

直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの
粒子状物質の排出実態と大気環境影響
(所内公募型提案研究)

Study of particulate matter emissions from direct injection gasoline passenger cars
and latest diesel car and their atmospheric impact

平成25～27年度
FY2013～2015

NIES



国立研究開発法人 国立環境研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES
<http://www.nies.go.jp/>

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第123号

NIES Research Project Report, No.123

SR - 123 - 2017

直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの
粒子状物質の排出実態と大気環境影響
(所内公募型提案研究)

Study of particulate matter emissions from direct injection gasoline passenger cars
and latest diesel car and their atmospheric impact

平成25～27年度
FY2013～2015

所内公募型提案研究「直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの
粒子状物質の排出実態と大気環境影響」
(期間：平成 25 ～ 27 年度)

課題代表者：藤谷雄二

執筆者：藤谷雄二、佐藤 圭、森野 悠、伏見暁洋

編 者：藤谷雄二

序

本報告書は、平成 25 ～ 27 年度の 3 年間にわたって実施した平成 25 年度所内公募型提案研究「直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響」（課題代表者：藤谷雄二）の研究成果を取りまとめたものです。

近年、燃費の良さを売りにして市場投入が急速に進んでいる直噴ガソリン車から、最新ディーゼル車と同等以上の微小粒子が排出されることが報告されはじめています。現状の未規制状態が続く場合には、自動車からの微小粒子状物質の排出量は削減どころか増加に転ずる可能性もあり、懸念されるところです。また、大気中に存在する粒子は以上のような直接排出される一次粒子の他に、大気中での化学反応によりガスから粒子化して生成する二次有機エアロゾル（Secondary Organic Aerosol: SOA）がありますが、自動車排気由来の SOA も実は都市大気粒子濃度に大きな寄与をしているという報告が近年国外でなされてきています。そこで、本研究では、以下の 2 つの課題を推進しました。

1. 最新直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と原因の解明を行い、低減対策を提言する。
2. 排ガス由来の SOA 生成能の評価、SOA の前駆体の探索、将来排出量の推計、および大気質モデルによる大気中濃度の推定等を行い、自動車排気の大気環境影響評価を行う。

これまでに得られた成果は、自動車排出ガス対策に資する基礎データとして行政や自動車メーカーに提供したり、あるいは今後の研究発展の礎として活用されつつあります。研究を推進する上で、様々なご協力、ご助言を頂いた全ての方々に感謝の意を表するとともに、引き続き関係各位のご支援を仰ぎつつ、研究を発展させていく所存です。

平成 29 年 10 月

国立研究開発法人 国立環境研究所

理事長 渡 辺 知 保

目 次

1	研究の概要	1
1.1	研究全体の目的、目標、構成等	1
2	研究の成果	2
2.1	最新直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と原因の解明	2
2.1.1	直噴ガソリン車のPM・PN排出、化学成分	2
(1)	方法	2
(2)	結果と考察	4
(3)	まとめ	8
2.1.2	直噴ガソリン車排出粒子の物理計測	9
(1)	方法	9
(2)	結果と考察	9
2.2	自動車排気の大気環境影響評価	13
2.2.1	テフロンバッグチャンバー	13
2.2.2	ランプ強度評価	14
2.2.3	SOA生成能	16
(1)	方法	16
(2)	結果と考察	17
2.2.4	VOC測定データに基づくSOA前駆体評価法の検討	18
(1)	方法	18
(2)	結果と考察	19
2.2.5	粒子モデル	21
(1)	方法	21
(2)	結果と考察	23
2.2.6	排出量推計	23
(1)	方法	23
(2)	結果と考察	23
2.2.7	大気質モデル	23
(1)	方法	23
(2)	結果と考察	25
2.2.8	毒性評価	26
(1)	方法	26
(2)	結果と考察	26
2.3	総括と今後の課題	29
[資料]		
1	研究の組織と研究課題の構成	33
1.1	研究の組織	33
1.2	研究課題と担当者	33

2 研究成果発表一覧	34
2.1 誌上発表	34
2.2 口頭発表	35

1 研究の概要

1.1 研究全体の目的、目標、構成等

かつてディーゼル車は都市大気粒子状物質の大きな発生源の1つであった。国内では1994年より粒子重量（PM）の規制が開始され、現在のポスト新長期規制では1994年比で99%削減という極めて厳しい規制が課せられた。結果として、浮遊粒子状物質についてはほとんどの地域で環境基準が達成される状況になった。一方、PM濃度への寄与は小さいが、健康影響の観点からみると寄与が大きい粒径100 nm以下のナノ粒子の粒子個数（PN）濃度および粒子表面積濃度の問題が2000年代から注目された。国内ではPNに対する排出基準がないが、欧州では2011年9月より、新型ディーゼル乗用車の型式認証にPNは 6×10^{11} 個/km未満という規制が加わった。以上のように、PM、PNともにディーゼル車に対しては対策がとられつつある。

一方、従来方式のガソリン車はPMの排出がディーゼル車に比べて極めて少なく、ガソリン車に対するPMの排出規制はなかった。しかし、燃費の良さを売りにして市場投入が急速に進んでいる直噴ガソリン車から、最新ディーゼル車と同等以上のPN、PMが排出されることが報告されはじめた。現状の未規制状態が続く場合には、自動車からのPM排出量は削減どころか増加に転ずる可能性もある。一方、PNの排出源としても無視できず、欧州のPN規制では急速ガソリン車への規制値が決定され、最新規制対応ディーゼル車よりも緩い規制値が設定される状況になっている。

大気中に存在する粒子は以上のような直接排出される一次粒子の他に、大気中での化学反応によりガスから粒子化して生成する二次有機エアロゾル（SOA）がある。近年、自動車排気由来のSOAも実は都市大気粒子濃度に大きな寄与をしているという報告が国外でなされ、ガソリン車とディーゼル車のいずれも排気由来のSOAの生成量、環境への負荷に関する研究が進められている。SOA生成量は、車種や排気後処理装置である酸化触媒の有無や燃料組成の違いでも大きく異なるという報告がある。さらには走行時の排気と冷間始動時の排気でも、揮発性有機化合物（VOC）組成に大きな違いが生じ、生成量が異なることが推察されるため、様々な状況で発生する排気の光化学反応によるSOA生成量を評価する必要がある。

本研究では、最新直噴ガソリン車と最新ディーゼル車を対象として、

- 1) 一次粒子のPM、PN排出実態をシャシーダイナモ試験により明らかにし、排出係数を求める。
- 2) 一次粒子の発生要因の解明や毒性評価、健康リスク評価のために、炭素成分、水溶性成分、金属成分、有機物、形態、粒子有効密度、粒子表面積、酸化ストレスの指標となる酸化能等を明らかにする。SOA試料についても同様に行う。
- 3) 排気を用いた光化学反応チャンバー実験を行い、チャンバー内のSOAとVOCの化学成分を連続測定し、SOA生成に大きく寄与する前駆物質を明らかにする。
- 4) 本研究では、単位燃料消費量当たりの最大SOA生成量をSOA生成能と定義し、SOA生成能を明らかにする。
- 5) C/D試験により得られたPM排出係数や保有台数等の情報、光化学反応チャンバー実験のSOA生成能をもとに国内の自動車からの一次粒子とSOAの排出量を現在および将来について推計する。
- 6) 排出量情報と大気モデルにより、大気中PM_{2.5}濃度に対する自動車由来の一次粒子、SOAの寄与を現在および将来について推計する。

以上を達成目標とし、将来のPM_{2.5}環境基準達成に向けた課題と対策を提案することを目的とする。

本研究は二つのサブテーマで構成される。サブテーマ1では市販されている直噴ガソリン車や最新ディーゼル車を対象に、複数の走行条件でシャシーダイナモ（C/D）試験を行い、一次粒子の排出の実態把握、排出係数の整備、発生要因の解明などを行う。サブテーマ2では排気由来のSOA生成実験を行い、SOA生成能評価、SOA生成要因の解明などを行う。また大気モデルにより一次粒子とSOAの大気環境への影響評価を行う。

2 研究の成果

2.1 最新直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と原因の解明

乗用車の低燃費化は、地球温暖化対策として喫緊の課題であり、燃費の良いハイブリッド車やディーゼル乗用車等が市場に投入されてきた。一方、ガソリンエンジンや動力伝達系の高効率化による低燃費車の研究開発も並行して行われてきており、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次世代ガソリン車が近年、市場に投入され始めた。これらの車両の燃費向上技術は、高圧縮比化によるサイクル効率向上、ダウンサイジング等による摩擦損失低減などが主で、多くのエンジンがこれらの技術と相性の良い筒内直接燃料噴射（直噴：DI）を採用している。直噴ガソリン（GDI）車は日欧等で普及が進んでおり、2013年時点で、欧州では新型ガソリン車の35%程度（予測値）¹⁾、日本では新型乗用車の約9%（モデル数ベース）²⁾を占めている。

直噴エンジンは、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）ではあまり問題視されてこなかった粒子状物質の排出が確認されている³⁻⁶⁾。自動車からの粒子排出に関しては、以前はディーゼル大型車からの排出が多かったため、ガソリン車からの粒子排出はあまり詳しく調べられてこなかった。しかし近年ではディーゼル車の排気がきれいになってきたため、ガソリン車（特にGDI車）からの粒子排出も無視できないレベルになりつつある⁷⁾。こういった状況をふまえ、欧州ではGDI車に対して粒子個数での排出規制が2014年9月に開始された。

GDI車の排気粒子に関しては、個数や重量についての研究例はあるが⁸⁻¹¹⁾、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は少ない。一方、粒子の排出抑制策を検討する際には、粒子の起源の情報が欠かせない。例えば、ディーゼル車の場合には、その有機成分組成や元素組成などから、燃料とオイルが排気粒子に及ぼす寄与が調べられてきた¹²⁻¹⁵⁾。また、ディーゼル車からナノ粒子が高濃度に排出されることや、その化学組成や大気中での挙動がバルク粒子のものと大きく異なること等が知られている^{12, 16, 17)}。しかし、GDI車に関しては、粒子の起源¹⁸⁾や挙動、ナノ粒子の排出特性に関する情報は少ない。

本研究では、まず、最近のGDI車の粒子質量の排出係数と化学組成を明らかにすることを目的とした。ナノ粒子の特徴を把握するため、GDI車1台を対象に、粒径別の粒子質量と組成の分析も行った。さらに、燃料と外気温を変えた粒子質量と化学組成の測定を行い、粒子の起源や生成メカニズムを考察した。

2.1.1 直噴ガソリン車のPM・PN排出、化学成分

(1) 方法

最近のGDI乗用車4台と、比較のためGDI-A車と同じ型のGPI車、計5台を対象に試験を行った。本研究の試験車両の主な諸元と実験項目を表1に示す。これまで欧米で報告されているGDI車からの粒子排出データは、多くが過給エンジンの結果であるが、GDI-A車とGDI-D車は自然吸気エンジンを搭載している。GDI-B車は欧州メーカーの車両で、残りの4台は日本メーカーの車両である。

実験はGDI-A車を中心に行った。実験項目を表1の下半分に示す。第一に、粒子質量の排出係数と化学組成を明らかにするため、GDI車4台とGPI車1台の計5台を対象に、外気温25℃において、微小粒子の粒子質量と化学組成（炭素成分と有機成分）の測定を行った。GPI車とGDI-A車、GDI-B車の3台については、元素とイオンも測定した。第二に、ナノ粒子と凝集モード粒子の違いを明らかにするため、GDI-A車に関して、粒径別に試料採取を行い、組成分析（炭素成分、元素、イオン、有機成分）を行った。第三に、燃料の違いが粒子排出に及ぼす影響を明らかにするため、レギュラー仕様のGDI車3台（GDI-A車、GDI-C車及びGDI-D車）を対象に、レギュラーガソリンのほかプレミアムガソリンでの測定も行った。第四に、粒子の起源や生成メカニズムを明らかにするため、GDI-A車を対象に、燃料を4種（市販の夏仕様レギュラー、夏仕様プレミアム、冬仕様レギュラー、冬仕様プレミアム）、外気温を3段階（5、25、35℃）に変え、粒子質量と化学組成（炭素成分と有機成分）を測定した。ただし、外気温25℃と35℃での実験は夏レギュラーガソリンのみを対象とした。

表 1 試験車両の諸元と実験項目

	GPI	GDI-A *	GDI-B	GDI-C	GDI-D
Fuel injection	Port injection (PI)	Direct injection (DI)	DI	DI	DI
Air intake	Natural	NA	Turbo	Turbo	NA
Fuel	Regular	Regular	Premium	Regular	Regular
Engine oil	0W-20	0W-20	5W-30	0W-20	0W-20
Engine displacement	1.348	1.298	1.197	1.198	1.998
Mileage (km)	106,000	8,000-47,000	11,000	22,000	37,000
Model year	2007	2011	2011	2012	2011
Emission regulation	75% lower level (four stars) of Japan 2005				
Mass, EC/OC, and Elements and Ions at	Measured	Measured	Measured	Measured	Measured
Size-resolved	NM	Measured	NM	NM	NM
Premium gasoline	NM	Measured	NM	Measured	Measured
Different fuels and	NM	Measured	NM	NM	NM

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¹⁾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、希釈空気には気温 25℃、相対湿度 50% に空調した屋外空気を ULPA (Ultra Low Penetration Air) フィルターを通して粒子を除いたものを用いた。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。各種の過渡運転と定常運転で試験を行ったが、本研究では、日本の公定法における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)の結果を中心に解析した。

希釈トンネルにリアルタイム自動車排出微粒子解析装置 (Engine Exhaust Particle Sizer: EEPS, Model 3090, D: 6 560 nm, TSI) を接続し、粒子個数濃度の粒径分布を測定した。排気中の微小粒子 (粒径 2.5 μm 以下) 試料は、希釈トンネルからサイクロンを通して粒径 2.5 μm 以上の粒子を除いた後、流量 80 ~ 120 L min⁻¹ で吸引し、石英繊維フィルター (φ 47 mm, Pallflex, 2500QAT-UP, PALL) またはテフロンフィルター (φ 47 mm, TFH-47R, 堀場製作所) 上に採取した。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、車両によって、JC08 モードを 1 ~ 4 回繰り返し走行する間の排気粒子を一枚のフィルターに採取した。なお、石英繊維フィルターは、前処理しないものを当初使用したが、有機成分のブランクが高いことが確認されたため、GDI-C 車の全実験、燃料と外気温を変えた GDI-A 車の実験においては、350℃で 1 時間空気中で空焼きしたものを使用した。粒径別試料は、低圧多段分級インパクター NanoMoudi II (MSP) を 2 台同時に使い、金ホイル (47 mm φ: 三菱マテリアル。バックアップは石英繊維フィルター: φ 47 mm, Pallflex, 2500QAT-UP, PALL) 及びポリカーボネートフィルター (Nuclepore: pore size 0.05 mm, φ 47 mm, ミリポア。バックアップはテフロンフィルター: φ 47 mm, TFH-47R, 堀場製作所) 上に、流量 10.2 L min⁻¹ で約 8 時間捕集した。走行条件は JC08 ホットモードの繰り返しとし、希釈トンネルの流量は 5 m³ min⁻¹ とした。

微小粒子試料のうち、石英繊維フィルターは秤量、炭素分析、有機成分分析を行い、テフロンフィルターは元素とイオンを測定した。空焼きした石英繊維フィルター試料に関しては、正確な秤量が困難なため、秤量はしなかった。その場合、石英繊維フィルターと同じ条件で採取したフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルター (φ 47 mm, Pallflex, TX40HI20-WW, PALL)、テフロンフィルター (φ 47 mm, FP-500, 住友電工または Teflo Membrane filter, φ 47 mm, R2PL047, pore size 1.0 μm, PALL) 試料の秤量値を、粒子個数の実測値で補正して粒子質量の排出係数を求めた。粒径別試料のうち、金ホイルと石英繊維フィルターは、秤量、炭素分析、有機成分分析を行い、ポリカーボネートフィルターとテフロンフィル

ターは元素とイオンを測定した。

粒子質量は、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) で秤量し求めた。繰り返し許容誤差を 0.5 µg とし 2 回秤量し、その値を平均した。なお、微小粒子試料の秤量値や分析値に及ぼすトンネルブランクの影響を調べるため、自動車排気を導入せず希釈空気のみをテフロンフィルター (n=1) と TX フィルター (n=2) に採取し秤量したところ、希釈トンネル内の希釈空気中の PM 質量濃度は $1.4 \pm 1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ であった。このトンネルブランクが PM 質量に及ぼす寄与は最大 5.0% と無視できるレベルであったため、粒子質量からも EC/OC 分析値からもトンネルブランクは減算しなかった。

炭素分析は熱分離・光学補正式炭素分析計 (Model 2001 Carbon Analyzer, Desert Research Institute, Las Vegas, NV, USA) により IMPROVE 法で行い¹⁹⁾、EC、有機炭素 (OC)、全炭素 (TC) を定量した。分析中の OC の炭化は反射光で補正した。元素は仁科記念サイクロトロンセンターにおいて、Particle Induced X-ray Emission (PIXE) 法により定量した¹²⁾。試験に用いたガソリンと使用済みエンジンオイルも PIXE 法により分析した。イオン成分は、10 mL の純水で超音波抽出した後、イオンクロマトグラフィーで定量した¹²⁾。有機成分の測定は、加熱脱着 GC/MS (TD-GC/MS) により行った¹²⁾。加熱脱着導入には加熱脱着装置 (TDU; ゲステル) と昇温気化型 GC 注入口 (CIS 4; ゲステル) を用い、GC には 6890 (Agilent Technologies) を用いた。GC カラムには Zebron ZB-5MS (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 µm : Phenomex, Torrance, CA, USA) を用いた。MS には二重収束型質量分析計 (JMS-700K, JEOL) を用い、質量分解能 1000 で Scan 法 (m/z 35 ~ 350) にて測定した。なお、粒径別試料は、オートサンプラー (MPS, ゲステル) で内標準物質を各成分約 0.1 ng 添加した後、TDU に導入し、質量分解能 1000 で SIM 法により測定した。加熱脱着条件は既報¹²⁾ と同じである。試験に用いたガソリンと使用済みエンジンオイルは、ヘキサンで 1000 倍に希釈した後、加熱脱着装置を用いず直接 GC に導入し、質量分解能 1000 で Scan 法 (m/z 35 ~ 350) にて GC/MS 測定を行った。有機成分測定の主目的は、クロマトグラムパターンの解析とマススペクトルによるエンジンオイルと燃料の寄与の把握と主成分組成の把握であるが、主要な PAHs とホパンについては 1 点検量線により大体の濃度レベルを算出した。

(2) 結果と考察

図 1 に試験車両 5 台の走行距離あたり粒子個数の粒径分布を示す。GDI-A 車は同型のポート噴射車両 (GPI 車) より二桁程度、粒子の排出個数が多く、GDI-B 車、GDI-C 車、GDI-D 車は GDI-A 車よりさらに排出個数が多かった。どの車両もナノ粒子 (核モード) 側に小さな肩があるものの、ほぼ凝集モードの一山の粒径分布であった。

直噴ガソリン乗用車 4 台、ポート噴射ガソリン乗用車 1 台、計 5 台を対象とした外気温 25 °C における JC08Hot での微小粒子重量と炭素成分、元素総量、イオン総量の排出係数を図 2 (a) に示す。粒子質量の排出係数は、JC08hot

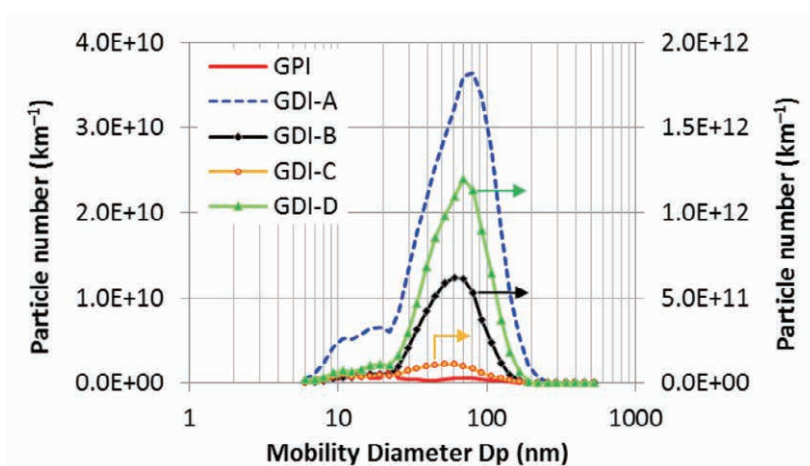


図 1 GDI 車と GPI 車の粒子個数の粒径分布 (JC08hot、25 °C) : 各車両はデフォルトの燃料を使用

モードではGPI車<GDI-A車<GDI-C車<GDI-B車<GDI-D車の順であり、JC08coldモードではGPI車<GDI-A車<GDI-B車<GDI-C車<GDI-D車の順であった。排出係数が最も大きかったGDI-D車の粒子質量の排出係数は、JC08coldではGPI車の28倍、JC08hotではGPI車の170倍であった。

図2(b)にはこれらの化学成分の組成を示す。粒子質量の大部分(JC08hotでは55~97%、JC08coldでは74~126%)を炭素成分(ECとOC)が占めることが確認された。ホットスタートでもコールドスタートでも、TCの大半はECであり、EC/TC比はJC08hotモードではGPI車はND、GDI車は88-100%であり、JC08coldモードではGPI車が72%、GDI車は91~100%であった。GDI-A車、GDI-B車の排気粒子の粒子質量に占めるイオンと元素の割合は少なく、合計しても2~14%であった。こういった化学成分の特徴はディーゼル車¹²⁾のものと似ていた。

図3にGDI-A車の粒径別粒子質量と主成分組成の生排気中濃度を示す。粒子質量は0.1μm付近を中心とする一山の粒径分布となった。粒子質量の大半を占めるECとOCも0.1μm付近を中心とする一山の粒径分布を示した。ナノ粒子(粒径0.032~0.060μm)の組成は凝集モード粒子(0.060~0.290μm)と大差ないことが明らかになった(図4)。

図5にGDI-A車の粒径別粒子と燃料、使用済みエンジンオイルのマスクロマトグラム(m/z 85:炭化水素の指標)を示す。空焼きしない石英繊維フィルターによる微小粒子試料の場合には、サンプルのシグナルがフィルターブランクより少し高い程度であったため詳細な解析は難しかったが、粒径別試料の場合には、金ホイルのブランクが低く、かつガス吸着の影響も少ないため、良好なデータを得ることができた。凝集モード粒子(粒径0.110~0.180μm)中の炭化水素は、

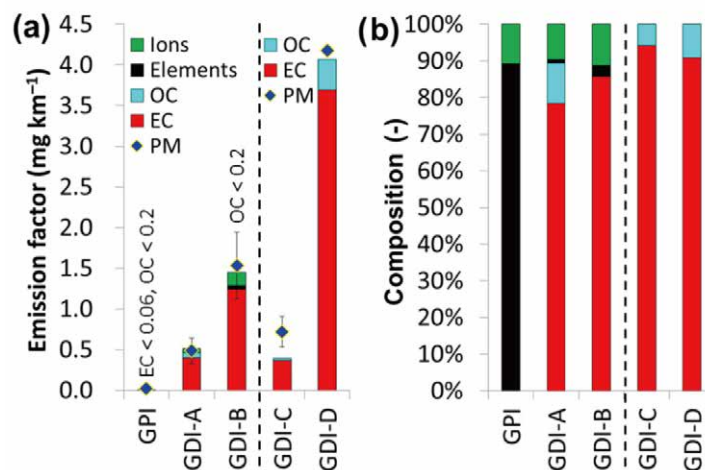


図2 GDI車とGPI車の排気微小粒子の質量(PM)と主成分組成(JC08hot、25℃) (a) 排出係数 (b) 組成

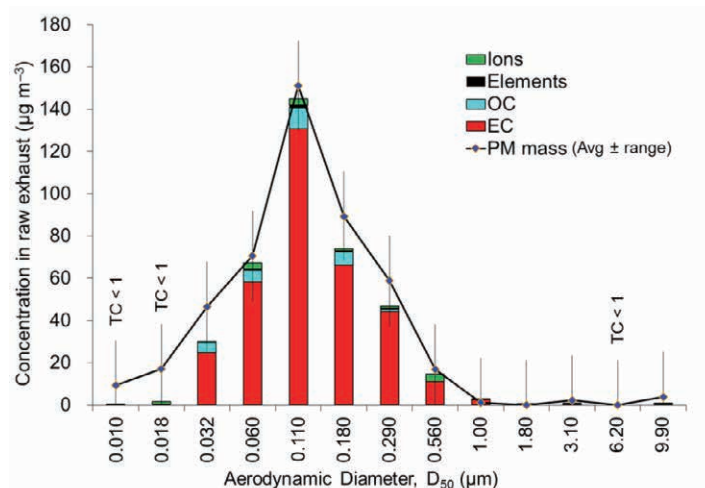


図3 GDI-A車の生排気中粒子質量(PM)と主成分の粒径別濃度(JC08hot)

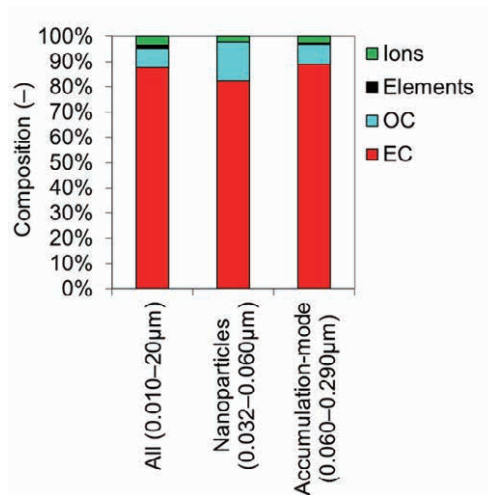


図4 GDI-A車の粒径別主成分組成 (JC08hot)

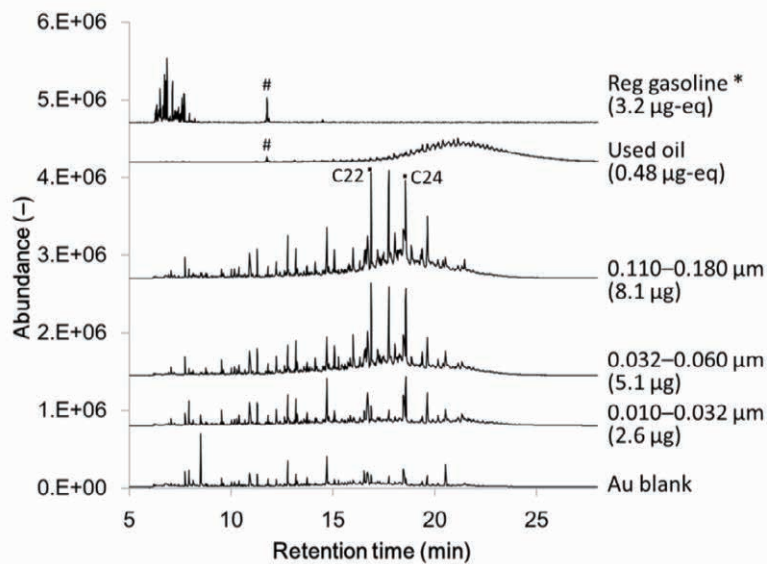


図5 TD-GC/MSによるGDI-A車 (JC08hot)の粒径別排気粒子、GC/MSによるレギュラーガソリンと使用済エンジンオイルのマスクロマトグラム (m/z 85)。括弧内は分析した粒子質量。eq: 相当。* 夏レギュラーガソリン。# 操作ブランク。

保持時間 15 ~ 23 分付近の成分 (C₂₀ ~ C₂₈ の炭化水素) が主であることが明らかになった。ナノ粒子 (粒径 0.032 ~ 0.060 µm) も凝集モード粒子とクロマトグラムは良く似ていた。一方、粒径が 0.032 µm より小さい粒子は、シグナル強度が弱く、有機組成について明確な情報は得られなかった。

図6には、凝集モード粒子と使用済エンジンオイル、レギュラーガソリンのクロマトグラムの比較を示す。オイルのクロマトグラムを図に示した程度の強度で描くと、クロマトグラムのベースラインが排気粒子のものと概ね重なる。このベースラインの盛り上がり (ハンプ) の面積比から、炭化水素総量に対する未燃オイルの寄与を推定すると約 20% 以下となり、約 80% 以上がガソリンに由来することが示唆された。一方、GDI 粒子はクロマトグラムのパターンがオイルや燃料ときれいに重ならないことから、燃料 (ガソリン) は未燃分よりも、燃焼生成物や熱分解物が大きく寄与していると推測された。この結果は未燃燃料と未燃オイルで排気粒子のクロマトグラムをきれいに再現できるディーゼル排気粒子¹²⁾とは大きく異なる。

エンジンオイルに高濃度に含まれ、かつガソリンからは検出されなかった二種類の元素 (Zn と Mo) を各々用い、これらの元素は 100% オイル起源と仮定し、測定した全元素の総量に対するオイルの寄与率を推定した。具体的には、排

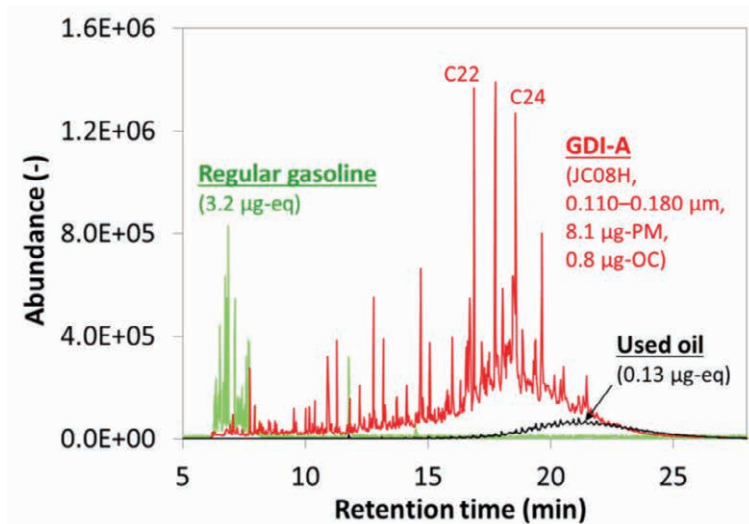


図6 TD-GC/MSによるGDI-A車(JC08hot)の凝集モード粒子(直径0.110-0.180 µm)、GC/MSによるレギュラーガソリンと使用済みエンジンオイルのマスクロマトグラム(m/z 85)。

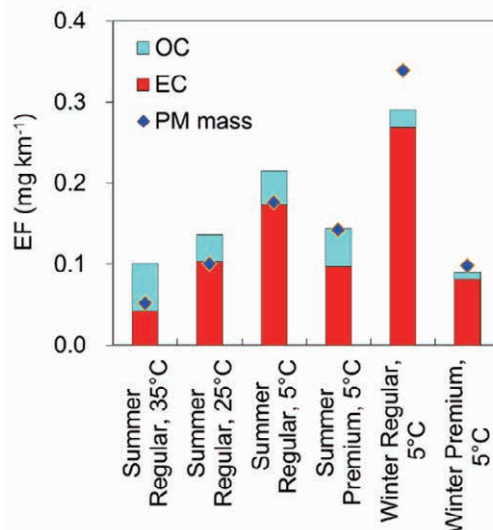


図7 燃料と外気温を変化させた時のGDI-A車の排気微小粒子の質量とEC、OC排出係数(JC08hot)

気粒子中の全元素量に占めるZn(またはMo)の存在比、オイル中のZn(またはMo)の存在比からオイルの寄与率を求めた。なお、オイルは未燃のまま粒子状物質として排出される可能性がある一方、エンジン内部や周辺での燃焼や揮発、三元触媒での除去によってオイルを構成する有機物の大部分が失われ、金属元素が排気粒子中に濃縮される可能性もある。そのため、この方法で推定されるオイルの寄与率は、未燃オイルと燃焼オイルの合計とみなせる。

GDI-A車の粒径別試料(JC08Hot)に関して、バックアップフィルター以外の全段の合計値に関して、全元素量に対するオイルの寄与率をZnとMoから推定したところ、 $11 \pm 2\%$ であった。なお、同じ車両の同じ運転条件の微小粒子試料に関して、Moが不検出だったためZnのみからオイルの寄与率を推定すると、 20% となり、粒径別試料の場合と比較的近い値であった。

燃料と外気温を変化させた時のGDI-A車の排気粒子の粒子質量とEC、OCの排出係数を図7に示す。粒子質量の排出係数は、冬レギュラーガソリンを気温5°Cで用いた場合が最も大きく、夏レギュラーガソリンを気温35°Cで用いた場合が最も小さかった。なお、粒子質量、EC、OCの排出傾向はホットスタートでもコールドスタートでも同様で

あった。外気温 5℃の実験において、レギュラー燃料を用いると、プレミアム燃料を用いた場合に比べ粒子質量の排出係数が一貫して高かったが、EC/TC 比に大きな違いはなかった。この傾向は外気温 25℃で GDI-A 車、GDI-C 車及び GDI-D 車を対象に行った実験でも同様であった。レギュラーガソリンは高沸点成分（留出温度：100～192℃程度）の含有率がプレミアムガソリンより高く、かつプレミアムガソリンには含まれない高沸点成分（留出温度：165～192℃程度）が含まれる。このことから、レギュラーガソリンを用いた試験で排気中の粒子が増えた理由として、高沸点成分の含有率が高いことが考えられる。一方、芳香族炭化水素の含有率はプレミアムガソリンの方がレギュラーガソリンより 16% 高いが、粒子質量の排出係数はレギュラーガソリンの方が高いため、燃料中の芳香族炭化水素の含有率は粒子排出にあまり影響しないと考えられる。

粒子質量の排出係数は、レギュラーでは夏燃料よりも冬燃料を用いた場合に高かったが、プレミアムでは逆に夏燃料を用いた場合の方が高かった。これは一貫しない結果のようにも見えるが、各燃料の終点温度を比較すると、終点温度の高い燃料を用いた方が粒子質量の排出係数が高くなっている。すなわち、レギュラー燃料では冬燃料の方が夏燃料よりも終点温度が 3.5℃高く、プレミアム燃料では夏燃料の方が冬燃料よりも終点温度が 4.0℃高い。よって、この結果も、燃料中の高沸点成分の存在が粒子排出の増加に寄与していることを支持する内容である。

夏レギュラーガソリンを用いた実験において、外気温が低いほど EC と粒子質量の排出係数が増加する傾向が認められた。逆に、外気温が高くなると OC/TC 比が上がる傾向があり、外気温 35℃では OC/TC 比は 0.59 (JC08hot) と 0.35 (JC08cold) であった。このように、燃料や気温によっては OC/TC 比が比較的高い粒子が排出されるケースがあることが確認された。

TD-GC/MS による分析の結果、GDI-A 車の排気微小粒子からは C₁₆～C₃₂（保持時間：11～24分）程度の範囲に有機成分（炭化水素）が検出され、*n*-アルカンのピークが顕著に検出された。また、先ほどと同様に、ハンブの面積比から炭化水素総量に対する未燃オイルの寄与率を推定すると、どの実験条件（外気温、燃料）においても未燃オイルの寄与は 30% 程度以下と小さく、残りの大半は燃料起源であると考えられる。また、燃料中からは検出されなかった 3～6 環の多環芳香族炭化水素（PAHs）が排気粒子中から比較的高濃度（最大約 80 pg/μg）に検出されたことから、燃料の不完全燃焼により粒子状有機物が生成していたことが示唆される。

ガソリン燃料の主成分は炭素数 4～11 程度の炭化水素であるが、高沸点の炭化水素（最大 C₃₅ 程度）をごく僅かに含む燃料もある²⁰。一方、ガソリン車の排気からは、中～高沸点の *n*-アルカン（C₁₉～C₂₉）が燃料中よりもはるかに高い比率で検出され、燃料成分の燃焼生成または熱分解と再結合に由来すると考えられている²¹。また、*n*-ヘプタン（炭素数 7 の *n*-アルカン）を燃料に用いた実験でも、ガソリンエンジンの排気中から燃料や潤滑油由来ではないパラフィン系、オレフィン系、芳香族系など数多くの成分が検出され、これらの成分は燃料成分の分解と再結合による生成物だと考えられている²²。

これらのことから、本実験で観測された排気粒子中の主要な炭化水素（C₁₆～C₂₆ 程度）は、燃料中の高沸点炭化水素の未燃分という可能性もあるが、主に燃焼過程において燃料成分から生成したことが推測される。

(3) まとめ

直噴ガソリン乗用車 4 台、ポート噴射ガソリン乗用車 1 台、計 5 台を対象とした外気温 25℃における試験の結果、粒子個数濃度の粒径分布において、核モード（ナノ粒子のピーク）は検出されず、ほぼ凝集モードの一山の粒径分布であった。排出係数が最も大きかった GDI-D 車の粒子質量の排出係数は、JC08cold では GPI 車の 28 倍、JC08hot では 170 倍であった。どの車両も粒子質量の大部分（55～126%、平均 90%）を炭素成分（TC）が占め、イオンと元素は合計しても組成和の 2～14% であった。ホットスタートでもコールドスタートでも、TC の大半は EC であり、EC/TC 比は GPI 車が 0.72 (JC08cold のみ)、GDI 車では 0.88～1.0 (平均 0.92) であった。

GDI-A 車の排出粒子の粒径別分析の結果、粒子質量は 0.1 μm 付近を中心とする一山分布であり、粒径による組成の違いは少なかった。凝集モード粒子に含まれる炭化水素は C₂₀～C₂₈ の範囲が主であり、ナノ粒子も同様であった。粒子中の炭化水素総量に対する未燃オイルの寄与は約 30% 以下で、約 70% 以上がガソリン由来と推測された。ガソリン

由来の炭化水素 (C₁₆ ~ C₂₆ 程度) は、燃料中の高沸点炭化水素の未燃分という可能性もあるが、主に燃焼過程において燃料成分から生成したことが推測される。オイルのマーカとなり得る元素 (Zn と Mo) の定量値から推定したところ、全元素量に対するオイルの寄与率は 10 ~ 20% であった。このように、排気粒子中の有機物に対しても元素に対してもオイルの寄与は 10-30% 程度であり、大半はガソリン由来と推定された。よって、粒子の主成分である EC に対してもガソリンの寄与が大きいと推測される。

GDI-A 車を対象に、燃料と外気温を変えた実験の結果、レギュラー燃料を用いると、プレミアム燃料を用いた場合に比べ粒子質量の排出係数が一貫して高かったが、EC/TC 比に大きな違いはなかった。この傾向は外気温 25℃ で GDI-C 車及び GDI-D 車を対象に行った実験でも同様であった。粒子質量の排出係数は、レギュラーでは夏燃料よりも冬燃料を用いた場合に高かったが、プレミアムでは逆に夏燃料を用いた場合の方が高かった。粒子排出が増えた原因として、燃料中の高沸点成分の含有率が高いことが考えられる。外気温が低いほど EC と粒子質量の排出係数が増加する傾向が認められた。

以上のように、燃料性状や車種によって粒子の排出係数は大きく異なるが、GDI 車から排出される粒子は EC が主体であることが明らかになり、大部分が燃料起源であると推測された。よって、燃料起源の EC をいかに減らすかという視点で対策を講じることが重要と思われる。

2.1.2 直噴ガソリン車排出粒子の物理計測

(1) 方法

電気移動度分級器を用いた単分散試料を対象に、透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態観察を行った。また、単一エアロゾル質量測定器を組み合わせて粒子有効密度の計測を行った。直噴ガソリン車由来の粒子 (DISI 粒子) は国立環境研究所低公害車実験施設のシャシーダイナモ上の国産直噴ガソリン車 A を 20 km/h、60 km/h、海外産直噴ガソリン車 B を 60 km/h でそれぞれ定常運転させて発生させた。ディーゼル粒子 (DEP) はナノ粒子健康影響実験棟のエンジンダイナモ上の 8L 長期規制対応エンジン (Diesel A と表記) から二種の定常運転で発生させた。低公害車実験施設のシャシーダイナモ上の酸化触媒付ディーゼル貨物車 B (Diesel B と表記)、ディーゼルパーティキュレートフィルタおよび酸化触媒付き最新ディーゼル乗用車 C の試験も行った。また、従来型のガソリンポート噴射乗用車 2 種 (PFI A、B と表記)、さらに参考のため、LPG 車 2 台の排気も測定した。また、比較のため、球形で粒径、密度が既知である polystyrene latex (PSL) 粒子もエレクトロスプレー法等により発生させた。測定対象は電気移動度径 (D_m) として 30, 50, 70, 100, 200, 300 nm の粒子とし、有効密度 (ρ_{eff}) は式 1 により、differential mobility analyzer (DMA) で決定される D_m とエアロゾル粒子質量分析器 (APM; Model 3600, カノマックス) で決定される一粒子単位の質量から求めた (DMA-APM 法)。

$$\rho_{eff} = \frac{m}{\left(\frac{\pi}{6}\right) D_m^3} \quad \text{式 1}$$

排ガスを 15 ~ 40 倍程度に希釈した試料空気を中和器・DMA (SIBATA) に導入し、シース・サンプル流量比を 10:1 とし単分散に分級した。DMA の下流に接続した APM は、回転数を一定に設定した状態で印可電圧を変化させ、CPC (TSI, 3772) により APM を通過する個数濃度を測定した。回転数と最も個数濃度が高くなった時の電圧値を用いて、遠心力と静電気が釣り合う質量を求めた。電圧は APM 本体の高圧モジュールの出力値をデジタルマルチメータ (8846A, FLUKE) でモニターした。DMA 通過後の単分散粒子を静電捕集装置内に設置した透過型電子顕微鏡 (TEM) 用コロジオン膜銅グリッド (日新 EM) 上に捕集し、TEM (JEM-2010, JEOL) により形態観察を行った。

(2) 結果と考察

ディーゼル乗用車 C と LPG B 車はトンネルのバックグラウンドと同程度の個数濃度となったため、解析から外した。図 8 に各粒子種の D_m と ρ_{eff} の関係を示す。PSL 粒子はほぼ 1 となったが、排ガス由来の粒子は DISI 粒子、DEP とも、

D_m の増大とともに ρ_{eff} が下がる傾向が見られた。PSL 粒子は一つの粒子で構成されているため、 ρ_{eff} は一つの粒子の材質の密度そのものとなる。一方、排ガス由来の粒子は、一つの粒子が、複数の、より小さな一次粒子が集まって構成されているためであり、隙間に空間が存在することを意味する。あるいは粒径によって構成する成分が異なり、物質の密度が変化していることを表している。排ガス由来粒子の中で、ある粒径同士で比較すると、同一燃料由来の粒子間の ρ_{eff} のばらつきは、異なる燃料由来の粒子間の ρ_{eff} のばらつきよりも大きく、燃料の違いによる ρ_{eff} の系統的な差は見られなかった。これは酸素濃度雰囲気や燃料の物質密度が無関係であることを示す。

図 9 に $D_m = 100 \text{ nm}$ の典型的な粒子の TEM 写真の結果を示す。DEP と DISI 粒子は凝集体であり、ガソリンポート噴射排出粒子と LPG 車排出粒子は球形に近いと考えられる形態であった。図 10 に凝集体の粒子について、詳細に電子顕

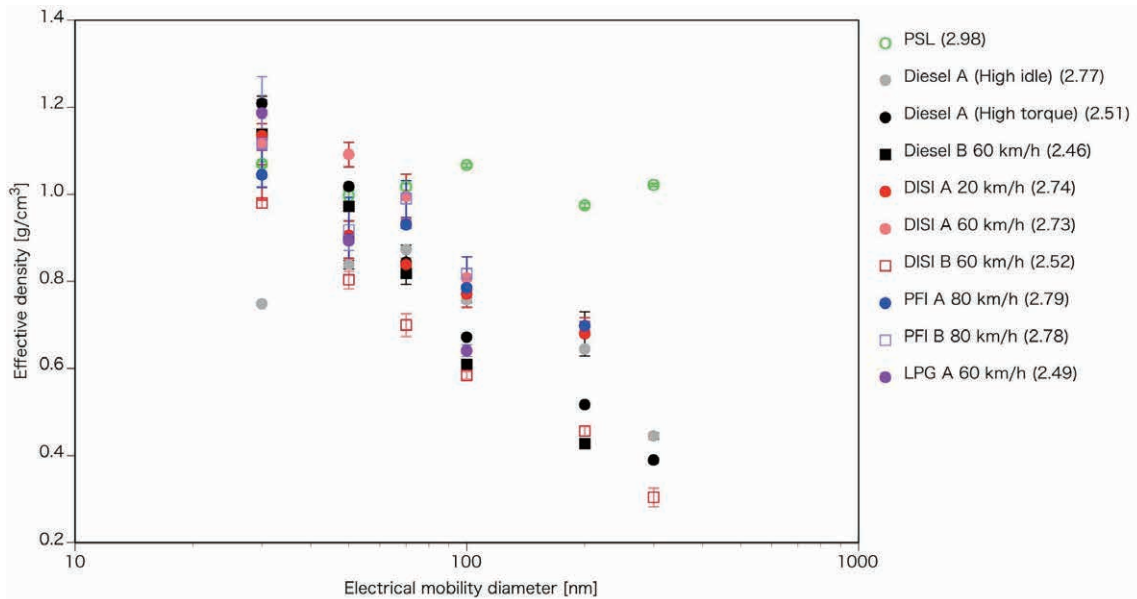


図 8 各車両から排出された粒子の有効密度と粒径の関係

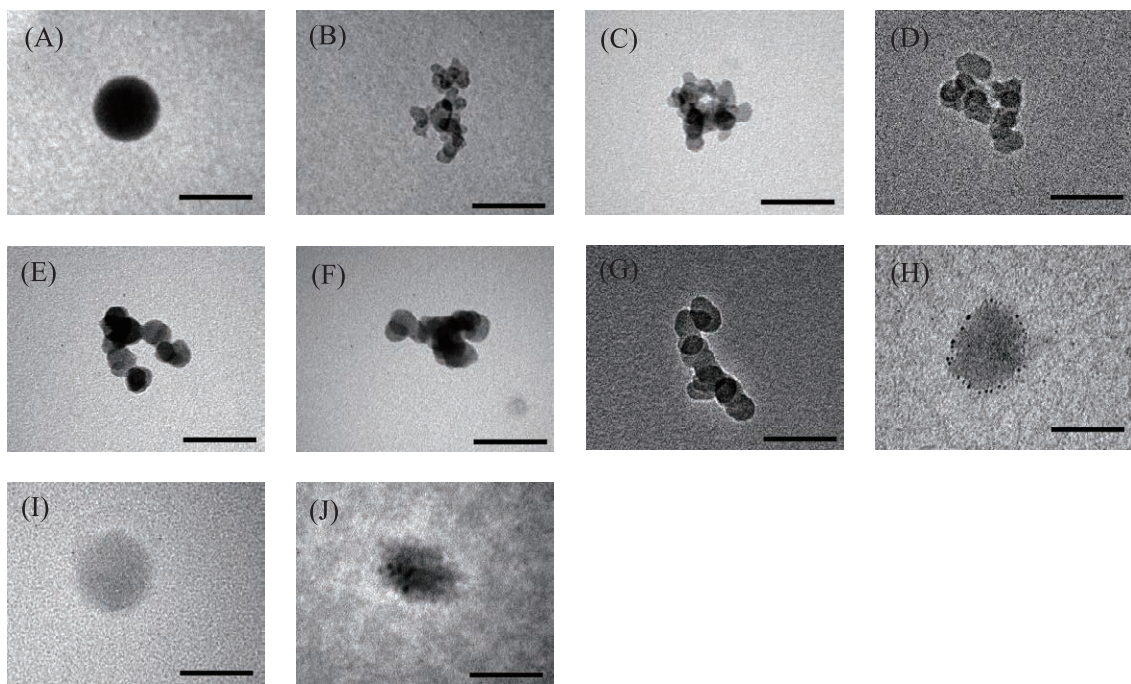


図 9 各車両から排出された粒子の透過型電子顕微鏡写真 電気移動度径 100 nm

(A) PSL 粒子, (B) Diesel A (High idle), (C) Diesel A (High torque), (D) Diesel B 60 km/h, (E) DISI A 20 km/h, (F) DISI A 60 km/h, (G) DISI B 60 km/h, (H) PFI A 80 km/h, (I) PFI B 80 km/h, (J) LPG A 60 km/h

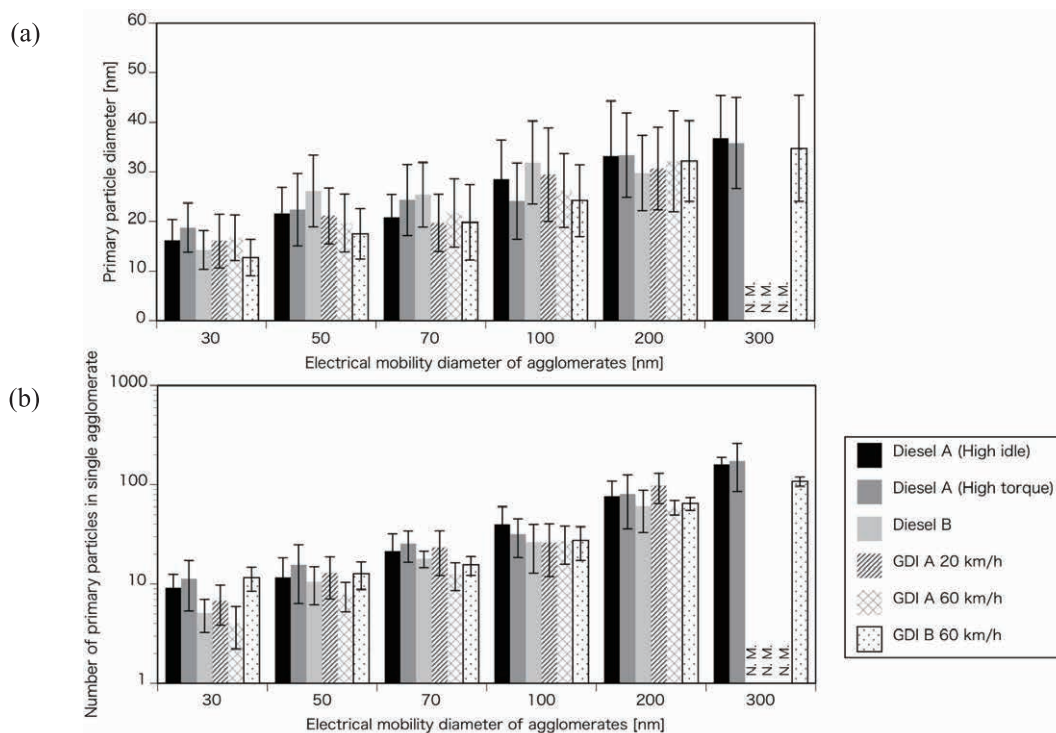


図 10 各電気移動度径の凝集体粒子の (a) 一次粒径と (b) 構成している一次粒子数

微鏡により解析し、凝集体を構成している一次粒子の粒径とその個数について調べた結果を示す。同一の D_m の粒子について比較した場合に、DEP と DISI 粒子には差が見られなかった。仮に、交差点環境中で捕集された粒子について、それぞれの寄与を形態から推定しようとしても、両者を識別できないことになる。DEP および DISI 粒子の結果をまとめて、一次粒子の大きさと凝集体の関係をとると、 $d_p = 8.498 \ln(D_m) - 12.781$ という関係が得られた。ここで d_p は一次粒子径である。凝集体の大きさと一次粒子の粒径の関係性はエンジン内の燃焼室内の微細な空間内の状態が不均一であることに起因し、空燃比よりもリッチな混合比の際に一次粒子径が大きくなり、凝集する粒子も増えて D_m が大きくなったと推測される^{23,24)}。

次に元素炭素、有機炭素の分析結果、単一粒子の質量、および TEM の観察結果から一次粒子の構造を推定した。一次粒子の核は元素炭素、その周りを覆っている成分は有機物と仮定した。核の大きさは凝集体 $D_m = 70$ nm の 8.5 nm から、 $D_m = 300$ nm の 22.1 nm まで大きくなっていった。一次粒子と核は凝集体の大きさと関係していたが、有機物のコーティングの厚みは、 $D_m = 70$ nm 時の 5.1 nm から $D_m = 300$ nm 時の 7.4 nm と推定され、 D_m とは無関係であった。これは凝縮に十分な時間があったからと考えられる。また、 D_m によって一次粒径が異なるという事実は、これまでスス粒子の凝集体モデルにおいて、凝集体の粒径が変化した場合でも固定されて与えられていた一次粒子の粒径の与え方に再考をせまる結果となった。

引用文献

- 1) Basheer A., Frost, Sullivan (2014) Market Forecast : Fun size, *Engine Technology International*.
http://www.enginetechologyinternational.com/market_forecast.php.
- 2) JAF (2013) JAF User Handbook 2014. (in Japanese)
- 3) Farron C., Matthias N., Foster D., Andrie M., Krieger R., Najt P., Narayanaswamy K., Solomon A., Zelenyuk A. (2011) Particulate Characteristics for Varying Engine Operation in a Gasoline Spark Ignited Direct Injection Engine, *SAE Technical Paper 2011-01-1220*.
- 4) Samuel S., Hassaneen A., Morrey D. (2010) Particulate Matter Emissions and the Role of Catalytic Converter During Cold

Start of GDI Engine, *SAE Technical Paper 2010-01-2122*.

- 5) Peckham M. S., Finch A., Campbell B., Price P., Davies M. T. (2011) Study of Particle Number Emissions from a Turbo-charged Gasoline Direct Injection (GDI) Engine Including Data from a Fast-Response Particle Size Spectrometer, *SAE Technical Paper 2011-01-1224*.
- 6) Wei Q., Porter S. (2011) Evaluation of Solid Particle Emissions from Hybrid and Conventional Gasoline Vehicles, *SAE Technical Paper 2011-01-0625*.
- 7) Gordon T. D., Presto A. A., May A. A., Nguyen N. T., Lipsky E. M., Donahue N. M., Gutierrez A., Zhang M., Maddox C., Rieger P., Chattopadhyay S., Maldonado H., Maricq M. M., Robinson A. L. (2014) Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles, *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4661-4678.
- 8) Baral B., Raine R., Miskelly G. (2011) Effect of engine operating conditions on spark-ignition engine PAH emissions, *SAE Technical Paper 2011-01-1161*.
- 9) Maricq M., Szente J., Loos M., Vogt R. (2011) Motor vehicle PM emissions measurement at LEV III levels, *SAE Int. J. Engines* 4, 597-609.
- 10) Khalek I. A., Bougher T., Jetter J. J. (2010) Particle emissions from a 2009 gasoline direct injection engine using different commercially available fuels, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 3, 623-637.
- 11) Kobayashi S., Kondo Y., Fushimi A., Fujitani Y., Saitoh K., Takami A., Tanabe K. (2012) Particulate Matter Emissions from Direct Injection Gasoline Passenger Car, *JSAE Transaction* 43, 1009-1014.
- 12) Fushimi A., Saitoh K., Fujitani Y., Hasegawa S., Takahashi K., Tanabe K., Kobayashi S. (2011) Organic-rich nanoparticles (diameter: 10–30 nm) in diesel exhaust: Fuel and oil contribution based on chemical composition, *Atmos. Environ.* 45, 6326-6336.
- 13) Sakurai H., Tobias H. J., Park K., Zarling D., Docherty K. S., Kittelson D. B., McMurry P. H., Ziemann P. J. (2003) On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility, *Atmos. Environ.* 37, 1199-1210.
- 14) Miller A. L., Stipe C. B., Habjan M. C., Ahlstrand G. G. (2007) Role of Lubrication Oil in Particulate Emissions from a Hydrogen-Powered Internal Combustion Engine, *Environ Sci Technol* 41, 6828-6835.
- 15) Schneider J., Hock N., Weimer S., Borrmann S., Kirchner U., Vogt R., Scheer V. (2005) Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environ Sci Technol* 39, 6153-61.
- 16) Fushimi A., Hasegawa S., Takahashi K., Fujitani Y., Tanabe K., Kobayashi S. (2008) Atmospheric fate of nuclei-mode particles estimated from the number concentrations and chemical composition of particles measured at roadside and background sites, *Atmos. Environ.* 42, 949-959.
- 17) Kittelson D. B. (1998) Engines and nanoparticles: A review, *J. Aerosol Sci* 29, 575-588.
- 18) Esaki Y., Nakai K., Amano K., Abiko K. (2013) Characterization of Deposits Formed in Automotive Engines, *Bunseki Kagaku* 62, 89-98.
- 19) Chow J. C., Watson J. G., Crow D., Lowenthal D. H., Merrifield T. (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aerosol Sci Tech* 34, 23-34.
- 20) Akiyama K. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons analysis in commercial gasoline, *JARI Research Journal* 23, 167–171.
- 21) Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. (2002) Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environ Sci Technol* 36, 1169-80.
- 22) Nakano M., Okawa K., Kuriki D., Tomata R. (2014) Study on combustion products in exhaust emission from SI combustion by using GCxGC-TOFMS, 25th Symposium on internal combustion 59-64. (in Japanese)
- 23) Barone T. L., Storey J. M. E., Youngquist A. D., Szybist J. P. (2012) An analysis of direct-injection spark-ignition (DISI) soot morphology, *Atmos. Environ.*, 49, 268-274.
- 24) Dastanpour R., Rogak S. N. (2014) Observations of a Correlation Between Primary Particle and Aggregate Size for Soot Particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 48 (10), 1043-1049.

2.2 自動車排気の大気環境影響評価

α -ピネンやキシレンなどの揮発性有機化合物は二次有機エアロゾル (SOA) の伝統的な前駆物質であるが、それに対して、これまで SOA の前駆物質として重要視されてこなかった燃焼発生源から排出される中間揮発性有機化合物 (IVOC) 等が近年着目されている。Robinson ら¹⁾の指摘をきっかけとし、一次有機エアロゾルとともに排出される半揮発性有機化合物 (SVOC) や IVOC も SOA の前駆物質になりうること、これらが SOA の前駆物質として大きく寄与していることが認知されてきた。その後、自動車をはじめとして燃焼発生源から排出される IVOC の光化学反応実験が盛んに行われ、SOA の生成量、前駆物質の解明、酸化されて生成した SOA の毒性評価、大気中 PM_{2.5} に対する排気由来 SOA の寄与の推定などが急務となっている。

自動車排気に関しては、例えばガソリン排気由来 SOA とディーゼル排気由来 SOA のどちらの寄与が大きいかが議論となっている。Gentner ら²⁾では米国のガソリンおよび軽油の使用量と、それぞれに含まれる化学成分からガソリン車およびディーゼル車排気由来の SOA 生成量を試算し、米国においてはディーゼル排気がガソリン排気に対して7倍の SOA 生成量であると見積もっている。一方、Bahreini ら³⁾ではロサンゼルス盆地における環境中の測定結果から、ディーゼル排気由来の SOA の影響は小さく、ガソリン排気由来 SOA が大きく影響していると結論づけている。また Gordon ら^{4,5)}の結果では、単位燃料当たりの SOA 生成能で比較すると後処理無のディーゼル車が最も高く、ガソリン車、後処理有ディーゼル車であった。一方、実効 SOA 生成収率 (反応によって消費された前駆物質の質量に対する SOA 質量の比で定義) で比較すると、ガソリン車が最も高く、次いで後処理無ディーゼル車、後処理有ディーゼル車の順であった。

本研究では、日本で市販されている燃料を自動車に給油し、その自動車の排気を用いて SOA 生成能の評価、前駆物質の解明、SOA の毒性評価を行った。また、上記の関心を念頭に、ディーゼル車とガソリン車を対象とし、両者の SOA 生成能を比較した。

2.2.1 テフロンバッグチャンバー

排ガスを用いた実験に先立ち、反応器であるテフロンバッグチャンバーを制作した。テフロンバッグシステムは、テフロンバッグ本体、可動式アングル、UV ランプ、空気浄化装置、吸排気用ポンプ、およびガス/液体試料注入器からなる (図 11)。一部現有の装置を利用しながら、本研究のために構築された。

テフロンバッグ本体は、50 μm 厚の FEP フィルム製で、形状は 1.4 \times 1.4 \times 2.4 m の直方体である。バッグを膨らませると最大の体積は約 6 m³ である (設計上の体積は 4.7 m³)。バッグは、フィルム同士をシーラーにより溶接したものである。溶接部や荷重がかかる箇所をポリエステルテープ (3M 製、シリコン処理面接着用、型番 8402) で補強し、フィルム破損によるリークを防止した。バッグの側面には外径 12 mm ϕ のテフロン製口金が 2 か所ついている。一方の口金は主に吸排気、試料導入、およびガス状物質測定用のサンプリングポートとして使用した。ガス用の配管にはテフロンチューブを使用した。もう一方は、粒子状物質測定用のサンプリングポートとして使用した。粒子用の配管には導電性チューブを使用した。

可動式アングルは、テフロンバッグを吊り下げするための架台である。バッグよりも一回り大きく、1.6 \times 1.6 \times 2.7 m である。移動できるように底面には 4 か所にキャスターを付けた。バッグ上面の 4 辺をポリエステルテープで補強し、補強した箇所にさらにテープを貼り足して上面の周囲全体に約 3 cm 幅の吊り下げ用のタブを作成した。タブをすべり止めのゴムシート片で挟み、それをさらにクリップで挟んだ。クリップは全部で上面の周囲 12 か所に取り付けられた。クリップを吊り下げ金具としてバッグ

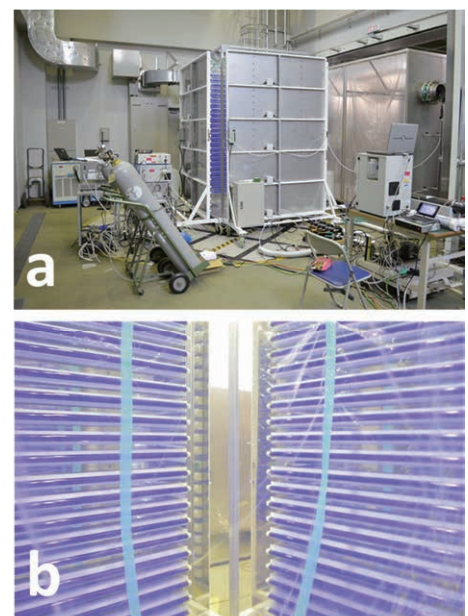


図 11 実験に用いたテフロンバッグ：
(a) 全景および (b) 内部

をアングルから吊り下げた。

UVランプの光源には、350 nmに最大輝度を持つブラックライト(日立製作所製、350BL、40 W/each bulb)を使用した。ランプは、テフロンバッグの側面を照射可能であり、サイズはアングルの一面のサイズと同じである。一台のランプには25本のブラックライトが等間隔に取り付けられている。ランプにはキャスターがついており移動可能である。アングルの周囲を4台のランプで取り囲んで光を照射した。ランプ面はアルミの化粧版で仕上げられており、対面のランプからの光を反射することにより光のロスを防いでいる。ランプの強度については後で述べる。

空気浄化装置(堀場製作所製、DAR-2200)で生成した空気を排気ガス希釈に用いた。DAR-2200の浄化ガス仕様(吐出部での測定)は、炭化水素ガス0.1 ppm以下、一酸化炭素0.1 ppm以下、窒素酸化物0.1 ppm以下である。温度25℃、相対湿度50%に制御された室内空気を吸気して浄化空気を生成した。最終的なチャンバー空気の温度および相対湿度も、それぞれ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ および $50 \pm 2\%$ であった。

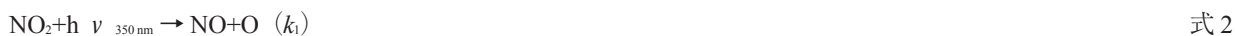
給排気用ポンプとして、コンプレッサー兼用オイルフリー真空ポンプ(アズワン、OSP-90W)3台を並列に連結して使用した。定格流量は 240 L min^{-1} であるが、5~10 mの1/2インチ管を通して吸排気を行ったときの実効流量は $160 \sim 190 \text{ L min}^{-1}$ (最大体積のバッグを吸引するのにかかる時間は32~38分)であった。ポンプは 30 m^3 の排気拡散チャンバーに溜めた自動車排気をテフロンバッグチャンバーに移動する目的にも用いられた。

ガス/液体試料注入器を用いて、それぞれ NO_x ガスおよび H_2O_2 (50%水溶液)の導入を行った。ガス注入器は、バルブ付のガスの出入り口がある内容積500 mLのガラス製ガス溜めである。ガス注入器内を排気した後、必要量のNOガスを注入器に量り取りバルブを閉めた。ガスの出入り口をそれぞれテフロンバッグチャンバーおよび N_2 ボンベにつなぎ、 N_2 をキャリアガスとして注入器内のガスをチャンバーに注入した。液体注入器は、セプタム付の試料注入口およびキャリアガスの出入り口が付いたガラス容器である。ガラス容器の形状は長さ10 cm、外径2 cmの円筒形であった。試料注入時には、マントルヒーターで注入器全体を 60°C に加熱した。キャリアガスの N_2 を流しながら、シリンジに測り取った液体試料を注入器内に注入した。液体がすべてなくなるまで注入を続けた。

2.2.2 ランプ強度評価

本研究のUVランプによる光照射の強度を評価するため、 NO_2 の光分解実験を行った。実験は、テフロンバッグと自動車排気を直接導入することができる排気拡散チャンバーの二種類を用いて行った。約1 ppmの NO_2 をチャンバーに導入し、ランプからの光を照射した。照射後の NO_2 、NO、および O_3 の濃度を、化学発光型 NO_x モニターおよび紫外吸収型 O_3 モニターを用いて測定した。

図12は、テフロンバッグを用いた NO_2 光分解実験における(a)濃度および(b)光分解速度の時系列を示す。光を照射すると、 NO_2 の光分解および以下の後続反応が進む。



式3の反応は他の二つの反応に比べて十分に速い。式3の反応が瞬時に進み、NOの式2による生成および式4による消滅が釣り合って定常状態になると仮定する。

$$d[\text{NO}]/dt = k_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{NO}][\text{O}_3] = 0 \quad \text{式 5}$$

NO_2 の光分解速度(k_1)は以下のように求められる。

$$k_1 = k_2[\text{NO}][\text{O}_3]/[\text{NO}_2] \quad \text{式 6}$$

NO+O₃の反応速度定数 (k_2) の値として、NIST のデータベースの値 ($1.83 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を用いて計算した結果、テフロンバッグの場合 $k_1 = 0.198 \pm 0.003 \text{ min}^{-1}$ であった。また、排気拡散チャンバーに4台のランプで光を照射した場合、 $k_1 = 0.091 \pm 0.003 \text{ min}^{-1}$ であった。一方、中緯度の夏における正午の太陽光による NO₂ 光分解速度は 0.6 min^{-1} である。テフロンバッグおよび排気拡散チャンバーのランプ強度は、それぞれ中緯度の夏における正午の太陽光の約 1/3 および 1/7 であった。

ランプ強度の評価結果およびその他の緒元に基づいて、自動車排気実験に用いる反応装置としてのテフロンバッグと排気拡散チャンバーの性能を比較した (表 2)。テフロンバッグの利点は、ランプ強度が強いこと、壁材質が全てテフロンであること、希釈倍率の自由度が高いことである。排気拡散チャンバーの反応容器としての利点は、チャンバー体積が 30 m³ と大きいことと、自動車排気を直接導入できることである。一方で、排気拡散チャンバーの反応壁にテドラーが使われているだけでなくアルミ板がむき出しであることは大きな短所である。以上の比較から、テフロンバッグを採用することにした。

図 13 に実験装置の概略図を示す。JC08 過渡モード (コールドスタート) の排気を拡散チャンバーに捕集し、さらにコンプレッサーを用いて拡散チャンバーの空気を反応チャンバーである 6-m³ のテフロンバッグに導入した。拡散チャンバーにおける希釈倍率は約 3 倍でチャンバー内の相対湿度は約 90%、テフロンバッグの希釈倍率は約 14 ~ 17 倍で相対湿度は約 50% であった。

表 2 テフロンバッグと排気拡散チャンバーの比較

	テフロンバッグ	排気拡散チャンバー
NO ₂ 光分解速度	0.20 min ⁻¹	0.09 min ⁻¹
反応器の壁材質	FEP	テドラー、アルミニウム
希釈倍率の変更	可	限定的
体積 (S/V比)	6 m ³ (2.9 m ⁻¹)	30 m ³ (1.7 m ⁻¹)
自動車排気導入方法	拡散チャンバーからポンプで輸送	直接

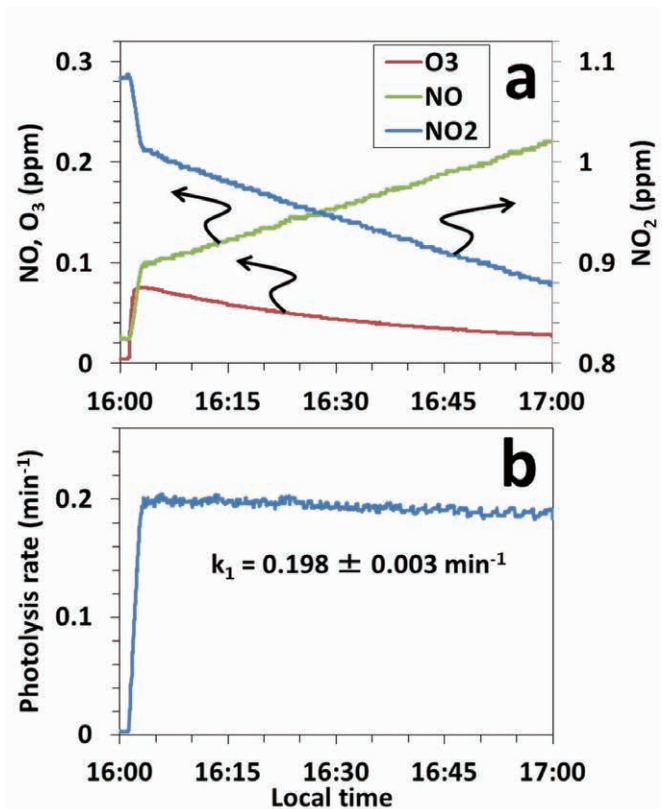


図 12 テフロンバッグを用いた NO₂ 光分解実験における： (a) 濃度および (b) 光分解速度の時系列

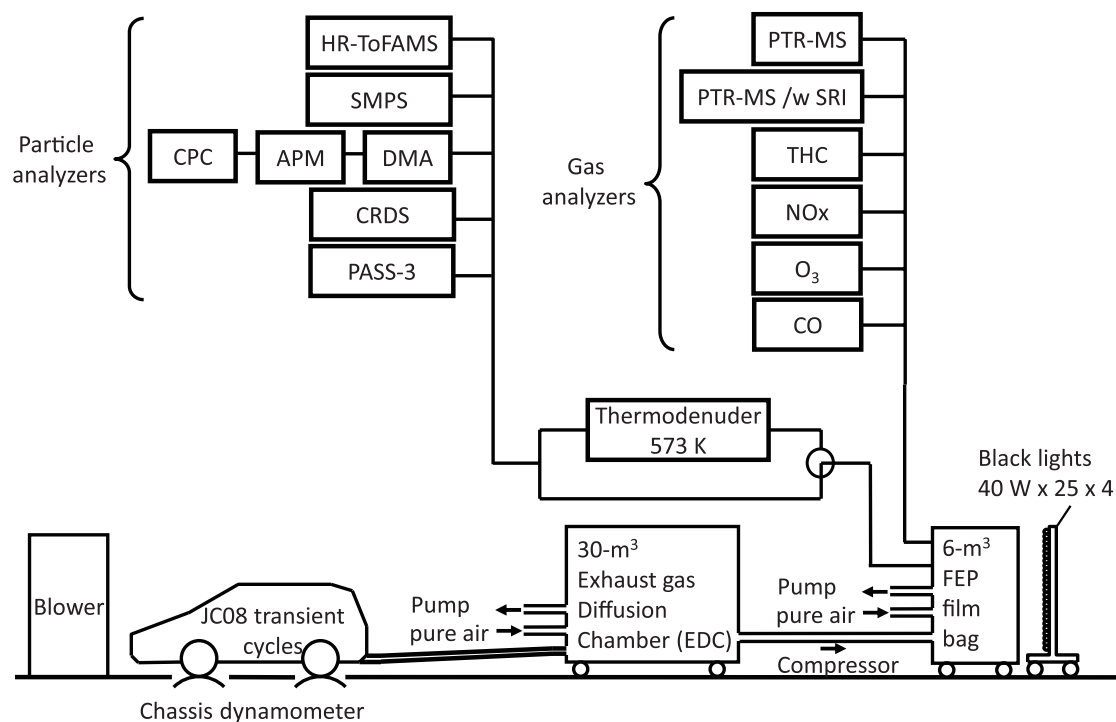


図 13 自動車排気 SOA 生成実験装置の概略図

2.2.3 SOA 生成能

(1) 方法

国立環境研究所のシャシーダイナモ施設で実験を行った。使用した車両は直噴ガソリン車（A車）、ポート噴射ガソリン車（B車）、DOC および DPF 付ディーゼル乗用車（排気規制 2009 年）（C 車）、酸化触媒付き（DOC）ディーゼル貨物車（同 2002 年）（D 車）、であり、それぞれの排気を実験に用いた。過渡走行モードである JC08 の冷気スタートの排気を 40 m³ のテドラーチャンバーに一旦導入し、その後、6 m³ の FEP フィルム製反応チャンバーに濃度を調整して導入し、一定時間後に紫外線を照射した。反応チャンバー内の初期濃度条件は、ガソリン車：NMHC 約 4 ppm、NO 約 0.3 ppm、ディーゼル車：NMHC 約 3.8 ppm、NO 約 5.8 ppm を基本とし、複数の条件で実験した（表 3）。粒子の連続

表 3 実験条件

車両	実験ID	実験日	内容	初期条件			結果	
				NMHC/NO ppmC	NO ppm	Org mg/kg-fuel	Y	
ガソリン直噴 乗用車	A1-1	2014/6/16	光化学反応ノーマル条件	12.10	3.53	0.29	21.27	0.36
	A2	2014/6/17	光化学反応ノーマル条件+H2O2 4ppm	18.52	3.13	0.17	15.98	N.A.
	A3	2014/6/18	光化学反応ノーマル条件+NO 2ppm+H2O2 4ppm	1.67	3.88	2.33	9.25	0.05
	A4	2014/6/19	オゾン反応ノーマル条件+O3 8ppm	18.65	6.66	0.36	131.85	N.A.
A1-2	2014/6/20	光化学反応ノーマル条件	11.35	4.04	0.36	7.00	0.06	
ガソリンポート噴射乗用車	B1-1	2014/6/24	光化学反応ノーマル条件	13.22	3.62	0.27	40.32	0.25
	B3	2014/6/25	光化学反応ノーマル条件+NO 2ppm+H2O2 4ppm	1.35	2.96	2.18	14.60	0.07
	B1-2'	2014/6/26	光化学反応ノーマル条件+HEPA	12.64	3.67	0.29	27.26	0.15
	B4	2014/6/27	オゾン反応ノーマル条件+O3 5ppm	16.35	4.27	0.26	60.46	0.27
ディーゼル乗用車	C1	2014/12/1	光化学反応ノーマル条件	0.71	3.15	4.46	2.24	0.03
	C2-1	2014/12/2	光化学反応ノーマル条件+H2O2 4ppm	2.12	4.17	1.96	35.07	0.15
	C4	2014/12/3	オゾン反応ノーマル条件+O3 7ppm	1.18	4.54	3.84	287.97	0.54
	C2-2'	2014/12/4	光化学反応高濃度条件+H2O2 4ppm	1.76	17.70	10.03	33.15	0.18
	C2-3''	2014/12/5	光化学反応再生時ノーマル条件+H2O2 4ppm	0.61	4.29	7.03	4.23	0.10
ディーゼル貨物車	D1-1	2014/12/9	光化学反応ノーマル条件	0.65	3.73	5.70	3.76	0.05
	D2	2014/12/10	光化学反応ノーマル条件+H2O2 4ppm	0.69	4.07	5.86	7.45	0.13
	D4	2014/12/11	オゾン反応ノーマル条件+O3 10ppm	0.43	3.49	8.03	235.31	0.68
	D1-2'	2014/12/12	光化学反応ノーマル条件+HEPA	0.36	3.31	9.31	2.18	0.02
ディーゼル重量車用エンジン	E2-1	2012/9/28	光化学反応ノーマル条件+H2O2 20ppm+HEPA	1.17	4.12	3.52	55.55	N.M.
	E2-2	2012/10/16	光化学反応ノーマル条件+H2O2 20ppm+HEPA	1.04	4.56	4.40	42.30	0.03
	E4-1	2012/10/3	オゾン反応ノーマル条件+O3 6ppm+HEPA	1.49	5.25	3.54	496.51	0.36
	E4-2	2012/10/18	オゾン反応ノーマル条件+O3 6ppm+HEPA	1.44	5.59	3.89	301.76	0.29

測定は SMPS、HR-ToF-AMS、BC 計で行った。ガスの連続測定は PTR-MS、CO 計、CO₂ 計、NO・NO₂ 計、NMHC・THC・CH₄ 計で行った。粒子の沈着ロスを実測で得られた沈着速度 0.19 hr⁻¹ を用いて一律に補正した。また反応チャンバーのリークにより、不活性ガス濃度が実験中に変化する場合があった。その場合は不活性ガス濃度の変化率を用いて粒子・ガス濃度のリーク補正を行った。本稿では参考までに、大型ディーゼルエンジン（排気規制 1997 年）の結果も含めて示す。

(2) 結果と考察

図 14 に例として、ガソリンポート噴射車の実験結果 (B-1-1) を示す。図 14 (a) に有機エアロゾル濃度の時系列を示す。照射前は排ガスから直接排出された一次粒子の濃度であり、0 時間後から照射時間が経過するにつれて有機エアロゾル濃度が上昇した。光照射後の有機エアロゾル濃度の増大分は SOA に起因すると考えられる。粒子の時系列は三通りあるが、生データ、壁面ロスを補正した場合、さらにリークロスを補正した場合である。図 14 (b) にガスの時系列を示す。ガスの時系列のデータはリークロスを補正した結果である。O₃、NO、NO₂ は光化学反応の典型的な変化をしていた。すなわち、NO が NO₂ に酸化され、NO が無くなる頃に O₃ が生成される。また、NMHC は時間とともに微減しており SOA に変換されていることを示す。表 3 に単位燃料使用量あたりの SOA 生成量および式 7 で求めた生成収率 Y の一覧を示す。

$$Y = \frac{Org_{max} - Org_0}{NMHC_0 - NMHC_{orgmax}} \quad \text{式 7}$$

ここで、max は最大値、0 は初期濃度値を示している。条件によって生成量にばらつきがあるが、ガソリン車、ディーゼル車の両方においてオゾン反応の方が粒子の生成量が多い。また、光化学反応同士で比較すると、生成能および生成収率ともにガソリン車の方が SOA が生成しやすい結果となっている。一方、NO 濃度は SOA 生成能に影響する。そこで、ガソリン排気に NO を添加してディーゼル排気と同程度の NO/NMHC 比に近づけた実験も行った。NO_x/NMHC 比が同程度の条件で比較した場合（ガソリン車：C2-1、D2 の実験データを使用；ディーゼル車：A3、B3 の実験データを使用）、SOA 生成能はディーゼル車の方が高い場合が多く、また、生成収率はいずれもディーゼル車の方が

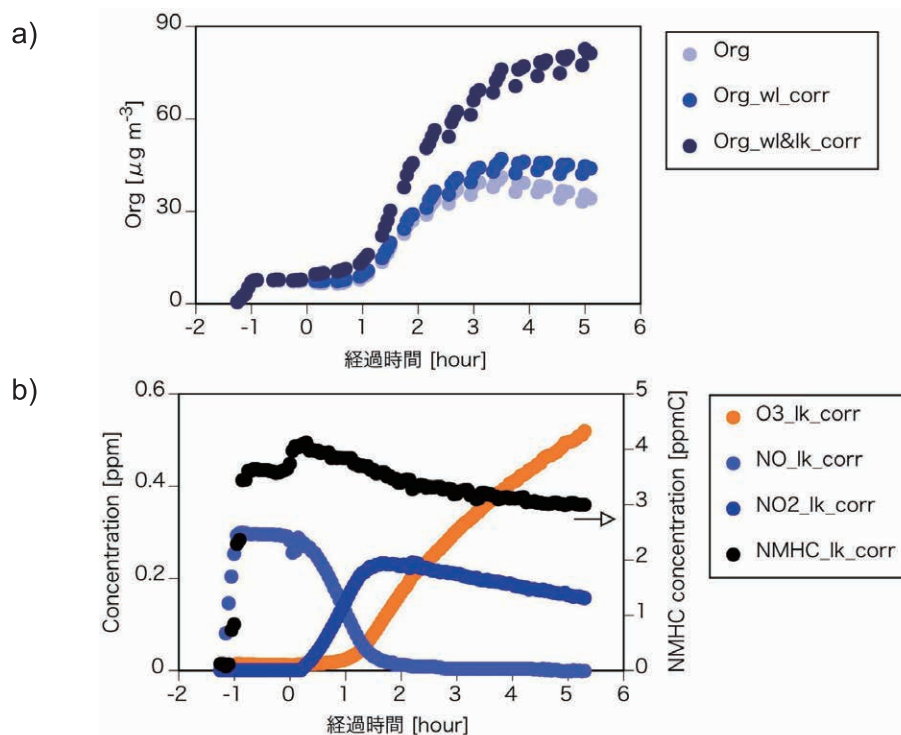


図 14 反応チャンバー内の (a) 有機エアロゾル濃度および (b) ガス濃度変化の一例

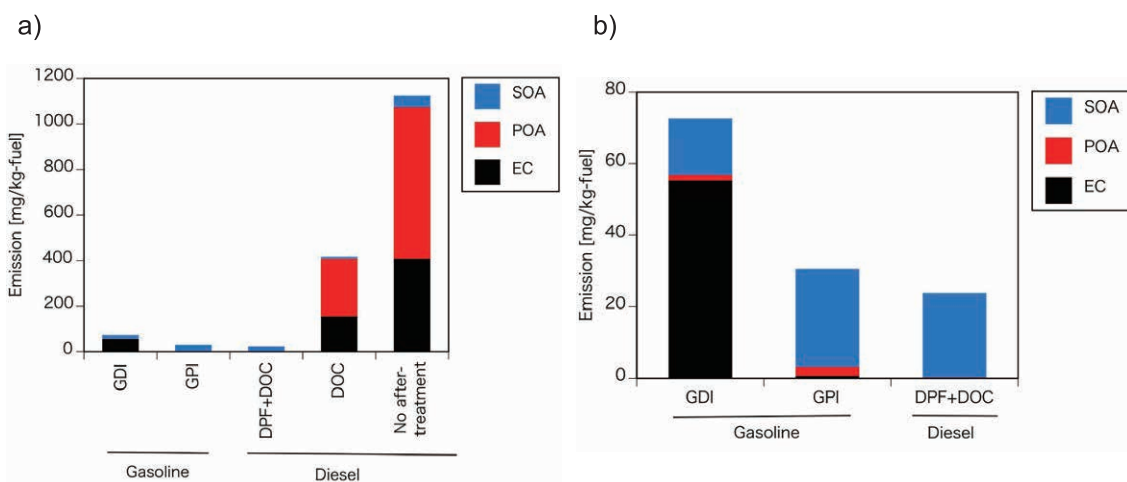


図 15 各車両の排出係数および SOA 生成能 b) は a) 内の一部を抜粋

高い結果となった。

図 15 (a) に各車両について、燃料消費あたりの一次粒子の排出係数と全ての実験条件の結果を平均して得られた燃料消費量あたりの SOA 生成量を示す。一次粒子は元素炭素 (EC) および一次有機エアロゾル (POA) のみ考慮した。古い車両は圧倒的に一次粒子の排出係数が高いが、ディーゼル規制の強化やメーカーの対策による排ガスの改善により、これらの車両は将来的には環境中から減っていくと考えられる。図 15 (a) 中の左三つの棒グラフを拡大したのが、図 15 (b) である。これらの将来残ると考える車両で比較すると、SOA 生成能は一次有機エアロゾル排出係数よりも大きくなっており、今後の一次粒子の低減が進む中では無視できない生成量であることが示唆された。

2.2.4 VOC 測定データに基づく SOA 前駆体評価法の検討

(1) 方法

NO⁺ 化学イオン化モードの PTRMS により測定された VOC 濃度と AMS で測定された有機エアロゾル (OA) 濃度のデータを使い、エイジング無の VBS モデルによって各 VOC から生成する SOA 濃度を推定した。各 VOC から生成した SOA 濃度を積み上げた結果と AMS の OA 濃度とを比較し、各前駆体 VOC の SOA 生成に対する寄与を調べた。2014/6/26 のポート噴射型ガソリン車の実験 (B1-2') と、2014/12/2 のディーゼル乗用車の実験 (C2-1) 結果について解析を行った。ポート噴射型ガソリン車の実験は、HEPA フィルターにより一次エアロゾルを除去した排気への光照射を行ったものである。また、ディーゼル乗用車の実験は、排気に OH ラジカル発生剤の過酸化水素 (4 ppm) を混合し光照射実験を行ったものである。

データ解析は、以下の手順により行った。SOA 生成に寄与する VOC として、Lane ら⁶⁾ が採用している SAPRC の VOC を考慮した。SAPRC07 の資料⁷⁾ に基づいて考慮する VOC を決定した (表 4)。PTRMS の測定結果のうち SAPRC07 の VOC に関連する、C₄ ~ C₁₃ アルカン、C₄ ~ C₁₀ アルケン、C₄ ~ C₆ ジエン、C₇ ~ C₁₁ アルキルベンゼンの結果を用いた。なお、NO⁺ 化学イオン化によるアルケンの測定結果は、1-アルケンを含んでいない (表 5)。ガソリン

表 4 VOC の SAPRC 分類の定義と本研究で考慮した VOC

分類	定義	本研究で考慮した VOC
ALK4	$k_{OH} = (3.41-6.81) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ のアルカン	C ₅ ~ C ₇ アルカン、(シクロペンタン、メチルシクロペンタン)
ALK5	$k_{OH} > 6.81 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ のアルカン	C ₈ ~ C ₁₃ アルカン、(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン)
OLE1	$k_{OH} < 4.77 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の C ₃ 以上のアルケン	(C ₃ ~ C ₁₂ の 1-アルケン)
OLE2	$k_{OH} > 4.77 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ のアルケン	C ₅ ~ C ₁₁ 内部アルケン、C ₄ ジエン、(シクロヘキセン)
AR01	$k_{OH} < 1.36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の芳香族	(C ₇ ~ C ₁₂ モノアルキルベンゼン)
AR02	$k_{OH} > 1.36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の芳香族	(C ₈ ~ C ₁₂ ポリアルキルベンゼン)
ISP	イソブレン	C ₅ ジエン

表5 NO⁺イオンによる化学イオン化質量分析計で検出される VOC

分類	イオン	
アルカン	[M-H] ⁺	C4以上が検出される、カルボニルと重複する
シクロアルカン	[M-H] ⁺	検出される、不飽和カルボニルと重複する
アルケン	M ⁺	内部アルケンのみが検出される、他の分類との重複はない
芳香族	M ⁺	検出される、他の分類との重複はない

およびディーゼル排気に含まれる化合物の異性体比を、JATOP 報告書のデータ⁸⁾を参考に調べた。調べた異性体比を用いて PTRMS のデータから SAPRC の ALK4、ALK5、OLE1、OLE2、ARO1、ARO2、ISOP の濃度を評価した。

次に、各 VOC の反応による SOA 生成をエイジング無の VBS モデルにより計算した。光照射中の定常 OH 濃度を、トルエンまたは C₈ アルキルベンゼンの濃度変化から推定した。この際、テフロンバッグのリークによる濃度減少をベンゼンの濃度変化から評価し、トルエン及び C₈ アルキルベンゼンの信号を補正した。定常 OH 濃度は、 $(0.8 \sim 1.3) \times 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$ であった。PTRMS の測定に基づく ALK4、ALK5、OLE1、OLE2、ARO1、ARO2、ISOP 濃度の初期値、データベースに掲載された OH 反応速度定数、および上で決定した定常 OH 濃度を用いて、ALK4、ALK5、OLE1、OLE2、ARO1、ARO2、ISOP の濃度の時間変化を計算した。さらに、各 VOC について、Lane ら⁶⁾ の Base Case の AMF を用いることにより、VOC の反応により生成する SOA の濃度を計算した。

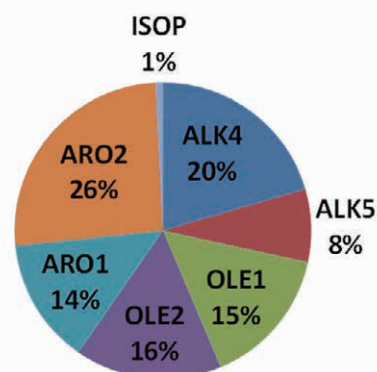
各 VOC 由来 SOA の計算結果と比較するための全 SOA 濃度の値は、AMS の測定結果から評価した。バッグのリークによる濃度減少を PTRMS の場合と同様に補正した。AMS による自動車排気中の OA 濃度の測定値には、大気中より高濃度に含まれるガスの CO₂ からの寄与が含まれている。ガスの CO₂ の寄与を OA 測定値から差し引いた。SMPS の個数濃度の時間変化から粒子の壁ロス速度定数を $(0.8 \sim 1.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と決定した。SMPS から求めた粒子の壁ロス速度定数を用いて SOA の壁ロスによる減少分を補正した。

(2) 結果と考察

図 16 に照射前に測定された排気ガスの VOC 組成を示す。SAPRC で考慮する VOC だけを分母にとった。また、計算した比率はモル比である。ガソリン排気は芳香族炭化水素に富んでいた。ディーゼル排気で OLE1 が多いのは主にプロピレンの寄与のためであった。またディーゼル排気では ALK5 > ALK4 であり、炭素数の多いアルカンに富んでいた。図 17 に、ガソリンおよびディーゼル排気からの SOA 生成と各前駆体の寄与を示す。ガソリン排気からの SOA 生成は、Odum ら⁹⁾ などにより報告されているように、ほとんどが ARO1 および ARO2 からの SOA 生成によって説明できた。本研究の計算にはエイジングを考慮していないので、OVOC からの SOA 生成の寄与は前駆体不明の成分に含まれると考えられる。ディーゼル排気からの SOA は、Robinson ら¹⁰⁾ などにより報告されているのと同じように、大部分が前駆体不明な成分であった。本研究の計算では Robinson ら¹⁰⁾ の評価では考慮していない C₁₀ ~ C₁₃ アルカンなどいわゆる IVOC からの SOA 生成も一部考慮している。確かに ALK5 の寄与は芳香族やアルケンの寄与に匹敵しているが、全 SOA 濃度に対してはかなり小さかった。

図 18 に、PTRMS で測定された全ての VOC の測定結果を示す。本研究の計算に考慮していない VOC についても結果を示してある。最新ディーゼルの排気では、ケトンおよびアルデヒ

(a) Port Injection Gasoline + HEPA + light



(b) Passenger Diesel + H2O2 + light

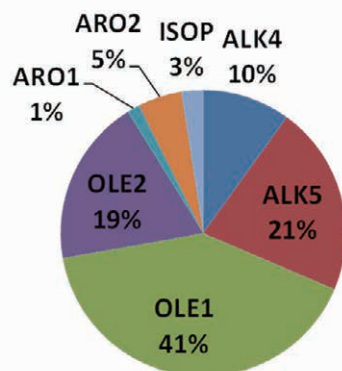


図 16 (a) ガソリンおよび (b) ディーゼル排気中の SAPRC 分類による VOC 組成比

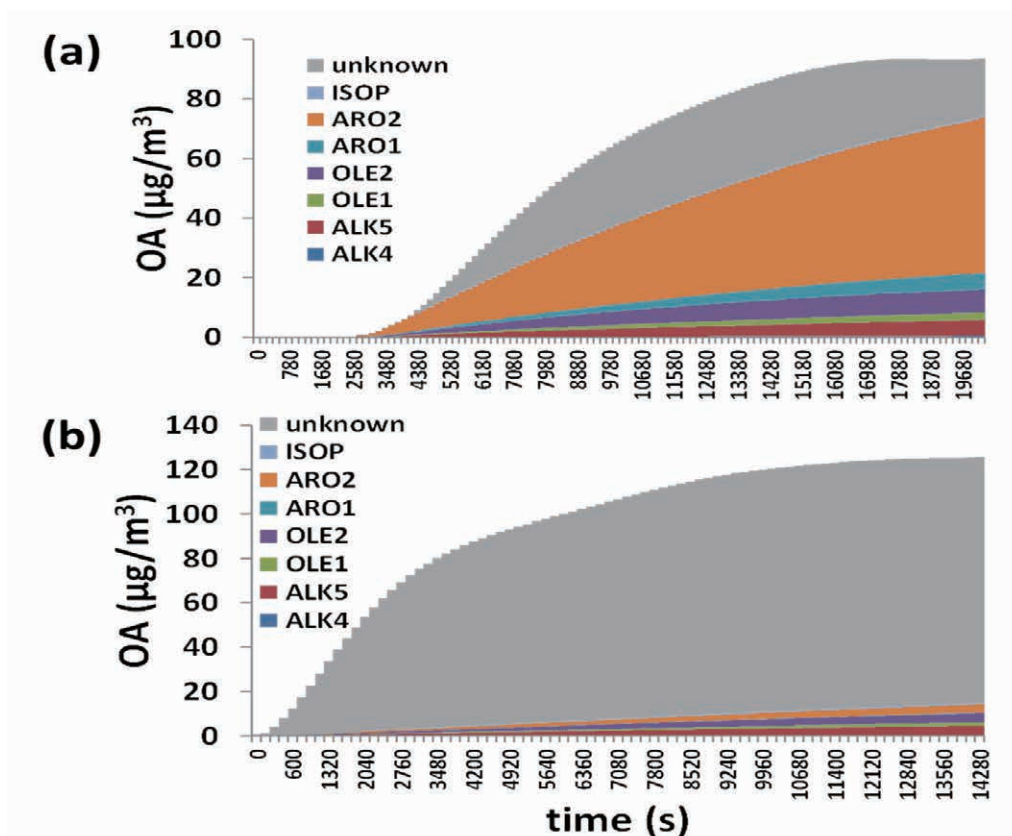


図 17 (a) ガソリン SOA および (b) ディーゼル SOA への各前駆体の寄与

ドなど OVOC の濃度がガソリン排気に比べて高かった。ただし、ケトンは C_8 以下、アルデヒドは C_3 以下の比較的炭素数が少ない分子が大半であった。炭素数が少ないためこれらのケトンやアルデヒドの光酸化により生成する SOA の寄与も小さいと考えられる。

以下に、ディーゼル SOA の不明ソースについて可能性があるプロセスを記す。

(i) PTRMS で測定できない IVOC および SVOC の酸化で生成した SOA の可能性がある。PTRMS の MW200 以上の領域における検出感度は低いため、PTRMS では MW200 程度までの VOC しか測定できない。IVOC および SVOC は PTRMS で検出できない領域に存在するだろう。

(ii) 本節の計算ではエイジングを考慮していないので、エイジングにより生成した SOA の可能性がある。

(iii) ディーゼル排気中に検出された C_4 - C_{12} ケトンおよびアルデヒドの酸化による SOA 生成の可能性はある。 C_4 のアクロレインからは NO_x 存在下で SOA が生成することが知られている¹¹⁾。

(iv) 含酸素有機化合物の不均一反応による SOA 生成の可能性はある。最近海外のグループ¹²⁾ が、アルカンの光酸化により SOA を生成した後、チャンバーにガスのアルデヒドを導入すると SOA 濃度が急増することを報告している。彼ら¹²⁾ は、光酸化生成物の過酸化物とアルデヒドの不均一反応が SOA の濃度増加に寄与すると考えている。

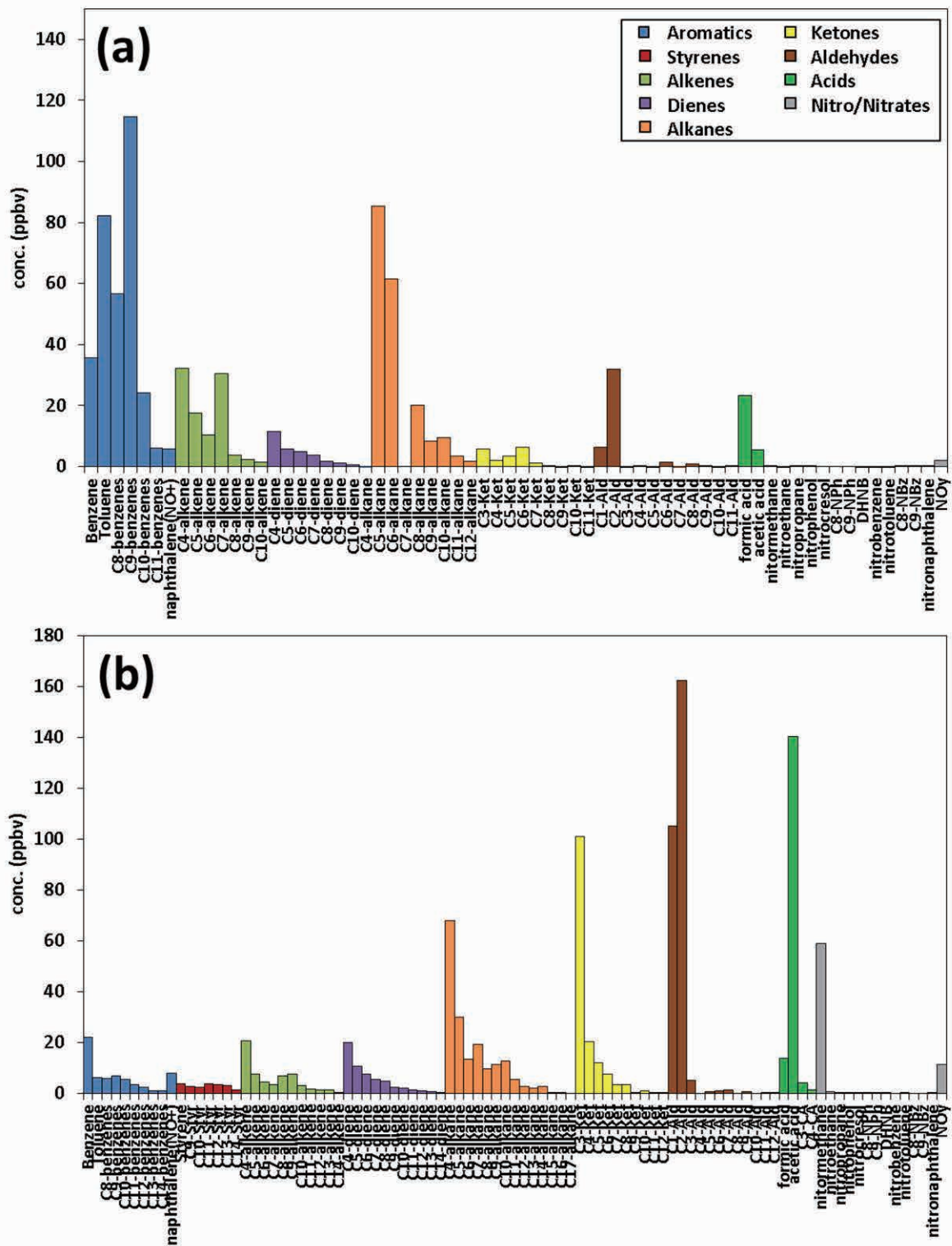


図 18 PTRMS で測定された (a) ガソリンおよび (b) ディーゼル排気中の VOC 組成分布

2.2.5 粒子モデル

(1) 方法

本研究では 2 生成物・吸収分配モデル (AERO5¹³) と揮発性基底関数モデル (VBS¹⁴) を基に、自動車排気の酸化実験で生成される SOA 濃度の経時変化などを計算した。化学反応モジュールは SAPRC99 (Statewide Air Pollution Research Center version 99¹⁵) を用いた。VBS モデルでは、一次 OA (POA) の蒸発を考慮するため、揮発性の低い VOC (SVOC と IVOC) として排出させていること、及び酸化生成物のエイジング反応を計算していることが特徴であり、

一次排出される SVOC と IVOC、及び VOC から酸化生成物は飽和濃度 C^* ($0.01 - 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$ の範囲) ごとにグルーピングされている。初期濃度は PTR-MS などの測定値を利用した。また、VBS では不揮発性の POA を考慮していない。SVOC・IVOC の発生源プロファイルは、Schauer ら^{16,17)} で同定された成分の揮発性分布を基に、図 19 のように与えた。ここで、未同定成分 (unresolved complex mixture, UCM) の寄与は Schauer ら^{16,17)} の分析結果 (全成分/同定成分の比はディーゼルで 7.6、ガソリンで 9.8) を基に推計しており、この比は C^* に関わらず一定と仮定している。芳香族炭化水素濃度で基準化したディーゼル排気発生源プロファイルは、希釈実験から求めた Tsimpidi ら¹⁸⁾ と整合的であり、本推計結果は妥当であると考えられる。なお、ディーゼル排気と比べてガソリン排気は低揮発性成分 ($C^* \sim 0.01 - 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$)

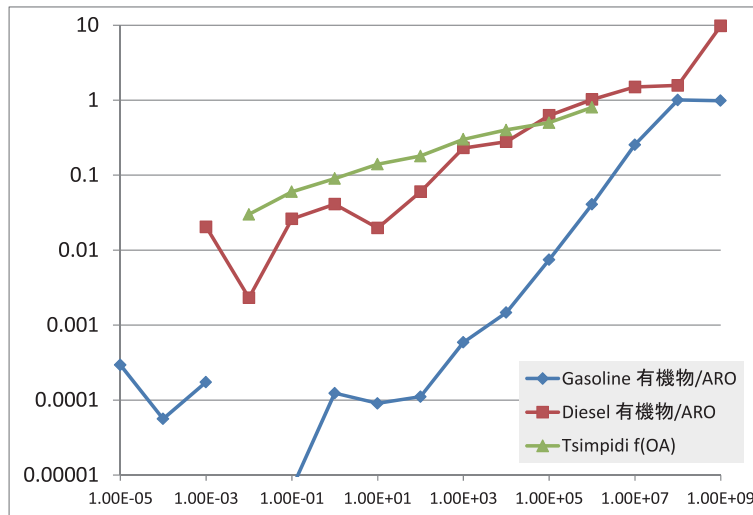


図 19 縦軸に有機物濃度と単環芳香族炭化水素の質量濃度比、横軸に飽和濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$) を示した。Schauer et al. (1999; 2002) の成分測定結果を基にした推計値に加えて、希釈実験からの推計値 (Tsimpidi et al., 2010) を参考値として示す。

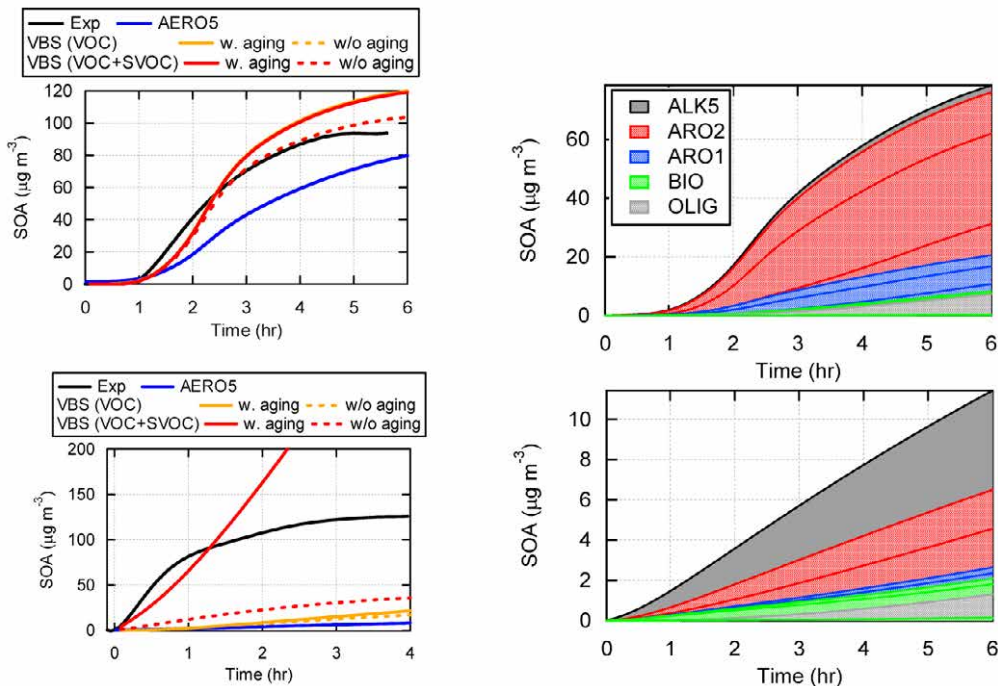


図 20 SOA モデルで計算されたガソリン排気 (上) とディーゼル排気 (下) の酸化実験結果。左は AERO5 と VBS で計算された SOA 濃度を示しており、VBS では SVOC の初期濃度を与えた場合と与えない場合、多段階酸化反応を考慮する場合としない場合を表している。右は AERO5 で計算された前駆体ごとの SOA 濃度を示している。

の割合が顕著に小さいことから、これら成分の OA への寄与も小さいものと推測される。

(2) 結果と考察

実測値とモデル計算値の SOA 濃度比較結果を図 20 に示す。ガソリン排気からの SOA は AERO5、VBS とともに良好に再現していたのに対して、ディーゼル排気からの SOA は VBS では再現していたが、AERO5 では顕著に過小評価していた。両モデルの差が主に SVOC に起因することを考えると、ガソリン自動車に対する SVOC の寄与は小さいのに対して、ディーゼル排気に対しては SVOC の寄与が支配的であり、また感度実験の結果から多段階酸化反応による生成物の蒸気圧低下が重要な寄与を持つことが分かる。一方で、ガソリン排気 SOA に対しては芳香族炭化水素が支配的な寄与を示していた。このようにディーゼル排気とガソリン排気では重要な SOA 前駆物質が大きく異なるが、いずれのケースでも VBS モデルは実測値を良好に再現していた。

2.2.6 排出量推計

(1) 方法

ガソリン車からの PM 排出量は、国内の公表された排出データをもとに燃料当たりの排出係数 (g/kg-fuel) を設定し、それに燃料消費量を乗じて PM 排出量を算出した。燃料当たりの排出係数 (g/kg-fuel) は、国土交通省国土技術政策総合研究所と国立環境研究所が実施した試験データ¹⁹⁻²¹⁾ を用いて設定した。直噴ガソリン車の排出係数については、データ数が少ないため、ワーストケースとして、試験車の中で比較的排出量が多い車両のデータを用いて設定した。冷始動時 (Cold) の排出係数は、試験データをもとに、従来車 (PFI) では、暖機時 (Hot) に比べて 1.2 倍、直噴ガソリン車については、約 1.4 倍と設定した。ガソリン車の PM 排出係数は、従来の乗用車 0.0119 g/kg-fuel、直噴乗用車 0.0387 g/kg-fuel、従来の貨物普通車 0.0176 g/kg-fuel、その他の従来車 0.0301 g/kg-fuel とした。車種ごとの燃料消費量は、環境省が実施した調査²²⁾ の CO₂ 排出量推計結果をもとに算出し、国土交通省の自動車燃料消費量調査の結果を用いて、消費総量を補正した。なお、ディーゼル車から粒子排出量は、環境省の調査結果に燃料消費補正をしたものを用いた。直噴ガソリン車の導入率については、先行している欧米の状況をもとに、約 10 年間で乗用車の販売台数の 60% が直噴化されるものとした。また、直噴化に伴う燃料消費量の削減は、既存車に比べて、10% 削減されるものとした。排ガスから生成される SOA に関しては、本研究の光化学反応実験で得られた単位燃料消費量当たりの SOA 生成能と燃料消費量を元に推計した。

(2) 結果と考察

図 21 に、国内燃料消費量の推移を示す。2011 年から 2030 年にかけて燃料消費量は微減傾向と推計された。図 22 に各燃料の一次粒子排出量と SOA の生成量の推計結果 (排出・生成量と内訳) を示す。一次粒子は、それぞれの車両種別に、Hot と Cold 時の排出量を足して表現している。年々全排出・生成量は減少していく推計結果となった。内訳をみると、ディーゼル一次粒子が減少し、ガソリン車一次粒子の寄与が増えていくことが分かる。また、一次粒子の寄与が下がり、SOA の寄与が増えていく。2030 年におけるガソリン直噴車とポート噴射車の排出量は同程度となり、足した分はディーゼルの一次粒子よりも多くなることが推計された。また、SOA はガソリン車排気由来の寄与がディーゼル車排気由来よりも多く、SOA 全体では一次粒子の排出量と同程度の生成量となることが推計された。

2.2.7 大気質モデル

(1) 方法

本研究では Morino ら²³⁾ で利用した大気シミュレーションモデルを基に、実大気中の PM_{2.5} の成分濃度などを計算した。化学輸送モデル (CTM) には Community Multiscale Air Quality (CMAQ) v5.0.2、気象モデルには Weather Forecast Research (WRF) v3.3.1 を利用した。有機エアロゾル (OA) モデルとして VBS モデルを採用した。排出インベントリとして、東アジア域では Regional Emission inventory in Asia (REAS) v2.1、日本域では Japan Auto-Oil Program を利用

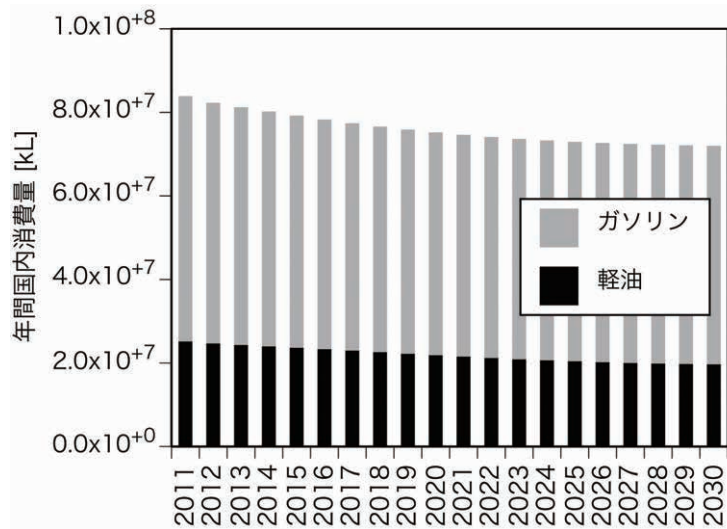


図 21 国内燃料消費量の推移

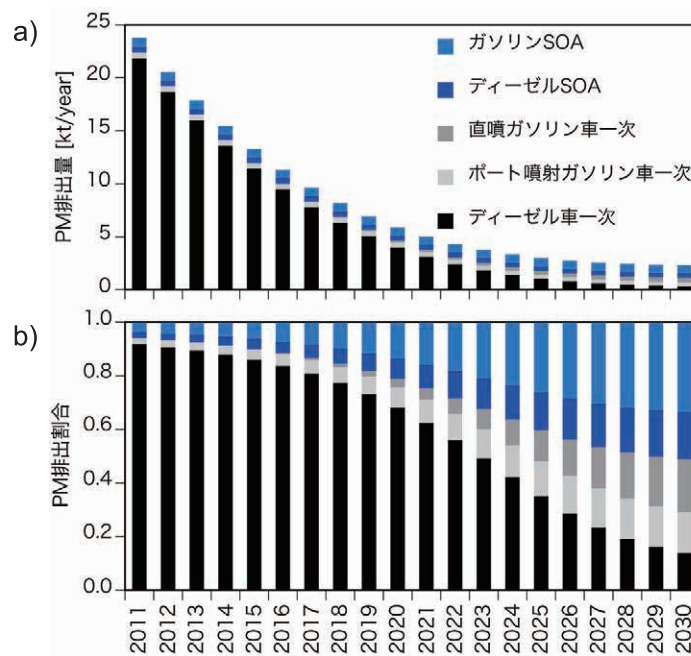


図 22 各燃料の一次粒子排出量と SOA の生成量の推計結果
a) 排出・生成量 b) 内訳

している。また、生物起源として MEGAN v2.10、バイオマス燃焼起源の排出インベントリとして GFED v3.1 を利用した。計算領域 (図 23) は、東アジア域 (水平分解能 60 km、135 × 135 グリッド) と日本域 (水平分解能 15 km、115 × 135 グリッド) を 1-way ネスティングで結合し、日本域の計算結果を解析した。解析対象期間は 2012 年 1 ~ 2 月 (冬季)、4 ~ 5 月 (春季)、7 ~ 8 月 (夏季) で、10 日間のスピンアップ計算を行っている。なお、自動車排気の発生源寄与は、標準実験と感度実験 (各発生源の排出量を 20% 減少した計算) の結果を基に推計した。

また、ガソリン車由来の一次粒子および自動車排出ガス由来の SOA の大気中濃度は、大気質モデルの結果と 2.2.6 節で得られた排出量推計の結果を用いて以下の通りに推計した。

- ・ガソリン自動車起源の一次粒子はディーゼル車とガソリン車の PM 排出量比から決定
- ・2012 年の燃料別 SOA 濃度の切り分けは、それぞれの SOA 生成量を用いて大気濃度を分配
- ・2030 年の一次粒子濃度は 2012 年の一次粒子濃度と対 2012 年 PM 排出量比で決定
- ・2030 年の SOA 濃度は 2012 年の SOA 濃度と対 2012 年燃料消費量比で決定
- ・2030 年のその他の成分は一次粒子に比例して配分

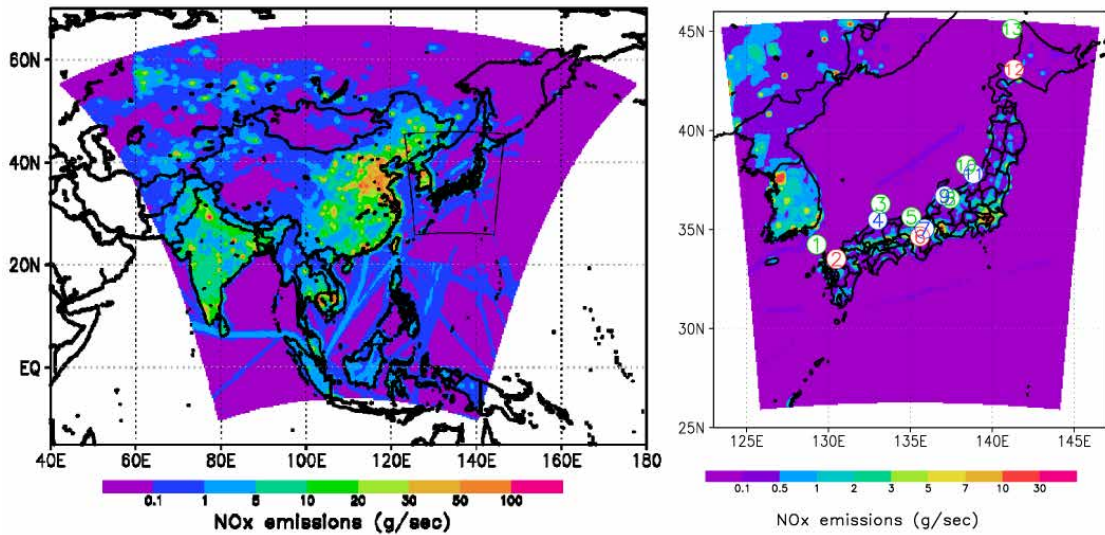


図 23 計算対象領域（左が東アジア域、右が日本域）における NOx 排出量

(2) 結果と考察

図 24 に大気中 PM_{2.5} 濃度予測結果を示す。自動車排気由来の一次粒子と SOA の 2012 年の全国平均大気中 PM_{2.5} 濃度は全寄与の 5% 程度であった。自動車排気由来の一次粒子と SOA の 2030 年の全国平均大気中 PM_{2.5} 濃度は 2012 年に対して夏季には 65% 減、冬季には 94% 減と試算された。2012 年夏の交通起源の内訳はディーゼル一次粒子 (OA+EC) : 27%、ガソリン SOA : 23%、ディーゼル SOA : 13%、ガソリン一次粒子 : 0.7%、(その他 : 36%) の順であったが、2030 年夏はガソリン SOA : 58%、ディーゼル SOA : 31%、ガソリン一次粒子 : 4%、ディーゼル一次粒子 : 1%、(その他 : 6%) となった。また、冬季については、2012 年はディーゼル一次粒子が 64% であったが、2030 年はガソリン一次粒子が 51% と、それぞれ半分以上を占めた。2030 年においては、いずれの季節でもガソリン一次粒子がディーゼル一次粒子を上回る予測となった。また、夏季は SOA が一次粒子を上回ることが予想された。

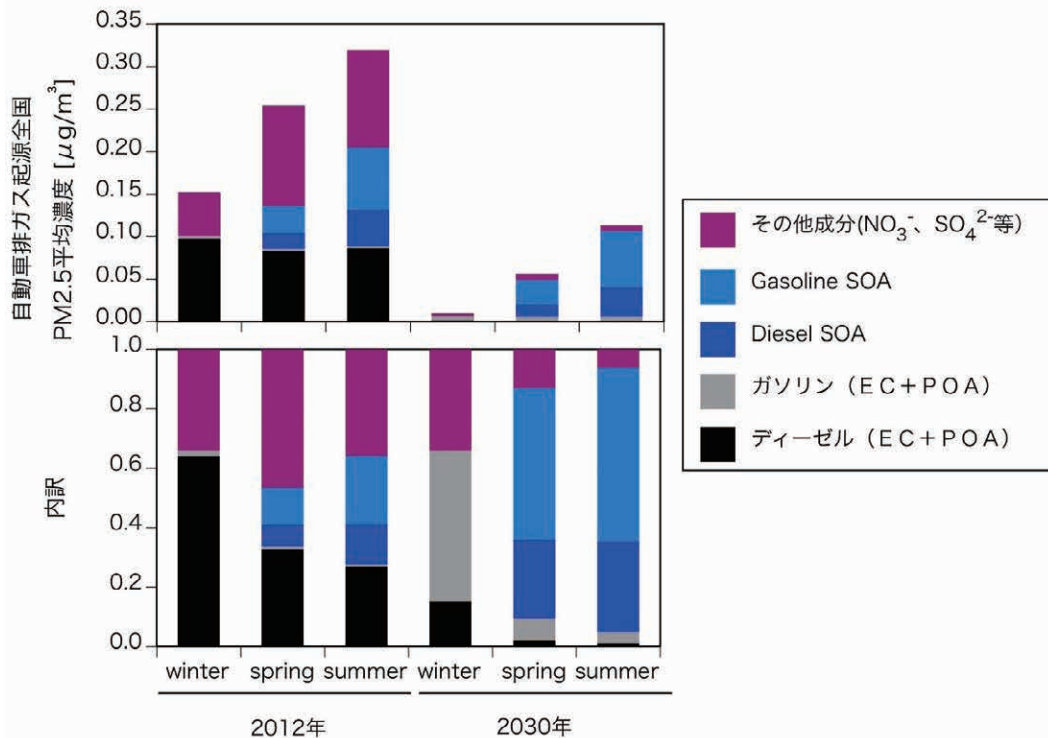


図 24 大気中 PM_{2.5} 濃度予測結果

2.2.8 毒性評価

一次粒子、SOA の捕集試料を対象に、酸化ストレスの指標となる酸化能や細胞を用いた生存率評価を行った。

(1) 方法

一次粒子は2.1節で捕集したガソリン車一次粒子およびナノ粒子健康影響実験棟の後処理装置無 8L ディーゼルエンジンから排出された粒子を対象とした。SOA は、ナノ粒子健康影響実験棟のディーゼルエンジンから排出された排気を清浄空気希釈して 8 m³ の FEP フィルム製反応チャンバーに導入した。チャンバー内の初期濃度条件は、NMHC 5.1 ppm、NO_x 6.6 ppm、NO 4 ppm である。生成方法としては、HEPA フィルターで排気中のディーゼル粒子を除いた上で反応チャンバーに導入し、光化学反応させて生成した粒子（反応時間 1 時間、3 時間、5 時間）、およびオゾン添加（約 6 ppm 相当）である。紫外光の強度の目安となる NO₂ の光分解速度定数は 0.046 min⁻¹ である。光化学反応させる際は OH ラジカルを発生させるための過酸化水素（50%wt）を添加した。ガラス管をヒーターで 50℃ 程度に温め、過酸化水素 360 μL をガラス管内に入れ、N₂ を流しながら気化させて導入した。添加方法は、反応終了後、テフロンフィルターにより試料を採取した。秤量後、粒子の持つ酸化能は、ジチオスレイトール（DTT）の酸化反応を用いて評価した。細胞生存率は培地抽出試料をラットの肺胞上皮細胞（SV40-T2）に曝露し、24 時間培養した後、Cell Counting Kit-8（同仁化学研究所）を用いて評価した。

(2) 結果と考察

直噴ガソリン車とディーゼル車の粒子の酸化能をそれぞれ評価し、ディーゼル車の粒子の方が 1.4 倍ほど粒子量あたりの酸化能が大きい結果となった（図 25）。また、ディーゼル排気由来 SOA とディーゼル一次粒子を比較すると、酸化能が反応前より 15～25% 増大した。ディーゼル SOA について反応時間の違いに注目すると、反応時間が長い方が、DTT 消費量が多い傾向にあるが明確ではない。図 26 に溶液濃度と細胞生存率の関係を示す。細胞生存率で評価する 50% 効果濃度（EC₅₀：値が低い方が毒性が強い）について述べる。ディーゼル粒子溶液では EC₅₀ が高かった。試料の抽出には培地のみを用いているため脂溶性の成分は溶解せず細胞と接触しにくく細胞への影響が小さかったものと考え

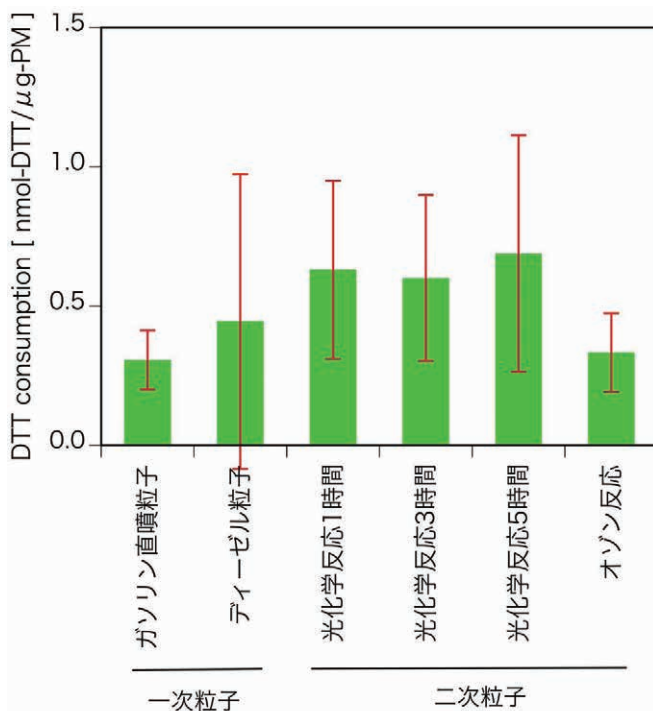


図 25 DTT アッセイによる各試料の酸化能

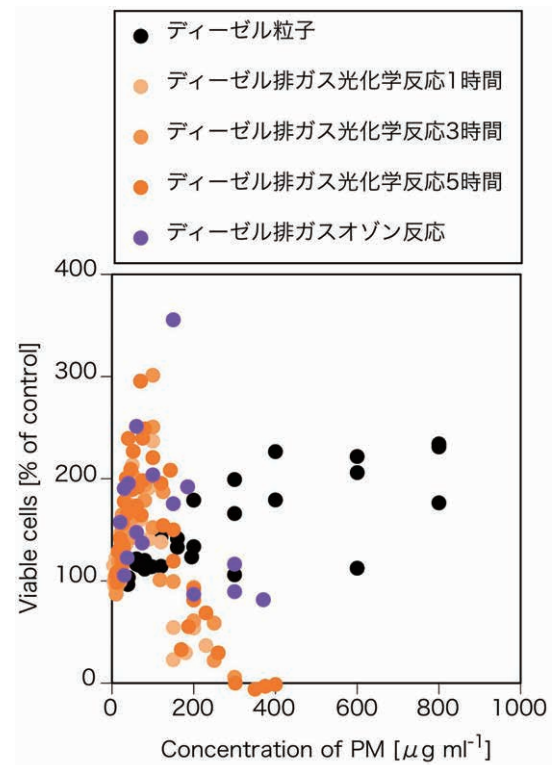


図 26 細胞生存率評価の結果

られる。一方、ディーゼル SOA の EC₅₀ は比較的低濃度となった。オゾン反応による SOA はそれらの中間的な濃度となった。反応によって毒性が高くなる可能性が示された。

引用文献

- 1) Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259-1262 (2007).
- 2) Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D. R., Chan, A. W. H., Dallmann, T. R., Davis, L., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., Wilson, K. R., Weber, R., Guha, A., Harley, R. A., Goldstein, A. H.: Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, 18318-18323 (2012).
- 3) Bahreini, R., Middlebrook, A. M., de Gouw, J. A., Warneke, C., Trainer, M., Brock, C. A., Stark, H., Brown, S. S., Dube, W. P., Gilman, J. B., Hall, K., Holloway, J. S., Kuster, W. C., Perrig, A. E., Prevot, A. S. H., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Szidat, S., Wagner, N. L., Weber, R. J., Zotter, P., Parrish, D. D.: Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass, *Geophys. Res. Lett.*, 39, doi:10.1029/2011GL050718 (2012).
- 4) Gordon, T. D., Presto, A. A., May, A. A., Nguyen, N. T., Lipsky, E. M., Donahue, N. M., Gutierrez, A., Zhang, M., Maddox, C., Rieger, P., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M. M., Robinson, A. L.: Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4661-4678 (2014b).
- 5) Gordon, T. D., Presto, A. A., Nguyen, N. T., Robertson, W. H., Na, K., Sahay, K. N., Zhang, M., Maddox, C., Rieger, P., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M. M., Robinson, A. L.: Secondary organic aerosol production from diesel vehicle exhaust: impact of aftertreatment, fuel chemistry and driving cycle, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4643-4659 (2014a).
- 6) Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N. (2008) Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model, *Atmos. Environ.*, 42, 7439-7451.
- 7) Carter, W.P.L. (2010) Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales, Report to the CARB, Contacts No. 03-318, 06-408, and 07-730, 1-381.
- 8) 森川多津子 (2012) 大気改善研究 PM_{2.5} 広域大気シミュレーション用発生源組成プロファイル (VOC、PM および NO_x), JATOP 技術報告書, JPEC-2011AQ-02-08, 1-65.
- 9) Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1997) The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96-99.
- 10) Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N. (2007) Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259-1262.
- 11) Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (2006) Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, *J. Phys. Chem. A*, 110(31), 9665-9690.
- 12) Shiraiwa, M., Yee, L.D., Schilling, K.A., Loza, C.L., Craven, J.S., Zuend, A., Ziemann, P.J., Seinfeld, J.H. (2013) Size distribution dynamics reveal particle-phase chemistry in organic aerosol formation, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110(29), 11747-11750.
- 13) Carlton, A. G., P. V. Bhave, S. L. Napelenok, E. D. Edney, G. Sarwar, R. W. Pinder, G. A. Pouliot, and M. Houyoux (2010), Model Representation of Secondary Organic Aerosol in CMAQv4.7, *Environ. Sci. Technol.*, 44(22), 8553-8560.
- 14) Donahue, N. M., A. L. Robinson, C. O. Stanier, and S. N. Pandis (2006), Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40(8), 02635-02643.
- 15) Carter, W. P. L. (2000), Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment.

- 16) Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environ Sci Technol* 33, 1578-1587.
- 17) Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1-C-32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ Sci Technol* 36, 1169-1180.
- 18) Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I.M., Jimenez, J.L., Pandis, S.N., 2010. Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area. *Atmos Chem Phys* 10, 525-546.
- 19) 国土交通省国土技術政策総合研究所資料 第 617 号 (2012)
- 20) 小林伸治ほか：自動車技術会論文 43-5, 20124641 (2012)
- 21) 近藤美則ほか：自動車技術会学術講演会前刷集 85-13, 433-20135505 (2013)
- 22) 環境省：平成 24 年度「自動車排出ガス原単位及び総量算定検討調査」報告書 (2013), 数理計画
- 23) Morino, Y.; Nagashima, T.; Sugata, S.; Sato, K.; Tanabe, K.; Noguchi, T.; Takami, A.; Tanimoto, H.; Ohara, T. (2015), Verification of Chemical Transport Models for PM_{2.5} Chemical Composition Using Simultaneous Measurement Data over Japan. *Aerosol Air Qual. Res.*, 15(5), 2009-2023.

2.3 総括と今後の課題

本研究成果を通じて得られた将来の $PM_{2.5}$ 環境基準達成に向けた課題と対策案としては、

- ・ 燃料消費量あたりで評価した一次粒子の発生量および SOA の生成量の実験結果や排出量推計結果、大気質モデル結果を総合すると、将来的には直噴ガソリン車由来の元素状炭素とともに、ガソリンおよびディーゼル排ガス由来の SOA 対策が重要になる
- ・ 直噴ガソリン車は、燃料由来の元素状炭素をいかに減らせるかという視点での対策が重要である
- ・ 高揮発性の燃料を用いれば、粒子排出を減らせることが示唆されたため、燃料の改変も視野に入れること

が挙げられ、各コミュニティに現状報告および課題と対策案を提言した。

一次粒子については、直噴ガソリン車の排出状況に関する記者発表を行い、社会一般にも広く実態を公表した。環境省の担当部局には直接および委員会の場で排出実態の報告をして対策強化を促した。また、従来ガソリン車および直噴ガソリン車は粒子状物質の排出インベントリから漏れていたため、環境省にデータを提供し、排出インベントリの充実につなげた。また、一般社団法人日本自動車工業会（JAMA）との定期連絡会や共催シンポジウム、公益社団法人自動車技術会での学会発表を通じて直噴ガソリン車の排出実態を報告し、自動車メーカーに対策を取るよう促した。以上のルートを通じて、より良い環境の実現に向けた対策立案や技術革新につながる貢献をした。さらに、本研究は LP ガス自動車普及促進協議会の目にとまり、LP ガス自動車普及促進協議会と LP ガス車由来の排気粒子に関して共同研究を行うこととなった。LP ガス自動車の一次粒子に関しても粒子質量排出係数、粒子個数排出係数、化学成分測定等の試験を行い、情報の蓄積がなされた。ディーゼル排気由来の SOA については未知の前駆物質が存在することが国内の燃料によっても明らかになった。将来排ガス由来の SOA が相対的に重要になることを JAMA と情報共有した。また、前駆物質に寄与していると考えられる未知の成分を明らかにすることや、モデルと実験の差異を明らかにすることは、学術的にも、 $PM_{2.5}$ 低減の観点からも意義があると考えられる。また、大気中の $PM_{2.5}$ 濃度を正確に予測することにつながるため、今後重要な研究課題と考えられる。さらには、自動車だけでなく、野焼き等の他の燃焼発生源から排出された排気でも SOA が生成する可能性が有り、欧米ではすでに先行して研究が行われている。本研究課題によって、混合物を前駆物質とした SOA の実験手法が確立され、燃焼発生源由来の SOA の実験基盤、手法が整ったと考えられる。特に日本固有の稲わら籾殻等の燃焼起源の SOA は優先して取り組むべき課題と考えられる。

[資料]

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

[A 研究担当者]

環境リスク研究センター	藤谷雄二
地域環境研究センター	近藤美則
	佐藤 圭
	森野 悠
環境計測研究センター	田邊 潔
	伏見暁洋
地球環境研究センター	猪俣 敏

[B 協力研究者]

高見昭憲（地域環境研究センター）	（平成 25 年度～平成 27 年度）
小林伸治（所属なし）	（平成 25 年度～平成 27 年度）

1.2 研究課題と担当者

サブテーマ 1 最新直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と原因の解明
藤谷雄二・近藤美則・伏見暁洋・田邊 潔・小林伸治*

サブテーマ 2 自動車排気の大気環境影響評価

藤谷雄二・佐藤 圭・猪俣 敏・森野 悠・田邊 潔・高見昭憲*・小林伸治*

（注）*協力研究者

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

<雑誌>

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

藤谷雄二 (2014) PM_{2.5} と二次有機エアロゾル その環境動態と毒性影響, クリーンテクノロジー, 24 (4), 41-45

藤谷雄二, 斎藤勝美, 近藤美則, 伏見暁洋, 高橋克行, 山田裕之, 横田久司, 田邊 潔, 小林伸治, 世良耕一郎 (2014) 道路沿道環境における PM_{2.5} およびナノ粒子に影響をおよぼす要因, NMCC 共同利用研究成果報文集 21, 164-172

Fujitani Y., Saitoh K., Kondo Y., Fushimi A., Takami A., Tanabe K., Kobayashi S. (2016) Characterization of structure of single particles from various automobile engines under steady-state conditions, Aerosol Science and Technology, 50 (10), 1055-1067

Fujitani Y., Furuyama A., Tanabe K., Hirano S. (2017) Comparison of oxidative abilities of PM_{2.5} collected at traffic and residential sites in Japan. Contribution of transition metals and primary and secondary aerosols. Aerosol and Air Quality Research, 17, 574-587

藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2017) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価, エアロゾル研究, 32, 20-28

伏見暁洋, 斎藤勝美, 近藤美則, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 小林伸治, 田邊 潔, 世良耕一郎 (2014) 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, NMCC 共同利用研究成果報文集 21, 157-163

伏見暁洋 (2015) 微小粒子・ナノ粒子の起源・動態解明のための高感度有機分析法の開発と適用, 大気環境学会誌, 50 (2), 85-91

Fushimi A., Kondo Y., Kobayashi S., Fujitani Y., Saitoh K., Takami A., Tanabe K. (2016) Chemical composition and source of fine and nanoparticles from recent direct injection gasoline passenger cars: Effects of fuel and ambient temperature, Atmospheric Environment, 124A, 77-84

Inomata S., Tanimoto H., Yamada H. (2014) Mass spectrometric detection of alkanes using NO⁺ chemical ionization in proton-transfer-reaction plus switchable reagent ion mass spectrometry, Chemistry Letters, 43 (4), 538-540

大谷吉生, 小島知子, 並木則和, 諏訪好英, 飯田健次郎, 田島奈穂子, 和田匡司, 反町篤行, 中山智喜, 藤谷雄二, 黒木智之, 宗村大樹, 濱 大祐, 白鳥雄大, 鍵 直樹 (2015) 第9回アジアエアロゾル会議参加報告, エアロゾル研究, 30 (3), 209-217

斎藤勝美, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊 潔, 佐藤 圭, 高見昭憲, 世良耕一郎 (2013) 大気エアロゾル試料の PIXE 法と ICP-MS 法による元素定量値の比較, NMCC 共同利用研究成果報文集 20, 177-184

佐藤 圭 (2015) 有機エアロゾルの分析法および大気中での反応過程, ぶんせき, 2015 (10), 455-458

<書籍等 (分担執筆) >

発表者・(刊年)・題目・編著者名・書名・出版社・頁

Fujitani Y., Furuyama A., Hirano S. (2015) Atmospheric Nanoparticles and their Potential Health Effects. In: Ying-Ji Li, Masakazu Umezawa, Hajime Takizawa, Ken Takeda, and Tomoyuki Kawadaeds., PM_{2.5}: Role of Oxidative Stress in Health Effects and Prevention Strategy, nova science publishers, 143-158

2.2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

藤谷雄二, 佐藤 圭, 中山智喜, 古山昭子, 平野靖史郎, 高見昭憲 (2014) デーゼル排気由来二次生成粒子のチャンバー実験 2: 毒性評価, 大気環境学会第 55 回年会, 同予稿集, 284

Fujitani Y. (2014) Determination of Vapor Pressure of Adipic Acid Using Tandem APM Measurement, 1st Kanomax Aerosol Workshop, 1st Kanomax Aerosol Workshop

Fujitani Y., Kondo Y., Goto T., Hayami S., Fushimi A., Saitoh K., Takami A., Tanabe K., Kobayashi S. (2015) Effective Density of Ultrafine Particles Emitted from Various Automobile Engines, 2015 Asian Aerosol Conference (AAC2015), Abstract

藤谷雄二, 佐藤 圭, 猪俣 敏, 中山智喜, 伏見暁洋, 近藤美則, 森野 悠, 高見昭憲, 田邊 潔, 小林伸治 (2015) 自動車排気由来二次生成粒子のチャンバー実験, 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 387

Fujitani Y., Furuyama A., Tanabe K., Hirano S. (2015) Comparison of Redox Activity of Roadside and Urban Aerosols in Japan, Atmospheric Sciences and Application to Air Quality 13, Abstracts, 81

藤谷雄二 (2015) 燃焼発生源由来の一次粒子と二次粒子に関する最新課題, 国立環境研究所-日本自動車工業会共同大気環境・健康影響コンファレンス, 同予稿集

藤谷雄二, 小林伸治 (2015) 道路沿道環境における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 及びナノ粒子に及ぼす要因に関する調査研究, 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 158-159

Fujitani Y. (2016) Effective density of ultrafine particles emitted from various automobile engines, Environmental Engineering and Management for Sustainable Development, Abstracts, 160

藤谷雄二 (2016) 燃焼発生源由来の一次粒子と二次粒子に関する最新課題, 第 11 回エアロゾルシンポジウム, 同予稿集

藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車及び最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響, 第 2 回大気環境技術・評価部門委員会開催

藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響, NIES-JAMA 連絡会

藤谷雄二 (2016) ナノ粒子をはじめとするエアロゾルの測定およびエアロゾル化手法の開発, 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 46-47

藤谷雄二, 小林伸治, 沿道 PM_{2.5}・ナノ粒子研究会 (2016) 道路沿道環境における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 及びナノ粒子に及ぼす要因に関する調査研究: その 1 沿道における測定結果, 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 130-131

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 (2014) 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

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 (2014) 直噴ガソリン乗用車から排出される粒子の特徴: 粒子重量と化学組成を中心に, 大気環境学会第 55 回年会, 講演要旨集, 184-185

伏見暁洋, 齊藤勝美, 近藤美則, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 小林伸治, 田邊 潔, 世良耕一郎 (2015) 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, 第 21 回 NMCC 共同利用研究成果発表会, 同予稿集, 16

伏見暁洋 (2016) 大気中ナノ粒子の起源・動態解析のための試料採取と化学分析, 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 講演要旨集, F01, 1-2

石井克巳, 藤谷雄二 (2014) 千葉県の幹線道路沿道における夏季および冬季大気中ナノ粒子の粒径分布調査, 大気環境学会第 55 回年会, 同予稿集, 187-188

石井克巳, 藤谷雄二 (2016) 千葉県の幹線道路沿道における夏季および冬季大気中ナノ粒子の継続的調査, 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 192

小林伸治, 田邊 潔, 高見昭憲, 大原利真 (2013) 我が国における自動車からの大気汚染物質排出量推計の現状と課題, 大気環境学会第 54 回年会, 同予稿集, 542

小林伸治, 藤谷雄二, 沿道 PM_{2.5}・ナノ粒子研究会 (2016) 道路沿道環境における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 及びナノ粒子に及ぼす要因に関する調査研究: その 2 自動車からの排出量推計手法の検討, 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 132-133

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 (2014) 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), 19-22.

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 (2014) 直噴ガソリン車からの粒子状物質の排出状況 (第二報), 第 55 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 220

近藤美則, 小林伸治, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 高見昭憲, 田邊 潔, 速水修二, 後藤忠夫, 齊藤勝美 (2015) エンジン車からの粒子状物質の排出状況, 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 409

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 (2015) 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「2015 年春季大会」, 同予稿集, (55)

Kondo Y., Fushimi A., Fujitani Y., Goto T., Hayami S., Saitoh K., Tanabe K., Kobayashi S. (2015) Particulate matter Emissions from LPG vehicles with vaporized injection and liquid injection, 自動車技術会「2015 年春季大会」, Abstracts, (55)

中嶋吉弘, 中村隆司, Ramasamy Sathiyamurthi, 井田 明, 加藤俊吾, 伏見暁洋, 近藤美則, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 田邊 潔, 小林伸治, 齊藤勝美, 梶井克純 (2014) LPG 車から排出される排気ガスの総 OH 反応性および反応性微量成分濃度測定, 第 20 回大気化学討論会

中嶋吉弘, 加藤俊吾, 小林伸治, 近藤美則, 梶井克純 (2014) OH 反応性による大気質診断と未知物質排出源としての自動車排気ガスの可能性, 第 55 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 189-190

中山智喜, 松見 豊, 藤谷雄二, 佐藤 圭, 猪俣 敏, 森野 悠, 伏見暁洋, 近藤美則, 高見昭憲, 田邊 潔, 小林伸治 (2016) 自動車排ガス起源の二次有機エアロゾルの光学特性, 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集

Nakayama T., Fujitani Y., Sato K., Inomata S., Morino Y., Fushimi A., Kondo Y., Takami A., Tanabe K., Kobayashi S., Matsumi Y (2016) Optical properties of secondary organic aerosol from diesel and gasoline engine exhaust, The 26th Goldschmidt Conference, Abstracts, 2242

中山智喜, 藤谷雄二, 佐藤 圭, 猪俣 敏, 森野 悠, 伏見暁洋, 近藤美則, 高見昭憲, 田邊 潔, 小林伸治, 松見 豊 (2016) 自動車排ガス起源の二次有機エアロゾルの光学特性の実験的研究, 第 22 回大気化学討論会, 同予稿集, 66

中山智喜, 藤谷雄二, 佐藤 圭, 猪俣 敏, 森野 悠, 伏見暁洋, 近藤美則, 高見昭憲, 田邊 潔, 小林伸治, 松見 豊 (2016) 自動車排ガス起源の二次有機エアロゾルの光吸収特性の実験的研究, 日本気象学会 2016 年度秋季大会, 同予稿集

佐藤 圭, 藤谷雄二, 近藤美則, 中山智喜, 猪俣 敏, 高見昭憲, 田邊 潔, 今村隆史, 小林伸治 (2013) 自動車排気からの二次有機エアロゾル生成: 実験法の検討, 大気環境学会第 54 回年会, 同予稿集, 309

齊藤勝美, 世良耕一郎, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊 潔, 佐藤 圭, 高見昭憲, 中坪良平, 常友大資, 平木隆年, 島正之, 余田佳子 (2014) 大気エアロゾル試料の PIXE 法による元素定量値の評価, 第 30 回 PIXE シンポジウム, 要旨集, 32

高橋克行, 藤谷雄二, 伏見暁洋, 長谷川就一, 田邊 潔, 小林伸治 (2014) 沿道と一般環境における大気中ナノ粒子の粒径分布の長期観測 (2004-2013), 大気環境学会第 55 回年会, 同予稿集, 390

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第 123 号
NIES Research Project Report, No.123

(SR - 123 - 2017)

直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの
粒子状物質の排出実態と大気環境影響
(所内公募型提案研究)

平成 25 ～ 27 年度

Study of particulate matter emissions from direct injection gasoline passenger cars
and latest diesel car and their atmospheric impact
FY2013 ～ 2015

平成 29 年 10 月 10 日発行

編 集 国立環境研究所 編集分科会

発 行 国立研究開発法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2

E-mail: pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

October 2017

組 版 株式会社 イ セ プ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保 2 丁目 11-20

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。
<http://www.nies.go.jp/kanko/index.html>