

船用ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる 有害物質に関する分析

安藤 裕友*、宮田 修**、今井 祥子*、高橋 千織*、
仁木 洋一**、徐 芝徳**、西尾 澄人**

Analysis of toxic substance in emission gas from marine diesel engine

by

Hiroto ANDO, Osamu MIYATA, Shoko IMAI, Chiori TAKAHASHI,
Youichi NIKI, Zhide XU and Sumito NISHIO

Abstract

The exhaust gas that contains a variety of toxic substances is discharged by combustion of fuel in a marine diesel engine. The toxic substances in this research are Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and metallic components (P, S, Ca, V, Fe, Ni and Zn) which are contained in fuel. Some compounds have been identified as carcinogenic, mutagenic, and teratogenic. Toxic gas component is presumed to be different by used type of fuel and engine operating condition. Then, exhaust gas from two types of 4 stroke marine diesel engine is trapped in resin, teflon filters and quartz filters with various of fuel and the sampling system. These collected substances are analyzed by GC/MS and XRF in order to detect toxic substances in exhaust gas. Therefore we verified the relationship between toxic substance emissions and the engine operating condition. The results show as follows

- 1) Low- molecular PAHs in gaseous state were trapped in the resin. On the other hand, high-molecular PAHs bound to particulate matter were trapped in the filter.
- 2) PAHs emissions were highest when the engine was operated at 25% load using Heavy Fuel Oil (HFO). Highly toxic PAHs were also detected at this operating condition. PAHs from exhaust gas using HFO were more than those of Marine Diesel Oil.
- 3) We compared the exhaust gas components with the lubricating oil components, because the components not included in the fuel were contained in the exhaust gas. The result suggested that the exhaust gas components not included in the fuel were from the lubricating oil components.
- 4) It is necessary to carry out detailed research about lubricating oil and verify the relationship between the lubricating oil components and the exhaust gas component.

* 海洋環境評価系、** 洋上再生エネルギー開発系、*** 動力システム系

原稿受付 平成23年8月15日

審査日 平成23年10月5日

目 次

1. まえがき	42
2. 実験方法	43
2.1 排ガス捕集方法	43
2.2 使用した燃料油	44
2.3 排ガス中成分の分析方法	45
2.3.1 PAHs 抽出及び分析方法	45
2.3.2 金属成分の分析方法	46
2.4 燃料油及び潤滑油の成分分析方法	46
2.4.1 PAHs の抽出及び分析方法	46
2.4.2 金属成分の分析方法	46
3. 測定結果	47
3.1 捕集量	47
3.2 燃料油及び潤滑油の成分分析結果	49
3.2.1 PAHs 測定結果	49
3.2.2 金属成分測定結果	49
3.3 排ガス中成分の分析結果	50
3.3.1 PAHs 測定結果	50
3.3.2 PAHs 排出組成結果	51
3.3.3 金属成分測定結果	54
4. まとめ	55
参考文献	55

1. まえがき

ディーゼルエンジンの排ガスは、国際がん研究機関により、「グループ 2：人に対して恐らく発ガン性がある」に指定されており¹⁾、ディーゼル車からの排気微粒子に関して国内でも詳細な報告がなされている²⁾。首都圏では、ディーゼル車から排出される排気微粒子を削減し、大気汚染を改善するため、「首都圏環境確保条例」や「自動車から排出される窒素酸化物 (NOx) および粒子状物質 (PM: Particulate Matter) の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」でディーゼル車の運行を規制している。その結果、都内では規制によって排出量の低減効果が認められたと報告されている^{3),4)}。

自動車同様、ディーゼルエンジンを用いている船舶から排出される排ガスについても、リスク評価及び規制が必要である。現段階では、「1973 年の船舶による汚染の防止のための国際条約に関する 1978 年の議定書」附属書 VI において、NOx 及び硫黄酸化物 (SOx) の規制が行われている。近年では、国際海事機関の第 53 回海洋環境保護委員会において、同附属書の改正検討項目として PM 排出規制の検討が議論されるようになった。現在 PM については、燃料中の S 分を削減することにより PM 排出量を低減させる「SOx・PM 規

制」が 2010 年 7 月に発効され、指定海域を航行する船舶は S 分濃度 1.0% 以下の燃料を使用するよう規制が開始され今後段階的に強化される予定である。近年では、船舶起源の PM が及ぼす環境影響に関しても報告がなされており⁵⁾、PM 排出削減のために行われる使用燃料の変更によってどのような排ガス成分に変化が現れるか調べる必要がある。

一方で、大気汚染の観点から 1997 年 10 月に環境省により有害大気汚染物質に該当する可能性のある 234 物質が指定され、その中には Be、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、As、Se、Br、Pb、Sn、Sb、Ba、Ce、Pt、Tl 及び Hg の 19 の金属及びその化合物が含まれており、「有害大気汚染物質測定マニュアル」による詳細な測定方法が示された⁶⁾。これらの対象物質は 2010 年 10 月に見直しが行われ、現在は 248 物質となっている。金属元素については Ti、Br、Pb、Sn、Sb、Ba、Ce 及び Pt が除外され、かわりに Cu、Ag 及び Mo が追加されている。また、2011 年 3 月には「排出ガス中の多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) の測定方法マニュアル」⁶⁾が示され、PAHs 26 物質が指定された。PAHs の計測は、様々な排出源に対して行われており、Ravindra et. al. によってまとめられている⁷⁾。特に船用エンジンについては、Lloyd's による調査⁸⁾や Cooper によるオンボード計測^{9),10)}がある。しかし、今後「SOx・PM 規制」による燃料油中の硫黄分の削減によって、A、C 重油以外の燃料が船用機関で用いられることも十分考えられ、同一エンジンにおいて A、C 重油、代替燃料であるバイオ燃料の PAHs 比較を行っている例は見当たらない。また、本研究では燃料中と排ガス中の PAHs の比較を行う。これまで、Schauer. et. al. のトラック用ディーゼルエンジンを対象にした結果¹¹⁾や Westerholm, et. al. のガソリンエンジンを対象にした結果¹²⁾、燃料中の芳香族組成を変更して、排ガス中の粒子状物質、PAHs への影響を調べた結果¹³⁾はあるが、ここでは船用機関特有の燃料である A、C 重油を用いて両者の比較を行う。

以上のように筆者らは船用ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる PAHs¹⁴⁾ 及び金属成分に関する研究を通じて、船用ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる多種多様な有害物質についての基礎的な調査を実施してきた。本稿では、2 種類のエンジン及び簡易的な排ガス捕集方法を使用してフィルタに捕集される成分のみならず、ガス状の炭化水素成分を含めて採取した物質を分析することで、燃料とエンジン運転条件等と

の関連性について検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 排ガス捕集方法

本実験で排ガスを捕集するために使用したディーゼルエンジンは、排気量の異なる2種類の船用4ストロークディーゼルエンジンである。それぞれのエンジンの諸元を表2.1.1に示す。排ガスの捕集実験は、後述する燃料を使用して、エンジンを船用特性25%、50%及び75%負荷に設定して実施した。

表 2.1.1 ディーゼル機関の諸

エンジン記号	エンジンA	エンジンB
シリンダ径 (mm)	190	230
シリンダ行程 (mm)	260	380
シリンダ数	6	3
連続最大出力 (kW)	750	257.4
毎分回転数 (rpm)	1000	420

本実験では、本研究の目的である排ガス中に含まれている多種多様な成分をガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS: GC: Agilent6890 series, MS: JEOL JMS-GCmate II) 及び波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF: X-ray Fluorescence spectrometer, ZSX100e, リガク) を用いて分析するために、それぞれの分析方法に最も適した方法で排ガスを捕集した。

排ガスの捕集は、図2.1.1に示すようにエンジンからの排ガスの排気経路上にサンプリング・プローブを挿入して、そこから排ガスの一部を吸引し、固定希釈率10倍の希釈装置 (VKL-10E, PALAS) により大気と混合した後に、サンプルホルダーに設置したフィルタ等で行った。サンプラーは50 L/minの一定流量で吸引し、それぞれの排ガスを捕集する際に、フィルタが目詰まりしないように捕集時間を設定した。捕集した排ガス積算量は、サンプラーに備え付けの積算流量計を用いた。

サンプルホルダーに設置するフィルタは、その後に用いる機器によって異なる。PAHsを測定するためのGC/MSの場合、サンプルホルダーの前方に排ガス中の固相物質を捕集するためのPTFEフィルタ (Teflo membrane filter, 直径47 mm,

孔径2.0 mm, Pall) を用いて捕集を行った。PTFEフィルタは、自動車排ガスや、大気中のPM (PM2.5) の計測に用いられており、ASTMのD2986-95Aに準拠している。PTFEフィルタは、試験前後に重量を計測し、得られた試験前後のフィルタ重量差から捕集量を算出した。秤量時には、環境の影響を最小限にするため、事前に温度25℃及び湿度50%に設定した恒温恒湿装置内 (PWS-80NF, 東京ダイレック) に12時間以上静置した後、マイクロ電子天秤 (MT5, メトラートレド) を用いて秤量した。さらに、大気環境測定や自動車分野の報告では、PAHsはフィルタ捕集されるものだけでなく、ガス状のままフィルタを通過するPAHsも存在することが知られている¹⁶⁾。そのため、ガス化したPAHsを捕集する樹脂をフィルタの後方に設置して2段階で排ガス捕集を行った。PTFEフィルタの後方にはXAD-2樹脂 (オルガノ) を設置し吸着捕集を行った。なお、樹脂はソックスレー抽出装置 (B-811, BÜCHI) にて事前にジクロロメタンで処理を行った。試料は、各条件につき2検体捕集した。

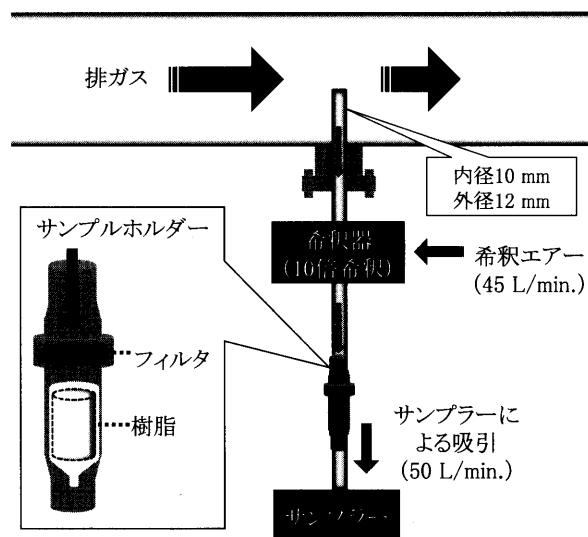


図 2.1.1 排ガス捕集の概

一方、排ガス中の有害重金属成分を分析するためのXRF用試料採取の場合には、サンプルホルダーに石英フィルタ2枚 (Model 2500 QAT-UP, 有効径φ39mm, Pall) を設置して捕集を行った。捕集重量は実験前後の石英フィルタをマイクロ電子天秤で秤量を行い、1枚目の重量増加分を捕集量として用いた。試料は、各条件につき1検体捕集した。

本測定で用いた使用前の石英フィルタのXRF分析結果を表2.1.2に示す。石英フィルタ中には、

Al、Ca、Fe 及び Ni を少量含有するだけで不純物が少ないので、大気中の浮遊粒子状物質の観測等に使用実績¹⁶⁾がある。ただし、使用した石英フィルタはバインダーを使用していないため強度が小さく湿度の影響を受けやすいことから、本測定では石英フィルタを 2 枚重ねて使用した。

表 2.1.2 使用前の石英フィルタの XRF 分析

検出元素	元素濃度 mass%
C	1.06
O	54.7
Al	0.02
Si	44.2
Ca	0.00
Fe	0.01
Ni	0.00

2.2 使用した燃料油

実験で使用した燃料油は、一般に船用として使

用されている A 重油、C 重油及び軽油、並びに今後重油の代替燃料として使用が期待される菜種油、パーム油、廃食油及び BDF(Biodiesel Fuel)の 7 種類である。エンジン A での排ガス捕集実験に使用した燃料は、A 重油及び C 重油、エンジン B での排ガス捕集実験に使用した燃料は、A 重油、C 重油、菜種油、パーム油、廃食油、BDF 及び軽油である。それぞれの燃料油を JIS K に規定された方法によって一般性状試験を行った結果を表 2.2.1 に示す。また、それぞれの燃料中の金属成分について誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)によって分析した結果を表 2.2.2 に示す。それぞれの燃料油分析は専門の分析機関によって行われた。なお、菜種油、パーム油は食用として流通しているものであり、廃食油は専門の回収業者から購入した。また、BDF は回収された廃食油を処理しメチルエステル化されたものを専門業者から購入した。さらに A 重油、C 重油及び、軽油は通常の石油製品販売業者から購入した。

表 2.2.1 使用燃料油の一般性状

計測項目	単位	A重油 (エンジンA)	A重油 (エンジンB)	C重油 (エンジンA)	C重油 (エンジンB)	菜種油	パーム油	廃食油	BDF	軽油	計量方法
密度(15℃)	kg/m ³	866	874	972	974	922	916	923	885	822	JIS K2249
動粘度(50℃)	mm ² /s	2.5	2.4	176.8	182.3	25.2	28.2	23.7	3.6	2.2	JIS K2283
流動点	℃	<-30.0	-32.5	-2.5	-7.5	-15.0	7.5	-7.5	-2.5	-22.5	JIS K2269.3
引火点	℃	88	86	106	122	243	269	236	169	66	JIS K2265.3
水分	wt%	0.01	0.01	<0.05	0.00	0.03	0.03	0.11	0.10	-	JIS K2275.4
残留炭素	wt%	0.03	0.04	12.30	11.90	0.33	0.21	0.34	0.03	0.01 10%残油	JIS K2270
灰分	wt%	<0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-	JIS K2272
アスファルテン	wt%	0.02	0.25	3.32	5.15	0.17	0.2	0.22	0.26	-	IP 143 B法
ドライスラッジ	wt%	<0.01	0.00	<0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	ISO 10307.1
総発熱量	J/g	44876	45007	42759	42760	40750	39390	39450	39700	-	JIS K2279
CCAI (計算)	-	825	836	849	843	820	812	823	-	799	
セタン指数	-	44	-	-	-	34	41	37	56	59	JIS K2280
C	wt%	87.5	86.8	87.1	85.9	77.4	76.4	77.2	76.5	85.4	元素分析計 (CHNO計) ParkinElmer 2400 II series
H	wt%	12.9	12.5	10.7	11.0	12	11.9	11.7	12.3	14.2	
N	wt%	0.11	0.18	0.28	0.26	0.08	0.25	0.11	0.14	0.11	
O	wt%	0.6	<2.5	<0.3	<2.5	10.7	11.5	11.1	10.7	<2.5	
S	wt%	0.17	0.06	2.08	2.14	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	JIS K2541.8

表 2.2.2 ICP 分析による使用燃料油中の金属成分

金属成分 mg/kg	A重油 (エンジンA)	A重油 (エンジンB)	C重油 (エンジンA)	C重油 (エンジンB)	菜種油	パーム油	廃食油	BDF	軽油
Na	<1	<1	16	9	1	1	1	1	-
Mg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Al	<5	<5	<5	1	<5	<5	<5	<5	-
Si	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-
P	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-
Ca	<5	<5	7	<5	<5	<5	<5	<5	-
V	<1	<1	32	32	<1	<1	<1	<1	-
Cr	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Fe	<1	<1	11	9	<1	<1	6	2	-
Ni	<1	<1	19	22	<1	<1	<1	<1	-
Cu	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Zn	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	-
Mo	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Sn	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Pb	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-

2.3 排ガス中成分の分析方法

2.3.1 PAHs の抽出及び分析方法

測定対象とする PAHs は、表 2.3.1 に示す米国環境保護庁が最初に優先汚染物質として指定していた PAHs16 物質を対象とした。また、それらの PAHs の構造式を環数ごとにグループ分けしたものを図 2.3.1 に示す。

表 2.3.1 測定対象の PAHs

番号	化合物名	化学式	分子量	定量イオン
①	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.2	128
②	Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152.2	152
③	Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154.2	154
④	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166.2	166
⑤	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	178
⑥	Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	178
⑦	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202.2	202
⑧	Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202.2	202
⑨	Benz(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.3	228
⑩	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228.3	228
⑪	Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	252
⑫	Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	252
⑬	Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	252
⑭	Dibenz(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.3	278
⑮	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.3	276
⑯	Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276.3	276

PTFE フィルタに捕集された試料は高速溶媒抽出法 (ASE100, DIONEX)、樹脂に捕集された試料はソックスレー抽出法を用いて PAHs の抽出が行われた¹⁷⁾。それらの抽出条件を表 2.3.2 に示す。

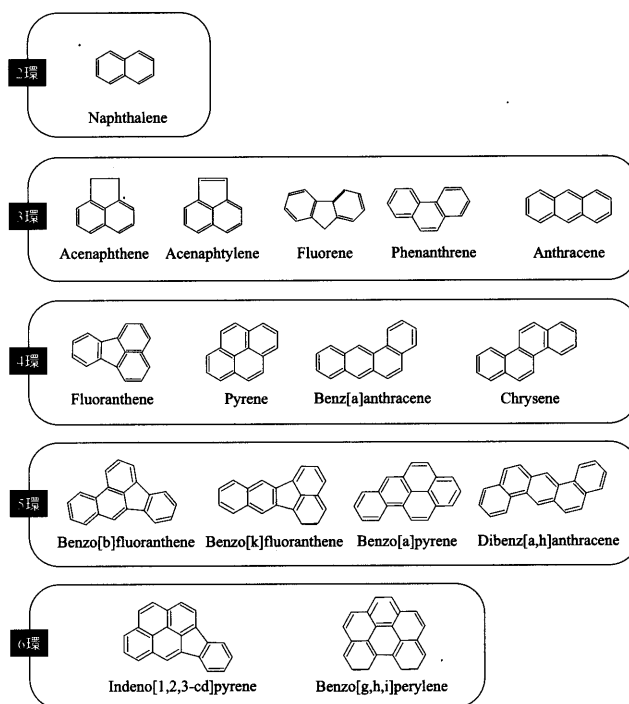


図 2.3.1 PAHs の構造式

抽出した試料はシリカカラム (InertSep Slim Si, GL サイエンス) で夾雑物を除去し、ヘキサン及び3%アセトン-ヘキサンにより PAHs を溶出させた。溶出させた試料液は、ロータリーエバポレーター及び窒素下で濃縮し、GC/MS により PAHs を分析した。分析用標準試薬は、PAHs16 物質混合標準溶液 (TCL Polynuclear Aromatic

Hydrocarbons Mix, SUPELCO) を用いた。

表 2.3.2 多環芳香族炭化水素類の抽出条件

抽出方法	項目	設定
高速溶媒抽出法	温度	100 °C
	圧力	1500 pai
	サイクル数	2
	フラッシュ率	60%
	時間	20 分
	抽出溶媒	ジクロロメタン 30 mL
ソックスレー抽出法	サイクル数/時間	5
	抽出時間	16 時間
	抽出溶媒	ジクロロメタン 200 mL

2.3.2 金属成分の分析方法

石英フィルタ上に捕集した試料の金属成分を分析する方法としては、前処置が簡便な XRF 分析を用いた。排ガス成分の XRF 分析としては、①薄膜標準試料を用いた検量線による定量、②薄膜 FP 法 (Fundamental Parameter 法) による定量の 2 通りを検討した。①は、薄膜標準試料を用いて検量線を作成し、共存元素による吸収励起や基元素の影響を補正することで定量分析する方法である。薄膜標準試料は石油学会や化学薬品メーカー等から提供されているが、吸収・励起に影響する金属の濃度を適度な範囲に保持している薄膜標準試料を揃えることは難しい。一方、②は、XRF 分析装置に付属するソフトを使用し、蛍光 X 線の計測強度と理論強度が等しくなるように含有量を求める方法である。理論強度は、XRF 分析の定性分析結果である含有元素、各元素のファンダメンタルパラメータ (物理定数)、測定条件から計算され、標準試料を使用することなく定量分析が可能である。

表 2.3.3 XRF の測定条件

	燃料等分析	排ガス分析
管球	Rh	Rh
分析径(mm)	30	30
分析雰囲気	He	真空
分析線	Kα	Kα
管電圧(V)	30~40	30~50
管電流(mA)	30~65	72~120
検出器	SC, F-PC	SC, F-PC
分光結晶	LiF1, Ge, TAP	LiF1, Ge, TAP

本研究では、検量線による定量を行うために、市販の金属蒸着標準試料で事前に予備試料の定量分析を行い、薄膜 FP 法による定量値の検証を行った。用意した金属蒸着標準試料

(MICROMATTER 社)は Mg、S、Ca、Fe、Cu、Zn 及び Ba で、これらから検量線による定量分析を行った結果 S、Ca 及び Fe を検出し、薄膜 FP 法による S、Ca 及び Fe の定量値とオーダーが一致したことから本報告では薄膜 FP 法による定量方法を実施した。なお、XRF 分析の測定条件を表 2.3.3 に示す。

2.4 燃料油及び潤滑油の成分分析方法

2.4.1 PAHs の抽出及び分析方法

燃料中の PAHs を定量分析するため、実験に使用した燃料 (A 重油及び C 重油) をヘキサンを溶媒として希釈し、排ガス試料同様にシリカカラムによる分析前処理を行った。前処理を行った試料は、GC/MS により PAHs を測定した。

2.4.2 金属成分の分析方法

燃料や潤滑油のような液体を XRF で分析するための試料調整は、試料を油固化剤 ((株) リガク製、分子式: $C_{18}H_{36}O_3$) で 2 倍希釈し、オイルバスにより溶融攪拌し、金属板の上に設置した Al リングと保護シートにより冷却成型する。成形した試料をバルク FP 法で分析するが、燃料油は低沸点成分を多く含むため、分析は He 雰囲気で行った。ただし、He 雰囲気中で分析したり、保護シートを用いたりするため P より軽い元素は、蛍光 X 線強度の減衰が大きいため分析不可能である。

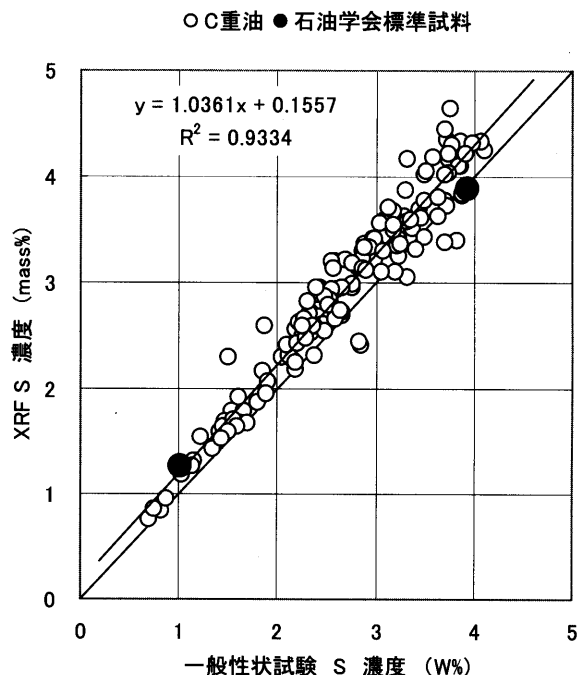


図 2.4.1 C 重油の一般性状試験値と XRF の S 濃度

S 成分に焦点を当てた分析を行う場合、S 濃度の未知の試料に対して、濃度が既知な S 添加剤

($C_8H_{18}S_2$, 96(mass%))を添加して分析する標準添加法があり、S 濃度測定では、S 添加剤を添加した試料から S 濃度の検量線を作成して C 重油の定量を行う。この方法で、一般性状試験値で S 濃度が既知の C 重油(一般性状試験値は、ICP-AES 法による)の S 濃度を測定して、一般性状試験値及び石油学会の標準試料と比較した結果を図 2.4.1 に示す。図中に示す回帰式のように傾きが 1 となり、当該方法で分析が可能であることを確認した。また、金属成分全般に関しては、バルク FP 法で分析を行ったが、燃料油の分析では得られる金属成分の定量限界値は 100ppm のオーダーであるため、一部の燃料油に関して金属成分の濃縮操作として JIS K 2272(原油及び石油製品の灰分試験並びに硫酸灰分試験)に規定される灰分試験を行い、その残留物を XRF 分析することにより 1ppm オーダーの値を求めた。なお、XRF の測定条件は表 2.3.3 のとおりである。

3. 測定結果

3.1 捕集量

内燃機関から排出される PM の計測手法は JISB8008 に規定されており、PM は「ろ過した清浄な空気中、一次捕集フィルタの直前において、315K(42℃)を超え、325K(52℃)以下まで希釈した排気から、決められたフィルタ上に捕集するすべての物質。」と定義されている。PM を評価する時には、Soot、SOF(Soluble Organic Fraction)、Sulfate の 3 つに分類することが多い。Sulfate は燃料中の硫黄成分から生成される硫酸化合物、SOF は PM から有機溶媒で抽出される有機物質、Soot は残余とされている。

本研究で実施している排ガス中の成分物質の捕集方法は、ISO や JIS 等で規定されている PM 捕集に使用される希釈装置、捕集フィルタ及び希釈率等とは異なっている。特に、希釈率が 10 倍の希釈装置を使用したため通常の PM 捕集方法よりも高く、捕集時の排ガス温度が通常の PM 捕集で規定されている温度よりも低くなっている。そのため、規定で示されている温度条件下での「フィルタ上に捕集された物質=PM」とは、本研究のフィルタ等で捕集した物質は厳密には異なる。従って、JIS 規格に沿って計測した結果と今回の計測結果を比較する。比較対象は、捕集量、出力及び排ガス流量等から算出した PM 排出率同様の「フィルタ捕集物排出率」とする。

エンジン A 及び B の各負荷における A 重油及び C 重油のフィルタ捕集物排出率を図 3.1.1 に示

す。A 重油及び C 重油共に、25%負荷時が最もフィルタ捕集率が高く、高負荷になるにつれてフィルタ捕集物排出率が低下する傾向を示した。エンジン B における A 重油での PM 排出率¹⁸⁾は 25%負荷で約 0.12 g/kWh、50%負荷で約 0.082 g/kWh、75%負荷で約 0.095 g/kWh であり、今回計測した排出率は希釈率を高くし温度を下けているため、捕集率は高くなると考えられたが、結果として低い値になっている。PM 排出率は、同一エンジンでの結果ではあるが、同一燃料、同一雰囲気条件での結果ではないため、排出量自体が異なっている可能性は否定できないが、負荷に対する傾向はほぼ一致している。従って、本実験結果は PM との絶対量の比較はできないが、負荷や燃料ごとの相対的な比較は可能であると考えられる。エンジン A 及び B を比較するとエンジン B の方が各負荷でフィルタ捕集物排出率が高く、特に 25%負荷では、顕著に違いが示されている。しかし、エンジンの違いよりも負荷による違いの方が大きく、今回計測したエンジンによる差異は相対的に小さいと言える。PTFE フィルタと石英フィルタを比較すると 25%負荷で若干の違いがあるがそれ以外に関しては、エンジンやエンジンの負荷による大きな違いはない。

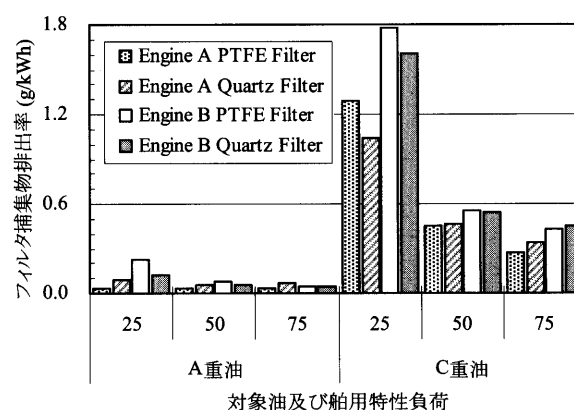


図 3.1.1 A、C 重油でのエンジン A、B の排出率

4 ストロークエンジンの PM 排出率を調査した報告では、C 重油は A 重油の 8 倍程度の PM 排出率であったと報告¹⁹⁾されている。本実験のエンジン A において、C 重油を燃料とした場合、A 重油より平均 14.3 倍(石英フィルタの最小: 75%負荷時 5.4 倍・最大: 25%負荷時 12.2 倍、PTFE フィルタの最小: 75%負荷時 8.3 倍・最大: 25%負荷時 38.5 倍)、エンジン B において、C 重油を燃料とした場合、A 重油より平均 9.1 倍(石英フィルタの最小: 50%負荷時 8.8 倍・最大: 25%負荷時 13.2 倍、PTFE フィルタの最小: 50%負荷時 6.6 倍・最大: 75%負荷時 8.6 倍) フィルタ捕集物排

出率が高く、どの条件においても A 重油よりも C 重油の方がフィルタ捕集物排出率が高い傾向になっている。本実験の結果は、既存の報告より高い傾向を示しているが全体的にはほぼ同等の傾向であると考えられる。なお、表 2.2.1 で示したように、エンジン A 及び B で使用した A 重油中の S 分は 0.17mass% 及び 0.06mass%、C 重油中では 2.08mass% 及び 2.14mass% であり、PM 排出率は燃料中の S 分に比例して増加すると報告されている¹²⁾。そのため、S 含有量の多い C 重油を燃料とした場合には A 重油よりもフィルタ捕集物排出率が高くなったと考えられる。

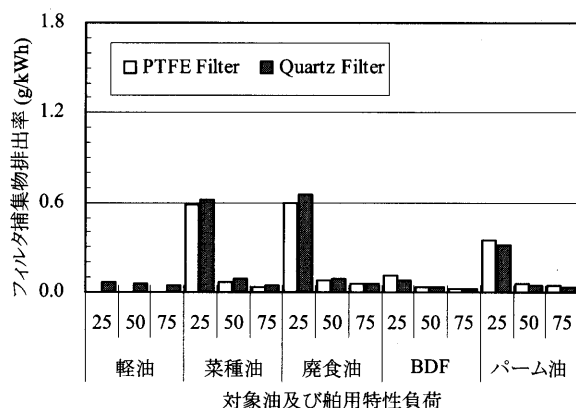


図 3.1.2 各種燃料でのエンジン B の排出率

次に、エンジン B のみを用いて各負荷における軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油のフィルタ捕集物排出率を図 3.1.2 に示す。ただし、軽油は、石英フィルタのみの捕集となっている。フィルタ捕集物排出率は、A 重油及び C 重油と同じ傾向で 25% 負荷が最も高く、高負荷になるにつれてフィルタ捕集物排出率が低下する傾向を示している。軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油は、表 2.2.1 に示すように S 分がほぼゼロに近いいため、A 重油及び C 重油と比べてフィルタ捕集物排出率が低くなることが予想されたが、25% 負荷では、A 重油よりフィルタ捕集物排出率が高くなっている。これから Sulfate 以外の捕集物が増加していることが分かる。また、軽油を除いて 25% 負荷のフィルタ捕集物排出率は、50 及び 75% のフィルタ捕集率に比べて 3~20 倍程度増加している。A 重油及び C 重油の場合では、25% 負荷のフィルタ捕集物排出率は、50 及び 75% のフィルタ捕集物排出率に比べて 2~4 倍程度増加している。これは菜種油、廃食油及びパーム油がエステル化処理されていないため低負荷時に燃焼性が悪化しているため考えられる。ただし、C 重油のフィルタ捕集物排出率に比べれば十分少ないことが分かった。

燃料の種類	エンジンの負荷 (%)		
	25	50	75
A 重油			
C 重油			
軽油			
菜種油			
廃食油			
BDF			
パーム油			

図 3.1.3 各種燃料の捕集後の石英フィルタの写真

A 重油、C 重油、軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油を使用してエンジン B の排出ガスに含まれている固相物質を石英フィルタで捕集した写真を図 3.1.3 に示す。これらの写真の捕集物の濃淡は燃料の種類やエンジンの負荷によって異なっているが、一概に捕集量と濃淡の傾向は等しいとは言えない。例えば、フィルタ捕集量が最大である C 重油の 25% 負荷に比べ、菜種油、廃食油及びパーム油の 25% 負荷の方が濃くなっている。これはフィルタに捕集された排ガス中物質に含まれる Soot・SOF・Sulfate の比率が異なるためと考えられる。大橋氏ら²⁰⁾によれば「燃料中の S 濃度が高いと Sulfate とその結合水が増加する。」や、前田氏²¹⁾によると「小型高速 4 サイクル機関と中型低速 4 サイクル機関の PM を比較

し、SOF の割合が大きくなる中型 4 サイクル機関の PM の方が色は薄く灰色になる。」とあることから S 濃度が低い菜種油、廃食油及びパーム油は、捕集物に含まれている SOF や Sulfate とその結合水が少ないため、捕集物の濃淡が濃くなったと考えられる。

3.2 燃料油及び潤滑油の成分分析結果

3.2.1 PAHs 測定結果

排ガス捕集に使用した燃料油の内、エンジン A に使用した A 重油及び C 重油中に含まれる PAHs を測定した結果を図 3.2.1 に示す。なお、図中で使用している PAHs 番号は、表 2.3.1 中の各 PAHs の番号に該当する。

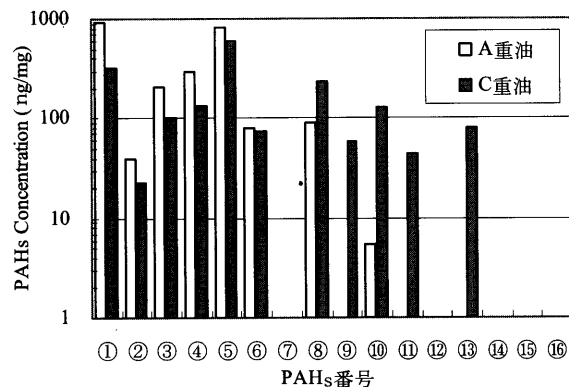


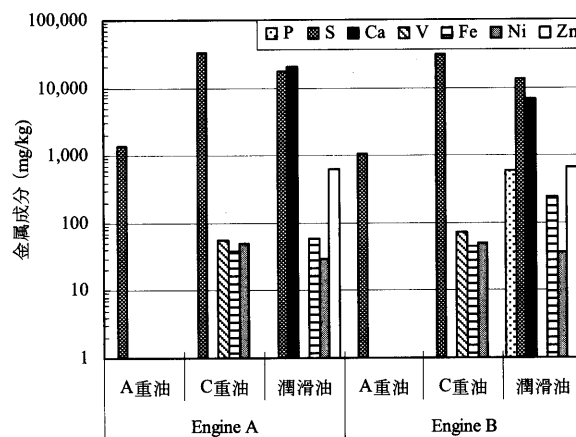
図 3.2.1 使用した A 重油及び C 重油中の PAHs

A 重油中から検出された PAHs は、2 環及び 3 環の全ての化合物 (PAHs 番号①～⑥)、4 環の Pyrene(PAHs 番号⑧)及び Chrysene(PAHs 番号⑩)が含まれていた。C 重油では、2 環及び 3 環の全ての化合物、4 環の Fluoranthene(PAHs 番号⑦)以外の化合物(PAHs 番号⑧～⑩)、5 環の Benzo(b)fluoranthene(PAHs 番号⑪)及び Benzo(a)pyrene(PAHs 番号⑬)が含まれていた。

3.2.2 金属成分測定結果

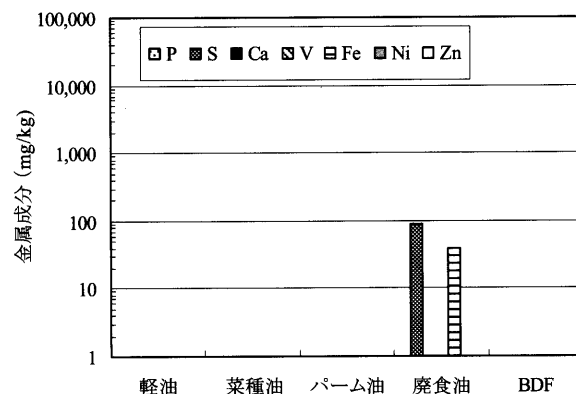
排ガス捕集に使用した全ての燃料油とそれぞれのエンジンで使用していた潤滑油に対して XRF 分析を実施した。エンジン A 及び B に使用した A 重油、C 重油及び潤滑油の分析結果を図 3.2.2 に示す。エンジン A 及び B で使用した燃料油及び潤滑油の測定結果の傾向には大きな違いもなく、潤滑油に特有な Ca が検出されている。また、表 2.2.1 に示した一般性状試験値の S 濃度に対し若干大きな値を示したが、相対的な関係は一致している。

次にエンジン B に供した軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油の分析結果を図 3.2.3 に示す。



各種燃料油及び使用エンジン

図 3.2.2 使用した A 重油及び C 重油中の金属成分



各種燃料油

図 3.2.3 使用した各種燃料の金属成分

XRF 分析では廃食油のみ S 及び Fe 成分が検出されたが、表 2.2.1 の一般性状試験値で廃食油と同程度の S 成分を検出した菜種油、BDF、パーム油は S 成分が検出されなかった。また、油固化法による試料調整とヘリウム雰囲気による XRF 分析では、金属成分の定量限界値は 100 ppm のオーダーである。このため、表 2.2.2 に示す ICP 分析のような ppm オーダーの金属成分の検出は困難であった。そこで、廃食油とエンジン B で使用した C 重油について JIS K 2272 に規定される方法による燃料中の金属成分の濃縮操作を行った。その残渣 (金属成分) を Al リングとセルロースパウダーのベースに圧着して真空雰囲気による XRF 分析により ppm オーダーの分析を試み、ICP 分析と比較した結果を表 3.2.1 に示す。廃食油 43.900g の灰分重量は 0.0001g で 0.002%、C 重油 43.949g の灰分重量は 0.0006g で 0.014%となり表 2.2.1 の一般性状試験値と一致した。また、

ICP 分析の検出限界以下の Mg、Al、Si、Ca、Cu 及び Zn に対しても濃縮操作を行うことで検出が可能となった。

表 3.2.1 ICP 分析と濃縮操作による残渣の XRF 分析

	廃食油		C重油	
	ICP	XRF	ICP	XRF
Na	1	0.9	9	-
Mg	<1	0.2	<1	-
Al	<5	0.2	1	0.3
Si	<5	0.1	<5	0.3
P	3	3.5	<5	0.1
K	-	0.4	-	1.3
Ca	<5	1.5	1	1.1
V	<1	-	32	41.7
Cr	<1	0.0	<1	-
Mn	-	0.1	-	-
Fe	6	13.9	9	15.7
Co	-	0.1	-	-
Ni	<1	-	22	13.2
Cu	<1	0.5	<1	4.3
Zn	<1	1.4	1	57.0
Mo	<1	-	<1	-
Sn	<2	-	<2	-
Ba	<1	-	<1	-
Pb	<5	-	<5	-

3.3 排ガス中成分の分析結果

3.3.1 PAHs 測定結果

フィルタ及び樹脂でそれぞれ捕集し、測定された PAHs 16 物質の総量を Total PAHs とし、各エンジンの負荷毎に PAHs 排出率として算出した。A 重油及び C 重油を使用したときの排ガス中の PAHs 排出率を図 3.3.1 に示す。PTFE フィルタに捕集された C 重油の Total PAHs は、図 3.1.1 のフィルタ捕集物排出率と同様に、25% 負荷時が最も多く、高負荷になるにつれて減少傾向を示している。A 重油に関しては、エンジン A の 75% 負荷時の PAHs 排出率が他の負荷時と比べて高い値を示し、エンジン B の各負荷時は同程度の値を示している。樹脂に捕集された Total PAHs は、C 重油の 25% 負荷を除けば、PTFE フィルタに捕集された Total PAHs より大きな値を示している。このことから、ガス化して PTFE フィルタを通過している PAHs がかなりあることが示唆される。また、A 重油に関しては、25% 負荷時が最も少なく、50、75% 負荷時が若干高い値を示している。C 重油中に関しては、A 重油のような各負荷による共通的な傾向が見られなかった。PTFE フィル

タ及び樹脂で捕集した Total PAHs を合算して各条件で比較すると、A 重油では 25% 負荷時が最も少なく、C 重油では 25% 負荷時が最も多くなる。また、4 ストロークエンジンでは、負荷が上昇すると PM 中の SOF 濃度が減少すると報告されているが²²⁾、本実験において、SOF の成分である PAHs はエンジン A の A 重油以外の条件の時に高負荷になるにつれて減少している。

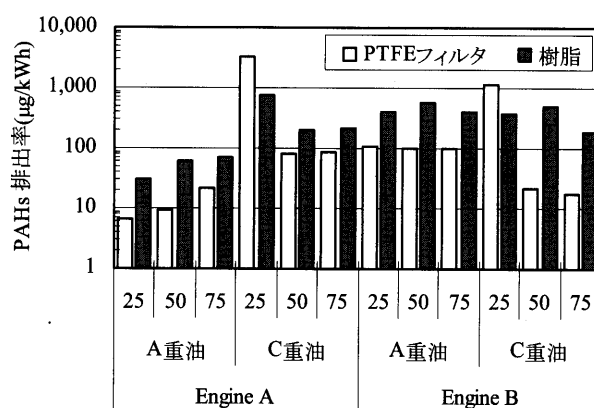


図 3.3.1 A 重油及び B 重油の排ガス中の Total PAHs

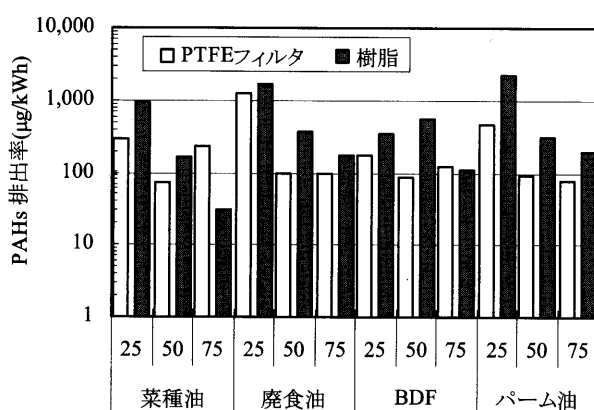


図 3.3.2 各種燃料の排ガス中の Total PAHs

エンジン B の各負荷における菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油の PAHs 排出率を図 3.3.2 に示す。PTFE フィルタに捕集された廃食油及びパーム油の Total PAHs は 25% 負荷時が最も多く、高負荷になるにつれて減少傾向を示し、菜種油及び BDF の Total PAHs は 25% 負荷時が最も多く、50% 負荷時が最も少ない傾向を示している。樹脂に捕集された Total PAHs は、A 重油及び C 重油と同様に PTFE フィルタに捕集された Total PAHs より大きな値を示している。また、BDF を除いた燃料油は、25% 負荷時に最も多く、高負荷になるにつれて減少傾向を示している。図 3.1.1 及び 3.1.2 に示したフィルタ捕集物排出率では C

重油の場合が最も排出率が高くなったが、Total PAHs では菜種油、廃食油、パーム油の25%負荷時においてC重油の結果よりも排出率が高い結果になっている。これは、PM規制による燃料中の硫黄成分の低減やCO₂削減の観点からバイオ燃料を船用燃料として導入した時にはPAHs等の他の有害排気物質に関して注意が必要であることを示している。菜種油、廃食油、BDF及びパーム油のPAHsを測定した既存文献が無い場合、この傾向が一般的なものであるかは断定することは困難であるが、一般にPAHsは化石燃料のような炭化水素を主とする物質の不完全燃焼時に多く発生することが知られていることから、低負荷時に燃焼条件が悪くなり、排出率が多くなったと考えられる。

3.3.2 PAHs 排出組成結果

図3.3.1及び図3.3.2で示した各種燃料油における各負荷でのPAHs16物質の排出組成を図3.3.3～図3.3.10に示す。なお、図中で使用しているPAHs番号は、表2.3.1中の各PAHsの番号に該当する。全ての燃料油に共通している点は、捕集媒体によって捕集されるPAHs種が同じ傾向を示している。測定した中で比較的分子量の低いNaphthalene (PAHs番号①)からPyrene (PAHs番号⑧)までのPAHsは樹脂で多く捕集され、分子量の高いBenz(a)anthracene (PAHs番号⑨)以降のPAHsは、PTFEフィルタで多く捕集されている。環境大気中におけるPAHsの存在形態を調査した文献²³⁾によると、炭素数16のPyrene (PAHs番号⑧)までのPAHsはガス態で存在する比率が高く、炭素数18以降ではほとんどがPM

に吸着している状態であると報告されている。これらのことから、本実験で捕集した排ガス中の存在形態は環境大気中と同様であり、PyreneまでのPAHsはガス態となってフィルタを通過し、樹脂で捕集される割合が高かったと考えられる。PTFEフィルタに捕集されたBenz(a)anthracene (PAHs番号⑨)以降のPAHsは、エステル化処理されていない3種類のバイオ燃料でC重油よりも多く排出されている。また、C重油では計測されなかった低負荷以外でも排出されていることが分かる。次に共通している点は、6環のIndeno(1,2,3-c,d)pyrene (PAHs番号⑮)及びBenzo(g,h,i)perylene (PAHs番号⑯)が検出されている点である。図3.2.1のエンジンAで使用したA重油及びC重油の分析結果を見るとNaphthalene (PAHs番号①)及びPhenanthrene (PAHs番号⑤)が多く含まれており、排ガス中にもその量的な存在が反映されている。これに対して6環のPAHsに関しては、燃料中では検出されていないにもかかわらず、排ガス中から検出されたことになる。排ガス中のPAHsは燃料中のPAHsに強く依存しており²⁴⁾、燃料中のPAHsが燃焼過程で消費されずに排出される機構と燃焼反応過程で生成される機構²⁵⁾が考えられている²⁶⁾。両者の関係を調べるために行われた実験からは、前者が支配的であると推定されている^{26), 27)}。このことから、これらの高分子量のPAHsは燃料油中のアスファルテンなどのより高分子量の炭化水素が燃焼によって分解し生成される場合と、燃料油由来以外の要因で排ガス中に混在する場合が考えられる。

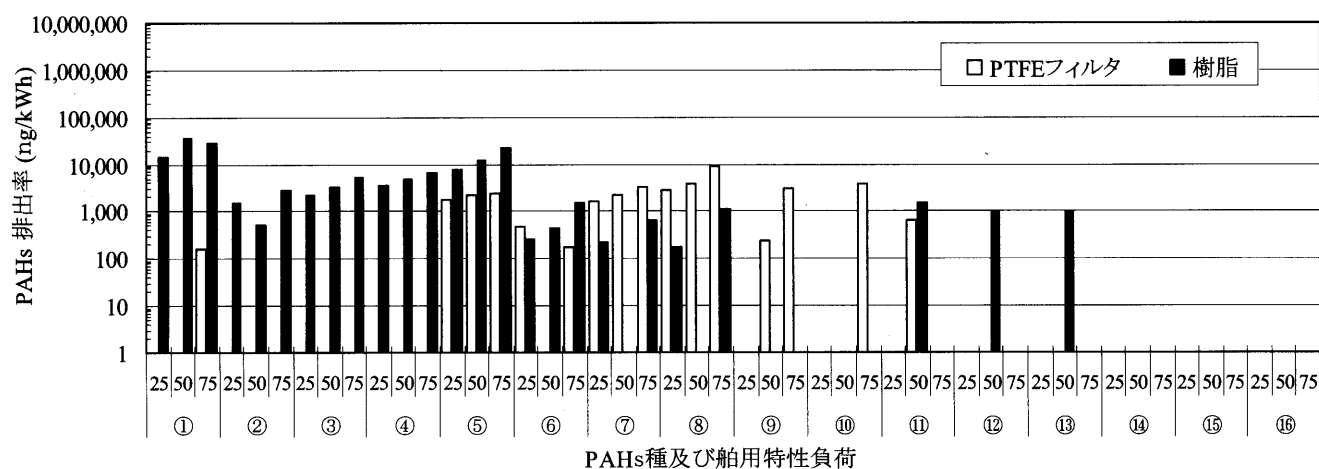


図3.3.3 A重油における排ガス流量あたりの各PAHs排出量(Aエンジン運転条件)

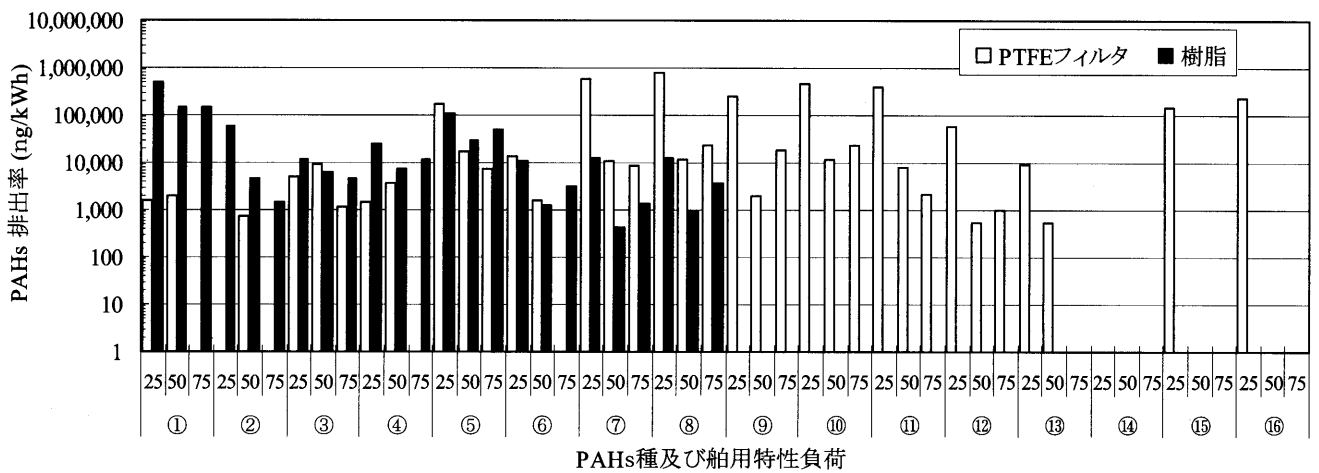


図 3.3.4 C 重油における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (A エンジン運転条件)

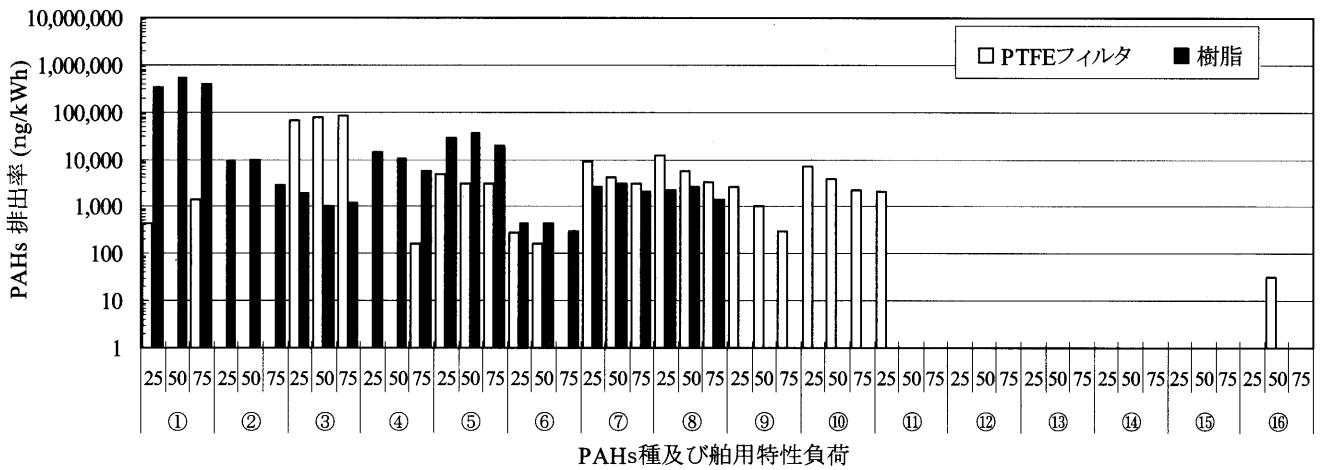


図 3.3.5 A 重油における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (B エンジン運転条件)

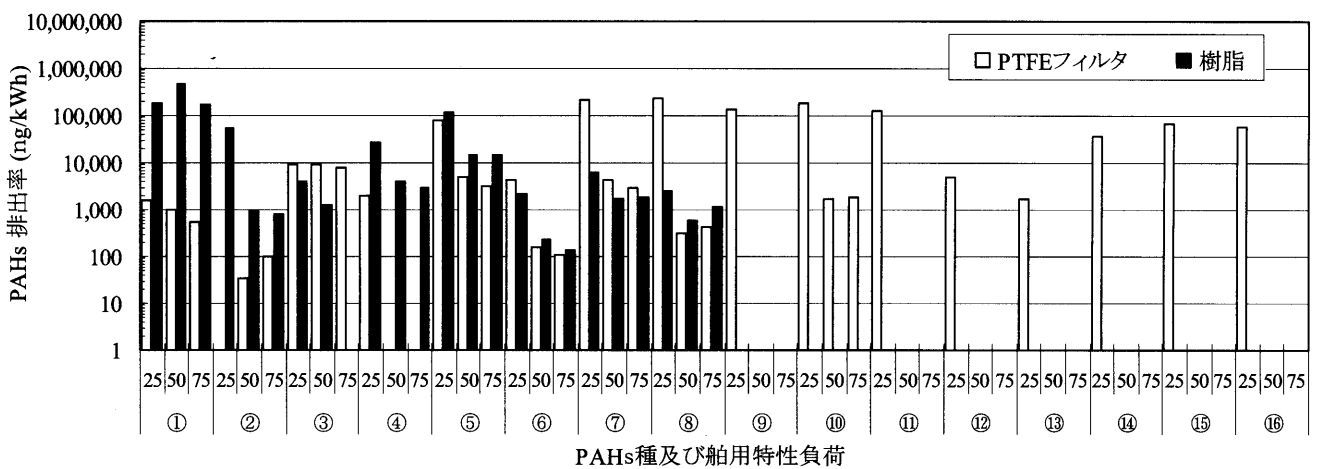


図 3.3.6 C 重油における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (B エンジン運転条件)

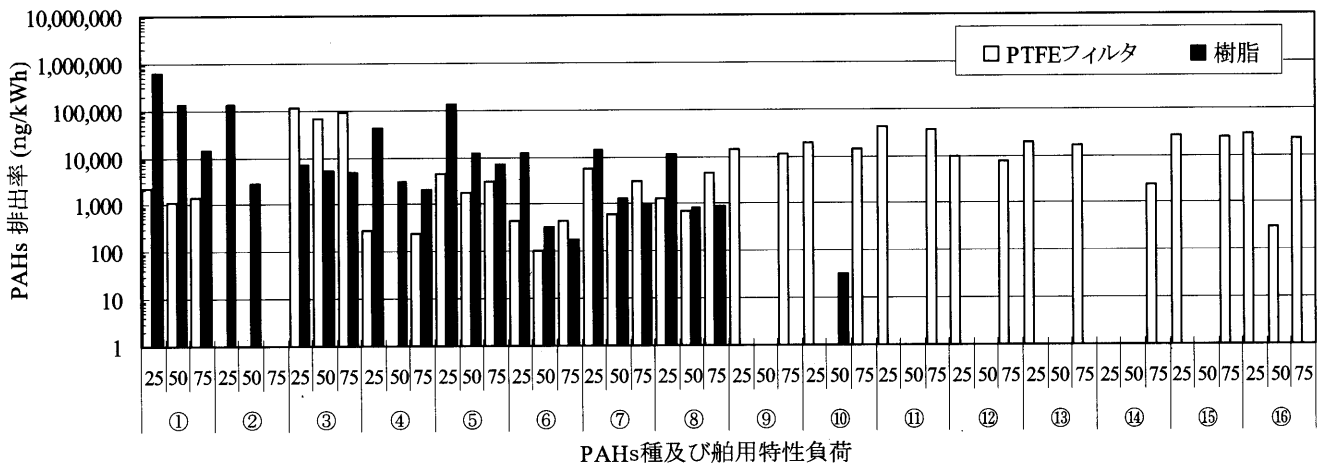


図 3.3.7 菜種油における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (B エンジン運転条件)

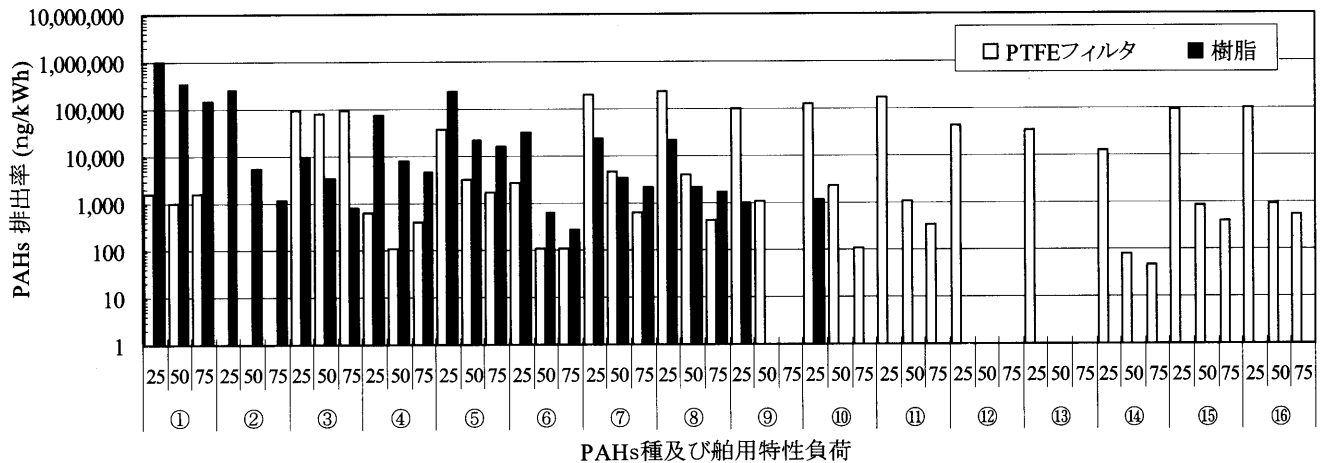


図 3.3.8 廃食油における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (B エンジン運転条件)

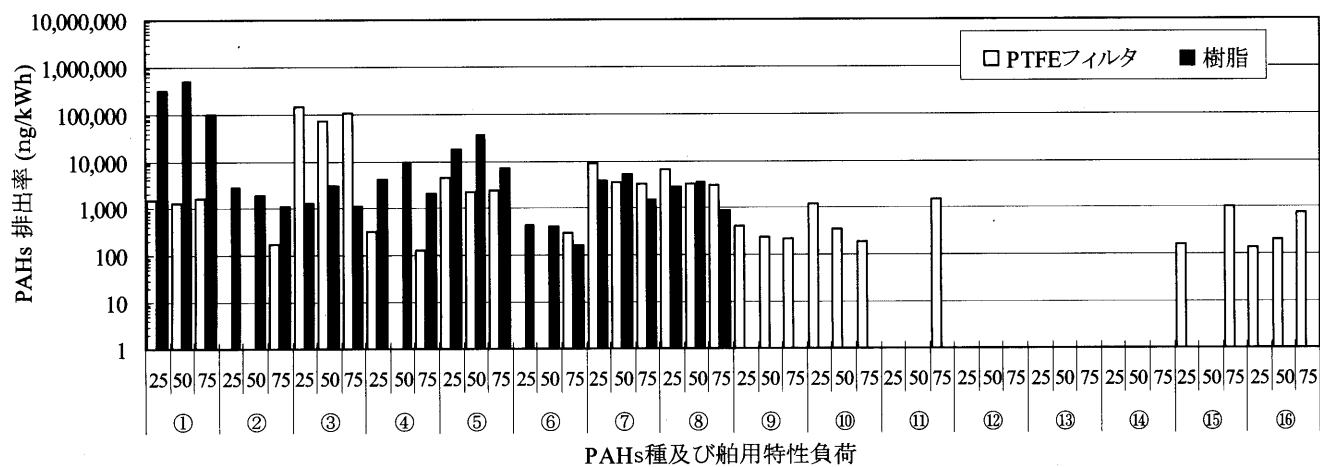


図 3.3.9 BDF における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (B エンジン運転条件)

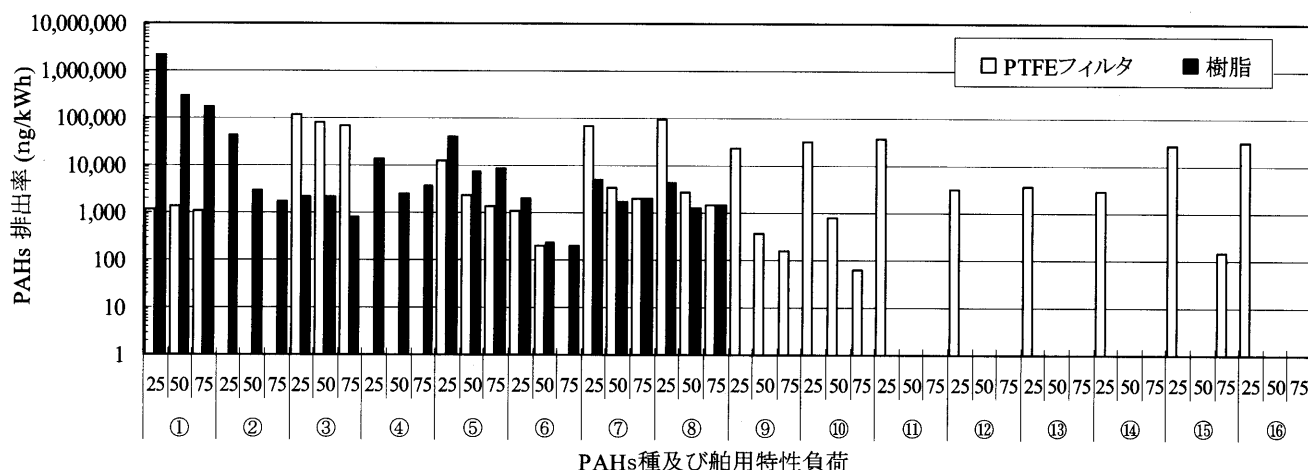


図 3.3.10 パーム油における排ガス流量あたりの各 PAHs 排出量 (B エンジン運転条件)

3.3.3 金属成分分析結果

各種燃料油の各負荷における石英フィルタで捕集した物質に対して XRF 分析を実施して P、S、Ca、V、Fe、Ni 及び Zn の金属成分について整理を行った。エンジン A 及び B の各負荷における A 重油及び C 重油の XRF 分析結果を図 3.3.11、エンジン B の各負荷における軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油の XRF 分析結果を図 3.3.12 に示す。

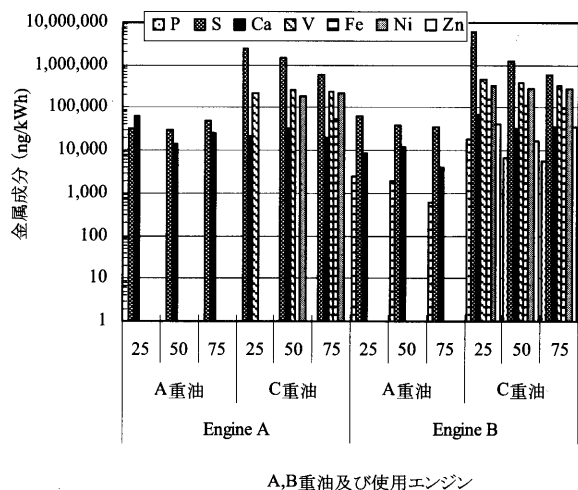


図 3.3.11 A 重油及び B 重油の排ガス中の金属成分

図 3.2.2 及び図 3.2.3 で示した各種燃料中に含まれている金属成分に関しては、排ガス中でも同様に検出されている。しかし、燃料中には含まれていない Ca が全ての燃料油の排ガス中から検出されている。このことから、排ガス中の Ca は燃料油由来ではないと考えられる。一方、図 3.2.2 に示した潤滑油中に Ca が含まれていることから、排ガス中で検出された Ca は潤滑油由来である可

能性が高いと推測される。本研究と同様に、排ガス中の Ca は潤滑油由来であるという報告¹⁸⁾や、PM 中の SOF には潤滑油由来の成分が多く含まれ²⁸⁾、PM の黒色 soot の主成分が潤滑油である可能性が高いという報告もあり²⁷⁾、潤滑油が PM 成分に影響している可能性が高いことが示唆されている。これらのことから、図 3.2.1 の A 重油及び C 重油中に含まれていなかった PAHs の 6 環のグループが排ガス中から検出された要因の一つとして、潤滑油の成分が影響した可能性が考えられる。また、軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油の燃料中に含まれていない成分が検出されているのも潤滑油の成分が影響した可能性が考えられ、図 3.3.7 から図 3.3.10 で検出された PAHs の中でも潤滑油由来の成分が含まれている可能性があると考えられる。今後潤滑油の分析を行い、詳細を検討していく必要があると思われる。

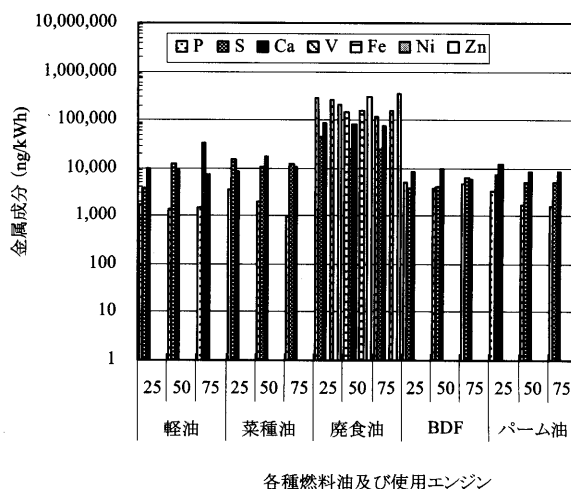


図 3.3.12 各種燃料の排ガス中の金属成分

4. まとめ

様々な燃料を用いて船用ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる PAHs16 物質及び金属成分について定量を行った。その結果、以下の内容がわかった。

- (1) A 重油及び C 重油ともに、25%負荷時が最もフィルタ捕集率が高く、高負荷になるにつれてフィルタ捕集物排出率が低下する傾向が見られた。
- (2) 樹脂に捕集された Total PAHs は、C 重油の 25%負荷を除けば、PTFE フィルタに捕集された Total PAHs より大きな値を示していることから、樹脂はガス化して PTFE フィルタを通過する PAHs を捕集できていることが示唆された。
- (3) 比較的分子量の低い Naphthalene (PAHs 番号①) から Pyrene (PAHs 番号⑧) までの PAHs は樹脂で多く捕集され、分子量の高い Benz(a)anthracene (PAHs 番号⑨) 以降の PAHs は、PTFE フィルタで多く捕集される傾向が見られた。
- (4) バイオ燃料は、燃焼性の悪化のため低負荷でのフィルタ捕集率が A 重油よりも高くなる。しかし C 重油よりは十分少ない。一方、Total PAHs においては低負荷で C 重油以上の排出量になり、Benz(a)anthracene (PAHs 番号⑨) 以降の PAHs が C 重油の結果と比べて多く排出されている。
- (5) 船用ディーゼルエンジンの排ガス中物質の石英フィルタへ捕集実験を行い XRF 分析により燃料由来の金属を確認した。さらに、軽油、菜種油、BDF 及びパーム油の中に存在しない Ca を検出したことから、これら石英フィルタに捕集した排ガス中物質は潤滑油由来の Ca の可能性が示唆された。
- (6) A 重油及び C 重油中に含まれない 6 環のグループが排ガス中で検出された要因としては、燃料油中のより高分子量の炭化水素が燃焼によって分解し生成される場合と、潤滑油に由来する可能性が示唆された。また、軽油、菜種油、廃食油、BDF 及びパーム油の結果では、燃料中に含まれていない成分が排ガス中に排出されていることから、今後、潤滑油についても詳細な分析を行い、潤滑油由来の排ガス中物質について検証することが課題と考える。

参考文献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 46 Diesel and Gasoline Exhausts and Some Nitroarenes (Last update 01/21/98)
- 2) ディーゼル排気微粒子リスク評価検討会, 平成 13 年度報告 (2002 年 3 月 5 日)
- 3) 石井, 月川: ディーゼル車走行規制と大気汚染の改善効果について, IATSS Review, 2004, 29-2, pp.117-123
- 4) 三矢ほか 5 名: ディーゼル車走行規制による自動車排出ガス中多環芳香族炭化水素等の低減効果について, 東京都環境科学研究所年報 2005, pp.55-63
- 5) 海洋政策研究財団 (財団法人シップ・アンド・オーシャン財団), 平成 19 年度船舶起源の粒子状物質 (PM) の環境影響に関する調査研究報告書, 2008
- 6) 環境省, 平成 23 年 3 月, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 23 年 3 月改訂)
- 7) K. Ravindra, et. al.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, Atmospheric Environment, 2008, 42, pp.2895-2921
- 8) J. S. Carlton, et al.: Marine exhaust emissions research programme, Lloyd's Register Engineering Services, London, 1995
- 9) D.A. Cooper: Exhaust emissions from high speed passenger ferries, Atmospheric Environment, 2001, 35, pp.4189-4200
- 10) D.A. Cooper, Exhaust emissions from ships at berth, Atmospheric Environment 37 (2003), pp.3817-3830
- 11) J. Schauer, et. al.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, Environmental Science and Technology, 1999, 33(10), pp.1578-1587
- 12) R. Westerholm, et. al.: Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile, Environmental Science and Technology, 1988, 22(8), pp.925-930
- 13) 中島ほか 5 名: 軽油性状のディーゼルエンジン排出物質への影響 (2): 燃料中の芳香族種類が排気中の粒子状物質と半揮発性物質の性状に及ぼす影響, 大気環境学会誌 33(4), 1998, pp.262-271
- 14) 今井ほか 6 名: 船用ディーゼル排ガス中に含まれる多環芳香族炭化水素類の分析, 日マリ学誌, 2011, 46-2, pp.99-104
- 15) 堀, 成澤: DI ディーゼルエンジンにおける PAH 排出に及ぼすエンジン負荷と換気温度の影響, 交通安全環境研究所平成 13 年度研究発表会資料 (2001)

- 16) 松本ほか 3 名：薄膜標準試料を用いた蛍光 X 線分析法による有害大気汚染物質(有害元素)の測定, 環境化学, 1998, 8-2, pp.267-274
- 17) 小島ほか 6 名：高精度化学分析による微量物質の定量－分析機器を利用した研究事例, 海上技術安全研究所報告, 2009, 9-2, pp.67-72
- 18) 大橋, 井亀：実験用船用ディーゼル機関における粒子状物質の計測, 海上技術安全研究所報告, 2008, 8-2, pp.197-202
- 19) 塚本：船舶からの PM 排出実態について, 日マリ学誌, 2007, 42-1, pp.31-34
- 20) 大橋ほか 5 名：排気希釈システム内のサルフェーと損出の定量評価, 日マリ学誌, 2010, 45-3, pp.415-420
- 21) 前田：船舶における PM の計測と生成機構, 日マリ学誌, 2007, 42-1, pp.23-30
- 22) 塚本ほか 3 名：船用ディーゼル機関の微粒子排出特性－4 ストローク高速機関と 2 ストローク低速機関の比較－, 日本船用機関学会誌, 1988, 33-4, pp.306-310
- 23) 関本, 吉村：大気環境中における多環芳香族炭化水素(PAH)の挙動, 佐賀県環境センター所報, 2006, 18, pp.39-44
- 24) 堀, 鈴木：ディーゼルエンジンから排出される多環芳香族炭化水素に及ぼす燃料性状と噴射圧力の影響について, 交通安全環境研究所平成 15 年度研究発表会資料, 2003
- 25) M. Frenklach : Reaction mechanism of soot formation in flames, Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, pp.2028-2037
- 26) 赤坂, 桜井：軽油性状が直噴ディーゼルエンジンからの大気汚染物質に及ぼす影響, 日本機械学会論文集 B 編, 1997, 63-607, pp.1091-1097
- 27) 小川：ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響(第 2 報)軽油特性とパティキュレート量の関係解析, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 1997, 32-2, pp.87-98
- 28) 石村ほか 4 名：熱重量分析法による PM 成分(SOF)の由来検討, 日マリ学誌, 2010, 45-4, pp.584-587