

大気中エアロゾル採取用フィルターの検討¹⁾

An evaluation of filtering materials for collection of atmospheric particulate matters

大 歳 恒 彦²⁾ 興 嶺 清 志²⁾ 田 村 瑞 穂²⁾

Tsunehiko Otoshi, Kiyoshi Okimine and Mizuho Tamura

1 はじめに

最近、大気中エアロゾルを捕集する際にフィルターの種類によっては大気中の低濃度ガスがフィルターに吸着し、測定値に影響を与えることが示唆されている¹⁾。また、サンプリング期間中に試料の捕集に伴って、フィルターの圧力損失が増大し、適正なサンプリングが困難となる例が報告されている。

そこでここでは、大気中エアロゾル採取に用いられている10数種類のフィルターについて、低濃度の各種ガス(SO₂, NO₂, Cl₂, NH₃)の吸着実験を行い、吸着の有無を調べた。さらに、ローボリウムエアサンプラーを用いてフィールドサンプリングを行い、サンプリング期間中のフィルターの圧力損失を測定するとともに、捕集試料中の各成分の分析を行った。

2 実験方法

2-1 吸着実験

図1に示した実験装置により温湿度を一定に保ち、ガ

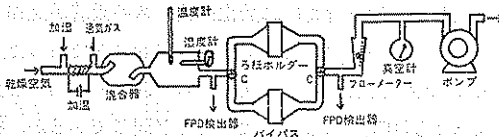


図1 実験装置

スの吸着実験を行った。パーミエーション管法により調製した低濃度の各種ガス(SO₂, NO₂, Cl₂, NH₃)を管路に流し、フィルターホルダー(プラスチック製、有効

- 1) 本研究は昭和52年度環境庁委託業務「大気汚染物質測定法基準設定調査試験」によって実施された。
- 2) 日本環境衛生センター公害部大気課
Air Pollution Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

ろ過径43mm)に装着したフィルター(直径47mm)に一定時間通気させた。加湿はアトマイザーを用いて行い、湿度測定はアスマン温湿度計で校正した毛髪湿度計を用いた。さらに、通気中のフィルター前後の二酸化硫黄濃度の測定はFPD検出器を用いて行った。

2-2 フィールドサンプリング

日環センター5階屋上(地上23m)で、ローボリウムエアサンプラー(新宅製S2型)7台を用いて7日間のサンプリング4回と25日間のサンプリング1回を行った。7日間のサンプリングは直径47mmと直径110mmのフィルターを装着して行い、25日間のサンプリングでは直径110mmのフィルターのみを装着して行った。通気速度は毎分20ℓとし、サンプリング中のフィルターの圧力損失を水または水銀マンオメーターで測定した。また、サンプリング期間中の温度および湿度を自記温湿度計にて記録した。

2-3 各成分の分析

吸着実験およびフィールドサンプリングしたフィルターは水で10分間振とう抽出し、メンブランフィルター(孔径1.2μ)で吸引ろ過して試料溶液とした。試料溶液中の各成分の分析は次の方法で行った。

硫酸イオン：塩化バリウム比濁法²⁾

硝酸イオン：キシレノール法²⁾

亜硝酸イオン：ナフチルエチレンジアミン法

塩素イオン：チオシアン酸第二水銀法²⁾

アンモニウムイオン：インドフェノール法²⁾

3 結果および考察

表1に実験の対象としたろ紙の材質等を列記した。

3-1 吸着実験

1) 二酸化硫黄

フィルター後方での二酸化硫黄濃度はFPD検出器によって連続的に測定した。ガラス繊維フィルターのように、アルカリ性のものであればバイパスからコックを切り換えてフィルターへの通気を開始した直後から二酸化硫黄

表 1 試験を行なったろ紙の種類

材質	ろ紙名	ポアサイズ
ガラス繊維	東洋 GB-100R	
	東洋 GB-100N	
	ミリポア AP-20	
	ゲルマン AE	
	ゲルマンスペクトロピュア グレード	
ワットマン GF/A		
石英繊維	パールフレックスティッシュ コルツ2500QAST	
	ゲルマンマイクロコルツ	
セルロース混合 エステル	ミリポア RA	1.2 μm
	東洋 TM-100	1.0 μm
	東洋 TM-300	3.0 μm
フッ素樹脂	住友電工フロロポアAF07P	
	東洋 PF-3	
ポリステレン	ザートリウスマイクロソバン	

表 2 通気実験による二酸化イオウの各種ろ紙への飽和吸着量

ろ紙名	SO ₂ 吸着量 (μg/47mmφ1枚)	通気条件
東洋GB 100R	185	SO ₂ 濃度 0.2 ppm 流速20 l /分 温度 20°C 相対湿度 50%
ゲルマンスペクトロ ピュアグレード	170	
東洋GB 100R1	115	
ゲルマンAE	50	
ワットマンGF/A	5	
ゲルマンマイクロコルツ	5	
パールフレックス ティッシュコルツ 2500 QAST	4	

注) 測定はFPD検出器を使用 2検体の平均

ランク値をさし引いたものである。アンモニアガスの吸着はどのフィルターにも認められなかったが、二酸化窒素および塩素ガスでは0.1ppm 前後の環境濃度にもかかわらず吸着が確認された。塩素ガスはフィルターの種類によって吸着量に差があり、東洋 GB 100R>ゲルマン AE>パールフレックスティッシュコルツ2500QAST の順で、二酸化硫黄の吸着と同じ傾向であり、石英繊維のパールフレックスティッシュコルツ 2500QAST ではほとんど吸着が検出されなかった。また、二酸化窒素の吸着では、フィルターの種類による差はあまり見られなかった。

3) 湿度、通気速度および濃度の影響

吸着に影響をおよぼす諸条件の検討は二酸化硫黄と東洋 GB100R について行った。まず空気中の水分と二酸化硫黄の吸着量の関係を探るために、相対湿度30%、50%、60%および70%に保ち、実験を行った。二酸化硫黄濃度は約0.2ppm で流速20l/分で通気を行い、FPD 検出器で測定を行うと同時に通気後のフィルター中の硫酸根を定量した。通気時間は二酸化硫黄ガスの吸着が飽和するまでとしたが、おおむね30分~1時間の間であった。

表4に示したように、4回ずつの実験から相対湿度30%および50%では吸着量はほとんど同じであるが、相対湿度60%および70%では約1.6倍に増加している。また FPD 検出器による二酸化硫黄の吸着量より換算した硫酸イオン量の8割以上が実際の分析によって定量された。また、相対湿度80%以上では発生させた二酸化硫黄ガスの濃度が非常に不安定となり、吸着実験が行えなかった。

次に通気の流速を5~53l/分と約10倍に変化させ、それぞれ FPD 検出器で飽和吸着量を測定した結果を表5に示した。この結果、ある程度流速を変化させても飽和吸着量には差が生じないことがわかった。

さらに、表6には二酸化硫黄の初期濃度を0.05ppm、

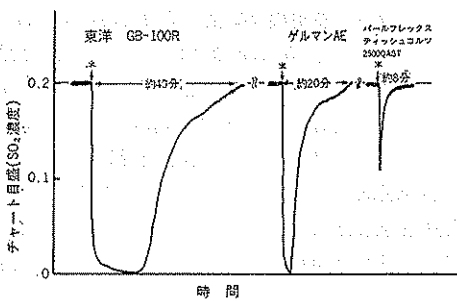


図2 二酸化イオウ吸着の典型的なパターン (*ろ紙への通気開始)

濃度は急激に下がる。フィルターの種類によって吸着量が異なるため、復帰までに要する時間は変わる。典型的なパターンを図2に示した。

表2には FPD 検出器の測定チャートの重量を測定して求めた、各種フィルターへの二酸化硫黄の飽和吸着量(2検体の平均)を示した。ガラス繊維フィルターに最も吸着量が多く、石英繊維フィルターにも少量の吸着が見られた。ガラス繊維および石英繊維以外のフィルターにはまったく吸着が観察されなかった。また、ガラス繊維フィルターでもミリポア AP20 への吸着量は最も少なく、ほとんど検出されなかった。

2) 二酸化窒素、塩素およびアンモニアガス

二酸化窒素、塩素およびアンモニアガスの吸着実験はパールフレックスティッシュコルツ2500QAST、ゲルマン AE および東洋 GB 100R の三種類のフィルターを選んで試験した。表3には実験条件および各フィルターへの吸着量を示した。吸着量はいずれもフィルターのブ

表 3 通気実験による各種ガスのろ紙への吸着量

通気ガス	分析項目	各種ろ紙への吸着量(μg/47mmφ1枚)			通気条件	
		パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	ゲルマンAE	東洋GB 100R	ガス濃度	通気時間
NO ₂	NO ₃ ⁻	14	14	16	0.04 ppm	2 hr
	NO ₂ ⁻	2	4	7		
Cl ₂	Cl ⁻	< 4	70	150	0.2 ppm	1 hr
NH ₃	NH ₄ ⁺	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.15 ppm	1 hr

注) 流速 20 l/分, 温度 約20°C, 相対湿度 30%以下。2検体の平均

表 4 通気実験によって、東洋GB 100R 3紙に飽和吸着した硫酸イオン量(μg/47mmφ1枚)と相対湿度との関係

No	相対速度 分析法	30%		50%		60%		70%	
		F P D*	比濁法	F P D*	比濁法	F P D*	比濁法	F P D*	比濁法
1		285		285				425	
2		285	225	265	225			470	370
3			195		170		295		375
4			265		305		420		375
平均		285	230	275	230	—	360	450	375

注) * F P D検出器による二酸化イオウ吸着量を硫酸イオンに換算,
通気条件: SO₂濃度 0.2 ppm, 流速20 l/分

表 5 通気速度と飽和吸着量の関係(東洋GB 100R, 直径47mm)

流速(l/分)	SO ₂ 吸着量(μg/47mmφ1枚)	通気条件
5.0	200	SO ₂ 濃度
20	185	0.1~0.3 ppm
53	205	20°C, 50%

注) F P D検出器を使用

表 6 二酸化硫黄の初期濃度と飽和吸着量との関係(東洋GB 100R, 直径47mm)

SO ₂ 初期濃度	SO ₂ 吸着量(μg/47mmφ1枚)	通気条件
0.05 ppm	210	流速20 l/分
0.1	190	温度20°C
0.2	185	湿度50%

注) F P D検出器を使用

0.1ppm および0.2ppm の3段階として飽和吸着量を調べた実験結果を示した。初期濃度の低い場合には飽和までに必要な時間が逆比例して長くなり、飽和吸着量にはほとんど差が生じなかった。0.05 ppm では飽和までに約2時間が必要であった。

3-2 フィールドサンプリング

1) 圧力損失の測定

1週間のサンプリングは表7に示したように4回、フィルターの組み合わせを変えて行った。

図3~図6にはサンプリング期間中のフィルターの圧力損失を示した。試料の捕集にもなって圧力損失は増加し、各サンプリング期間で捕集量が異なるため、厳密な比較はできないがメンブランフィルターではガラス繊維や石英繊維フィルターに比べて圧損の増加率が高かった。とくに47mm直径のフィルターではメンブランフィルターは3~4日間で圧損上昇のために20l/minの採取が不可能になったし、ガラス繊維フィルターでも1週間~10日間のサンプリングが限度であると考えられる。

長期間(25日間)のサンプリングは表8に示したフィルターを用い直径を110mmに統一した。図7にあきらかなようにガラス繊維および石英繊維フィルターは圧損がほとんど増加せず、またミリポア RA (ポアサイズ1.2μ) および東洋 TM-300 (ポアサイズ3.0μ) の2種のメンブランフィルターもサンプリングに支障をきたすような圧損の増加は示さなかった。住友電工フロロポア AF07P は降雨のあった第8日目と第20日目に極端に圧損が上昇し、湿度が下がると元にもどるという現象をくり返した。しかし、他のフィルターでは降雨によってもさほど圧損の上昇することはなかった。

2) 浮遊粒子状物質濃度および各種成分の分析値の比較

表 7 1週間のフィールド・サンプリング結果

サンプリング 月日	ろ紙名	ろ紙 径	試料捕集量 (mg)	採気量 (m ³)	浮遊粒子状物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1月26日 }	ミリポア AP-20	110 mm ϕ	22.00	204	108
	"	47 "	17.85	197	91
	東洋 GB100R	110 "	24.45	203	120
	"	47 "	18.35	201	91
2月2日	東洋 GB100N	110 "	20.90	201	104
	"	47 "	18.20	200	91
	パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	110 "	20.50	202	101
2月2日 } 2月9日	ワットマン GF	110 "	11.65	199	58
	"	47 "	12.60	198	63
	ゲルマン AE	110 "	12.00	199	60
	"	47 "	11.05	198	56
	ゲルマン マイクロコルツ	110 "	10.80	196	55
	"	47 "	10.35	198	52
	パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	110 "	13.45	199	67
2月9日 } 2月16日	東洋 TM-300	110 "	14.00	207	68
	"	47 "	10.60	180	(59)*
	東洋 TM-100	110 "	14.40	207	70
	"	47 "	11.10	194	(57)*
	ミリポア RA	110 "	13.60	208	65
	"	47 "	10.45	179	(58)*
	パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	110 "	12.55	205	61
2月20日 } 2月27日	ザートリウス ミクロソーパーン	110 "	15.20	200	76
	"	47 "	14.25	199	72
	住友電工フロロポアAF07P	110 "	8.00	200	40
	"	47 "	13.25	196	68
	東洋 PF-3	110 "	14.30	200	72
	"	47 "	—	—	—
	パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	110 "	14.20	200	71

注) カッコ内は圧損上昇のため20 l/minで採気不能となった。メンブランフィルター(東洋TM-100, 300, ミリポア RA およびフロロポアAF07P)の下にはバックアップとして東洋PF-2をしいた

各種のフィルターを並行して行ったフィールドサンプリングでは、浮遊粒子状物質濃度の差は大きく、とくに直径110mmと直径47mmでは同種のフィルターを用いても見かけの濃度が異なった。これはろ材への大気中ガスの吸着量の差が、そのまま浮遊粒子状物質濃度の差としてあらわれたと考えられる。図8には各成分の浮遊粒子状物質に対する割合をパーセントで表わしたが、二酸化硫黄および塩素ガスの吸着量の多かった東洋GB100Rなどでは硫酸イオンの率が高く、石英繊維フィルターでは低くなっている。これに対してアンモニウムイオンの分析値は逆に石英繊維フィルターに高く、ガラス繊維フィルターに低く検出される傾向にある。

4 ま と め

1) 環境濃度(0.1ppm前後)の二酸化硫黄ガスのフィルターへの吸着には飽和吸着量が存在し、飽和吸着量はフィルターの種類により異なる。ガラス繊維フィルターが最も高く、石英繊維フィルターにも若干の吸着が認められたが、それ以外のフィルターへの吸着は認められなかった。

吸着量へ影響を与える諸条件のうちで最も重要なものは大気中の水分量で、相対湿度60~70%では相対湿度30~50%の約1.6倍に吸着量が増大した。通気速度は5.0~53 l/minの間で、また二酸化硫黄の初期濃度は

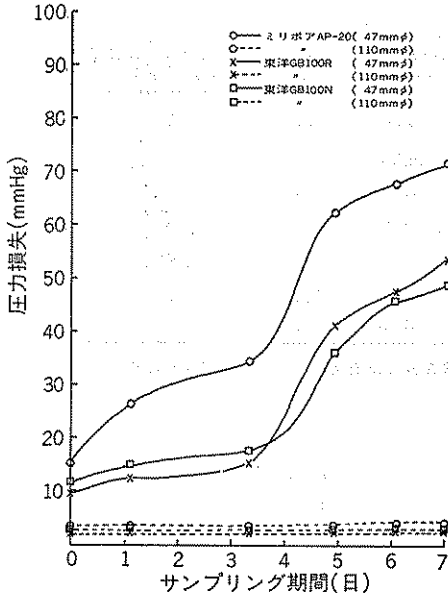


図3 サンプリング(1月26日~2月9日)中の各種ろ紙の圧力損失(流速20l/分)

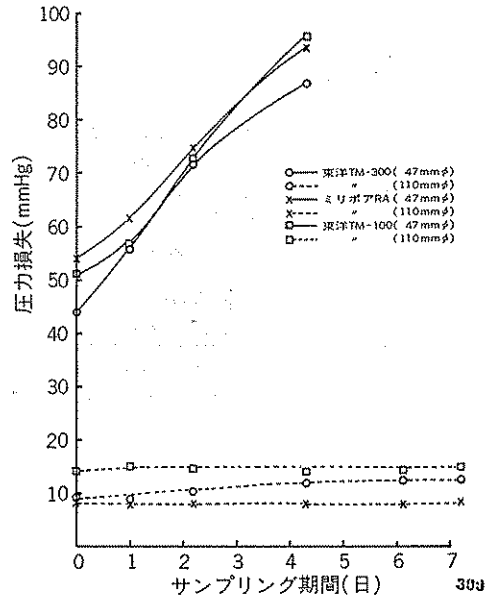


図5 サンプリング(2月9日~2月16日)中の各種ろ紙の圧力損失(流速20l/分)

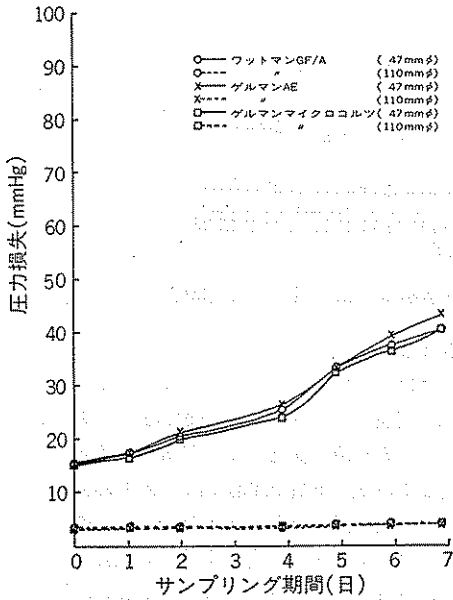


図4 サンプリング(2月2日~2月9日)中の各種ろ紙の圧力損失(流速20l/分)

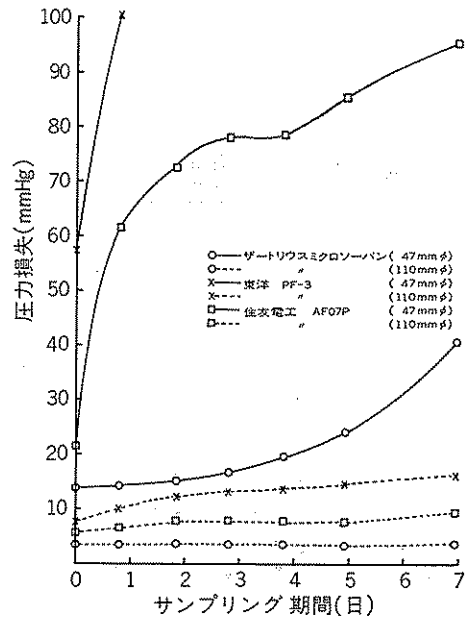


図6 サンプリング(2月20日~2月27日)中の各種ろ紙の圧力損失(流速20l/分)

0.05~0.2ppm の間でそれぞれほとんど吸着量に変化を与えなかった。

2) 環境濃度(0.1ppm 前後)の二酸化窒素、塩素およびアンモニアガスのうち塩素は二酸化硫黄と同じ傾向

でアルカリ性の強いガラス繊維フィルターへ多く吸着し、石英繊維フィルターにほとんど吸着しなかった。また、二酸化窒素の吸着はわずかであるがどのフィルター

表 8 25日間のフィールドサンプリング結果

サンプリング 月日	ろ紙名	ろ紙 径	試料捕集量 (mg)	採気量 (m ³)	浮遊粒子状物質濃度 (μg/m ³)
3月1日	パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	110 mm φ	46.00	744	62
	ミリポア AP- 20	"	46.30	744	62
	東洋 GB100R	"	50.70	744	68
3月27日	ミリポア RA	"	44.80	744	60
	ゲルマンスペクトロピュアー グレード	"	44.70	741	60
	東洋 TM- 300	"	43.70	744	59
	住友電工フロロポアAF07P	"	33.05	744	44

注) メンブランフィルター(東洋TM- 300, ミリポアRAおよび住友電工フロロポアAF07P)の下にはバックアップとして東洋PF- 2をしいた

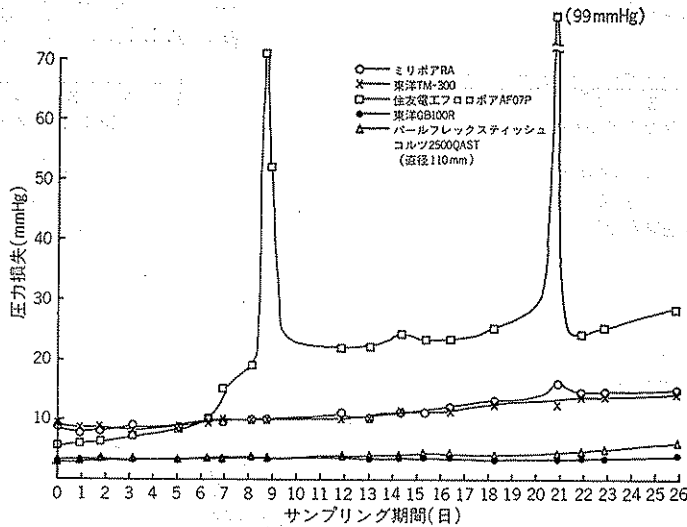


図7 サンプリング(3月1日~3月27日)中の各種ろ紙の圧力損失(流速20L/分)

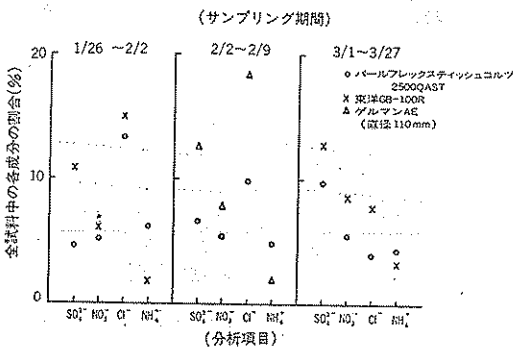


図8 フィールドサンプリングした試料中の各成分の割合

認められなかった。

3) サンプリング中の目づまりによる圧力損失の増加は47mm直径のフィルターに顕著であり、長期間のサンプリング(7~10日以上)には110mm直径のフィルターが適している。圧損の問題ではガラス繊維および石英繊維などの繊維構造をもつフィルターが優秀であり、メンブランフィルターは構造上目づまりが激しく、フッ素樹脂系のあるフィルターでは降雨時に圧損が上昇した。

4) フィールドサンプリング試料中の硫酸イオンおよび塩素イオン量は吸着実験で二酸化硫黄および塩素ガスの吸着の多いフィルターに高く検出される傾向にあり、フィールドサンプリングの結果は吸着実験結果を裏づけるものとなった。アンモニウムイオンについては吸着実験でのフィルターへの吸着は認められなかったにもかかわらず、フィールドサンプリングでは石英繊維フィルタ

にも認められ、フィルターの種類による差があまりなかった。アンモニアガスの吸着はいずれのフィルターにも

一に高く、ガラス繊維フィルターに低く検出された。

本実験は昭和52年度環境庁委託「大気汚染物質測定法基準設定調査試験」の一環として行われた。御指導および御協力いただいた環境庁大気保全局大気規制課の担当官各位に深謝致します。

引用文献

- 1) 山下敏夫, 佐々木敏夫, 藤村満, 橋本芳一: 粒子状物質捕集用ガラス繊維製濾紙に対する酸性ガスの影響, 分析化学, 27(2): T1~T5, 1978.
- 2) 日本環境衛生センター: 国設大気測定網 (NA-SN) 浮遊ふんじん成分分析結果報告書 (昭和51年環境庁委託事業), 1977.
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和51年度湿性大気汚染調査実施要領, 1976.

Summary

In this study, filtering materials for collection of atmospheric particulate matter were examined

through the adsorption experiment of low concentration gases (SO_2 , NO_2 , Cl_2 and NH_3). SO_2 and Cl_2 were adsorbed on glass fiber filters. Difference of NO_2 adsorption amount among the various filters was not so notable. Humidity had significant effect on adsorption of SO_2 , that is, adsorption amount of SO_2 at 60-70% relative humidity on the glass fiber filter was 1.6 times as much as that at 30-50% relative humidity.

Pressure drop of membrane filters was rapidly increased through the field sampling period. Long period (more than 7-10 days) sampling with 47 mm diameter filter was unsuitable because of the pressure drop. For long period sampling, a 110 mm diameter filter was suitable. Through sampling periods, sulfate and chloride concentration in some glass fiber filters was relatively high as compared with that in quartz fiber filters. On the other hand, ammonium concentrations in glass fiber filters were lower than that in quartz fiber filters.