LPG 乗用車の排気粒子の組成と起源

伏見暁洋¹、齊藤勝美^{1,2}、近藤美則¹、藤谷雄二¹、後藤忠夫³、 速水修二³、小林伸治¹、田邊 潔¹、世良耕一郎⁴

> ¹国立環境研究所 305-8506 つくば市小野川 16-2

²イサラ研究所 028-7302 岩手県八幡平市松尾寄木第1地割500番82

> ³LP ガス自動車普及促進協議会 105-0004 東京都港区新橋 2-16-1-522

4 岩手医科大学サイクロトロンセンター 020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

1はじめに

近年、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新世代の筒内直接燃料噴射(直噴)型ガソリン乗用車(GDI 乗用車)が市場に投入され始めた。GDI 車は、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: GPI 車)ではあまり問題視されなかった粒子状物質の高濃度な排出が確認されており、欧州では 2014 年 9 月に粒子個数での排出規制が開始された。このため、GDI 車から排出される粒子について、欧州での粒子規制に対応した粒子個数や質量に関する研究が中心に行われてきた 1-4。一方、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 5-8、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が 9、GDI 車から排出された粒子重量の大半を元素状炭素(EC)が占めることや、オイルの寄与は小さく大半はガソリン由来と考えられること、ガソリン燃料中の低揮発性成分が粒子排出の増加に関与していること等が最近報告されている 10。

日本では国内の多くの地点で大気中の微小粒子($PM_{2.5}$)濃度は環境基準値を上回っており、さらなる対策が求められている 11 。 $PM_{2.5}$ に対しては種々の発生源が寄与しているが、自動車は主要な発生源の一つであり、例えば、夏季の関東郊外における寄与率は 12%と推定されている 12 。一方、自動車に対して排出ガス規制や運行規制が年々強化されてきた結果、自動車からの粒子排出量は年々低下してきたため、ディーゼル車だけでなく、GDI 車そして GPI 車や液化石油ガス(LPG)車からの粒子排出も相対的に重要度が高まっている。日本ではタクシーの多くが LPG 車であり、LPG 車の燃料種別走行距離はガソリン車、ディーゼル車に次いで3番目に多く全走行量の 1.5%を占める 13。しかし、これまで LPG 車の排出ガスの性状や排出係数、環境影響はあまり調べられてこなかった。LPG はブタン(C_4H_{10})やプロパン(C_3H_8)を主成分とする燃料であり、燃料を液状で噴射する車両とガス状で噴射する車両とがある。また、LPG 車を対象に、ガソリンとは

異なる組成の燃料や燃料噴射方式の車両からの粒子排出特性を調べれば、GDI 車や GPI 車からの粒子排出の現象理解にも役立つ可能性がある。

そこで我々は、最近のLPG 乗用車からの粒子の排出質量と排気粒子の起源を明らかにすることを目的に研究を行った。LPG 乗用車の排気粒子をフィルターに捕集し、粒子質量を求めた後、各種の化学分析を行った。そして、元素と有機成分の測定結果に基づき、排気粒子の起源を考察した。

2 方法

2.1 試験車両

本研究の試験車両の主な諸元を表 1 に示す。LPG 乗用車に関しては、燃料をガス状で噴射する車両(LPG 車 B)と液状で噴射する車両(LPG 車 C)を対象とした。また、表には示していないが、LPG 車 C と同じ型の車両(LPG 車 A)についても一部の測定を実施した。LPG 車の特徴を把握するため、LPG 車 B と同じ型のエンジンを搭載した GPI 車 B、LPG 車 C と同じ型のエンジンを搭載した GPI 車 A の試験も行った。また、比較のため、ディーゼル微粒子捕集フィルター(DPF)と酸化触媒(DOC)を搭載した最近のディーゼル乗用車も測定した。さらに、これらの実験結果を GDI 乗用車 2 台の測定結果 10 とも比較した。燃料には市販の LPG、レギュラーガソリン、軽油を用いた。

	LPG車 B	LPG車 C	GPI車 A	GPI車 B	ディーゼル 車A
燃料噴射 方式	ポートガス状 噴射	ポート液状 噴射	ポート噴射	ポート噴射	直噴
吸気方式	自然吸気	自然吸気	自然吸気	自然吸気	過給
燃料	LPG	LPG	レギュラー ガソリン	レギュラー ガソリン	軽油
エンジン オイル(純正)	0W-20	10W-30	0W-20	0W-20	0W-30
排気量(L)	1,598	1,998	1,998	1,598	2,188
走行距離 (km)	18,300	16,700	7,400	10,600	41,000
年式	2014年3月	2014年6月	2014年2月	2014年4月	2012年
排気ガス 後処理	三元触媒	三元触媒	三元触媒	三元触媒	DPF + 酸化触媒
排出ガス 規制対応	平成17年(新 長期)規制 50%低減	平成17年(新 長期)規制 75%低減	平成17年(新 長期)規制 50%低減	平成17年(新 長期)規制 50%低減	平成21年(ポ スト新長期) 規制

表 1. 試験車両の主要諸元

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 8 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。希釈空気には屋外大気を ULPA フィルターで粒子を除いた後、温湿度を 25 $\mathbb C$ 、50%に調節して用いた。走行試験は過渡運転モードである JC08 モードを暖機運転あり(ホットスタート)と無し(コールドスタート)で行った。

2.3 微小粒子試料の採取

排気中の微小粒子(粒径 $2.5 \,\mu m$ 以下: $PM_{2.5}$) 試料は、希釈トンネルからサイクロンを通して粒径 $2.5 \,\mu m$ 以上の粗大粒子を除いた後、流量 $80\sim120$ L min^{-1} で吸引し、石英繊維フィルター($\Phi47 \,mm$ 、Pallflex、 $2500QAT\cdot UP$ 、PALL) とテフロンフィルター($\Phi47 \,mm$ 、TFH·R、堀場製作所)上に同時に採取した。な

お、石英繊維フィルターは 350℃で 1 時間焼き出ししたものを用いた。また、フィルター上に均一に捕集するためテフロンフィルターの下にはフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルター(Φ 47 mm、Pallflex、TX40HI20-WW、PALL)をセットして捕集した。希釈トンネルの流量は $10 \, \mathrm{m}^3 \, \mathrm{min}^{-1}$ とした。コールドスタート試料の場合は、JC08 モードを 1 回($20 \, \mathrm{分間}$)走行する間の試料を採取した。ホットスタートの場合は、分析に十分な試料量を確保するため、JC08 モードを 4 回繰り返し走行する間の排気粒子を同一のフィルターに採取した。

2.4 粒子質量と化学成分の分析

テフロンフィルターに採取した試料を秤量し、粒子質量を求めた。なお、本研究の試験車両からの粒子排出量は少ないため、排気ガスを導入せず希釈空気のみの試料採取と秤量も行い、その値をトンネルブランクとして試料の値から差し引いた。秤量は、フィルター試料を、気温 21.5 $\mathbb C$ 、相対湿度 35%にコントロールされた恒温・恒湿チャンバー(CHAM-1000、堀場製作所)内に 24 時間以上静置した後、読取限度 0.1 μg の電子天秤(UMX 2、Mettler-Toledo、Columbus、OH、USA)を用いて行った。テフロンフィルター試料は秤量した後、元素とイオンの分析を行った。なお、焼き出しした石英繊維フィルターは、フィルター中の水分量がすぐには一定にならず正確に質量量を求めることが難しいため、秤量はせず、炭素成分と有機成分の分析のみ行った。

石英繊維フィルター試料に含まれる炭素成分(元素状炭素: EC、有機炭素: OC、全炭素: TC)は、フィルター8 mm φ を熱分離・光学補正式炭素分析計(Model 2001 Carbon Analyzer、DRI)により IMPROVE 法で分析した ¹⁴。分析中の OC 炭化は反射光で補正した。EC と OC に関してもトンネルブランクを減算した。

テフロンフィルター試料中の元素は仁科記念サイクロトロンセンター(NMCC)において、Particle Induced X-ray Emission (PIXE)法により定量した 15 。なお、元素に関してはトンネルブランク値がフィルターブランク値と近いレベルであったため、トンネルブランクは減算しなかった。試験に用いたエンジンオイル(使用前および使用後)中の元素は大気 PIXE 法 16 により分析した。なお、NMCC の PIXE では Na~Uの 82 元素、大気 PIXE では Si~U の 79 元素を検出可能である。

テフロンフィルター試料中のイオン成分の分析はイオンクロマトグラフィー¹⁵ により行った。なお、今回のフィルター試料の測定においては、PIXE による Ca の分析値よりもイオン分析による Ca^{2+} 値の方が信頼性が高いと考えられたため、Ca ではなく Ca^{2+} を解析に用いることとした。イオン成分に関してもトンネルブランク値はフィルターブランク値と近いレベルであったため、トンネルブランクは減算しなかった。

石英繊維フィルター試料中の有機成分は加熱脱着 GC/MS 法(TD-GC/MS 法)により分析した。加熱脱着 導入には加熱脱着装置(TDU;ゲステル)と昇温気化型 GC 注入口(CIS 4;ゲステル)を用い、GC には 6890 GC(Agilent Technologies)、GC カラムには DB-5MS(長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m: Agilent Technologies)、MS には二重収束型質量分析計(JMS-700K、JEOL)を用いた。加熱脱着条件は既報 17 と同じであり、MS は質量分解能 1,000 で Scan 法(m/ $_{2}$ 35~350)測定を行った。分析には粒子質量が 5~10 μ g 程度となる大きさに石英繊維フィルターを打ち抜き供したが、粒子質量が極めて少ない試料の場合には捕集エリア 39 mm Φ を扇状に 4 分の 1 に切り、分析に供した。試料表面に内標準物質 2 種類(13C-PAHs 混合試薬と $C_{24}D_{50}$ と $C_{30}D_{62}$ m アルカン混合試薬)を添加してから、加熱脱着を開始した。燃料と使用済みエンジンオイルは、ヘキサンで 1,000 倍に希釈した後、加熱脱着装置を用いず直接 GC に導入し、TD-GC/MS 分析の場合と同じ条件で GC/MS 測定した。

3 結果と考察

3.1 粒子質量と主成分の排出係数

図 1 に試験車両及び GDI 車 2 台から排出された微小粒子の質量と主成分の排出係数を示す。LPG 車、GPI 車、DPF/DOC 付ディーゼル車は、いずれも PM 質量の排出係数は GDI 車の 5 分の 1 程度以下と少なかった。 LPG-A 車の PM 排出係数は 0.081 ± 0.015 mg/km であり、LPG-C 車 $(0.089\pm0.019$ mg/km) と同程度であっ

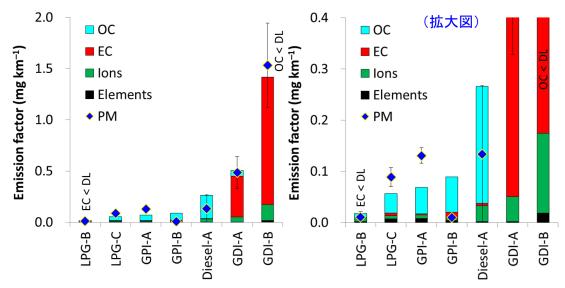


図 1. 粒子質量と主成分の排出係数(JC08Hot)

粒子質量は平均値と最大・最小値を表示(n=2)。元素は $Ca^{2+} \sim Pb$ の 22 元素の総量。ただし、イオン分析との重複を避けるため、S、CI、K の分析値は除外してある。GDI 車の粒子質量は平均値と標準偏差(n=9,5)であり、Elements は n=1。粒子質量、EC、OC はトンネルブランクを減算済(GDI-A, B は減算していない)。DL:検出限界。

た。同じエンジン同士で PM 質量の排出係数を比較すると、LPG-C 車(液状噴射)の排出係数は GPI-A 車より低く、LPG-B 車(ガス状噴射)の排出係数は GPI-B 車と同程度であった。

噴射方式の違いに注目すると、液状噴射 LPG 車 (LPG-C 車) の PM 質量の排出係数は、ガス状噴射 LPG 車 (LPG-B 車) の 8.3 倍と大きかった。コールドスタートの場合も、PM 質量の排出係数は液状噴射の方がガス状噴射の 2.0 倍と大きかった。なお、粒子個数の排出係数も液状噴射の方がガス状噴射よりも大きく、両者の違いは粒子質量よりもさらに顕著であった 18)。他の走行条件においても粒子排出の大小関係は一貫しており、液状噴射の方がガス状噴射よりも粒子排出が増えることが示唆された。

各車両の排気粒子の主成分組成を図 2 に示す。EC を主体とする従来型ディーゼル車や GDI 車とは大き

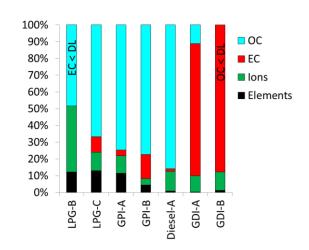


図 2. 排気粒子の主成分組成(JC08Hot) 図 1 のキャプション参照。

く異なり ¹⁰、LPG 車、GPI 車、DPF/DOC 付ディーゼル車の排気粒子に占める EC の割合は 10%程度以下と 非常に少なく、主成分は OC であることがわかった。

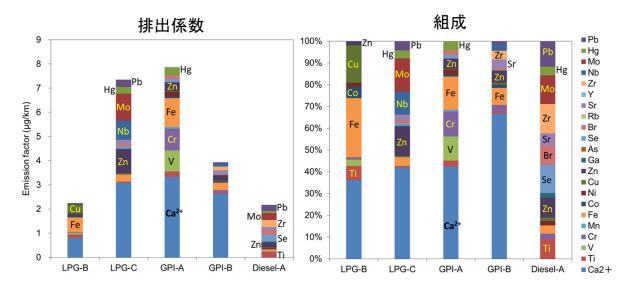


図 3. 排気粒子中元素の排出係数と組成

平均値 (n=2)。 $Ca^{2+} \sim Pb$ の 22 元素。イオン分析値との重複を避けるため、S、CI、K の分析値は除外。

3.2 元素組成とエンジンオイルの寄与

図 3 に Ca²⁺~Pb の 22 元素の排出係数とその組成を示す。22 元素の総量は GPI-A が最大で、次いで LPG-C 車、GPI-B 車、LPG-B 車、ディーゼル車 A の順であった。LPG 車と GPI 車の排気粒子中では、Ca²⁺が最も濃度が高く、次いで Fe やZn、Mo、Cu 等が高濃度であった。ディーゼル車の元素組成は LPG 車や GPI 車とはやや異なり、Ca²⁺は検出されず、Ti、Zn、Se、Br、Zr、Mo、Pb が高濃度であった。

図 4 に使用済エンジンオイル中に含まれる元素 ($Ca\sim Pb$ の 22 元素) の組成を示す。どのオイル も Ca、Zn、Mo の 3 種の元素が支配的であった。 なお、未使用オイルも似た組成であった。

そこで、排気粒子中の Ca と Zn は 100%がオイ

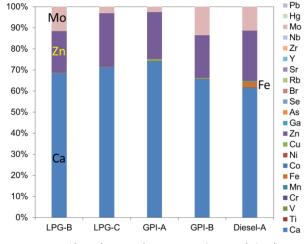


図 4. 使用済エンジンオイル中の元素組成

ルに由来し、かつ、オイルがエンジン内を通って排気管に排出された場合でもオイル中の元素組成は保存され排気粒子中でも同じであると仮定し、排気粒子中の元素($Ca\sim Pb$ 、ただし Ca は IC 分析による Ca^{2+} の値)総量に対する Ca と Zn 各々の比率から、排気粒子中の元素総量に対するオイルの寄与率を推定した。各車両につき、JC08H での 2 回の実験結果を対象に Ca と Zn 各々から各車両についてオイルの寄与率を推定すると、 $35\sim65\%$ の範囲であり、LPG-B 車(ガス状噴射)は $35\pm39\%$ 、LPG-C 車(液状噴射)は $55\pm9\%$ であった。このように、LPG 車の排気粒子中の元素濃度から推定すると、LPG 車の排気粒子に対するエンジンオイルの寄与は半分程度以下であり、残りは燃料またはエンジン・触媒等の部材由来であると推測された。

なお、エンジンオイルの寄与率推定においては、オイル中の元素組成が排気粒子中でも同じであることを 仮定する必要があるため、排気中にガス状で存在し得る Ca 以前の軽元素 (Si、P、S、Cl、K) は総元素量 の計算には含めなかった。また、Mo もオイル中に高濃度に存在するため、オイルの指標として使用し得るが、 Mo は本実験では半数以上の排気試料から検出されなかったため、Mo を用いた推定は行わなかった。

3.3 有機組成とエンジンオイルの寄与

TD-GC/MS による液状噴射式 LPG 車(LPG-C車)の排気粒子のマスクロ マトグラム(炭化水素類)を図5に示す。 トンネルブランクからは多数の化合物 が比較的強い強度で検出された(特に保 持時間 15 分以前)。 ULPA フィルターだ けでは除ききれない微量の粒子状また は半揮発性の有機成分が希釈空気中に 存在し、それが石英繊維フィルターに捕 集または吸着したと考えられる。なお、 試料採取に用いた石英繊維フィルター のブランクはトンネルブランクよりも 格段に低かった。LPG-C車の60km hr-1 定常走行の排気粒子試料はトンネルブ ランクと同等であり、排気粒子由来のシグ ナルを識別することはできなかった。一方、 JC08H 走行時の試料は、保持時間 18~26 分程度の範囲の強度がトンネルブランク よりも強かった。また、LPG-C 車の JC08H 試料からはホパン類が使用済エンジンオ イル中とよく似た強度比で検出された(図 6)。ここでは、保持時間 22~26 分のホパ ン類のピーク強度がオイルと粒子試料と で概ね同程度になるように縦軸スケール を調節してある。次に、これと同じ強度比 で、LPG-C 車の JC08H 試料のマスクロマ トグラム(炭化水素類)からトンネルブラ

ンクを差し引いたものと使用済オイルを重ね描きすると図7のようになる。LPG-C車のJC08H試料からは保持時間17~28分付近(炭素数22~37程度)にハンプ(ベースラインの盛り上がり)が検出され、オイルからも似た位置(16~28分付近)のハンプが検出されている。このとき、オイルのハンプの面積がLPG-C車のJC08H試料のハンプ面積の7割程度であることから、LPG-C車のJC08H試料ののフ割程度が未燃オイル起源であると推定される

LPG-C 車と同じモデルである LPG-A 車からの排気粒子も、マスクロマトグラムは

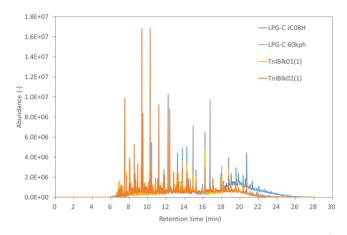


図 5. LPG-C 車の排気粒子の TD-GC/MS マスクロマトグラム (*m/z 85*: 炭化水素類)

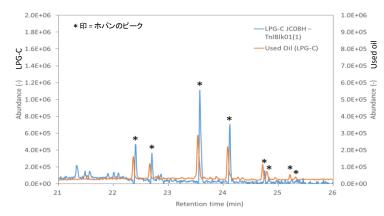


図 6. LPG-C 車の排気粒子と使用済エンジンオイルの TD-GC/MS マスクロマトグラム (*m/z* 191:ホパン類)

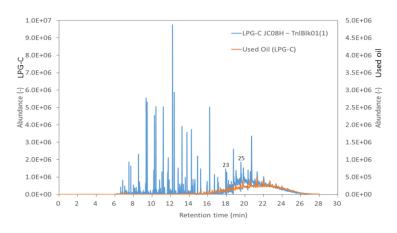


図 7. LPG-C 車の排気粒子と使用済エンジンオイルの TD-GC/MS マスクロマトグラム (*m/z* 85: 炭化水素類)

LPG-C 車と似ており、上述したトレンドも同様であった。そこで上と同様に JC08H 試料とオイルのクロマトグラムを重ね描きすると、オイルのハンプの面積はLPG-A 車試料のハンプ面積の8割程度であることから、LPG-A 車の JC08H 試料の有機成分の8割程度が未燃オイル起源であると推定された。

このように、液状噴射式 LPG 車 (A 車と C 車) からの排気粒子の有機成分は炭素数 $22\sim37$ 程度の範囲が主であることが明らかになった。これは、もう少し揮発性の高い成分が主成分であるディーゼル車や GDI 車の排気粒子の組成 10 とはやや異なる。また、クロマトグラム解析によって、LPG-A 車と LPG-C 車の排気粒子(JC08H)の有機成分に対して未燃オイルが $7\sim8$ 割程度と大きく寄与していると推定された。一方、LPG-C 車の排気粒子中の元素総量に対するオイルの寄与率は $55\pm5\%$ と推定されており、どちらも半分以上がオイル起源という推定結果となった。

なお、ガス状噴射式の LPG 車(LPG-B 車)と GPI 車(A 車と B 車)の排気粒子のクロマトグラムは、トンネルブランクと同レベルであったため、それ以上の解析は行わなかった。

4まとめ

最近のLPG 乗用車の排気粒子に関する実験の結果、以下のことがわかった。

- (1) LPG 車の PM 質量の排出係数は GDI 車の 5 分の 1 程度以下と少なかった。
- (2) LPG 車の PM 質量の排出係数は同型エンジンのガソリン車(ポート噴射式)と同程度以下であった。
- (3) LPG 車の PM 質量の排出係数は、ガス状噴射エンジンよりも液状噴射エンジンの方が大きかった。
- (4) LPG 車の排気粒子に占める EC の割合は 10%程度以下と非常に少なく、主成分は OC であった。
- (5) Ca と Zn の測定値に基づき推定すると、排気粒子中の元素総量に対するオイルの寄与率はガス状噴射式 LPG 車は 35±39%、液状噴射式 LPG 車は 55±9%であった。
- (6) 液状噴射式 LPG 車の排気粒子の有機成分は炭素数 22~37 程度の範囲が主であり、未燃オイルが 7~8 割程度と大きく寄与しており、燃料の未燃分や燃焼生成物の寄与は小さいと考えられた。すなわち、液状噴射式 LPG 車の有機組成は一般的なディーゼル車や GDI 車の排気粒子よりも低揮発性成分の割合が高いことがわかった。

以上のように、液状噴射式 LPG 車の排気粒子に対してオイルが大きく関与していると考えられる。一方、液状噴射式 LPG 車からは燃料起源と思われるナノ粒子が定常走行時に断続的に排出されたり、ガス状噴射式 LPG 車よりも粒子重量・粒子個数ともに排出量が多いため 18)、燃料を液状で噴射することが粒子排出の増加に関与していると思われる。この矛盾を解明することが今後の課題である。

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、粒子試料の採取、秤量、炭素分析に関して、国立環境研究所の千葉真紀氏にご協力頂いた。

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) 江崎泰雄,中井恭子,天野久美,安孫子勝寿:各種分析手法を用いるエンジンデポジットの性状解析,分析化学,62,89-98 (2013)
- 10) Fushimi, A., Kondo, Y., Kobayashi, S., Fujitani, Y., Saitoh, K., Takami, A., Tanabe, K.: Chemical composition and source of fine and nanoparticles from recent direct injection gasoline passenger cars: Effects of fuel and ambient temperature. Atmospheric Environment 124, 77-84. (2016).
- 11) 伏見暁洋, 森野悠, 高見昭憲, 大原利眞, 田邊潔: PM2.5 の実態解明に向けて一最近の研究と今後の課題 -, 大気環境学会誌, 46, 84-100 (2011).
- 12) 高橋克行, 伏見暁洋, 森野悠, 飯島明宏, 米持真一, 速水洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治: 北関東における微小粒子状物質のレセプターモデルと放射性炭素同位体比を組み合わせた発生源寄与率推定, 大気環境学会誌, 46, 156-163 (2011).
- 13) 国土交通省: 自動車輸送統計・自動車燃料消費量統計 年報 (平成24年度分),50(2012).
- 14) Chow J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., Merrifield T.: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, Aerosol Sci. Tech., 34(1), 23-34 (2001).
- 15) 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).
- 16) 齊藤勝美, 世良耕一郎, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔: 大気 PIXE 法によるエンジンオイル中元素の定量化, NMCC 共同利用研究成果報文集, 16, 134-137 (2009).
- 17) Fushimi, A., Hashimoto, S., Ieda, T., Ochiai, N., Takazawa, Y., Fujitani, Y., Tanabe, K.: Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. Journal of chromatography. A, 1252, 164-170 (2012).
- 18) 近藤美則, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 齊藤勝美, 田邊潔, 小林伸治: ガス状および液状の燃料噴射の LPG 車からの粒子状物質の排出, 自動車技術会 2015 年春季大会学術講演会予稿集, 55-15, 20155250 (2015).

Chemical composition and sources of particles emitted from recent LPG passenger cars

Akihiro Fushimi¹, Katsumi Saitoh^{1,2}, Yoshinori Kondo¹, Yuji Fujitani¹, Tadao Goto³, Shuji Hayami³, Shinji Kobayashi¹, Kiyoshi Tanabe¹ and Koichiro Sera⁴

¹National Institute for Environmental Studies 16-2 Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan

²Environmental Science Analysis & Research Laboratory 1-500-82 Matsuo-yosegi, Hachimantai, Iwate 028-7302, Japan

³LPG Vehicle Promoting Association in Japan 2-16-1-522 Shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105-0004, Japan

⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

Liquefied petroleum gas (LPG) vehicle is the third largest vehicle type in mileage after gasoline and diesel vehicles, however, emission factor of particles and their characteristics have rarely been investigated. We examined the emission factors and sources of fine particles emitted from recent LPG passenger cars. Fine particles emitted from two recent LPG passenger port injection cars (a liquid-injection type and a gas-injection type) were collected and particulate mass and chemical components (elemental and organic carbons, elements, ions, and organic compounds) were measured. For comparison, gasoline port injection (GPI) cars equipped with engines same as LPG vehicles, and a diesel car equipped with diesel particulate filter and oxidation catalyst were also tested. Particulate mass emission factors of the recent LPG passenger cars were one fifth or smaller than the emissions from gasoline direct injection (GDI) passenger cars, and were equal to or smaller than those of the GPI cars equipped with same types of engines. Particulate mass emission factors of the liquid-injection LPG vehicle were larger than the gas-injection LPG car. The proportions of elemental carbon in the LPG exhaust particles were very small (≈10%) and organic carbon was the primary components. The oil contributions to the particulate phase elements estimated from Ca and Zn were 35±39% for the gas-injection LPG vehicle and 55±9% for the liquid-injection LPG vehicle. For the liquid-injection LPG exhaust particles, organic components in the rage of C₂₇₋₃₇, those are less volatile than general diesel and GDI exhaust particles, were dominant. Chromatogram pattern analysis suggested that 70-80% of the organic components of the liquid-injection LPG exhaust particles consisted of unburned oil, and the contribution of fuel was small. We therefore suggested that the most important source to the liquid-injection LPG exhaust particles is engine oil.