

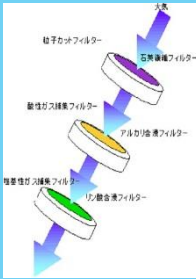


PM2.5 中化学イオン成分濃度測定のための 大気汚染ガス捕集用 TiO₂ 塗布した 平行板型拡散スクラバーの性能評価

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

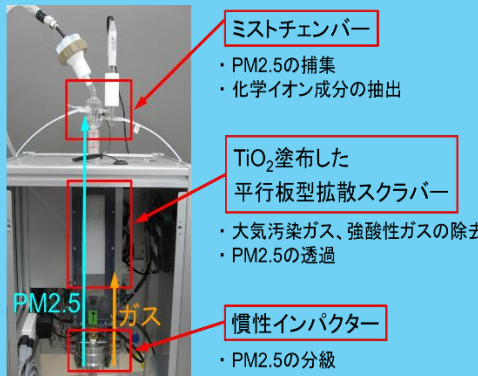
従来フィルター法の問題点

- ・ 粒子の揮発
 $NH_4NO_3(p) = NH_3(g) + HNO_3(g)$
 $NH_4Cl(p) = NH_3(g) + HCl(g)$
- ・ 粒子状物質間の反応
 $NH_4NO_3(p) + H_2SO_4(p) = NH_4HSO_4(p) + HNO_3(g)$
 $NH_4Cl(p) + H_2SO_4(p) = NH_4HSO_4(p) + HCl(g)$
- ・ ガスと粒子の反応
 $2NH_3(g) + H_2SO_4(p) = (NH_4)_2SO_4(p)$

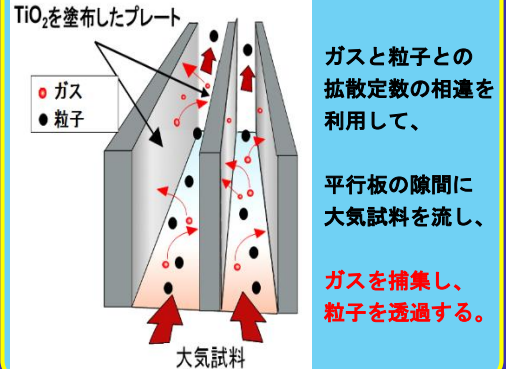


フィルター上でのガスと粒子との反応で、
ガスと粒子を正確に分離して測定できない

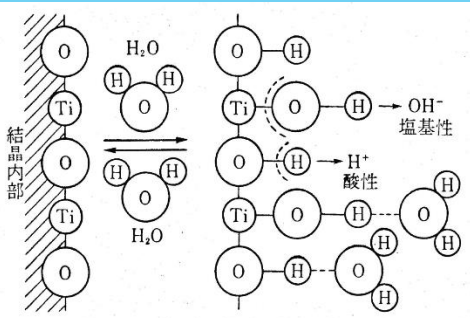
PM2.5 中化学イオン成分自動連続測定装置の写真



TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーによる 大気汚染ガスの捕集と粒子の透過の原理

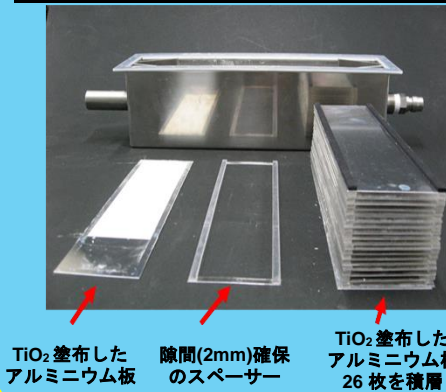


TiO₂ 表面への水の吸着



竹内浩士ら 光触媒の世界 工業調査会 1998

TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーと 各パーツの外観



TiO₂ 塗布したアルミニウム板 隙間(2mm)確保のスペーサー TiO₂ 塗布したアルミニウム板 26枚を積層

開発する TiO₂ 塗布した 平行板型拡散スクラバーに要求される性能

1. 大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)をほぼ 100%捕集できること。
2. PM2.5 粒子がほぼ 100%透過できること。
3. 実際の環境大気中の大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)を連続して1ヶ月ほぼ 100%捕集できる大きな捕集容量があること。

TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーによる 大気汚染ガスの理論捕集効率*

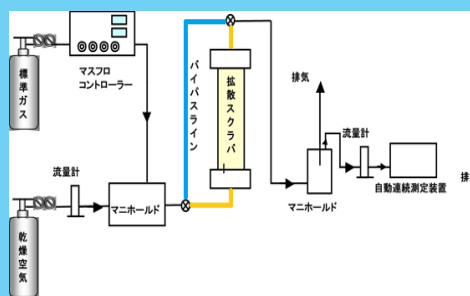
$$\eta(\%) = [1 - \{0.81905 \exp(-3.65689\mu) + 0.09753 \exp(-22.0305\mu) + 0.0325 \exp(-56.961\mu) + 0.01544 \exp(-107.62\mu)\}] \times 100$$

除去パラメーター μ (無次元数)
 $\mu = bDL/4aQ$

ガスの拡散係数 D [cm²/s]
 通気流量 $Q = 6.7$ cm³/s プレート長さ $L = 15$ cm
 プレート間隔 $a = 0.2$ cm プレート幅 $b = 5$ cm

*Passanzini, M. et al., Atmospheric Environment, 17, 2, 2605-2610, 1983.

大気汚染ガスの捕集効率の測定の実験装置



青色：入口濃度 黄色：出口濃度

大気汚染ガスの捕集効率の測定

	入口濃度 (ppbv n=5)	出口濃度 (ppbv n=5)	捕集効率 (%)
NH ₃	98.1±0.0	1.1±0.0	98.9
NO ₂	98.8±0.4	2.0±0.0	98.0
SO ₂	96.3±0.3	0.1±0.2	99.9

通気流量：10L/min
 捕集効率(%) = [(入口濃度 - 出口濃度) / 入口濃度] × 100

いずれの大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)も TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーにより 98%以上捕集されることが判った。

屋外大気中粒子(<3μm)の透過率の測定

	入口粒子濃度 (個/L)	出口粒子濃度 (個/L)	透過率 (%)
	78,051	75,377	96.6
	81,785	80,407	98.3
	77,037	74,909	97.2
Average	78,958	76,898	97.4
S.D.	2,042	2,489	0.7
R.S.D.,%	2.6	3.2	0.7

測定機器：Model 3330 OPS(東京ダイレック株式会社)
 測定粒径：3μm 以下 測定回数：1分間計測、3回

室内大気中の粒子(<3μm)は TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーを 98%以上透過することが判った。

TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーによる 大気汚染ガスの捕集容量

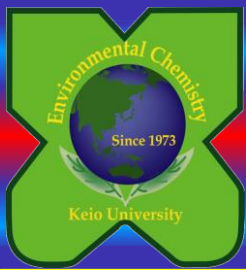
	NH ₃	NO ₂	SO ₂
捕集容量 ¹⁾ (μg/cm ²)	61.2	23.0	70.4
捕集容量 ²⁾ (mg)	153.0	57.5	176.0
1日当たりの捕集量 ³⁾ (mg/day)	0.10	0.27	0.38
99%捕集可能日数	1530	213	463

- 1) 王功、慶應義塾大学修士論文、2010
- 2) TiO₂ 塗布面積 3750 cm² の 2/3 の 2500 cm² として算出
- 3) 通気流量 10 L/min、大気汚染ガス濃度 10 ppbv として算出

実際の大気中濃度(10ppb)を考慮して、2ヶ月間は連続して 99%以上捕集できると考えられる。

まとめ

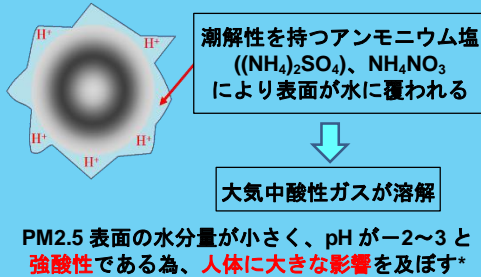
- ・ Passanzini M. et al.の理論式に基づき、大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)を 100%捕集でき、PM2.5 粒子を 100%透過できる TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーを設計・試作した。
 - ・ TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーを用いて大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)の捕集効率を測定した結果、それぞれ 98.9%、98.0%、99.9%であった。また、室内大気中および屋外大気中の PM2.5 粒子の透過率を測定した結果、それぞれ 98.4%、97.4%であった。
 - ・ TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーによる大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)の捕集容量から算出した結果、これら的大気汚染ガスを少なくとも2ヶ月間連続して捕集できる。
- 以上の結果から、コンパクト、軽量で高性能な TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバーを開発できた。



マイクロ pH 電極を用いた大気中 PM2.5 の酸性度(pH)の自動連続測定装置の実用化

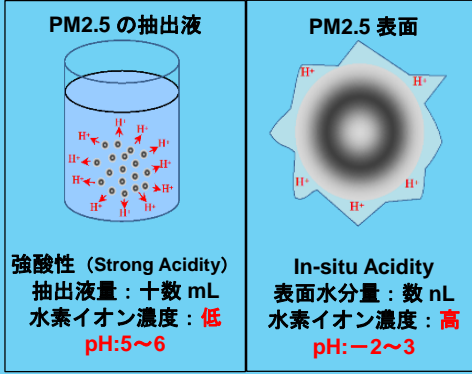
慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

PM2.5 表面の酸性度の問題

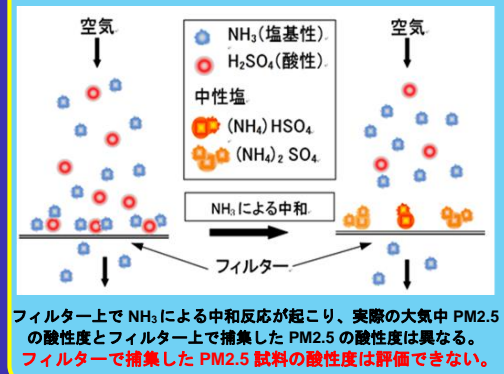


Spengler JD. et al. Health Effects of Acid Aerosols on North American Children : Air Pollution Exposure, Environ Health Perspect, 104, 492-499, 1996
Raizenne M. et al. Health Effects of Acid Aerosols on North American Children : Pulmonary Function, Environ Health Perspect, 104, 506-514, 1996

PM2.5 の 2 種類の酸性度(pH)



フィルター法による PM2.5 捕集の問題



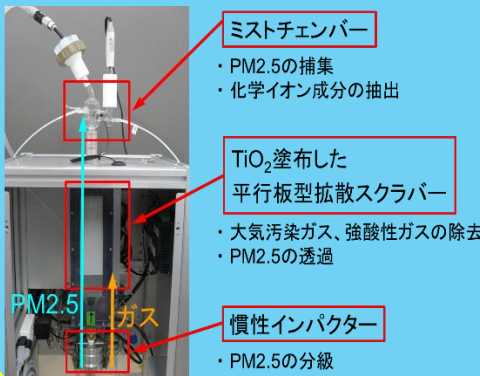
フィルター法による PM2.5 中水素イオン濃度測定の問題

・イオンバランスによる水素イオン濃度の算出

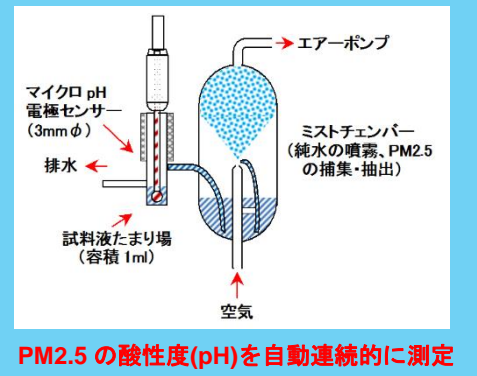
	アニオン当量濃度 (neq/m ³)	カチオン当量濃度 (neq/m ³)	[H ⁺] (neq/m ³)
2007年	133.3	142.1	-8.8
2008年	136.6	139.0	-2.5
2009年	125.5	146.6	-21.1
2010年	116.5	127.4	-10.9
2011年	110.2	115.2	-5.0

[H⁺]=アニオン当量濃度-カチオン当量濃度
 アニオン当量濃度=[Cl⁻]+[NO₃⁻]+[SO₄²⁻]
 カチオン当量濃度=[Na⁺]+[NH₄⁺]+[K⁺]+2[Mg²⁺]+2[Ca²⁺]
 *川崎市における微小粒子状物質の濃度推移及び実態調査(2007~2011年)

PM2.5 中化学イオン成分自動連続測定装置の写真

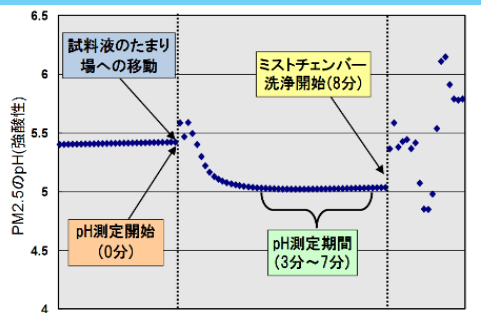


マイクロ pH 電極付ミストチェンバー



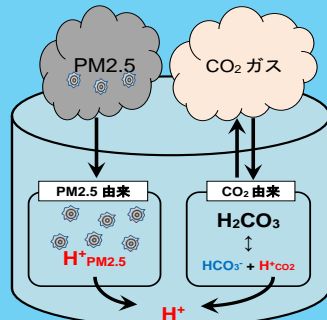
PM2.5 の酸性度(pH)を自動連続的に測定

ミストチェンバー内 PM2.5 試料液中 pH の経時変化



pH 測定開始(0分)からミストチェンバー洗浄開始(8分)までの3~7分の4分間を pH 測定期間とする

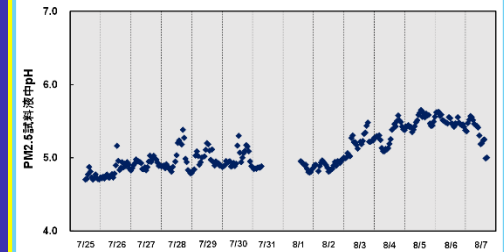
PM2.5 試料液中 pH の測定における大気中 CO₂ の寄与



カウンターイオンである HCO₃⁻ から H⁺CO₂ を算出

PM2.5 試料液中酸性度(pH)の経時変化

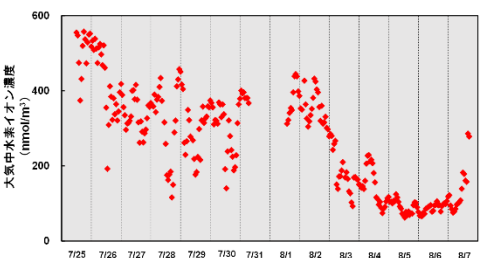
横浜市港北区(慶應義塾大学理工学部) 2015/7/25~8/7(n=284)



pH は 4.7 ~ 5.7 で変動し、平均値は 5.1±0.3(n=284)

大気中水素イオン濃度の経時変化

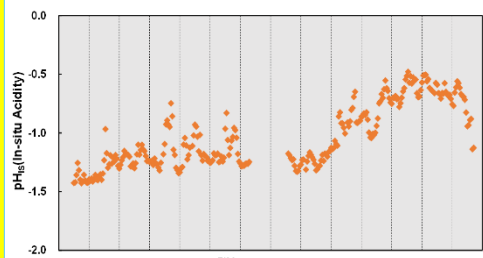
横浜市港北区(慶應義塾大学理工学部) 2015/7/25~8/7(n=284)



濃度範囲: 62.5~557nmol/m³、平均値 265 ± 136nmol/m³

PM2.5 表面の酸性度・pH_{is}(In-situ Activity) の経時変化

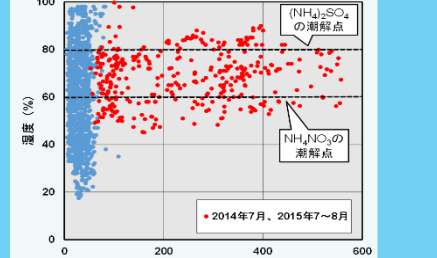
横浜市港北区(慶應義塾大学理工学部) 2015/7/25~8/7(n=284)



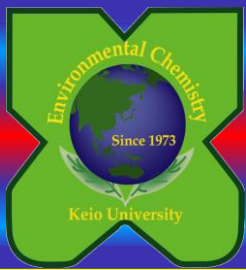
pH_{is}: -0.5 ~ -1.4、平均値は -1.0 ± 0.3
 粒径 0.5 μm、密度 2g/m³、表面水の厚さ 0.1μm と仮定

大気中水素イオン濃度と湿度の関係性

横浜市港北区(慶應義塾大学理工学部) 2013年10月~2015年8月(n=1463)



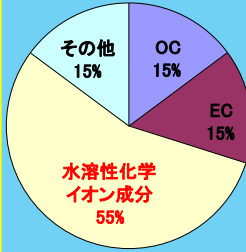
2014年7月、2015年7月の高温・高湿度の場合に、高い水素イオン濃度が観測された。



PM2.5 中化学イオン成分濃度の自動連続測定装置による PM2.5 の挙動解析

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

PM2.5 中化学イオン成分組成

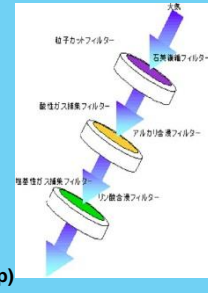


OC: 有機性炭素 (e.g. 多環芳香族炭化水素)
 EC: 元素状炭素 (e.g. すす)
 陰イオン: F⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻
 陽イオン: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺

水溶性化学イオン成分は PM2.5 中の 55% を占める大気中 PM2.5 の生成・挙動のメカニズムの解明に重要
 環境省、微小粒子状物質曝露影響報告書(2009)

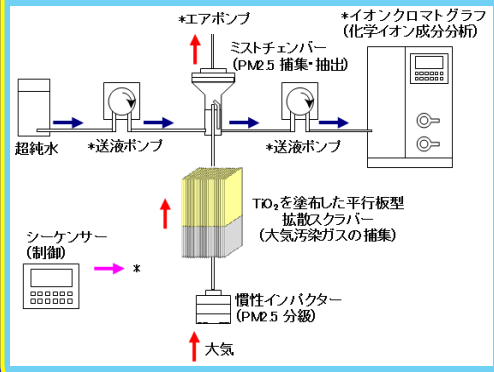
従来フィルター法の問題点

- ・ 粒子の揮発
 $NH_4NO_3(p) = NH_3(g) + HNO_3(g)$
 $NH_4Cl(p) = NH_3(g) + HCl(g)$
- ・ 粒子状物質間の反応
 $NH_4NO_3(p) + H_2SO_4(p) = NH_4HSO_4(p) + HNO_3(g)$
 $NH_4Cl(p) + H_2SO_4(p) = NH_4HSO_4(p) + HCl(g)$
- ・ ガスと粒子の反応
 $2NH_3(g) + H_2SO_4(p) = (NH_4)_2SO_4(p)$

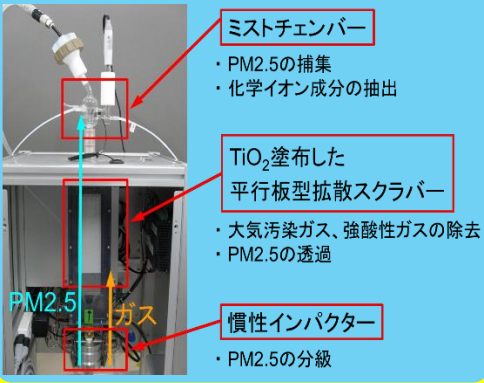


フィルター上でのガスと粒子との反応で、ガスと粒子を正確に分離して測定できない

自動連続測定装置(SW-2)の概略図



PM2.5 中化学イオン成分自動連続測定装置の写真



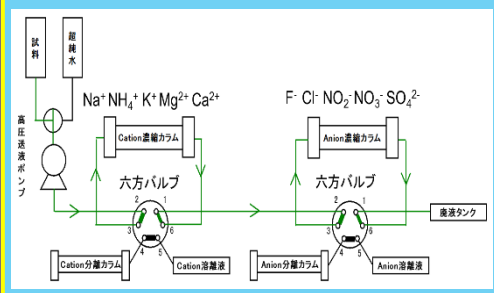
- ミストチェンバー
 - ・ PM2.5 の捕集
 - ・ 化学イオン成分の抽出
- TiO₂ 塗布した平行板型拡散スクラバー
 - ・ 大気汚染ガス、強酸性ガスの除去
 - ・ PM2.5 の透過
- 慣性インパクター
 - ・ PM2.5 の分級

ミストチェンバーによる大気中 PM2.5 (微小粒子、<3μm) の捕集効率

	入口粒子濃度 (個/L)	出口粒子濃度 (個/L)	捕集効率 (%)
	61,979	18	99.97
	62,875	18	99.97
	64,230	18	99.97
Average	63,028	18	99.97
S.D.	925	0	0.00
R.S.D.-%	1.47	0	0.00

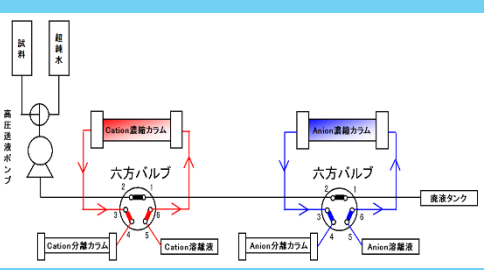
測定機器: MODEL 3300 OPS (東京ダイレック株式会社)
 測定粒径: 3μm 以下 測定回数: 1 分間計測、3 回

濃縮カラムによる陰イオン・陽イオン同時分析 (試料液の陽イオン・陰イオン濃縮カラムへの注入)



試料液中陽イオン、陰イオンが直列につなげた陽イオン、陰イオン濃縮カラムへそれぞれ保持される

濃縮カラムによる陰イオン・陽イオン同時分析 (陽イオン・陰イオン濃縮カラからの脱離)



各溶離液によって濃縮カラム内に保持される陽イオン、陰イオンが脱離し、陽イオン、陰イオン分離カラムにそれぞれ注入される

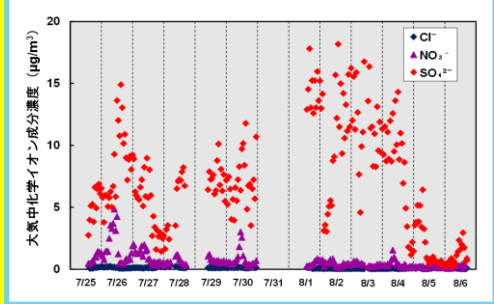
濃縮カラム法を用いた従来のイオンクロマト分析による希薄混合標準液分析結果の繰り返し精度

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
濃度 (ng/mL)	300	125	50	50	50
ピーク面積 (×10 ³ , n=15)	30,627	14,160	13,087	7,673	4,092
標準偏差 (×10 ³)	246	590	172	103	74
相対標準偏差	0.8%	4.2%	1.3%	1.3%	1.8%

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
濃度 (ng/mL)	50	525	50	250	250
ピーク面積 (×10 ³ , n=15)	253	2,831	183	647	971
標準偏差 (×10 ³)	2	27	8	8	12
相対標準偏差	0.9%	0.9%	4.3%	1.2%	1.3%

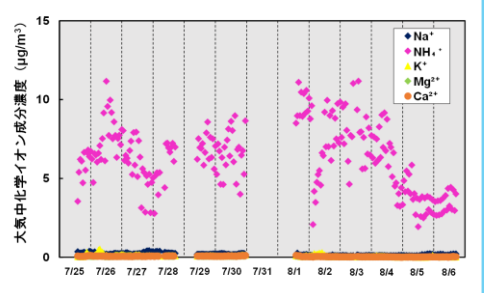
2015年5月 (従来イオンクロマト分析装置により測定)
 カチオン溶離液流量: 0.5mL/min
 アニオン溶離液流量: 1.0mL/min
 試料液導入力: 6mL

PM2.5 中化学イオン成分濃度の経時変化 (陰イオン)



観測日時: 2015年7月25日 14:00~8月6日 17:00 (n=233)
 観測地点: 横浜市港北区 (慶應義塾大学理工学部)
 PM2.5 濃度: <http://www.city.kawasaki.jp/kurashi/category/29-1-10-2-1-0-0-0-0-0.html>

PM2.5 中化学イオン成分濃度の経時変化 (陽イオン)



観測日時: 2015年7月25日 14:00~8月6日 17:00 (n=233)
 観測地点: 横浜市港北区 (慶應義塾大学理工学部)
 PM2.5 濃度: <http://www.city.kawasaki.jp/kurashi/category/29-1-10-2-1-0-0-0-0-0.html>

PM2.5 濃度と各イオン成分濃度の相関係数

	PM2.5	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
PM2.5		-0.01	0.77	0.35	0.07	0.34	-0.29	0.39	0.77
Na ⁺			-0.04	0.35	0.78	0.72	0.76	0.32	-0.25
NH ₄ ⁺				0.23	0.07	0.33	-0.24	0.31	0.94
K ⁺					0.62	0.53	0.31	0.65	0.09
Mg ²⁺						0.87	0.67	0.36	-0.14
Ca ²⁺							0.49	0.42	0.14
Cl ⁻								0.28	-0.43
NO ₃ ⁻									0.12
SO ₄ ²⁻									

観測日時: 2015年7月25日 14:00~8月6日 17:00 (n=233)
 観測地点: 横浜市港北区 (慶應義塾大学理工学部)
 PM2.5 濃度: <http://www.city.kawasaki.jp/kurashi/category/29-1-10-2-1-0-0-0-0-0.html>

まとめ

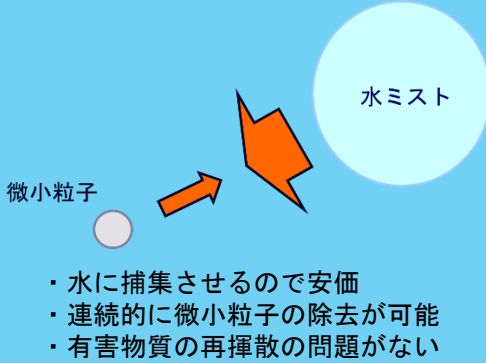
- ・ 本研究において開発した自動連続測定装置(SW-3)により、8種類の PM2.5 中化学イオン成分濃度 (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) と酸性度 (pH) を一時間毎に測定する事が可能となった。
- ・ 2015年7月25日~8月6日の13日間の期間中での横浜市日吉における PM2.5 濃度は 24.2 μg/m³ (n=233) と高く、化学イオン成分は、それぞれ、Na⁺: 0.18、NH₄⁺: 6.3、K⁺: 0.09、Mg²⁺: 0.03、Ca²⁺: 0.05、Cl⁻: 0.11、NO₃⁻: 0.67、SO₄²⁻: 7.1 μg/m³ (n=233) となった。
- ・ NH₄⁺ と SO₄²⁻ 濃度と PM2.5 濃度に強い相関関係が認められ、PM2.5 の主成分は (NH₄)₂SO₄ と言える。



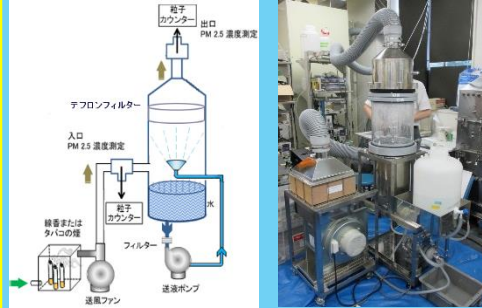
荷電ミスト噴霧による PM2.5 の効率的な除去処理装置の開発

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

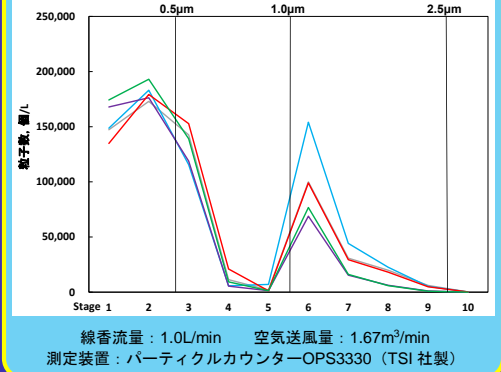
ミスト噴霧による微小粒子の捕集



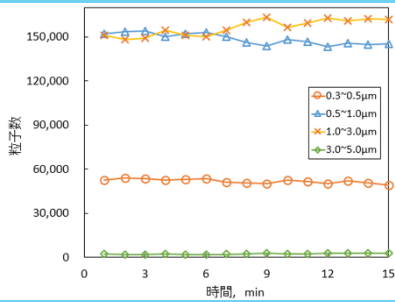
PM2.5 除去処理装置の概略図と写真



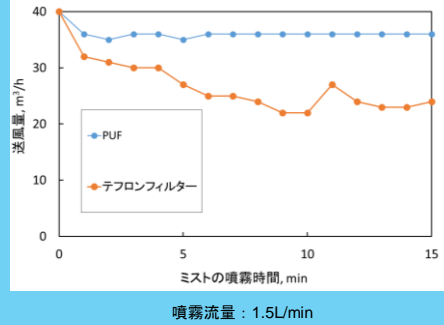
線香煙発生による微小粒子濃度と粒径分布の再現性



線香煙発生による微小粒子濃度の安定性



噴霧ミストトラップの PUF(ポリウレタンフォーム)とテフロンフィルターの圧力損失による送風量の変化



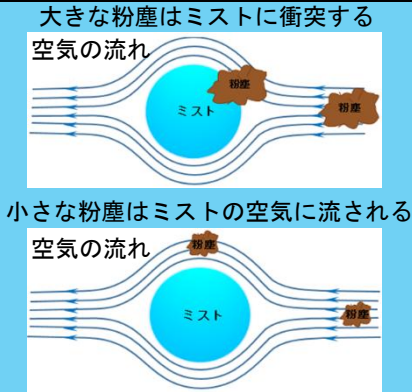
テフロンフィルターは圧力損失が大きく大容量の空気を流せない

PM2.5 除去装置入口、出口の粒子数による除去効率測定結果

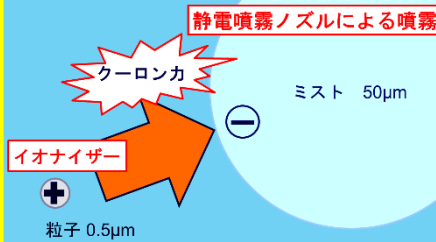
粒径, μm	粒子数 (n=5)		除去効率, %
	入口	出口	
0.3~0.5	152,133 ± 2,759	135,055 ± 2,370	11.2
0.5~1.0	168,075 ± 1,815	6,756 ± 454	96.0
1.0~3.0	10,899 ± 935	32 ± 10	99.7
3.0~5.0	17 ± 6	0 ± 0	100
5.0~	0 ± 0	0 ± 0	-

粒子数単位：個/0.71L 空気送風量：0.43m³/min
噴霧流量：0.54L/min
線香流量：0.3L/min

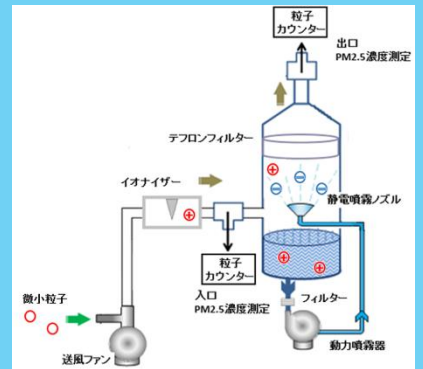
微小粒子とミストとの衝突による捕集の問題点



クローンカによる微小粒子のミストへの吸着



イオナイザー、静電噴霧ノズルを取り付けた PM2.5 除去処理装置の概略図

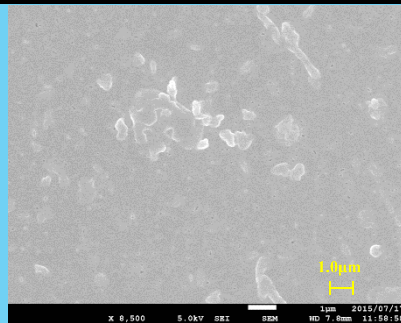


微小粒子とミストを荷電した場合の装置入口、出口の粒子数による除去効率測定結果

粒径, μm	粒子数 (n=100)		除去効率, %
	入口	出口	
0.093~0.155	202,776 ± 28,537	7,867 ± 155	96.1
0.155~0.261	159,749 ± 38,219	7,012 ± 348	95.6
0.261~0.380	41,609 ± 10,066	897 ± 138	97.8
0.380~0.610	19,466 ± 773	18 ± 14	99.9
0.610~0.944	3,538 ± 351	0 ± 0	100
0.944~1.59	91 ± 38	0 ± 0	100

粒子数単位：個/cm³ 空気送風量：0.6m³/min
噴霧流量：0.67L/min
線香流量：1.0L/min

PM2.5 除去処理後、除去液をろ過したフィルター上の微小粒子



まとめ

- 線香の煙に含まれる微小粒子の粒径分布は 0.5 と 1.0μm 付近にピークを持ち、その重量濃度は 1mg/m³ 程度であった。
- 噴霧ミストのトラップには、テフロンフィルターと比較して圧力損失の少ない PUF(ポリウレタンフォーム)が適していた。
- 微小粒子を噴霧ミストで除去する場合、0.3~0.5μm の粒子の除去効率は 11.2% であった。
- 微小粒子をプラスに、ミストをマイナスに荷電することで 0.3~0.5μm の粒子の除去効率は 99.9% まで向上した。