

# 大気中エアロゾル採取用フィルターの検討 (第2報)

—アンモニウムイオン定量のためのガラス繊維製  
 沓紙および石英繊維製沓紙について—

An evaluation of filtering materials for collection  
 of atmospheric particulate matters (II)  
 Some experiment for determination of ammonium  
 ion by the use of glass and quartz fiber filters

大 歳 恒 彦\* 興 嶺 清 志\* 根 津 豊 彦\* 金 熙 江\*\*

Tsunehiko Otoshi, Kiyoshi Okimine, Toyohiko Nezu and Huikang Kim

## 1 はじめに

著者らは大気中エアロゾル採取用フィルターの検討を行っているが、前報<sup>1)</sup>では大気中エアロゾルを捕集する際に使用する10数種類の沓紙についてその諸特性——圧力損失、酸性ガスの吸着等——について報告した。ここでは、試験対象とする沓紙をハイボリュームエアサンプラーに使用されるガラス繊維製および石英繊維製の2種類にしぼり、その特性を検討した。各沓紙を用いて並行してフィールドサンプリングを行い、捕集された各成分濃度を比較するとともに室内実験で沓紙へのアンモニアガスの吸着の有無を調べ、各沓紙の特性を比較検討した。

## 2 実験方法

### 2-1 フィールドサンプリング

川崎市の工業地帯にある日本環境衛生センター屋上で4台のハイボリュームエアサンプラーを並列運転して2時間周期および24時間周期のサンプリングを行った。試験対象とした沓紙(ガラス繊維製沓紙:東洋 GB 100R およびゲルマン AE, 石英繊維製沓紙:パールフレックスティシュコルツ2500QAST およびゲルマンマイクロコルツ)で同時に大気を吸引(流速約1400l/分)し、捕

集した浮遊ふんじんの分析を行った。

2時間周期サンプリングは約6日間行い、試料中の硫酸イオン(塩化バリウム比濁法)とアンモニウムイオン(インドフェノール法)の分析を行った。また、サンプリング期間中のSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>およびNOガス濃度は自動測定器を用いて、アンモニアガス濃度はホウ酸沓紙法<sup>2)</sup>でそれぞれ測定した。

24時間周期サンプリングは7日間行い、国設大気測定網(NASN)浮遊ふんじん<sup>3)</sup>の分析項目(硝酸イオン、硫酸イオン、金属—V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)について分析した。

### 2-2 室内実験

前記の4種類の沓紙について、アンモニアガスの通気実験を行い、アンモニアガスの吸着について調べた。さらに、加湿および共存ガス(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>)の影響などによって吸着量に差が生じるかを調べた。また、すでに浮遊ふんじんを捕集した沓紙に対して、アンモニアガスを含まない清浄空気を通気してアンモニウムイオンの脱離を測定した。

図1、図2に示した装置において、清浄空気(室内空気を活性炭層およびシリカゲル層に通した後、アンモニアガスを完全に除去するためにホウ酸沓紙を通気したもの)で通気ガスを希釈して試験する沓紙に通気した。アンモニアガスおよびSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>ガスの発生はパーミューエーション管法を用いた。試験する沓紙は47mm径で、通気速度は毎分約20lとし、沓紙中のアンモニウムイオン量をインドフェノール法で分析し、沓紙のブランク値を差し引いて、アンモニアの吸着量とした。

\* 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

\*\* 慶応大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University

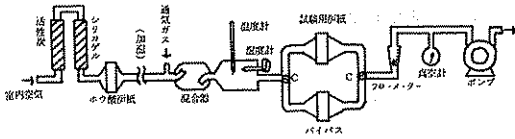


図 1 通気実験装置

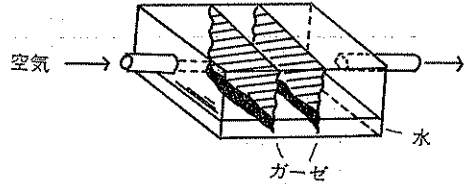


図 2 加湿器

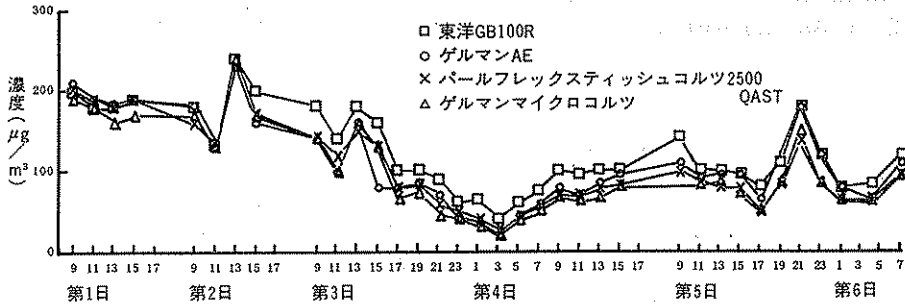


図 3 各種フィルターによる浮遊ふんじん濃度

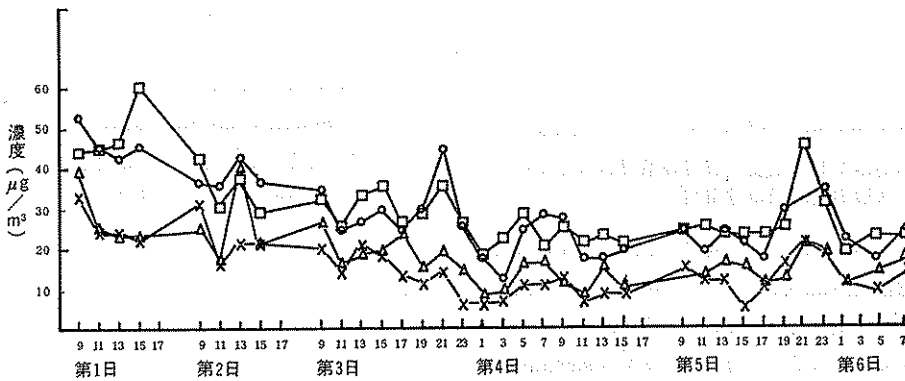


図 4 各種フィルターによる硫酸イオン分析値

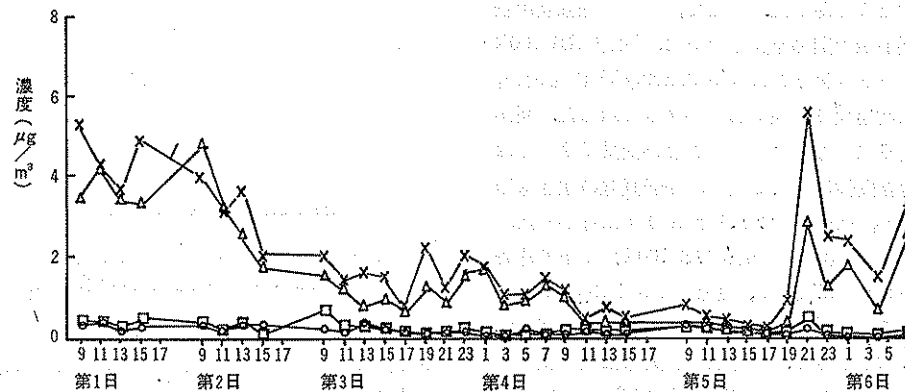


図 5 各種フィルターによるアンモニウムイオン分析値

### 3 結果および考察

#### 3-1. フィールドサンプリング

2時間周期サンプリングの各種フィルターによる浮遊ふんじん濃度、硫酸イオン濃度、アンモニウムイオン濃度の経時変化をそれぞれ、図3、図4、図5に示した。

表 1 2時間捕集による各成分濃度の平均値(μg/m³)

汚紙名	浮遊ふんじん	硫酸イオン	アンモニウムイオン
東洋 GB 100 R	125	30	0.25
ゲルマン AE	110	29	0.18
パールフレックスティッシュ コルツ 2500 QAST	105	15	2.1
ゲルマンマイクロコルツ	100	18	1.6

注) n=35, 流速 1400l/分

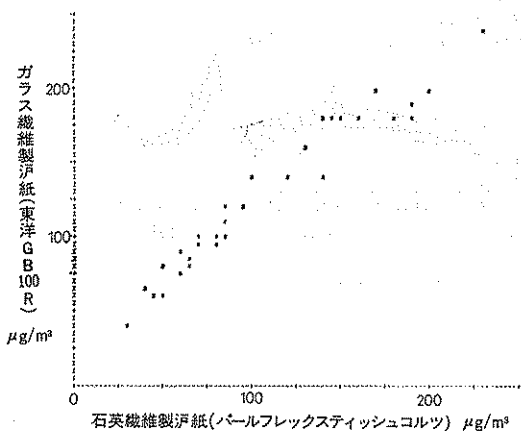


図 6 浮遊ふんじん濃度(石英繊維製汚紙とガラス繊維製汚紙の散布図)

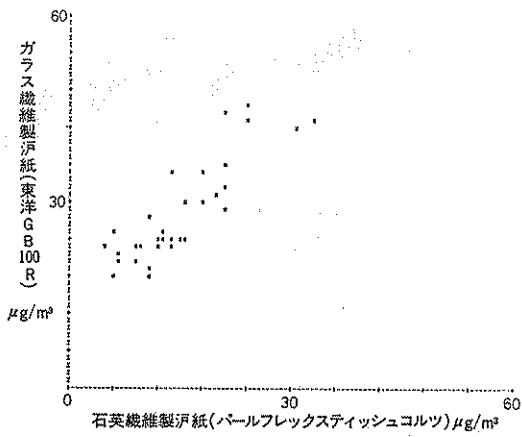


図 7 硫酸イオン濃度(石英繊維製汚紙とガラス繊維製汚紙の散布図)

この結果から、浮遊ふんじん濃度および硫酸イオン濃度ではガラス繊維製汚紙が高く、アンモニウムイオン濃度では石英繊維製汚紙が高いことがわかる。特に硫酸イオン濃度とアンモニウムイオン濃度ではガラス繊維製汚紙と石英繊維製汚紙の差が大きく、同じ材質の汚紙は同一の挙動を示すようであった。そこで、ガラス繊維製汚紙と石英繊維製汚紙の関係を見るために、東洋 GB 100R とパールフレックスティッシュコルツ2500QAST を選び、各成分の散布図を図 6、図 7 および図 8 に示した。図から明らかなように、浮遊ふんじんおよび硫酸イオンでは二つの汚紙の相関性は非常に高く、回帰直線の傾きも浮遊ふんじん0.93、硫酸イオン1.1であり 1 に近かった。

また、ガラス繊維製汚紙(東洋 GB 100R) に正の片寄り(浮遊ふんじん+27μg/m³、硫酸イオン+13μg/m³)が認められた。これに対してアンモニウムイオンの回帰直線の傾きは0.12と小さく、測定値は石英繊維製汚紙(パールフレックスティッシュコルツ2500QAST) が高いにもかかわらず、回帰直線の切辺からは石英繊維製汚紙に正の片寄りが見出せなかった。これらのことから硫酸イオンと浮遊ふんじんは、SO<sub>2</sub> の吸着の影響を大きく受けてガラス繊維製汚紙に正の片寄りがあらわれたと考えら

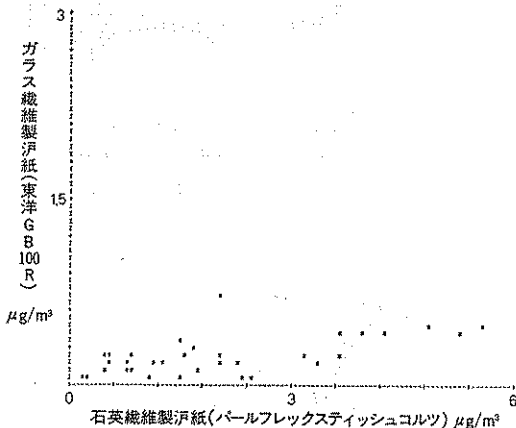


図 8 アンモニウムイオン濃度(石英繊維製汚紙とガラス繊維製汚紙の散布図)

れるが、アンモニウムイオンではアンモニアガスの吸着の影響だけによって測定値に差ができたとは考えにくい結果であった。

図 9 にサンプリング期間中の SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO および NH<sub>3</sub> ガス濃度を示した。

表 2 には 24 時間周期サンプリングの結果を示した。浮遊ふんじん濃度は 2 時間のサンプリングと比べてはっき

りした差があらわれなかったが、それでも7回のサンプリングのうち6回はガラス繊維製沓紙が最も高い値を示した。硫酸イオン濃度はガラス繊維製沓紙が高くなる傾向がはっきりとあらわれた。その他の成分である硝酸イ

オンと金属では、データは異なる沓紙の間で比較的良く一致した。

3-2 室内実験

約0.15ppmの乾燥アンモニアガスを毎分20lで直径

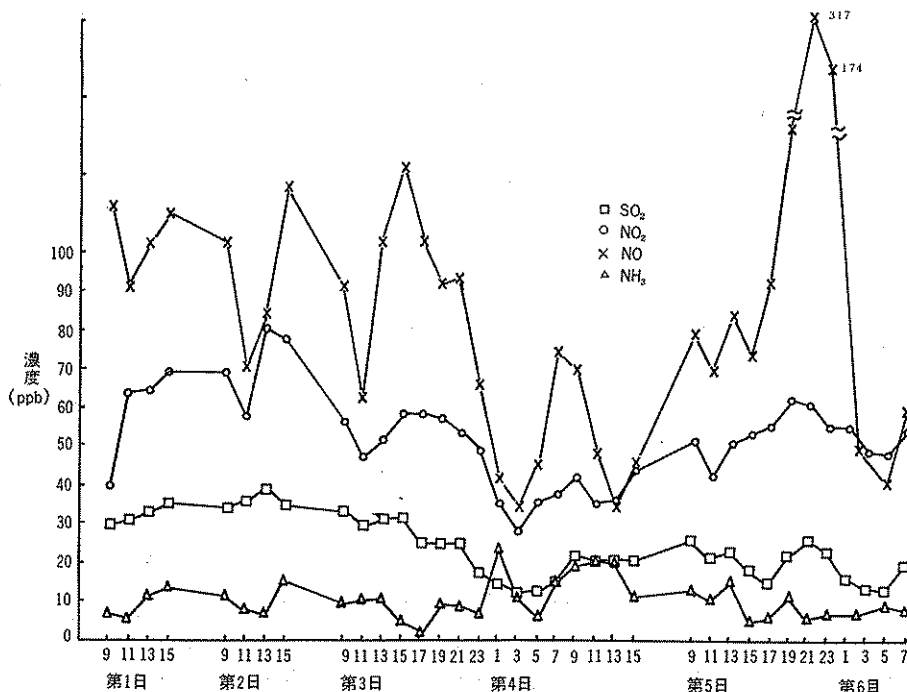


図 9 2時間捕集期間中の SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub> ガス濃度

表 2 各種フィルターによる同時サンプリング(24時間, 1400l/分)

No. 1 天候 晴れ

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	124	8.0	12.1	0.06	0.08	2.3	0.004	0.041	0.16	0.25	0.006	0.29
ゲルマン AE	123	7.1	10.4	0.07	0.08	2.2	0.002	0.038	0.19	0.24	0.006	0.28
テイッシュコルツ 2500 QAST	115	7.0	3.1	0.07	0.08	2.3	0.003	0.037	0.17	0.24	0.006	0.29
ゲルマンマイクロコルツ	117	6.9	4.5	0.07	0.08	2.3	0.003	0.039	0.30	0.25	0.006	0.30

No. 2 天候 晴れ

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ゲルマン AE	235	13.7	35.5	0.09	0.27	4.7	0.008	0.036	0.27	0.63	0.018	0.44
テイッシュコルツ 2500 QAST	220	14.7	11.7	0.09	0.27	4.9	0.008	0.035	0.22	0.81	0.018	0.46
ゲルマンマイクロコルツ	223	14.5	12.6	0.07	0.26	4.7	0.008	0.036	0.34	0.79	0.018	0.44

## No. 3 天候 晴れ

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	116	4.7	7.3	0.03	0.14	8.7	0.005	0.026	0.17	0.41	0.014	0.17
ゲルマン AE	118	5.4	10.5	0.03	0.13	3.7	0.004	0.023	0.24	0.43	0.015	0.18
ティッシュコルツ 2500 QAST	113	4.7	4.1	0.03	0.12	3.6	0.003	0.021	0.17	0.40	0.014	0.17
ゲルマンマイクロコルツ	117	4.8	5.3	0.03	0.13	3.9	0.006	0.027	0.21	0.43	0.014	0.19

## No. 4 天候 晴れ

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	357	34.5	30.5	0.09	0.46	6.2	0.012	0.078	0.46	0.93	0.021	0.74
ゲルマン AE	312	29.9	31.4	0.12	0.43	5.6	0.010	0.069	0.47	0.83	0.017	0.57
ティッシュコルツ 2500 QAST	306	27.9	21.9	0.10	0.44	6.1	0.011	0.070	0.38	0.85	0.017	0.60
ゲルマンマイクロコルツ	341	28.9	24.8	0.13	0.46	6.1	0.012	0.078	0.45	0.94	0.019	0.74

## No. 5 天候 晴れ

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	233	13.9	18.9	0.07	0.26	5.6	0.009	0.038	0.21	0.69	0.017	0.30
ゲルマン AE	229	15.7	20.4	0.08	0.23	5.3	0.009	0.037	0.24	0.66	0.016	0.29
ティッシュコルツ 2500 QAST	233	14.9	12.7	0.07	0.24	5.6	0.010	0.037	0.21	0.67	0.016	0.30
ゲルマンマイクロコルツ	224	15.1	16.2	0.08	0.24	5.5	0.009	0.036	0.19	0.68	0.017	0.31

## No. 6 天候 曇り

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	96	2.6	2.5	0.02	0.13	3.3	0.005	0.022	0.11	0.40	0.007	0.13
ゲルマン AE	101	2.7	4.5	0.02	0.12	3.2	0.005	0.021	0.16	0.42	0.007	0.14
ティッシュコルツ 2500 QAST	95	2.1	0.3	0.02	0.12	3.3	0.005	0.019	0.11	0.41	0.007	0.13
ゲルマンマイクロコルツ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

## No. 7 天候 雨

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

フィルター名	浮遊ふんじん	水溶性物質		金属成分								
		硝酸根	硫酸根	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
東洋 GB 100 R	75	4.2	8.3	0.02	0.10	2.0	0.002	0.030	0.10	0.31	0.003	0.18
ゲルマン AE	79	3.9	15.4	0.03	0.10	2.0	0.002	0.029	0.19	0.33	0.004	0.18
ティッシュコルツ 2500 QAST	79	4.3	5.6	0.02	0.09	2.1	0.002	0.030	0.14	0.30	0.003	0.18
ゲルマンマイクロコルツ	83	4.5	7.3	0.04	0.16	2.2	0.007	0.157	0.14	0.34	0.004	0.18

47n  
に  
よ  
47n  
過  
ま  
た  
か  
ニ  
歩  
時  
特

表 3 各種沓紙へのアンモニアガス吸着(乾燥ガス)

沓 紙 名	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 吸着量 (μg/47mmφ)	
東洋 GB 100 R	0.10	0.05
ゲルマン AE	0.09	0.16
パールフレックスティッシュコルツ 2500 QAST	0.90	0.44
ゲルマンマイクロコルツ	0.94	0.80

注) アンモニアガス濃度 0.15ppm, 通気速度 20l/分, 通気時間 30分

表 4 各種沓紙へのアンモニアガス吸着(加湿ガス)

沓 紙 名	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 吸着量 (μg/47mmφ)			
東洋 GB 100 R	0.10	0.37		
ゲルマン AE	0.06	0.24	ND	
パールフレックスティッシュコルツ 2500 QAST	0.63	1.2	0.87	0.69
ゲルマンマイクロコルツ	0.73	0.42		

注) アンモニアガス濃度 0.15ppm, 相対湿度 59~67%, 通気速度 20l/分, 通気時間 30分

表 5 各種沓紙へのアンモニアガス吸着(共存ガス: SO<sub>2</sub>)

沓 紙 名	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 吸着量 (μg/47mmφ)	
東洋 GB 100 R	1.2	1.1
ゲルマン AE	1.2	1.1
パールフレックスティッシュコルツ 2500 QAST	1.3	1.6
ゲルマンマイクロコルツ	1.6	1.5

注) アンモニアガス濃度 0.15ppm, SO<sub>2</sub> 濃度 0.47ppm, 通気速度 20l/分, 通気時間 30分

表 6 各種沓紙へのアンモニアガス吸着(共存ガス: NO<sub>2</sub>)

沓 紙 名	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 吸着量 (μg/47mmφ)	
東洋 GB 100 R	0.12	0.09
ゲルマン AE	0.06	0.20
パールフレックスティッシュコルツ 2500 QAST	0.31	0.35
ゲルマンマイクロコルツ	0.19	0.17

注) アンモニアガス濃度 0.15ppm, NO<sub>2</sub> 濃度 0.04ppm, 通気速度 20l/分, 通気時間 30分

47mmの各沓紙へ30分間通気した場合、各沓紙にわずかに吸着が認められ、石英繊維製沓紙がガラス繊維製沓紙より数倍以上の吸着量を示した(表3)。吸着量は最大で47mm径の沓紙1枚あたり約1μg程度で、これは全通過アンモニアの1/50量以下であった。

表4にはアンモニアガスを加湿した場合の結果を示した。加湿した場合、アンモニア吸着量はばらつきが大きかったために比較しにくいだが、どの沓紙でも乾燥アンモニアを通気した場合とほとんど変化がなかった。

共存ガスとして約0.47ppmのSO<sub>2</sub>をアンモニアと同時に通気した場合、吸着量はいずれの沓紙でも増加し、特にガラス繊維製沓紙ではSO<sub>2</sub>ガスを流さないときと

比較してアンモニアの吸着量は約10倍になり、石英繊維製沓紙と近くなった(表5)。SO<sub>2</sub>が沓紙表面のアルカリ成分の中和に作用したためにガラス繊維製沓紙への吸着量が大幅に増加したと考えられる。この結果は2時間周期サンプリングでのガラス繊維製沓紙(東洋GB100R)のアンモニウムイオン濃度とSO<sub>2</sub>ガス濃度の相関が高かった(0.75)ことを裏づけるものであり、興味深い。

表6には共存ガスとしてNO<sub>2</sub>(約0.04ppm)を通気したときのアンモニア吸着量を示した。アンモニアガスだけの場合と比較すると、ガラス繊維製沓紙ではほとんど変わらないが、石英繊維製沓紙で若干吸着量が減少し

表7 浮遊ふんじんをサンプリングした濾紙に清浄空気を通気した時のアンモニウムイオン量の変化( $\mu\text{g}/47\text{mm}\phi$ )

濾紙名	通気時間				
	0分	30分	60分	90分	120分
ガラス繊維(ゲルマン AE)	44	39	35	31	29
石英繊維(ゲルマンマイクロコルツ)	135	—	134	126	124

注) 通気速度 20l/分

たが、この理由については不明である。

さらに、サンプリング中のアンモニウムイオンの脱離を調べるために浮遊ふんじんを同時サンプリング(16時間)した濾紙に清浄空気を通気し、アンモニウムイオン量の変化を調べた(表7)。この結果、ガラス繊維製濾紙のアンモニウムイオンの減少が著しく、2時間で30%以上が脱離した。また、石英繊維製濾紙でも約10%が脱離した。ガラス繊維製濾紙と石英繊維製濾紙とのアンモニウムイオン捕集量の差の原因として、アンモニウムイオンの脱離が考えられることがわかった。

#### 4 ま と め

1) ハイボリュームエアサンプラーで浮遊ふんじんを捕集する場合、濾紙の材質によって捕集された試料の成分に差が生じることがある。ガラス繊維製濾紙と石英繊維製濾紙を比較すると、浮遊ふんじん濃度および硫酸イオン濃度はガラス繊維製濾紙が高く、アンモニウムイオン濃度は石英繊維製濾紙が高い。また、金属成分濃度についてはほとんど差がない。

2) 硫酸イオン濃度がガラス繊維製濾紙で高いのは、濾紙への  $\text{SO}_2$  の吸着によるものと考えられ、この硫酸イオンは量が多いため、浮遊ふんじん濃度にも大きな影響を与えている。

3) アンモニウムイオン濃度が石英繊維製濾紙で高いのは、アンモニアガスの吸着効果が高いというより、むしろすでに捕集されているアンモニウムイオンがガラス繊維製濾紙では脱離し易いことによる相対的な差に基づくものと考えられた。

本実験は昭和53年度環境庁委託「環境における大気汚染物質の分布量に関する研究」の一環として行われたものである。御指導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いたします。

#### 参考文献

- 1) 大藏恒彦, 興徹清志, 田村瑞穂: 大気中エアロゾル採取用フィルターの検討, 日環セ所報, No. 5: 63~69, 1977.
- 2) 金熙江, 藤村満, 橋本芳一: 大気中アンモニアの挙動(I)——アンモニアとアンモニウム塩の分別捕集, 大気汚染研究, 14(10): 430~444, 1979.
- 3) 日本環境衛生センター: 国設大気測定網(NASN) 浮遊ふんじん成分分析結果報告書(昭和52年度環境庁委託事業), 1978.

#### Summary

Both field and laboratory experiments were performed for filters which are used for collection of atmospheric particulate matters. Sulfate was detected much more in the glass filters than in the quartz filters through the same sampling period. Sulfate concentration difference between the glass and quartz filters seemed to be attributed to  $\text{SO}_2$  adsorption in the glass filter. Meanwhile,  $\text{NH}_4^+$  concentration was lower in the glass filters than in the quartz filters. And one of the causes seemed to be the deadsorption of  $\text{NH}_4^+$  from the glass filter sample.