

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20120004

研究課題名（和文） 人為発生源におけるエアロゾルの生成と排出源同定

研究課題名（英文） Aerosol formation in anthropogenic sources and characterization of source profile

研究代表者

神谷 秀博 (KAMIYA HIDEHIRO)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20183783

研究成果の概要（和文）：工場や発電所などの固定発生源における PM_{2.5} や PM₁₀、さらにはナノ粒子状のエアロゾルの発生・排出機構を解明し、排出源を同定するために、排出量評価手法の標準化を行った。標準化は集じん機等の環境保全装置の下流の煙道で、①粒子化している PM_{2.5} や PM₁₀ をバーチャルインパクトで分離・捕集し、質量濃度を求める方法、②煙突から大気中に放散する過程で粒子化する凝縮性粒子を合わせて捕集する希釈器を用いた方法について行い、それぞれを ISO 13271、ISO 25597 として発行させるのに本研究は貢献した。その過程で、実験室レベルのモデル排ガスによる測定と海外の実際の固定発生源での測定を通して、従来の捕集板を用いたインパクト法に比べ、バーチャルインパクト法ではより精度の高い質量濃度測定が可能であることを立証した。さらに、国内の微粉炭燃焼試験炉、重油・天然ガス混焼プラント、廃棄物焼却場の他、中国、東南アジアでの石炭燃焼、セメント工場、及び廃棄物燃焼プラントで、PM_{2.5} 及び凝縮性粒子の排出濃度の計測を行った。なお、捕集したサンプルは領域内の共同研究により有機、無機成分分析を行い、PM_{2.5} への微量成分の濃縮などを確認した。

研究成果の概要（英文）：For harmonization of sampling and measuring methods regarding in-stack measurement of PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentration and condensable particles in flue gas of stationary emission sources, such as factories and power plants, international standard methods using a virtual impactor and using a diluter were developed in this research. Both methods have been published as ISO 13271 and 25597 based on this research. In the process of standardization, the performance of VIS impactor was compared with that of a commercial, conventional two-stage cascade impactor collecting particles on solid impaction plates. The virtual impactor measurement provided consistent data in model aerosol testing and flue gas sampling from test and commercial plants of coal and other fuel combustion in Japan, Malaysia and China. At each plant, the condensable nanoparticles were also sampled, and organic and inorganic trace elements were measured by the collaboration with other groups in this project.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2009年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2010年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2011年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2012年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
総計	51,100,000	15,330,000	66,430,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：浮遊性粒子状物質、PM2.5、バーチャルインパクト、ナノ粒子、希釈器、固定発生源、燃焼排ガス

1. 研究開始当初の背景

人為発生源からのエアロゾル生成・排出に関する研究は、国際的にもディーゼル車など移動発生源を対象にしたものが大半であり、工場・廃棄物処分場などの固定発生源については排出実態や生成機構が十分に解明されていなかった。環境中のエアロゾルの濃度規制の動きは欧米では盛んであり、東アジア域でも今後は環境中および各発生源からの排出の両面で規制が促進されると考えられた（実際 2009 年には国内環境基準が確定した）。固定発生源を対象にした場合、国内だけでなく海外、特に東アジア域からの越境汚染はその実態が不明であり、発生源での使用燃料種や環境保全設備の設置レベルによってもエアロゾルの排出状態が著しく変化するが、国内、国外とも実測例が極めて少なかった。

一方、排出量計測法の国際標準化、規格化の動きが 2005 年頃から加速し始め ISO TC146 'Air Quality' / SC1 'stationary sources' / WG20 及び WG21 において煙道中、及び希釈器を用いた凝縮性粒子を含む PM2.5/10 の質量濃度計測法の標準化が、基礎的な研究も進んでいないまま具体化されつつあり、基礎研究の必要性が高まっていた。その後、2013 年に入り、中国の深刻な PM2.5 の問題が顕在化し、その越境汚染が問題になってきたことから、研究開始当初の本課題設定の先見性が立証された。

2. 研究の目的

本研究では、排出防止技術のレベルが異なる様々な固定発生源からの凝縮性物質を含む一次粒子および二次粒子の生成と排出過程の解明とソース・リセプター関係の同定のための発生源プロファイルの構築を目的とする。この目的のために、様々な燃料を用いた燃焼システム等を対象に燃焼プロセスからの粒子状物質の生成、各種レベルの集塵装置などの前後で煙道中及び大気放散時の一次粒子及び前駆体物質の挙動を計測するシステムを構築し、実験室レベルから大型試験炉、さらには実燃焼装置を対象に測定を試みる。

特に東アジア域で異なる環境汚染物質排出規制のレベルに合わせた条件で測定を行うことで、各国の固定発生源か

らのエアロゾル及び前駆体成分の排出量予測を行う。さらに、集じん機を経ないで排出する PM2.5 については、東アジア域ではある程度のウェイトを有することが予測され、計測項目に追えた。これらの結果を、本新学術領域研究の他班での解析へ提供して発生源と受容域との関係を定量的に評価することで、人為発生源での排出量抑制、規制値策定の科学的根拠の構築を最終的な目的とする。

3. 研究の方法

固定発生源からの PM2.5 の排出機構として、①集じん機等で捕集されず煙道に存在する PM2.5/10、②煙突から大気放散過程で粒子化する凝縮性粒子、③集じん機を経ずに大気に放散される PM2.5 の 3 種類を想定し、各機構に関し、正確な排出濃度や粒度分布を計測する手法を標準法として開発し、その計測法の妥当性を実験室でのモデル排ガス、及び国内外の燃焼プラント排ガス等により検証するとともに、燃料種、集じん装置等の排出防止装置のレベルによる排出量を求め、他班へのデータの提供を試みた。

(1) Virtual impactor (バーチャルインパクト) を用いた煙道内 PM2.5/10 質量濃度測定法

集じん機では捕集できずに通過した粒子など煙道中で粒子状の PM10 及び PM2.5 を分離・捕集して質量濃度を測定する計測法では、PM2.5 や PM10 以外の粒子を排ガスから分離する手法が重要である。このような分離法には、ノズルにより加速した気流中の粗大粒子を捕集板に衝突させ分離するインパクト法 (Real impactor 法)、図 1 の対向ノズルで捕集する Virtual impactor 法、サイクロン法がある。

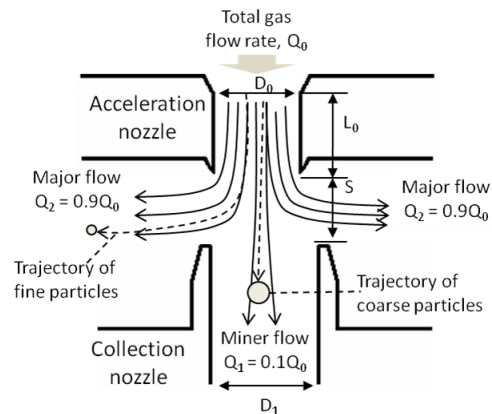


図 1 Virtual impactor の分離原理

煙道中は高温で反応性ガスを含むため、Real impactor の捕集板には大気中粒子捕集用に塗布するグリセリンやワセリンなどが使用できない。そのため、粗大粒子が衝突板で跳ね返り、再飛散を起こす可能性が増し、PM2.5 に $2.5\mu\text{m}$ を著しく超えた粒子が混入して、PM2.5 の質量濃度を過大評価する恐れがある。煙道内での計測用に、本研究でウィーン大学の Szymanski 教授との共同で開発した二段 Virtual impactor は、粗大粒子を対向ノズルで捕集するため、PM2.5 に粗大粒子が混入することなく正確な質量濃度測定が可能となることが期待される。本研究では、実験室で製造したモデル排ガス、国内外の燃焼プラント、試験炉排ガスを用い、Real impactor と Virtual impactor の分離性能を比較し、Virtual impactor の優位性を立証するとともに、国内外のプラントでの PM2.5 排出量の基礎データを蓄積した。

また、Virtual impactor の製品化に向け必要とされる分級性能評価法として、分級効率評価のためのモデル単分散エアロゾル発生法を特にエアロゾル化が困難な $5\mu\text{m}$ 以上の粒子を対象に検討した。

(2) 希釈器を用いた凝縮性ナノ粒子を含む PM2.5 の測定法

第二の排出機構である凝縮性ナノ粒子の計測法では、大気放散状態を模擬する希釈器の設計と希釈条件の確立が重要な課題であった。排ガスの希釈、冷却には ISO 25597 として今年 3 月規格化された ASTM が推奨したタイプと、カナダ CANMET が提案しているタイプの二種類の基本構造をもつ希釈器を取り上げ、詳細な流体力学計算等に基づく設計を行い、試作し使用した。実験室でカドミウムやホウ素蒸気、さらに PM2.5 を想定した 100nm 程度の球形シリカエアロゾルを含むモデル排ガスを発生させ、希釈器の構造が違っていても生成するナノ粒子の粒度分布がほぼ一致する希釈条件を求めた。

モデル排ガス計測で構築したシステムにより、大気汚染防止装置のレベルが異なる東アジアの石炭、廃棄物の燃焼プラント、国内の重油・天然ガス混焼プラント、微粉炭燃焼試験炉の燃焼排ガスを希釈し、個数基準の粒度分布や質量濃度に及ぼす凝縮性成分の影響を調べた。実燃焼ガスでは、煙道中で粒子をフィルターで除去しガス成分のみを希釈器に導入した場合と、Virtual impactor により PM2.5 とガス成分を導入した場合の二種類を検討した。また、捕集した粒子の FE-SEM/EDS 分析、OC、EC 分析、ICP-MS による微量成分分析を行い、凝縮性 SPM の生成挙動との関係を検討した。

(3) 集じん装置を経ないで排出される PM2.5

の質量濃度測定法

この排出経路には、煙道等からの漏れの他、集じん機の許容量を超える生産活動に伴い集じん機を保護する等の目的で排ガスを大気へ放散する操作が考えられる。本 Virtual impactor は、数十 mg/m^3 以上の高濃度の粉じんを含む排ガスでも PM2.5 の分離・捕集が可能のため、海外のセメント工場のサイクロン下流排ガスを用い比較的高粒子濃度の煙道中での PM2.5 質量濃度測定を試みた。

4. 研究成果

(1) Virtual impactor を用いた煙道内 PM2.5/10 質量濃度測定法

① 実験室でのモデル排ガスによる計測

試験用ダスト（フライアッシュ）を気流中に分散し、Virtual impactor (VIS) と Real impactor の分離性能を測定し比較した結果を図 2 に示す。この図は、総粉じん濃度に対する PM2.5 の質量濃度を示し、事前に求めた粒度分布の測定結果から、正確に PM2.5 を分離していれば、図中の破線に計測値が一致する。VIS impactor では、よい一致がみられたのに対し、Real impactor (GMU) では、PM2.5 の濃度が高く計測された。また、捕集フィルターの SEM 観察より PM2.5 の捕集段の粒子は、Virtual impactor ではほぼ全て $2.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子であったのに対し、Real impactor では PM2.5 以上の粗大粒子が混入していることが確認された。

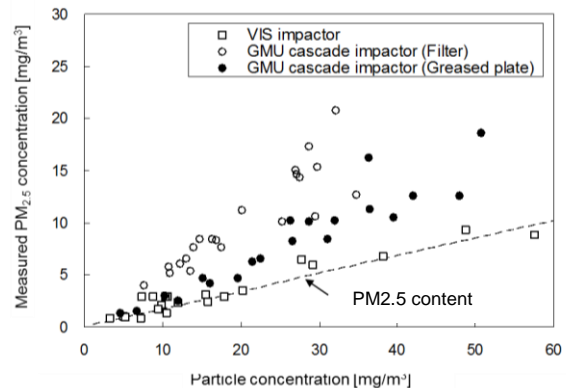
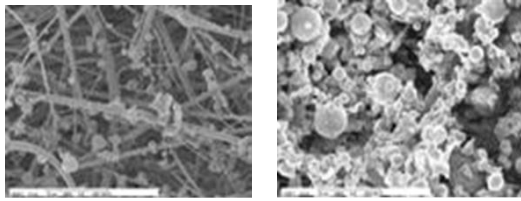


図 2 モデル排ガス中 PM2.5 質量濃度

② 実燃焼排ガスを用いた検討

国内の微粉炭燃焼試験炉、重油・天然ガス混焼プラント、中国の石炭燃焼プラント、セメント工場、マレーシアの医療廃棄物燃焼プラントなど国内外のプラントで、両インパクトを並列に使い、PM2.5/10 の質量濃度を測定した。その結果、実験室と同様に、Real impactor では、いずれの燃焼排ガスでも PM2.5 質量濃度の測定値が Virtual impactor に比べ高く、PM2.5 捕集段のフィルターには、SEM 像の一例を図 3 に示すように、PM2.5 以上の粒子が混入していることが確認された。

一方、Virtual impactor では、PM2.5 捕集段のフィルターには微粒子のみが捕集されており、同方法が正確な PM2.5 濃度測定法であることが立証された。



(a) Virtual (b) Real
図3 PM2.5 段の SEM 観察結果
(bar = 5 μm)

Virtual impactor の各段の捕集粒子の組成分析を行った結果の一例を図4に示す。これを含む他のいずれの発生源についても、組成は異なるものの PM2.5 捕集段に様々な微量成分が濃縮されていることが確認された。

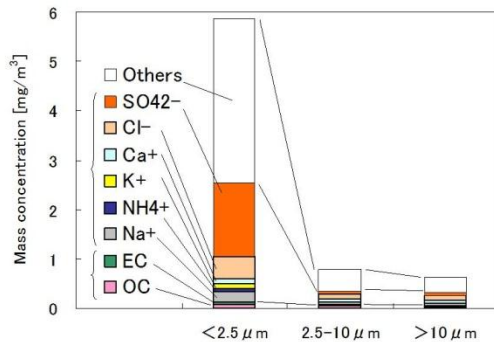


図4 各段の組成分析結果の一例

(2) 希釈器を用いた凝縮性ナノ粒子を含む PM2.5 の測定法

① 微粉炭燃焼試験炉排ガスなど実排ガスを用いた検討

煙道からの排ガスサンプリングにおいて煙道中粒子の除去法を変え、希釈・冷却後の粒径分布を比較した結果を図5に示す。煙道で粒子化した粒子を全部除去した Method I、PM2.5 を含ませた Method II のいずれも、DMA-CPC で計測される 10 nm 以下のナノ粒子の個数濃度は粒子径の減少に伴い増加した。Method II の方が僅かに多い傾向が全体に示されたが、数 10 nm 以上の範囲で粒子濃度が高いのは、分離した PM2.5 粒子が含まれているためと考えられる。

Method II で、計測原理が異なる低圧カスケードインパクト (ELPI) で計測した結果を重ねると DMA-CPC の結果と比較的良好に一致した。また、集じん機を通過した PM2.5 は集じん機の捕集効率が比較的低い 100 nm 付近にピークを持つことが確認された。

ELPI 捕集板上の粒子を FE-SEM で観察した結果を図6に示す。ほぼ、ELPI の分離性能に

該当する粒子が捕集されており、測定の正確さが確認できた。また、どの粒子径においても FE-SEM 観察が可能な範囲では粒子形態はほぼ球形で、EDS による主要元素も Si と O であり、集じん機を通過した粒子に対する凝縮性成分の割合はわずかであると推定された。

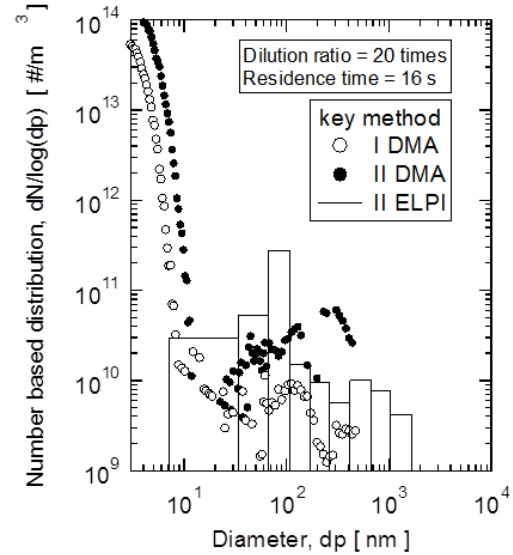


図5 煙道からの粒子除去条件による凝縮性成分を含む粒度分布の変化

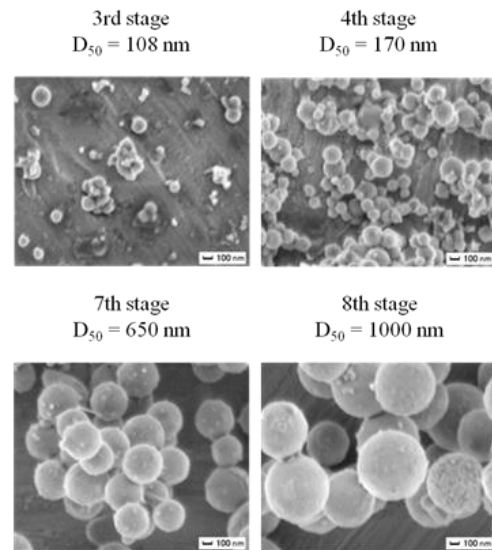


図6 捕集粒子の SEM 観察結果

凝縮性成分を含む系、及び PM2.5 でも集じん効率が悪いのはいずれの集じん原理でも 100 nm 前後またはそれ以下のナノ粒子であることが、図5の結果から推測される。この大きさの範囲の粒子は、高い比表面積をもつこと、DMA など個数基準の粒度分布測定装置は大変高価であることから表面積濃度による評価の有用性も期待され本研究で試みた。モデル排ガス、及び実排ガスの測定から、市販されている表面積濃度計の出力が、DMA+CPC で計測した粒度分布から球形粒子を仮定し

て計算した表面積濃度とほぼ比例する関係が得られたことから、表面積濃度も凝縮性粒子を含むPM2.5等の計測にとって有効であることが確認された。

② 実験室モデル排ガスを用いた検討

図7にホウ素含有蒸気のみ、シリカ粒子のみ、そして両者を混合した場合のモデル排ガスを希釈器に導入後、計測した粒度分布を示す。ホウ素含有蒸気のモデル排ガスで観察される70 nm付近のピークから、ホウ素含有蒸気からナノ粒子が生成したと考えられる。このピークは、シリカ混合系では減少した。この減少はホウ素含有蒸気の一部がシリカ粒子表面に析出したためと考えられる。

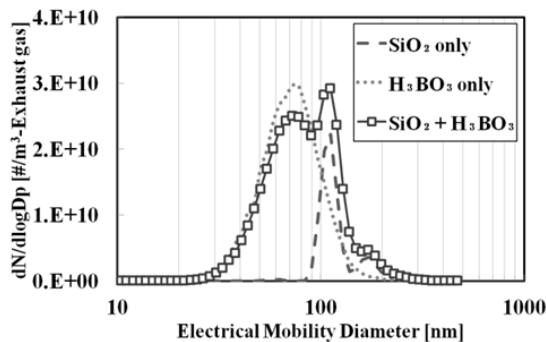


図7 モデル排ガスに対する粒度分布

石炭燃焼排ガスに含まれるホウ素はその挙動が複雑で、粒子化することが確認できた点自体が本研究の成果である。同様の手法により、カドミウム蒸気を含む系でも検討を行い、凝縮性成分が粒度分布に及ぼす影響に関する知見を得た。

(3) 集じん装置を経ないで排出されるPM2.5の質量濃度測定法

中国四川省のセメント工場にて清華大学・蔣准教授の研究室と共同で、サイクロン下流の排ガス中のPM2.5濃度をVirtual impactor及びReal impactorにて測定した結果を図7に示す。値は各方法とも3回繰り返した計測結果の平均値で、3回の測定のばらつきは小さかった。サイクロン下流のバグフィルター処理前の非常に高ダスト濃度のガスのサンプリングにもかかわらず、比較的安定な測定が行えた。分離ステージでの跳ね返りや再飛散が起きた可能性のあるReal impactor法では、PM2.5質量濃度がVirtual impactor法に比べ高い値を示した。跳ね返りや再飛散は図8に示したPM2.5段のフィルターのSEM観察で10μm以上の粒子が観察されたことから確認された。

このPM2.5がバグフィルターの保護などを目的に集じん機を経ずに煙道を開けて大気中に放散されるとその濃度は、Virtual

impactorの実測値でも、約500 mg/m³と極めて高いことが確認された。

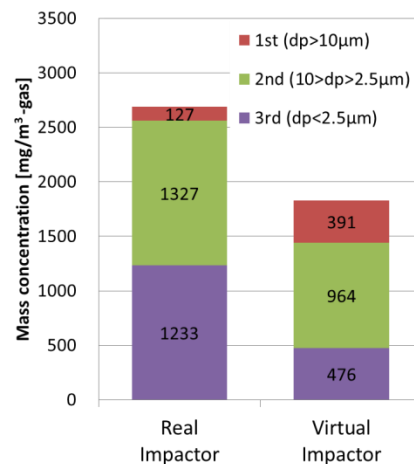


図8 サイクロン下流のPM2.5濃度

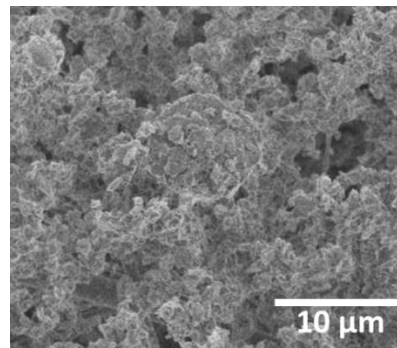


図9 PM2.5段のSEM観察結果

以上のように3種類の排出機構を想定した固定発生源からのPM2.5の排出挙動について、その評価法と排出状況のデータ採取を国内外のプラントでの計測を含め実施した。また、得られた粒度分布、形態・組成分析等から、排出機構の考察を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Hama, N., Takashima, Y., Gen, M., Tsukada, M., Kamiya, H. and Lenggoro, I. W., Measurement of model aerosols containing two metal components formed via cooling and dilution routes, Earozoru Kenkyu. (Journal of Aerosol Research Japan), 査読有, 26, 2011, 277-285, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jar/26/4/26_4_277/_pdf
- ② 神谷秀博、固定発生源からのPM2.5/PM10の排出挙動評価法, 環境管理、査読無、47、2011、190-196

- ③ Kamiya, H., Hada, K., Sekizawa, T., Tsukada, M., Lenggoro, W., Wada, M., Noda, N., Makino, H., and Szymanski, W.W., Measurement and analysis of PM_{2.5} and condensable nanoparticle emission behavior from stationary sources, 査読有, WIT Trans. on Ecology and Environ., "Sustainable Chemistry", 154, 2011, 71-81
- ④ 神谷秀博, PM_{2.5}/PM₁₀ の背景と現状、排出挙動の評価法とその標準化、航空環境研究、査読無、No.14、2010、15-20
- ⑤ 和田匡司(1番目)、塚田まゆみ(2番目)、神谷秀博(9番目)、他6名、固定発生源煙道内 PM₁₀/PM_{2.5} 質量濃度測定用 multi-stage VIS impactor の分級特性、粉体工学会誌、査読有、46、2009、467-475、https://www.jstage.jst.go.jp/article/sptj/46/6/46_6_467/_pdf

[学会発表] (計36件)

- ① 前田洋輔、江島達弥、塚田まゆみ、Wuled Lenggoro、神谷秀博、野田直希、牧野尚夫、固定発生源からの凝縮性 SPM 生成挙動のモデル燃焼排ガスを用いた考察、第30回エアロゾル科学・技術討論会(発表確定)、2013年8月27-29日、京都大学(京都)
- ② Kamiya, H., Sekizawa, T., Hada, K., Ejima, T., Lenggoro, W., Tsukada, M., Characterization of condensable nanoparticles formation behavior from stationary sources by using dilution method, 9th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environment Technologies (APSCEET 2013) (発表確定), July 5-8, 2013, Narita Airport (Toyoko Inn Narita Kuko), Japan
- ③ 江島達弥、新井美葉、前田洋輔、塚田まゆみ、Wuled Lenggoro、並木則和、神谷秀博、野田直希、牧野尚夫、固定発生源煙道ガス中の凝縮性成分を含む PM_{2.5} およびナノ粒子の分析、化学工学会第78年会、2013年3月19日、大阪大学(大阪)
- ④ 新井美葉、塚田まゆみ(7番目)、Wuled Lenggoro、神谷秀博(9番目)、他5名、固定発生源からの微粒子排出挙動の表面積濃度による評価、第29回エアロゾル科学・技術研究討論会、2012年8月28日、北九州学術研究都市会議場(北九州)
- ⑤ 大石亨、並木則和、新井美葉、塚田まゆみ、神谷秀博、和田匡司、W. W. Szymanski、個数濃度による PM₁₀/PM_{2.5} 測定用パーティクルインパクトの分級特性評価と固定発生源実測への適用、第29回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究発表会、2012年6月6日、早稲田大学国際

会議場(東京)

- ⑥ Wada, M., Tsukada, M., Noda, N., Makino, H., Kanaoka, C., Kamiya, H., Szymanski, W.W., Evaluation of VIS impactor for PM₁₀/PM_{2.5} mass concentration measurement using flue gas of coal combustion, International Aerosol Conference, Sep. 2, 2010, University of Helsinki, Finland
- ⑦ 関澤知哉、羽田健太郎、塚田まゆみ、W. Lenggoro、神谷秀博、廃棄物燃焼モデル排ガスを用いた凝縮性浮遊粒子状物質の生成挙動に及ぼす希釈条件の影響、第27回エアロゾル科学・技術討論会、2010年8月3日、名古屋大学(愛知)

[図書] (計2件)

- ① 神谷秀博 他、日刊工業新聞社、ナノ粒子安全性ハンドブックーリスク管理とばく露防止対策、2012、p.194-204
- ② 神谷秀博 他(内藤牧男、牧野尚夫編著)、日刊工業新聞社、「究極のエネギーと環境調和」、2010、p.68-76

[その他]

<http://www.tuat.ac.jp/~aerosol/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 秀博 (KAMIYA HIDEHIRO)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：20183783

(2) 研究分担者

和田 匡司 (WADA MASASHI)
石川工業高等専門学校・環境都市工学科・助教
研究者番号：00413766
並木 則和 (NAMIKI NORIKAZU)
工学院大学・工学部・教授
研究者番号：40262555
塚田 まゆみ (TSUKADA MAYUMI)
東京農工大学・大学院工学府・技術職員
研究者番号：70376870
峰島 知芳 (MINEJIMA CHIKA)
東京農工大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：20550198

(3) 連携研究者

牧野 尚夫 (MAKINO HISAO)
電力中央研究所・上席研究員
研究者番号：10392739

(4) 研究協力者

レンゴロ ウレット (LENGGORO WULED)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10304403