

大気汚染

—小型センサーの基礎と応用—

中山 智喜, 松見 豊

1 大気汚染の現状

大気汚染は、人類の健康にとって最大級のリスク要因の一つであり、世界の肺炎や心臓病、脳卒中、肺がんなどによる死者の2~4割が大気汚染によるものであると推定されている。大気汚染はヒトの直接の死因として報告されないことから、「Invisible Killer (目に見えない殺し屋)」とも呼ばれる。大気汚染物質には、1) 粒子状物質 (PM)、2) 一酸化炭素 (CO)、3) 窒素酸化物 (NO_x : NO および NO_2)、4) 硫黄酸化物 (SO_x : 主に SO_2)、5) オゾン (O_3) などの光化学オキシダントなどがあり、ヒトの健康への影響に加えて、陸域や海洋に沈着することで物質循環や生態系、農作物などにも影響を及ぼす。国内では、浮遊粒子状物質 (SPM: 空気力学直径が $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子を 100% カットする分級装置を通過した粒子)、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$: 空気力学直径が $2.5 \mu\text{m}$ の粒子を 50% カットする分級装置を通過した小粒径側の粒子)、CO、 NO_2 、 SO_2 、光化学オキシダントに対して大気環境基準が定められている。

大気中の PM には、鉱物粒子や海塩粒子、一次有機エアロゾルや黒色炭素粒子など、大気中に直接放出されるものに加えて、硫酸塩や硝酸塩、二次有機エアロゾルなど気相成分の反応により大気中で二次生成するものがある。 $\text{PM}_{2.5}$ は、肺の奥まで到達しやすく、健康への影響が大きいことが知られており、特に途上国においては、経済発展に伴う交通や工業起源の排出増加や、農業残渣物^{さんさ}燃焼や焼き畑による放出が問題となっている。また、暖房や調理のために固体燃料を使用する地域がなお多くあり、屋内においても深刻な大気汚染が引き起こされている。世界保健機関によると大気汚染による屋外および屋内の早期死亡者数は年間 700 万人 (2016 年) にも及ぶと推計されている。

CO は、主に化石燃料やバイオマスの不完全燃焼により放出される。燃料や燃焼条件の違いにより、放出される CO と二酸化炭素 (CO_2) の割合が変化する。 NO_x の主な発生源には、化石燃料の燃焼 (自動車など) やバ

イオマス燃焼、土壌中の微生物活動、雷放電などがある。 SO_x の主な発生源には、石炭等の硫黄分を含む化石燃料の燃焼 (固定発生源や船舶など) に加え、火山からの放出がある。 NO_x や SO_x は、大気中での酸化過程を経て、その一部は硝酸塩や硫酸塩となる。近年、東アジアにおいては、人為起源の SO_2 排出量の減少に伴い、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の硫酸塩の割合が減少し、硝酸塩の割合が増加するなど、大気質が変化しつつある。 O_3 は、 NO_x と揮発性有機化合物 (VOC) の光化学連鎖反応により生成される。国内のオキシダントの大気環境基準の達成率は 0.2% (2020 年度) と極めて低く、 NO_x と VOC の排出量が減少していても、 O_3 濃度が減少していない地域もある。しかし、その要因については未解明な点も多い。

以上のような大気汚染関連物質がヒトを含む広い意味での「地球の健康 (プラネタリーヘルス)」に及ぼす様々な影響を評価し、負の影響を低減していくためには、大気汚染物質の濃度を正確かつ綿密に測定し、その動態 (放出、二次生成、輸送・拡散、変質、除去などのプロセス) を解明することが不可欠である。

2 小型センサーの可能性

近年、大気汚染を引き起こす PM やガス成分を計測可能な小型センサーの技術開発が盛んに進められている。その性能は日進月歩で向上しており、小型センサーで得られる大量のデータの処理・解析手法の発展とも相まって、様々な大気環境関連分野での活用が期待されている (図 1)¹⁾²⁾。

小型センサーは、大きな設置スペースや建物を必要とせず、消費電力も小さいことから、数 10 から数 100 の多地点に設置することが可能である。大型の標準計測器に比べて、より高密度な観測を行うことで、大気環境の変化のより詳細な把握や、ローカルな発生源の検出、近い将来の濃度変動予測への活用が期待される。また、屋内環境のモニタリングや屋内発生源の影響、換気状況の把握にも応用できる。特に、電力供給などのインフラや治安の面などから大型装置での観測が困難な途上国における活用が期待されている。

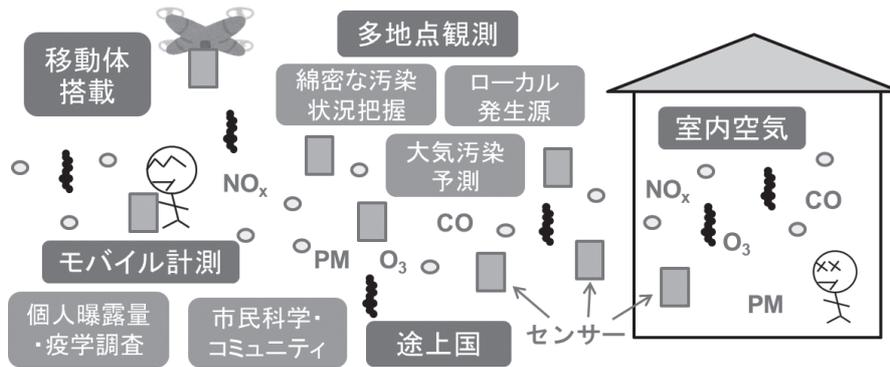


図1 小型センサーの大気環境関連分野での応用

小型のバッテリーなどにより電源を供給することにより、移動しながら測定を行うことも可能である。持ち歩きながらの測定に加えて、自転車や自動車、路面電車などの公共交通機関、船舶、ドローンや軽飛行機などの移動体に搭載して観測を実施する試みが進められている。また、個人が携帯してPMや大気汚染ガス成分への曝露量（個人曝露量）の測定を行うことで、大気汚染物質の健康影響に関する疫学調査に応用することが可能である。加えて、市民が小型センサーを用いて、生活環境における汚染の状況をリアルタイムに把握することで、自身の行動を決定したり、コミュニティでデータを共有して、よりよい生活環境の実現に活用したりすることも可能になると期待される。

3 大気粒子センサー

3.1 測定原理と誤差要因

小型のPMセンサーとしては、PM_{2.5}を測定可能なセンサーが広く用いられているが、直径1 μmおよび10 μm以下の粒子であるPM₁およびPM₁₀の測定ができるものもある。一般に、粒子に光源からの光を照射し、散乱光を計測する光学式センサーが用いられる。光学式センサーは、複数の粒子からの散乱光の総和を検出するタイプ（ネフェロメータ方式）と、個々の粒子からの散乱光を検出するタイプ（光学式粒子計数器（OPC）方式）がある。前者は、測定対象粒子の粒径分布が変化すると、散乱信号から重量濃度を算出する換算係数が変

化する可能性があるため、注意が必要である。一方後者は、粒径を考慮してPMの重量濃度を算出することができる利点があるが、粒子数密度が増加すると複数の粒子の散乱光信号が重なり、PM濃度を過小評価する可能性がある点に注意が必要である。

光学式センサーの例として、図2に著者らがパナソニック㈱と共同開発したPM_{2.5}センサーの外観および内部構造を示した。本センサーでは、小型ヒーターにより生じた熱対流により粒子を取り込み、発光ダイオード（LED）から波長625 nm付近の光を照射して、個々の粒子による散乱光を検出する。散乱光信号から、粒子数密度と粒子サイズ分布に関する情報を得て、PM_{2.5}の重量濃度を算出している。PM_{2.5}重量濃度の算出方法は、いくつかの粒径のポリスチレンラテックス粒子を用いた室内実験により決定しているため、実大気粒子を測定する場合には、主に比重や屈折率が異なることに起因する換算係数（通常1.3～1.4程度）を乗ずる必要がある³⁾。

PMセンサーの光源には、LEDを使用する場合と、レーザーを使用する場合がある。光源にレーザー光を利用したOPC方式では、高感度化や粒径判別精度の向上が期待できる一方で、球形粒子を測定する場合、光散乱強度が散乱角度に対して大きく振動する現象（単一波長光源に対するMie散乱特有の現象）が測定精度に影響する可能性もある⁴⁾。センサーへの粒子の導入には、熱対流の代わりにファンを利用するものもある。特にPM₁₀など、粗大粒子を含む濃度測定を行う場合には、

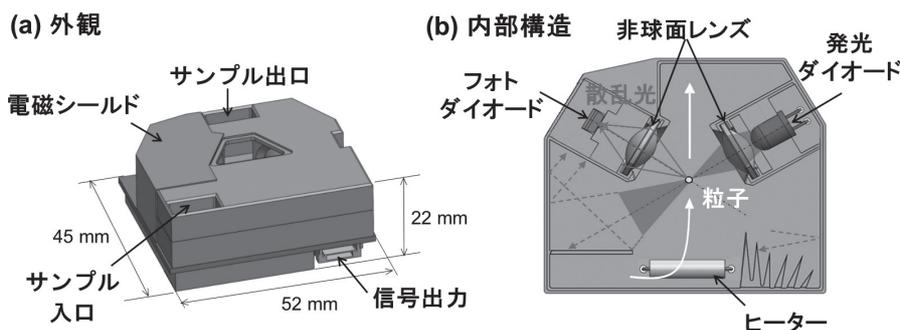


図2 小型PM_{2.5}センサーの外観と内部構造の例³⁾

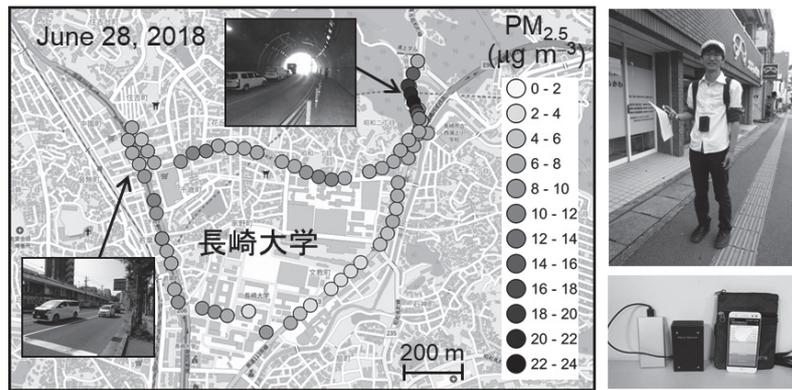


図3 モバイル型計測器による長崎大学文教キャンパス周辺でのPM_{2.5}の測定例とモバイル計測器の外観

粒子の導入に伴う粒子損失の低減が重要となる。また、センサーへの粒子導入においては、センサー自体に加えて、センサーを設置する筐体の設計も重要な要素となる。

PMセンサーの最小検出可能直径は、通常0.3～0.5 µm程度である。そのため、より小粒径の粒子が重量濃度に大きく寄与する環境下においては、センサーによる計測値が、実際の重量濃度を過小評価することがある。今後、光源の短波長化や検出感度の向上などによる検出可能粒径範囲の拡張が望まれる。加えて、粒子の化学成分や形状により、光散乱特性が変化し、PM重量濃度の推定に影響を及ぼす可能性がある。さらに、気圧、温度、相対湿度などの測定環境の変化も測定結果に影響を及ぼしうる。

PM_{2.5}の重量濃度測定法は、フィルターに捕集された粒子を相対湿度30～40%で24時間以上置いたうえで秤量する米国連邦規格(FRM)などで定められており、粒子中の水分の影響を除いた重量を基準として評価されている。一方で、小型PMセンサーによる計測においては、通常、粒子中の水分の一部を含む重量濃度が測定される。そのため、高湿度環境下で粒子が吸湿成長している場合には、PMの重量濃度を過大評価する可能性が高い点に注意が必要である。筆者らが開発したセンサーについても、FRMに対する等価性が確認されている自動測定器のベータ線吸収装置による測定値と概ね一致する一方で、高い相対湿度環境下においては、過大評価傾向を示すことがわかっている³⁾。

3.2 大気中のPM_{2.5}の測定例

筆者らは、小型PM_{2.5}センサーを用いた据え置き型およびモバイル型の計測器を製作して、国内外での大気観測に応用している。例えば、濟州島および長崎県内の離島を含む複数地点で観測を行うことで、越境大気汚染気塊の輸送過程などについて調べている。また、小型センサーは消費電力が小さく、高い時間分解能を有することから、持ち運びながら計測を行うことも可能である。

図3に、長崎大学文教キャンパス周辺のPM_{2.5}濃度を、センサーを持ち歩いてモバイル測定した例と、測定に用いたモバイル計測器(パナソニック株との共同開発)の写真を示した。このモバイル計測器では、PM_{2.5}重量濃度に加えて、温度、湿度、気圧、およびGPS位置情報が得られる。センサーの電源はモバイルバッテリーから供給し、計測されたデータは1分ごとに、Bluetoothを通じてスマートフォンに転送され、記録される。測定結果から、自動車排ガス由来のPM_{2.5}がトンネル内で滞留している様子や、飲食店街周辺でわずかに濃度が上昇する場合があることなどが見てとれる。このように、モバイル計測器を用いることで、ローカルなPM_{2.5}の分布状況を把握したり、身近な発生源について調べたりすることが可能である。

海外においては、特に大気汚染による健康影響が懸念されているにもかかわらず、PM_{2.5}等の観測データが十分でないアジアやアフリカの途上国での観測研究を進められている。図4にモバイル計測器を用いてインド北部のパンジャブ州で計測を行った例を示した。計測を行った10月後半から11月は、稲を収穫して小麦などを作付けする時期にあたり、稲の残渣物の一部(切り株など)が燃やされている。この計測例では、大気が比較的安定している午前中に200～500 µg m⁻³程度の高濃度のPM_{2.5}が観測された。その後、日射により徐々に対流が

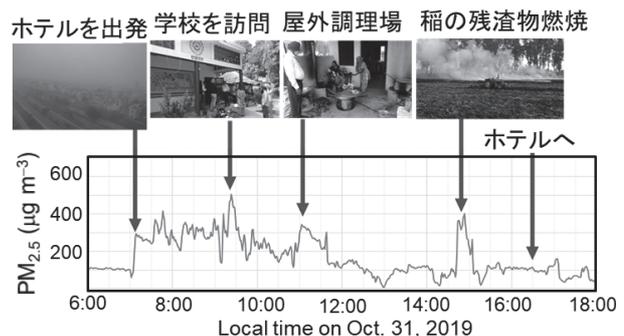


図4 モバイル計測器によるインド北部パンジャブ州でのPM_{2.5}の測定例

活発になり PM_{2.5} が希釈されたことで濃度が減少したと考えられる。一方、調理場や残渣物燃焼現場の近傍では 300 μg m⁻³ 程度の高濃度の PM_{2.5} が観測された。このようにインド北部においては、農業残渣物の燃焼により、深刻な大気汚染が生じており、季節風により南東方向に輸送されることで、首都デリーの大気環境にも影響していると推定されている。筆者らが参画している総合地球環境学研究所の Aakash プロジェクトでは、パンジャブ州からデリーにかけての地域に PM_{2.5} センサーおよび大気微量ガスセンサーを搭載した計測器を 30 台以上設置し、同地域における大気汚染物質の動態解明を目指した観測研究を進めている⁵⁾。

4 大気微量ガスセンサー

4.1 測定原理と誤差要因

大気環境における CO、NO、NO₂ および O₃ の測定には、主に電気化学 (EC) センサーや金属酸化物半導体 (MOS) センサーが用いられている²⁾。SO₂ や H₂S など、他のガスを計測する EC センサーや MOS センサーも市販されており、一般大気環境下での測定は通常は困難であるが、比較的濃度が高い発生源近傍における測定に応用されている。一方、CO₂ の測定には、主に非分散型赤外線吸収 (NDIR) 法に基づくセンサーが利用されている。なお、本稿では詳細は割愛するが、MOS センサーや光イオン化検出器を利用した VOC の計測も行われている。また、O₃ の測定には、紫外線吸収法に基づくセンサーが利用されることもある。

EC センサーには、電極における酸化還元反応により電池に流れる電流を測定するものや、イオン導電性の膜の両端に生じる膜電位を測定するものなどがある。前者にはセンサー内部に電池を持つガルバニ電池式センサーと外部電源で動作する定電位電解式センサーがあり、後者には固体電解質センサーがある。一方、MOS センサーは、200~500 °C 程度に加熱された酸化スズなどの金属酸化物半導体の表面での測定対象ガスの吸着・化学反応に伴う電気伝導度 (抵抗値) の変化を検出するのが一般的である。図 5(a) に、定電位電解式の CO 測定用 EC センサーの概念図を示した。測定対象の CO が作用電極に到達すると作用電極と対極における酸化還元反応より電流が生じることを利用し、CO を検出する。図 5(a) に示した電極に加えて、作用電極と同等であるがサンプルガスには接しない補助電極を導入し、作動電極と補助電極の差分信号を得ることで、測定対象ガス以外の環境要因による影響を低減することができるタイプもある。また、CO ガスに対する選択性を得るため、サンプルガス導入部に活性炭などを用いた妨害ガス除去フィルターを設置する場合が多い。

EC センサーの誤差要因として、センサー自体に起因するベースラインドリフトに加えて、温度や湿度など測

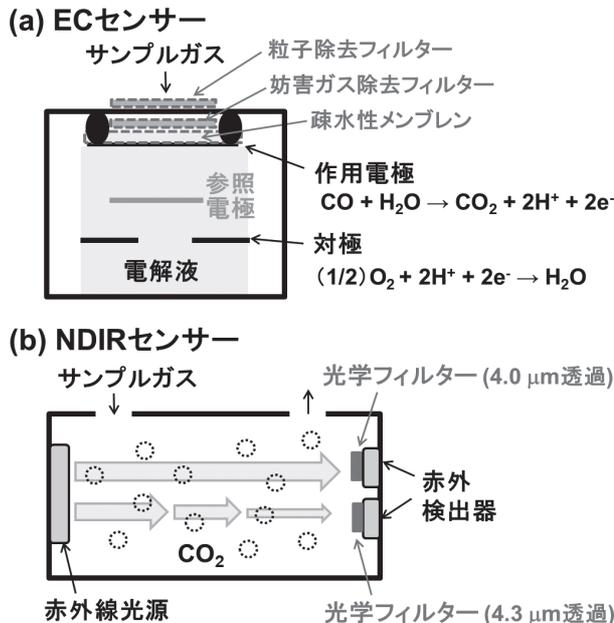


図 5 CO 測定用電気化学 (EC) センサーおよび CO₂ 測定用非分散型赤外線吸収 (NDIR) センサーの概念図

定環境の影響がある。誤差の低減のために、測定対象成分を含まない空気を一定時間ごとに測定してベースラインドリフトを補正したり、温湿度をコントロールした条件下で測定を実施したり、温度および湿度がセンサー出力に及ぼす影響を室内実験により評価して補正式を導出したりする試みが行われている。これらの誤差要因に加えて、EC センサーが他の化学種にも感度を有する交差感度の問題があり、測定対象以外の化学種が寄与する濃度レベルで存在する場合は注意が必要である。例えば、Alphasense 社の NO₂ センサー (NO₂-B43F など) は、SO₂ や H₂S に負の感度を持つ。本センサーは O₃ 除去フィルターを有しており、O₃ に対する交差感度の影響を回避する設計になっているが、長期間使用する場合は O₃ 除去性能が低下しうるため、注意が必要である。一方、同社の O₃ 測定用のセンサー (O_x-B431 など) は、NO₂ と O₃ の両方に感度を有していることから、O₃ 濃度を導出したい場合には、NO₂ センサーとの同時計測が推奨されている。本稿では、O₃ と NO₂ の和を O_x と表記し、本センサーを O_x センサーと呼ぶこととする。O₃ と NO₂ の濃度の和は、O₃ が NO との反応により一時的に NO₂ に変換された分を考慮したパラメータであるポテンシャルオゾン (PO) 濃度に概ね対応する (厳密には直接排出された NO₂ の分を差し引く必要がある) ことから、本センサーは PO を測定するセンサーであると考えられることもできる。

図 5(b) に NDIR 法による CO₂ センサーの概念図を示した。CO₂ が強い光吸収を有する波長帯である 4.3 μm と、CO₂ による光吸収のない波長帯 (4.0 μm など) における透過光強度を比較することで、CO₂ 濃度の計測が可能となる。NDIR 法に基づく小型 CO₂ センサーは、

屋内の換気状況の監視などに広く使われているが、比較的精度が高いものは、屋外における濃度変動を検出することも可能であり、著者らと明星電気株により気球搭載用計測器も開発されている⁶⁾。NDIR センサーの誤差要因として、光源の出力や検出器の感度の変化などによるベースラインドリフトに加えて、温度や湿度、圧力などの測定環境の変化の影響が考えられる。NDIR 法では多数の振動回転線による光吸収をまとめて測定しているため、これらの環境要因の変化により、CO₂ 分子の回転状態分布や振動回転線の線幅が変化しうる。また、水蒸気による赤外光吸収による影響も考えられる。以上のことから、大気中の CO₂ 濃度の正確な測定のためには、定期的に標準ガスの計測を実施する必要があると考えられ、標準計測器による観測においても、標準ガスによる一定時間ごとの校正が行われている。しかしながら、その場での一定時間ごとの校正に必要なガスボンベや制御装置の設置は、小型センサーを用いる意義と相反する場合も多い。そのため、小型 NDIR センサーは、比較的大きな濃度変動を伴う現象の検出や、濃度の変化量を用いた解析などへの応用が適していると考えられる。

4.2 大気中の微量ガスの測定例

前述のように、大気汚染物質の主な発生源は物質ごとに異なり、また、PM の一部や O₃ など、大気中での化学反応による二次生成するものもある。また、燃焼過程により CO, CO₂, NO_x, PM などが放出されるが、その比率は燃料の種類や燃焼条件により異なると考えられ

る。大気汚染の原因および実態を詳細に把握するためには、PM に加えて種々の大気微量ガスを測定することが望まれる。

図 6 に、各種センサーを用いた小型大気計測器の内部および長崎大学環境科学部棟における標準計測器との比較観測の様子を示した。本装置では、上述の光学式 PM_{2.5} センサー、Alphasense 社の EC センサー (CO : CO-B4, O_x : O_x-B431, NO₂ : NO2-B43F など) および Senseair 社の NDIR センサー (K30) を使用している。外気は自然通風により装置内に導入している。また、GPS 受信機を接続して位置情報を取得できるものや、携帯回線を通じてデータを一定時間ごとにクラウドに転送できるタイプも開発している。

図 7 に、2020 年 12 月 10 日～11 日の観測結果を示した。使用した EC センサーは、補助電極を有するタイ



図 6 各種センサーを用いた小型大気計測器の内部および長崎大学環境科学部棟における標準計測器との比較観測の様子

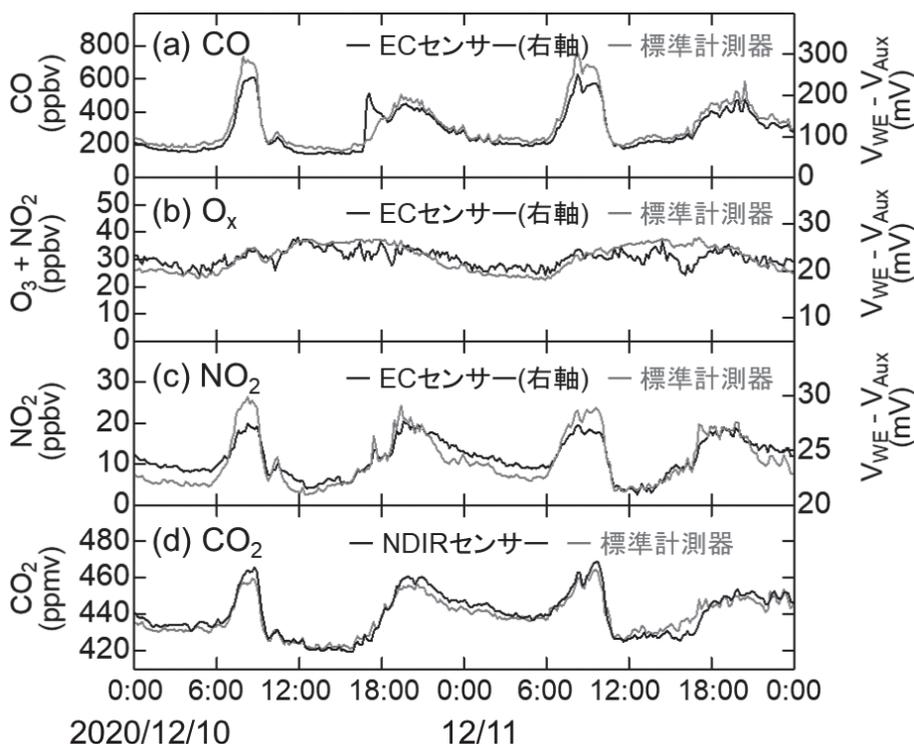


図 7 長崎大学で小型センサーおよび標準計測器で観測した CO, O_x (= O₃ + NO₂), NO₂, CO₂ の濃度変動の例

ブであり、センサー出力は作用電極と補助電極の差分信号として右軸に示した。CO、O₃、NO₂ 測定のための標準計測器としては、それぞれNDIR法(Thermo, model 48ij)、紫外吸収法(Thermo, model 49ij)、化学発光法(Horiba, APNA-370)に基づく装置を用いた。O_xセンサーとの比較には、標準計測器で測定したO₃とNO₂の濃度の和を用いた(図7(b))。小型CO₂センサーについては、一定時間ごとの校正は行っていないが、CO₂の標準計測器(LI-COR, LI-840A)については、2種類の標準ガスを用いて、2時間ごとにオフセットおよびスパンの校正を行った。

小型センサーによる計測結果は、標準計測器で測定された濃度変動と概ね対応しており、CO、NO₂およびCO₂センサーでは、7~9時頃および18~21時頃の交通ラッシュに伴うと考えられる濃度上昇や、主に大気境界層高度の違いに起因すると考えられる昼夜の濃度差が捉えられている。また、O₃とNO₂の両方に正の感度を持つO_xセンサーについても、昼間のO₃の光化学生成に伴うO_x濃度の上昇を捉えられている。これらの結果は、都市域における大気汚染において重要な微量気体成分の動態を把握する上で、小型センサーによる計測が有効であることを示唆している。しかしながら、筆者らによるこれまでの解析により、NO₂およびO_xセンサーについては、特に暖候期に標準計測器との相関が低下することが判明しているなど、条件によっては定量的な濃度算出が困難な場合もあるため、注意が必要である。

5 おわりに

近年のセンサー技術の進展やデータ処理・通信技術の発展により、小型で安価なPMセンサーや大気微量ガスセンサーが利用可能となってきたり、大気環境関連分野での活用が進められている。小型センサーを用いた多点観測やモバイル計測により、これまでにない高密度なデータを得ることで、大気汚染物質の動態の理解や健康影響の解明につながるなど、科学的な貢献が期待される。加えて、多くのデータを活用した大気汚染予報の発展や、一般の個人による活用など、社会に大きなインパクトを与える可能性がある。

PMセンサーの構造や重量濃度の算出方法などはセンサーごとに大きく異なり、ガスセンサーについても多種多様なタイプがあり、センサーごとに固有の応答特性を有している。そのため、室内実験や実大気における標準測定法との比較により、センサーの性能を評価したうえで使用することが望まれる。また、性能評価の実施にあたっては、使用目的に合致した測定環境(およびPM

の場合には測定対象粒子)を選択することが肝要である。小型センサーの活用にあたっては、使用するセンサーの測定精度や確度、限界について理解し、その特性や使用する目的に応じて、適切にデータ処理を行った上で利用することが重要である。

謝辞 小型大気計測器の開発と応用に関する研究の一部は、科学研究費補助金(19H04240, 21KK0187)、総合地球環境学研究所Aakashプロジェクト、住友財団および長崎大学WISEプログラムの助成により実施された。また、パナソニック㈱、名古屋大学の山崎高幸氏、岡本渉氏、総合地球環境学研究所の林田佐智子教授およびAakashプロジェクトメンバー、長崎大学の山口真弘准教授、鐘ヶ江健太氏、家田悠氏、田添勝則氏はじめ、装置開発や計測にご協力頂いた皆様に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 松見 豊, 中山智喜: 地球環境, **24**, 93 (2019).
- 2) A. C. Lewis, E. von Schneidmesser, R. E. Peltier (Ed.): "Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition: overview of topic and future applications", WMO-No.1215 (2018, updated 2021), (World Meteorological Organization (WMO), Geneva).
- 3) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Kawahito, Y. Watabe: *Aerosol Sci. Technol.*, **52**, 2 (2018).
- 4) 矢吹正教: エアロゾル研究, **33**, 108 (2018).
- 5) "Aakash プロジェクト (大気浄化, 公衆衛生および持続可能な農業を目指す学際研究: 北インドの藁焼きの事例)", 総合地球環境学研究所, (<https://aakash-rihn.org/>), (accessed 2022. 6. 4).
- 6) M. Ouchi, Y. Matsumi, T. Nakayama, K. Shimizu, T. Sawada, T. Machida, H. Matsueda, Y. Sawa, I. Morino, O. Uchino, T. Tanaka, R. Imasu: *Atmos. Meas. Tech.*, **12**, 5639 (2019).



中山智喜 (Tomoki NAKAYAMA)
長崎大学大学院水産・環境科学総合研究所 (〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14). 名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》大気中のエアロゾル粒子および微量気体成分の動態と特性の観測および室内実験研究。《主な著書》"Advances in Spectroscopic Monitoring of the Atmosphere", (Elsevier), (分担執筆)。
E-mail: t-nakayama@nagasaki-u.ac.jp



松見 豊 (Yutaka MATSUMI)
名古屋大学宇宙地球環境研究所 (〒464-8601 名古屋市千種区不老町). 東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》小型大気計測装置の開発と設置、観測。
E-mail: matsumi@nagoya-u.jp