

1. ディーゼル排気の特徴

1.1 ディーゼル車からの粒子の排出

1.1.1. 粒子の生成

ディーゼル排気粒子(DEP)は、炭素と灰分などから成る固体粒子の集合であり、それらは、凝縮し、吸着した有機物質、硫酸塩及び水分などを含む。有機物質には未燃燃料、潤滑油、不完全燃焼生成物及び熱分解生成物が含まれる。

固体炭素は、エンジン内の燃焼過程において、局所的に空燃比が濃い領域で生成される。その多くは更に酸化しCO₂として排出されるが、残りのごく一部が固体の凝集粒子の形態で排出される。

燃料と蒸発した潤滑油のごく僅かな部分は、燃焼せずに、揮発性あるいは可溶性の有機化合物(一般に、有機可溶成分、SOFと記述される)として排出される。

燃料の中の硫黄の大部分はSO₂に酸化するが、僅かな部分が更にSO₃まで酸化し、排気粒子中では硫酸や硫酸塩として存在する。燃料及び潤滑油中の金属化合物は、無機の灰分となるがその量は微量である。

ディーゼル排気(DE)は、ガスと粒子の混在物であり、ガス成分と粒子成分の間の量的な分配は、個々の物質の蒸気圧、粒子状物質の形態と粒子の量(吸着に利用可能な表面積)、温度に依存する(Zielinskaら(1998))

ディーゼル車から排出される粒子状物質は、排気管からの排出ガスを希釈トンネルに導入し、希釈空気により希釈された希釈排出ガスからサンプリングされる。自動車排出ガス規制の審査基準(TRIAS)では、粒子状物質を次のように規定している。

- ・「希釈空気(温度 25 ± 5 ,湿度30 ~ 75%)により、52 以下に希釈された排出ガスから、捕集フィルターにより捕集される粒子」(これは、米国の規定[40CFR Part 86 subpart N]と同様である。)

なお、捕集フィルターは、炭化フッ素被膜ガラス繊維フィルター又はメンブランフィルター、直径70mm以上、有効径60mm以上、捕集率は、JIS Z8901に規定する標準粒子(粒径0.3 μ m)を用いたJIS K0901による測定結果が95%以上と規定されている。

粒子の生成は、捕集がどのようになされるかに大きく影響される。排出ガスが希釈され、冷却する間に、凝縮、凝集、そして、固体・液体粒子への揮発性物質の吸着が起こる。排気管内においては、温度が高いため、大部分の揮発性物質はガス成分で存在する。したがって、希釈及び冷却過程は、粒子への吸着あるいは凝縮量を決定する因子となる。

常温で行われる大気環境における測定結果と比較する場合には、この測定方法の相違に留意する必要がある。

1.2. DEの性状

1.2.1 構成成分

DEは、数百種以上の有機と無機の成分を含む（表1-1）。

表1-1 DE中の化学物質の種類

粒子成分	ガス成分
複素環炭化水素(C ₁₄ -C ₃₅), 多環芳香族炭化水素 (PAHs) 及び誘導体:	複素環炭化水素(C ₁ -C ₁₀), 及び誘導体:
酸	酸
アルコール	シクロアルカン, シクロアルケン
飽和脂肪酸	ジカルボニル
n-アルカン	アセチレン
無水物	飽和脂肪酸
芳香族酸	n-アルカン
	ハロゲン化物
	ケトン
	n-アルケン
	無水物
	硝酸塩
	スルホン酸塩
	キノン
原子状炭素	アクリルアルデヒド
無機硫酸塩, 硝酸塩	アンモニア
金属化合物	二酸化炭素, 一酸化炭素
水	ベンゼン
	1,3-ブタジエン
	ホルムアルデヒド
	ギ酸
	シアン化水素, 硫化水素
	メタン, メタノール
	硝酸, 亜硝酸
	一酸化窒素, 亜酸化窒素
	二酸化硫黄
	トルエン
	水

(出典): Mauderly (1992)

1.2.1.1. 炭素成分

炭素成分は、エンジンの高負荷時に多く生成し、固体の凝集炭素粒子(Soot)の形態で排出される。Zielinskaら(1998)は、使用過程車による測定結果から、PM中のSoot (Elemental Carbon: EC=原子状炭素)は、31%~84%の範囲にあり、平均63%と報告している。

我が国では、Japan Clean Air Program(JCAP)(2000)により、小型車及び大型エンジンについて、それぞれ8台(短期規制,長期規制各4台)の測定結果が報告されている。小型車のディーゼル自動車10・15モードに基づく測定結果では、短期規制(平成2年~平成6年規制)適合車で、SootはPMの45%~96%(平均76%)、長期規制(平成9年~平成11年規制)適合車で、21%~94%(平均62%)の範囲にあった。また、大型エンジンのディーゼル13モードに基づく試験結果から計算すると、短期規制(平成2年~平成6年規制)適合車で、SootはPMの52%~84%(平均73%)、長期規制(平成9年~平成11年規制)適合エンジンで、50%~75%(平均60%)の範囲にあった。

1.2.1.2. 有機可溶成分

DEPの成分分析には、通常、ジクロロメタンを抽出溶媒とするソックスレー抽出法が用いられている。このうち、溶媒に溶出した成分をSOFとしている。

SOFは、未燃燃料や未燃の潤滑油であり、エンジンの運転状態(エンジン負荷、排気温度)や、エンジン設計により変化する。

旧型のエンジンでは、潤滑油起源のSOF分が多かったが、減少傾向にあるとされている。

また、エンジン・ベンチによる研究では、SOFは20%～60%の範囲で大きく変動し、規制とともに低減する傾向にある(McCarthyら(1992), Johnson(1994), Bagley(1998), Tanaka(1998), Mitchell(1994))。

1.2.1.3. 多環芳香族炭化水素類

DE中の多環芳香族炭化水素(PAHs)(ニトロ化PAHs及びそれらの酸化生成物質を含む)は、変異原性や発がん性を有することから、注目されており、多くの研究結果が報告されている。

PAHsの排出量については車種やエンジン年式による差異が大きく、トータルPAHsの排出量は0.43～13.5mg/マイル(0.27～8.4mg/km)(粒子成分)の範囲にあり、粒子成分PAHsは、総PM質量のおよそ0.5～0.7%と報告されている(Rogge(1993), Schauer(1999), Bagley(1998))

また、PAHs中の代表的化合物、ベンゾ[a]ピレン(BaP)については、0.15～13μg/マイル(0.09～8.1μg/km)と報告されている(Rogge(1993), Zielinska(1998), Dietzmann(1980), Springer(1979))

DEP中のニトロ化PAHsについては、いくつかの報告があり、1,3-ジニトロピレンは0.3μg/g、27-ジニトロ-9-フルオレノン8.6μg/g、1-ニトロピレンは75μg/gであった(Paputa-Peckら(1983), CampbellとLee(1984))

Izumikawaら(1995)は、ディーゼル車からのPAHsやニトロ化PAHsの排出量を報告している。BaP等のPAHsは、NO_x等と同様に平均车速の遅い領域で排出量が多く、车速の増加と共に減少する傾向にあるとしている(図1-1)。また、都内の平均车速18km/hに近い実走行パターンにおいて、BaPの排出量は0.1～3.8μg/km、NPは0.4～11μg/kmの範囲にあると報告している。この結果は、米国のデータと同じレベルにある。また、ベンゾ[k]フルオランテンとBaPの比等から、環境大気におけるSPM中の比と類似しているとしている。

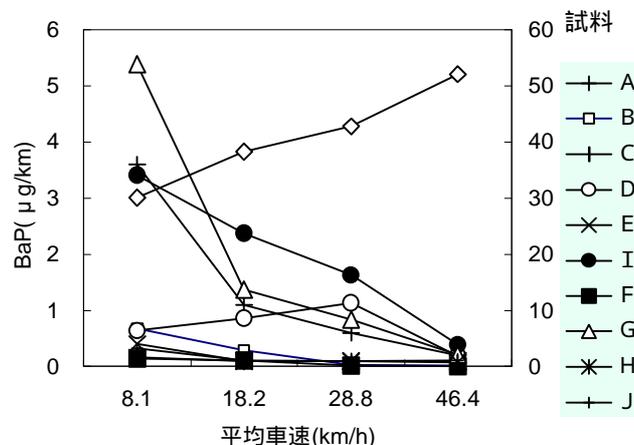


図1-1 BaPの排出特性

(出典) Izumikawaら(1995)

この他、JCAP(2000)では、小型車による10・15モード排出ガス試験では、0.0～7.9 $\mu\text{g}/\text{km}$ 、大型車では、0.0～5.7 $\mu\text{g}/\text{kWh}$ のBaP排出量を報告している。

我が国では、PAHs排出量についての定量的な研究結果は少なく、エンジン技術の改良や、燃料性状の変化に伴うPAHsの排出量への影響を今後研究していく必要がある。

1.2.1.4. サルフェート

サルフェートは、硫酸塩と1.3倍程度の結合水を含む状態でPMとして排出されており(Wall (1984)),一義的に燃料の硫黄含有率に依存する。軽油中硫黄分のサルフェートへの変換率は、5%程度(Niimuraら(1990))と見積もられている。

Kobayashiら(1991)によれば、硫黄分が0.40%の軽油では、サルフェートの全PMに対する割合は結合水を含めて約20～30%になるとしている。しかし、現状の硫黄含有率0.04wt%の軽油を用いた場合、サルフェートの排出量はPMに比較して微小である(Nakajima(1998))

現在では、硫黄分の影響については、酸化触媒によりサルフェートが増加すること(Mogi (1996))や、NO_x触媒の処理能力が低下すること(DECSE Program(2000))が重視されている。軽油の低硫黄化は、酸化触媒等との組み合わせにより、SOFやPM、さらにはNO_xを低減する可能性を担保するために重要である。

1.2.1.5. その他の物質

燃料及び潤滑油中の金属化合物は、灰分として排出されると考えられるが、定量的な報告はみられない。

ディーゼル車から排出されるダイオキシン類については、ダイナモメータを用いる方法の他に、自動車トンネル中の大気や換気を採取する方法により測定されている。

日本における自動車からのダイオキシン類の排出量については、環境省等において調査が行われており、報告が出始めており、ガソリン車で0.34～16.42 pg-TEQ/L、ディーゼル車で1.2～173.5 pg-TEQ/Lの範囲と報告されている(環境省(2001), Yokotaら(2002), Sembokuyaら(2001))これらの値は、Hutzingerら(1992)の報告した米国のデータに比べて、相当低い結果であった。また、Miyabaraら(1999)は、2,470ccのディーゼルエンジンの排気粒子中のPCDDs / PCDFs濃度を約10.6pg/gであったとしている。

自動車由来のダイオキシン類の寄与は、比較的小さいものと考えられるが、軽油性状、潤滑油性状の変化等による影響を監視していくことは必要と考えられる。

この他、JCAP(2000)では、小型車では、ベンゼン 0.2～7.1mg/km、1,3ブタジエン N.D.(検出限界以下)～5.5mg/km、ホルムアルデヒド 0.9～50.5 mg/km、アセトアルデヒド N.D.～19.1 mg/km、大型車では、ベンゼン 2.0～10.4mg/kWh、1,3ブタジエン N.D.～11.1mg/kWh、ホルムアルデヒド 18.0～108.3mg/kWh、アセトアルデヒド 9.0～43.4 mg/kWhの排出量を報告している。

1.2.1.6. DEの変異原性試験例

海外では、上記のような成分分析の他、DEPから抽出したSOFについて、変異原性を調査した例がある。

る。

Clarkら(1981)は、6種類の欧州及び米国のディーゼル車について、排出ガス中のSOFについての変異原性をAmesサルモネラ試験法により調査し、車種間で、変異原物質の排出量の順位と比強度の順位は一致しないこと、排出された変異原物質にニトロアレン類が関与していること等を示唆している。

1.2.2. 物理的・化学的性状

1.2.2.1. 粒径

質量濃度と粒子個数濃度によるDEPの仮想的な粒径分布を図1-2に示す。質量の大部分は、粒径0.1～0.3 μm の範囲にある。この範囲の粒子は、累積モード(accumulation mode)と呼ばれ、炭素質の粒子と吸着した有機物質が主成分である。個数分布では、大部分が粒径0.005～0.05 μm の範囲(核モード:nuclei mode)にある。これらは排気が希釈、冷却される期間に生成され、揮発性の有機物質、硫酸化合物から成り、固体炭素や金属化合物を含むものと考えられている。核モード粒子は、通常、質量では1%～20%に過ぎないが、粒子個数では90%以上を占める。

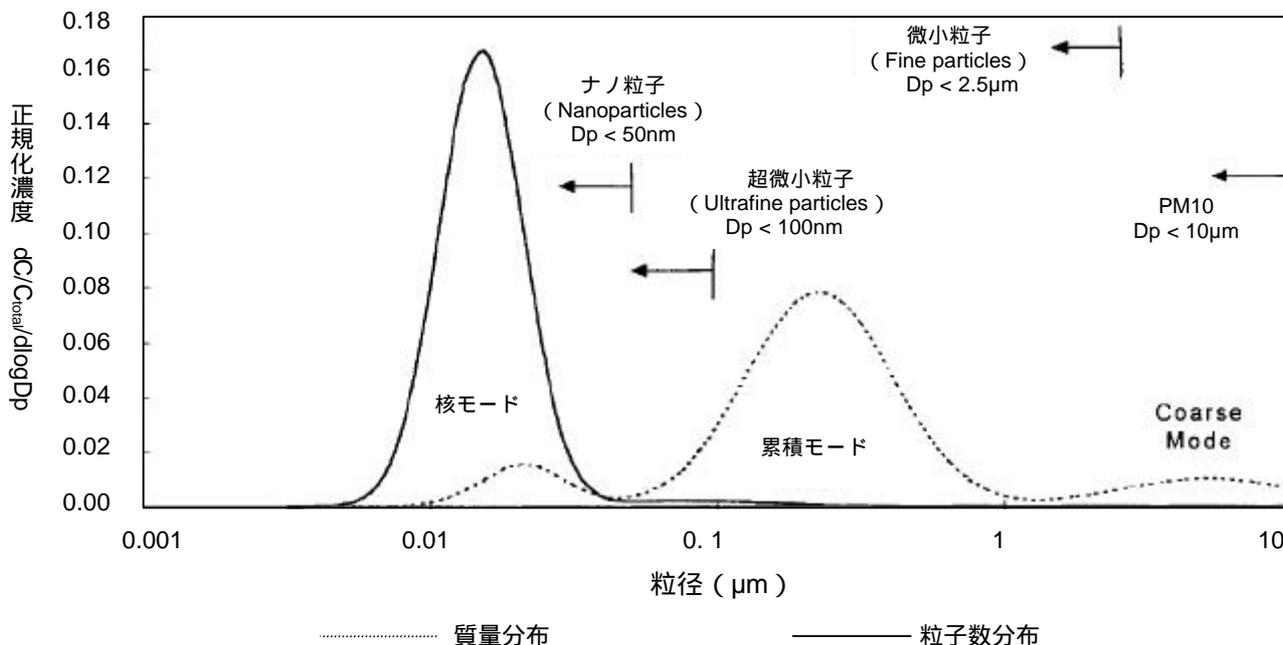


図1-2 DEPの粒径分布 (出典) Kittleson(1998)

1.2.2.2. その他

炭素質のDEPは、比表面積が(およそ)30～50 m^2/g と大きい(FreyとCorn(1967))この大きな表面積のために、DEPは大量の有機物質を吸着する。抽出による有機物質の除去の後に、その表面積は90 m^2/g にまで増加する(PiersonとBrachaczek(1976))とされている。

1.3. 排出に及ぼす諸因子の影響

ディーゼル自動車の排出ガス低減対策は、

- ・エンジン本体の改良、酸化触媒やDPF等の排気後処理装置などによる自動車構造対策

・燃料及び潤滑油の品質改善，新燃料の導入等による燃料品質対策

に大別される。自動車構造対策としては，平成元年答申に基づく長期規制では，140MPaに達する燃料の高圧噴射が実現し，燃料と空気との混合が促進されることにより粒子状物質の低減が可能となっている。更には，電子制御による燃料噴射率等の精密な制御，EGR（排気再循環），中間冷却ターボ過給等との組合せにより，窒素酸化物と粒子状物質の低減の両立が図られている（中央環境審議会（1998））

1.3.1. 燃料性状の影響等

1.3.1.1. 燃料中の硫黄分

サルフェートの生成量は，一義的に燃料中の硫黄含有率に依存するとされている。軽油中硫黄含有率の減少が，排気中の核モードの粒子個数を減少させる（BaumgardとJohnson（1992），Oprisら（1993），BaumgardとJohnson（1996））との報告もある。

また，Kittelson（1998）は，微小粒子の高個数濃度は，揮発性有機化合物（VOC）の凝結と硫酸タイプの化合物から形成されるとしている。

1.3.1.2. その他の燃料性状

Akasakaら（2000）は，重要な軽油性状として，硫黄分の他に，セタン価，密度，潤滑性，90%留出温度等を挙げている。セタン価は，燃料の着火性を示す尺度であり，燃料の自己着火に頼るディーゼルエンジンにとって，最も重要な性状としている。セタン価の低下は着火遅れを長くし，予混合燃焼に対する拡散燃焼の割合を増加させ，NO_x，HC，COの増加をもたらす。また，セタン価の低下は，燃料の着火を困難にするので，始動時間や白煙等の低温運転性を著しく悪化させる。密度は，発熱量と相関があり，燃費の悪化を引き起こすとしている。一方，ある種の硫黄化合物は潤滑性向上剤の機能を有するが，軽油の低硫黄化による燃料噴射ポンプの潤滑性低下を懸念している。さらに，軽油の後留分の揮発性（例えば，90%留出温度）が低くなると，粒子状物質が増加するとしている。

Morinagaら（1995）は，セタン価の低下は，粒子状物質排出総量には影響を及ぼさないが，SOFを増加させるため，一定水準以上のセタン価を維持していくことが重要としている。また，燃料中の全芳香族炭化水素量は粒子状物質排出量と単純には相関せず，3環以上のPAHs含有量は粒子状物質排出量に大きな影響を及ぼすとしている。

また，Fujimotoら（1994）は，90%留出温度よりも，310℃における蒸留残留分と粒子状物質排出量の相関が高く，PAHsを多く含む高沸点成分が粒子状物質排出量に与える影響が大きいとしている。

DEの規制強化に対応するため，日本だけでなく，世界的に，低硫黄化を含む燃料品質の改良が検討されている。日本を含む世界の自動車工業会では，平成11年1月，「The World-Wide Fuel Charter」（世界規模の燃料品質に関する提言）を取りまとめ，セタン価，密度，硫黄分，芳香族炭化水素，90%留出温度の5項目について，厳しい排ガス規制に適合するための燃料性状を提案している（AAMA，ACEA，JAMA，1998）

1.3.2. 低減技術による相違

1.3.2.1. 燃焼改善

ディーゼルエンジンの開発においては、 NO_x 、粒子状物質及び正味燃料消費率(BSFC)のバランスに力点が置かれている。 NO_x 低減のためのエンジン変数の多くは、逆に、粒子状物質とBSFCを増加させる。この1つの例が、噴射時期調整によるPM、BSFCと NO_x の関係である。Yokotaら(1993)は、使用過程車によるディーゼル13モードの測定結果において、PMと NO_x のトレードオフの関係にあることを報告している。

ディーゼルエンジンの排出量を低減させる最近の技術開発のターゲットは、要素技術の組み合わせにより、このトレードオフを解消し、 NO_x 、PM両方の低減を図ることにある。

1.3.2.1.1. 燃料噴射系

現在、ディーゼルエンジンの排出ガス低減技術として検討されている燃料噴射系の技術には、以下のようなものがある。

高圧噴射

燃料と空気の混合を促進するため、噴射ノズルの噴孔径を小さくし、噴射圧力を高くすることが検討されている。従来のエンジン(40Mpa程度)から、高圧噴射(160~210Mpa程度)により、 NO_x をほとんど増加させることなく、PMを低減できるとされている。

パイロット燃料噴射

圧縮行程において、主噴射の前に少量の燃料を噴射し、予混合燃焼割合の減少による NO_x の低減を図るものである。

コモンレール噴射システム

電子制御により、必要な噴射圧力、噴射量等を必要なタイミングで制御できるシステムである。パイロット噴射や、スプリット噴射等の噴射制御に関して高い自由度があり、後処理技術との組み合わせにより、排出ガス低減に有効と考えられている。

1.3.2.1.2. 中間冷却ターボ過給

現時点では低速時の応答性が不十分で我が国の大都市域での使用には適さない場合があるものの、粒子状物質と窒素酸化物の両者の低減に加え、燃費改善効果も期待できることから、低速時の応答性の改善を図り、これまで採用例の少ないダンプ型車両等へも適用を拡大することが望ましいとされている(中央環境審議会(1998))

排出ガス規制の強化に対応するとともに、燃費、トルク向上、および運転性を維持、または改良するため、個々の要素技術に切り離して議論するのは難しい。構成要素の大半は、エミッション、性能、および燃費に影響し、相互作用するため、総合的な改善が求められている。

1.3.2.2. 後処理技術

平成10年12月の中央環境審議会第三次答申を受け、新短期目標及び新長期目標が設定された。新短期以降は、ディーゼル車にもガソリン車の三元触媒のような、後処理技術の適用を前提としたレベルとされ

ている。現在、実用化されているか、フリートテストなどにより実用性が検討されている主な技術には以下のものがある。

酸化触媒

酸化触媒は、粒子状物質中のSOFを低減させる装置として、一部のディーゼル車には適用されている。酸化触媒は、SOFを酸化、浄化すると同時に、軽油中に存在する硫黄分から生成するSO₂をサルフェート（硫酸塩:SO₄²⁻）に酸化するため、逆に粒子状物質排出量が増加するといふ問題がある。Mogiら(1993)は、酸化触媒に担持する貴金属の効果を検討し、酸化力に強い白金触媒はサルフェートの生成量が多く、パラジウム触媒はサルフェートの生成が抑制でき、酸化触媒による粒子状物質低減効果があるとしている。しかし、触媒によるSOFの酸化効率を向上させるためには、超低硫黄燃料の導入が必要であるとしている。

また、Kobayashi(1999)は、酸化活性の強い触媒と低硫黄軽油の組み合わせにより、ベンゼン等の有害大気汚染物質の低減可能性を指摘している。

DPF (Diesel Particulate Filter)

DPFは、PMをフィルターによって捕集する機能と、捕集したPMを燃焼させることなどにより、再びフィルターの捕集機能を回復させる機能(再生機能)を有する装置であり、間欠的に再生を行う方式と連続的に再生を行う方式などがある。

炭化珪素の不織繊維製フィルターを用いた間欠式再生方式DPF (Sakaguchiら(1999))や、酸化触媒別置き型DPF(CR-DPF: continuously regenerating DPF) や酸化触媒添加型(CDPF : catalyzed DPF)の連続式再生方式などについて、我が国でも実証試験が行われてきた(東京都(2000),環境省,国土交通省)。一部のDPFについては、東京都などで既に使用過程車への装着が開始されている(東京都(2001))

酸化触媒を使うタイプのDPFでは、軽油中の硫黄が酸化触媒により酸化され、サルフェートとして排出される。そのため、排出ガス規制が強化され基準値が低くなった場合には、PM中のサルフェートの相対的な寄与度が大きくなるため、硫黄分の50ppm以下への低減が必要とされている(中央環境審議会(2000),米国エネルギー庁他(2000):図1-3)

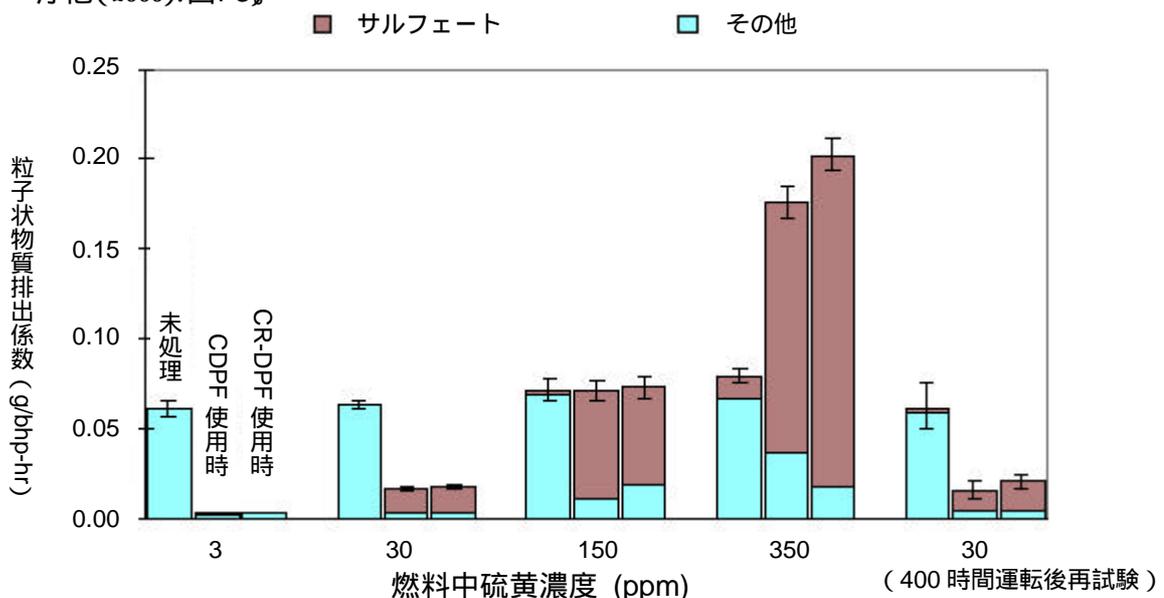


図1-3 OICAサイクルにおける粒子状物質の成分別排出量と燃料中硫黄分

(出典) U.S. Department of Energy他(2000)

1.4. まとめ

我が国におけるDEの成分や物理化学的特性の実測例などの定量的な研究結果は少なく、今後の知見の集積が望まれる。特に、今後は、低硫黄化などに代表される軽油品質の改良とそれを前提にしたDPF等の後処理装置の装着が実用化されていくことになる。

燃焼改善や後処理によるDEPの低減技術については、現在、盛んに研究が行われ、その技術水準は日々進歩しており、今後もその低減効果や、それに伴う排気成分の物理学的/化学的变化、さらには有害性の変化等を含め、動向を慎重に見守る必要がある。特に、有害性が強いと指摘されるPAHsやニトロ化PAHsに関する詳細な成分データが国内において不足しており、こうした物質の排出量や有害性については、一層のデータ集積が必要である。