われてきた。そして、欧州や日本において、ハイブリッド車と同等の燃費性能を示す次世代ガソリン車が近年、市場に投入され始めた。

これらの車両の燃費向上技術は、高圧縮比化によるサイクル効率向上、ダウンサイジング等による摩擦損失低減などが主で、多くのエンジンがこれらの技術と相性の良い筒内直接燃料噴射（直噴：DI）を採用している。直噴エンジンは、良好な燃費性能を示す一方、従来のガソリン車（ポート噴射車：PI車）では問題視されなかった粒子状物質の排出が確認されることとなり、先行投入された欧州では、粒子個数での排出規制が検討されている。次世代ガソリン車からの排出粒子については、欧州での粒子規制に対応した研究が行われているが<sup>1-4)</sup>、大気環境への影響や毒性を考えるうえで重要な化学組成に関する研究や<sup>5-8)</sup>、粒子の排出抑制策を検討する際に欠かせない粒子の起源に関する研究は少ない。

本研究では、このような状況を踏まえ、市場に投入され始めた次世代直噴ガソリン車（GDI車）から排出される粒子状物質の化学組成を明らかにすることを目的とした。さらに、化学組成に基づき粒子の起源（ガソリン、エンジンオイル、他）について考察した。

### 2 方法

#### 2.1 試験車両

本研究では、まず GDI 乗用車 2 台（GDI 日本車、GDI ドイツ車）と、比較のため、GDI 日本車と同じモデルの GPI 車（GPI 日本車）の計 3 台を対象に、粒子個数の粒径分布の測定、微小粒子の粒子質量と化学組成（炭素成分、元素、イオン）の測定を行った。さらに、GDI 日本車については粒径別組成分析を行い、ナノ粒子と凝集モード粒子の違いや粒子の起源を考察した。

試験車両の主要諸元を表 1 に示す。これまで欧米で報告されている GDI 車からの粒子排出データは、ほとんどが過給エンジンの結果であるが、GDI 日本車と GPI 日本車は無過給エンジンを搭載している。

#### 2.2 排出ガス試験

排出ガス試験は、国立環境研究所の低公害車実験施設にあるシャシーダイナモメータ<sup>9)</sup>を用いて行った。排気の希釈にはディーゼル用の全量希釈トンネルを使用した。なお、トンネルバックグラウンドの影響を少なくするため、実験に先立ち希釈トンネルを分解清掃した。各種の過渡運転と定常運転で試験を行ったが、本研究では、暖機済み JC08 モード（JC08hot）の結果を中心に解析した。

表 1. 試験車両の諸元

	GPI-日本車	GDI-日本車	GDI-日本車
燃料噴射	ポート噴射 (PI)	直噴 (DI)	直噴
吸気	自然吸気 (NA)	自然吸気	過給
燃料	レギュラーガソリン	レギュラーガソリン	プレミアムガソリン
エンジンオイル	0W-20	0W-20	5W-30
排気量 (L)	1.348	1.298	1.197
走行距離 (km)	106,000	8,000 (PM <sub>2.5</sub> 試料) 21,000 (粒径別試料)	11,000
型式	2007	2011	2011
排ガス規制	新長期規制値(2005年)の75%低減レベル(四つ星)		

### 2.3 粒子個数濃度の粒径分布

粒子個数濃度の粒径分布には、リアルタイム自動車排出微粒子解析装置 (Engine Exhaust Particle Sizer: EEPS, Model 3090, D: 6–560 nm, TSI) を用いた。

### 2.4 粒子試料の採取

微小粒子 (粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以下: PM<sub>2.5</sub>) は、JC08 モードを 1~3 回繰り返し走行する間に、希釈トンネルから 2.5  $\mu\text{m}$  カットのサイクロンを通して粗大粒子を除いた後、石英繊維フィルター ( $\phi 47$  mm, Pallflex, 2500QAT-UP, PALL) またはテフロンフィルター ( $\phi 47$  mm, TFH-47R, 堀場製作所) に流量 120 L min<sup>-1</sup> で 60 分間採取した。希釈トンネルの流量は 10 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> とした。

粒径別試料は、低圧多段分級インパクター NanoMoudi II (MSP) を 2 台同時に使い、金ホイル (47 mm $\phi$ : 三菱マテリアル、バックアップは石英繊維フィルター) 及びポリカーボネートフィルター (Nuclepore: pore size 0.05 mm:  $\phi 47$  mm: バックアップはテフロンフィルター) 上に、流量 10.2 L min<sup>-1</sup> で約 8 時間捕集した。走行条件は JC08hot モードの繰り返しとし、希釈トンネルの流量は 5 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> とした。

PM<sub>2.5</sub> 試料のうち、石英繊維フィルターは秤量、炭素分析を行い、テフロンフィルターは元素とイオンを測定した。粒径別試料のうち、金ホイルと石英繊維フィルターは、秤量、炭素分析を行い、ポリカーボネートフィルターとテフロンフィルターは元素とイオンを測定した。

### 2.5 粒子質量と化学成分分析

粒子質量は、フィルター試料を、気温 21.5°C、相対湿度 35% にコントロールされた恒温・恒湿チャンバー内で、読取限度 0.1  $\mu\text{g}$  の電子天秤 (UMX 2, Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA) で秤量し求めた。石英繊維フィルターは同チャンバー内に 24 時間以上静置した後秤量したが、金ホイルは吸湿性がないため、校正は行わず秤量した。なお、PM<sub>2.5</sub> 試料の秤量値に及ぼすトンネルブランクの影響は、モード試験では最大で測定値の約 5%、定常走行では最大で約 50%であった。

炭素分析は熱分離・光学補正式炭素分析計 (Model 2001 Carbon Analyzer, Desert Research Institute, Las Vegas, NV, USA) により IMPROVE 法で行い<sup>9)</sup>、元素状炭素 (EC) と有機炭素 (OC) を定量した。

元素は仁科記念サイクロトロンセンターにおいて、Particle Induced X-ray Emission (PIXE) 法により定量した<sup>10)</sup>。試験に用いたガソリンと使用済みエンジンオイルも PIXE 法により分析した。

イオン成分は、10 mL の純水で超音波抽出した後、イオンクロマトグラフィーで定量した<sup>10)</sup>。

### 3 結果と考察

#### 3.1 粒子個数濃度の粒径分布

試験車両 3 台の粒子個数濃度を、希釈トンネルでの希釈倍率を考慮し、生排気中の濃度に換算し比較すると、GDI 日本車は同型のポート噴射車両 (GPI 日本車) より二桁程度粒子の排出個数が多く、GDI ドイツ車は GDI 日本車よりさらに一桁程度排出個数が多かった。どの車両もナノ粒子 (核モード) 側に小さな肩があるが、ほぼ凝集モードの一山の粒径分布であった。

#### 3.2 PM<sub>2.5</sub> 試料の質量と組成

図 1 に 3 車種の PM<sub>2.5</sub> の質量の排出係数と主要成分の化学組成を示す。粒子質量の排出係数は、粒子個数の場合と同じく、GPI 日本車が最も少なく、次いで GDI 日本車であり、GDI ドイツ車が最も大きかった。GPI 日本車では粒子質量の約 7 割を EC が占め、GDI 日本車では約 8 割、GDI ドイツ車では約 9 割以上を EC が占めることが明らかになった。

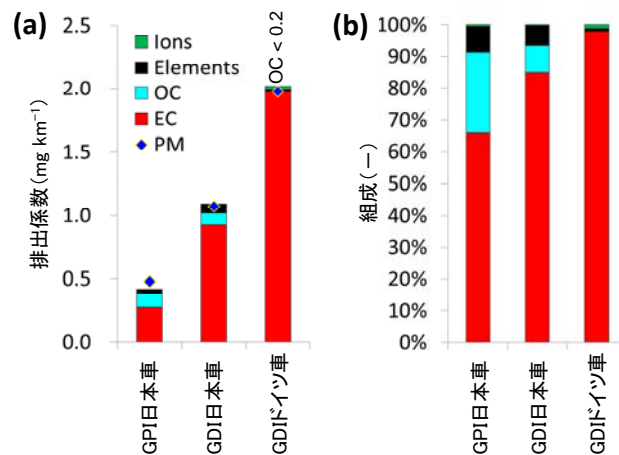


図 1 3 車種の PM<sub>2.5</sub> 試料の粒子質量 (PM) と主要成分 (JC08cold)。 (a)排出係数、 (b)組成。

#### 3.3 粒径別粒子質量と組成

図 2 に GDI 日本車の粒径別粒子質量と主成分組成の生排気中濃度を示す。粒子質量は 0.1 μm 付近を中心とする一山の粒径分布となった。粒子質量の大半を占める EC と OC も 0.1 μm 付近を中心とする一山の粒径分布を示した。図 3 に示した粒径別組成を見ると、ナノ粒子 (粒径 0.032–0.060 μm) の組成は凝集モード粒子 (0.060–0.290 μm) と大差なかった。

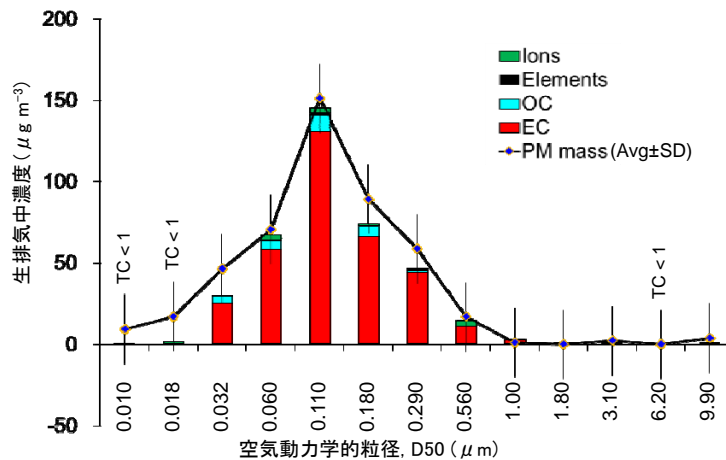


図 2 粒径別粒子質量 (PM) と主要成分 (GDI 日本車、JC08hot)。

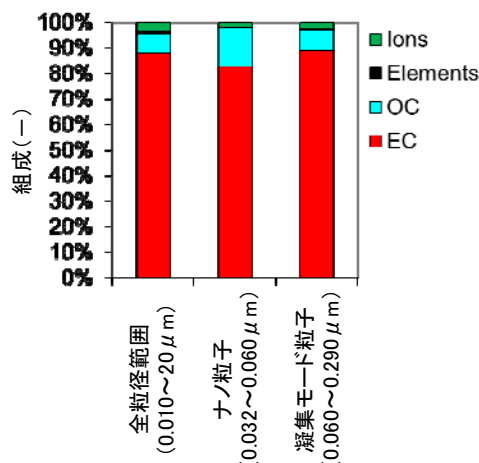


図3 粒径別化学組成 (GDI日本車、JC08hot)。

### 3.4 元素の定量値を用いた起源推定

エンジンオイルに高濃度に含まれ、かつガソリンからは検出されなかった二種類の元素 (Zn と Mo) を各々用い、これらの元素は 100%オイル起源と仮定し、測定した全元素の総量に対するオイルの寄与率を推定した。具体的には、排気粒子中の全元素量に占める Zn (または Mo) の存在比、オイル中の Zn (または Mo) の存在比からオイルの寄与率を求めた。なお、オイルは未燃のまま粒子状物質として排出される可能性がある一方、エンジン内部や周辺での燃焼や揮発、三元触媒での除去によってオイルを構成する有機物の大部分が失われ、金属元素が排気粒子中に濃縮される可能性もある。そのため、この方法で推定されるオイルの寄与率は、未燃オイルと燃焼オイルの合計とみなせる。

GDI日本車の粒径別試料 (JC08hot) に関して、バックアップフィルター以外の全段の合計値に関して、全元素量に対するオイルの寄与率を Zn と Mo から推定したところ、 $11 \pm 2\%$ であった。なお、同じ車両の同じ運転条件の PM<sub>2.5</sub> 試料に関して、Mo が不検出だったため Zn のみからオイルの寄与率を推定すると、20%となり、粒径別試料の場合と比較的近い値であった。

### 謝辞

シャシーダイナモメータを用いた排出ガス試験全般について、(株)堀場テクノサービスの今野秀徳氏に多大な協力を頂いた。PIXE による元素分析では岩手医科大学サイクロトロンセンターの世良耕一郎教授に、秤量と EC/OC 分析では国立環境研究所の千葉真紀氏にそれぞれご協力頂いた。

### 参考文献

- 1) Farron, C., Matthias, N., Foster, D., Andrie, M., Krieger, R., Najt, P., Narayanaswamy, K., Solomon, A., Zelenyuk, A.: Particulate Characteristics for Varying Engine Operation in a Gasoline Spark Ignited, Direct Injection Engine, SAE Technical Paper 2011-01-1220 (2011)
- 2) Samuel, S., Hassaneen, A., and Morrey, D.: Particulate Matter Emissions and the Role of Catalytic Converter During Cold Start of GDI Engine, SAE Technical Paper 2010-01-2122 (2010)
- 3) Peckham, M. S., Finch, A., Campbell, B., Price, P., Davies, M. T.: Study of Particle Number Emissions from a Turbocharged Gasoline Direct Injection (GDI) Engine Including Data from a Fast-Response Particle Size Spectrometer, SAE Technical Paper 2011-01-1224 (2011)

- 4) Wei, Q., Porter, S.: Evaluation of Solid Particle Emissions from Hybrid and Conventional Gasoline Vehicles, SAE Technical Paper 2011-01-0625 (2011)
- 5) Baral, B., Raine, R., Miskelly, G.: Effect of engine operating conditions on spark-ignition engine PAH emissions, SAE Technical Paper 2011-01-1161 (2011)
- 6) Maricq, M. M., Szente, J., Loos, M., Vogt, R.: Motor vehicle PM emissions measurement at LEV III levels, SAE Technical Paper 2011-01-1623 (2011)
- 7) Khalek, I. A., Bougher, T., Jetter, J. J.: Particle emissions from a 2009 gasoline direct injection engine using different commercially available fuels, SAE Technical Paper 2010-01-2117 (2010)
- 8) 小林伸治, 近藤美則, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 齊藤勝美, 高見昭憲, 田邊潔: 直噴ガソリン乗用車の粒子状物質排出特性, 自動車技術会論文集, 43, 5, 1009-1014, 20124641 (2012)
- 9) Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T.: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, Aerosol Sci Technol 34, 23–34 (2001)
- 10) Fushimi A., Saitoh K., Fujitani Y., Hasegawa S., Takahashi K., Tanabe K., Kobayashi S.: Organic-rich nanoparticles (diameter: 10–30 nm) in diesel exhaust: fuel and oil contribution based on chemical composition, Atmos Environ 45, 6326–6336 (2011)

## Chemical composition of particles emitted from direct injection gasoline passenger cars

Akihiro Fushimi, Katsumi Saitoh, Shinji Kobayashi, Yoshinori Kondo,  
Yuji Fujitani, Akinori Takami and Kiyoshi Tanabe

National Institute for Environmental Studies  
16-2 Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan

### **Abstract**

Chemical compositions, such as elemental carbon (EC), organic carbon, elements, and ions, were measured in fine particles emitted from two latest gasoline direct injection (GDI) passenger cars (Japanese and German) and a Japanese gasoline port injection passenger car. EC was dominant for these cars. Contribution of engine oil was estimated to be 10–20% for the sum of measured all elements. The remaining fraction (80–90%) was likely originated from fuel.