

最近のガソリン・LPG・ディーゼル乗用車の排気粒子とエンジンオイルに含まれる元素の特徴

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

³ LP 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筒内直接燃料噴射（直噴）型ガソリン乗用車が市場に投入され始めた。直噴ガソリン車（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）では問題視されなかった粒子状物質の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。GDI 車から排出される粒子については、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等が最近報告されている¹⁰⁻¹³。

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。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¹⁴。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ているため、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¹⁵。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（C₄H₁₀）やプロパン（C₃H₈）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。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ることで、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。

本研究の目的は、(1)最近のガソリン (GPI) 乗用車、LPG 乗用車、ディーゼル乗用車からの粒子の排出質量と元素組成を明らかにし、GDI 車の結果と比較すること、そして(2)元素の測定結果に基づき、排気粒子に対するエンジンオイルの寄与を推定することである。

2 方法

2.1 試験車両

本研究では最近の GPI 乗用車 2 台とそれと同型エンジンの LPG 乗用車 2 台、そしてディーゼル乗用車 1 台を対象に実験を行った。これら試験車両の主な諸元を表 1 に示す。これらの実験結果を GDI 乗用車 2 台の測定結果¹¹⁾と比較した。燃料には市販のレギュラーガソリン、LPG、軽油を用いた。

表 1. 試験車両の主要諸元

	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(ボ スト新長期) 規制

LPG 車 B と GPI 車 B、LPG 車 C と GPI 車 A はそれぞれ同じ型式のエンジン。

DPF : ディーゼル微粒子捕集フィルター。

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。走行モード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 μm 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粗大粒子を除いた後、流量 80~120 L min⁻¹で吸引し、石英繊維フィルター(Φ47 mm、Pallflex、2500QAT-UP、PALL)とテフロンフィルター(Φ47 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°C で 1 時間焼き出したものを用いた。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 (Φ47 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 m³ 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 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 粒子質量と元素の分析

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、排気ガスを導入しない状態での希釈空気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°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。なお、焼き出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試料量を求めることは難しいため、秤量はせず、炭素成分等の分析のみ行うこととした。

フィルター試料に含まれる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¹⁶⁾。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 (使用前および使用后) 中の元素を大気 PIXE 法¹⁷⁾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。

フィルター試料中のイオン成分の分析をイオンクロマトグラフィー¹⁶⁾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 Ca²⁺ 値の方が信頼性は高いと考えられたため、Ca ではなく Ca²⁺ を解析に用いることとした。

3 結果と考察

3.1 粒子質量の排出係数

図 1 に試験車両から排出された粒子の質量と測定した総元素量の排出係数を示す。GPI 車、LPG 車、DPF/DOC 付ディーゼル車は、いずれも GDI 車に比べ PM 質量の排出係数は 5 分の 1 程度以下と少なかった。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、液状噴射の LPG 車 (LPG-C 車) の PM 質量の排出係数は、ガス状噴射の LPG 車 (LPG-B 車) の 8.3 倍であった。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⁾。

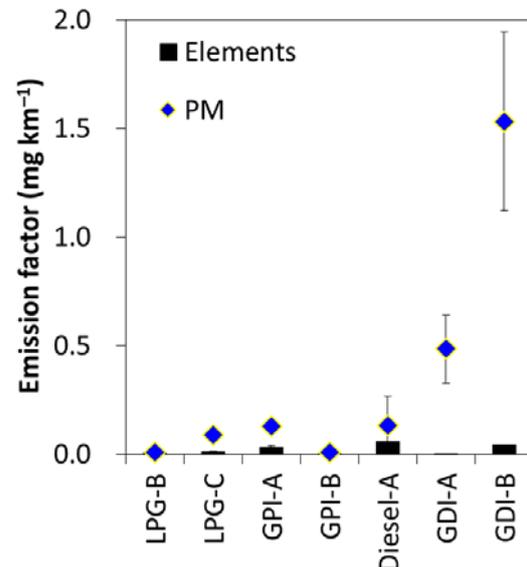


図 1. PM 質量と元素総量の排出係数 (JC08Hot) 平均値と最大・最小値を表示 (n=2)。元素に関しては、Al~Pb の 22 元素の総量を表示。ただしイオン分析値との重複を避けるため、S、Cl、K、Ca の分析値は除外してある。ただし GDI 車の PM は平均値と標準偏差 (n=9, 5) であり、Elements は n=1。

3.2 元素の排出係数と組成

定量した元素（Al～Pb の 22 元素）総量の排出係数は、必ずしも粒子質量の多い車両で多くなってはならず、ディーゼル車 A が最大で、次いで GDI-B 車、DPI-A 車の順であった（図 1）。

図 2 には Ca～Pb の 22 元素の排出係数とその組成を示す。GPI 車と LPG 車の排気粒子については、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 GPI 車や LPG 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。

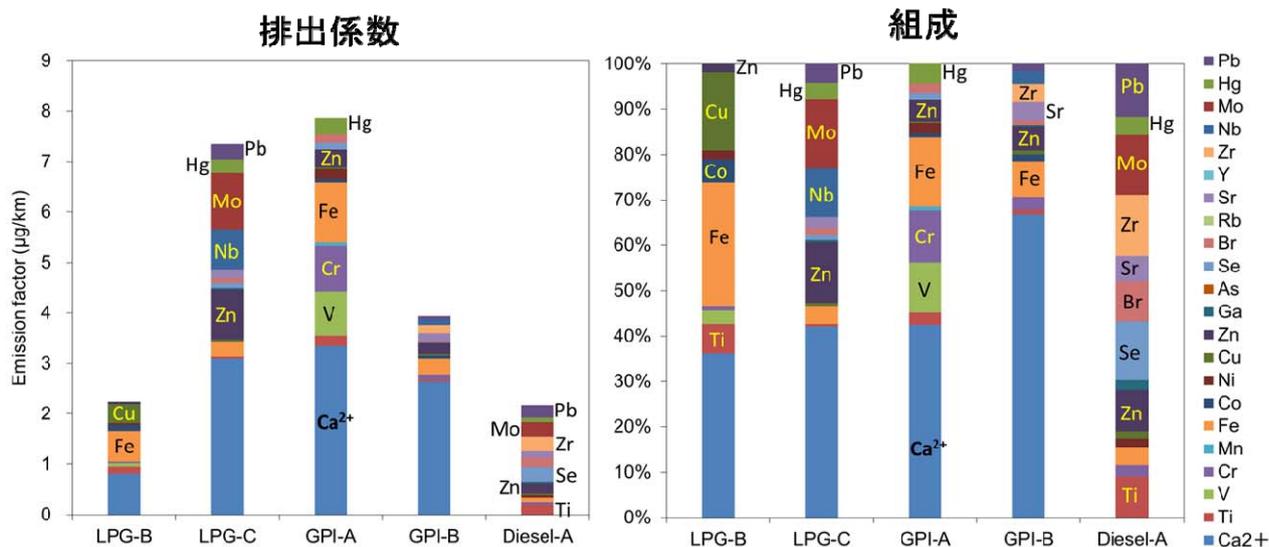


図 2. 排気粒子中元素の排出係数と組成

平均値（ $n=2$ ）。Ca～Pb の 22 元素。ただしイオン分析値との重複を避けるため、S、Cl、K、Ca の分析値は除外し、イオン分析による Ca²⁺値を採用。

3.3 エンジンオイルの寄与

図 3 に使用済エンジンオイル中に含まれる元素（Ca～Pb の 22 元素）の組成を示す。オイル中の元素は 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%がオイルに由来し、かつ、オイルがエンジン内を通過し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～Pb、ただし Ca は IC 分析による Ca²⁺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 各々からオイルの寄与率を推定し、その平均と標準偏差を求めた結果を図 4 に示す。推定されたオイルの寄与率は 35～65%の範囲であった。

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。

4 まとめ

最近のガソリン・LPG・ディーゼル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) GPI 車、LPG 車、DPF/酸化触媒付ディーゼル車は、いずれも GDI 車に比べPM質量の排出係数は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の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) 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 35～65%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、粒子試料の採取に関して、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)

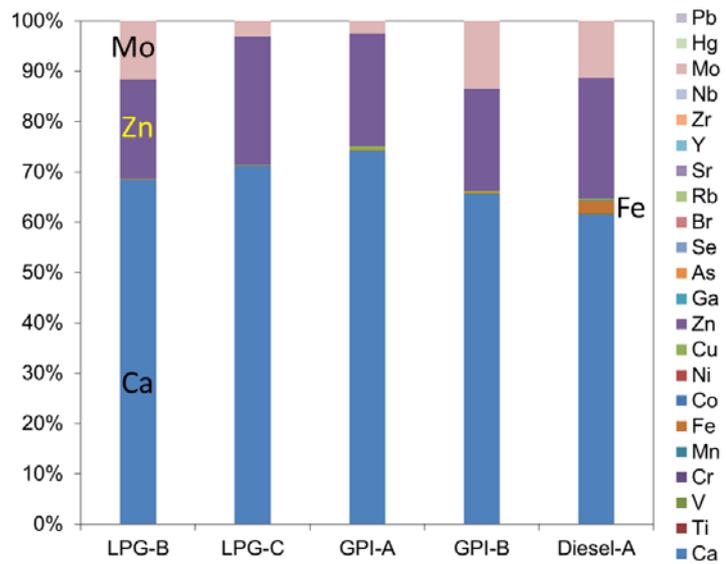


図 3. 使用済エンジンオイル中の元素組成

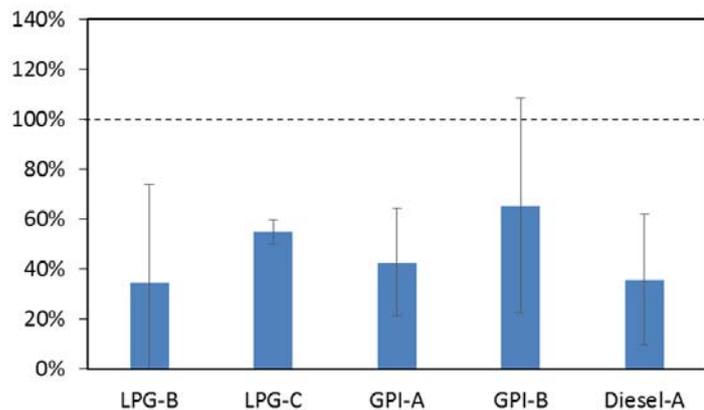


図 4. Ca と Zn から推定した排気粒子中の元素総量に対するエンジンオイルの寄与率

- 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) 近藤美則, 小林伸治, 伏見暁洋, 齊藤勝美, 藤谷雄二, 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-個数濃度と走行条件との関係-, 自動車技術会 2013 年 春季大会, 前刷集 85-13, 11-14, 433-20135505 (2013)
- 11) 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: 直噴ガソリン乗用車の粒子状物質排出特性-粒径 別化学組成と形態-, 自動車技術会 2013 年春季大会, 前刷集 85-13, 15-18, 434-20135506 (2013)
- 12) 近藤美則, 小林伸治, 伏見暁洋, 齊藤勝美, 藤谷雄二, 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-個数濃度と燃料, 気温との関係-, 自動車技術会 2014 年春季大会, 前刷集 30-14, 157-20145382 (2014)
- 13) 伏見暁洋, 近藤美則, 小林伸治, 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-粒子重量・化学組成と燃料・気温との関係-, 自動車技術会 2014 年春季大会, 前刷集 30-14, 23-26 (2014).
- 14) 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).
- 15) 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).
- 16) 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)
- 17) 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).
- 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 2014 年春季大会学術講演会予稿集, 55-15, 20155250 (2015).

Characterizing elements in particulate emissions from recent gasoline, liquefied petroleum gas and diesel passenger cars and engine oil

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

Fine particles emitted from recent passenger cars were collected and particulate mass and elements were measured. Two gasoline port injection (GPI) cars, two liquefied petroleum gas (LPG) port injection cars (liquid and gas injections), and a diesel car equipped with diesel particulate filter and oxidation catalyst were tested. Elements in particulate emissions were measured by particle induced X-ray emission (PIXE). Elements in the engine oils were measured by in-air-PIXE. Particulate mass emission factors of the GPI, LPG, and diesel passenger cars were one fifth or smaller than the emissions from gasoline direct injection (GDI) passenger cars. Particulate mass emission factors of the LPG cars were equal to or smaller than those of the GPI cars with same types of engines. Particulate mass emission factors of the liquid-injection LPG car were larger than the gas-injection LPG car. The oil contributions to the particulate phase total measured elements estimated from Ca and Zn were 35–65%.