

特別賞

PM2.5 発生源特定を可能にする エアロゾル複合分析技術の開発

1 富士電機株式会社

2 東京大学先端科学技術研究センター*

*協力研究員

3 海洋研究開発機構

武田 直希^{1,2} 小泉 和裕^{1,2} 田原 雅哉^{1,2}
宮川 拓真^{2,3} 竹谷 文一³

1. はじめに

エアロゾルとは、大気中に浮遊する微粒子である。エアロゾルには、ディーゼル排気粒子のような人為起源の粒子と、海辺の塩害のもとになる海塩や、春先に多く発生する花粉、中国の砂漠地帯から運ばれてくる黄砂など自然起源の粒子がある。粒子形状は図1に示すように様々であり、大きさも数 nm (10^{-9} m) から $100 \mu\text{m}$ (10^{-4} m) と5桁にもわたる。このように、組成、形状、大きさは多種多様であることが知られている。

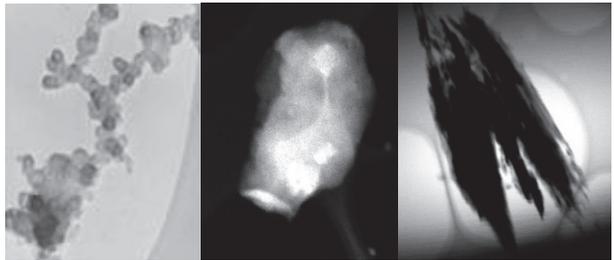


図1 エアロゾルの電子顕微鏡写真

昨今、中国の大気汚染で注目されているPM2.5(粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子)もエアロゾルの一種である。健康影響への懸念から、世界各国で環境基準が制定され、日本では2009年に環境基準策定されている。今後、汚染実態に応じた施策が講じられていくことになるが、その際に重要になるのがPM2.5の成分や大きさ、形状といった粒子の情報である。我々のグループでは、粒子の組成を自動で連続的にリアルタイムで計測可能な『エアロゾル複合分析計』という日本発の画期的な分析装置を独立行政法人 科学技術振興機構の先端計測機器開発プログラムにて開発している。本論文では、そのエアロゾル複合分析計の概要を報告するとともに、その技術の意義・展望と本技術の社会的な波及効果などについて論ずる。

表1 エアロゾルの性状

エアロゾル性状	説明
粒径	主にエアロゾルの大きさに由来する指標。形状が多種多様なので、一般的には粒子を球形仮定した空力学粒径で評価する。
質量濃度	主にエアロゾルの健康被害を議論するときに用いられる指標。単位体積当たりの粒子を集めたときの全体の質量を示す。
成分	発生源の情報を含む重要な指標。一般的にPM2.5では硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物、元素状炭素(Elemental Carbon 又は Black Carbon : BC)が全体の約7割を占める。
個数濃度	粒子の数を表す指標。単位体積あたりにどれだけ粒子が存在するかを表す。
形状	エアロゾルには様々な形状が存在する。アスベスト問題などからもわかるとおり、一般的に球形よりも繊維状(針状)の方が毒性が強いといわれている。

2. 開発背景：エアロゾルの多様な性状と現状のPM2.5粒子計測の問題点

前述のとおり、大気中の粒子は様々な物理的、化学的な性質をもっている(表1)。そのような性質の中で粒子の大きさ(粒径)は健康影響や大気中での挙動を考える上でもっとも重要な特性である。そのため、粒子状物質を粒径によって分類(分級と呼ばれる)して捕集し、質量濃度を測定することが一般に行われている。PM2.5の場合も同様であり、空気力学径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子に分級して捕集し、質量濃度を測定している。2010年度以降、全国でPM2.5自動測定機の整備が進められている。この自動測定機でPM2.5の質量濃度を連続測定して、この質量濃度の測定結果に基づき、環境基準を評価している。

一方、PM2.5発生源の解明や健康影響の調査を行うには、質量濃度の測定だけでは不十分

であり、その中の粒子がどのような性状を持っていたかが重要である(図2)。そこで環境省はまず、発生源の情報を持つ粒子の成分の常時監視をめざし、PM2.5の成分分析に関するガイドラインを策定している。

PM2.5の主成分は、炭素成分(元素炭素: Elemental Carbon 又は Black Carbon: BC、有機炭素)、イオン成分(硫酸、硝酸、アンモニウム塩等)などであり、これらの成分を一つの装置で連続測定できることが望まれている(図3)。しかしながら、そのような分析装置は現状では存在しないため、成分分析は一般的にフィルタ法で行われる。

このフィルタ法は、粒子をフィルタに採取して、イオン成分に対してはイオンクロマトグラフ法を、無機元素成分に対しては誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法又は、蛍光X線法を、炭素成分には熱光学法を用いて分析している。分析作業には専門的な知識、経験が必要であって、分析時間および分析費用がかかり、測定地点、測定回数が限定されるといった問題がある。そのため、環境省のガイドラインにおける指針では年4回(期間は2週間程度)の分析に留まっている。年4回の分析では、季節変動などの大きなトレンドの把握は可能であるが、本来の目的であるPM2.5の発生源の解明、健康影響の調査は困難である。

そこで、我々のグループは、これらの現状の問題を解決し、発生源の解明、健康影響調査への貢献を目的に、粒子の性状をリアルタイムで分析することが可能なエアロゾル複合分析計を考案した。

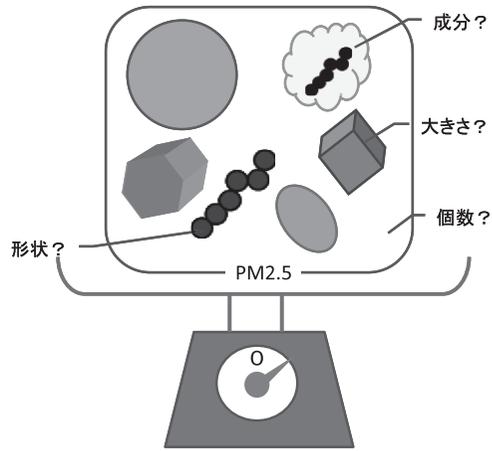


図2 エアロゾルの性状と質量濃度測定

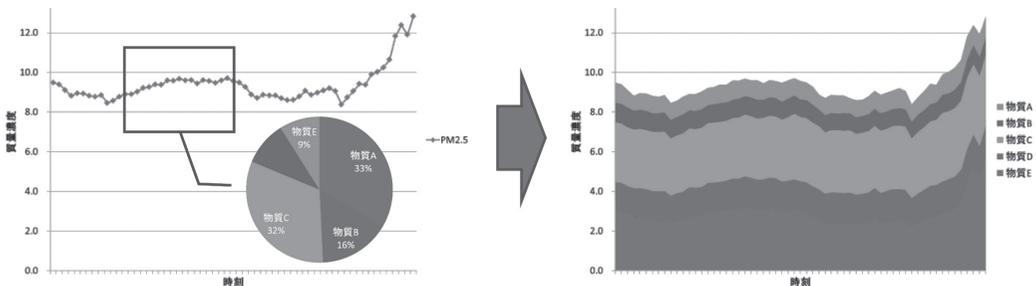


図3 PM2.5分析計の現状(左)とあるべき姿(右)

3. 粒子のリアルタイム分析装置：エアロゾル複合分析のコンセプト

図4に、エアロゾル複合分析計の全体構成図を示す。PM2.5の測定には、質量濃度と主要成分のリアルタイム測定が求められている。この機能を実現する構成として、蛍光検出部、

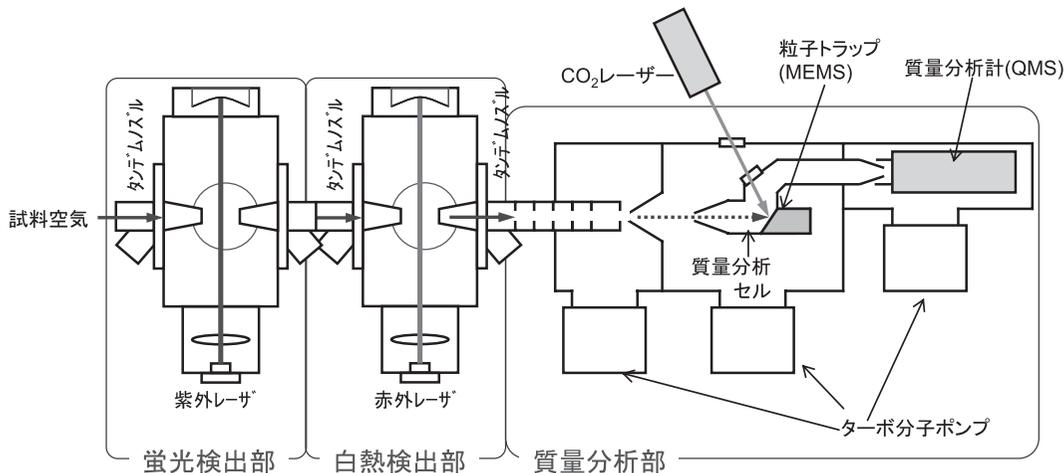


図4 エアロゾル複合分析計のコンセプト図

散乱・白熱光検出部、質量分析部の3つの測定要素を組み合わせた装置構成を考案した。それぞれの測定部位の役割を表2に示す。エアロゾルの持つ様々な性状をリアルタイムで測定するには複数の検出方式を組み合わせる必要があるため、光計測を中心とした、高速応答が可能で、非破壊方式で多くの情報が得られる装置構成(非破壊⇒部分破壊⇒破壊)である。『異なる分析法の検出部を連結し、同一粒子群を多角的にリアルタイムで分析する』というのが装置全体のコンセプトである。

表2 各測定部位の役割

測定部位	役割
蛍光検出部	発生源の大きな分類
散乱・白熱光検出部	質量濃度の測定、BCの定量
質量分析部	硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物の定量

まず、蛍光検出部では紫外線レーザーを照射して、粒子からの蛍光を検出し、蛍光強度から発生源の大きな分類(生物由来かどうか)の判別を行う。

次に散乱光・白熱光検出部では、波長1064nmのレーザー光を照射して、粒子からの散乱光と白熱光を検出する。散乱光の強度から粒子径、散乱光頻度から粒子数を測定し、質量濃度を求める。また、同時に白熱光の強度からBCを定量する。

その後、粒子は真空領域に導入され、質量分析部の粒子トラップで捕集される。捕集された粒子に炭酸ガスレーザーの高出力光を照射することによって加熱・気化し、四重極質量分析計(QMS)で化学成分(硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物)の定量を行う。

このように各検出部でレーザー光学技術を適用し、質量分析部では後述する MEMS 技術を適用した。これらオリジナル技術によって、従来法では実現できなかった高速連続測定を実現可能にした。

富士電機の保有するレーザー計測技術、装置化技術と、東京大学及び海洋研究開発機構が保有する粒子成分分析の知見を持ち寄り、要素技術開発からプロトタイプ機の開発までを行った。

4. 生物由来成分のリアルタイム分析：蛍光検出部の開発

蛍光検出部では前述コンセプトより、生物由来粒子を判別することが求められている。この機能を実現するに当たって、先行研究から検出すべき有機物の絞込みを行った。その結果を表3に示す。

表3 生物由来物質の判別

生物由来の物質	備考
トリプトファン	全ての有機体に存在
NADH	生体細胞に存在
リボフラビン	生体細胞に存在

表3よりトリプトファン、NADH、リボフラビン全てが検出できたものは、生物由来である可能性が高い。そこで、この3物質の検出を目指し、図5のような装置を製作した。

複合分析計として組み込み可能な蛍光レーザーの制限により、励起波長は266nmとした。この装置で上記3物質を評価した結果が図6である。この結果より、トリプトファンは350nm帯、NADHは480nm帯、リボフラビンは550nm帯を検出できれば良いことがわかった。現在、エアロゾル複合分析計用にこの3波長帯を検出できる小型の装置を開発し、評価を行っている(図7)。

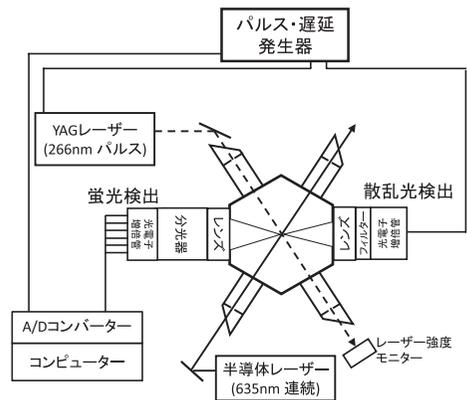


図5 蛍光検出部装置構成

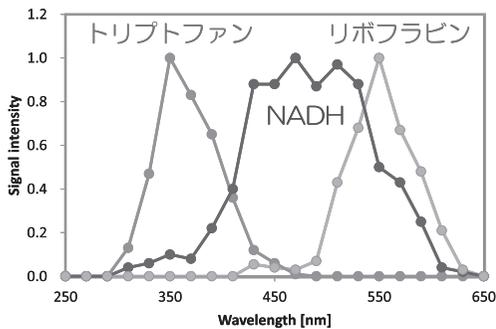


図6 蛍光分光結果

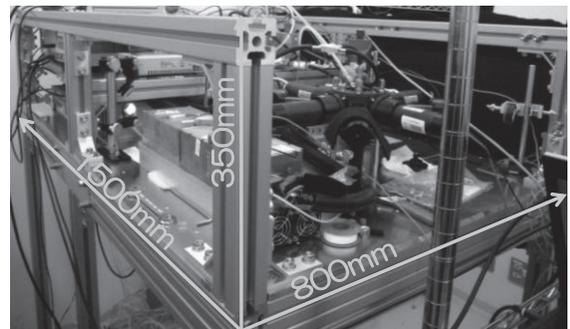


図7 複合分析計用蛍光検出部

5. 散乱・白熱光検出部開発

散乱・白熱光検出部では、質量濃度の算出とBC量の定量が求められている。質量濃度については、散乱光からは粒径と数(個数濃度)がわかるので、単位時間当たりの粒径の分布から、質量濃度に換算することが可能である。

図8は代表的な粒径分布である。個数濃度は図3黒線のように、 $0.01\mu\text{m}$ 付近にピークを持つことが知られている。一方、質量濃度に関する体積分布(青)は $0.1\mu\text{m}$ 付近から大きく2つのピークを持つ。これは $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子は小さすぎて質量濃度には効かず、実質的には $0.1\mu\text{m}$ 以上を評価すればよいことがわかる。つまり、 $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒径分布が得られれば、そこから体積分布を求めることができ、粒子密度を仮定することで質量濃度を算出することが可能となる。そのため散乱光検出の目標を $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子の粒径分布のリアルタイムで取得とした。

この目標を実現する装置構成を図9に示す。

ここでポイントになるのは、粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ までの散乱光ワイドレンジ検出である。 $0.1\mu\text{m}$ での散乱光強度を1とすると、 $1\mu\text{m}$ で約10万倍の散乱光強度になる。そのため、光学的に感度が異なる2ch(微小粒子側、粗大粒径側)と、その中でさらに電氣的にゲインを2ch切り分け、合計4ch設けることでワイドレンジ検出を実現することにした。

実際にこの構成で装置を製作し、空力学粒径が既知の標準粒子PSL(Poly - Styrene Latex)で評価した結果が図10である(色はchに対応)。 $0.125\sim 2.5\mu\text{m}$ まで散乱光が確認できており、概ね目標を満足し

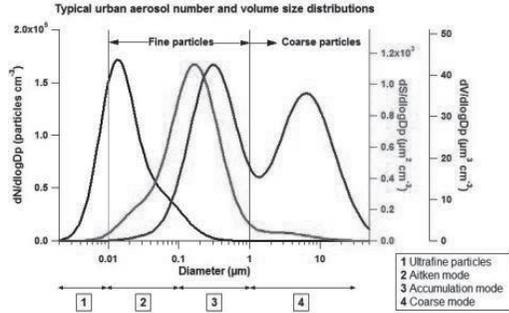


図8 エアロゾルの粒径別各種分布

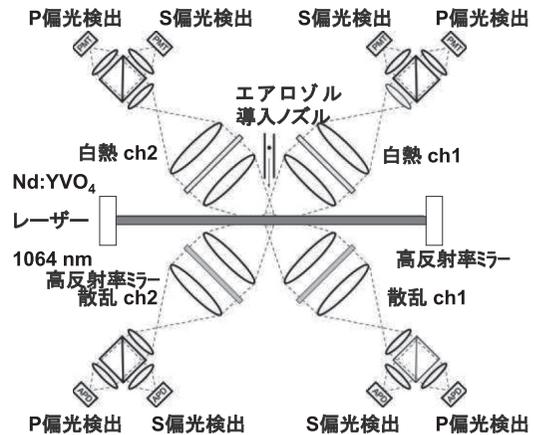


図9 白熱光検出部

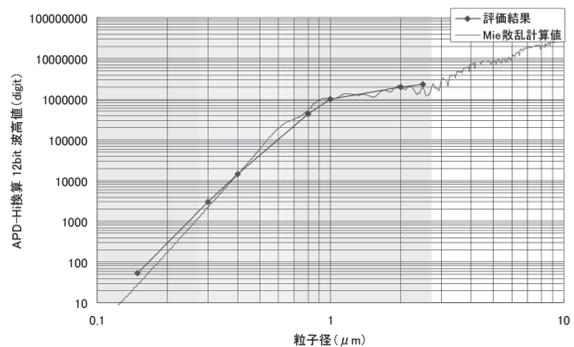


図10 波高値評価結果と Mie 散乱計算値

ている。現在この波高値をリアルタイムで分析できる信号処理システムを製作し、評価中である。

BC量についても、光学フィルタの変更のみで基本的には同様の検出法が適用できる。図11はBC標準粒子で評価した結果である。散乱光同様、BC粒径(BC量)に応じた波高値が得られている。この結果を元に、現在リアルタイム定量に向けたアルゴリズムを開発している。

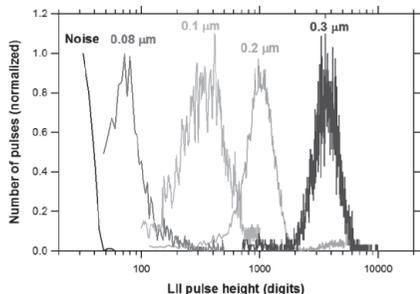


図11 BC粒子の粒径別波高分布

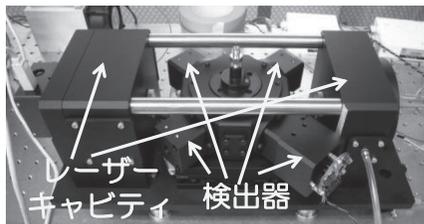


図12 白熱光検出部試作機

6. エアロゾル質量分析技術の開発

エアロゾルの成分分析に関しては、一般的にPAMS (Particle Analysis by Mass Spectrometry) と呼ばれるオンラインの成分分析手法がある。これは粒子を直接真空中に導入し、揮発・イオン化を行った後に質量分析を行うものである。これにより、前述の代表的な物質のうち、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物の測定が可能である(BCは白熱光検出評価する)。PAMSには、①浮遊状態の粒子を直接レーザー等でイオン化し質量分析する方法と、②何らかの捕集器に捕集した後、ガス化(電熱等) →イオン化(電子衝突等) →質量分析する方法の2種類がある。エアロゾル多成分複合分析計では、導入した粒子の全量を分析する観点から、捕集器の性能が良ければすべての粒子を分析できる②の方法を採用した。

6.1. 粒子捕集技術：粒子トラップの開発

以上より、この測定方法におけるポイントは、性能の良い捕集器を作ることにあるが、実はそこにこの測定方法の難しさがある。PAMSでは質量分析を行うため、粒子を真空中に導入することになる。真空中では空気抵抗が無いいため、粒子は減速されずに捕集部まで到達する。その際、捕集器表面で弾性衝突を起こして跳ね返る粒子が出てくる。結果的にすべての測定対象粒子を分析にかけられず、捕集効率が20%を下回る場合もある。

この問題を解決するため、我々は全く

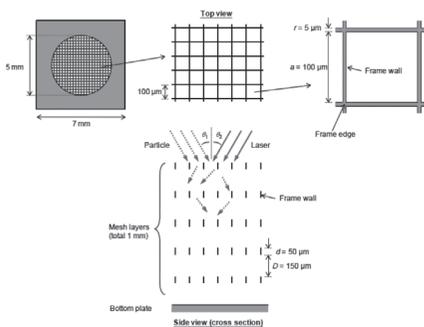


図13 MEMSトラップ捕集原理

新しい捕集器、MEMSトラップの開発を行った。その概念を図13に示す。従来はガラスファイバー等を集めたフィルタを作成し、ち密な繊維でからめ取ることによって捕集する方法が主流だった。しかし我々は、当社のMEMS加工技術を用いて幾何学的なメッシュ状のプレートを複数段重ねた捕集器で開口率を大きくした構造を採用した。これにより粒子を何回も弾性衝突させ徐々に運動エネルギーを奪い、捕集することができると考えた。

このMEMSトラップを評価した結果が図14である。油被覆した硝酸カリウム粒子と、油被覆のない硝酸カリウム粒子の信号レベルを比較したものである。厚く油被覆した粒子は一般的に真空中でも100%捕集されると考えられており、その被覆粒子と同一直線状に被覆なしの粒子信号が確認できていることから、油被覆と同様の検出効率で測定できていることがわかる(捕集効率は90%以上)。

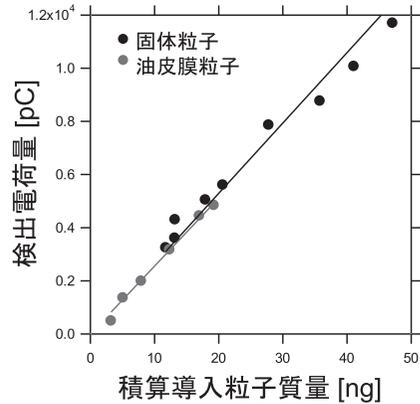


図14 MEMSトラップ捕集効率評価

6.2. 粒子化学成分定量の実証

前記粒子トラップを用いて、QMSと信号処理用のPC、加熱用のレーザー等をPLCで制御した試作機を製作した(図15)。

この試作機で実際に外気を測定し、フィルタ法と比較したのが図16である。測定対象は比較的安定で揮発しにくい硫酸塩とした。リアルタイム測定用の比較機として別方式の硫酸塩質量濃度計測器SPA(Sulfate Particulate Analyzer, Thermo Scientific)を用意し、トレンド比較用としている。図16の結果よりフィルタ法、SPAと試作機がよく一致していること



図15 質量分析部

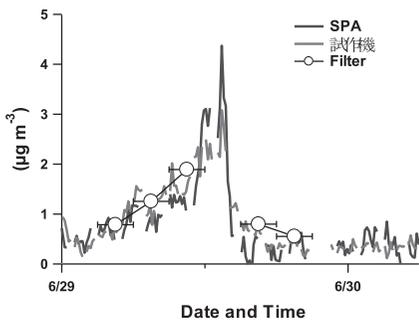


図16 硫酸塩導入量と検出電荷量

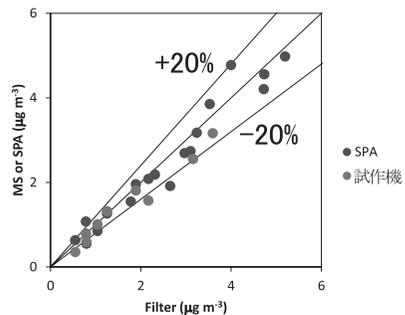


図17 フィルタ法との比較

がわかる。大気計測における成分分析精度は± 20%とされており、図 17 より概ね手分析同等レベル測定が、リアルタイムで実現できていることが確認できた。

7. タンデムノズル：同一粒子群への複数測定法の適用の要素技術

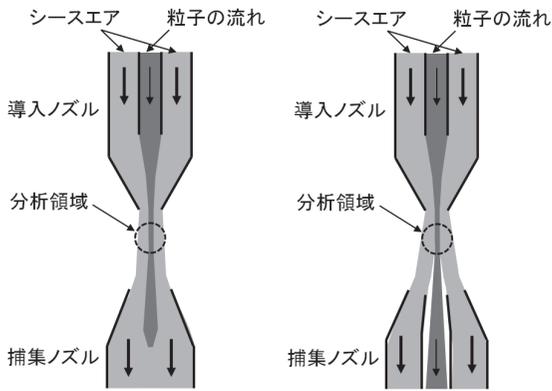


図 18 通常のノズル(右)とタンデムノズル(左)

同一の粒子群に対し2つ以上の分析要素を適用する複合分析計では、粒子群を分析要素間で引き渡すための粒子移送手段も重要な技術となる。通常、大気中の分析では、エアロゾルを含む試料空気をシースエアで絞り、狭い分析領域に収束させるシースエアノズル方式が用いられることが多い。しかし、従来のノズルはそれらを混合して排気するため、試料空気が大幅に希釈(5～10倍程度)されてしまう。そのため、後段の検出部で感度が低下してしまう

ため、そのままでは複合分析計には適用できないことがわかった。

そこで我々のグループでは、気流シミュレーションを用いてシースエアと試料空気の動きを解析し、新たにタンデムノズルというノズルを開発することで、この問題を解決しようとした。その概念が図 18 である。従来のように捕集ノズルをただの管にするのではなく、二重管構造の捕集ノズルによって粒子とシースエアを分離する構造にした。二重管の径や形状は粒子とシースエアの速度に応じて変更すれば、上手くシースエアと試料空気を分離することが可能であることがシミュレーションの結果からわかった。この結果を元にタンデムノズルの評価を行ったところ、初期テストでは、粒径 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ に対して、粒子の回収効率 80% 以上を達成した。

8. 複合分析の実証

白熱検出部と質量分析部をタンデムノズルで結合した試作機の写真を図 19 に示す。大きさは 800mm (W) × 1500mm (D) × 1400mm (H) と十分移動可能な大きさになっている(写真は散乱・白熱光検出部と質量分析部を評価のために手前に引き出してある)。

この試作機で実際に今冬のある3日間、実験室内に外気を引き込み、測定した結果を図 20 に示す(PM2.5 全量、及び硫酸塩以外は測定開始時の値で規格化)。まず白熱光検出部の光散乱から推定した PM2.5 全量質量濃度値が公設の測定局速報値と良

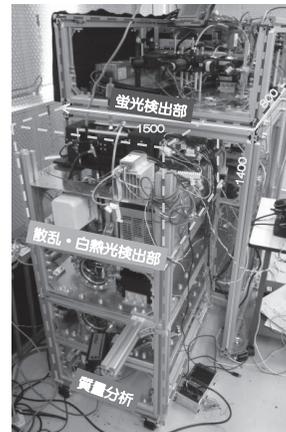


図 19 複合分析計試作機

く一致していることがわかる(1日平均で±10%精度で一致)。さらに、従来はPM2.5全量のみでの測定だったため、部分的に濃度が高くなったときにそれが何に起因しているのかが把握できなかったが、図20の硫酸塩の定量結果より、この期間中の濃度変動は、主に硝酸塩など、硫酸塩以外の成分により引き起こされていることがわかる。硫酸塩は比較的安定なため、発生源から遠く離れていても観測されることが知られている。濃度としては主に2~4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で、冬はあまり変動を見せない。一方硝酸塩は硫酸塩に比べて原料の窒素氧化物(NO_x)から容易に粒子に変化することが知られており、そのため一般的に都市ローカルで生成すると言われている。これらを踏まえて図20の結果を見ると、この3日間は広域の汚染に関してはあまり変化無く、都市ローカルで生成された粒子が主に濃度変動に寄与していた可能性がある。

さらに白熱光検出部の粒径分布データ(図21)から、最も濃度の高かった2日目夜(時刻C)では0.3 μm までが一様に多数検出されている一方、硝酸塩が増えている1日目夕方(時刻B)では0.5 μm 付近に粒子が通常よりも多かったことがわかる。これがどのような発生源に由来するのかは不明だが、粒子成分と粒径分布の照合により、粒子濃度変動イベント毎の特徴が明らかになった。

このように今までのような全量の変動のみでは不明だったPM2.5の性状が、幾つかの成分のトレンドや、粒径分布の時間変化をリアルタイムで測定できるだけでも明瞭になる。今後、硫酸塩以外の成分の定量法の確立等、定量化技術のブラッシュアップに取り組んでいく予定である。

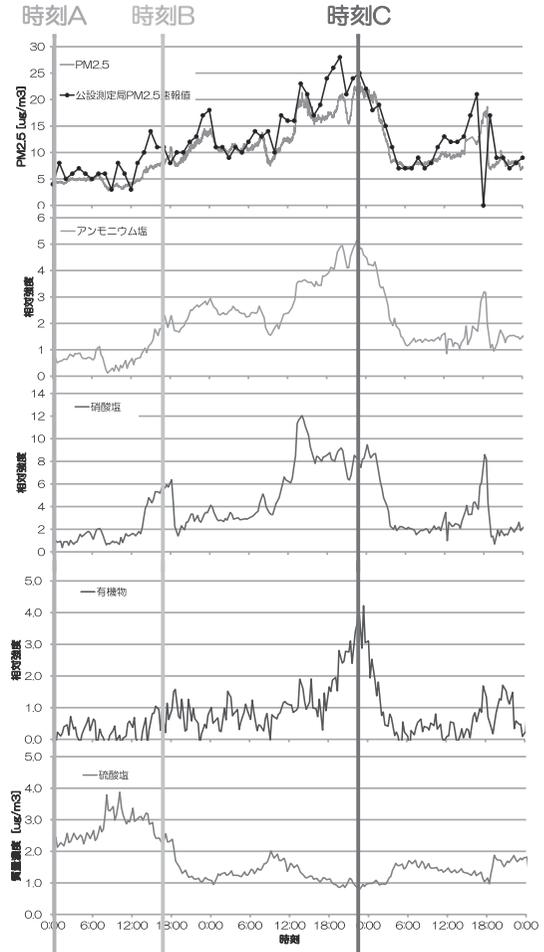


図20 外気複合分析結果

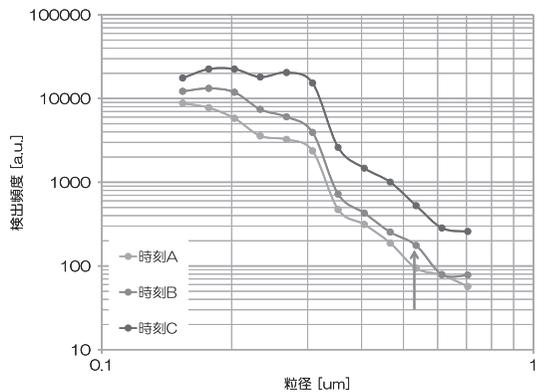


図21 時刻A,B,Cにおける粒径分布

9. おわりに(開発技術が実用化されたときの社会への貢献)

以上述べてきたように、エアロゾル複合分析技術の確立により、今まで実現困難であったエアロゾルの成分等の性状情報を複数同時にリアルタイムで定量分析することに成功した。環境省は、PM2.5の発生源解明や健康への影響調査に役立つデータの集積を今後の課題の一つと位置づけており、この課題解決の手段として本技術が貢献できると考えている。

今後、本開発で完成したエアロゾル複合分析計プロトタイプ機を用いたフィールド評価で長期信頼性を検証し、実用化に向けた課題を抽出して製品化開発を推進する予定である。将来的には、国、地方自治体、関連研究機関と協力して、エアロゾル複合分析計の測定データとPM2.5拡散シミュレーション等を組み合わせたPM2.5拡散予測システムを構築し、より精度の高いPM2.5拡散予報を実現し、PM2.5対策に貢献していきたいと考えている。

このエアロゾル複合分析技術は、PM2.5などの大気環境計測の分野だけでなく、幅広い分野で適用可能な技術であると考ええる。産業分野では、クリーンルームなどの製造環境モニタリングなどに適用可能であり、製品の品質管理、品質向上、作業環境の改善に貢献できる。また、バイオエアロゾルの分析用途にも適用可能である。生物由来の浮遊粒子状物質であるバイオエアロゾルについては、結核に代表される空気感染症やインフルエンザの集団発生など、多くの人々が集まる場所における空気中の微生物に起因する健康影響の主要であると考えられている。エアロゾル複合分析計による生活環境モニタリングにより、リスク要因を“見える化”して集団感染リスクの低減に貢献できると考えている。

このようにして、我々は、エアロゾル複合分析技術を中心とした生活空間の安全を見守る計測機器およびシステムを継続的に提案して、人々に安全と安心を提供していきたいと考えている。

謝 辞

本研究は、東京大学先端科学技術研究センター准教授、竹川暢之先生のご協力の下に実施している。また、海洋研究開発機構の金谷有剛様、東京大学の茂木信宏様、富士電機の武居正彦様もご協力いただいた。ご協力いただいた皆様に深く感謝を申し上げます。なお本研究は前述のとおり、独立行政法人 科学技術振興機構の先端計測機器開発プログラムの助成を受け実施している。

参考文献

Moteki, N., N. Takegawa, K. Koizumi, T. Nakamura, and Y. Kondo (2011), Multiangle Polarimetry of Thermal Emission and Light Scattering by Individual Particles in Airflow, *Aerosol Sci. Tech.*, 45, 1184-1198.

Takegawa, N., T. Miyakawa, T. Nakamura, Y. Sameshima, M. Takei, Y. Kondo, and N. Hirayama (2012), Evaluation of a New Particle Trap in a Laser Desorption Mass Spectrometer for Online Measurement of Aerosol Composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 428-443.

Miyakawa, T., R. Matsuzawa, M. Katayama and N. Takegawa (2013), Reconsidering Adhesion and Bounce of Submicron Particles Upon High-Velocity Impact, *Aerosol Sci. Technol.*, 47, 472-481.

Taketani F., Y. Kanaya, T. Nakamura, K. Koizumi, N. Moteki, N. Takegawa, Measurement of Fluorescence Spectra from Atmospheric Single Submicron Particle Using Laser-induced Fluorescence Technique (2013), *J. Aerosol. Sci.*, 58, 1-8.