

14. 都市活動に由来する還元性硫黄化合物の排出

EMISSION OF REDUCED SULFUR COMPOUNDS FROM URBAN AREA

伊藤 晃佳*, 村尾 直人*, 太田 幸雄*, 山形 定*

Akiyoshi ITOH, Naoto MURAO, Sachio OHTA, Sadamu YAMAGATA

ABSTRACT; A simple method for the field sampling of reduced sulfur compounds was developed and evaluated. This method has ~100% trapping efficiency and more than 90% of recovery and shows little loss for 24hr storage for both carbonyl sulfide (COS) and carbon disulfide (CS₂). Using this method, ambient concentrations of COS and CS₂ and emissions from sewage treatment plant and municipal landfill sanitary sites (M.L.S) were measured. The result shows that (1) COS and CS₂ concentrations were typically 515±87pptv (parts per trillion by volume) and 44±16pptv, respectively and showed little diurnal variation. However Increase of COS level sometimes occurred, indicating emission of COS from urban area. (2) Exhaust from sewage treatment plant and M.L.S. contained more COS and CS₂ than ambient concentrations. From this, annual emissions of COS and CS₂ were estimated.

KEYWORDS; Reduced sulfur compound, Carbonyl sulfide (COS), Carbon disulfide (CS₂), Green house effect

1. 研究目的と背景

近年、人間活動の活発化に伴って、二酸化炭素、メタン等の温室効果気体の大気中濃度が増加し、地表面温度が上昇するいわゆる地球温暖化についての議論が活発化している。しかし、温室効果気体による地球温暖化と同様に、大気中の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。硫酸エアロゾルとは、化石燃料などの燃焼に伴い発生する二酸化硫黄(SO₂)などが酸化されることで生み出される透明な微粒子であり、それゆえ太陽放射を反射する効果(直接的放射効果)とともに、雲核として作用することで雲の光学的性質を変える効果(間接的効果)を持ち、太陽放射の伝達過程を変えることで、地表を冷却する効果がある。¹⁾

この硫酸エアロゾルの前駆物質として重要な化合物には、上述のように二酸化硫黄が挙げられるが、ほかにも硫化カルボニル(COS)や二硫化炭素(CS₂)といった還元形の硫黄化合物もSO₂を経由して硫酸エアロゾルへと変化する。このうち、COSは対流圏内で非常に安定で、滞留時間が他の硫黄化合物よりもはるかに長い。ため、還元性硫黄化合物の中でも唯一成層圏にまで輸送され、成層圏硫酸エアロゾルの前駆物質として働くといわれている。

成層圏硫酸エアロゾルの主要な供給源は、火山噴火による硫黄成分といわれているが、火山活動の影響が少ない期間でも、成層圏硫酸エアロゾル量が年に3~7%ずつ増加している観測例が報告されている。^{2, 3)}

* 北海道大学工学部大学院工学研究科環境資源工学専攻

Div. of Environment Resources Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.

このような、火山噴火の影響の少ない時期での硫酸エアロゾル量の増加は、滞留時間の長い硫化カルボニルが成層圏に輸送され、硫酸エアロゾル層の前駆物質として働くためとの見解が提案された。^{3, 4)} このことから、成層圏硫酸エアロゾル量の増加に対する COS の寄与、特に人為発生による COS の影響が注目されている。

また、CS₂に関して、CS₂の酸化による生成物は SO₂と COS なので、CS₂の存在量を把握することで、COS の発生量の一部分に関する見積もりが得られる。

現在、COS や CS₂の発生源や消失先等について多くの見解が提案されているが、いまだ不明な点が多い。よって、本研究では今までほとんど行われていない都市域の人間活動に起因する還元性硫黄化合物の発生について調査する。今後の人間活動の拡大により、これら還元性硫黄化合物の都市域からの発生量は増加していくものと考えられる。

ここでは、まず野外測定に適用可能な、簡便で可搬型の還元性硫黄化合物の測定法の開発・評価を行い、次に、その方法を用いて都市大気や下水処理場、ゴミ埋立地を対象としたサンプリングを行った。

2. サンプリング法の評価

COS や CS₂の分析には、一般にガスクロマトグラフ (GC) が用いられ、検出器としては炎光光度分析機 (FPD) が用いられる。この分析機器は硫黄化合物に対して選択的に感度を有するものである。しかし、COS、CS₂の環境濃度は ppt (parts per trillion. 10⁻¹²) またはサブ ppb (parts per billion. 10⁻⁹) オーダーと非常に低いため、直接導入によって定性や定量ができない。

そこで本研究では、吸着剤 TENAX GR (Mesh60/80) を 0.5g 充填したステンレス製の直管 (以下捕集管、図1) をドライアイスで冷却し、この管に外気を通過させ、成分を濃縮することで分析を可能にしている。この捕集管を、野外測定で用いるために必要な捕集管の評価を以下で行った。



図1 捕集管 (外径8mm、長さ200mm) の構造

2.1 捕集効率

捕集管を用いて成分の濃縮を行うためには、測定に必要な量の試料を捕集管に導入しても、破過を起こさず、成分を捕集することが求められる。ここでは、標準ガスと実際の大气を対象とし、図2のような系を用いて捕集効率を求めた。ここで、捕集効率は、次式 (1) で定義している。

$$\text{捕集効率} = \frac{\text{系上流からの化合物量}}{\text{系上流からの化合物量} + \text{系下流からの化合物量}} \quad (1)$$

結果、本捕集管の捕集効率は、標準ガスを用いたときには採気量 10L まで、実際の大气を用いたときには、採気量 3L (300mL/min × 10min) までほぼ 100% となった。この採気量 3L を大気中濃度に換算すると、COS が 17ppt、CS₂ が 7ppt に相当し、十分分析が可能であることが示された。

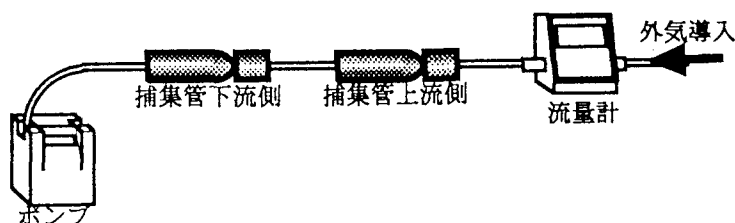


図2 捕集効率の実験系

2.2 回収率

分析を行う際には、トラップした成分が迅速かつ容易に捕集管から加熱脱離され、分析機に導入されなければならない。ここでは、捕集管に導入した化合物量に対して、捕集管から回収される化合物量の比をとり、この比を回収率と定義し、次式 (2) で表す。

$$\text{回収率} = \frac{\text{捕集管から回収される化合物量}}{\text{捕集管に導入した化合物量}} \quad (2)$$

結果、回収率は、COS に関しては98%（標準偏差8%）、CS₂に関しても98%（標準偏差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。

2.3 保存率

捕集効率、回収率の結果から、本研究で使用している捕集管が、実験室内での分析に使用できることが示されたが、実際に野外測定を行う際には、サンプリングを行ってから分析を行うまでに、ある程度の時間を要する。よって、捕集管には、輸送期間中に、管内の成分が保存されることが求められる。ここでは、捕集管に導入した試料量と試料導入後一定時間経過した後に捕集管から回収される試料量との比を保存率と定義し、次式（3）で表す。

$$\text{保存率} = \frac{\text{一定時間経過後、捕集管から回収される化合物量}}{\text{導入量}} \quad (3)$$

保存率の調査の結果、保存の際、最も重要な要素は捕集管の温度であり、冷却を十分行った場合、24 時間まで COS が90%以上、CS₂はほぼ100%保存されることが示された。

以上のことから、3つの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観測に適用できることが示された。よって、この捕集管を用いて北海道大学工学部（札幌市）周辺、札幌市大通周辺、下水処理場、ゴミ埋立地を対象としたサンプリングを行った。

3. フィールドサンプリングの結果

3.1 北大工学部周辺

都市大気中の COS や CS₂ の動向を調査することを目的として、秋季～冬季にかけて北大工学部周辺でサンプリングを行った。測定の結果、秋季～冬季の北大工学部周辺での COS の濃度は $515 \pm 87 \text{ ppt}$ （平均±標準偏差）、CS₂の濃度は $44 \pm 16 \text{ ppt}$ となった（図3）。また、COS と CS₂ の日内変動を見るために24 時間に渡って1 時間毎にサンプリングを行ったところ、COS の濃度は $527 \pm 23 \text{ ppt}$ 、CS₂の濃度は $46 \pm 10 \text{ ppt}$ となった（図4）。北大工学部周辺の大気では、大きな季節変動や日内変動がないものの、時折高い濃度が測定された。

3.2 札幌市大通

大通は、北大工学部の南およそ2km に位置し、札幌市の中心部を東西に横切る片側3車線の6車線道路である。この道路は交通量が非常に多く、日中には慢性的な渋滞が発生する。そこで、都市の発生源として自動車の排気ガスに注目し、交通量の多い場所でサンプリングを行った。しかし、北大工学部周辺でのサンプリング結果と大きな違いがなかったこと（図5）から、COS や CS₂ の発生源として自動車からの排気ガスによる寄与が少ないこと、あるいは、北大工学部と大通で同様の空気層を扱っていたことが示唆される。

3.3 下水処理場

札幌市内にある下水処理場で、サンプリングを行った。この施設は、水処理施設全体が地下にあるので、場内の空気はすべ

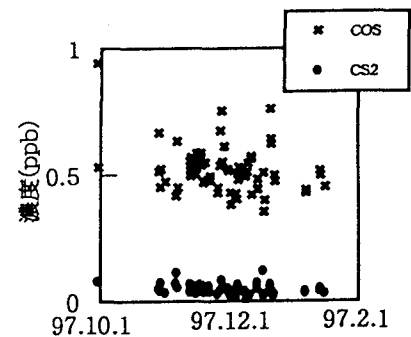


図3 北大工学部でのCOS,CS₂濃度

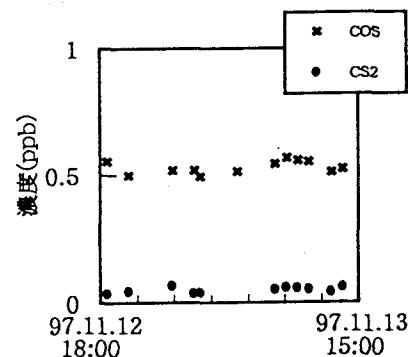


図4 北大工学部での24時間サンプリング

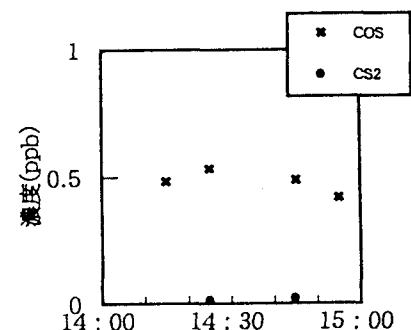


図5 97.12.11大通でのサンプリング

て排気塔へ強制排気される。排気系統は、最初沈殿池・曝気層排気系と沈砂池排気系の2種類あり、それぞれ、 $550\text{m}^3/\text{min}$ での稼働時間が12時間、 $580\text{m}^3/\text{min}$ での稼働時間が5.5時間となっている。主にこの2系統からの排気ガスを採取した。その結果、両系統の排気ガス中のCOS、 CS_2 濃度と北大工学部周辺で観測された濃度を比較すると、COSが3～13倍、 CS_2 が8～13倍高く測定された。(図6、図7)

この結果をもとに、この処理施設からのCOS、 CS_2 発生量を見積もったところ、COSが $3 \times 10^3 \text{gCOS/year}$ 、 CS_2 が $4 \times 10^2 \text{gCS}_2/\text{year}$ と計算された。しかし、全球からのCOSの発生量が 10^{12}g といわれているため、この値は、COSや CS_2 の収支に影響を与えるような大きな数字ではない。

3.4 ゴミ埋立地

札幌市郊外にあるゴミ埋立地でサンプリングを行った。この施設では、あらゆる種類のゴミが焼却等の処理を経ないでそのまま埋め立てられている。この施設のガス抜き管から出ているガスを直接捕集管に導入した。このとき得られたクロマトグラムを図8に示す。この図で、1つのピークが1つの化合物に対応しており、またそのピークの大きさが化合物の濃度に対応している。

この結果からゴミ埋立地から発生するガスには、様々な種類の含硫黄ガスが大量に発生していることが分かる。このクロマトグラムからおおよその濃度を見積もったところ、COSが環境濃度の100倍、 CS_2 が環境濃度の1000倍ほどでいずれもppmのオーダーで発生していると見られる。このことから、ゴミ埋立地が還元性硫黄化合物の発生源として全球の硫黄収支に大きく影響することが考えられる。

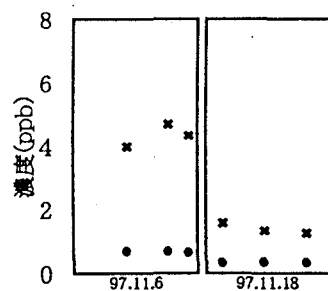


図6 下水処理場
(初沈・曝気層排気ファン)

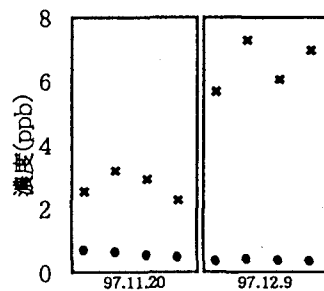


図7 下水処理場
(沈砂池排気ファン)

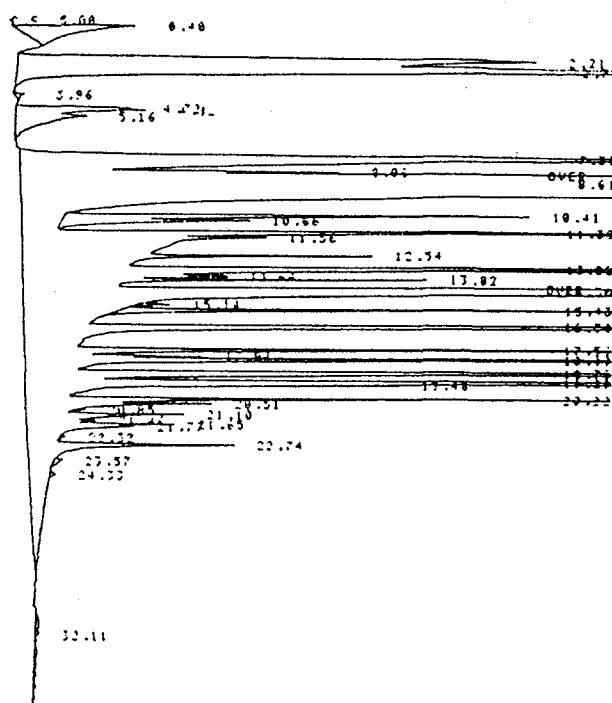


図8 ゴミ埋立地ガスのクロマトグラム

4. 結論と今後の課題

- ① 還元性硫黄化合物を対象としたサンプリング法を開発し、野外測定に適用可能であることが示された。
- ② 北大工学部周辺の大気の測定結果から、時に高い COS 濃度が検出された。しかし、自動車の排気ガスや下水処理場のいずれも排出源としての寄与は小さい。
- ③ いずれのデータもサンプリング期間が秋季から冬季に限定されているため、今後、年間を通したサンプリングデータの蓄積が必要である。また、下水処理場では、水処理系から発せられる臭気に比べ、下水汚泥処理の段階で発する臭気の方が強いいため、このような環境でサンプリングを行う必要がある。また、今回サンプリングを行った場所のほかにも COS や CS₂ の発生源を調査する必要がある。

(参考文献)

- 1) 異常気象レポート '94 気象庁編
- 2) Sedlacek, W.A., E.J.Mroz, A.L.Lazrus, and B.W.Gandrud : A decade of stratospheric sulfate measurements compared with observations of volcanic eruptions, Journal of Geophysical research, 88, 3741~3776, 1983
- 3) Hofmann, D.J. : Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass In the past 10 years, Science, 248, 996~1000, 1990
- 4) Crutzen, P.J. : The possible importance of OCS for the sulfate layer of the stratosphere, Geophys. Res.Lett., 3, 73~76, 1976