

(9) 都市大気における還元性硫黄化合物濃度と下水処理場からの発生量

The Concentrations of Reduced Sulfur Compounds in Urban Atmosphere and the Emissions of these Compounds from Sewage Treatment Facilities.

○伊藤晃佳^{*}、村尾直人^{*}、太田幸雄^{*}、山形定^{*}

ITOH Akiyoshi, MURAO Naoto, OHTA Sachio, YAMAGATA Sadamu

Abstracts; A method for the field sampling of reduced sulfur compounds such as carbonyl sulfide(COS)and carbon disulfide (CS₂) was developed and applied to sewage treatment facility. This method has ~100% trapping efficiency and more than 90% recovery and shows little loss for at least 24 hr storage for these sulfur compounds. Ambient concentrations of COS and CS₂ were measured at Sapporo from Oct. 1997 to Feb. 1999. During this periods COS and CS₂ concentrations were typically 528±77pptv (parts per trillion by volume) and 46±30pptv, respectively, and occasional high COS concentrations up to 800pptv were observed, indicating the presence of COS source in urban area. The COS concentrations of exhaust from the sewage treatment facility were several times higher than ambient concentrations, while CS₂ values were larger than ambient by an order of magnitude. Estimated COS and CS₂ emissions based on this results, however, suggested that sewage treatment works were minor source of COS and CS₂.

Keywords; Reduced Sulfur Compounds, Carbonyl Sulfide(COS), Carbon Disulfide(CS₂), Sewage Treatment, Albedo effect of sulfate aerosol

1. はじめに

近年、人間活動の拡大に伴って増加する大気中硫酸エアロゾルによる地球温暖化抑制効果が注目されている。この硫酸エアロゾルの前駆物質として重要な化合物として二酸化硫黄 (SO₂) が挙げられるが、他にも硫化カルボニル (Carbonyl sulfide; COS) や二硫化炭素 (Carbon Disulfide; CS₂) といった還元型の硫黄化合物も SO₂ を経由して硫酸エアロゾルへと変化する。このうち、COS は、還元性硫黄ガスの中で最も滞留時間の長い化合物であり、対流圏内での滞留時間はおよそ数年と推定されている^{1) 2)}。それゆえ、自由対流圏内では COS が最も濃度の高い還元性硫黄化合物であり、その濃度は約 500pptv (parts per trillion by volume) である。このように長い滞留時間を持つ COS は、成層圏にまで輸送され成層圏硫酸エアロゾル層の前駆物質として働く³⁾。現在、COS の発生源や消失先について研究が進められているが、主な発生源としては CS₂ の酸化、海洋^{4) 5)}、バイオマス燃焼^{6) 7)}、消失先としては植物による取り込み⁸⁾、OH との反応などが同定されている。Fig.1 に Andreae and Crutzen (1997)⁹⁾ により提案された COS 収支を示すが、これら個々の見積もりには少なくとも 2 倍の不確実性を含んでおり、今後それぞれの発生源、消失先はもとより他の発生源や消失先についてさらに詳しく研究する必要がある。

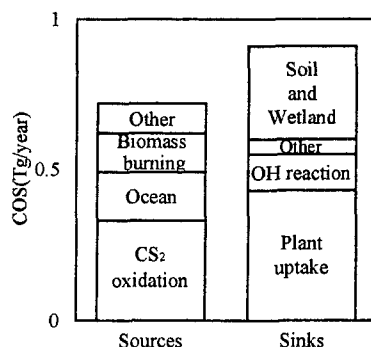


Fig. 1 Budget for atmospheric carbonyl sulfide proposed by Andreae and Crutzen(1997).

^{*} 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

CS₂ は、COS とは対照的に短寿命の還元性硫黄化合物で、その滞留時間は約数日であり、その混合比は海洋境界層においておよそ 30pptv¹⁰⁾ である。CS₂ が大気中で酸化されたときの産物は、SO₂ と COS であり、このため CS₂ は、対流圏と成層圏双方の硫酸エアロゾルの前駆物質として重要な化合物といえる¹¹⁾。CS₂ の発生源としては、海洋や人間活動などが提案されているが、観測数が非常に限られているため、不確定な部分が多い。発生源強度はおよそ 0.5Tg/year (Tg=10¹²g) とされている¹²⁾。

Fig. 1 の収支を見ると、COS の発生源として人為起源の項が含まれていないが、都市域、特に発展途上国からの COS や CS₂ の発生量が過小評価されていることが指摘されている¹³⁾。将来、発展途上国の人口増加に伴い、水処理や廃棄物処理などの都市活動に関連して排出される硫黄化合物の発生量増加は、ますます深刻な問題になるものと考えられる。

以上のような背景を元にして本稿では、従来使用されている液体の寒剤の代わりにドライアイスを用いた還元性硫黄化合物の測定法の評価を行った。次に、この方法を COS や CS₂ を対象として適用し、都市域での濃度変動と都市内における硫黄ガス発生源として下水処理場を想定し発生量の測定を行った。

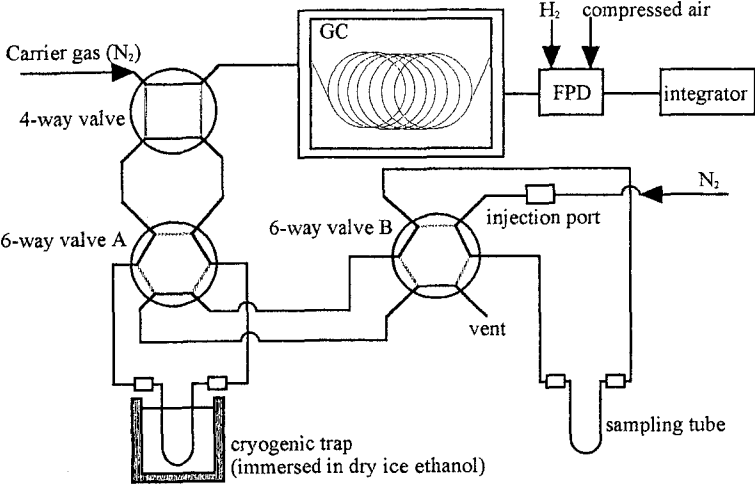


Fig.2 Schematic of analytical system in this work

2. 実験方法
2. 1. 分析機器の概要

実験系を Fig.2 に示し、分析条件等を Table.1 にまとめて示す。COS や CS₂ の分析にはガスクロマトグラフ (GC) を使い、検出器としては炎光光度検出器 (FPD) を用いた。

Table.1 Analytical Conditions

Gas Chromatograph	Shimadzu Gas Chromatograph GC-14B
Detector	Flame Photometric Detector (FPD)
Carrier Gas(Flow Rate)	Nitrogen,99.999%,(5mL/min)
Column	Capillary Column (0.53mm i.d., 30m long)
Column Temperature	35℃ (6min)→10℃/min→200℃ (10min)

分離カラムには、内径 0.53mm、長さ 30m のキャピラリーカラム (スベルコ社製 Supel-Q PLOT) を使い、キャリアガスにはモルキュラーシーブ 5A を通過させた高純度窒素 (99.999%、流量 5mL/min) を使用したが、さらに極低温プレトラップを使用して高純度窒素内の不純物を完全に除去して用いた。

COS や CS₂ のような環境濃度の低い還元性硫黄化合物を測定する場合、濃縮を行う必要があるが、本研究では、吸着剤 TENAX GR 0.5g を充填した U 字型のステンレス管 (長さ 50cm、内径 5.33mm、外径 6.35mm、以下捕集管) と寒剤としてドライアイスを使用した低温濃縮を採用した。捕集管の材質としては、一般にスチールやテフロンが用いられるが、このステンレス管は、管内表面にフューズドシリカをライニングしているため、通常のステンレス管に見られる成分の吸着の問題がなく、テフロン管よりも加熱冷却が容易という

利点がある。また、ドライアイスは、従来寒剤として使用されている液体アルゴンや液体酸素よりも扱いやすく、安価で入手が容易であることから、特にフィールドサンプリングを行う際に有効な寒剤である。

環境空気のサンプリングでは、過塩素酸マグネシウムを充填したガラス管（以下除湿管）を捕集管の上流におくことでサンプル中の水蒸気を除去し、低温濃縮の際問題となる管内での水蒸気の凝結を防いでいる。この除湿管を用いた予備実験で、対象成分の吸収やコンタミなどがなかったことが示された。また、捕集管に濃縮した成分は、ドライアイスエタノールに浸した捕集管と同じ材質の極低温トラップ（内径 0.28mm、外径 0.53mm）に再濃縮した。これは、本捕集管が、キャリアーガスの流量に対して大きな管径を有しているためであり、この再濃縮によりクロマトピークの広がりを防いでいる。試料を GC に導入する際には、再濃縮した極低温トラップを熱湯に浸すことで成分を分離カラムへ導入している。

2. 2. キャリブレーション

キャリブレーションは、濃度の異なる 3 種類の標準ガスを用いて行った。標準ガスは、ガスタイトシリンジを用い、 H_2S 、 COS 、 CS_2 を含む既知濃度のボンベガス（高千穂化学工業）を 2L または 1L の真空ビンを用いて希釈し、0.1~5ppm の濃度範囲で作成した。標準ガスを導入することで得られるクロマトグラムを Fig.3 に示す。キャリブレーションは GC 応答の日変動の影響を避けるために 1 日 1 回、外気サンプルを GC に導入する前に行っている。標準ガスを極低温トラップに導入して得た検出限界は、 H_2S 80pg、 COS 50pg、 CS_2 30pg

となった。また同一試料を用いた場合、GC 応答の変動は 24 時間以内で最大 H_2S 5%、 COS 6%、 CS_2 6%であった。

2. 3. サンプリング

札幌市内の数カ所において COS や CS_2 の濃度を測定した結果、発生源近傍を除くいずれの場所でも、同様の濃度が得られた。そこで、1997 年 10 月から 1999 年 2 月まで、都市大気の挙動を調査するために、北海道札幌市の北海道大学工学部（以下北大）並びに発生源を想定して北大から約 4km 離れている下水処理場において捕集管を用いたサンプリングを行った。また、北大においては、 COS や CS_2 濃度の日内変動を見るために、1997 年 11 月 12 日から 13 日にかけて 1 時間毎の連続測定を 24 時間に渡って行った。北大でのサンプリングでは、ドライアイスで冷却している捕集管に流量 400mL/min で 10 分間環境空気を導入し、分析は捕集後 1 時間以内に行った。

本研究でサンプリングを行った下水処理場は、水処理施設全体が地下にあるので、場内の空気は全てファンを用いて排気塔へ強制排気される。排気系統は、最初沈殿池・曝気槽排気系と沈砂池排気系の 2 種類があり、最初沈殿池・曝気槽排気系は送風量 550m³/min で 1 日当たりの稼働時間が 12 時間、同様に沈砂池排気系ではそれぞれ 580m³/min で 5.5 時間となっている。また、汚泥処理施設内には、担体として木質系炭素を使用した担体充填式生物脱臭装置があり、汚泥処理を行う際に発せられる臭気成分（メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル）を取り除いている。この生物脱臭塔は、これらの臭気成分に対しておよそ 95% の除去率がある¹⁴⁾。また、送風量は 490m³/min で常時運転している。サンプリングにあたっては、2 種類の排気系統と生物脱臭施設の脱臭前空気と脱臭後空気を採気し、採気量は流量 100mL/min で 5 分間とし、分析は 24 時間以内に行った。

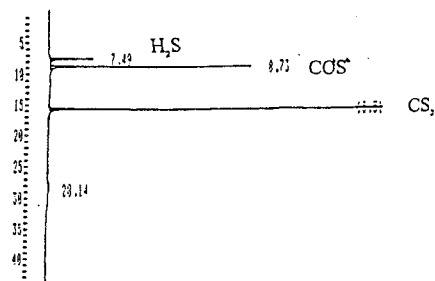


Fig.3 Typical chromatogram of the standards. This standards contain 0.8ng of H_2S , 1.3ng of COS and 1.7ng of CS_2 .

3. 結果と考察

3. 1. 捕集管の性能評価

捕集管を野外測定で用いる際には、分析に必要な試料量まで破過を起こさず成分を捕集すること（高い捕集効率）、分析の際、迅速かつ十分に加熱脱離されること（高い回収率）、測定後の輸送中に、捕集された成分が十分保存されること（高い保存率）といった性能が捕集管に求められる。よって、上述の標準ガスや実大気試料を用いてこれらの性能を評価した。

性能評価の結果を、Table 2 に示す。捕集効率は、標準ガスを用いた場合には少なくとも採気量 10L まで、実大気を用いた場合には、採気量 4L（400mL/min×10min）までほぼ 100%となった。この採気量 4L と前述の検出限界から、測定可能な大気中濃度は、H₂S 10pptv、COS 5pptv、CS₂ 3pptv となった。回収率は、H₂S 80±10%、COS 98±8%、CS₂ 98±7%と非常に高く、またばらつきも少ないことから、本捕集管は優れた再現性を有していることが示された。また、保存に関して、少なくとも 24 時間まで H₂S と COS が 90%以上、CS₂ はほぼ 100%保存されることが示された。

よって、いずれの指標も良好な結果を示しているので、本捕集管を近郊での野外測定に適用できることが示された。

3. 2. 北海道大学工学部

北大での COS、CS₂ 濃度のサンプリング結果を Fig. 4 に示す。全測定期間中（n=141）の COS 濃度は 528±77pptv（平均±標準偏差）、CS₂ の濃度は 46±30pptv となった。以前行われた COS 濃度測定では、北太平洋遠隔地において 495±8.8pptv⁽⁹⁾、南インド洋の遠隔地において 475±48pptv⁽¹⁵⁾、西フランスで 563±41pptv⁽¹⁶⁾、Philadelphia で 524±170pptv⁽¹⁷⁾ と報告されているが、本研究での測定値は、平均濃度並びに変動に関して過去の陸域での測定値と同等である。北大での COS、CS₂ 濃度の日内変動の結果を Fig.5 に示す。1 日の中で、COS 濃度は 527±23pptv、CS₂ 濃度は 46±10pptv となった。Fig.4 と Fig.5 から、COS 発生に関して大きな季節変動や大きな日変動はないものと考えられるが、全測定のうち数回 700pptv を越える濃度が観測され、半日～1 日程度高濃度が維持する例が見られたことから、都市の人間活動に伴う COS 発生の影響を受けていることが示唆される。同様の結論が、Philadelphia⁽¹⁷⁾、大陸の影響を受ける大西洋上の気塊⁽¹⁸⁾ や札幌⁽¹⁹⁾ での観測により示されている。

3. 3. 下水処理場

下水処理場での最初沈殿池・曝気槽排気ならびに沈砂

Table 2. The results of performance checks of the sampling tube.

	H ₂ S	COS	CS ₂
Trapping efficiency	>99.9%	>99.9%	>99.9%
Recovery	80%	96%	95%
Storage	90%	92%	>99.9%

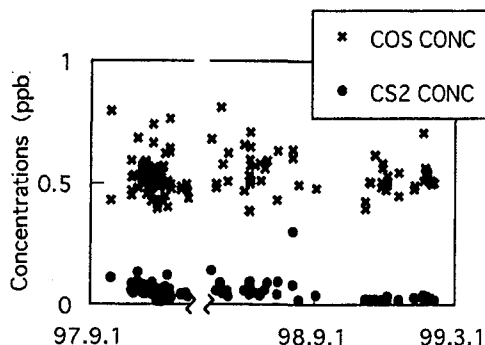


Fig.4 COS and CS₂ concentrations measured at Sapporo between October 1997 and February 1999

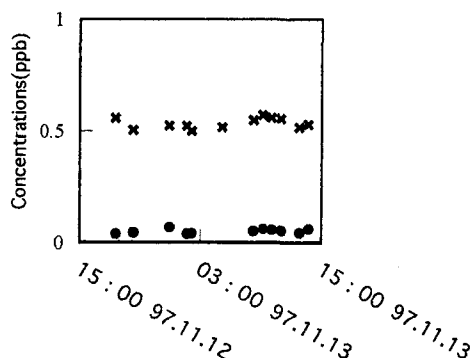


Fig.5 Diurnal variations of the concentrations of COS and CS₂

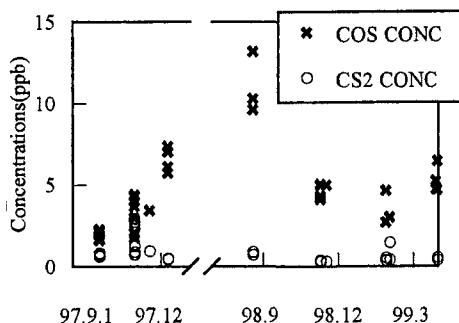


Fig.6 COS and CS₂ concentrations measured at sewage treatment facility(exhausts from initial sedimentation basin and aeration tank)

池排気内の COS、CS₂ 濃度の測定結果をそれぞれ Fig.6 と Fig.7 に示す。また下水処理場排気から得られる典型的なクロマトグラムを Fig.8 に示す。両排気系統の COS、CS₂ 濃度と北大で観測された濃度を比較すると、COS が最初沈殿池・曝気槽排気で 3~25 倍、沈砂池排気で 2~9 倍、CS₂ はそれぞれ 4~60 倍、2~24 倍の値が観測された。この観測値と施設の送風量を元に、この下水処理施設からの COS、CS₂ 発生量の見積もりを行ったところ、最大で COS が 5×10^3 gCOS/月、CS₂ が 1×10^3 gCS₂/月と求められた。

また、生物脱臭施設の排気からの H₂S、COS、CS₂ 濃度の測定結果と化合物の除去率を Table.3 に示す。生物脱臭施設からの排気には、環境濃度と同程度の COS しか含まれていないが、CS₂ に関しては上述の各排気系統のガスと同程度の高い濃度が観測された。また、この生物脱臭装置は従来報告されているように¹⁴⁾ H₂S に関してはおおむね 100%の除去率を示しているが、COS は除去率 30%、CS₂ に関しては 10%未満とこれら 2 つの化合物に対して除去能が小さいことが示された。

札幌市内には全部で 9 カ所の下水処理施設があり、これらは全て北大から半径 10km 以内に立地している。そこで、大まかな見積もりとして下水処理施設からの COS 発生量が流入下水量に比例すると仮定した場合、札幌市内の下水処理場からの全 COS 発生量は 9×10^4 gCOS/年となった。この値は、Fig.1 の発生量に比べて明らかに低いことから、下水処理場が COS の発生源として寄与する可能性は低いことが示唆される。

4. 結論

(1) COS や CS₂ といった還元性硫黄化合物の濃度を

測定するための方法を開発し、性能評価を行った結果、捕集効率は採気量 4L まではほぼ 100%、回収率は 90%以上、保存に関しても少なくとも 24 時間まで 90%以上といずれの指標も高く、本捕集管は野外測定に適用可能であることが示された。

(2) 都市大気として北海道大学工学部にてサンプリングを行った結果、COS 混合比は 528 ± 77 pptv、CS₂ 混合比は 46 ± 30 pptv となった。また、時折高い COS 濃度が見られたことから、都市域での COS 発生源の存在が示唆された。

(3) 下水処理場の排気でのサンプリングから、COS 濃度は環境濃度よりも数倍高く検出され、CS₂ 濃度は環境濃度より 1 桁大きな濃度が検出された。しかし、これらの濃度を元にした発生量見積もりの結果、都市規模での COS や CS₂ の収支に影響を与えるほど大きな値ではないために、下水処理場が発生源として寄与する可能性は小さいことが推定された。

5. 今後の課題

本研究は、特に下水処理場本体に注目し硫黄ガス発生量の見積もりを行ったが、一般に臭気強度の強い他

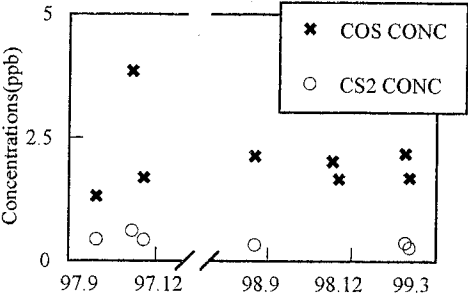


Fig.7 COS and CS₂ concentrations measured at sewage treatment facility(exhausts from grit chamber)

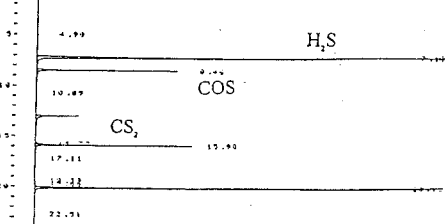


Fig.8 Typical chromatogram of the exhaust from sewage treatment.

Table 3. Average concentrations and removal ratios of sulfur species before and after passing the odor-removal apparatus.

	H ₂ S	COS	CS ₂
Concentration before removing the odor(ppb)	4.64	0.91	0.66
Concentrations after removing the odor(ppb)	0.20	0.67	0.95
Removal ratios	96%	26%	0%

の下水処理施設（下水管渠、污泥焼却、コンポスト化施設）からの発生量を評価する必要がある。また、下水処理場以外の都市内の発生源調査（例：ゴミ埋立地、硫黄回収施設）を行う必要がある。

参考文献

- (1) Chin, M. and D. D. Davis (1995) : A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, 8993~9005
- (2) Thornton et al. (1996) : Impact of anthropogenic and biogenic sources and sinks on carbonyl sulfide in the north pacific troposphere, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, 1873~1881
- (3) Hofmann (1990) : Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years, *Science*, 248, 996~1000
- (4) Rasmussen et al. (1982) : The oceanic source of carbonyl sulfide (OCS) , *Atmospheric Environment*, Vol. 16, 1591~1594
- (5) Weiss et al. (1995) : Reevaluation of the open ocean source of carbonyl sulfide to the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, 23083~23092
- (6) Nguyen et al. (1994) : Rice straw burning in southeast asia as a source of CO and COS to the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, 16435~16439
- (7) Nguyen et al. (1995) : Carbonyl sulfide emissions from biomass burning in the tropics, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 55~65
- (8) Goldan et al. (1988) : Uptake of COS by growing vegetation: A major tropospheric sink, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 93, 14186~14192
- (9) Andreae et al. (1997) : Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, Vol 276, 1052~ 1058
- (10) Maroulis et al. (1980) : Measurements of atmospheric concentrations of CS₂ in the eastern United States, *Geophysical Research Letters*, 7, 681~684
- (11) Carroll, M. A. (1985) : Measurements of OCS and CS₂ in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 90, 10483~10486
- (12) Chin et al. (1993) : Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions, *Global Biogeochemical cycles*, 7, 321~337
- (13) Dippell, J. and W. Jaeschke (1996) : A comparison between natural and anthropogenic emissions of the reduced sulfur compounds H₂S, COS, and CS₂ in a tropical industrialized region, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 25, 251~270
- (14) 高栗ら (1997) : 下水道施設から発生する臭気の種類と対策の実状について, 第 5 回衛生工学シンポジウム論文集 (北海道大学衛生工学会) , 217~221
- (15) Mihalopoulos et al. (1991) : Annual variation of atmospheric carbonyl sulfide in the marine atmosphere in the southern indian ocean, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13, 73~82
- (16) Mihalopoulos et al. (1989) : Field observations of carbonyl sulfide deficit near the ground: Possible implication of vegetation, *Atmospheric Environment*, Vol. 23, 2159~2166
- (17) Bandy et al (1992) : A time series for carbonyl sulfide in the northern hemisphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 527~534
- (18) Bingemer et al. (1990) : Atmospheric OCS: Evidence for a contribution of anthropogenic sources?, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, 20617~20622
- (19) 荒波ら (1997) : 都市大気中の COS、CS₂ の測定, 細氷, 43 号, 38~39