直接噴射式ディーゼル機関の排気臭気の評価方法について*

常本 秀幸^{*1}, 石谷 博美^{*1}, 工藤 隆司^{*2}

Evaluation of Exhaust Odor in a Direct Injection Diesel Engine

Hideyuki TSUNEMOTO, Hiromi ISHITANI and Ryuji KUDO

Exhaust odor is one of the demerits in a direct injection diesel engine. Usually, the evaluation of exhaust odor involves sensory assessment by nose panel and it is difficult to evaluate the odor level using a chemical analyzer, because there are many kinds of odor components in the exhaust gas. In this study, pH measurement of an aqueous solution of a condensed component of exhaust gas, formaldehyde measurement with the reduction FID and sensory assessment using an eye irritant are investigated. It was found that the pH method using a gas sampling bag is simpler and more exact than the cold trap method; however, the correlation between the pH value and the sensory assessment varies with operation conditions. On the other hand, the formaldehyde concentration shows a correlation with the degree of eye irritant.

Key Words: Internal Combustion Engine, Diesel Engine, Exhaust Odor, Odor Evaluation, Eye Irritant, Sensory Assessment

1. まえがき

直接噴射式ディーゼル機関は低温時などに強い刺激臭を発生するが、これは騒音、黒煙とともにガソリン機関に比べ劣るものの一つである。

しかし、臭気は客観的判定が難しく、まだ確実な評価方法が確立されていない。従来の評価方法としては、人間の感覚による官能式^{(1)・(2)}、成分を検出評価するガスクロマトグラフ法^{(3)・(4)・(5)}、また、刺激臭を有するガスを低温凝縮し、その水溶液のpHを測定する方法^{(6)・(7)}などの結果が示されている。

本研究では、従来の鼻による官能式に加え、目への刺激強度を尺度とする評価を行い、これらとpH法との関係を調べるとともに、pH評価法の安定化に対する検討も行った。さらにガスクロマトグラフによるホルムアルデヒドの評価を加え、これらの評価方法間の相関性などについて比較検討を行った。

2. 実験装置および方法

図1は、実験装置および排気ガスサンプリングラインの概略を示すものである。

使用した機関はボア110mm、ストローク125mm、行程容積7.1ℓの水冷直列6気筒直接噴射式ディーゼル機関である。実験は、機関回転数700rpmで約30分暖機し、その後の臭気の評価を噴射タイミング、ノズル仕様、

Fig. 1 Schematic of odor evaluation and gas sampling system

* 1994年8月19日 日本機械学会第70期全国大会において講演、原稿受付 1996年4月22日。

^{*1} 正員、北見工業大学工学部 (〒090 北見市公園町165)。

^{*2} 石狩市役所 (〒061-32 石狩市花川北6条1丁目30番地2)。

圧縮比、燃焼室形状等を変更して行った。また、臭気変化の大きい低温始動時あるいは大幅なEGRを行った場合についても実験を行い、評価方法間の比較に用いている。なお、HCは加熱型FID、ホルムアルデヒドはニッケル触媒を用いた還元FID法により測定している。また、使用燃料については表1に示すJIS 2号軽油を用いた。

2. 1 官能評価法 官能評価には、図1に示すように排気マニホールド部の排気ガスを直接目、鼻で評価する方法（直接評価法）と、一度バッグに取りバッグ内のガスについて評価を行う方法（間接評価法）の2種類について検討を行った。いずれの場合も目、鼻に当てるガス流速の影響が大きいことから、一定速度のもとで評価する必要がある。そこで排圧などを調整するとともに、容量50ccのロートをを用いロート内に拡散したガスを評価している。目による評価は、ロートから吹き出すガスを目に当て、痛みを感じ始めるまでの時間とした。また鼻の場合には、臭気を感じない場合を1点、一瞬も耐えられないような臭気の場合を5点として5段階評価を行っているが、その評価基準を表2に示す。

2. 1. 1 直接評価法 排気臭気をテールパイプから評価する場合、屋外では気温、風等の影響を受けるため、データ変動の原因になる。今回は温度コントロールされた部屋を使い、排気マニホールド集合部にサンプル孔をもうけ、そこから放出する排気ガスについて評価を行った。

Table 1 Characteristics of tested fuel (JIS No.2)

Density		832 kg/m ³
Cetane number		59
Flash point		77 °C
Pour point		10.0 °C
Kinematic viscosity (30°C)		3.642 cSt
Distillation	initial point	187.5 °C
	50% point	277.0 °C
	90% point	331.5 °C
Sulfur content		0.15 wt%

Table 2 Odor rating scale

Odor Intensity, Numerical rating scale	Odor Intensity, verbal description
1	Not detectable
2	Very slight
3	Moderate
4	Strong
5	Very strong

2. 1. 2 間接評価法 エンジンの排気集合部から排気ガス約20ℓを一度バッグに取り、そのガスを図2に示すような箱の中に入れ約50°Cに加熱する。その後、加圧ポンプを用いて箱内部の圧送用バッグに空気を送り込みサンプルバッグ内部の排気ガスを放出する。このガスを2.1.1の場合と同様にロートを用いて目および鼻で評価するが、加熱温度および放出速度が一定になるようにコントロールしている。

2. 2 凝縮成分のpH測定法 排気ガス中の臭気成分は水に溶けるものが多いと言われており、この性質を利用して排気ガスを低温凝縮し、その水溶液のpHを測定する方法が田中ら^{(6),(7)}によって提案されている。本研究ではトラップ瓶を用いた方法、あるいはバッグサンプル方法で凝縮した水溶液のpH値の変化について、種々の実験を行った。ただし、温度条件は有機酸化物が凝結し、CO₂が凝結しない温度範囲を選んでいる。

2. 2. 1 トラップ瓶を利用した方法 この方法は、冷却したトラップ瓶に排気ガスを通過させ、臭気成分等の凝縮を行うもので、サンプリング終了後蒸留水を注入して瓶表面を洗浄し、その液のpH値を測定している。この場合のトラップ瓶の容量は1000ccで、通過ガス量は1分間当たり8ℓとし、5分間サンプリングを行った。なお、コールドトラップの捕集効率を高めるため、以下の4種類の凝縮方法について検討を行った。

(a)ドライアイスでアルコールバスを作り、-50°Cまでトラップ瓶を冷却した場合、(b) -30°C に冷却した瓶表面に接触冷却させた場合、(c)トラップ瓶に直径2mmのガラスビーズを600cc程度入れ-30°C に冷却し、ビーズの表面で凝縮させた場合、(d)トラップ瓶に100ccの蒸留水をあらかじめ入れておき、-30°C に冷却後、水表面等に接触冷却させた場合である。なお(a)は、文献(6),(7)で利用されている方法とほぼ同様である。

Fig. 2 Schematic of odor evaluation by indirect method

2. 2. 2 サンプルバッグを利用した方法

トランプ瓶を利用した方法では、いずれの場合も捕集効率に問題がある。そこでサンプルバッグを用いる方法について検討を行った。この場合、20 L のガスを数秒間でバッグ内にサンプルし、そのガスを -30℃ の冷凍庫に10分程度入れ、臭気成分を凝縮させる方法である。その後、残ったガスをバッグから瞬間的に放出し、バッグ内に100cc の蒸留水を注入して1分程度シェイキングを行い、その水溶液の pH を測定した。

2. 3 還元 FID 法

通常のカクロマトグラフではホルムアルデヒドが測定できないため、本実験ではホルムアルデヒドを水素によりメタンに還元し検出を行う。還元 FID 法で測定を行っている。この場合の使用カラムおよび測定条件は表3のようになっている。なお、今回は還元用水素の量を多くし、余剰分を FID の燃料として利用している。また、図3はこの方法により得られた検出例および時間面積とホルムアルデヒド濃度との関係を示している。校正用ガスはホルムアルデヒド水溶液をマイクロシリンジで計測し、バッグ内に注入した後加熱してガス化させ用いた。なお、校正曲線は1ヶ月ごとにチェックしているが経時変化はほとんどなく、再現性が確認されている。

Table 3 Measuring conditions of reduction FID

Column	Pre.: Porapak N (50/80) 2m×3mm Main: Porapak N (50/80) 3m×3mm Catalyzer: Ni 0.25m×3mm
Temperature	Column: 140℃ Catalyzer: 370℃
Gas flow	N ₂ : 30 ml/min, H ₂ : 40ml/min
Precut time	10 s

Fig. 3 Formaldehyde concentration and calculation curve by the reduction FID

3. 実験結果および考察

3. 1 排圧と官能評価の関係

エンジンからの排気ガスをマニホールド集合部から放出させ官能評価を行う場合、エンジンの排圧により評価値は大きく変化してしまう。

図4は、エンジン排気出口の径を絞り、マニホールド集合部での排圧を変更した場合の目と鼻の官能評価値の変化を示したものである。図4から、サンプリングラインの排圧が高くなると評価値が急激に悪化することがわかる。これは、排圧によって臭気拡散ロート内の流速が変化するためと考えられる。なお、今回の実験では排気マニホールド付近の排圧を約300Pa(gage)付近にコントロールした場合に、マニホールド集合部での評価値とテールパイプでの評価値に近い値となっており、以後のデータはその排圧条件のもとで行った。なお、EGRを行った場合あるいは低温始動時には排圧が変化するため、直接法では評価が困難なことから、間接評価法を利用した。

3. 2 官能評価値の特性 (直接評価法)

図5-(a)は、10人のパネラにより目・鼻による各人の官能評価値の傾向を噴射時期を変更した場合について調べた結果である。

図5-(a)から明らかなように、目・鼻の臭気に対する感覚はパネラ間で大幅に異なる。特に鼻の場合には記憶が曖昧なこと、また感覚がすぐに麻痺してしまうことから、噴射時期に対する傾向がパネラ間で一定していない。一方、目の方は数値化されることから客観性を持ち、個人によって絶対値は異なるものの、ほぼ全員が噴射時期が早いほど刺激が強くなる傾向を示している。

また図5-(b)は、噴射時期一定のもとでの10人のパネラの分布を見たものである。被験者により評価値は

Fig. 4 Relationship between the exhaust back pressure and the sensual assessment

異なるが、訓練されたパネラの方が安定したデータが得られており、多人数の平均値より訓練された2～3名で官能評価を行う方が信頼性が高いと言える。

図6は、訓練されたパネラで種々の条件における目と鼻による官能評価値の相関性を示したものである。図6より平均値は右下がりの傾向を示し、この実験条件での臭気成分については目と鼻の官能評価値の相関性が確認できる。この結果より、目による評価も官能評価としての価値があると考えられる。

3.3 官能評価法の特性（間接評価法） 図7は、官能評価を直接評価法と間接評価法とで行った場合の相関性を調べた結果である。図7からもわかるように同一条件で比較した場合、間接評価法は直接評価法に

(a) Assessment value vs. injection timing

(b) Distribution of assesment value

Fig. 5 Changes of the sensual assessment of odor by 10 panelists

Fig. 6 Correlation of odor intensity between nose and eye assessment

比べ若干良い評価を示すことがわかる。間接評価法で評価値が良くなっているのは、ロートからのガス排出スピードが実機より低下したことと、バッグに付着する成分が多くなったためと考えられる。

間接評価法の場合、バッグの臭気評価に時間を要するが、このことによるバッグ内臭気の変質による影響を調べたのが図8である。図8からもわかるように、目・鼻による評価値はサンプル直後と5時間後でもあまり大きな変化は見られない。しかしバッグを -30°C に冷却保存し、その後評価を行うと目、鼻への刺激が増大しており、バッグの温度を低くするとガス成分が刺激の強い成分に変質することがわかる。また、間接評価法による臭気は直接評価法による臭気と質の変化はあるが、図7に示したように強さの比較は可能であると判断している。

3.4 バッグサンプル法による pH 値 バッグサンプリングによる pH 測定の場合、ガスサンプルが瞬時に行えること、さらに捕集効率が高いことから、この方法について種々検討を行った。なお、今回はマニホールド集合部にコックを付け、バッグ内に20 Lの

Fig. 7 A comparison of odor intensity between direct and indirect assessment

Fig. 8 Changes of odor intensity with time by bag sampling method

排気ガスを約5秒で採取している。採取後のバッグは-30℃の冷凍庫で冷却するが、内部ガスが-30℃に達した後もしばらく放置している。次に-30℃の冷凍庫内でバッグ内ガスを抜き、その後バッグ内に100ccの蒸留水を注入する。蒸留水は、バッグ内に付着した凝縮成分を洗浄するようにシェイクし、ビーカーに移した後その溶液のpHを測定する。

なお、トラップ瓶を使って4種類の実験を行ったが、いずれの場合も、臭気ガスを完全に捕集するにはトラップ内の通過流速を遅くしなければならず、その場合捕集時間が長くなるため、瓶温度の管理が困難になることや、エンジンの過渡現象の測定が困難であり、適切な方法とは言えない。したがってトラップ瓶方式のデータは、サンプルバッグ法との比較にのみ利用し、細部については省略した。

3. 4. 1 サンプルガス量とpH値 図9は、サンプルガス量を変更した場合のpH値の変化を示している。サンプルガス量とpH値はほぼ反比例関係にあり、酸性成分を確実に捕集していることが明らかである。このことは文献(6)等で使われている-50℃アルコールバスを利用したトラップ瓶方式との比較の結果からもわかる。すなわち、40Lのサンプルガス量の場合、バッグサンプル法のpH値は約3.5であるが、トラップ方式ではpHは4.5程度しか得られておらず、捕集特性の違いが明らかである。なお、以後のサン

Fig. 9 Changes of pH value of water solution vs. gas sampling volume

Fig. 10 Relation between pH of water solution and cooling duration of sampling gas

ルガス量はバッグの取扱いなどの点から、20Lを標準とした。

3. 4. 2 冷却状態の影響 図10は、サンプリングしたガスを-30℃の冷凍庫に入れ5～15分まで変化させた場合のpH値を調べた結果である。バッグ内ガス温度は常温から約3～4分で-30℃に達することを確認しているが、図から、約10～15分程度冷やすことでpH値が安定することがわかる。これは、温度が下がっても凝縮に時間を要するため、本実験では試験時間の短縮も考え冷却時間は10分とした。

図11は、バッグ法で採取したガスの冷却温度の影響を調べたものである。臭気主成分としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとが考えられているが、この凝縮温度は各々-19℃、21℃である。従って、-20℃以下の温度条件は必要と考えられるが、-10℃以下でほぼ一定となっており、pHの変化は必ずしもホル

Fig. 11 Relation between pH of water solution and cooling temperature of sampling gas

Fig. 12 Correlations of pH value with sensual assessment of odor in various test conditions

ムアルデヒドの影響を受けていないことを示している。なお、本実験では、使用した冷凍庫の関係で -30°C を標準条件とした。

3. 5 pH法による臭気評価 図12は、種々の運転条件におけるpH法と官能評価値あるいはHCとの関係を示したものである。なお、この場合の官能評価値は経験者の直接評価法によるものである。

図12より、pH法と官能評価値の関係を見てみると、pH1の変化に対して目による評価は1秒程度、鼻の場合は0.25程度評価値が変化するだけで相関性が明確でない。

図13は、官能評価値とpH値の傾向が良く一致している噴射タイミングを変更した場合と、傾向が異なる燃焼室形状を変更した場合を示している。すなわち、燃焼室形状変更のような燃焼過程が大幅に変化する場

合、pH値に影響をおよぼす有機酸化物の成分あるいは量が異なるため、pH値と官能評価値との傾向が一致しなくなったものと考えている。

また図14は、ガソリン機関あるいは直接噴射式および渦流室式ディーゼル機関のアイドリング時の排気ガスのpH値と鼻による評価値の関係を調べた結果である。この場合のpH値は、大きな傾向として臭気の官能評価値と類似しているが、渦流室式と直接噴射式のpH値の差が0.25程度と小さく、この場合も燃焼過程が異なるためか官能評価値との対応が悪い。

3. 6 ホルムアルデヒドによる臭気評価 図15は、還元FID法により測定したホルムアルデヒドと各評価値間の関連を見たものである。なお、ここでの官能評価値は低温始動時あるいはEGRを行った場合に排圧が変化することから、全て間接評価法により行っている。

図15より、ホルムアルデヒドと最も相関の強いのはHCであり、多くの運転条件に対して一定の関係をj示している。しかし官能評価値の場合、ホルムアルデヒド濃度の高い条件、すなわち刺激が強い場合に直線性が失われている。これは目の場合、ガスに暴露してから痛みを感じるまでに時間遅れが出るため、いくら強い場合でも1~2秒の反応遅れを生じてしまう。また、鼻の場合には、5段階評価と分解能が悪いことから、強い臭気のグレード化が困難になっている。ただ、臭気の評価方法としては強い臭気の差を明確に区別できなくとも、実用限界となる臭気レベルでの差が明らか

Fig. 13 Changes of assessment value with running conditions

Fig. 14 A relationship between pH values and various engine types

Fig. 15 Relationship between formaldehyde concentration and assessment values

になれば良いと考えられ、臭気レベルが3程度すなわちホルムアルデヒドが50ppm以下で官能評価と相関があれば実用的には問題がない。このことから考えると、ホルムアルデヒドによる臭気評価は一つの目安になり得る。

一方、図16は単一成分のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドに対する官能評価値を間接評価法により評価を行ない、実機エンジンにおける臭気との関連を調べてみた。

単一成分のホルムアルデヒドは鼻より目への刺激が強く、その濃度が50ppmの場合、目への刺激は10秒程度となっている。実際の排気ガスの場合、50ppmに対する目への刺激時間は図15より5秒前後であり、実機の方が刺激が強い。逆に、アセトアルデヒドは25ppmでも臭気を感じるが、100ppmでも目への刺激はほとんどない。これらのことから、ホルムアルデヒドは目への刺激性の指標になるが、鼻への刺激は低い。なお、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドいずれも排気臭とは質が異なることを確認しており、臭気がホルムアルデヒドと相関を持つのは、ホルムアルデヒドに比例する他の臭気成分が多く生成されているためと考えている。

Fig. 16 A sensual assessment vs. formaldehyde and acetaldehyde concentration

4. 結 論

以上、得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- 1) 官能評価は、鼻よりも目の方が客観性のある結果が得られ、特に刺激臭については信頼できる結果が得られる。
- 2) 排気ガスをコールドトラップし、凝縮成分の水溶液のpH値を測定する方法はデータの信頼性が低い。一方、バッグに排気ガスをサンプリングし、冷却時にガスを抜き取り、バッグ内に残留した成分の水溶液のpH値を測定する方法の方が再現性の良い結果が得られる。しかし、pH値による臭気評価は必ずしも臭気成分と対応しておらず利用範囲に限界がある。
- 3) ホルムアルデヒドによる臭気評価は官能評価値に対応した特性を示すが、ホルムアルデヒドは鼻より目を刺激しやすく、運転条件によっては官能評価と対応しない場合がある。
- 4) 臭気の評価方法としては、目による評価は信頼性の点で高いが目の健康管理に問題が残る。pH値での評価は燃焼状態が大幅に変化した場合等に対応していない。ホルムアルデヒドは臭気の代表値と考えられるが、複合臭の評価には十分でない。これらのことを考えると、現状では数種類の方法によるデータから総合評価をする事が必要である。

なお、本研究の遂行に当たり、実験装置作製にご協力頂いた本学技術部 阿部清技官ならびに当時本学学生で実験にご協力頂いた舟根徹(現・㈱ゼクセル)、本多隆治(現・㈱EXEDY)、伊藤史子(現・㈱ムトウ)、三浦聡の各氏に厚く感謝いたします。

文 献

- (1) 塩崎忠一・ほか3名, 自技会学術講演会前刷集, 912-3(1991), 57.
- (2) 大喜多敏一・重田芳広, 微量ガス・悪臭の分析, 129.
- (3) 加藤聡・ほか3名, 自技会学術講演会前刷集, 772 (1972), 527.
- (4) 伊藤忠士・ほか3名, 自技会論文集, No.13(1977), 41.
- (5) N.P.Cernansky, et al., SAE Paper, No.780223 (1978).
- (6) 田中俊明・ほか3名, 自技会論文集, 23-1(1991), 82.
- (7) T.Tanaka, et al., SAE Paper, No.920726(1992).