

コールドおよびウォームスタート時における 小型ガソリン車排出ガス中の有害成分排出実態の解明

村上 雅彦* 木下 輝昭 岡村 整 横田 久司
(*現・日本大学理工学部)

要 旨

近年の自動車排出ガス対策技術の進歩に伴い、ホット走行時の有害成分の排出は大幅に低減されつつある。その一方で冷間始動時及びコールド走行時の排出対策は十分とは言えず、特に一回当たりの走行距離が短く始動の回数が多い小型車の排出実態の解明においては、その影響が懸念されている。そこで、この期間における有害成分排出の影響とその実態の解明を目的に、使用過程の小型ガソリン車9台の台上試験について、通常の10・15モード及び11モード試験に加えてコールドスタートによる10・15モード(Cold10・15)及び暖機後のエンジン停止からの再始動によるウォームスタートによる11モード(Warm11)試験を行い、始動時排気及びコールド条件での走行における各有害成分(CO, NO_x, 低沸点を含むVOC類及びアルデヒド類)の排出について検討した。その結果、Cold10・15モードでは通常測定値と比較していずれの成分にも増加が見られた。特に炭化水素類(HC)の排出係数は約35倍と大きく増加し、その内の約97%が冷間始動時及びコールド走行期間に排出されていることがわかった。一方、11モードとWarm11モードの比較では、NO_xがウォームスタート時により高い排出係数を示した。さらに、始動時及びコールド走行時のVOC及びアルデヒド類(計56成分)の排出パターンを検討した。ホット走行時(10・15モード)の排気中には、直鎖アルカン類(60%)が最も多いのに対し、Cold10・15モードでは側鎖アルカン類(45%)とアルケン類(11%)の割合に大きな増加が見られ、芳香族及びアルデヒド類の割合には大きな変化はなかった。また11モードでのHC濃度の瞬時値及び累積値の変化から、HCは冷間始動時及び最初の加速時に全体の90%以上が排出されることがわかった。

キーワード： 自動車排出ガス、コールドスタート、ウォームスタート、CO、NO_x、HC、VOC

Effect of cold and warm start on Hazardous emission from In-use Gasoline Vehicles

MURAKAMI Masahiko*, KINOSHITA Teruaki, OKAMURA Hitoshi and YOKOTA Hisashi

* College of Science and Technology, Nihon University

Summary

To characterize the emission of hazardous from gasoline vehicles in the phase which operates in cold running phase with cold- or warm-start, CO₂, CO, NO_x, and Volatile Organic Compounds (VOC, 56 species) in exhaust of nine in-use gasoline vehicles were determined. In the exhaust of cold-start phase, emission factor of hydrocarbons (HC) was increased ca. 35-fold and ca. 97% of them originate start exhaust. CO and NO_x emission were increased ca. 4- and 2.5-fold, respectively. In the exhaust of warm-start phase, NO_x emission was slightly increased compared with cold-start phase, while both HC and CO were decreased. Emission pattern of VOC in the exhaust of cold-start phase was different from that of hot-running phase; while the cold-start exhaust contained isobutene, 2-methylbutane, propylene, 1-butene and t-2-butene with relatively high fraction, the hot-running phase exhaust contains heptane with higher fraction than others.

Keywords: cold-start, warm-start, vehicle exhaust gas, CO, NO_x, HC, VOC.

1. はじめに

現実の路上では走行条件や負荷の点で法定試験時と異なる状態での走行が見られ、自動車からの有害成分（炭化水素類（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）等）の排出抑制のための効果的な規制の実施や、有害成分排出の推計における“リアルワールド”の見地から問題となっている。その中の一つとして始動時の排気及び不十分な暖機状態での走行によるコールドスタートの影響が挙げられる。こうした条件の変化による燃費の低下¹⁾や排出される有害成分の組成や排出量の変化^{2), 3)}が報告されており、米国 EPA では、以前より冷間始動時の排気を含むコールドスタート及び短時間（10 分間）のエンジン停止後、再始動するウォームスタートフェイズを含む試験プロトコル FTP75 による試験が行われている。我が国では、新長期規制における小型車試験でコールドスタートを含む 11 モードを組み入れたコンバインモードが採用されるようになったが、上記のウォームスタートについては検討されていない。また、近年光化学オキシダントの原因物質として未規制物質を含めた揮発性有機化合物(VOC)の自動車からの排出が問題となっており、十分に暖機運転した後のホット走行時の VOC 排出パターンについては台上試験⁴⁾及びトンネル調査^{5), 6)}等によって検討されつつあるが、始動時排気中及びコールド走行時の VOC 排出については十分な検討が成されているとは言えない。

一方、東京都区内をはじめとする都市部における小型ガソリン車の使用形態では、一回の走行距離が短く（都内の自家用車の日走行距離の最多出現頻度は約 20km⁷⁾）コールド状態での走行の占める割合が高い上、比較的短時間の停車からの再始動の回数が多いため、自動車からの有害成分排出量全体におけるコールドスタート及び車両が完全に冷える前に始動されるウォームスタートの影響は無視できない。これに加えて、近年の排気浄化技術（燃焼管理や排気後処理等）の高度化に伴い、ホット走行時の有害成分の排出量は著しく低減されつつあるのに対し、冷間始動時及びコールド走行時の排出量低減については、始動性を高めるための濃い混合気の使用による排出量そのものの多さ、まだ暖まっていない燃焼室壁近傍での不完全な燃焼などの制御の難しさに加えて、触媒が十分な性能を発揮で

きる温度条件に達していない等の厳しい制約があり、十分に進んでいるとは言えない。そのため、低減対策が進んだ現在の車両では、有害成分排出量の中で冷間始動時の排出が占める割合がかなり高くなっており、その排出実態の解明が求められている。

しかし、台上試験においてコールドスタート試験を行う場合、運転停止から 6 時間以上の車両静置・冷却期間が必要なため、実際上測定は一日一回に限られる、試験車両を据え付けた状態でシャシダイナモのみを暖機する必要がある、等の現実的問題があり、時間が限られる使用過程車試験スケジュールの中で新たなコールドスタート試験を行うことは難しい。

そこで、始動時及びコールド走行時排気中の有害成分排出実態の解明を目的に、法定試験モードである 10・15 モード（始動時排気を含まず、ホット状態での試験）と 11 モード試験（コールドスタートが規定されており、現行規制でのコールドスタート影響の評価に用いられている）を軸として、新たにエンジン停止後に再始動（ウォームスタート）して 11 モード試験を行う“Warm 11”とコールドスタートで 10・15 モード試験を行う“Cold 10・15”を加え、これらの条件での各有害成分の排出と未規制物質を含む VOC56 成分の排出パターンについて比較・検討した。

2. 調査方法

(1) 調査車種及び試験方法

ア 測定対象車種

測定車両（小型ガソリン車 9 台）の主な諸元を表 1 に示す。いずれも使用過程車で排出ガスの測定値は規制値を十分に下回る良好な状態の車両である。

イ 試験方法

シャシダイナモメータ上で実車を走行させ、その希釈排出ガスを測定した。試験時の等価慣性重量は最大積載量の記載のある車両は 1/2 積載条件とし、試験室内の空気及び希釈空気は 25 °C、湿度 50 %とした。

試験は通常の 11 モードおよび 10・15 モード試験に加えて、“ウォームスタート 11 モード (Warm 11)”と“コールドスタート 10・15 モード (Cold 10・15)”試験を行った。Warm 11 では通常試験後に 60 km/h 定速で 10 分間の暖機を行ったのち、10 分間エンジンを停止させてからエンジンを再始動して 11 モードの走行試験

表1 測定対象車両の主要緒元

| ID | 型式 | 用途/形状 | エンジン型式 | 総排気量 (cc) | 最高出力 | 等価慣性重量 (kg) | 車両総重量 (kg) | 排ガス対策 | 規制年度 |
|------|-------------|--------------|--------|-----------|---------------|-------------|------------|-------|-----------------------------|
| UA1 | UA-UCF31 | 乗用/箱型 | 3UZ | 4, 292 | 206kW/5600rpm | 2, 000 | 2, 105 | 三元触媒 | H12年規制、且つH12年基準排出ガス75%低減レベル |
| UA2 | UA-ES1 | 乗用/箱型 | D15B | 1, 493 | 77kW/5800rpm | 1, 250 | 1, 355 | 三元触媒 | H12年規制、且つH12年基準排出ガス75%低減レベル |
| UA3 | UA-E51 | 乗用/ステーションワゴン | VQ35 | 3, 498 | 177kW/6000rpm | 2, 000 | 2, 430 | 三元触媒 | H12年規制、且つH12年基準排出ガス75%低減レベル |
| LC1 | LC-VPE25 | 貨物/バン | KA20 | 1, 998 | 88kW/5200rpm | 2, 250 | 3, 075 | 三元触媒 | H13年規制、且つH12年基準排出ガス50%低減レベル |
| CBF1 | CBF-VW11 | 貨物/バン | QG18 | 1, 760 | 92kW/5600rpm | 1, 500 | 1, 810 | 三元触媒 | H17年規制且つ排出ガス50%低減レベル |
| CBA1 | CBA-RF3 | 乗用/ステーションワゴン | K20A | 1, 998 | 118kW/6500rpm | 1, 750 | 1, 970 | 三元触媒 | H17年規制、且つ排出ガス50%低減レベル |
| DBA1 | DBA-ZC11S | 乗用/箱型 | M13A | 1, 328 | 67kW/6000rpm | 1, 250 | 1, 295 | 三元触媒 | H17年規制、且つ排出ガス75%低減レベル |
| DBA2 | DBA-BZ11 | 乗用/ステーションワゴン | CR14 | 1, 386 | 72kW/5600rpm | 1, 250 | 1, 345 | 三元触媒 | H17年規制、且つ排出ガス75%低減レベル |
| DBA3 | DBA-NZE121G | 乗用/ステーションワゴン | 1N2 | 1, 496 | 81kW/6000rpm | 1, 220 | 1, 385 | 三元触媒 | H17年規制、且つ排出ガス75%低減レベル |

を行い、Cold 10・15 では、エンジン停止から 6 時間以上室温で静置した車両について、本測定開始 25 秒前にエンジンを始動して 10・15 モードの走行試験を行った。これらについては、始動時の排気を含めて測定およびサンプリングを行った。

(2) 自動車排出ガスの試料採取及び測定

ア 試料採取及び測定

希釈排出ガス中の CO、CO₂ および NO_x 濃度は、希釈排出ガスの一部をテドラーバッグ内に採取した後、自動測定装置によって測定した。THC 濃度は希釈排出ガス中の濃度を直接自動測定した。

炭化水素類及びアルデヒド類は既報⁸⁾の方法により捕集管により採取し、それぞれ GC-MS (島津製作所製 QP-5050A) 及び高速液体クロマトグラフ法 (島津製作所製 LC10) を用いて分離・測定した。低沸点炭化水素 5 成分 (エタン, エチレン, アセチレン, プロパンおよびプロピレン) は、テドラーバッグに捕集した希釈排出ガスから既報⁹⁾の方法で測定した。

また各成分の排出量は、測定した排出ガス中濃度の値から同様に測定した希釈空気中濃度 (ブランク) の値を差し引いて求めた。

3. 結果

(1) HC, CO および NO_x 排出係数の比較

今回測定した 9 台の小型ガソリン車について HC, CO および NO_x の試験期間全体での平均排出係数に対するコールドスタートの影響について検討した。

表2 HC, CH₄, CO および NO_x の平均排出係数、コールド時増加分とそのコールド時排出係数中の分率

| 成分 | 10・15 mode | | | | 11 mode | |
|-------------------------|--------------|------------|----------|-------------------------|---------|-----------|
| | Normal 10・15 | Cold 10・15 | Cold 増加分 | Cold 分率 (Cold 増加分/Cold) | Warm 11 | Normal 11 |
| HFID (HC) (mg/km) | 2.2 | 71.7 | 69.5 | 0.97 | 65.3 | 352.3 |
| CH ₄ (mg/km) | 0.2 | 7.5 | 7.3 | 0.98 | 15.2 | 37.7 |
| CO (g/km) | 0.26 | 1.16 | 0.90 | 0.78 | 2.06 | 6.31 |
| NO _x (g/km) | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.59 | 0.24 | 0.20 |

ア 10・15 モードおよび Cold 10・15 モードの比較

今回測定した 9 台について得られた各成分 (フレームイオン化検出器 (FID) で自動測定した炭化水素 (HC), メタン (CH₄), CO および NO_x) の排出係数の全車平均を表 2 に示す。また 10・15 モードについては各成分の Cold 時増加分 (Cold 10・15 試験値から通常試験値を引いたもの) と Cold 分率 (各炭化水素成分増加分を Cold 10・15 試験値で割ったもの) を併記した。

まず 10・15 モードと Cold 10・15 の各排出係数を比較した。10・15 モードの通常試験値は始動時の排気を含まず、十分な暖機後のホット走行時の値であるのに対し、Cold 10・15 試験値は冷間始動時の排気を含むため、両者の違いは冷間始動時とホット状態に移行するまでのコールド走行時の排気を反映している。

各成分の Cold 10・15 の排出係数は、通常試験値に対して HC で約 35 倍、メタンで 45 倍、CO で約 4 倍、NO_x で約 2.5 倍、と、いずれも通常試験値を大きく上

回っており、冷間始動時とコールド走行期間により多くの有害成分が排出されていることが分かる。中でもHC およびメタンの増加が著しく、これは触媒が十分な活性を示す温度に達していないことに加えて始動性を担保するためにリッチな空燃比での燃料噴射が行われること、またエンジン本体が冷えていることによる不完全な燃焼に起因すると考えられる。

また、両測定値の差であるコールド増加分のコールド試験値全体に対する割合を示す Cold 分率(表 2)は、HC で 0.97, メタンで 0.98 となり、コールド試験時の炭化水素類の排出量の大部分が始動時およびコールド走行時に排出されていることが分かった。これに対して、CO で 0.78, NO_x では 0.58 と、HC に比較するとその割合は低く、コールドスタートの影響は HC よりも幾分低いことが分かった。

イ 11 モードおよび Warm11 モードの比較

次にコールドスタートによる通常の 11 モード試験値と、暖機後エンジンを 10 分間停止させ、再始動させるウォームスタートにより 11 モード試験を行った“Warm 11”の結果を比較した(表 2)。両者とも始動時の排気を含んでいるためその差は上述の 10・15 モードよりも小さく、特に HC 及びメタンについてはコールドスタートによる通常試験値はウォームスタート時のそれぞれ約 5 倍及び約 2.5 倍となり、その比は 10・15 モードの場合に比べてそれぞれ 1/7 及び 1/18 程度と大幅に小さくなった。また CO に関してはコールドスタートによる通常試験値がウォームスタート時の約 3 倍と、10・15 モードの場合とほぼ同じ比を示した。

これに対して、NO_x では逆に通常試験値がウォームスタート時の約 0.8 倍とコールド状態の方が低い排出係数を示した。「大気改善のための自動車・燃料等の技術開発プログラム (Japan clean air program: JCAP)」の技術報告書¹⁰⁾では、ガソリン車 2 台の測定結果から再始動時の自動車から排出される各有害成分の排出係数に停止時間(ソーク時間)が与える影響を検討し補正係数を求めているが、他の成分がソーク時間とともに再始動時の排出係数が減少するのに対し、NO_x の排出係数は停止後約 2 時間程度まではソーク時間とともにコールドスタート時の排出係数よりも低くなっており、今回測定した車両の全体的傾向と一致している。

この NO_x の特異的な挙動は、コールドスタート状態では他の成分と同様に NO_x の触媒での分解効率は十分ではないもののエンジン温度が低いため燃焼過程での発生量そのものが少ないのに対し、短いソーク時間でのウォームスタートではエンジン温度がまだ高いために発生量が多いことに加えて、触媒の温度低下による影響が現れたことに起因するものと思われる。

いずれにせよ、短時間のエンジン停止～再始動は、小型車の使用形態では比較的多く見られる(給油、配達および買い物など)事を考慮すると、NO_x の排出に無視できない影響を持つと考えられる。

(2) コールドスタート時の VOC 排出パターン

ア 排出される VOC の種類別割合の比較

コールドスタート時に排出される VOC 各成分の THC 比および排出パターンについては、これまでに殆ど報告されておらず、優先取り組み物質および PRTR 対象物質に指定されている 11 成分の THC 比について環境省 PRTR 報告書¹¹⁾の参考として記載されている程度に留まる。

そこで、通常の 10・15 モードと Cold10・15 および 11 モードと Warm 11 における VOC およびアルデヒド類 56 成分の排出係数を求めて全炭化水素の排出係数に対する割合(THC 比)算出し、これを比較することでホット走行時との違いについて考察した。なお、THC 比の算出は木下らの方法¹²⁾に従い、捕集して GC/MS 等で測定した各成分の排出係数の総和を THC として、これに対する各成分の割合として求めた。今回測定した 9 台について得られた THC 比(各成分の全炭化水素に対する比)および VOC 各成分の排出係数の全車平均を表 3 に示す。各車の排気量はそれぞれ異なり排出係数自体は大きなばらつきを持つため、排出パターンの目安として、全車平均とした。10・15 モードについては、前項同様に各成分の Cold 時増加分、Cold 分率を併記した。

冷間始動時およびコールド走行時に排出される成分のパターンを推定するため、各成分の排出係数について Cold10・15 の測定値から 10・15 モードでの値を差し引いたコールドスタート増加分と通常の 10・15 モードでの炭化水素の種類別成分比率を示す(図 1)。

ホット走行のみの 10・15 モードの排気中には、直鎖

表3 ガソリン車9台の平均排出係数、平均THC比および平均排出係数のコールド増加分とそのコールド時排出係数中の分率

| ID# | 分類 | 化合物 | 10・15 mode | | | | | | 11 mode | | | | |
|-------------------|------------------|------------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------------|-----------------|-----------|-----------------|-------|
| | | | Normal 10・15 | | Cold 10・15 | | Cold増加分 | | Warm 11 | | Normal 11 | | |
| | | | 排出係数 (mg/km) | THC比 | 排出係数 (mg/km) | THC比 | 排出係数 (mg/km) | THC比 | Cold分率 (Cold増加分/Cold) | 排出係数 (mg/km) | THC比 | 排出係数 (mg/km) | THC比 |
| 1 | アルデヒド | Folmaldehyde | 0.03 | 0.6% | 0.45 | 0.6% | 0.42 | 0.5% | 0.92 | 0.05 | 0.4% | 0.44 | 0.3% |
| 2 | | Acetaldehyde | 0.03 | 0.5% | 0.33 | 0.4% | 0.30 | 0.4% | 0.91 | 0.05 | 0.4% | 0.51 | 0.3% |
| 3 | | Acrolein | ND | 0.0% | ND | 0.0% | ND | 0.0% | - | ND | ND | 0.00 | 0.0% |
| 4 | | Aceton | 0.02 | 0.4% | 0.35 | 0.4% | 0.33 | 0.4% | 0.93 | 0.06 | 0.5% | 0.44 | 0.3% |
| 5 | | Propionaldehyde | 0.00 | 0.1% | 0.00 | 0.0% | 0.00 | 0.0% | 0.10 | 0.00 | 0.0% | 0.00 | 0.0% |
| 6 | | Crotonaldehyde | 0.00 | 0.1% | 0.00 | 0.0% | 0.00 | 0.0% | 0.09 | 0.00 | 0.0% | 0.00 | 0.0% |
| 7 | | Butylaldehyde | 0.02 | 0.4% | 0.07 | 0.1% | 0.05 | 0.1% | 0.69 | 0.01 | 0.1% | 0.05 | 0.0% |
| 8 | | Benzaldehyde | 0.01 | 0.3% | 0.02 | 0.0% | 0.00 | 0.0% | 0.13 | 0.02 | 0.1% | 0.02 | 0.0% |
| 9 | アルケン (含アセチレン) | Acetylene | ND | 0.0% | 0.07 | 0.1% | 0.07 | 0.1% | 1.00 | 0.00 | 0.0% | 0.40 | 0.2% |
| 10 | | Ethylene | ND | 0.0% | 0.40 | 0.5% | 0.40 | 0.5% | 1.00 | 0.02 | 0.2% | 0.69 | 0.4% |
| 11 | | Propylene | 0.02 | 0.3% | 2.63 | 3.2% | 2.61 | 3.4% | 0.99 | 0.13 | 1.0% | 4.49 | 2.7% |
| 12 | | 1-Butene | 0.02 | 0.4% | 2.09 | 2.6% | 2.07 | 2.7% | 0.99 | 0.86 | 6.5% | 16.70 | 10.1% |
| 13 | | 1,3-Butadiene | 0.06 | 1.1% | 0.31 | 0.4% | 0.25 | 0.3% | 0.81 | 0.01 | 0.1% | 0.49 | 0.3% |
| 14 | | t-2-Butene | 0.05 | 0.9% | 0.98 | 1.2% | 0.93 | 1.2% | 0.95 | 0.44 | 3.4% | 8.71 | 5.3% |
| 15 | | c-2-Butene | 0.02 | 0.4% | 0.98 | 1.2% | 0.96 | 1.3% | 0.98 | 0.15 | 1.1% | 7.87 | 4.8% |
| 16 | | 1-Pentene | ND | 0.0% | 0.24 | 0.3% | 0.24 | 0.3% | 1.00 | 0.01 | 0.1% | 0.33 | 0.2% |
| 17 | | 2-Methyl-1,3-butadiene | 0.00 | 0.1% | 0.23 | 0.3% | 0.23 | 0.3% | 0.99 | 0.00 | 0.0% | 0.26 | 0.2% |
| 18 | | t-2-Pentene | 0.02 | 0.3% | 0.24 | 0.3% | 0.23 | 0.3% | 0.92 | 0.07 | 0.5% | 0.45 | 0.3% |
| 19 | | c-2-Pentene | 0.01 | 0.2% | 0.26 | 0.3% | 0.25 | 0.3% | 0.96 | 0.02 | 0.2% | 0.32 | 0.2% |
| 20 | | 2-Methyl-1-pentene | 0.01 | 0.3% | 0.02 | 0.0% | 0.01 | 0.0% | 0.43 | 0.02 | 0.1% | 0.03 | 0.0% |
| 21 | 芳香族 | Benzene | 0.08 | 1.5% | 3.09 | 3.8% | 3.01 | 4.0% | 0.97 | 0.94 | 7.2% | 4.59 | 2.8% |
| 22 | | Toluene | 0.74 | 13.7% | 9.67 | 11.9% | 8.93 | 11.8% | 0.92 | 1.30 | 9.9% | 26.03 | 15.8% |
| 23 | | Ethylbenzene | 0.07 | 1.3% | 2.24 | 2.8% | 2.17 | 2.9% | 0.97 | 0.12 | 0.9% | 3.72 | 2.3% |
| 24 | | p,m-xylene | 0.08 | 1.4% | 1.83 | 2.3% | 1.75 | 2.3% | 0.96 | 0.19 | 1.4% | 5.42 | 3.3% |
| 25 | | Styrene | 0.01 | 0.2% | 0.29 | 0.4% | 0.27 | 0.4% | 0.96 | 0.01 | 0.1% | 0.22 | 0.1% |
| 26 | | o-Xylene | 0.05 | 0.9% | 2.44 | 3.0% | 2.39 | 3.2% | 0.98 | 0.11 | 0.8% | 3.41 | 2.1% |
| 27 | | Isopropylbenzene | 0.01 | 0.1% | 0.09 | 0.1% | 0.09 | 0.1% | 0.94 | 0.01 | 0.0% | 0.09 | 0.1% |
| 28 | | Propylbenzene | 0.01 | 0.2% | 0.47 | 0.6% | 0.46 | 0.6% | 0.98 | 0.02 | 0.2% | 0.49 | 0.3% |
| 29 | | 1,3,5-Trimethylbenzene | 0.04 | 0.8% | 2.31 | 2.8% | 2.26 | 3.0% | 0.98 | 0.07 | 0.5% | 2.30 | 1.4% |
| 30 | | 1,2,4-Trimethylbenzene | 0.04 | 0.8% | 1.75 | 2.2% | 1.71 | 2.3% | 0.98 | 0.06 | 0.5% | 2.16 | 1.3% |
| 31 | 側鎖アルカン | i-butane | 0.14 | 2.7% | 14.20 | 17.5% | 14.10 | 18.5% | 1.00 | 1.61 | 12.2% | 23.48 | 14.2% |
| 32 | | 2-Methylbutane | 0.13 | 2.4% | 7.77 | 9.6% | 7.64 | 10.1% | 0.98 | 1.67 | 12.7% | 8.05 | 4.9% |
| 33 | | 2,2-Dimethylbutane | 0.01 | 0.2% | 0.48 | 0.6% | 0.47 | 0.6% | 0.98 | 0.10 | 0.7% | 1.14 | 0.7% |
| 34 | | 2,3-Dimethylbutane | 0.07 | 1.3% | 0.63 | 0.8% | 0.56 | 0.7% | 0.89 | 0.11 | 0.9% | 1.37 | 0.8% |
| 35 | | 2-Methylpentane | 0.05 | 0.9% | 2.98 | 3.7% | 2.93 | 3.9% | 0.98 | 0.25 | 1.9% | 6.92 | 4.2% |
| 36 | | 3-Methylpentane | 0.06 | 1.0% | 2.42 | 3.0% | 2.37 | 3.1% | 0.98 | 0.28 | 2.1% | 4.83 | 2.9% |
| 37 | | 2,4-Dimethylpentane | 0.00 | 0.0% | 0.27 | 0.3% | 0.27 | 0.4% | 1.00 | 0.00 | 0.0% | 0.46 | 0.3% |
| 38 | | 2-Methylhexane | 0.02 | 0.4% | 1.78 | 2.2% | 1.76 | 2.3% | 0.99 | 0.13 | 1.0% | 2.73 | 1.7% |
| 39 | | 2,3-Dimethylpentane | 0.02 | 0.4% | 0.35 | 0.4% | 0.33 | 0.4% | 0.94 | 0.06 | 0.5% | 0.93 | 0.6% |
| 40 | | 3-Methylhexane | 0.04 | 0.8% | 2.08 | 2.6% | 2.04 | 2.7% | 0.98 | 0.16 | 1.2% | 3.52 | 2.1% |
| 41 | | 2,2,4-Trimethylpentane | ND | 0.0% | 0.13 | 0.2% | 0.13 | 0.2% | 1.00 | 0.02 | 0.1% | 0.14 | 0.1% |
| 42 | | 2,3,4-Trimethylpentane | ND | 0.0% | 0.07 | 0.1% | 0.07 | 0.1% | 1.00 | 0.00 | 0.0% | 0.05 | 0.0% |
| 43 | | 2-Methylheptane | ND | 0.0% | 0.74 | 0.9% | 0.74 | 1.0% | 1.00 | 0.03 | 0.2% | 1.01 | 0.6% |
| 44 | | 3-Methylheptane | 0.01 | 0.1% | 0.86 | 1.1% | 0.86 | 1.1% | 0.99 | 0.02 | 0.1% | 1.11 | 0.7% |
| 45 | 環状アルカ | Cyclopentane | 0.02 | 0.3% | 0.23 | 0.3% | 0.22 | 0.3% | 0.93 | 0.02 | 0.2% | 0.21 | 0.1% |
| 46 | | methylcyclopentane | 0.03 | 0.5% | 0.87 | 1.1% | 0.85 | 1.1% | 0.97 | 0.08 | 0.6% | 1.43 | 0.9% |
| 47 | | Cyclohexane | 0.07 | 1.3% | 0.23 | 0.3% | 0.16 | 0.2% | 0.70 | 0.00 | 0.0% | 0.50 | 0.3% |
| 48 | | Methylcyclohexane | 0.02 | 0.4% | 0.88 | 1.1% | 0.86 | 1.1% | 0.98 | 0.14 | 1.0% | 1.41 | 0.9% |
| 49 | 直鎖アルカン | Ethane | ND | 0.0% | 0.75 | 0.9% | 0.75 | 1.0% | 1.00 | 0.23 | 1.7% | 0.86 | 0.5% |
| 50 | | Propane | ND | 0.0% | 0.15 | 0.2% | 0.15 | 0.2% | 1.00 | 0.06 | 0.5% | 0.19 | 0.1% |
| 51 | | n-butane | ND | 0.0% | 0.72 | 0.9% | 0.72 | 0.9% | 1.00 | 0.22 | 1.6% | 1.15 | 0.7% |
| 52 | | Pentane | ND | 0.0% | 2.57 | 3.2% | 2.57 | 3.4% | 1.00 | 0.95 | 7.2% | 4.87 | 3.0% |
| 53 | | Hexane | 0.04 | 0.8% | 1.68 | 2.1% | 1.64 | 2.2% | 0.97 | 0.17 | 1.3% | 2.90 | 1.8% |
| 54 | | Heptane | 3.15 | 58.1% | 3.86 | 4.8% | 0.71 | 0.9% | 0.18 | 2.01 | 15.3% | 4.34 | 2.6% |
| 55 | | Octane | 0.01 | 0.2% | 0.45 | 0.5% | 0.43 | 0.6% | 0.97 | 0.02 | 0.1% | 0.41 | 0.2% |
| 56 | | Nonane | 0.03 | 0.6% | 0.20 | 0.2% | 0.17 | 0.2% | 0.84 | 0.05 | 0.4% | 0.17 | 0.1% |
| VOC合計 (mg/km) | | | 5.27 | — | 81.22 | — | 75.95 | — | 0.94 | 13.15 | — | 164.84 | — |
| HFID (HC) (mg/km) | | | 2.2 | — | 71.7 | — | 69.5 | — | 0.97 | 65.3 | — | 352.3 | — |

* ID#および物質名網掛け: 優先取り組み物質 物質名のみ網掛け: PRTR対象物質

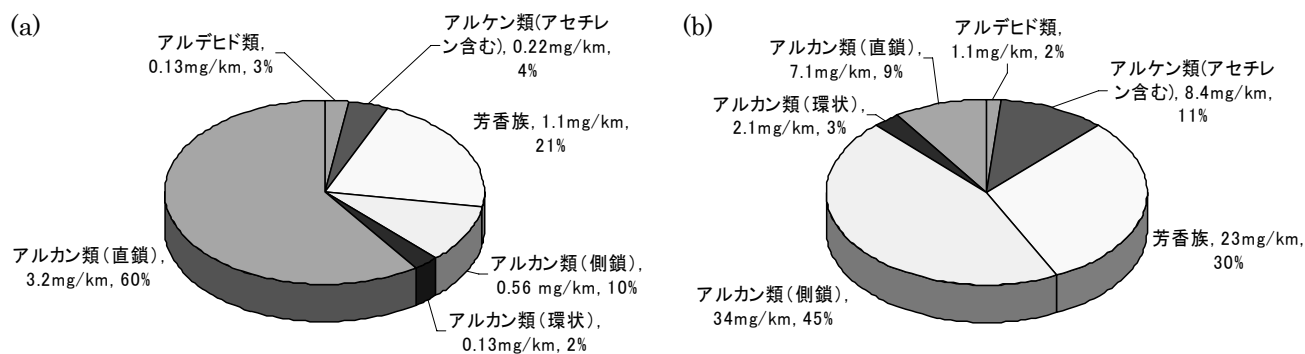


図1 VOC成分の種類別排出係数と割合(10・15モード(a)及びCold10・15モード時増加分(b))

アルカン類(60%)が最も多く、次いで芳香族(21%)、側鎖アルカン類(10%)、アルケン類(4%)、環状アルカン類(2%)およびアルデヒド類(3%)であったのに対し、コールド時増加分には特異的に側鎖アルカン類(45%)が多く、次いで芳香族(30%)、アルケン類(11%)、直鎖アルカン類(9%)、環状アルカン類(3%)およびアルデヒド類(2%)の順となり、始動時排気には側鎖アルカン類およびアルケン類が高い割合(排出係数で通常測定時のそれぞれ約6倍および約3倍)で含まれることがわかった。

このコールド時増加分にみられる傾向は、今回測定した10・15モード以外のモード(いずれも始動時排気を含む)に共通していることから、始動時に排出されるVOC組成の特徴を反映していると考えられる。

イ 個別VOC成分の排出パターン

始動時排気を含むモードで高いTHC比を示す個々の成分としては、アルケン類ではプロピレン、1-ブテン、t-2-ブテン及びc-2-ブテンが挙げられる。アルケン類の中でジエンである1,3-ブタジエンは逆に通常測定時の方が高いTHC比を示し、ホット走行時の排出割合が高いものと思われる。

また、側鎖アルカン類ではi-ブタン、2-メチルブタンが特に高い比率を示す。また、側鎖アルカン類では、主骨格の炭素数が少ないもの及び置換数の少ないもの(mono > di > tri)ほど高い比率を示す傾向を示した。

これに対して、環状アルカン類及び健康・環境影響が大きくPRTR対象物質が多く含まれる芳香族及びアルデヒド類の割合は、始動時排気およびコールド走行の有無にかかわらず大きく変化しない事が判った。以上の成分についてのCold分率は、上述のHC全量の場合と同様に0.95(95%)以上の値を示し、その殆

どが始動時に排出されていることが判る。

また、コールド時に対してホット走行時の排出割合が高い直鎖アルカン類の中ではヘプタンとノナンがあり、特異的にヘプタンの含有量が多い。これは始動時排気を含むもののホット状態での走行の割合が高いWarm11モードにおいても同様に高い値を示している(表3)ことから、始動時よりもエンジンおよび触媒が十分暖まった状態で生成排出されやすいものと思われる。

(3) HC瞬時値の検討

ア HC濃度瞬時値及び累計値の変化

11モード及びWarm11モードでの希釈排出ガス中の各成分濃度(排出係数に比例する)を1秒ごとに測定した瞬時値とその変化から、コールドスタートの影響について検討した。また11モードは冷間始動を含む50秒間の停止の後、同じ走行パターンのフェイズ(120秒間、走行距離約1km)の4回繰り返して構成されているため、スタート(0~49秒後)及びフェイズ1~4(以後各120秒間ずつ)に区分し、各区間の排出量について考察した。一例としてDBA1車の11モード及びWarm11モードでのHC濃度の瞬時値及び累積値(瞬時値と同じ軸にプロットするため1/50とした)と車速の時間変化を示す(図2)。

コールドスタートによる11モードにおけるHCの排出は一般的には未燃燃料由来の成分が多く、触媒が十分暖まっていない始動時に最も多く、その後徐々にホット走行状態に収束すると考えられる。今回の測定でも殆どの車両にこのパターンが見られ、始動時に最も大きなピークが、次に大きなピークがフェイズ1の最初の加速時に現れた後に徐々に低下して定常状態に

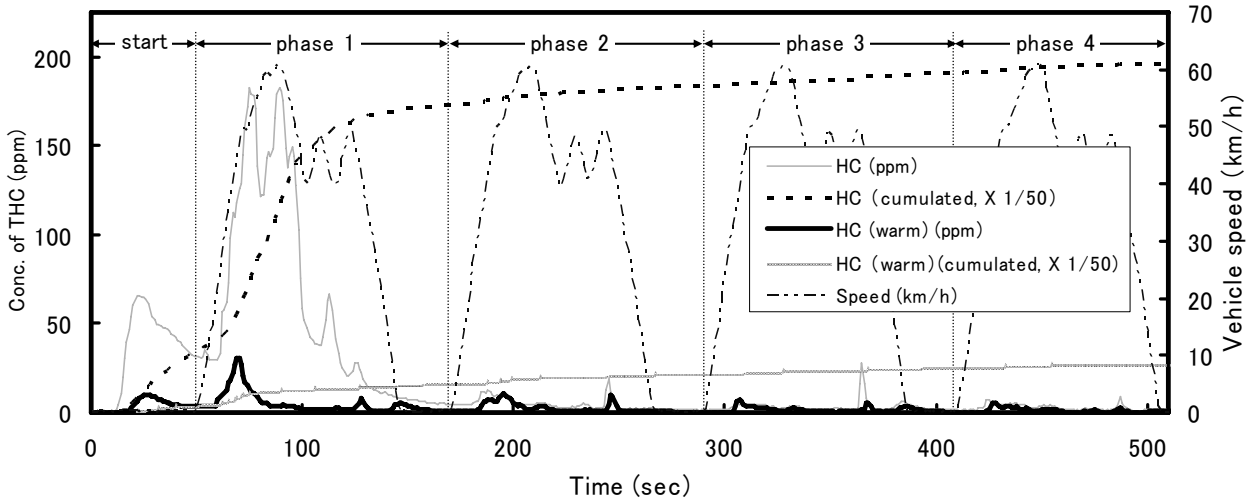


図2 DBA1車における11モード、Warm11モードの希釈排出ガス中のHC濃度の瞬時値及び累積値の変化と車速変化との関係

達した。しかし、規制年次の進んだ車両ほど始動時のピークが小さくなり、代わりにフェイズ1の最初の加速時のピークが大きくなる傾向が見られ、今回の車両中では最も新しい規制（平成17年規制適合、且つ排出ガス75%低減レベル）に適合し、かつ最も排気量が小さかった⑥車では始動時よりもフェイズ1の最初の加速時の方が大きいピークが見られた（図2）。同様の傾向はCold10・15モードの瞬時値でも見られることから、各車に共通した挙動と考えられる。

これらの車両に用いられている触媒の詳細は不明だが、特に⑥車の場合、始動時のHC排出低減対策のために採用されつつあるHC吸着型触媒（三元触媒にゼオライト等の炭化水素吸着剤を組み合わせたもの）の“始動時に排出された炭化水素類を一旦吸着し、排気温度上昇に伴って脱着する”パターンが現れている可能性がある。いずれにしても、最新規制の車両でさらに進んだ始動時排出の低減対策が行われつつあり、それに伴い冷間始動時のVOC排出パターンにも違いが生じる可能性を示している。一方、Warm11モードでは全ての車両で始動時よりも最初の加速時に大きなピークが見られ、それ以降は11モードの場合とほぼ同じタイミングで11モードと比べて全領域で低いHC排出ピークを示した。

イ 区間別累計濃度の変化

コールドスタートの影響の持続時間を推定するため、希釈排ガス中のHC濃度の累積値の経時変化を調べた（図2）。どの車両においても通常の11モードと

Warm11の累積値変化の違いは主に始動時及びフェイズ1に見られる。その後フェイズ2以降からは両者のプロットはほぼ平行かつ緩やかに推移しており、この辺りからほぼ定常なホット走行状態に入っていることを示している。

図3に全車平均の各区間別の累積HC濃度及び分率の変化を示す。11モードでは始動時からフェイズ2までは区間累積値の減少が見られることから、定常的なホット走行状態に入るのはフェイズ3もしくはフェイズ2の途中からと考えられる。これに対してWarm11モードでは始動時よりもフェイズ1での排出割合が高く、またフェイズ2からはほぼ一定の値を示して触媒などが暖まっている分だけ早くホット走行状態に移行

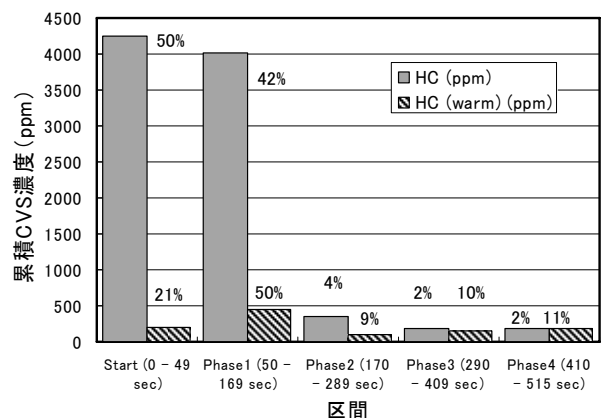


図3 11モード及びWarm11モードの各フェイズにおける区間累積HC濃度と全体に対する割合

していることが判る。ホット走行状態に移行する以前の始動時～フェイズ1までの間に11モードでは全体

の約 92%、Warm11 モードで約 71%の HC が排出されていた。

以上の結果を基にほぼホット走行状態にあると考えられるフェイズ 3 及び 4 の累積濃度の平均値を 1 フェイズ当たりのホット走行時累積濃度と仮定して各モードの累積値から差し引き、11 モードにおける冷間始動時及びコールド走行時の HC 排出割合 (表 2 の Cold 分率に相当) を概算すると約 0.92 (92%) となり、10・15 モードでの Cold 分率 (0.97) に比べて低い値を示した。これは 11 モードの走行パターンが 10・15 モードに比べて走行開始直後に比較的急な加速を伴うとともに平均車速が高いパターンであるため、早くホット走行状態に移行するためと考えられる。

4. おわりに

段階的な排出ガス規制の強化と削減技術の進歩により、現在の小型ガソリン車ではホット走行時の有害成分排出がかなり低減されている一方、相対的に冷間始動時及びコールド走行時の排出の占める割合が大きくなっていることが判った。このことは、今後より効果的な低減対策を実施するために、この領域をより重視すべきであることを示している。現行試験ではコールドスタートの影響を 11 モード試験値に代表させているが、少なくとも都市部ではこのようなパターンでの走行の割合は低く、現実に即しているとは言い難い。これについては、平成 23 年からの新規制で実走行パターン JC08 を用いたコールド及びウォームスタート試験が採用されており、より実情を反映した規制となることが期待される。その一方で新規制へのメーカー側の対応の結果、各有害成分の排出実態も変化して行くことが予想され、引き続きの検討が必要である。

今後、コールド及びウォーム条件での始動時排気及びコールドスタート影響下で排出される VOC の組成のより詳細な検討を行うためには、イオン付加や化学イオン化等のソフトなイオン化法と飛行時間型質量分析法 (TOFMS) 等の高感度かつ高時間分解能を持つ計測法による希釈排ガス中 VOC のリアルタイムでの直接計測や、捕集管を用いたフェイズごとの区分サンプリング等について検討する必要がある。

参考文献

- 1) M. Baker, Fuel Consumption and Emission Models for Evaluating Traffic Control and Route Guidance Strategies, Mater thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada (1994).
- 2) J. Yanowitz, M. S. Graboski, L. B. A. Ryan, T. L. Alleman and R. L. McCormick, "Chassis Dynamometer Study of Emissions from 21 In-Use Heavy-Duty Diesel Vehicles", Environmental Science and Technology, 33(2), 209-216, (1999).
- 3) T. Schmitz, D. Hassel and F. J. Weber: "Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars": Atmospheric Environment, 34(27), 4639-4647, (2000).
- 4) 村上雅彦ら：自動車排出ガス中の揮発性有機化合物の排出実態，東京都環境科学研究所年報，pp.49-56, (2004).
- 5) 国立環境研究所特別研究報告「都市域における VOC の動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究（特別研究）」，SR-42-2001
- 6) 桜井健郎ら：高速道路トンネル交通車両からの揮発性有機化合物の排出係数、大気環境学会誌，37(1)，pp47-74 (2002)。
- 7) 横田久司ら：自動車利用形態別排出量推計手法の検討（その 1），東京都環境科学研究所年報，pp.125-132, (2003)。
- 8) 村上 雅彦ら：ガソリン車排出ガス中の有害成分排出に対するエアコン負荷の影響，東京都環境科学研究所年報，pp. 33-40, (2006)。
- 9) (財) 石油産業活性化センターJCAP 推進室，JCAP 技術報告書 2-5-2 大気モデル技術報告書(1)，March, (2002)。
- 10) 環境省 PRTR 報告書 平成 17 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法の概要，参考 1 2. 自動車に係る排出量（ホットスタート、コールドスタート時の増分、燃料蒸発ガス、サブエンジン式機器），経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課 (http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokede_gaiH17/suikei/sanko12.pdf)
- 11) 木下 輝昭ら：最新規制適合の使用過程車から排出される揮発性有機化合物(VOC)の実態（年次報告），東京都環境科学研究所年報，pp. 25-32, (2006)