

研究報告

排ガス中SO₂高感度連続計測技術の開発

星野文彦，田中俊明，浅見修

Development of Continuous High-sensitivity Exhaust SO₂ Analyzer

Fumihiko Hoshino, Toshiaki Tanaka, Osamu Asami

要 旨

エンジンオイル消費量の計測には、重量法、容量法、さらにはSトレース法としてNDIR (Non Dispersive Infrared Red Analyzer) 法、FPD (Flame Photometric Detector) 法等が用いられているが、感度及び排ガス中NO_x等の干渉が課題である。今回我々は酵素/化学発光/フローインジェクション分析を組み合わせ、排ガス中SO₂を干渉無くかつppbレベルの高感度連続計測法を開発した。オイル消費の結果生じるSO₂を選択的に酸化する触媒作用を持つ亜硫酸酸化酵素を用い、生産物であ

るH₂O₂を過シュウ酸エステルと反応させ、生じる化学発光を検出する。

本計測法により、ガソリンエンジンを用いてLA-4モードにおける排ガスSO₂の過渡特性を干渉なくリアルタイムに計測できた。またディーゼルエンジンにおいてもオイル消費計測を試み、計測値の妥当性を確認した。今後、エンジン開発支援に加え環境計測等の特定ガス成分計測への応用が期待される。

Abstract

For measuring the oil consumption in an engine, the Non Dispersive Infrared Red Analyzer method (NDIR) and the Flame Photometric Detector method (FPD) are used in general. However, these methods have some problems of the low detection-limit and the inhibition caused by NO_x in the exhaust gas. We integrated a new detection method with enzyme, chemiluminescence and the flow injection analysis (FIA), and developed a continuous high-sensitivity exhaust SO₂ analyzer which detects SO₂ at a ppb level and is not inhibited by exhaust gas. First, SO₂ in the exhaust gas was trapped in water by a gas/solution exchanging membrane. Second, the immobilized

sulfite oxidase used for a specific catalyst produces H₂O₂ by oxidation of SO₃²⁻, and finally determined by peroxyoxalate chemiluminescence.

This method made it possible to measure the change of an exhaust SO₂ at LA-4 mode in real-time with no inhibition in a gasoline engine. Also we measured the oil consumption in a diesel engine. As a result, our method proved be useful for measuring the oil consumption. This new method is expected to apply not only to the support for engine development but also to the measurement of environmental factors including specific gas composition.

キーワード

エンジンオイル消費，酵素，化学発光，フローインジェクション分析，排ガスSO₂，リアルタイム計測，ガソリンエンジン，ディーゼルエンジン

1. はじめに

エンジンオイル消費量の高感度連続計測法の開発は、オイル消費低減における技術開発において重要である。オイル消費量計測法の現状について Table 1 に示す。オイル消費を運転前後の重量差または容量差として直接的に計測する重量法及び容量法は、測定感度がエンジン技術の進歩に比べ不足している。その点RI法は測定感度および連続測定において優れているが、特殊設備と専門の技術者が必要である。オイル中S（硫黄）分がオイル消費に伴って排ガス中に排出される現象を利用してオイル消費を計測するSトレース法は、簡便さ及び連続測定においては優れており、FPD法やNDIR法などいくつかの手法が開発され実用的にも用いられている。しかしながら測定感度やNOx等の干渉が大きな課題となっている。近年になり、排ガス中SO₂をppbレベルを計測できるヨウ素電解 (Iodine-coulometer) 法が開発された¹⁾が、同じく干渉物質の問題により実用化にいたっていない。

一方、生体触媒としての酵素は、その基質特異性による反応選択性が排ガス浄化に用いられる無機触媒に比べ非常に高いことを特徴とする。そこで我々は排ガス中に含まれるS分を選択的に酸化する作用を有する酵素を用いて新たなオイル消費計測法の開発に着手した。連続計測を可能とする

ためフローインジェクション分析 (FIA : Flow Injection Analysis) と、高感度化を目的として化学発光法を組み合わせた。化学発光法は、化学反応エネルギーとして生ずる発光を光電子増倍管で検出するため、従来の吸光法並びに蛍光法に比べ高感度検出が可能である。また配管内で連続的に化学反応を行わせるFIAと組み合わせることにより、選択的かつ高感度に目的物質を連続計測できる。この三者の組み合わせは辻らにより有用性が報告されている²⁾が、田中らは、酵素としてホルムアルデヒド脱水素酵素を用い、自動車排ガス中ホルムアルデヒドをppbレベルの高感度で連続計測することに成功している^{3, 4)}。

そこで我々は対象を排ガス中SO₂としてこの方法を応用し、オイル消費量計測を目的とした排ガス中SO₂高感度連続計測の開発を試みたので報告する。

2. システムの構築

2.1 原理

排ガス中SO₂高感度連続計測の概念をFig. 1に示す。排ガスは未燃のS分を完全酸化させるため燃焼炉を通す。その後、ガス/液交換部に導入して、ガス中の成分を連続的に水と接触させ溶解させる。Sの燃焼によって生じた亜硫酸ガス (SO₂) は水に対し溶解性が高く、水溶液中では容易に亜硫酸イオン (SO₃²⁻) となる。一方イソルミノール化学発光は、主にELISA (Enzyme-linked immunoassay) 等の医療診断、生化学研究及び環境計測に用いられ、一般にH₂O₂の高感度計測として用いられている²⁾。そのため、酵素はSO₃²⁻を基質として結果的にH₂O₂を生産するものであればよい。そこで選定したのがニワトリ肝臓由来亜硫酸酸化酵素 (SuOD : Sulfite oxidase) である。SuODはワイン中の酸化防止剤として添加されているSO₃²⁻の検出に利用されている^{5, 6)}ため入手も容易である。

SO₂はガス/液交換膜により水中に捕捉されSO₃²⁻となった後、SuODに

Table 1 Comparison of various methods measuring oil consumption.

Method	Characterization			Apparatus
	Handling	Continuous measurement	Sensitivity	
Weighting				
Oil level measurement		×		
RI	×			RI Apparatus
S-trace				
1) NDIR*		200 ppb***		
2) FPD**		100		
3) Iodine-coulometer		10		
4) Bio		10		

*NDIR: Non Dispersive Infrared Red Analyzer

**FPD: Flame Photometric Detector

***ppb: detection limit

より選択的に酸化され SO_4^{2-} となると共に H_2O_2 を生産する。次いで H_2O_2 の存在下、イソルミノールはミクロペルオキシダーゼにより酸化され発光する。

2.2 酵素の固定化及び安定化

SuODはニワトリ肝臓由来のものを使用したが高価でありかつ本体が蛋白質であるために触媒としての効果が失われやすく不安定であるという欠点を有する。そこでこれらの問題を解決するために、Aminopropyl-CPG (Controlled pore glass) 上にグルタルアルデヒドを用いて架橋し固定化した。こうして固定化したSuODの種々のpHにおける触

媒活性の変動をFig. 2(a)に示す。固定化SuODは、非固定化のものより特にpH7-12のアルカリ性側において顕著に安定性が上昇した。また固定化SuODにおける保存安定性(4°C)についてFig. 2(b)に示す。固定化SuODは保存中での触媒活性の劣化がみられるが、保存剤として3.2M NH_4SO_4 を添加することにより、少なくとも一ヶ月以上安定性保つことが可能となった。

2.3 検出部フローダイアグラムの構築

検出部フローダイアグラムをFig. 3に示す。酵素活性の安定化のため酵素上流にpH調製液(1M Tris, pH 8.0)を導入した。またイソルミノール化

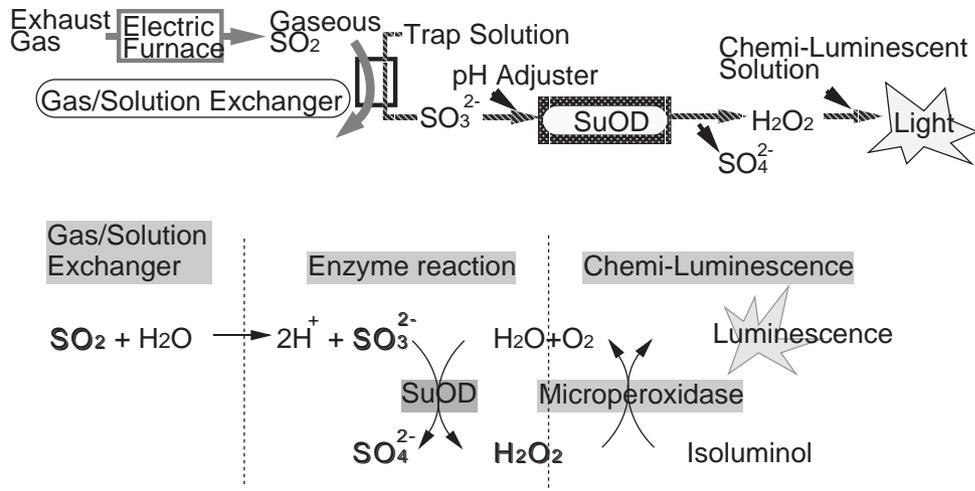


Fig. 1 Initial schematic system of continuous SO_2 analyzer.

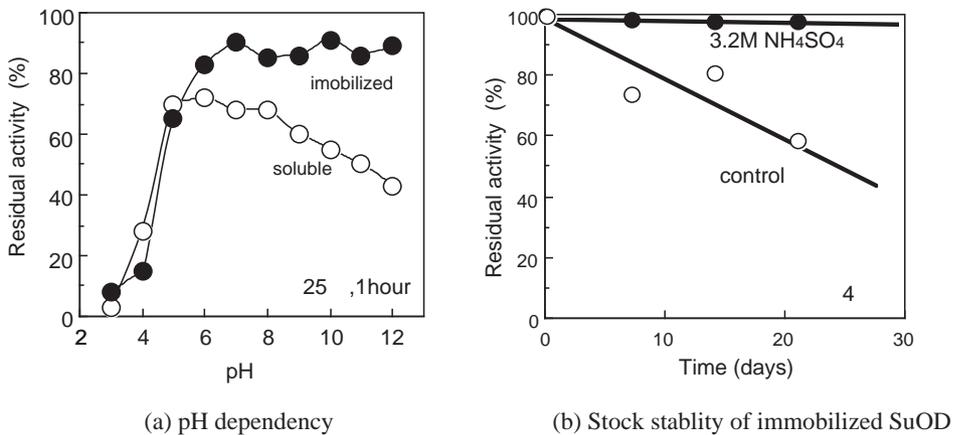


Fig. 2 Stability of immobilized SuOD.

学発光液は発光強度の増強のためアルカリ性 (0.4M NaHCO₃, pH 9.5) とした。

こうして構築した検出システムにおける標準 SO₂ガスに対する検量線をFig. 4に示す。最小検出感度10ppb (v/v), 10-300ppb (v/v)において良好な直線性を示した。

3. 干渉回避

3.1 実排ガス計測及び干渉ガスの推定

試作した排気ガス取り込み部を用いて実排ガス計測を試みたところ重大な干渉が生じた。そのため、排ガスの主成分につき個別に影響の有無と対策を検討した。その結果をTable 2にまとめた。若干の干渉を示したCO₂についてはガス/液交換部におけるトラップ溶液のpHを下げ (pH 4.0), SO₂の溶解に影響を与えることなくCO₂の溶解を抑制することにより対処した。HC (Hydrocarbon)については燃焼炉の機能を上げることで対処した。

最後に、最も重大な干渉原因であることが判明したNOによる干渉を検討した結果をFig. 5に示す。次節においてその対策の詳細を記述する。

3.2 NO干渉のターゲット

NOは生物体内において、情報伝達物質として重要な役割を果たしていることが知られている。酵素学的研究からNOが金属ヘム蛋白質の金属に対し強い親和性を持つことがあることが報告されている⁷⁻⁹⁾。ここまでのシステムで使用してきたイソルミノール化学発光の触媒として添加しているミクロペルオキシダーゼは、ヘム鉄を活性中心とした分子量1800のペプチドであり、イソルミノールとH₂O₂の反応において重要な酸化触媒としての役割を担っている。NOはこのヘム鉄の作用を阻害し、結果的に化学発光反応に対し干渉を示すことを確認した。

3.3 干渉回避法

干渉回避のためにはNOによる阻害を受けずかつ感度を維持する別途の化学発光系が必要と考えられた。過シュウ酸エステル化学発光の原理をFig. 6(a)に示す。過シュウ酸エステル化学発光は過シュウ酸エステルがH₂O₂により開裂しその化学エネルギーが量子効率の高い蛍光物質の存在下、発光エネルギーに変換されるものであり、ヘム鉄を必要としない。Seitz^{10,11)}らのH₂O₂測定システムに改良を行い、新たに構築したフローダイアグラムをFig. 6(b)に示す。結果として感度はイソルミノール化学発光系と同等であり、かつNOの干渉を全く受けない計測システムの構築が可能となった。

4. 応用

4.1 排ガス中SO₂計測

シャーシ台における実排ガス計測のダイアグラムをFig. 7に示す。最下流にポンプを配置し直下流のフローメータで流量を制御し、最上流のフローメータにより、酸化促進としての酸素供給及びガス液/交換部内結露防止としての排ガス希釈のためのエア流量を制御して排ガスの取り込み量を一定とした。

レギュラーガソリンを燃料とし、LA-4モード走行における排ガス中SO₂計測結果をFig. 8に示す。

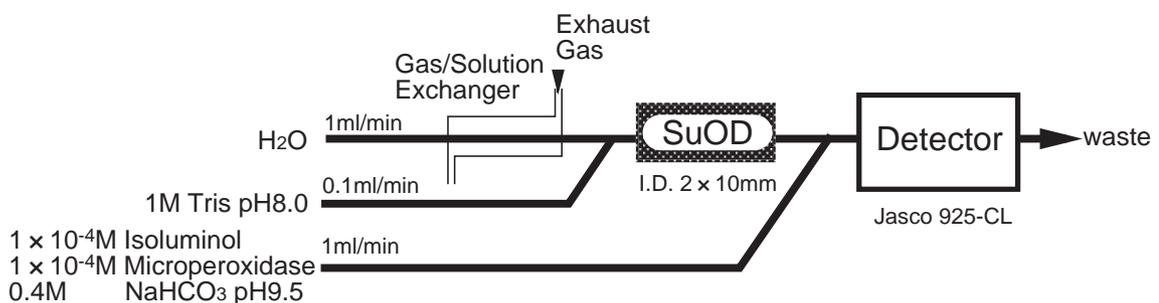


Fig. 3 Schematic diagram of chemiluminescent detection block

速度変化に伴うSO₂濃度変化が見られ、計測が干渉なく連続的に行われていることが判明した。

4.2 ディーゼルエンジンオイル消費計測

エンジンオイル消費計測のフローダイアグラムをFig. 9に示す。Sフリー燃料を用いエンジン直後のマニホールドから排ガスを採取した。エア流量を制御することにより希釈率を調節した。再下流に排気ガス自動分析計 (MEXA) を設置しCO₂, CO, NO_x, THC (Total Hydro Carbon)をモニターした。尚、DP (Diesel Particulate) のオイル寄与率解析の場合は、採取直後にフィルターを導入し、フィルターの有無による排ガス中SO₂濃度差から計算した。

ディーゼルエンジンを用い、バイオ法と重量法とを比較した結果をTable 3に示す。重量法のデータは同型エンジンのものを参考とした。バイオ

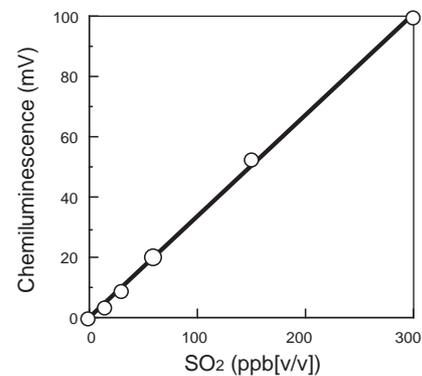


Fig. 4 Relationships between standard SO₂ concentration and chemiluminescence.

Table 2 Inhibitory effect of SO₂ detection by various exhaust gas.

gas	concentration in exhaust gas	inhibition	solution
CO ₂	15%	+	pH control of trap solution
CO	1%	-	
HC	4000ppm	+	Electric Furnace
NO ₂	3000ppm	-	
NO	3000ppm	+++	Peroxyoxalate chemiluminescence

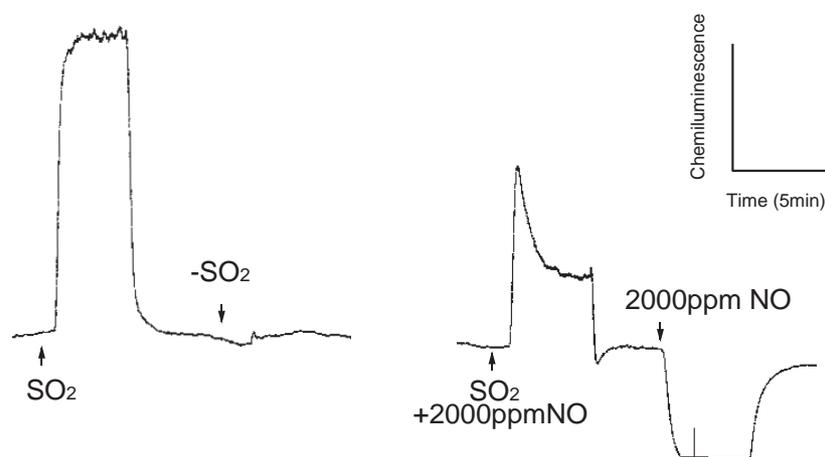


Fig. 5 Typical chemiluminescent detector response to SO₂ with or without NO.

法で算出されたオイル消費量の値は重量法と同オーダーであり，エンジン負荷の増大に伴うオイル消費量変化も同様な傾向が得られた。尚，バイオ法の値は，リアルタイムで測定された数分間の測定値の平均である。

同じくディーゼルエンジンを用い，DP中のオイル寄与率解析を行った結果をTable 4に示す。排ガス中SO₂濃度としては最小数ppbまで計測可能であった。DP中オイル寄与率がエンジン回転

上昇に従い減少する傾向が得られ，一般的推測と一致したことから，本計測法に妥当性があると考えられた。

5.まとめ

酵素 / 化学発光 / フローインジェクション分析を組み合わせた新規な排ガス中SO₂計測法を開発した。酵素による高選択性，化学発光の高感度及

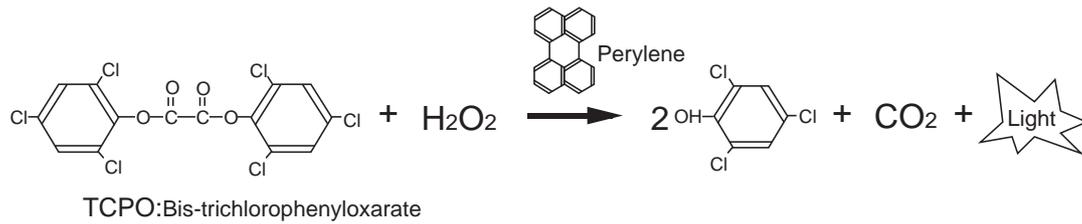


Fig. 6(a) Reaction of Peroxyoxalate chemiluminescence.

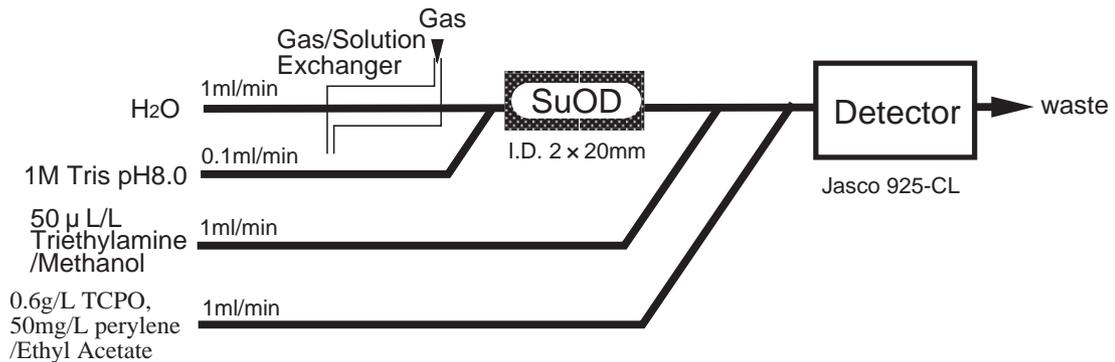


Fig. 6(b) Flow system for detection of SO₂ by peroxyoxalate chemiluminescence.

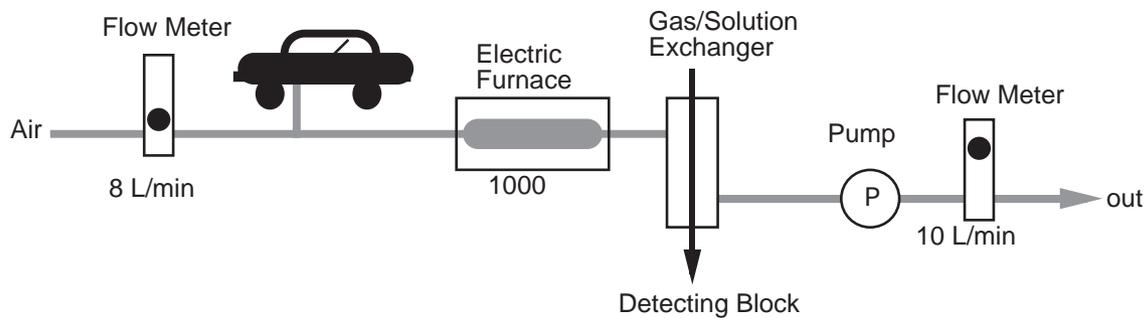


Fig. 7 Schematic diagram for detection of SO₂ in exhaust gas.

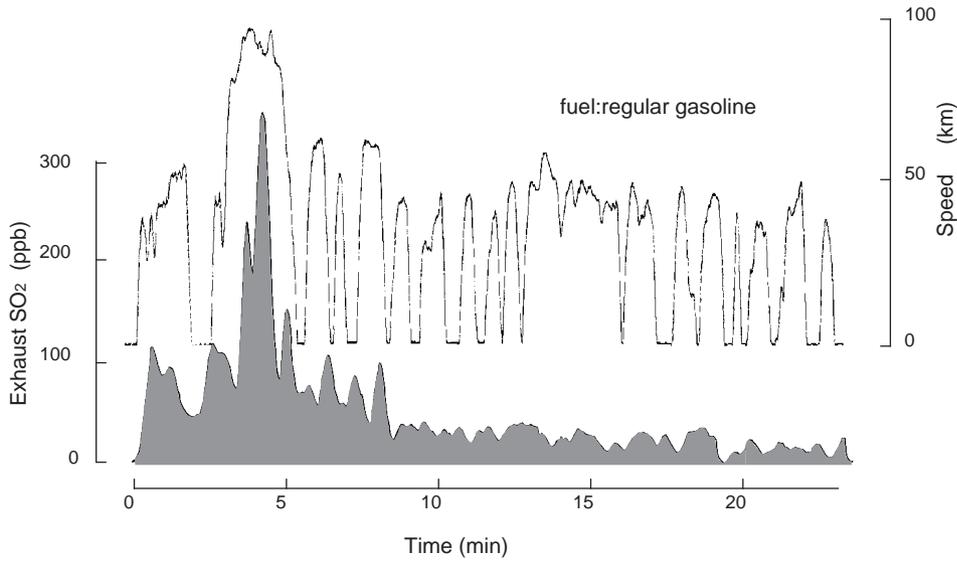


Fig. 8 Typical raw data for continuous SO₂ detection in exhaust gas at LA-4 mode.

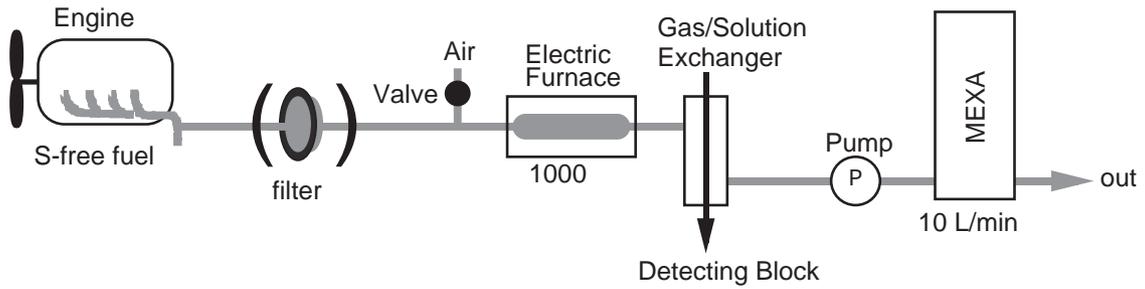


Fig. 9 Schematic diagram for oil consumption measuring in diesel engine.

Table 3 Typical data for oil consumption of diesel engine.

RPM /Trq(N·m)	Oil consumption rate(g/h)	
	method	our method
2000/240	9.0*	4.4
3200/180	17.8*	13.0

* results from weighting method using by another same type engine

びフローインジェクションの連続反応性という各特徴を最大限に生かした系により、SO₂をppbレベルで計測することができ、かつ実排ガス中に含まれる多様な他成分の影響を排除することが可能となった。また、本法は、酵素を変更することによって測定対象を広げることにもできる。本計測法のモデルとなったホルムアルデヒド（使用酵素：ホルムアルデヒドデヒドロゲナーゼ）の他にアセトアルデヒド（使用酵素：アセトアルデヒドデヒドロゲナーゼ）についても若干の検討を行い計測の目処を得ている。ホルムアルデヒドについては自動車排ガスのみならず、住宅空気質測定にも応用され低ホルムアルデヒド住宅の開発にも貢献している。

今後、自動車排ガス、住宅室内空気汚染、環境計測等の低濃度ガス成分の測定への利用が期待される。

参考文献

- 1) Alex, D. C., et al. : SAE Int. Cong. & Expos., (1992), 24
- 2) 辻章夫, ほか2名 : 第10回フローインジェクション分析研究会講演会講演要旨集, (1989), 12
- 3) 田中俊明 : 自動車技術会学術講演会別刷集943, (1994), 125
- 4) 古川圭一 : "ホルムアルデヒド連続分析計の開発", KOYO Eng. J., No.149(1996), 50
- 5) Matumoto, K., Matsubara, H., Ukeda, H. and Osajima, Y. : "Determination of sulfite in white wine by amperometric flow injection analysis with an immobilized sulfite oxidase reactor", Agric. Biol. Chem., 53-9(1989), 2347
- 6) 前田和宏, ほか2名 : "バイオセンサ内蔵亜硫酸濃度計", 食品機械装置, 28-10(1991), 105
- 7) Vijay, S., et al. : "Reaction of nitric oxide with heme proteins: Studies on methemoglobin, opossum methemoglobin, and microperoxidase", Biochem., 22(1983), 3897
- 8) Vijay, S., et al. : "Reaction of nitric oxide with heme proteins and model compounds of hemoglobin", Biochem., 26(1987), 3837
- 9) 星野幹雄 : "ニトロシルヘム蛋白質の光化学", 化学と工業, 48-5(1995), 598
- 10) Williams III, C. D., Huff, F. G. and Seitz, R. W. : "Evaluation of peroxyoxalate chemiluminescence for determination of enzyme generated peroxide", Anal. Chem., 48-7(1976), 1003

Table 4 Result of contribution rate of oil in DP.

RPM / Trq (N·m)	SO ₂ (ppb)		contribution rate of oil in DP (%)
	non-filter	filter	
1250/30	14.8	8.6	17
1250/50	12.2	2.6	13
2000/30	13.7	9.4	6
2400/30	11.5	10.4	1.3

- 11) Scott, G., Seitz, R. W. and Ambrose, J. : "Improved determination of hydrogen peroxide by measurement of peroxyoxalate chemiluminescence", Anal. Chim. Acta, 115(1980), 221

著者紹介



星野文彦 Fumihiko Hoshino
 生年：1965年。
 所属：生物分子応用研究室。
 分野：バイオセンサ、蛋白化学に関する研究。
 学会等：日本生化学会、日本化学会会員。
 1997年R&D100選受賞。



田中俊明 Toshiaki Tanaka
 生年：1954年。
 所属：トヨタ自動車（株）第4開発センター第3エンジン技術部。
 分野：触媒システム開発、未規制排出物対応。
 学会等：自動車技術会、日本化学会会員。
 1996年自動車技術会論文賞受賞。
 1996年日本化学会化学技術賞受賞。
 1997年R&D100選受賞。



浅見 修 Asami Osamu
 生年：1952年。
 所属：生物分子応用研究室。
 分野：蛋白質（酵素、抗体）に関する研究。
 学会等：日本生化学会、日本生物工学会、日本農芸化学会会員。
 1997年R&D100選受賞。
 薬学博士。