

# 土壤表面等への二酸化イオウ沈着量測定用の簡易型反応装置

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	櫻井, 泰弘 高橋, 義明 牧野, 知之
巻/号	68巻3号
掲載ページ	p. 318-321
発行年月	1997年6月

## ノ ー ト

## 土壤表面等への二酸化イオウ沈着量測定用の 簡易型反応装置\*

櫻井泰弘\*\*・高橋義明\*\*・牧野知之\*\*

**キーワード** 二酸化イオウ, 簡易型反応装置, 硫酸イオン, 亜硫酸イオン, 合成ゼオライト

### 1. はじめに

日本での二酸化イオウの年平均大気中濃度は1967年の $0.059 \mu\text{L L}^{-1}$ をピークに年々減少してきたが, 1985年以降, 約 $0.01 \mu\text{L L}^{-1}$ で現在まで推移している<sup>1)</sup>. しかし, 今後, アジア地区諸国では急速な工業化にともない二酸化イオウの放出量も大幅に増加することが予測され, 長距離輸送による日本への影響<sup>2)</sup>も懸念されている.

大気中へ放出された二酸化イオウはそのまゝの形態や, 物理化学的の反応を受けるなどして, 地表へ乾性あるいは湿性降下物として沈着する. 大気中の濃度が低下した現在, 二酸化イオウの農業環境への影響は直接暴露による植物体への被害よりも, 土壤への長期間にわたる沈着で引き起こされる累積の影響が重要視されている<sup>3)</sup>. これらの沈着物による土壤酸性化の予察や環境中でのイオウの動態解明にはこの沈着量の正確な測定が必要であり, 湿性降下物による沈着量に関しては土壤への影響予察<sup>4)</sup>がまとめられている. しかし, 乾性降下物のうち気体の二酸化イオウの土壤表面への沈着量を予測するための室内反応装置は大型であったり<sup>5)</sup>, 温度や湿度の調整がされないもの<sup>6)</sup>が多く, 測定値の報告が少ない. また, 沈着量は暴露する二酸化イオウ濃度の低下から間接的に推算したり, 煩雑な操作を必要とする試料中の全イオウ分析から求めていた<sup>5,6)</sup>. そこで, 本報では二酸化イオウを試料表面に暴露させる, 温度・湿度の調整が可能な簡易型の室内反応装置を試作し, 試料に沈着した二酸化イオウから生成する各種イオンをイオンクロマトグ

ラフィーにより定量する測定方法を検討した.

### 2. 装置および実験方法

#### 1) 装置の構成

試作した反応装置の概略図を第1図に示した. 装置は二酸化イオウの標準ガスボンベ (高千穂化学工業), エアコンプレッサ (日立 SC-3), 気体流量調節バルブ, 流路切り替えコック, フロート式気体流量計, 空気加湿器 (イオン交換水を入れた気体洗浄ビン), 空気乾燥器 (硫酸カルシウムおよび過塩素酸マグネシウムを充填した気体洗浄ビン), 気体混合チューブ, 恒温槽 (ウォーターバス), 反応容器, 温湿度計 (ヤマト科学 HUMIDEX YH-12) からなる. 二酸化イオウの流路にはテフロンチューブを使用し, 装置全体は排気浄器付のドラフト内に組み立てた.

#### 2) 測定操作および試料

標準ガスボンベから供給される二酸化イオウを含む乾燥空気は混合チューブでエアコンプレッサからの, 加湿器または乾燥器を通過した空気と混合され, 恒温槽で温度調節された反応容器に毎分200~300 mLで導入した. 反応容器へのガス導入口と排出口の位置は容器内のガス濃度が不均一にならないように容器の水平断面の中心に対して対称に配置した. 反応容器は内容積200 mLのステンレス製で, 内部には温湿度センサーを挿入し, 測定する試料はプラスチック製の円形容器に充填して反応容器の底部に置いた. 二酸化イオウ濃度は濃度の異なる2種類の標準ガス ( $20, 10 \mu\text{L L}^{-1}$ ) の使用と空気混合量の調節で $2 \sim 20 \mu\text{L L}^{-1}$ の濃度範囲で測定した. 湿度の調整は標準ガスへ混合する空気の流路の切り替えと流量の調整で行い, 反応湿度は相対湿度0.4%以下~70%で測定した. なお, 乾燥空気は乾燥剤を充填した気体洗浄ビンを通すことで, 加湿空気はイオン交換水を充填した気体洗浄ビンからの水蒸気の自然拡散により調整した. 二酸化イオウ沈着量の経時変化は同一条件で二酸化イオウを含む空気を暴露する時間の異なる実験を繰り返すことにより求めた. 反応温度は室温以上で測定した. 測定試料は反応温度, 湿度と平衡になるまで反応容器内に静置後に反応実験を行った.

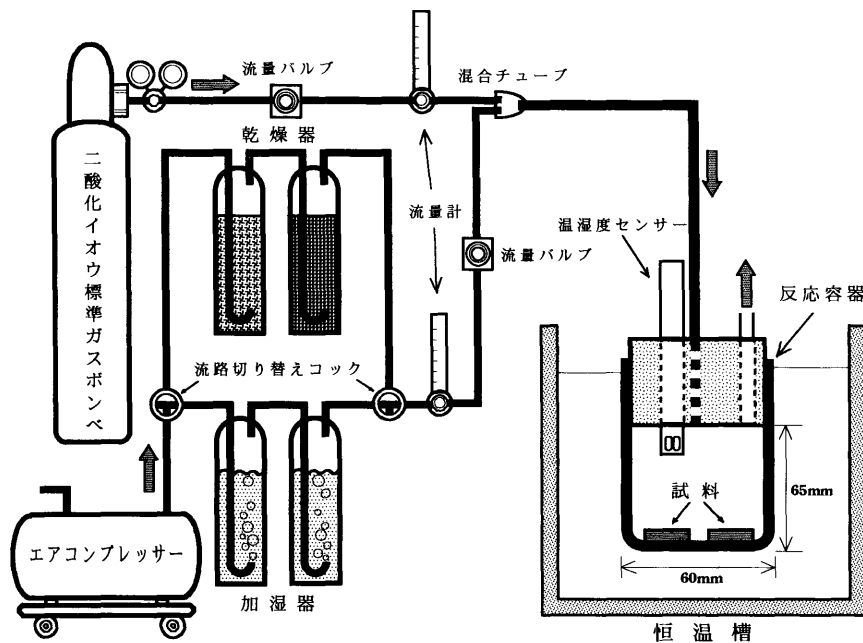
測定試料としてはイオン交換水と合成ゼオライトを使用した. イオン交換水は反応容器内の二酸化イオウ濃度の均一性と経時的濃度変動を調べるために用いた. また, 固相試料として, 粘土鉱物構造をもつ $\text{Na}_2\text{O}$ 含量の異なる2種類のY型合成ゼオライト (東ソー製) を使用し, その特性を第1表に示した. 二酸化イオウを暴露しない合成ゼオライトからは亜硫酸および硫酸イオウのイオン交換水への溶出がないことを確認した. さ

Yasuhiro SAKURAI, Yoshiaki TAKAHASHI and Tomoyuki MAKINO: Apparatus for Measurement of Sulfur Dioxide Deposition at Soil Surface

\* 本報告の一部は1992年日本土壤肥料学会新潟大会で発表した.

\*\* 農業環境技術研究所 (305 つくば市観音台3-1-1) 1996年8月26日受付・受理

日本土壤肥料学雑誌 第68巻 第3号 p.318~321(1997)



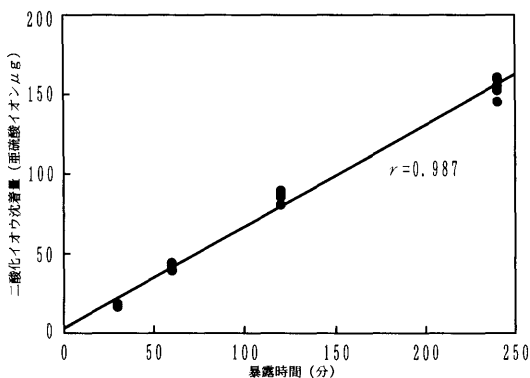
第1図 反応装置の概略図

第1表 供試した合成ゼオライトの特性

ゼオライト	カチオン型	SiO <sub>2</sub> (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Na <sub>2</sub> O (wt%)	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	細孔径 (Å)	比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
NaY	Na	67.4	20.6	12.4	5.6	8	600
HY	H	73.4	22.2	4.3	5.6	8	570

に、硫酸イオンと亜硫酸イオンを含む水溶液へこれらの合成ゼオライトを添加し、振とう後に水溶液中の両イオン濃度を測定した結果、添加前後での両イオンの濃度変化が無いことから、抽出処理中に亜硫酸イオン、硫酸イオンの合成ゼオライトへの再吸着や、亜硫酸イオンの硫酸イオンへの酸化は起こらないと考えられた。反応実験の時間内では二酸化イオウは合成ゼオライト試料表面から1.4 mm 以上への深さへ拡散しないことを確かめた後、各試料は試料容器に厚さ約 1.4 mm になるように充填した。試料容器は直径 20 mm と 44 mm の 2 種類のプラスチック製容器を用い、二酸化イオウ沈着量を測定し、暴露面積の影響を検討した。

試料に生成する亜硫酸および硫酸イオンは反応終了後直ちに、イオン交換水についてはそのまま直接に、合成ゼオライトについてはイオン交換水中へ分散させ、30 分間振とう後に孔径 0.22 μm のミリポアフィルターでろ過した抽出液をそれぞれイオンクロマトグラフィーで分析した。



第2図 反応容器内のイオン交換水への二酸化イオウ沈着量の経時変化と位置別変動  
二酸化イオウ濃度：20 μL L<sup>-1</sup>，暴露面積 3.5 cm<sup>2</sup>，相対湿度 70%。

### 3. 結果および考察

第2図に反応容器底面の円周上の4カ所に置いたイオン交換水への二酸化イオウ沈着量の経時変化を示した。

二酸化イオウの沈着によりイオン交換水に生成するイオン種は亜硫酸水素イオン、亜硫酸イオンおよび硫酸イオンである<sup>7)</sup>が、亜硫酸水素イオンと亜硫酸イオンはイオンクロマトグラフィーでは同一のピークとして検出され、区別できないので以後これらのイオン種は亜硫酸イオンと表記する。30~240 分間の二酸化イオウ暴露時間に対して、二酸化イオウの沈着により生成した亜硫酸イオン量は相関係数 0.99 で直線に回帰された。各時間で生成した亜硫酸イオン量は測定時間間隔内における二酸化イオウの濃度変化を反映しているため、沈着量と時間との高い相関が得られた本装置では反応容器内の二酸化イオウ濃度の時間変動に対する安定性が示されたと考えられる。また、反応容器内の 4 カ所に置いたイオン交換水の位置別の二酸化イオウ沈着量は時間とともにばらつきが大きくなるが 240 分間の暴露時間でもその変動は平均値の±3%以内であり、反応容器内の位置変動に対する二酸化イオウ濃度の均一性も確かめられた。なお、これらのイオン交換水中に沈着したイオン種のうち硫酸イオン量は全含硫イオン種中、相対湿度 70% の条件で、最も長い暴露時間 (240 分間) でも 3.3% であった。このことは、二酸化イオウが酸化されやすい条件である高い相対湿度の時でも、反応装置を流れる間に硫酸イオンへ酸化する量は極めて少量であり、二酸化イオウが試料表面へ沈着するまでの流路で酸化生成する硫酸イオン量は無視できると考えられた。

第 2 表に恒温槽温度と反応容器内温度および試料 (合成ゼオライト) 温度の関係を示した。試料温度は温度計を試料内へ挿入して測定した。室温の反応気体 (22°C) の流入により恒温槽温度が高いときほど、試料温度は恒温槽温度よりも低く、恒温槽温度 50°C のときには 22°C の反応気体が毎分 300 mL で流入すると試料温度は 20 分後に 46°C で平衡となった。従って、試料の反応時の温度は反応条件を同じにして試料表面温度を実測して求め、また、試料は平衡温度に達するまで反応容器内で静置後に反応させることが必要であった。

第 2 表 各恒温槽温度における反応容器内および試料 (合成ゼオライト) の平衡温度

恒温槽温度 (°C)	反応容器内温度* (°C)	試料温度 (°C)
30.0	30.0	30.0
40.0	38.3	38.1
50.0	48.1	46.0

\* 反応容器内への乾燥空気 (22°C) の導入量は毎分 300 mL。

反応容器内の湿度は乾燥した二酸化イオウの標準ガスに室温で水蒸気飽和した空気を混入させ、調整したので二酸化イオウ濃度、温度および湿度をそれぞれ独立に任意の値に設定することはできないが、相対湿度の調整は 0.4% 以下から、室温以下に反応容器温度を下げることで 98% 以上までの可変が可能であった。合成ゼオライトを飽和水蒸気中に水分含量が平衡になるまで放置した水分含量の高い試料を反応容器内に入れて、低い相対湿度 (0.4% 以下) の空気に暴露しながら、その重量変化を測定すると、短時間 (60 分以内) に乾燥し、試料表面の水分は暴露空気湿度と平衡になることが示された。従って、土壤表面のように下層から長時間にわたり、水が供給され、表面の水分状態が暴露空気相対湿度と非平衡状態を保つ系のモデル実験には試料の水分条件を一定に保持できる装置の開発が必要である。二酸化イオウの濃度と暴露面積が合成ゼオライト試料表面での二酸化イオウ沈着量に与える影響を第 3 表に示した。試料への二酸化イオウ沈着量は反応させた二酸化イオウ濃度と暴露面積にほぼ比例し、任意の濃度と面積への二酸化イオウ沈着量の推算が可能と考えられた。

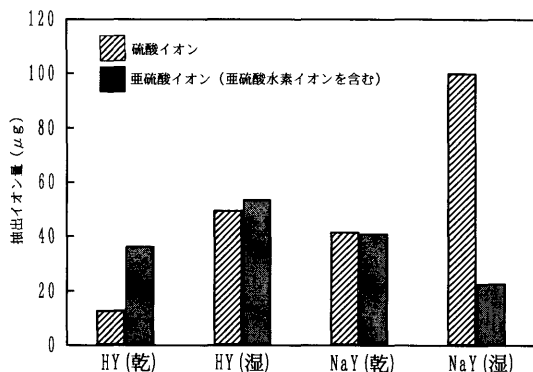
試作した反応装置で、合成ゼオライトへの二酸化イオウの沈着量を測定し、第 3 図にその結果を示した。

ここに示された硫酸イオンと亜硫酸イオンの合計量は試料への二酸化イオウの沈着量に相当し、硫酸イオンの生成比 (硫酸イオン/亜硫酸イオン) は試料表面の二酸化イオウに対する酸化能を表していると考えられる。NaY, HY とともに相対湿度の高い方 (45%) が硫酸イオンと亜硫酸イオンの合計生成量は増加した。特に、硫酸イオンの生成比は相対湿度の増加にともない HY では 0.33 から 0.92 へ NaY では 1.01 から 9.76 へ顕著に増加した。従って、相対湿度の高い方が二酸化イオウのゼオライトへの吸着量は増加し、硫酸イオンへの酸化も

第 3 表 二酸化イオウ沈着量と二酸化イオウ濃度および暴露面積の関係

試料暴露面積 (cm <sup>2</sup> )	二酸化イオウ濃度 (μL L <sup>-1</sup> )	二酸化イオウ沈着量* (亜硫酸イオン μg)	(生成比)
3.5	2	4.2	(1.0)
3.5	10	22	(5.2)
3.5	20	47	(11.2)
15.2	2	19	(4.5)
15.2	10	110	(26.2)
15.2	20	212	(50.5)

\* 60 分間暴露によるイオン交換水への沈着量。



第3図 合成ゼオライトへの二酸化イオウ沈着により生成する硫酸イオン量と亜硫酸イオン量(亜硫酸水素イオンを含む)

(乾)：相対湿度0.4%以下，(湿)：相対湿度45%。

二酸化イオウ濃度：8.6  $\mu\text{L L}^{-1}$ ，暴露面積3.5  $\text{cm}^2$ ，暴露時間60分間。

促進されたと考えられた。化学組成の異なるNaYとHYではどちらの相対湿度でもNaYの方が硫酸イオンと亜硫酸イオンの合計生成量は多かった。さらに、硫酸イオンの生成比でもNaYがHYに比べて低湿度条件(0.4%以下)で3.06倍、高湿度条件(45%)で10.61倍高く、NaYの方が二酸化イオウの沈着量も多く、酸化能も高いことが示唆された。二酸化イオウの沈着量の差は試料の比表面積の影響が考えられるが、両ゼオライトの比表面積の比が1.05 ( $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}/570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )であるのに対して、二酸化イオウの沈着量比が低い相対湿度で2.1、高い相対湿度で1.5であり比表面積比に一致しない。両ゼオライトの元素組成は $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量比が2.8であり、二酸化イオウの沈着量比に近い値を示した。このことから、低濃度の二酸化イオウの沈着現象には試料表面の化学組成の寄与もあることが推察された。

#### 4. 要約

試作した簡易型の反応装置の特徴と、この装置を用いて合成ゼオライトへの二酸化イオウ沈着量を測定した結果をまとめると以下ようになる。

1) 本装置は反応させる気体の種類、濃度および流量に加えて温度と湿度を変化させた実験が可能であり、測定する試料は土壤などの粉体のほかに、反応容器に入る形態であれば植物体等の固体試料の測定にも汎用できる。

2) 合成ゼオライトへの二酸化イオウの沈着は、相対湿度が高くなるに従い、沈着量も増加し、硫酸イオンへの酸化も促進した。また、合成ゼオライトの $\text{Na}_2\text{O}$ 含量の多い試料の方が、沈着量も増加し、硫酸イオンへの酸化も促進した。さらに、このような相対湿度や測定試料表面の化学組成の違いが及ぼす二酸化イオウ沈着量の変化はイオンクロマトグラフィーにより検出可能であった。

#### 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課監修：平成7年度版 日本の大気汚染状況，p.22~34，ぎょうせい，東京(1995)
- 2) 坂本和彦：世界の酸性雨の現状，気象研究ノート，182，15~32(1994)
- 3) 金野隆光：酸性雨—農業生態系への影響，化学と生物，24，591~599(1986)
- 4) 環境庁水質保全局：酸性雨の土壌への影響予察図，日本土壌肥料学会，東京(1984)
- 5) PAYRISSAT, M.: Laboratory measurements of the uptake of sulphur dioxide by different european soils. *Atmos. Environ.*, 9, 211~217 (1975)
- 6) MINAMI, K., OSHIMA, Y. and FUKUSHI, S.: Laboratory measurements of the sorption velocity of sulphur dioxide by soils and soil constituents. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 26, 405~413 (1980)
- 7) 橋本芳一：二酸化硫黄から硫酸塩への酸化反応の化学的検討，環境科学研究報告集，p.30~40(1980)