

Feature Article

アプリケーション

大気環境におけるPM2.5計測技術とこれからの展開

PM2.5 Measuring Technique and Future Development in Air Quality

水野 裕介

Yusuke MIZUNO

近年、アジア諸国では、経済発展に伴う様々な環境汚染に直面している。近年注目されているPM2.5などの大気汚染問題は、国境を越えた広域的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されており、政府間で協力体制の強化が図られています。本稿ではこれら問題を解決するため、新たに開発した大気汚染監視用微小粒子状物質濃度測定装置(APDA-375A)の特徴を紹介し、またHORIBAの測定技術の応用としたアプリケーションの紹介を行う。

Recently, the Asian countries face environmental pollution with economic growth. Especially air pollution such as PM2.5 is recognized as transnational common issues and Asian countries are dealing with the air pollution problem through intergovernmental cooperation. We describe the features of APDA-375A and the possibility of combined Analyzer as key to the PM2.5 air pollution.

はじめに

“公害”という言葉が使われなくなった昨今、大気中の一酸化炭素(CO)、二酸化硫黄(SO₂)などに代表される大気汚染物質の大気中濃度は確かに減少している一方で、光化学オキシダント濃度は、少しではあるが増加の傾向にある。また、2009年に環境基準が設定された微小粒子状物質(以後はPM2.5と表記)に関しては、環境監視網が整備されつつあるが、平成24年度において環境基準達成率^[1]が、一般環境大気測定局では43.3%、自動車排出ガス測定局では33.3%と、その効果的な対策が求められている。持続的に成長可能な循環型社会を構築していく上

で大気環境問題は、日本のみならず地球規模で解決しなければならない大きな課題の一つである。大気測定においてはごみ焼却、電力発電などの固定発生源からの排出ガスの測定とは異なり、測定対象物質の濃度は大気拡散され一般的に低い。そのため大気成分の測定には高感度で安定した測定が要求される。本稿では長年にわたり培ってきたHORIBAグループの計測技術を元に、新たに開発した大気汚染監視用微小粒子状物質濃度測定装置(APDA-375A)の特徴を紹介し、またHORIBAグループの測定技術の応用としたアプリケーションの紹介を行う。

Table 1 大気中の粒子

	説明
ばいじん	燃料その他の物の燃焼又は熱源として電気の使用に伴い発生する物質(すす)。大気汚染防止法では、ばい煙の1つとして指定されている。
粉じん	物の破砕や堆積等により発生し、または飛散する物質
粒子状物質	大気汚染防止法では、自動車排出ガスの項目として指定されている物質
2次生成粒子	ガス状物質が太陽光などにより大気中で光化学反応により粒子化した粒子状物質
降下ばいじん	重力や雨などによって降下するばいじん、粉じんなどをいう
浮遊粒子状物質	大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が10 μmより大きい粒子を除去した後に採取される粒子
微小粒子状物質	大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が2.5 μmの粒子を50%の割合で分離できる分粒装置を用いて、より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子

Table 2 環境基準

環境基準	1時間値	1日平均値	年平均値
SPM	0.20 mg/m ³	0.10 mg/m ³	—
PM2.5	—	35 µg/m ³	15 µg/m ³

大気中の粒子とは

大気中には様々な粒子が存在する。日本では、大気汚染防止法や環境基準などによってその対象を定義しており、その一覧表をTable 1に示す。

日本では、環境基準として、大気中に浮遊する粒子のうちその直径が10 µm以下の粒子を浮遊粒子状物質(Suspended Particulate Matter: SPM(以後はSPMと表記))を1973年に設定された。その発生源は、自然由来であれば、海水などから発生する海塩粒子や風などによって舞い上がった黄砂に代表される土壌粒子である。人為由来であれば、工場や自動車などから排出される煤などがその代表例である。自動車においては、燃焼噴射方式の改善や開発、DPF(ディーゼル微粒子フィルター)の開発など、工場においては、燃焼温度の最適化や電気集じん装置の設置などの様々な対策により、平成24年度には環境基準達成率が一般環境大気測定局・自動車排出ガス測定局ともに99.7%と改善されてきている。その一方で、特に粒径が2.5 µm以下の微小粒子状物質(以後はPM2.5と表記)は、より肺の奥まで入り込み循環器系や呼吸器系への影響があることから、2009年に環境基準として設定され、浮遊粒子状物質と同様に常時監視が行われている。以下に粒子状物質の環境基準値をTable 2に示す。

PM2.5連続測定の必要性

環境基準でのPM2.5の測定値は、年間の日平均値(有効測定日*)の測定値の低い方から98%に相当する日平均値が、35 µg/m³以下であり、かつ年平均値が15 µg/m³以下となっている。その測定方法として、1)ろ過捕集による質量濃度測定方法、2)ろ過捕集方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機とされている。しかし、環境基準による長期的評価を行うためには、年間測定時間が6000時間以上であることが必要であり、日数にすると250日以上有効測定日となる。1)で挙げられているろ過捕集法(標準測定法)とは、JIS Z 8851 大気中のPM2.5測定用サンプラーに記載さ

れている条件を満たした装置を使用する。その原理は、一定流量で大気中の粒子状物質を吸引し、分粒装置を用いて2.5 µm以下の粒子のみをフィルターに捕集を行う。捕集したフィルターは、恒温恒湿(21.5±1.5℃, 35±5%)の条件で調湿を行った後、天秤で捕集前と捕集後の質量を求めて、捕集期間中の試料吸引量から質量濃度を算出する。平成21年中央環境審議会 大気環境部会 微小粒子状物質測定専門委員会報告では、常時監視における捕集時刻は、0時~24時とされているが、自動測定機との等価性を評価する試験や研究などで行う際はこの限りではなく、環境省で実施されている自動測定機との等価性評価試験においては、昼12時~翌11時までの23時間の平均値で評価されている。このように、測定の手間を考えると、現実的にはPM2.5の測定には自動測定機による連続測定が不可欠となってくる。

*1: 有効測定日: 1日の測定時間が20時間以上であった日

自動測定機が満たすべき基本的条件

先に説明したように自動測定機は、ろ過捕集方法による測定結果と等価でなければならない。その自動測定機として必要とされる条件としては、以下が主に挙げられている。

- 1)標準測定法(ろ過捕集法)と並行測定試験において良好な直線的関係を有すること、及び両者の測定値の差が一定の範囲にあること。
- 2)分粒装置の特性は50%カットオフ径が2.5 µmであること。その性能としては、JIS Z 8851で規定されているように50%分粒径が2.5±0.2 µm、80%分粒径に対する20%分粒径の比で規定する傾きが1.5以下を満たすこと。分粒装置を有しないものは、同等の性能を有すること。
- 3)測定濃度範囲は日平均値として2~200 µg/m³が測定可能であること。
- 4)分粒器から粒子捕集部までの距離が1.5 m以下、試料大気導入口の高さは地上から3~10 m以内。
- 5)相対湿度の変化による質量濃度変化を抑制する機能を有することが望ましい。

特に相対湿度に対する質量濃度への影響は、PM2.5を構成している主要成分が、ガス状物質が光化学反応によって粒子化した2次粒子と呼ばれる粒子状物質であるとされており、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどの



Figure 1 APDA-375A

潮解性を有する粒子も多く含まれている。ろ過捕集法ではフィルターを調湿するために、その影響を受けにくいものに対して、自動測定機は、調湿を行っていない。加えてSPMに比べて質量濃度が低いことから、潮解性を有する二次粒子の影響は大きく、夏季などの多湿条件下においては、相対湿度変化の影響を顕著に受ける。そのため、相対湿度の影響を低減させるために除湿装置が必要となってくる。

微小粒子状物質濃度測定装置の開発

PM2.5は、湿度影響を受けるなどその誤差要因が多いため、環境省では新潟(非都市部)と川崎(都市部)で夏季と冬季で等価性評価試験*2を実施している。当社では第1回等価性評価試験において、APDA-375A (Figure 1)が、環境省より等価性を有すると評価されて、現在、環境大気常時監視装置として自治体で使用されている。等価性評価結果の詳細については、環境省のホームページ「微小粒子状物質(PM2.5)自動測定機の等価性評価について」を参照いただきたい。APDA-375Aの特徴を紹介する。

*2: 等価性評価試験: ろ過捕集による質量濃度測定法と評価対象となる自動測定機が等価性を有するかを評価する屋外試験

測定原理

大気中の浮遊粒子状物質は大気試料導入口から導入さ

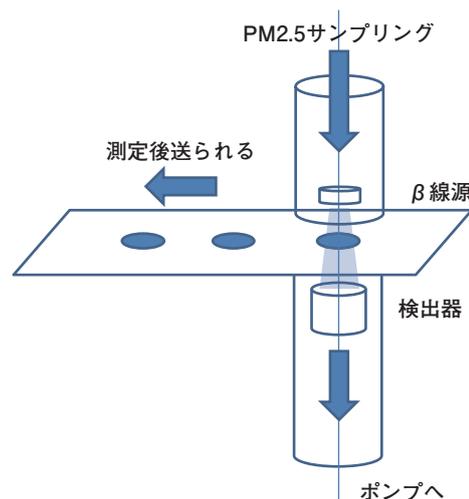


Figure 2 測定原理

れ、分粒装置によって粒径が2.5 μm 以下の粒子のみをふるい分けをして捕集用フィルターに捕集される。そのフィルターに放射線の一種の β 線を照射すると、捕集された粒子量に比例して β 線が吸収される (Figure 2)。この吸収量から質量が計算され、吸引した空気量によって質量濃度が求められる。

β 線吸収法において精度よく低濃度測定を行うためには、原理的な β 線の減衰崩壊による確立誤差、フィルター材質の厚みやばらつきによる β 線透過量のばらつき、相対湿度変化による水分影響などの問題を解決する必要がある、それを解決する方法として、1) β 線の強度を上げる、2) 捕集するフィルターを薄くしてフィルター自身の吸収量を減らすことで β 線の透過量を増やす、3) 除湿装置などによる水分影響を最小限に抑えるなどがある。1)の場合、10 MBq以下であれば、「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」に規定された放射性同位元素には当たらず強度を上げることはできるものの、安全性などを考慮するとより線源強度の低いものがよいことは確かである。2)の場合、距離は縮められるものの浮遊粒子状物質濃度測定装置(APDA-370)と同じ構造を踏襲することによりコスト低減がはかれる。以上から、捕集するフィルターと除湿装置の開発を行った。

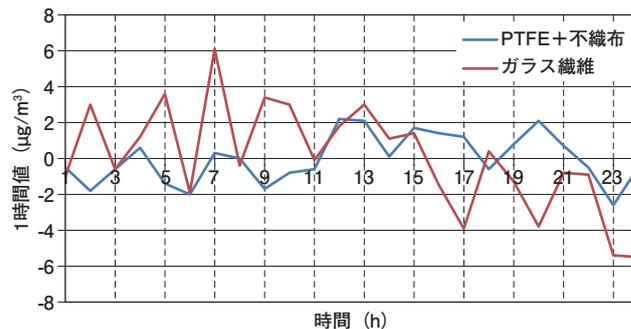
PM2.5捕集フィルター(TFH-01)の開発

一般的に使用されているフィルターの材質としては、ガラス繊維フィルターやPTFEフィルターがあるが、ガラス繊維フィルターの場合、物理的強度は強いが密度が大きく、また、材質として吸湿する特性があり、フィルター自身が水分を吸収してしまうことで、 β 線が吸収されてしまう。



Figure 3 TFHフィルター

そのため、測定値に大きな誤差が生まれてしまう。一方、PTFEフィルターの場合は、ガラスフィルターと比較すると水分影響は少ないが、帯電性があり秤量時の取り扱いに注意が必要となる。加えてガラス繊維フィルターと比較して強度が弱いため、フィルター自体が撓んでしまい測定誤差となり、撓まないように支えを設けるとβ線の透過量が減ってしまう問題がある。そこで、PTFEの特性である低吸湿性とガラス繊維の強度の両方を持ち合わせたPTFEと不織布の二層構造にすることで強度と湿度への影響を最小限にすることを可能とするフィルター (Figure 3)を開発した。さらにフィルターの厚みを薄くしたことによって、従来のガラス繊維フィルターと比較して、検出下限を約2倍に下げることができた。以下に粒子を含まない空気による指示確認(空試験)結果(Figure 4)を示す。



フィルター材質	標準偏差 (σ)
PTFE+不織布	1.4 µg/m ³
ガラス繊維	2.9 µg/m ³

Figure 4 粒子を含まない空気に対する指示値(空試験)

除湿装置の開発

以下に代表的なPM2.5の構成成分(Figure 5)を示す。

PM2.5の多くは、有機2次生成粒子(大気中のVOC(揮発性有機化合物: volatile organic carbon)が一部光化学反応によって蒸気圧の低い物質へと凝縮することで粒子化した粒子)や発生源より排出された二酸化硫黄(SO₂)や一酸化窒素(NO)が、光化学反応や大気中の水蒸気を吸収して、硫酸や硝酸のガス状として存在するが、大気中のアンモニア(NH₃)と反応して粒子化した無機二次生成粒子がある。その中でも硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムは潮解性があり、相対湿度によって水分を吸収するために測定値に影響を与える。そのため、APDA-375Aでは、試料大気を加熱するためのヒーターを開発し、相対湿度変化に対する測定値への影響の低減をはかっている。

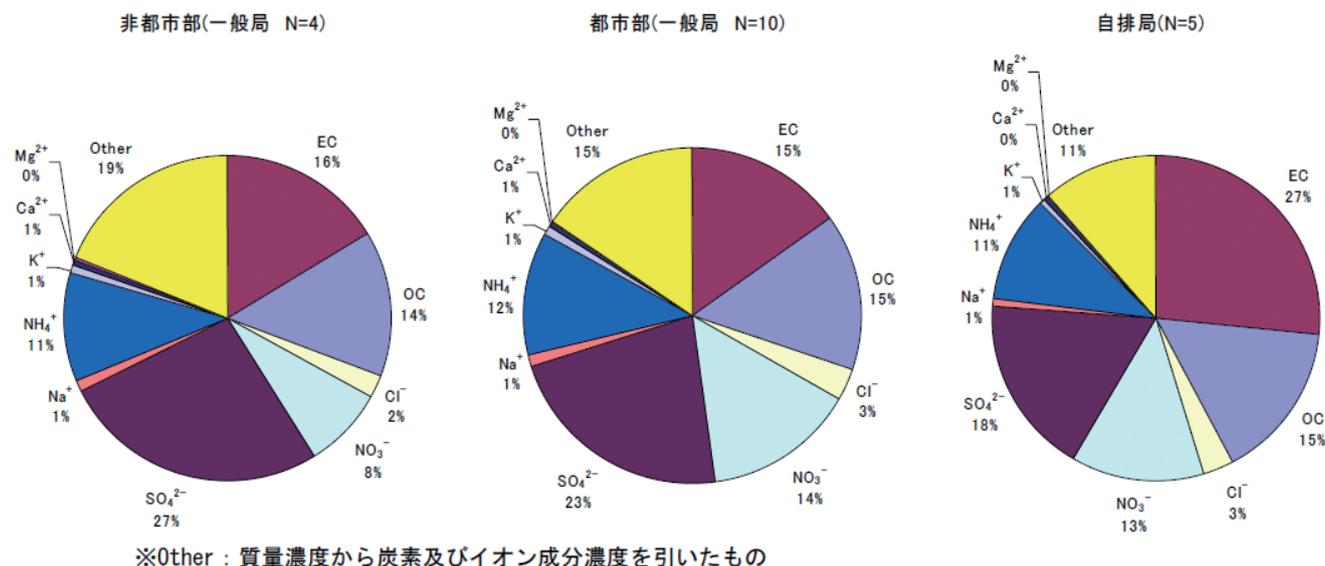


Figure 5 PM2.5成分構成 出典 平成19年微小粒子状物質暴露影響調査報告書

PM2.5対策の現状と課題

2009年度にPM2.5環境基準が設定されてから、平成25年度末において、質量濃度の常時監視は合計859局となっており、平成24年度において環境基準達成率が、一般環境大気測定局では43.3%、自動車排出ガス測定局では33.3%と低い達成率となっており、その効果的な対策が求められている。近年では、SPMやPM2.5の発生源である一次粒子(ばいじん・粉じん・粒子状物質(自動車排出ガス)など)については、現在大幅な低減がされその効果が確認されているが、PM2.5に多く含まれているガス状で放出されたものが粒子化してできる2次粒子に対する挙動などに関する知見が十分ではない。そのため、環境省では改正された事務処理基準において、質量濃度に加えてPM2.5の成分分析を行うこととされており、発生源対策や発生メカニズムの解明、さらに継続的な実施による経年推移や対策効果の確認が可能になるとされている。しかし、微小粒子状物質(PM2.5)の成分分析ガイドライン(平成23年7月)においては、試料捕集地点(数)、測定回数(春夏秋冬の四季節で各季節は2週間程度)も限定されており、捕集した粒子の分析作業には、専門知識や経験が必要となり、結果として時間と費用が多くなってしまいう課題がある。そのため、トレンドの把握は可能であるが、発生源対策や発生メカニズムの解明などは非常に困難となっているのが現状である。

HORIBAのPM2.5対策に対する取り組み

成分分析にも対応するフィルター

PM2.5対策を行う上で成分分析が重要であることは説明した。そのため、PM2.5の低濃度測定への対応に加えて、

Table 3 フィルター含有水溶性成分

イオン	平均±σ	イオン	平均±σ
F ⁻	ND	Na ⁺	23.6±13.8
Cl ⁻	15.0±5.2	NH4 ⁺	ND
NO ₂ ⁻	45.6±34.0	K ⁺	ND
Br ⁻	ND	Mg ²⁺	4.0±0.6
NO ₃ ⁻	23.6±13.8	Ca ²⁺	36.9±2.9
PO ₄ ³⁻	ND		
SO ₄ ²⁻	5.7±0.57		

単位: ng/cm²

ND: 不検出, イタリック表記は検出下限値以上, 定量下限以下。平均・標準は5回繰返し結果

今後のPM2.5対策や健康影響の研究において重要となる成分分析に対応できるフィルターの実現が重要であった。従来使用されているガラス繊維フィルターでは、多くの不純物が含まれており、捕集した粒子の成分分析を行うことは困難だったが、開発を行ったフィルターは不純物の少ない材料を使用することにより成分分析を可能とした。このフィルターはAPDA-375Aでも使用しており、これにより、質量濃度測定のみならず成分分析も可能なサンプラーとしても使用することができる^{*3}。フィルター自体の成分分析結果(**Table 3**)を示す。水溶性成分の分析では、15 mLのポリプロピレン製チューブに入れ、超音波装置を用いて10 mLの超純水(比抵抗: 18.2 MΩ・cm)に抽出した。イオンクロマトグラフィー分析の際には、抽出液をニトロセルロース製メンブレンフィルタ(DISMIC-25CS 0.45 μm ADVANTEC)でろ過した。陽・陰イオン測定はMetrohm IC 850を用いた。

無機元素成分の分析では、フィルター試料を15 mLのポリプロピレン製容器に入れ、これに1%硝酸溶液10 mLを加えて、超音波装置を用いての照射、ヒートブロックによる加熱をして、フィルター試料から無機元素成分の分解・

Table 4 フィルター含有無機元素成分

	平均±σ		平均±σ		平均±σ		平均±σ
Li	<	Ti	<	Ge	<	Sn	0.19±0.02
B	<	V	<	As	<	Sb	<
Na	13.84±9.23	Cr	<	Se	<	Cs	<
Mg	13.26±1.61	Mn	0.02±0.01	Rb	0.01±0.00	Ba	<
Al	8.07±1.85	Fe	1.27±0.63	Sr	<	La	<
Si	18.45±4.27	Co	0.01±0.01	Y	<	Ce	<
P	ND	Ni	<	Zr	<	W	<
K	<	Cu	<	Mo	<	Pb	<
Ca	20.18±2.36	Zn	<	Ag	<		
Sc	ND	Ga	<	Cd	<		

ND: 不検出, <: 検出下限以下, イタリック表記は検出下限値以上, 定量下限以下。平均・標準は5回繰返し結果

単位: ng/cm²



Figure 6 PM2.5自動成分分析装置

抽出を行った。フィルター試料から無機元素成分の分解・抽出をした液を、ICP-MSに直接注入して元素成分を分析した。元素成分分析に用いたICP-MSはAgilent Technologies 7700xである。

*3: APDA-375Aによる捕集方法は、環境省「大気中の微小粒子状物質」PM2.5成分測定マニュアル」に記載されている成分測定用微小粒子状物質捕集法にそったものではない。

X線分析技術との組み合わせによる PM2.5自動成分分析装置の可能性

PM2.5中の無機元素が測定できる蛍光X線分析装置(MESA-50)をAPDA-375Aに組み込むことで、PM2.5の質量濃度と無機元素を1台で測定できる装置(Figure 6)も検討している。これにより、質量濃度への寄与は少ないものの、無機元素は発生源の指標成分として非常に重要であり、二酸化硫黄や窒素酸化物と同じ1時間値(Figure 7)として測定可能となることで、CMB法(Chemical Mass Balance法)やPMF法(Positive Matrix Factorization法)といった発生源解析の一翼を担うことが期待される。

おわりに

現在、PM2.5などの大気汚染問題は、国境を越えた広域

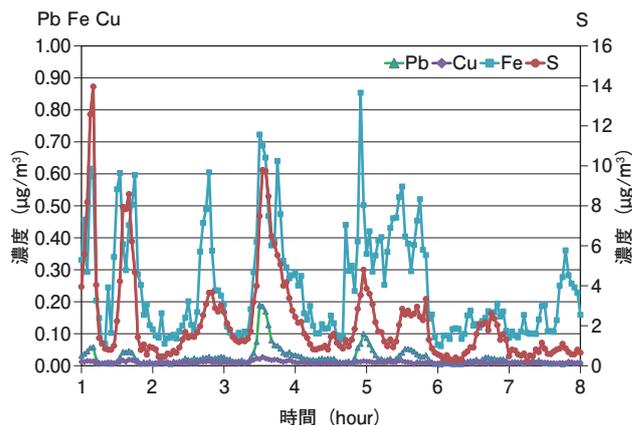


Figure 7 1時間測定結果(例)

的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されている。PM2.5の効果的な対策を行うためには、質量濃度だけでなく、その詳細な解析が重要になってきている。当社は、自動車・環境・科学・半導体・医用と様々な分野向けの分析計測機器を開発しており、それら分析技術をうまく組み合わせることにより、その問題解決のきっかけを提供することで、地球環境の保全及び産業の発展に携わっていく所存である。

参考文献

- [1] 平成26年度「環境白書」



水野 裕介

Yusuke MIZUNO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
エナジーシステム計測開発部