

⑰ ガソリン車とディーゼル車から排出される揮発性有機化合物 (VOC) および粒子状物質 (PM)・未規制成分の排出特性について

環境研究領域 ※堀 重雄 山田 裕之 渡邊 敬太郎 熊澤 保子

1. はじめに

地域環境保全の観点から自動車から排出される粒子状物質 (PM) の他、未規制成分である揮発性有機化合物 (VOC)、多環芳香族炭化水素類 (PAH) に関心が払われている。VOC、PAH の中には、人体への発ガン性など健康影響が懸念される有害成分が存在し、VOC は光化学オキシダントおよび粒子状物質の二次生成粒子の原因物質としてもその低減対策が進められている。

本報告では、ガソリン車およびディーゼル車から排出される PM、VOC のうち人体影響および光化学活性の観点から環境汚染物質排出移動登録 (PRTR) 物質でもある 1, 3-ブタジエンとベンゼンを含む 7 種類の芳香族炭化水素、および PAH 成分としてピレン (Py)、ベンゾ a ピレン (BaP)、1-ニトロピレン (1-NP) 等に着目した。それらの未規制成分の法定モード走行における排出量について比較、検討した。

また、燃焼方式が異なるガソリン車とディーゼル車における上記揮発性排出ガス成分の排出量について様々な燃料を用いてコールドスタートおよびホットスタート実験を行い、ガソリン車とディーゼル車からの排出特性の相違、特徴について検討した。

2. 実験方法

表 1 に実験車両の諸元を示す。A 車はプレミアムガソリン仕様のリーンバーンガソリン直噴車で B 車は三元触媒を装着した最新規制ガソリン車、C 車は弱酸化触媒を装着した新短期規制ディーゼル車である。図 1 に実験装置の概略を示す。実験は JC08 モードおよび JE05 モードの Cold, Hot 実験を行い、テフロンコーティングフィルタに PM を捕集し、PM および PAH 測定を行った。VOC 各成分については、CVS に捕集した希釈サンプルおよび希釈空気ガスを捕集バッグに分取しその一定量を加熱脱着装置で濃縮し

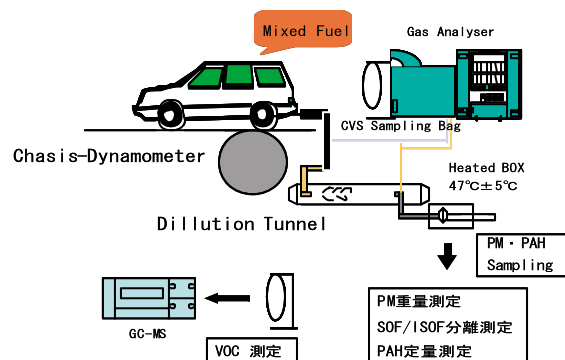


図 1 実験装置の概略

表 1 実験車両の諸元

	ガソリンA車	ガソリンB車	ディーゼルC車
気筒数	直列6気筒	直列4気筒	直列6気筒
内径×行程 (mm)	86.0×86.0	72.0×91.8	115×115
総排気量(cc)	2997	1495	4777
圧縮比	11.3	10	18.5
燃料供給方式	直接噴射式	MPI	コモンレール方式
最高出力 (kw/rpm)	162/5600	80/6000	96/3000
最大トルク(Nm/rpm)	294/3600	141/4400	333/1500
主な排気対策	EGR,三元触媒	三元触媒, EGR	EGR, 酸化触媒
規制年度	2000	2005(75%減)	2003
走行距離(km)	15000		32000

表 2 使用燃料の性状

	Regular	Premium	認証ガソリン	Special	JIS-2
密度 25°C g/cm ³	0.732	0.7567	0.733	0.77	0.8223
蒸留性状					
T10 °C	47.5	52	53	253	202.5
T50 °C	88.5	97.5	96	255	277
T90 °C	172	146	166.5	263	337
蒸気圧 (リド法 37.8°C kPa)	64	64.5	58		
オクタン価 (RON)	90.2	99.6	91.2		
セタン指数				82	55.9
硫黄分 ppm	8	4	9	0	4
PAH ppm					
Phe	13	17.4		1.09	14.4
Py	0.88	2.29		ND	2.09
BkF	0.0025	0.081		ND	0.003
BaP	0.14	1.12		ND	0.013
BghiP	0.42	0.94		ND	0.006

ND: Phe:0.007以下, Py:0.005以下, BaP:0.0005以下, BghiP:0.002以下

て GC-MS・FID により測定し、それらの差から排出量を求めた。表 2 に使用燃料の性状を示す。A 車では、市販のレギュラーガソリン、プレミアムガソリンおよび市販のレギュラーガソリンにガソリン中の芳香族成分の排出ガスへの影響を検討するため、芳香族のトルエンを 10% 添加した 3 種類の燃料を用いた。B 車では、認証ガソリンを使用し、E10 燃料が検討されているためバイオ燃料であるエチルターシャリブチルエーテル (ETBE) 2 2 %, エタノール 1 0 % を添

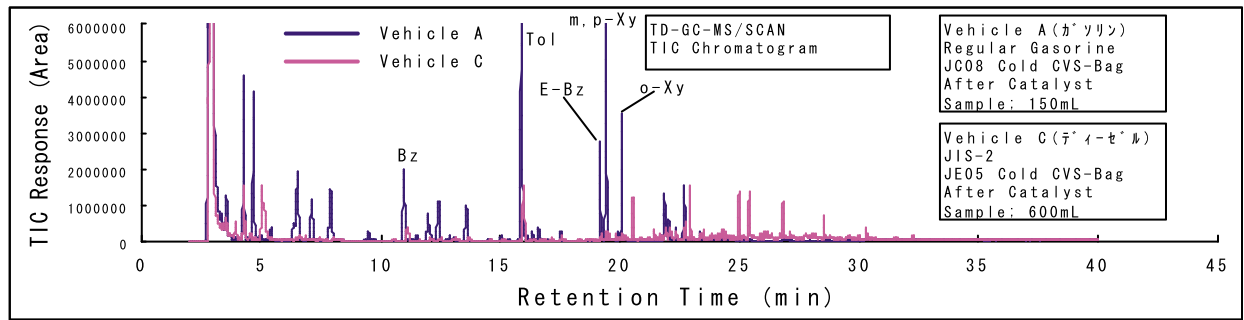


図2 ガソリン車、ディーゼル車の揮発性排出ガス成分の比較 (TIC クロマトグラム)

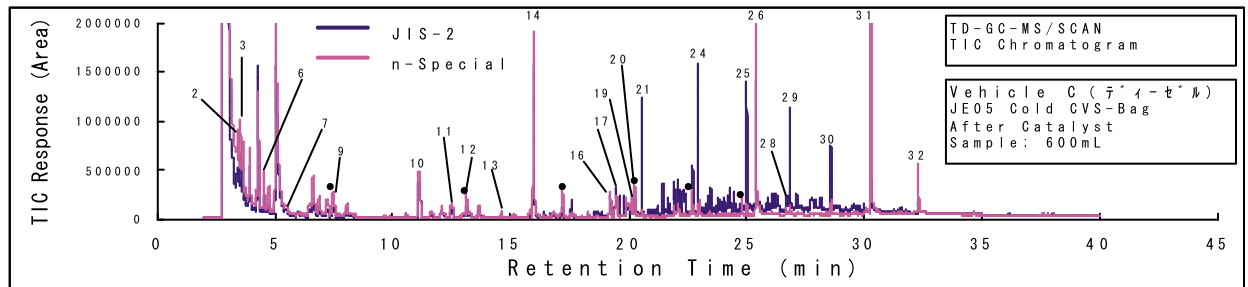


図3 燃料による揮発性排出ガス成分の比較 (ディーゼル車、TIC クロマトグラム)

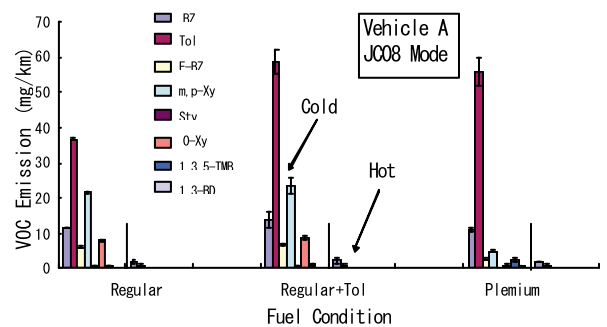
加した実験を行った。また、C車では、市販の軽油の他、GTL燃料が検討されているため、主として炭素数が14, 15のノーマルパラフィンから構成される組成の単純な特殊燃料 (n-Special)およびn-Specialに4環のPAHであるピレンを添加(400ppm)した燃料を用いて実験を行った。

3. 実験結果および考察

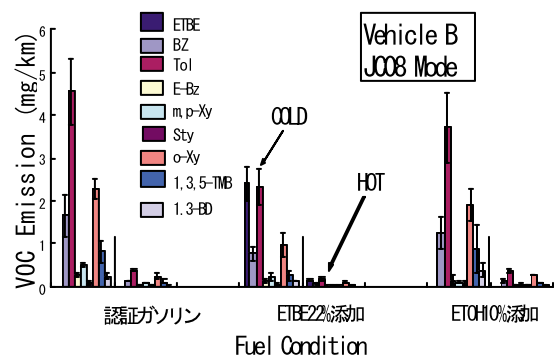
3. 1. 揮発性排出ガス成分およびVOC排出量の比較

図2に車両A, Cの揮発性排出ガス成分のGC-MSによるTIC(トータルイオンクロマトグラム)の比較を示す。また、同様に、図3に車両Cで軽油、n-Specialを燃料として使用した場合を比較して示した。各ピークについて同定を実施した。ディーゼル車とガソリン車の主要な揮発性排出ガス成分は大きく異なる。ガソリン車は主としてガソリンを構成する揮発性成分から構成され、一方、ディーゼル車は主として軽油の低沸点成分からなり、燃焼生成成分である含酸素成分や直鎖のアルケン類(●)が含まれていることが特徴である。含酸素成分としては、アルデヒド類(図中2, 11など)およびガソリン車では検出されないニトロメタン(7)、p-ニトロフェノール(26)などのニトロ化合物の排出が確認された。これらのガソリン車とディーゼル車の排出ガス成分の相違は燃料および燃焼方式の違いが反映されているものとする。

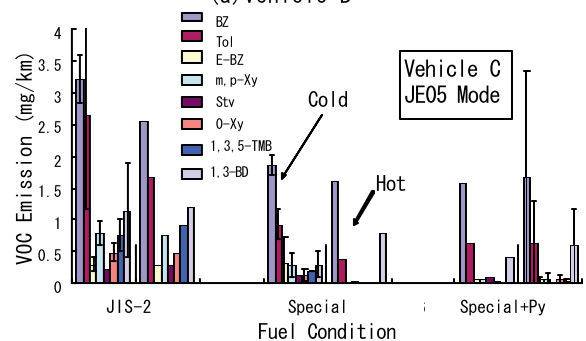
図4にA, B, C車の各走行条件において各種燃料を使用した場合のVOC排出量を比較して示す。A, B車では、



(a) Vehicle A



(a) Vehicle B



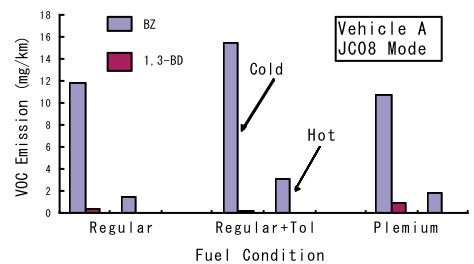
(b) Vehicle C

図4 A, B, C各車両のVOC排出量の比較

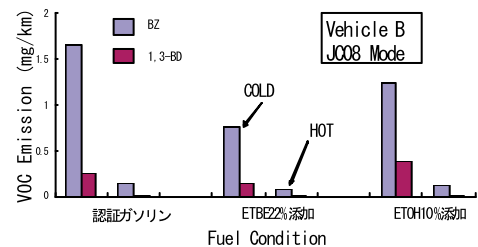
いずれの燃料条件においてもホット条件では、テールパイプに排出されたVOCの大部分が触媒により浄化されるためコールド条件と比較して排出量は大幅に低減する。また、コールド条件で、最新規制車であるB車はA車と比較して排出量は約1/10に低減している。レギュラーガソリンにトルエンを10%添加したA車のコールド条件では、レギュラーガソリンのみの場合と比較してトルエン排出量が大幅に増加している。このことは、コールド時のトルエン排出に燃料中のトルエンがエンジン冷始動時に未燃のまま排出されていることが大きく寄与していることを示している。同様に、車両BにおいてもETBEを添加した条件のみでETBEが排出されている。コールド条件のA車とB車でm,p-キシレンとo-キシレンの排出量が逆転しているのはガソリン組成を反映した結果である。また、B車のコールド条件の結果に見るようにバイオ燃料であるETBEなど含酸素化合物の添加によりVOC排出量は低下する。以上のようにガソリン車からのVOC排出はコールド条件で多く、その成分、排出量はガソリン組成の影響を受ける。

一方、C車では、A,B車と異なり軽油使用時にホット条件においてもコールド条件と比較して大幅な排出量の低減はみられない。B車はSOF低減用の酸化触媒を装着しているが、本触媒は酸化力が強くないため、沸点がSOF成分と比較して低く、低分子量であるVOCの低減に大きな効果がないと考えられる。また、軽油中にはベンゼン、トルエンなどの成分がほとんど含まれないためコールド条件において排出量レベルはA車と比較して大幅に低く、B車と同レベルである。また、軽油と比較して芳香族成分をほとんど含まないn-Specialにおいて芳香族成分を含む各VOCが排出されており、芳香族成分が燃焼により生成していることを実証した。しかしながら、その排出量は軽油と比較して低減する傾向があることから、GTL燃料の場合にその効果が期待できる。

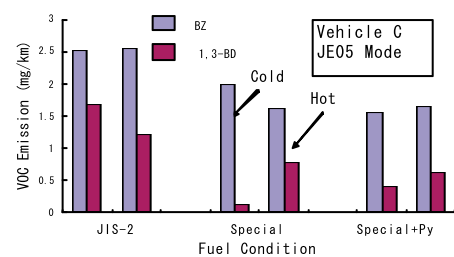
大気環境基準が設定されているベンゼンと環境省で健康リスクの低減を図るための数値指針が設定されている1,3-ブタジエンについて排出量を比較した結果を図5に示す。ベンゼン排出量はガソリン車のコールド条件で多い。B車とC車はほぼ同程度の排出レベルである。一方、1,3-ブタジエン排出量はA,B車ではコールド条件においても低排出量であり、ホット条件ではほとんど排出されない。軽油を使用したC車ではA,B車よりも多い排出量であり、排出レベルはベンゼンより低いレベルである。また、軽油と比較してn-Special



(a) Vehicle A

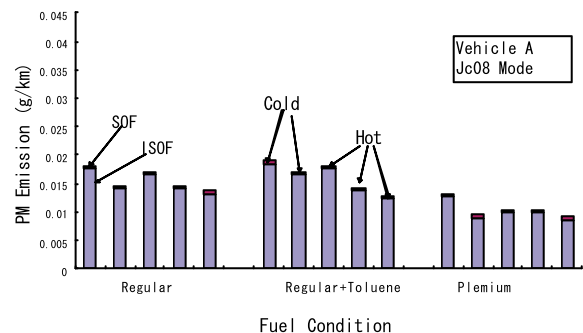


(a) Vehicle B

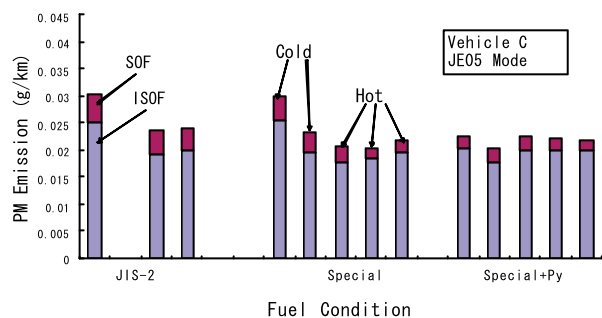


(b) Vehicle C

図5 A, B, C各車両のベンゼン、1,3-ブタジエン排出量の比較



(a) Vehicle A



(b) Vehicle C

図6 A, C両車のPM排出量の比較

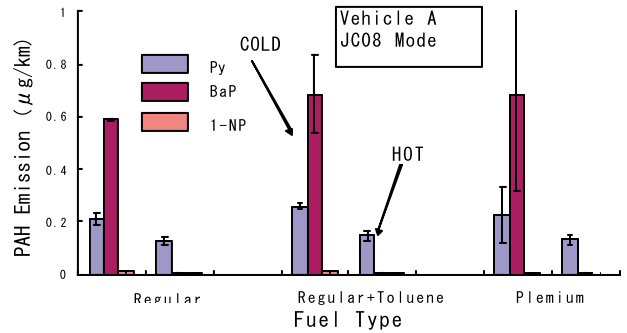
では排出量が低減する傾向がある。

3. 2. PM 排出の比較

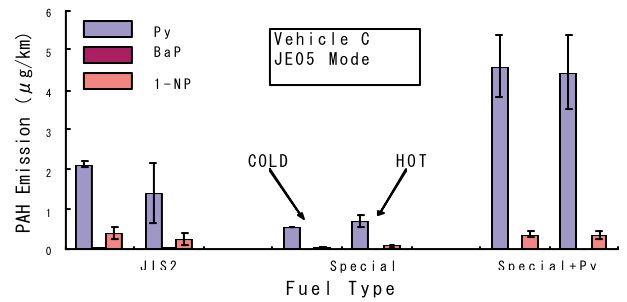
図6にA, C両車のPM排出量をISOFとSOFに分離して比較した結果を示す。A車は筒内直噴車であるが、C車と比較してSOF排出量が少ない。これは燃料であるガソリンと軽油の沸点範囲の相違によると考える。すなわち、オイル消費が少ない場合、SOFは主として未燃燃料中の高沸点成分から由来するため、沸点範囲の低い成分から構成されるガソリンを燃料とするA車のPM中のSOF分は少なく大部分が煤(SOOT)である。レギュラーガソリンとレギュラーガソリンにトルエンを10%添加した場合に明確な相違はみられない。一方、C車については、コールド条件で排出量がやや増加する傾向がうかがえるが、燃料条件による影響は明確でない。

3. 3. PAH 排出量の比較

図7にA, C両車のPAH排出量を比較した結果を示す。A車では、VOCと同様にホット条件では、コールド条件と比較していずれの燃料条件においてもBaPの排出量は触媒により浄化されるため大幅に低減する。また、レギュラーガソリンにトルエンを添加した条件およびプレミアムガソリンにおいてはBaP排出量はやや増加しているが明確な変化は認められない。一方、C車は、A車と比較してコールド条件でBaPの排出量は大幅に低い。このことは、VOCと同様、自動車からのBaP排出の寄与はガソリン車のコールドスタート時が大きいといえる。また、Specialにピレンを添加した条件でピレン排出量が大幅に増加するが、これは、燃料中のピレンが未燃のまま排出されたものと考えられる。一方、1-NP排出量はA車と比較してC車で多く、BaP排出量より多い。さらに、コールド、ホットいずれの条件においてもSpecialで低減し、Specialにピレンを添加すると増加する。A車では、コールド条件でわずかに排出しているが、ホット条件では定量限界近傍である。図8は図7の結果からピレン排出量と1-NP排出量の相関を示した結果である。この結果から、ピレンと1-NPの間にはやや相関があるといえる。ディーゼル車から排出される1-NPの生成については、気筒内燃焼で生成されるのか、燃焼後に排気系あるいは捕集フィルタ上でピレンとNO₂の反応により生成されるのか明らかでない。今回の結果は、燃焼後にピレンのニトロ化により生成していることを示唆していると考えられるが、今後さらに検討が必要である。



(a) Vehicle A



(b) Vehicle C

図7 A, C両車のPAH排出量の比較

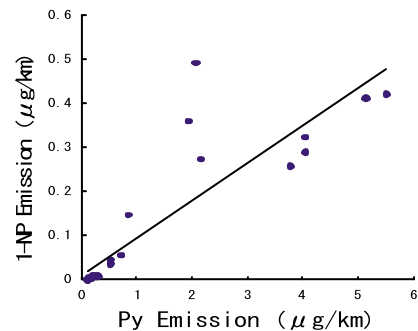


図8 ピレン排出量と1-ニトロピレン排出量の相関

4. まとめ

- (1) ガソリン車とディーゼル車の揮発性排出ガス成分は燃料成分の相違により大きく異なるとともに、燃料成分の影響を受ける。また、今回対象としたVOCについて法定モード走行時の排出量はガソリン車のコールドスタート時が多く、揮発性成分を含まない軽油を燃料とするディーゼル車からの排出量は少ない。ディーゼル車の揮発性排出ガス成分中にアルデヒド類やガソリン車から排出されないニトロ化合物などの未規制成分の排出が確認された。
- (2) ベンゼンは主としてガソリン車のコールドスタートの排出寄与が大きい。一方、1,3-ブタジエンは、ガソリン車からの排出寄与は小さい。
- (3) 人体影響が懸念されるBaPの排出寄与はVOCと同様ガソリン車のコールドスタート時に大きい。1-NP排出量は本ディーゼル車においてBaP排出量よりも多く、ガソリン車からはわずかである。