# 舶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

# Hirotomo 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.

## 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 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

## 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<sup>1)</sup>、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<sup>2)</sup>。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<sup>3),4)</sup>。

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<sup>5)</sup>、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<sup>6)</sup>。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」<sup>6)</sup>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 <sup>7)</sup>。特に舶用エンジンについては、 Lloyd's による調査<sup>8)</sup>や Cooper によるオンボード 計測 <sup>9),10)</sup>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 重油以外の燃料が舶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<sup>11)</sup>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<sup>13)</sup>はあるが、ここで は舶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舶用ディーゼルエンジ ンの排ガス中に含まれる PAHs<sup>14)</sup>及び金属成分 に関する研究を通じて、舶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種類の舶用 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 を舶用特性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、ミクロ電子天秤(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<sup>15)</sup>。 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<sup>16)</sup>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%
С	1.06
0	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、一般に舶用として使

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 <sup>(エンジンA)</sup>	A重油 <sup>(エンジンB)</sup>	C重油 <sup>(エンジンA)</sup>	C重油 <sup>(エンジンB)</sup>	菜種油	パーム油	廃食油	BDF	軽油	計量方法
密度(15℃)	kg/m3	866	874	972	974	922	916	923	885	822	JIS K2249
動粘度(50℃)	mm2/s	2.5	2.4	176.8	182.3	25.2	28.2	23.7	3.6	2.2	JIS K2283
流動点	°C	<-30.0	-32.5	-2.5	-7.5	-15.0	7.5	-7.5	-2.5	-22.5	JIS K2269.3
引火点	°C	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
С	wt%	87.5	86.8	87.1	85.9	77.4	76.4	77.2	76.5	85.4	ーキハビヨ
Н	wt%	12.9	12.5	10.7	11.0	12	11.9	11.7	12.3	14.2	元素分析計 (CHNO計)
Ν	wt%	0.11	0.18	0.28	0.26	0.08	0.25	0.11	0.14	0.11	ParkinElmer
О	wt%	0.6	<2.5	< 0.3	<2.5	10.7	11.5	11.1	10.7	<2.5	2400 [] Series
S	wt%	0.17	0.06	2.08	2.14	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	JIS K2541.8

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	-
Р	< 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	-
Мо	< 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	-

表 2.2.2 ICP 分析による使用燃料油中の金属成分

### 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。

포미	化入地名		ハマ旦	白星 /土、
<b></b>	化合物名	11.子式	分十重	正重17フ
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	$\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{10}$	166.2	166
(5)	Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	178.2	178
6	Anthracene	$C_{14}H_{10}$	178.2	178
$\overline{\mathcal{O}}$	Fluoranthene	$C_{16}H_{10}$	202.2	202
8	Pyrene	$\mathrm{C_{16}H_{10}}$	202.2	202
9	Benz(a)anthracene	$C_{18}H_{12} \\$	228.3	228
10	Chrysene	$C_{18}H_{12}$	228.3	228
1	Benzo(b)fluoranthene	$\overline{C_{20}}H_{12}$	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	$\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{14}$	278.3	278
(15)	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	$\overline{C}_{22}H_{12}$	276.3	276
(16)	Benzo(g,h,i)perylene	$C_{22}H_{12}$	276.3	276

表 2.3.1 測定対象の PAHs

**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<sup>17)</sup>。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。

抽出方法	項目	設定
高速溶媒 抽出法	温度 圧力 サイクル数 フラッシュ率 時間 抽出溶媒	100 ℃ 1500 pai 2 60% 20 分 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 抽出時間 抽出溶媒	5 16 時間 ジクロロメタン 200 mL

表 2.3.2 多環芳香族炭化水素類の抽出条件

## 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 一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。

	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	Не	真空
分析線	Κα	Κα
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

表 2.3.3 XRF の測定条件

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: C18H36O3)で2倍希釈し、オイルバ スにより溶融撹拌し、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。



#### ○C重油●石油学会標準試料

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<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>、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 清浄な空気で、一次捕集フィルタの直前において、 315K(42C)を超え、325K(52C)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黄酸化物、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<sup>18)</sup>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げているため、 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<sup>19)</sup>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は高い傾向にな 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<sup>12)</sup>。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。



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 イ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 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。



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 中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<sup>20)</sup>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<sup>21)</sup>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)及びに 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



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。

		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
	Р	3	3.5	<5	0.1
	Κ	-	0.4	-	1.3
	Са	<5	1.5	1	1.1
(g)	V	<1	-	32	41.7
ng/]	Cr	<1	0.0	<1	-
1)公	Mn	-	0.1	-	-
成	Fe	6	13.9	9	15.7
風	Со	-	0.1	-	-
14	Ni	<1	-	22	13.2
	Cu	<1	0.5	<1	4.3
	Zn	<1	1.4	1	57.0
	Мо	<1	-	<1	-
	Sn	<2	-	<2	-
	Ва	<1	-	<1	-
	Pb	<5	-	<5	-

## 表 3.2.1 ICP 分析と濃縮操作による 残渣の XRF 分析

## 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 PAHs16 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<sup>22)</sup>、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 CO<sub>2</sub> 削減の観点からバイオ燃 料を舶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ため、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<sup>23)</sup>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⑮) 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⑪) 及び Phenantherene

(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<sup>24)</sup>、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<sup>25)</sup>が考えられている<sup>26)。</sup> 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<sup>26),27)</sup>。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。



A,B重油及び使用エンジン



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 <sup>28)</sup>、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<sup>27)</sup>、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 の中にも 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。



54

## 4. まとめ

様々な燃料を用いて舶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、TotalPAHs 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) 舶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

 IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 46 Diesel and Gasoline Exhausts and Some Nitroarenes (Last update01/21/98)

- 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)
- 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),pp1578-1587
- 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: 舶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, pp99-104
- 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
- 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:実験用舶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:舶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-,日本舶用機関学会誌, 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-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-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