

# 硫黄酸化物の土壌への乾性沈着測定手法の検討

## Investigation on measuring method of SO<sub>2</sub>-dry deposition to soil

循環制御研究室 06ME209 川島 裕司 (Yuji KAWASHIMA)  
指導教員 坂本 和彦 教授

### Abstract

Large amounts of SO<sub>2</sub>, emitted by combustion of coal in China, are affecting the environment inside and outside China. In order to estimate this influence, it is necessary to estimate the quantity of SO<sub>2</sub> removed by dry deposition on Chinese loess. In order to measure the dry deposition of SO<sub>2</sub>, we proposed the use of a passive sampling medium. The samplers were prepared by evenly distributing soil in a Petri dish and exposed it to SO<sub>2</sub> and, after a given exposure period, the deposited SO<sub>2</sub> was quantified by extraction and further IC analysis. However, we found that this medium had the problem of soil sample loss by the wind. To solve this problem, we propose the use of a new collection medium, consisting of soil tablets prepared by pressing a mixture of soil sample and Teflon powder to form the tablet.

In this study, the feasibility of the use of tablets was investigated using native soil collected from the loess plateau in Lanzhou, China. The influence of the application of Teflon powder and the difference of molding pressure when making the tablet over dry deposition of SO<sub>2</sub> was not found; and it was confirmed that at different concentration, there are no affect on the deposition velocity. Therefore we conclude that the use of tablets is feasible.

**Keywords** : China, dry deposition, loess, SO<sub>2</sub>, tablet

### 1. はじめに

中国では多量の硫黄酸化物が低品位石炭の利用などにより排出されており、国内外に影響を与えていることから国内への沈着量および国外への輸送量の把握が重要となっている。国内への沈着量を把握する際、中国北西部に広く分布する塩基性土壌と硫黄酸化物 (SO<sub>2</sub>) の反応性の高さ、及び、この地域が乾燥気候であることを考慮すると、塩基性土壌への SO<sub>2</sub> の乾性沈着量を評価することが重要である。しかし、塩基性土壌といっても地域により組成が異なり、SO<sub>2</sub> の乾性沈着量も異なる。このため、これまで用いられている濃度勾配法や簡易渦相関法といった方法で観測を行う場合、それぞれの地域での観測が必要であり、さらに、観測に広大な場所と特別な装置を必要とすることも問題であった。そこで、本研究室では、上記の方法より簡易に乾性沈着量を測定する方法としてペトリディッシュに均一に土壌を塗布したものを大気に一定時間暴露し、暴露前の土壌中の S 量と比較することで乾性沈着量を測定するパッシブ法を考案し、実測に応用してきた<sup>1)</sup>。この方法では特別な装置を必要とせず、また、観測したい地域の土壌さえあれば乾性沈着量の測定が可能となると期待される。しかし、一方で複数の土壌サンプルをペトリディッシュに均一に塗布する作業が面倒であったり、観測場所まで持ち

運ぶ間、または観測中の風によりペトリディッシュ内で土壌の偏りや欠損が生じるといった改善すべき点が残されていた。そこで本研究ではパッシブ法の改良法としてテフロンパウダーを混合してタブレット化した土壌を大気に暴露する方法 (土壌タブレット法) を考案し、その評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1. 土壌の前処理及び土壌タブレットの作成

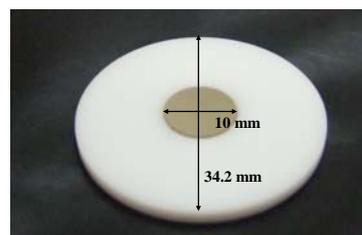


Fig. 1. Image of a soil tablet.

中国の黄土地帯である蘭州市で採取した土壌を塩基性土壌の一例として用いた。

土壌は 1 g につき 1 時間自動乳鉢です

りつぶし、105 °C で 4 時間以上乾燥させて、土壌サンプルとした。本研究では土壌をすりつぶして実験に用いているが、Sorimachi *et. al.* (2004) の研究から土壌の粒径は SO<sub>2</sub> の沈着に影響を与えないことが報告されている<sup>1)</sup>。

実験に用いる土壌タブレット (直径 10 mm、高さ 1.6 mm) は土壌サンプル 120 mg とテフロンパウダー 80 mg を混合し、型につめ、100 kgf で圧縮成形することで作成した。作成し

たタブレットをテフロン製の容器 (直径 34.2 mm、高さ 2.6 mm) にはめ込んで (Fig. 1) 暴露実験に用いた。テフロンパウダーを用いた理由は、SO<sub>2</sub> に対して不活性であり、また、ガスの沈着が起こらないと考えたためである。

## 2.2. SO<sub>2</sub> 暴露実験

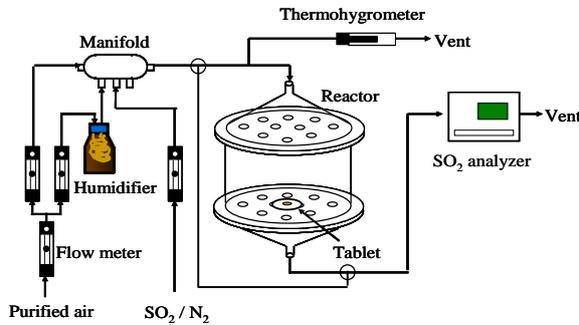


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 2 の反応器 (1.78 L) に上記のタブレット 1 個を設置し、SO<sub>2</sub> 濃度 30 ppb、流量 0.5 L / min、相対湿度 (R.H.) 60 %、暗条件にて暴露実験を行った。ただし、SO<sub>2</sub> の乾性沈着の挙動の変化を調査する際には、ガス濃度を上記の実験条件から変化させて暴露実験を行った。なお暴露実験中、全ての実験において SO<sub>2</sub> 濃度の経時変化を同時に観測した。

タブレット化していない、土壌のみへの暴露実験も SO<sub>2</sub> 濃度 30 ppb、流量 0.5 L / min、R.H. 60 %、暗条件で行っている。このとき土壌サンプルはテフロン容器に 120 mg 敷き詰めたもの 1 個を反応器内に設置している。

## 2.3. 抽出分析・解析

暴露実験終了後に土壌タブレットまたは土壌サンプルをイオンクロマトグラフ (IC) 溶離液 (8.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>) 50 ml で 15 分間抽出し、IC により沈着した SO<sub>2</sub> を S (IV)、S (VI) として定量した。

本研究では SO<sub>2</sub> 計での SO<sub>2</sub> 濃度のモニタリング結果から沈着量  $Q_{Deposition}$  (g)、IC による定量結果から沈着量  $Q_{IC}$  (g) を算出し、それぞれの値をタブレットの有効表面積 (cm<sup>2</sup>) と暴露時間 (min) で除することで沈着フラックス  $F$  (g / cm<sup>2</sup> s) を求めた。また、乾性沈着速度  $V_d$  (cm / s) を  $F$  と暴露濃度  $C$  (g / cm<sup>3</sup>) より乾性沈着のモデル式 ((1) 式) から算出している。ここでは、 $C$  として調整した実験ガス濃度から反応器壁面に沈着した SO<sub>2</sub> 分を差し引いた値を用いた。さらに、 $Q_{Deposition}$  と  $Q_{IC}$  より、(2) 式を用いて収支 (RF (%)) を算出した。

$$F = V_d \cdot C \cdots (1)$$

$$RF = \frac{Q_{IC}}{Q_{Deposition}} \times 100 \cdots (2)$$

## 3. 実験結果

### 3.1. 土壌タブレットの抽出

土壌タブレットと土壌サンプルを抽出し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ブランク量を定量することで、土壌をタブレット化した際にテフロンパウダーを用いたことによる抽出への影響を評価した。抽出条件は 2.3 で示した方法と同じである。その結果を Table 1 に示す。これより、土壌タブレットと土壌サンプルは同様の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ブランク値を示し、テフロンパウダーを用いた影響は見られなかった。

Table 1. Result of extraction of soil and tablet

	Soil	Tablet
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> conc. (μmol / g-soil)	2.05 ± 0.06	2.08 ± 0.09

### 3.2. テフロンパウダーの SO<sub>2</sub> への暴露実験

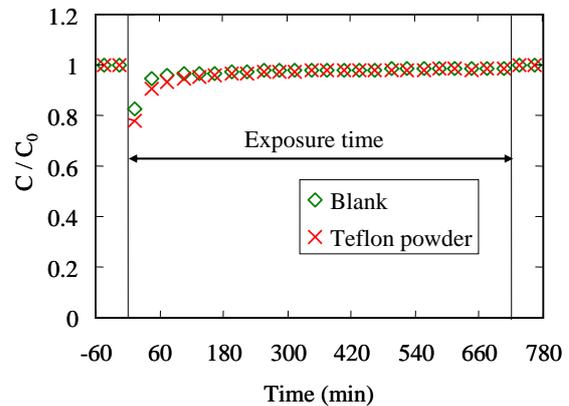


Fig. 3. Time variation of SO<sub>2</sub> concentration of blank and Teflon powder.

反応器のみ及び反応器にテフロンパウダーのみで作成したタブレットを設置した場合の暴露実験における SO<sub>2</sub> 濃度の経時変化を Fig. 3 に示した。これより、両条件において SO<sub>2</sub> 濃度の経時変化に違いは見られなかった。また、暴露実験終了後、テフロンパウダーで作成したタブレットを超音波抽出し、IC により沈着した S 分を定量したが、検出されなかったことから、実際にテフロンパウダーへの SO<sub>2</sub> の沈着が無いことが確認された。

### 3.3. SO<sub>2</sub> 暴露実験

#### 3.3.1. テフロンパウダー使用の影響、及び暴露時間の検討

土壌タブレット、および、テフロン容器に土壌サンプルのみを敷き詰めた場合の SO<sub>2</sub> 暴露実験を行うことで、SO<sub>2</sub> の土壌への沈着に対する、タブレット化に用いたテフロンパウダーの影響を評価した。実験条件は、暴露時

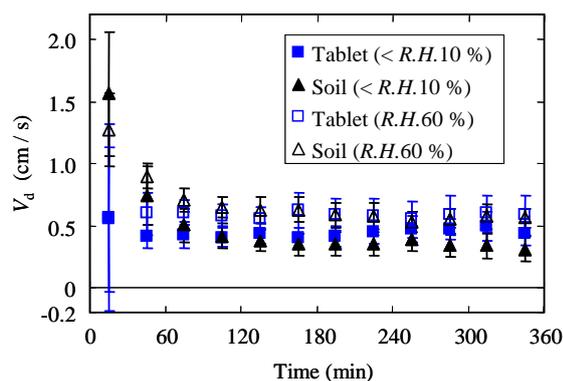


Fig. 4. Time variation of  $V_d$ .

間6時間で、乾燥条件 (<R.H. 10 %)、加湿条件 (R.H. 60 %) で行っている。

Fig. 4 に暴露実験時に  $SO_2$  計でモニタリングした  $SO_2$  濃度の経時変化から算出した  $V_d$  の経時変化を示した。Fig. 4 より、乾燥条件での土壌タブレットと土壌サンプルの  $V_d$  を比較すると同程度の値が見られた。加湿条件においても同様のことが言えた。テフロンパウダーを用いた場合、テフロンパウダーが土壌を覆い、沈着を妨げることが予想されたが、本結果よりタブレット内でテフロンパウダーに覆われずに表面に出ていた土壌だけで  $SO_2$  に対して十分な沈着サイトを与えていたことが考えられ、タブレット作成の際に用いたテフロンパウダーの影響は小さいと推測された。

また、これまでの研究から、加湿条件について、水分の存在により  $V_d$  が増加するという報告<sup>2)</sup>と、湿度増加による  $V_d$  への影響は見られない<sup>3)</sup>という両報告がなされているが、Fig. 4 より、本研究では加湿したことによる明確な  $V_d$  の増加は見られなかった。

次に、Table 2 に  $SO_2$  計の結果から算出した  $V_d$  の経時変化の平均値 ( $V_d$  ( $SO_2$  analyzer) )

と IC の結果から算出した  $V_d$  ( $V_d$  (IC) ) について示したが、 $V_d$  ( $SO_2$  analyzer) と  $V_d$  (IC) に違いが見られた。これは  $SO_2$  の沈着量が少なく、IC による分析において土壌中の  $SO_4^{2-}$  ブランク量の変動の影響を強く受けたことが原因として考えられる。実際、RF は 100 % から大きく離れた結果となっていた。フィールド観測で本方法を適用することを考えた場合、IC での抽出・分析結果から  $V_d$  を算出するため、ここで見られた  $SO_4^{2-}$  ブランク量の影響は問題となる。したがって、土壌に含まれるブランク S 分の変動の 3 倍を定量下限と設定し、暴露時間を 12 時間とし、R.H. 60 % 条件で暴露実験を行った。Table 2 に上記の条件で行った暴露実験から得られた結果より算出した  $V_d$  ( $SO_2$  analyzer)、 $V_d$  (IC) 及び RF の結果をまとめた。これより、6 時間から 12 時間に暴露時間を延ばすことで、定量下限を超える沈着量が得られ、RF が大きく改善された。従って、本方法では、フィールド観測に適用する場合、 $SO_2$  濃度 30 ppb、暴露時間 12 時間と同程度の暴露量が観測に必要とされると推測された。

また、この結果より、以降の実験では暴露時間を 12 時間とした。

### 3.3.2. 成形圧の影響

タブレット作成の際の成形圧の違いによりタブレット内の空隙の量に変化し、その結果  $SO_2$  の沈着にも影響を与えることが考えられたため、成形圧を 50 kgf、100 kgf、200 kgf、300 kgf と変化させてタブレットを作成し、作成したタブレットで暴露実験を行った。実験結果から得られた  $V_d$  ( $SO_2$  analyzer)、 $V_d$  (IC)、RF を Table 3 にまとめた。全ての条件において、同様の  $V_d$  ( $SO_2$  analyzer) が見られ、

Table 2.  $V_d$  computed from results of  $SO_2$  analyzer and IC, and RF (Average  $\pm 1\sigma$ )

Exposure time (h)	6				12	
	<R.H. 10		R.H. 60		R.H. 60	
Relative humidity (%)	<R.H. 10		R.H. 60		R.H. 60	
Sample	Tablet	Soil	Tablet	Soil	Tablet	Soil
$V_d$ ( $SO_2$ analyzer) (cm / s)	0.45 $\pm$ 0.15	0.50 $\pm$ 0.14	0.58 $\pm$ 0.17	0.68 $\pm$ 0.11	0.59 $\pm$ 0.13	0.76 $\pm$ 0.16
$V_d$ (IC) (cm / s)	0.33 $\pm$ 0.08	0.36 $\pm$ 0.26	0.89 $\pm$ 0.26	0.89 $\pm$ 0.11	0.61 $\pm$ 0.07	0.83 $\pm$ 0.24
RF (%)	74 $\pm$ 18	139 $\pm$ 16	157 $\pm$ 16	130 $\pm$ 19	107 $\pm$ 9	112 $\pm$ 9

Table 3.  $V_d$  computed from results of  $SO_2$  analyzer and IC, and RF (Average  $\pm 1\sigma$ )

Pressure (kgf)	50	100	200	300
$V_d$ ( $SO_2$ analyzer) (cm / s)	0.61 $\pm$ 0.02	0.59 $\pm$ 0.13	0.62 $\pm$ 0.04	0.60 $\pm$ 0.02
$V_d$ (IC) (cm / s)	0.48 $\pm$ 0.08	0.61 $\pm$ 0.0	0.55 $\pm$ 0.19	0.07 $\pm$ 0.05
RF (%)	79 $\pm$ 13	107 $\pm$ 9	87 $\pm$ 22	11 $\pm$ 8

Table 4. Flux of  $SO_2$  dry deposition at exposure experiment (Average  $\pm 1\sigma$ )

Conc. (ppb)	10	30	50
$F$ ( $SO_2$ analyzer) ( $\times 10^{-7}$ g / $cm^2$ s)	0.71 $\pm$ 0.07	4.40 $\pm$ 0.91	4.73 $\pm$ 0.08
$F$ (IC) ( $\times 10^{-7}$ g / $cm^2$ s)	-	4.67 $\pm$ 0.57	4.70 $\pm$ 1.48

これより成形圧が変わっても  $V_d$  に違いはないと考えられる。この理由として、Venaruzzo *et. al.* (2002) は粘土への  $\text{SO}_2$  の沈着において、BET 比表面積及び細孔量が大きいほど、沈着量が増加すると報告している<sup>4)</sup>ことから、本研究においても、BET 比表面積、土壤鉱物中の細孔量が重要であり、成形圧の違いによるタブレット内の空隙量の影響は小さいと考えられる。実際、50 kgf と 300 kgf で作成したタブレットにおいて同様の BET 比表面積が確認された。しかしながら、RF について見ると、300 kgf で作成したタブレットについて RF が低く、100 % から大きく離れた値となっていた。この理由として、成形圧を大きくしたことにより、タブレットの強度が増し、超音波抽出する際に抽出液内でタブレットが十分に崩れず、そのためこれまでの抽出方法では抽出も不十分となってしまったことが考えられる。

また、抽出に問題は無かったものの 50 kgf では作成したタブレットは脆く、扱いが不便であったため、成形圧 100 - 200 kgf でのタブレット作成が望ましいと考えられる。

### 3.3.3. $\text{SO}_2$ の乾性沈着における濃度影響

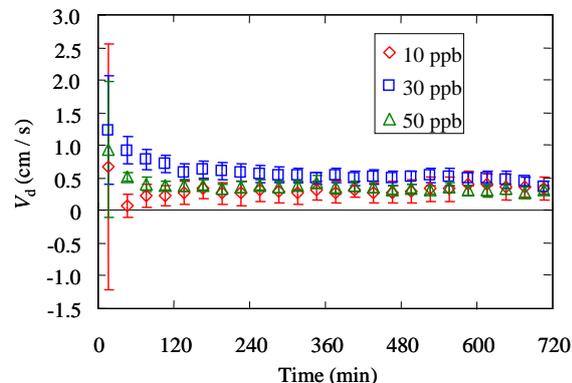


Fig. 5. Time variation of  $V_d$ .

$\text{SO}_2$  濃度 10 ppb、30 ppb、50 ppb で土壤タブレットを  $\text{SO}_2$  に暴露した。実験結果より  $F$  ( $\text{SO}_2$  analyzer)、 $F$  (IC) を算出し、Table 4 に示した。ここで、 $\text{SO}_2$  濃度 10 ppb では沈着量が少なく、IC による定量が十分にできなかったため、Table 4 に値を示さない。

(1) 式より、 $F$  は濃度に比例して増加するはずであるが、本研究では 30 ppb と 50 ppb で顕著な違いは見られなかった。そこで、 $\text{SO}_2$  濃度のモニタリング結果から  $V_d$  の経時変化を算出し、Fig. 5 に示した。 $V_d$  は (1) 式より、 $\text{SO}_2$  暴露濃度と独立した値であり、その他の条件が同条件であれば暴露濃度によらず一定となる。本実験結果を見ると、全実験条件で

$V_d$  に有意な差は見られず、モデル式の傾向をとらえていた。このことは、土壤タブレットを用いた  $\text{SO}_2$  の乾性沈着量測定において、 $\text{SO}_2$  濃度の変動影響を反映した観測が可能であることを示唆していると考えられた。

## 4. まとめ

本研究では土壤への  $\text{SO}_2$  乾性沈着測定における新たな手法として、テフロンパウダーを用いて土壤サンプルをタブレットし、大気中に暴露する方法を提案し、有用性の評価を行った。

その結果、土壤をタブレット化するために用いたテフロンパウダーは  $\text{SO}_2$  の乾性沈着に影響を与えず、土壤の代用としての使用可能性が示された。また、タブレット作成時の成形圧もまた  $\text{SO}_2$  の乾性沈着に影響を与えなかったが、抽出や土壤タブレットの取り扱いやすさを考慮すると、成形圧 100 - 200 kgf でのタブレット作成が適当であると考えられた。 $\text{SO}_2$  濃度を変化させた場合についても、モデルから考えられる傾向がタブレットを用いた観測で見られた。

ここでは蘭州の土壤のみで評価を行っており、より一般性を高めるために他の地域の土壤でも同様の測定が可能であるかを確認していく必要があるが、これらのことから土壤への  $\text{SO}_2$  の乾性沈着測定において土壤タブレット法の有効性が示唆された。

### 【参考文献】

- 1) Sorimachi, A., Sakamoto, K., Sakai, M., Ishihara, H., Fukuyama, T., Utiyama, M., Liu H., Wang W., Tang D., Dong X., Quan H., Laboratory and field measurements of dry deposition of sulfur dioxide onto Chinese loess surface, *Environmental Science and Technology*, **38**, 3396-3404 (2004).
- 2) Wesely, M. L., Hicks, B. B., A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, **34**, 2261-2282 (2000).
- 3) Finkelstein, P. L., Ellestad, T. G., Clarke, J. F., Meyers, T. P., Schwede, D. B., Hebert, E. O., Neal, J. A., Ozone and sulfur dioxide dry deposition to forests : Observations and model evaluation, *Journal of geophysical research*, **105**, 15365-15377 (2000).
- 4) Venaruzzo, J. L., Volzone, C., Rueda, M. L., Ortega, J., Modified bentonitic clay minerals as adsorbent of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$  gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, **56**, 73-80 (2002).

### 【講演】

- 1) 川島, 反町, 坂本, 硫酸化物の土壤への乾性沈着測定手法の検討, 第 48 回大気環境学会, 岡山, pp 418 (2007).