

## ④ PIXE を用いたディーゼル車から排出される微小粒子の組成分析

環境研究領域 ※後藤雄一、秋田県健康環境研究センター 斉藤勝美

### 1. はじめに

自動車から排出される粒子状物質 PM (Particulate Matter) は、人体に対する健康被害、特に発ガン性が指摘されている。現在の PM 規制はフィルタ法による排出 PM 総重量での規制であるが、最近の疫学調査による結果では PM の中でもナノ粒子と呼ばれる粒径 100nm 以下の微小粒子は、肺に吸着された後に細胞壁を通過し他の臓器にまで到達、蓄積される危険性が指摘されている<sup>(1)</sup>。

自動車排出ガス規制の強化に伴うエンジンの新燃焼技術の開発等により、排出される PM の排出量 (g/kWh) は低減されている。一方、現在、国連欧州経済委員会自動車基準調和世界フォーラム UN-ECE/WP29 における PMP (Particle Measurement Program) 活動などディーゼル車から排出される粒子を低減し粒子状物質を従来の重量基準だけでなく、個数等の新基準による規制が進められている。

このような背景の中で、ディーゼル排出粒子の粒径分布は、多くの研究者によって詳細に研究されてきた<sup>(2)-(5)</sup>。そしてまた、粒子の排出挙動が種々の運転条件において調査されてきた。アイドリング中や減速時に微小粒子がディーゼル自動車から排出されることも分かってきている。

ディーゼル車の排出粒子の粒径分布やアイドリングや減速時に排出される等の挙動が多くの研究者により詳細に調べられている。しかしながら、DPF 装着ディーゼル車の排出微小粒子の組成について十分には調べられていない。そこで我々は微小粒子の元素分析に着目し、微小粒子の粒径毎の組成の PIXE (Particle Induced X-ray Emission) による解析を行った。種々の運転条件における解析結果について述べる。

### 2. 試験装置と試験条件

#### 2.1. PIXE とは

PIXE 分析は、図 1 の概念図のようにイオン (原子の外を回っている電子を引き離して+の電荷を持つ) を超高電圧かけて加速し、衝突した試料元素より発生する特性 X 線 (電磁波) を半導体検出器で検出して、コ

ンピュータに取り込み構成元素を解析する分析方法である。

PIXE 分析は、高い感度で分析でき、ごく微量の試料により多くの元素分析が可能である上、大気中での分析も可能であるという特徴を持つ。

#### 2.2. 実験方法

最新のディーゼル自動車から排出される粒子状物質をナノ粒子まで各ステージにサンプル可能な Nano-moudi-II 等を使用して、粒径ごとに捕集した。各粒径ごとに OC (Organic Carbon), EC (Elemental Carbon), 元素分析, イオン分析を行った。

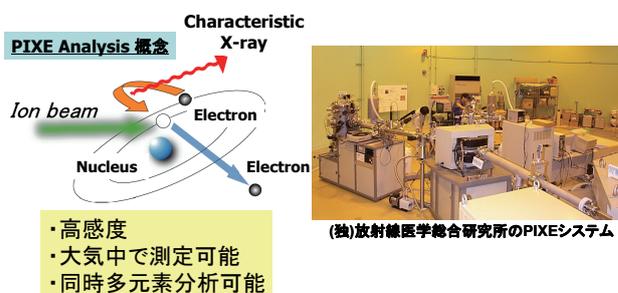


Fig. 1 PIXE Analysis

供試エンジン A 及び供試車両 2 台 (B, C) を使用した。表 1 に示す供試エンジンは 4L の粒子と NO<sub>x</sub> を同時低減する最新の後処理装置 (DPNR) を装着した新長期規制適合のエンジンである。エンジンベンチで粒子の分級捕集試験を行った。供試車両 B は表 1 のエンジンと同仕様で後処理装置に DPF を装着した 4L エンジンを搭載した新短期規制適合の車両である。供試車両 C は表 2 に示す後処理装置無しの 9.2L のエンジンを

Table 1 Engine specification of engine A and vehicle B

シリンダー配置	直列4気筒・ターボインタークーラー
使用燃料	低硫黄軽油 (S 50ppm軽油)
燃料噴射装置	コモンレール式
排出ガス低減装置	クールEGR DPNR (Engine A), DPR (Vehicle B)
内径×行程 (mm)	104×118
総排気量 (cc)	4,009
圧縮比	18
最高出力<ネット>	110kW (150PS) / 3,000rpm
最大トルク<ネット>	392N・m (40.0kg・m) / 1,600rpm

Table 2 Engine specification of Test vehicle

総排気量	9.2L
気筒数	6
吸気冷却機の有無	無し
過給機の有無	無し
後処理装置	触媒無し
アイドル回転速度	550rpm

搭載した長期規制適合車両である。車両Bはアイドリング条件で捕集し、車両Cはシャシダイナモメータ(以下C/Dと記す)によるJE-05モード試験を実施した。

Nano-moudi-IIの仕様を表3に示す。Nano-moudiは表3に示すように10nmから10 $\mu$ mまでの範囲で分級できる。使用した軽油はS分10ppm以下の軽油であり、各エンジンの潤滑油は純正のものを使用した。

Table 3 Nano-moudi-II specification

		Stage No.	Size(nm)
		1	10,000
		2	5,600
		3	3,200
		4	1,800
		5	1,000
		6	560
		7	320
		8	180
		9	100
		10	56
		11	32
		12	18
		13	10

Impactor	
Configuration	Impactor only
Flow Rate(at the inlet)	10L/min
Pressure Drop (without filter)	90kPa(360 in wg)
Size(D × H)	83 × 521mm
Weight	4.7kg(10.3lb)

Nano-moudi等で捕集した粒子のPIXE分析は(社)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロtronセンター、潤滑油のPIXE分析は(独)放射線医学総合研究所の気中PIXEシステムを用い、3.9MeVヘリウムイオンビーム照射で行った。

### 2.3. 試験条件

試験条件としては、アイドリング条件、アイドリング捕集後のDPFの再燃焼条件の2つで行った。アイドリング条件とDPFの再燃焼条件で行った試験配置図と試験条件を図2に示す。図3にアイドリング条件とDPFの再燃焼条件時の測定装置と車両の配置状況を示した写真を示す。

アイドリング条件でのNanoAerometerによる捕集では排出ガス中の粒子数濃度(#/cc)の違いのため、DPF上流で1時間、下流で6時間捕集した。

潤滑油試験では、純正オイル(コスモ石油, ePROEXTAR, 10W/30 マルチグレード)の新油(黄金色)

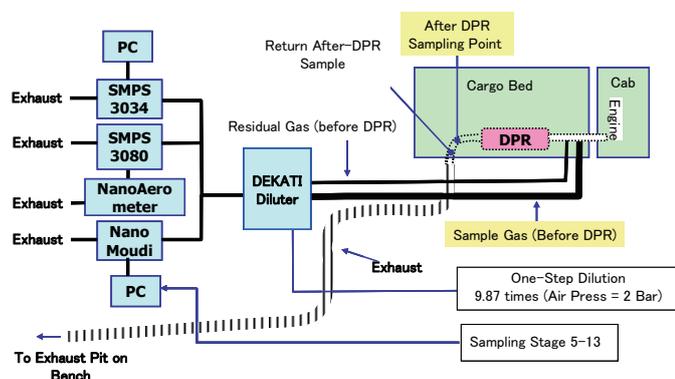


Fig.2 Test setup in the idling condition

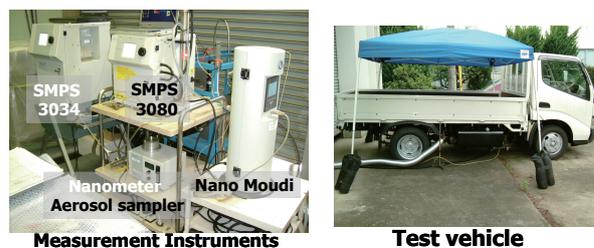


Fig.3 Pictures of instruments and test vehicle in the idling condition

と試験使用油(黒色)について実施した。使用油の走行距離は767kmである。

## 3. 実験結果

### 3.1 Idling 条件と再燃焼条件<sup>(6)</sup>

表4にNano-Moudiを用いて測定したDPF前における粒径別元素を示す。広い粒径範囲において、Mg, Si, Ca, Fe, Ni, Znが微小粒子として排出されていることが分かる。

表5にNano-Moudiを用いて測定したDPF後における粒径別元素を示す。Mg, Si, Ca, Fe, Niが排出されていることが分かる。

表6にNano-Moudiを用いて測定した再燃焼時のDPF後における粒径別元素を示す。広い粒径範囲において、Mg, Si, Fe, Ni, Cuが排出されていることが分かる。表4のDPF前に比べNiの排出濃度は高いことからDPF内から排出された可能性がある。

表7にNanoAerometerにより捕集したDPF前後、再燃焼時の80nm, 15nmの粒子の元素を示す。Nano-Moudiの場合と同様の傾向を示している。表4のDPF前に比べ表7のFeの排出濃度は高いことからDPF内成分の可能性がある。

15nmの微小粒子にはMgやSi等の高い濃度の金属元素が観察され、DPFの再燃焼条件のような高温条件ではMg, Si, Feが増加している。これらの金属元素は、担体、触媒等のDPF内に含まれると考えられる。高温状態では金属元素を含む固体粒子として排出ガス中に一部飛散し、その固体粒子は排出ガス中の炭化水素がガス温度低下に伴い核凝縮する核になる可能性がある。

図5に試験車両純正の未使用と試験後の潤滑油の気中PIXE法による元素分析を示す。3.9MeVのヘリウムイオンビーム(2mm $\phi$ )をヘリウムガス雰囲気の大気圧(約1気圧)チャンバー内で照射試料に照射して得られた特性X線スペクトルである。

Table 4 Inorganic Compositions of Size-resolved DEP (Before DPF) - Idling condition by Nano Moudi

Table Inorganic compositions of the size-resolved DEP (source) by NanoMoudi-II. (Sampling condition: Idling, Sampling date: 26 July 2006)

	NN1-5 1800 nm - 1000 nm	NN1-6 1000 nm - 560 nm	NN1-7 560 nm - 320 nm	NN1-8 320 nm - 180 nm	NN1-9 180 nm - 100 nm	NN1-10 100 nm - 56 nm	NN1-11 56 nm - 32 nm	NN1-12 32 nm - 18 nm	NN1-13 18 nm - 10 nm
	Stage No. 5	Stage No. 6	Stage No. 7	Stage No. 8	Stage No. 9	Stage No. 10	Stage No. 11	Stage No. 12	Stage No. 13
Elemental composition (ng/m <sup>3</sup> )									
Mg	659	1620	758	1700	798	<LOQ	1950	5170	5090
Si	<LOQ	1260	<LOQ	416	642	1090	1020	1940	1760
S	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	818	<LOQ	639	<LOQ	<LOQ
Cl	338	1260	655	<LOQ	<LOQ	384	1460	2180	1290
K	<LOQ	<LOQ	63.6	117	57.1	70.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ca	11.3	249	1510	2590	1400	824	307	26.6	227
Fe	1.53	17.7	15.5	2160	54.0	36.6	21.4	54.9	64.5
Ni	0.44	6.52	<LOQ	<LOQ	2.48	1.55	<LOQ	19.4	2.93
Cu	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.96	7.14	13.6	15.8	14.5	12.7
Zn	3.06	35.1	261	469	395	448	211	50.0	65.4
Pb	<LOQ	3.10	1.55	20.8	<LOQ	38.8	<LOQ	<LOQ	27.3
Ionic composition (µg/m <sup>3</sup> )									
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	17.4	9.47	10.0	2.37	6.32	6.58	18.2	13.2	5.26
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.42	6.05	6.58	3.42	4.74	5.26	12.4	8.42	5.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.26	0.53	1.32	0.79	0.79	1.58	0.79	1.05	0.79

LOQ is below limit of quantification. Indication of italic and under bar is value of under the determination limit.

Table 5 Inorganic Compositions of Size-resolved DEP (After DPF) - Idling condition by Nano Moudi

Table Inorganic compositions of the size-resolved DEP (after of DPR & catalyst) by NanoMoudi-II. (Sampling condition: Idling, Sampling date: 27 July 2006)

	NNA1-5 1800 nm - 1000 nm	NNA1-6 1000 nm - 560 nm	NNA1-7 560 nm - 320 nm	NNA1-8 320 nm - 180 nm	NNA1-9 180 nm - 100 nm	NNA1-10 100 nm - 56 nm	NNA1-11 56 nm - 32 nm	NNA1-12 32 nm - 18 nm	NNA1-13 18 nm - 10 nm
	Stage No. 5	Stage No. 6	Stage No. 7	Stage No. 8	Stage No. 9	Stage No. 10	Stage No. 11	Stage No. 12	Stage No. 13
Elemental composition (ng/m <sup>3</sup> )									
Mg	268	267	7.70	175	296	<LOQ	280	826	584
Si	<LOQ	48.1	<LOQ	307	93.1	<LOQ	131	<LOQ	45.6
S	<LOQ	160	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	157	249
Cl	120	98.1	<LOQ	<LOQ	98.2	148	90.9	<LOQ	549
K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ca	<LOQ	<LOQ	<LOQ	70.6	<LOQ	5.69	11.0	<LOQ	63.2
Fe	0.51	51.8	3.52	3.98	3.57	4.55	0.54	96.6	15.0
Ni	0.15	<LOQ	0.16	<LOQ	0.57	0.47	<LOQ	1.75	0.49
Cu	0.47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.02	<LOQ
Zn	0.73	<LOQ	<LOQ	1.24	1.60	1.09	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Pb	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.09	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.48	<LOQ
Ionic composition (µg/m <sup>3</sup> )									
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.00	1.80	4.47	1.40	0.96	2.63	0.66	1.14	0.96
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.92	1.32	2.15	0.79	0.79	1.49	0.88	0.96	1.01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0.04	0.09	0.09	<0.04	0.04	0.04	<0.04	<0.04	0.04

LOQ is below limit of quantification. Indication of italic and under bar is value of under the determination limit.

Table 6 Inorganic Compositions of Size-resolved DEP (After DPF, Regeneration) - Idling condition by Nano Moudi

Table Inorganic compositions of the size-resolved DEP (treatment of DPR) by NanoMoudi-II. (Sampling condition: Idling, Sampling date: 27 July 2006)

	NN1-5 1800 nm - 1000 nm	NN1-6 1000 nm - 560 nm	NN1-7 560 nm - 320 nm	NN1-8 320 nm - 180 nm	NN1-9 180 nm - 100 nm	NN1-10 100 nm - 56 nm	NN1-11 56 nm - 32 nm	NN1-12 32 nm - 18 nm	NN1-13 18 nm - 10 nm
	Stage No. 5	Stage No. 6	Stage No. 7	Stage No. 8	Stage No. 9	Stage No. 10	Stage No. 11	Stage No. 12	Stage No. 13
Elemental composition (ng/m <sup>3</sup> )									
Mg	2350	1850	<LOQ	<LOQ	1720	1640	619	9600	7410
Si	1450	174	2340	1260	552	459	<LOQ	1060	332
S	628	952	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cl	<LOQ	<LOQ	1060	<LOQ	<LOQ	1550	<LOQ	<LOQ	5700
K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ca	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fe	142	<LOQ	<LOQ	16.7	31.0	42.8	56.9	728	25.4
Ni	7.42	8.07	4.34	21.1	13.6	8.69	10.3	46.8	37.1
Cu	<LOQ	<LOQ	8.69	11.2	6.83	<LOQ	<LOQ	<LOQ	37.1
Zn	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	35.5	<LOQ
Pb	<LOQ	2.48	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.5	38.7	<LOQ
Ionic composition (µg/m <sup>3</sup> )									
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8.4	9.5	33.2	16.8	3.2	15.8	14.2	16.8	11.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.1	12.6	21.6	15.8	11.0	13.2	16.3	11.0	13.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0.5	2.1	<0.5	2.1	<0.5	0.5	0.5	<0.5	<0.5

LOQ is below limit of quantification. Indication of italic and under bar is value of under the determination limit.

新油からは P, S, Ca, Zn が検出され、使用油からはこれらの元素に加えて Al, Si, K が検出された。これら元素のうち、P, S, Ca のピークは非常に大きい。検出された元素濃度を 10mg/L の標準液によるピーク

面積から概算すると、P と S は 300~500mg/L, Ca は 20~30mg/L, Zn は数 mg/L, Al, Si, K は 0.05~0.1mg/L と推定される。

エンジン潤滑油には、酸化防止剤、摩擦防止剤、清

Table 7 Inorganic Compositions of Size-resolved DEP - Idling condition by NanoAero meter

Sample No.	Before		After	
	80 nm	15 nm	15 nm	15 nm
Particles size	NN-80	NN-15	NNA-15	NNT-15
Elemental composition (ng/m <sup>3</sup> )				
Mg	<LOQ	<LOQ	15400	146000
Si	42800	23700	<LOQ	162000
S	<LOQ	32900	<LOQ	<LOQ
Cl	59000	<LOQ	10200	89800
K	<LOQ	5790	<LOQ	<LOQ
Ca	<LOQ	505	<LOQ	<LOQ
Fe	<LOQ	724	113	5490
Ni	593	680	43.9	659
Cu	<LOQ	<LOQ	<LOQ	615
Zn	<LOQ	<LOQ	65.9	<LOQ
Pb	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ionic composition (μg/m <sup>3</sup> )				
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6.1	22.3	2.0	76.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14.2	32.4	4.0	93.1

NN-80 and NN-15 are source; NNA-15 is after DPR & Catalyst;  
 NNT-15 is Treatment of DPR. LOQ is below limit of quantification.

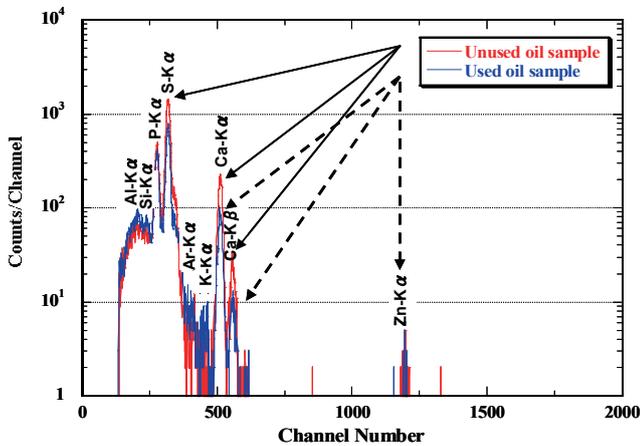


Fig.5 PIXE analysis of lubricants

浄分散剤、消泡剤などが添加されている。酸化防止剤として代表的なジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDTP) には P, S, Zn が、清浄分散剤には Ca が、消泡剤には Si が含まれている。

エンジン潤滑油には、酸化防止剤、摩擦防止剤、清浄分散剤、消泡剤などが添加されている。酸化防止剤とナノ粒子は、アイドリング条件、減速走行条件において特徴的に排出され、その化学的成分の多くは炭化水素からなる。減速走行時には通常燃料カットが行われるため、その際に排出されるナノ粒子は燃焼起源の粒子とは考えにくく、潤滑油起源と考えることが妥当である。炭化水素を主成分とするナノ粒子は、後処理装置の酸化触媒が活性状態にある時には酸化されるが、排出ガス温度が低く触媒が活性状態にない長時間のアイドリング条件や減速走行条件では後処理装置後にも一部がガス状態で通過した後に粒子となり排出される。また、排気系内面に付着した炭化水素が、

運転条件による排出ガス温度上昇に伴い蒸発し排気系内で凝縮してナノ粒子となる可能性も考えられるが、その場合には検出された金属成分が粒子内に含まれる理由が説明できない。以上のことから、潤滑油中に含まれる添加剤の金属元素や DPF 内の金属元素がナノ粒子に含まれると考えられる。

#### 4. まとめ

- (1) DPF 装着ディーゼル車から排出される微小粒子の物理的・化学的特性を調べる中で、粒径分布、粒子濃度及び組成が重要であり、PIXE によりナノ粒子の組成分析を可能とした。
- (2) 微小粒子は、Nano-moudi sampler と NanoAerometer を用いて PIXE により分析可能な量を捕集することが出来た。
- (3) 微小粒子における種々の元素 (Mg, Si, Ca, Zn, Fe, Ni, Cu) が、PIXE 解析により調べられた。これらの元素の一部は、潤滑油に添加剤として用いられている。これらの元素の一部は、潤滑油由来であると考えられる。
- (4) PIXE によって検出された金属元素は、微小粒子の核になりうる可能性がある。これらの元素の排出は DPF の再燃焼の際に増加した。

DPF 後の PM 量は非常に微量であるため、サンプル方法と微量ナノ粒子の影響度については、更なる検討が必要であり今後の課題である。本研究は、環境省委託調査として元研究所員の増永氏の協力の下に行われた。協力して頂いた各位に感謝したい。

#### 参考文献

- (1) M. Krzyzanowski (WHO), Health risks of particulate matter air pollution, an overview for the 41st session of GRPE
- (2) Yuichi GOTO, Terunao KAWAI, ETH 2003
- (3) Yuichi GOTO, Terunao KAWAI, SAE paper No. 2004-01-1984
- (4) Rahman M. Montajir, et. al., SAE paper No. 2005-01-0187
- (5) Qiang Wei et. al., Real-Time Measuring System for Engine Exhaust Solid Particle Number Emission, SAE paper No. 2006-01-0865
- (6) Yuichi GOTO, Katsumi Saitoh, ETH, 2007