

## ディーゼル排出ナノ粒子 (<0.030 $\mu\text{m}$ ) の化学組成と由来

伏見暁洋、斉藤勝美<sup>1</sup>、藤谷雄二、長谷川就一

高橋克行<sup>2</sup>、世良耕一郎<sup>3</sup>、田邊 潔、小林伸治

国立環境研究所

305-8506 つくば市小野川 16-2

<sup>1</sup> 秋田県健康環境センター環境部

010-0975 秋田市八橋字下八橋 191-42

<sup>2</sup> 日本環境衛生センター

210-0828 川崎市川崎区四谷上町 10-6

<sup>3</sup> 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

### 1 はじめに

ナノ粒子 (粒径 <0.050  $\mu\text{m}$ ) による生体への影響が注目されるなか、ディーゼル排気中<sup>1)</sup>や沿道大気中<sup>2)</sup>にナノ粒子が高濃度で存在することが報告されている。ディーゼル排気中のナノ粒子は、元素状炭素を主成分とするススとは異なり、エンジンオイルや軽油由来の有機物、硫酸塩が主成分であることが示唆されているが<sup>3,4)</sup>、その化学組成の全体像や由来は必ずしも明らかになっていない。

本研究では、ディーゼル排気中ナノ粒子 (特に粒径 0.030  $\mu\text{m}$  以下) の化学組成 (炭素成分、金属元素、イオン) を分析し、組成の全体像を把握するとともに、ナノ粒子の由来を明らかにすることを目的とした。

### 2 方法

#### 2.1 ディーゼル排気

ディーゼル排気粒子 (DEP) は、国立環境研究所ナノ粒子健康影響実験施設のエンジンダイナモメータにおいて、ディーゼルエンジン (8 L、直噴、コモンレール式、長期規制対応、排気後処理なし) からの排気を清浄空気により希釈した後、測定・採取した。測定は、無負荷の高回転域 (回転数 2000 rpm、トルク 0 Nm、希釈率 8.4、以下「無負荷」) での運転および過渡運転 (JE05 モード、希釈率 13、以下「JE-05」) で実施した。試験には市販の軽油 (JIS No. 2、硫黄分 8 ppm) とエンジンオイル (10W-30) を用いた。

#### 2.2 粒子個数

粒子個数の粒径分布は Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS ; TSI、 $D_p$ : 0.006~0.56  $\mu\text{m}$ ) により 1 秒ごとに測

定した。また、無負荷運転の際に Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS ; Model 3034, TSI,  $D_p$ : 0.010–0.487  $\mu\text{m}$ 、3分ごとに測定)でも同時に測定し、粒径分布の形状が EEPS によるものとはほぼ一致することを確認した。さらに、EEPS と同時に Condensation Particle Counter (Model 3022A, TSI) で総個数濃度を測定し、EEPS の総個数濃度を補正した。

### 2.3 粒径別試料採取

粒径別試料は2台の低圧多段分級インパクター (NanoMoudi II, Model 125B, 10 L  $\text{min}^{-1}$ , MSP) を同時に使い、3時間行った。このうち1台のインパクション面の捕集材には金ホイル (47 mm  $\Phi$ 、厚さ 17  $\mu\text{m}$ 、三菱マテリアル) を使い、バックアップには石英繊維フィルター (47 mm  $\Phi$ 、2500QAT-UP, Pall) を用いた。もう1台にはインパクション面にポリカーボネートメンブレンフィルター (Nuclepore, 47 mm  $\Phi$ 、0.05  $\mu\text{m}$ ) を、バックアップには PTFE メンブレンフィルター (TFH-47, 47 mm  $\Phi$ 、HORIBA) を用いた。金ホイルの試料は粒子質量と炭素成分の分析に供し、ポリカーボネートフィルターの試料は元素とイオンの分析に供した。

### 2.4 粒子質量と化学成分分析

粒子質量は、試料採取前後での捕集材の秤量値の差から求めた。秤量は気温 25°C、湿度 50% に調整されたチャンバー (CHAM-1000、堀場製作所) 内に設置した電子天秤 (最小表示 0.1  $\mu\text{g}$ 、UMX 2, Mettler Toledo) を用いて行った。繰り返し許容誤差を 0.5  $\mu\text{g}$  (金ホイル) 及び 2  $\mu\text{g}$  (石英繊維フィルター) として2回秤量し、その値を平均した。石英繊維フィルターは秤量前に24時間以上チャンバー内で恒量化したが、金ホイルは吸湿性がないため恒量化しなかった。

炭素成分 (元素炭素 : EC、有機炭素 : OC、全炭素 : TC) は、熱分離炭素分析計 (DRI Model 2001 Carbon Analyzer) を使い、IMPROVE プロトコル [OC<sub>1</sub>: 120°C、OC<sub>2</sub>: 250°C、OC<sub>3</sub>: 450°C、OC<sub>4</sub>: 550°C (以上 100% He 雰囲気)、EC<sub>1</sub>: 550°C、EC<sub>2</sub>: 700°C、EC<sub>3</sub>: 800°C (以上 2% O<sub>2</sub>/98% He 雰囲気)] により分析した。なお、金ホイル試料の場合には、適切な補正が困難なため反射・透過光による炭化補正は行わなかった。

元素分析には、日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターの PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 装置を使用した。フィルター試料は、マイラー® ターゲットフレームに貼り付け、これに小型サイクロトロン<sup>5)</sup>からの 2.9 MeV のプロトンビームを照射した。得られた特性 X 線スペクトルは SAPIX プログラム<sup>5)</sup>により解析した。定量は Nuclepore-Br 法<sup>6)</sup>に基づき実施した。ブランクフィルターも試料と同様に測定した。なお、PIXE 法による測定精度は、National Institute of Standards and Technology (NIST) の標準試料を用いて確認されている<sup>7-9)</sup>。

イオン成分は、試料フィルターの 1/2 から 10 mL の超純水に超音波装置を用いて 20 分間抽出し、イオンクロマトグラフ (陰イオンは Compact IC 761、陽イオンは Personal IC 790 ; Metrohm) で分析した。対象としたイオン種は、陰イオンは F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、陽イオンは Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>である。

## 3 結果と考察

### 3.1 粒子個数

Fig. 1 に無負荷運転と JE05 モードにおける個数濃度の粒径分布を示す。JE05 モードでは粒径 0.070  $\mu\text{m}$  付近の凝集モード粒子のピークが大きく、0.010  $\mu\text{m}$  付近のナノ粒子のピークは小さかった。一方、無負荷運転の場合には、粒径 0.020  $\mu\text{m}$  をピークとするナノ粒子の一山分布となり、凝集モード粒子のピークは観測されなかった。

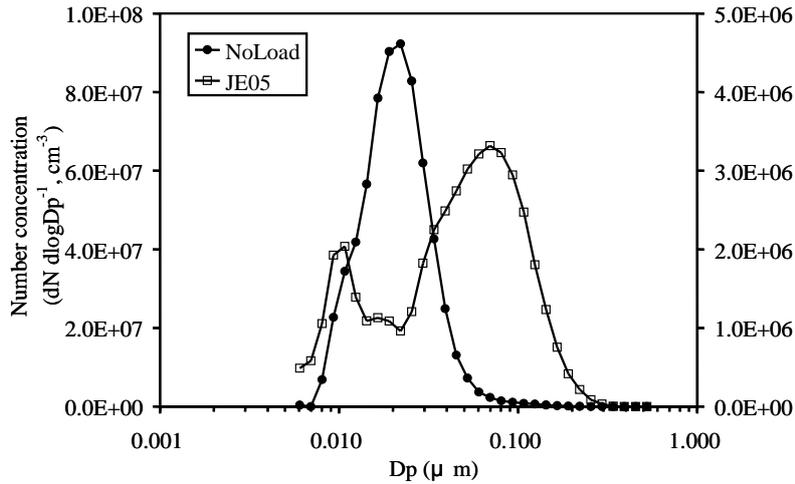


Fig. 1 Size distributions of particle number concentrations in the diluted exhausts of 8L engine.

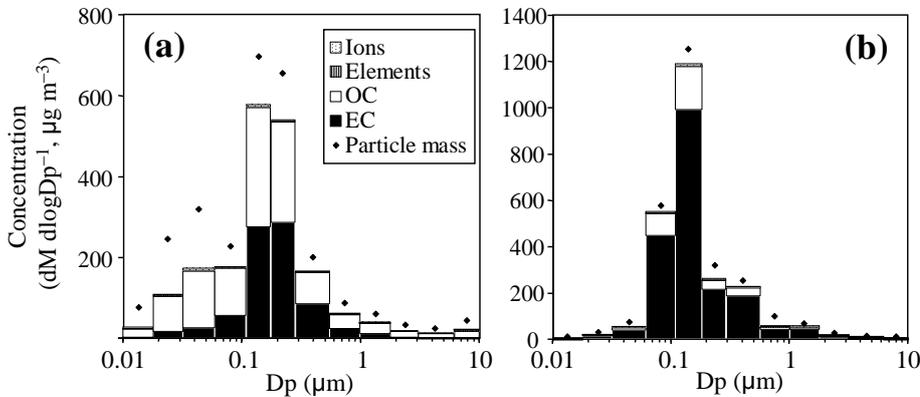


Fig. 2 Size distributions of particle mass, EC, OC, element total, and ion total concentrations in the diluted exhausts of 8L engine. a) NoLoad, b) JE05. To avoid duplication during summing up the chemical components measured both as elemental and ionic species, the S and P concentrations constituting the  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  were subtracted from S and P values measured as elements. Similarly, the  $\text{Na}^+$  and the  $\text{Cl}^-$  values measured as ions were included and the Na and the Cl values measured as elements were eliminated.

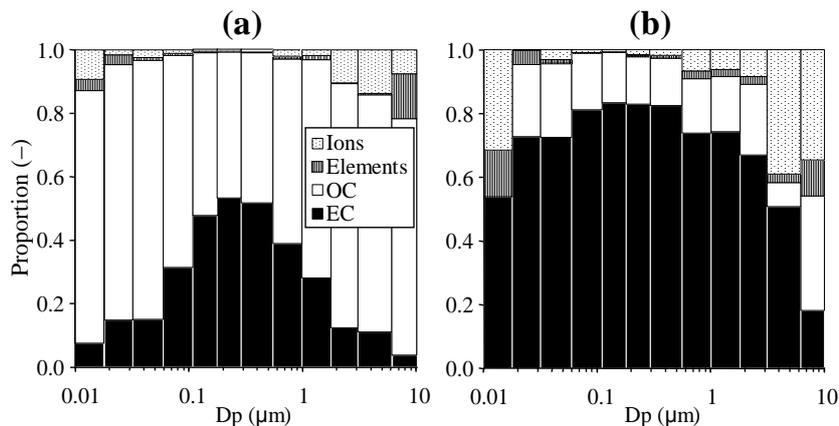


Fig. 3 Proportions of EC, OC, total elements, and total ions by particle size in the diluted exhausts of 8L engine. a) NoLoad, b) JE05. Note that OC was not detected from the 0.010–0.018  $\mu\text{m}$  particles in b), therefore, the proportions of the other components are displayed excessively.

### 3.2 粒子質量と化学組成の全体像

無負荷運転と JE05 モードにおける粒子質量、EC/OC、元素合計、イオン合計濃度の粒径分布を Fig. 2 に、各成分の粒径別割合を Fig. 3 に示す。なお、検出された元素は Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及び Pb の 19 元素、イオン種は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\text{Na}^+$  である。JE05 モードでの粒子質量は  $0.110\sim 0.180\ \mu\text{m}$  をピークとする一山分布だったが、無負荷運転では  $0.032\sim 0.060\ \mu\text{m}$  と  $0.110\sim 0.290\ \mu\text{m}$  にピークをもつ二山分布となった。なお、これらの粒径分布形状は EEPS の個数基準の粒径分布から球形を仮定して算出した体積基準の粒径分布形状と良い一致を示した。粒径別成分比を見ると、JE05 モードでは元素状炭素がどの粒径領域でも支配的であった。一方、無負荷運転では、粒径  $0.110\sim 0.560\ \mu\text{m}$  付近において元素状炭素が 5 割程度を占めるものの、全粒径範囲にわたって有機炭素の比率が高い。また、有機炭素の比率は粒径が小さくなるほど増加し、 $0.010\sim 0.018\ \mu\text{m}$  の粒子では有機炭素が 8 割程度を占め、元素状炭素は 1 割以下であった。いずれの運転条件の場合も、金属元素とイオン成分の比率は、大半の粒径において各々数%以下であったが、粒径が小さくなるにつれてその比率はやや増加した。

このように、無負荷運転で排出されたナノ粒子は、有機炭素が主成分であり、元素状炭素や硫酸イオンは非常に低濃度であることがわかった。

### 3.3 特徴的な成分の粒径分布

Fig. 4 に無負荷運転時における特徴的な成分の粒径分布を示す。元素状炭素は  $0.110\sim 0.290\ \mu\text{m}$  をピークとする一山分布となった一方、有機炭素は  $0.110\sim 0.290\ \mu\text{m}$  のほか、ナノ粒径領域 ( $0.032\sim 0.060\ \mu\text{m}$ ) にもピークを有する二山分布となった。このことから、ナノ粒径領域の OC は EC とは異なるタイミングで生成したことが示唆される。

有機炭素と同様、Ca、Zn、S もナノ領域 ( $0.018\sim 0.032\ \mu\text{m}$ ) と  $0.110\sim 0.180\ \mu\text{m}$  をピークとする二山分布となった。これらの元素はディーゼル車のエンジンオイルに高濃度に含まれる元素であり、同じくオイルに高濃度で含まれる P、Si、Cl もこれらと似た粒径分布となった。 $\text{SO}_4^{2-}$  は、ナノ領域に小さなピークを有するようにも見えるが、全粒径にわたり比較的一様な濃度であった。

### 3.4 ナノ粒子の由来

上述したように、無負荷運転で排出されたナノ粒子の主成分が有機炭素であることや、エンジンオイルに含まれる元素がナノ粒子中にも高濃度で存在することがわかった。さらに、エンジンオイルの指標となるホパン (5 環の  $\text{C}_{17}\sim\text{C}_{35}$  炭化水素) の粒子質量あたり濃度は小粒径ほど高く、ナノ粒子 (粒径  $0.032\ \mu\text{m}$  以下) の GC/MS クロマトグラムパターンはエンジンオイルのものと似ていた<sup>10)</sup>。これらのことから、8L エンジンを実験させた際に排出されたナノ粒子の主成分はオイルであると考えられ、オイル中の有機物が凝縮してナノ粒子を生成したと推測される。

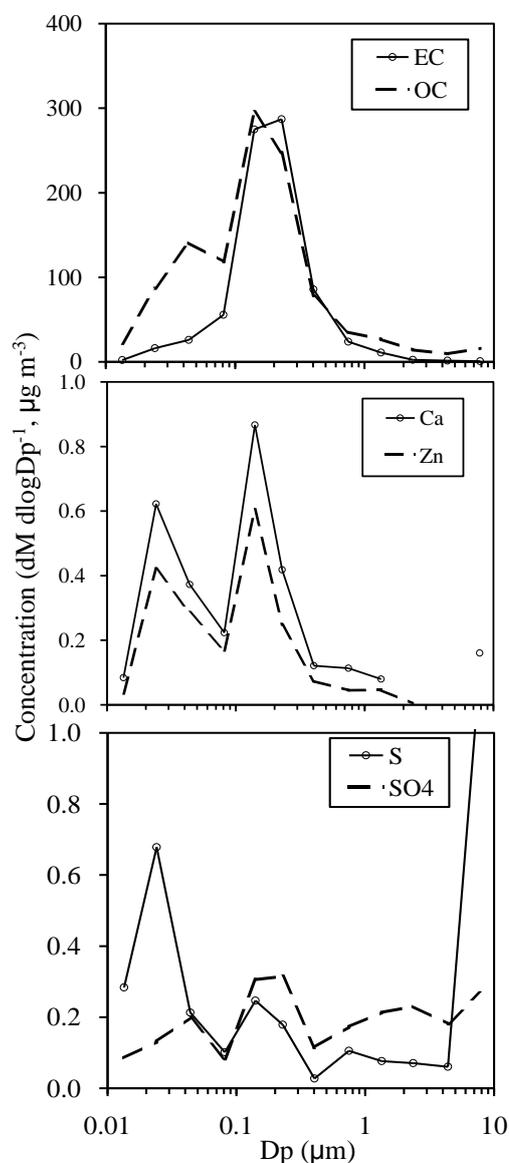


Fig. 4 Size distributions of the marker compound concentrations in the diluted exhausts of 8L-NoLoad.

## 4 結論

8L ディーゼルエンジン（排気後処理装置なし）を無負荷運転させたところ、排気中に高濃度のナノ粒子が観測された。このナノ粒子（粒径 $<0.03 \mu\text{m}$ ）は、有機炭素が主成分であり、元素状炭素や硫酸イオンは非常に低濃度であった。また、エンジンオイルに高濃度で含まれる元素（Ca、Zn、S、P、Si、Cl）もナノ粒子中で高濃度であった。これらのことと、ホパンの粒子質量あたり濃度が小粒径ほど高く、ナノ粒子のクロマトグラムパターンがエンジンオイルのものと似ていることから、ナノ粒子の主成分はオイルであると考えられ、オイル中の有機物が凝縮してナノ粒子を生成したと推測される。

## 謝辞

本研究の一部は環境省請負調査として実施した。ダイナモメータ施設の利用においては、株式会社堀場テクノサービス（当時）の今野秀徳氏、藤井剛氏らにご協力頂いた。

## 参考文献

- 1) D. B. Kittelson: Engines and Nanoparticles: A Review, *Journal of Aerosol Science*, 29, 575–588 (1998).
- 2) S. Hasegawa, M. Hirabayashi, S. Kobayashi, Y. Moriguchi, Y. Kondo, K. Tanabe, S. Wakamatsu: Size Distribution and Characterization of Ultrafine Particles in Roadside Atmosphere, *Journal of Environmental Science and Health A*, 39, 2671–2690 (2004).
- 3) H. Sakurai, H. J. Tobias, K. Park, D. Zarling, K. S. Docherty, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, P. J. Ziemann: On-Line Measurements of Diesel Nanoparticle Composition and Volatility, *Atmospheric Environment*, 37, 1199–1210 (2003).
- 4) 久保修一: 乗用車における揮発性ナノ粒子の組成・生成解析, *エンジンテクノロジー*, 7, 49–54 (2005).
- 5) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara: Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron). *International Journal of PIXE* 2, 325–330 (1992).
- 6) K. Sera, S. Futatsugawa, K. Saitoh: Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter. *International Journal of PIXE* 7, 71–85 (1997).
- 7) K. Saitoh, K. Sera, T. Gotoh, M. Nakamura: Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 189, 86–93 (2002).
- 8) K. Saitoh, K. Sera, K. Shimomura: PIXE analysis of NIST urban particulate matter collected on a polycarbonate membrane filter. *International Journal of PIXE* 13, 141–147 (2003).
- 9) K. Saitoh, K. Sera: Examination of quantitative accuracy of PIXE analysis for atmospheric aerosol particle samples: PIXE analysis of NIST air particulate on filter media. *International Journal of PIXE* 15, 59–63 (2005).
- 10) 伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 高橋克行, 斉藤勝美, 田邊潔, 小林伸治: 加熱脱着 GC/MS によるディーゼル排気及び大気中ナノ粒子の有機成分分析, *エアロゾル研究*, 23, 163–171 (2008).

## Chemical composition and source of diesel exhaust nanoparticles (<0.030 $\mu\text{m}$ )

Akihiro Fushimi, Katsumi Saitoh<sup>1</sup>, Yuji Fujitani, Shuichi Hasegawa, Katsuyuki Takahashi<sup>2</sup>  
Koichiro Sera<sup>3</sup>, Kiyoshi Tanabe and Shinji Kobayashi

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

<sup>1</sup>Division of Environmental Science, Akita Prefectural Research Center for Public Health and Environment  
191-42 Yabase-Shimoyabase, Akita 010-8975, Japan

<sup>2</sup>Japan Environmental Sanitation Center  
10-6 Yotsuyakami-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0828, Japan

<sup>3</sup>Cyclotron Research Center, Iwate Medical University  
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

### Abstract

The size distribution of particle number and comprehensive chemical composition (elemental and organic carbon, elements, ions) by particle size ( $D_p$ : 0.010–10  $\mu\text{m}$ ) were measured in the exhausts from an 8-L diesel engine equipped with no exhaust aftertreatment system under a no-load and a transient conditions. High concentrations of nanoparticles were emitted under the no-load condition even using the low-sulfur (8 ppm) fuel. In the nanoparticles ( $D_p < 0.032 \mu\text{m}$ ), organic carbon comprised a major part ( $\approx 80\%$ ) of the measured components, and elemental carbon comprised only 8–15% of them, and elements and ions including sulfate occupied only small percentages of them. Elements contained in lubricating oil (Ca, Zn, S, P, Si, and Cl) in high level were also observed in high concentrations in the nanoparticles. Furthermore, hopane concentrations per particle mass were higher in smaller particles, and chromatogram pattern of nanoparticles obtained by gas chromatography/mass spectrometry were similar to those for lubricating oil. These results indicate that lubricating oil was the primary components of the nanoparticles under the no-load condition. It is suggested that organics in lubricating oil condensed and formed nanoparticles.