

C-3 東アジアの酸性雨原因物質排出制御手法の開発と環境への影響評価に関する研究

(2) 酸性雨原因物質排出制御の実施に伴う環境影響評価に関する研究

② モデル地域における室内外の環境影響評価に関する共同研究

—バイオブリケットの利用による環境汚染物質の低減効果の予測・評価—

研究代表者 国立環境研究所大気圏環境部大気反応研究室 畠山史郎

環境庁国立環境研究所

大気圏環境部 大気反応研究室

畠山史郎

E F F フェロー

董旭輝

(委託先) 埼玉大学大学院理工学研究科

坂本和彦

平成 9~11 年度合計予算額： 6,000 千円

[要旨]

本研究では、低濃度フッ化物の正確な測定や暴露量を測定するために、低濃度フッ化水素を安全かつ安定に得ることを目的として、NaF と H_2SO_4 の反応で HF を多孔質膜から拡散させる方法でフッ化水素ガスを発生させる装置を作成し、低濃度の HF を安定に発生させた。また、従来の濃縮 IC 法と簡易法(パッシブサンプラー)により石炭及びバイオブリケット燃焼により排出された汚染物質の濃度を測定した。実験結果により二つの方法が良く一致しており、IC 法に代わり、簡易法は石炭燃焼排ガス中の汚染物質の測定が可能と推定される。また、固定吸着剤(カートリッジ)を用い、石炭燃焼に伴い排出されたアルデヒド類を捕集し、それらの濃度を HPLC-UV で分析した。

実験室でバイオブリケット導入による汚染物質の低減効果及び室内外汚染物質の評価方法を検討した。さらに、重慶において原炭とバイオブリケット燃焼排気ガスの暴露実験を行い、その現場で汚染物質濃度を測定し、 SO_2 と NO_2 の個人暴露量を推定し、バイオブリケットの導入による汚染物質の低減効果を評価した。石炭を使用した場合、選択した民家における室内の SO_2 濃度は 1997 年重慶市の SO_2 年平均値の約 13 倍に達していたが、バイオブリケット化により、室内の SO_2 濃度が 1/2~1/3 に低下した。個人暴露量の測定結果からも、石炭バイオブリケット化による SO_2 の排出抑制効果が明らかにされた。 SO_2 と NO_2 の個人暴露量はそれぞれ原炭燃焼時の 37.01 mg/day, 0.34 mg/day よりバイオブリケット燃焼時の 15.66 mg/day, 0.23 mg/day になっていた。

キーワード：石炭燃焼；バイオブリケット；個人暴露量；アルデヒド

1. はじめ

中国では、急激な経済発展の下で、石炭の生産、消費量が急ピッチで増加し、1997年の二酸化硫黄の排出総量は年間2000万トンを超えている¹⁾。多くの石炭は高硫黄分、高灰分にもかかわらず、未処理のまま利用され、深刻な大気汚染源となっている²⁾ため、最近それらによる人体への健康被害なども報告されている³⁾。民生に密接に関連している石炭からの亜硫酸ガス、VOC類、粉塵、フッ化物の排出による環境濃度への影響は大きい。西南地域の都市部(重慶市や貴陽市)では、森林枯損、農業被害、建造物の腐食などの経済的な損失に加えて、呼吸器系疾患の発症率も極めて高く、大気汚染との関係が憂慮されている³⁾。かつ、低煙源の民生用石炭燃焼からの汚染物質は、住民居住地域における亜硫酸ガス、VOC類、粉塵、フッ化物などに大きく寄与するため、それらの排出抑制は環境対策、住民の健康保護の立場からも急務である。よって、室内汚染を考慮した場合、民生用として効果的と期待される汚染防止技術であるバイオマス(バインダー)と硫黄固定剤(消石灰)と原炭からのバイオブリケット製造技術の現地化が重要である。また、バイオブリケット利用を普及促進させるためには、バイオブリケットによる環境汚染低減効果の定量的評価方法の確立が急務である。即ち、バイオブリケットの一般家庭への普及を考えた場合、実際の使用現場(室内)での有害汚染物質低減効果を明らかにする必要がある、室内外での暴露量評価を意図した測定法の確立が重要である。

本研究では、実験室でバイオブリケット導入による汚染物質の低減効果および室内外汚染物質の評価方法を検討した。さらに、重慶において原炭とバイオブリケット燃焼排気ガスの暴露実験を行い、その現場で汚染物質濃度を測定し、バイオブリケットの導入による汚染物質暴露量の低減効果を評価した。また、バイオブリケット化による室内外における環境汚染レベルの変化の測定ならびにその低減効果を定量的に評価するために、低濃度フッ化水素の発生方法を確立し、濃縮捕集方法ならびにパッシブサンプラーにより現場での汚染物質を測定し、個人暴露量推定を行った。また、動物実験用に設定されたチャンバー内外の汚染物質濃度を測定し、モデル地域での環境汚染物質の個人暴露量の推定を試みた。

2. 実験方法

2.1 低濃度フッ化水素標準ガスの発生

Fig. 1に示した^{4,5)}実験装置では、PPTFE浸透管の周囲の温度を一定($35 \pm 1^\circ\text{C}$)とし、 H_2SO_4 溶液とNaF溶液の混合溶液中に生成するHFガスを拡散膜により分離して調製した。

Table 1 に示した実験条件下で、試薬溶液中で生成した HF を PPTFE 管に浸透させ精製空气中へ分離した。その HF を精製空気によってさらい取り、低濃度 HF ガスを調製した。調製した HF ガスを HF 捕集液に捕集させ、イオンクロマトグラフ (DX-100, Dionex) で捕集液中の F 濃度を測定し、調製した HF ガス濃度に換算した。

2.2 燃焼実験

本研究では、バイオマス、石炭及びバイオブリケット燃焼によるフッ化物の排出量を測定するため、燃焼実験を行った。Fig. 2 のように燃焼実験装置を組み立て⁶⁾、バイオマス、石炭及びそれらから試作されたバイオブリケットの燃焼時に排出されるフッ化物を測定し、同時に、石炭のバイオブリケット化によるフッ化物排出効果の評価を行った。実験方法は、電気炉により石英管の温度を 500°C に上げ、精秤した 1.00g の試料を燃焼管の中央部に挿入した後燃焼空気を 0.5 l/min の流量で供給しながら燃焼管中の試料を 800°C まで加熱燃焼させる。800°C で 20 分間維持させ、試料を完全燃焼させる。燃焼排気ガスは二次空気の混合(二次空気の流量は 4.0 l/min である)により冷却され、試料捕集装置に導入される。燃焼排気ガス中の粒子状物質を石英製のフィルターにより採取し、捕集液によりフッ化水素ガスを吸収させる。なお、燃焼実験終了後に管内の燃焼灰の重量を精秤した。そして、粒子状物質を採取したフィルターと燃焼灰の一部をそれぞれ 20ml の超純水によって、15 分間超音波抽出し、捕集液とともにイオンクロマトグラフで溶液中 F の濃度を測定し、その濃度を排ガス中のガス、粒子状物質と燃焼灰中のフッ化物の濃度に換算した。さらに、石炭及びそれらのバイオブリケットの燃焼時に排出される汚染物質を、濃縮捕集法と簡易測定法を用いて

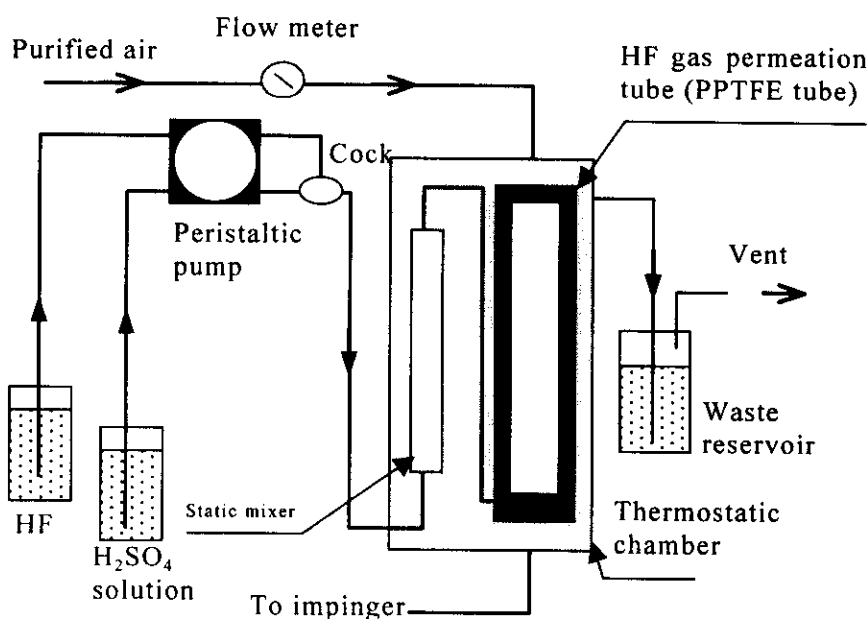


Fig. 1. Schematic diagram of continuous HF gas generating apparatus.

Table 1. Conditions of HF gas generation.

Item	Condition
Concentration of H ₂ SO ₄	0.18 M
Concentration of NaF	0.018~0.036 M
Flow rate of H ₂ SO ₄ and NaF solution	80 ml/min ^{a)}
Flow rate of purified air	2.5~3.0 L/min
Temperature	35 ± 1 °C

^{a)}: Flow rate ratio of H₂SO₄ to NaF solution is constant.

測定し、バイオブリケット化による汚染物質の排出抑制効果を評価した⁶⁾。

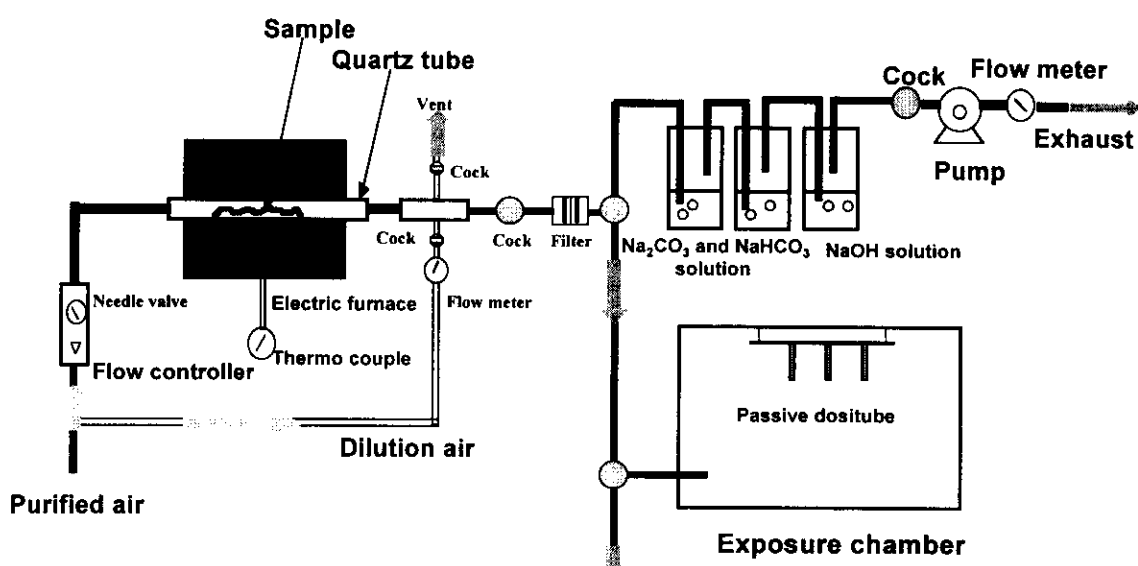


Fig. 2. Experimental equipment for combustion test.

2.3 酸性ガスの測定

酸性ガス捕集を行うために、アルカリ含浸フィルターを次のように調製した。2% KOH(1:1 MeOH/H₂O)溶液を入れたビーカーに、25Φmm にくり抜いた石英繊維フィルターを浸す。十分試薬を含浸させた後、重ならないように減圧デシケーター内のテフロンチューブ上に並べる。含浸フィルターは減圧デシケーター内で 48 時間程度乾燥させた後、チャック付きポリ袋内に 2 重に密封し、サンプリング時まで保存する。

1999 年 12 月 21 日~26 日の間、中国西南部の重慶郊外にある龍井村において労研個人サンプラー(PS-33 型、柴田科学機械工業株式会社)を用い、1.5 l/min の流速で酸性ガスを捕集した。その試料フィルターを、15 分間イオン交換水により超音波抽出を行い、孔径 0.45μm のメンブレンフィルタ(No.5B)でろ過した。抽出溶液中の陰イオン (Ionpac AG12A/ Ionpac AS12A, 溶離液 2.7 mM-Na₂CO₃+0.3 mM-NaHCO₃) をイオンクロマトグラフ(DIONEX 社製, DX-100 型)により分析した。

2.4 アルデヒド類の測定

本実験では、酸性ガスを捕集する同時に、石炭またはバイオブリケットの燃焼排出ガス中の粒子をテフロン濾紙により除去し、DNPH 含浸カートリッジ(Waters 社製)に 0.50 l/min の捕集流量でガスを捕集した。試料捕集後のカートリッジは分析するまでの間冷暗所に保存した。試料捕集後に DNPH 含浸カートリッジからのヒドラゾンの抽出はガス捕集方向と逆方向からアセトニトリ

ル(CH_3CN , 99.7%, 和光製)を用いて抽出した。抽出液中のヒドラゾン誘導体の濃度を HPLC-UV(LC-9A, 島津製作所製)で測定し, それらの濃度を排ガス中の RCHO 濃度に換算した。

2.5 個人暴露濃度と暴露量の測定

簡易型の大気汚染測定器ハンディ・ソノックスサンプラー(グリーンブルー社製)を, 選択された A 家と B 家の主婦が胸ポケットに付け, 24 時間携帯し, 一日の暴露量を調査した。暴露後のサンプラーからろ紙を取り出し, 個別に 0.3 %過酸化水素で酸性ガスを酸化した後, 各陰イオンの濃度をイオンクロマトグラフ法で定量した。それらの濃度により個人暴露量を推定した^{7,8)}。

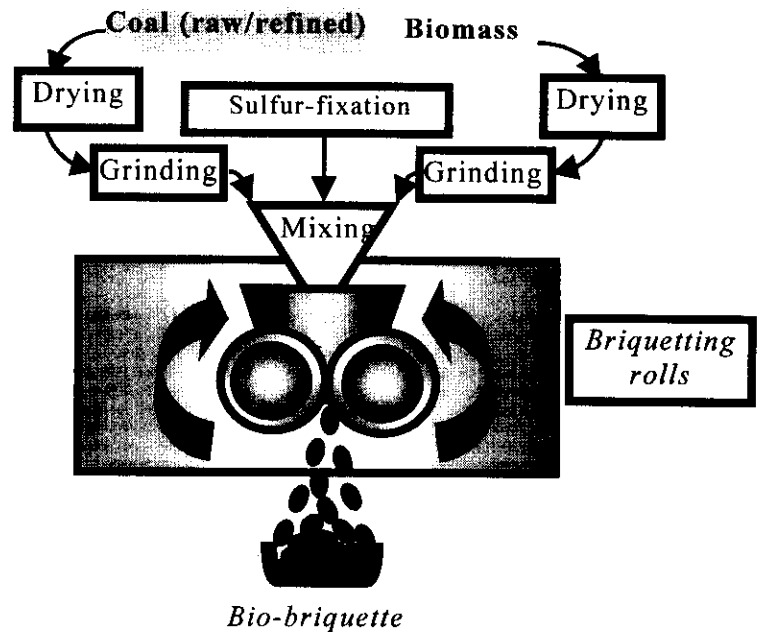


Fig. 3. Flow sheet of bio-briquette preparation.

2.6 バイオブリケットの調製

本研究で使用したバイオブリケットは原炭 : バイオマス = 75:25 の割合で, 硫黄固定剤である消石灰($\text{Ca/S} = 2$ モル比)を添加し, Fig. 3 に示したバイオブリケット製造手順により調製された。

3. 低濃度フッ化水素標準ガス発生における安定濃度と安定時間

H_2SO_4 (0.18 M) 過剰条件下, 0.036 M と 0.018 M NaF 溶液を用いて, HF ガスを発生させ, 安定した濃度に達するまでの時間を調べた。各濃度の NaF により, 発生 HF ガス濃度が安定するまでに要する時間はかなり異なり, NaF 溶液濃度が低い場合, 安定化に要する時間はより長く, 発生 HF 濃度が低かった。上記の条件では, 安定するまでそれぞれ 5 時間と 8 時間がかかった。HF ガスの安定な濃度が得られるまでに長時間を要する原因としては, H_2SO_4 と NaF の混合溶液中での HF 生成の安定化と, 捕集液までの配管内壁面上での吸着平衡が推定された。

4. 積分測定法の比較検討

汚染源から排出されたガス中の酸性汚染物質の捕集方法としては、従来からアルカリ性溶液捕集が多く行われていたが、この溶液では、野外で測定を行う際の捕集剤の運搬や捕集後の試料の保存を考えた場合、やや難点があった。本実験では、それらの難点を克服するために、簡易測定法を使い、すなわち、パッシブサンプラーや検知管を用い、標準石炭燃焼による排出ガス中の SO_2 を測定した。

IC 法とパッシブドシチューブ法(簡易測定法)により測定した標準石炭燃焼排ガス中の SO_2 濃度はほぼ 7%程度の誤差で一致していることが分かった。簡易測定法は積分測定に基づく測定法であり、着色部分の目盛りを読み取り、汚染物質の濃度を計算するために、目盛りの読み方、温度の補正、湿度の補正及び圧力の補正などを行わなければならない。二つ測定方法の相関関係を検討したところ、傾きと相関係数(R)はそれぞれ 1.06, 0.98 (n=5)であるため、簡易測定法を IC 法の代用として、現場での汚染物質の測定に利用することが可能と考えられる。

また、簡易測定法であるパッシブドシチューブ法と検知管法による SO_2 の測定結果データはほぼ一致していた。二つ測定方法の相関関係を検討したところ、傾きと相関係数(R)はそれぞれ 0.97, 1.00 (n=6)であった。よって、現場での測定は二つの方法を交互に使用すれば、現場の汚染物質の瞬間値と平均値がともに得られるものと考えられる。

5. イオブリケットによる汚染物質別低減効果の予測

5.1 石炭の基礎分析と燃焼特性

中国石炭の標準試料と各地から産出された石炭試料の固定炭素、灰分、揮発分、硫黄分及び石炭燃焼ガス中の汚染物質濃度を **Table 2** に示した。HF, HCl, SO_2 の濃度は **2.2** に述べた燃焼実験により測定した。標準試料は中国石炭科学研究総院化学所により作製された石炭測定用標準試料を用いた。太西炭(Taixi)は石炭産地として有名な中国山西省太原で産出された品質の良い石炭であり、その燃焼排ガス中汚染物質濃度、硫黄含有量、灰分が極めて低く、固定炭素が非常に高かった。一方、中国の西南部の重慶と成都の石炭は、四川石炭(Sichuan coal)を除いて、いずれの石炭も、硫黄分、灰分などの大気汚染原因物質の含有率がかなり高かった。そして、硫黄分の多くは燃焼性硫黄であり、燃焼により SO_2 として排出される。これらの分析結果より、中国西南部の重慶および成都では大気汚染物質の拡散に不利な地理的条件と気象条件に加えて、高硫黄分、高灰分の石炭を排出抑制対策が不備なまま使用すれば、重度大気汚染が引き起こされることが再確認された。

一方、**Table 2** により、燃焼によりフッ化水素も排出されている。フッ化物

は人と動植物に対してかなり強い毒性を示す大気汚染物質の一つであり⁹⁾、そのまま排出されると人と動植物に大きな損害をもたらす恐れがあると考えられる。特に中国各地で最近になりフッ化物による健康影響(骨、歯及び女子生殖機能の悪影響)が報告され^{10, 11)}、大気粒子状物質や霧水、雲水中に高濃度フッ化物イオンが検出されている¹²⁾。このため、西南部における民生用石炭から亜硫酸ガス、粉塵、フッ化物などの排出抑制は環境対策、市民の健康保護の立場からも急務である。

Table 2. Emission of the air pollutants and basic analysis of coal (dry basis).

Sample	Emission (mg/g-coal)			Sulfur (%)		Ash	Volatile matter (%)	Fixed carbon
	HF	HCl	SO ₂	Combustible	Total			
GBW11101c ^{a)}	0.01	0.17	5.77	0.29	0.30	9.18	32.72	58.1
GBW11102c ^{b)}	0.02	0.12	22.16	1.11	1.43	40.48	23.17	36.4
GBW11108b ^{a)}	0.03	0.11	16.06	0.80	0.87	11.13	33.25	55.6
GBW11109b ^{a)}	0.02	0.17	49.38	2.47	2.59	13.81	34.27	51.9
GBW11110b ^{b)}	0.03	0.21	73.98	3.70	3.79	11.14	10.97	77.9
Sichuan ^{a)}	0.07	0.05	8.01	0.40	0.51	23.01	8.70	66.5
Chengdu raw coal 1 ^{a)}	0.06	0.20	40.62	2.03	2.70	29.24	15.90	48.1
Chengdu raw coal 2 ^{a)}	0.06	0.15	52.83	2.64	2.95	28.60	11.91	55.3
Chongqing raw coal 1 ^{b)}	0.10	0.10	55.33	2.88	3.03	35.63	9.73	51.6
Chongqing raw coal 2 ^{a)}	0.12	0.39	49.49	2.47	2.73	29.81	12.71	53.0
Chongqing refined coal 3 ^{b)}	0.09	0.30	15.81	0.79	0.90	13.34	19.10	65.5
Chongqing raw coal 4 ^{b)}	0.03	0.22	31.97	1.60	1.97	37.30	20.91	39.6
Heijinju raw coal ^{a)}	0.03	0.06	32.38	1.62	1.68	12.76	13.36	73.9
Huanglitian raw coal ^{b)}	0.05	0.03	102.51	5.13	5.30	35.02	11.47	53.5
Taixi raw coal ^{a)}	0.01	0.03	1.19	0.06	0.22	4.30	8.06	87.7
Shenyang ^{b)}	0.10	0.05	8.54	0.53	0.68	10.40	30.50	50.8

a) Anthracite coal; b) Bituminite

5.2 バイオブリケット導入による汚染物質の低減効果の評価

Fig. 2 に示した燃焼装置を用い、燃焼実験を行った。原炭及びそのバイオブリケットの燃焼排ガス捕集液中の Cl⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻濃度より石炭燃焼により排出される HCl、SO₂ 量を求めた。また、採取したフィルター重量の増加をダストの排出量として求めた。重慶と成都産の石炭及びそのバイオブリケットの燃焼結果を **Table 3** にまとめた。重慶と成都産原炭の燃焼に比べ、そのバイオブリケット燃焼からの HCl、SO₂ とダストの排出量は著しく低減され、本研究の燃焼条件下でそれぞれの低減率は 26~61%、82~88%と 55~83%の範囲であった⁵⁾。また、有煙炭では、ダストの低減効果は無煙炭より顕著であった。なお、HCl の固定率はあまり高くなかった原因として、バイオマスの燃焼は石炭より多く HCl を排出し、かつ塩化物は高温で分解しやすいためと考えられる。石炭のバイオブリケット化により燃焼排ガス中の SO₂ などの汚染物質が効果的に抑制されるので、バイオブリケット化は硫酸型酸性雨汚染防止対策の一

つとして有効であると期待できる。

石炭のバイオブリケット化により、SO₂の発生量が大幅に低減され、着火性や燃焼性も良く、未燃分損失も少なく、さらに燃焼効率を向上させるため、大気汚染の抑止及び酸性雨防止対策技術として、重慶や成都などの四川省地域だけではなく、幅広く普及させることにより、大きな効果が期待できる。

Table 3. Emission of the air pollutants from coal and their bio-briquette combustion, and reduction efficiency of pollutants by bio-briquetting (dry basis).

Sample	Emission (mg/g-coal)			Combustible S%	Reduction efficiency (%)		
	HCl	SO ₂	Dust		HCl	SO ₂	Dust
Chengdu raw coal 1 ^{a)}	0.05	8.01	0.69	0.40			
B.B ^{c)} (coal+sawdust)	0.04	1.02	0.31	0.05	30	83	55
Chengdu raw coal 2 ^{a)}	0.20	40.62	2.37	2.03			
B.B ^{c)} (coal+sawdust)	0.10	4.16	0.90	0.21	35	85	62
Chengdu raw coal 3 ^{a)}	0.15	52.83	2.82	2.64			
B.B ^{c)} (coal+sawdust)	0.06	6.65	1.02	0.33	49	82	64
Chongqing raw coal 1 ^{a)}	0.39	49.49	2.25	2.47			
B.B ^{c)} (coal+sawdust)	0.11	5.48	0.79	0.27	61	84	65
Chongqing refined coal 2 ^{b)}	0.30	22.20	8.93	1.11			
B.B ^{c)} (coal+sawdust)	0.12	2.06	2.18	0.10	54	87	76
B.B ^{c)} (coal+rice bran)	0.28	1.93	1.60	0.10	26	88	82
B.B ^{c)} (coal+maize stalk)	0.12	2.67	1.59	0.13	31	83	82
B.B ^{c)} (coal+tofu dregs)	0.14	2.99	1.51	0.15	50	82	83

^{a)}Anthracite coal; ^{b)} Bituminite coal, ^{c)} Bio-briquettes (B. B.) were produced from 75 wt% of raw coal and 25 wt% of biomass by the addition of sulfur-fixation agent (Ca(OH)₂) (Ca/S=2.0).

6. 室内外汚染物質の評価方法の提案

最近は大気の高濃度汚染による急性影響的なものから、低濃度の長期暴露の影響がどのようなものであるか、疫学的な面まで調査研究が進められている^{13, 14)}ため、大気汚染或いは環境条件と呼吸器疾患などの疫学調査には、人が実際に生活する場の空気汚染濃度を調査し、即ちそれらの室内外濃度比(Indoor/Outdoor 比)と個人暴露量(Personal exposure)に重点をおいて考えることが重要である。

6.1 現場の室内外汚染物質の測定

重慶郊外の龍井村における石炭とそのバイオブリケット使用の二軒の一般家庭(A家とB家)において能動的サンプリング装置と受動サンプラー(簡易サンプラー、検知管)を設置し、室内外の汚染物質を測定し、調査結果を**Tables 4~6**に示した。簡易法(passive method) (Table 4)及び検知管法(Table 6)の測定濃度と

比べた所，両方法による測定値はある程度の差が存在していた。Tables 4, 5より，調査地域の大气汚染は非常に厳しい状態を呈していることが分かる。特に，健康影響に密接に関係する室内の汚染物質濃度がかなり高かった。A家とB家で石炭を使用した場合，室内のSO₂濃度はそれぞれ1997年重慶市大气のSO₂年平均値¹⁾ (321 µg/m³ (121 ppb(v/v)))の約13.3倍と13.7倍に，1997年全国の大气中SO₂年平均値¹⁾ (66 µg/m³(25 ppb(v/v)))の約65倍と67倍に達していた。一方，A家とB家の室外のSO₂濃度は1997年重慶市大气のSO₂年平均値(321 µg/m³)以下であることが分かった。これは調査した時期が真冬であり，ドアや窓などを閉めたままの状態です，さらに民家の炊事場で使用されている炉には煙突がなく，燃焼ガスは室内に広がる状態になっており，室内の汚染物質濃度が室外より高くなっていたためであると推定される。

一方，その石炭により作製したバイオブリケットを使用した場合に，室内の汚染物質濃度ははるかに低くなっていた。室内のSO₂濃度はそれぞれ1997年重慶市のSO₂年平均値(321 µg/m³ (121 ppb(v/v)))の約5.2倍と4.2倍に，1997年全国のSO₂年平均値(66µg/m³(25 ppb(v/v)))の約25倍と21倍に達していたが，バイオブリケットを使った場合，室内のSO₂濃度が1/2~1/3に低下していた。また，室内の汚染物質濃度をさらに低下させるためには，燃料転換だけでなく，炉の使い方や炊事場の改造等が必要であると考えられる。

さらに，Tables 4, 5より，A家とB家のNO_x濃度が室内も室外も1997年全国のNO_x年平均値(45µg/m³)より低く，国で設定した二級基準以下であるが，室外のNO_x濃度が室内より少々高かった。これは，A家とB家が幹線道路の側にあるため，自動車や大型トラック等から排出されたNO_xも関係しているためかもしれない。

Table 4. Measurements of indoor and outdoor air pollutants by passive samplers in the suburbs of Chongqing.

Sampling site	Fuel	Sampling time	Indoor		Outdoor	
			NO ₂	SO ₂	NO ₂	SO ₂
			µg/m ³	mg/m ³	µg/m ³	mg/m ³
A	Coal	24(1999,12,21 10:00~22, 10:00)	31.2	5.08	13.8	0.03
	B.B ^{a)}	24(1999,12,22 15:00~23, 15:00)	10.4	0.79	10.6	0.07
B	Coal	/	/	/	/	/
	B.B ^{a)}	24(1999,12,22 15:00~23, 15:00)	11.0	0.60		

^{a)}: Refer to Table 3

Table 5. Measurements of indoor and outdoor air pollutants in the suburbs of Chongqing.

Sampling point	Sampling time	Indoor				Outdoor				
		HF	HCl	Nox ^{a)}	SO ₂	HF	HCl	NO _x ^{a)}	SO ₂	
		μg/m ³			mg/m ³	μg/m ³			mg/m ³	
A	Coal	Breakfast ^{b)}	9.5	9.1	1.5	4.40	4.5	5.4	3.7	0.13
		Lunch ^{b)}	21.1	14.0	2.8	4.40	nd	nd	5.6	0.21
		Dinner ^{b)}	26.6	33.2	11.0	4.00	/	/	/	/
		Average value	19.1	18.8	5.1	4.27	2.2	2.7	4.6	0.17
B.B ^{c)}		Breakfast	4.3	6.4	1.2	1.68	3.3	3.0	2.5	0.09
		Lunch	9.8	12.8	0.6	1.70	1.6	7.6	0.5	0.10
		Average value	7.0	9.6	0.9	1.69	2.4	5.3	1.5	0.10
B	Coal	Breakfast	2.9	6.2	1.5	4.09	/	/	/	/
		Lunch	13.0	15.0	5.2	5.08	/	/	/	/
		Dinner	23.5	25.1	5.1	4.02	nd	5.7	1.0	0.22
		Average value	13.1	15.4	3.9	4.40		5.7	1.0	0.22
B.B ^{b)}		Breakfast	2.0	12.8	1.2	1.60	4.7	nd	1.0	0.08
		Dinner	1.6	17.6	0.5	1.12	nd	2.3	0.8	0.08
		Average value	1.8	15.2	0.8	1.36	2.3	4.0	0.9	0.08

a): NO_x presents the sum of NO₂ and NO. b) Breakfast time is 8:00~10:00, lunch time is 10:00~13:00, and dinner time is 16:00~19:00 in this study. c): Refer to Table 3.

Table 6. Indoor and outdoor concentration of aldehyde using coal and B.B in Chongqing.

Sampling point		Indoor (μg/m ³)			Outdoor (μg/m ³)		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
A	Coal	165.6	239.5	118.0	40.5	59.3	8.8
	B.B ^{a)}	134.8	180.3	77.9	27.5	42.6	8.1
B	Coal	55.4	67.2	12.8	45.3	54.9	12.2
	B.B ^{a)}	64.3	88.1	58.3	17.4	43.8	9.5

a): Refer to Table 3

Table 6により，A家室内のホルムアルデヒド濃度は高く，WHOで設定したホルムアルデヒドの室内濃度の基準値¹⁵⁾0.08 ppm (96 μg/m³)を超えたが，B家室内外のホルムアルデヒド濃度は基準値よりかなり低かった。これはA家とB家で使用した炉の構造や換気条件を異なっていたためと推定される。

6.2 動物実験室内外の汚染物質濃度の測定

重慶では呼吸系疾患の発症率も極めて高く，大気汚染と肺ガンの発生の関係も，各種の原因が複雑に絡みあっている。その原因を解明する一助とするために，同一条件の二室(床面積 4.5 m²，高さ 2.5 m)で，石炭とバイオブリケットを用い，Control室(Coal)とTest室(Bio-briquette)に分け，動物(うさぎ)への燃焼排気の暴露実験を行い，汚染物質を採取し，それらの濃度を測定した。その結果を Tables 7, 8 に示した。

Table 7 より Test 室の SO₂ 濃度に比べ、Control 室の方が 2 倍以上高く、その濃度範囲と平均値は 3.36~7.49 mg/m³ と 6.07 mg/m³ であった。バイオブリケットによる SO₂ 固定効果は明らかである。室外の SO₂ 濃度が 0.28~0.37 mg/m³ であり、重慶市の SO₂ 年平均値とほぼ同様であった。

また、Table 8 より、Test 室のアルデヒド類濃度は Control 室より高く、WHO で設定したホルムアルデヒドの室内濃度の基準値 0.08 ppm (96 µg/m³) を超えた。バイオブリケットの中に約 25 %のバイオマスが含まれ、かつバイオブリケットの不完全燃焼と推定された。室外のアルデヒド類の濃度は非常に低い状態であった。

Table 7. Indoor and outdoor concentration of air pollutants from coal and bio-briquette combustion exhausts in chamber for exposure experiment of animals.

Sampling time	Coal (Control room)				Bio-briquette (Test room)			
	HF	HCl	NOx	SO ₂	HF	HCl	NOx	SO ₂
	µg/m ³			mg/m ³	µg/m ³			mg/m ³
Breakfast time ^{a)}	32.0	35.5	1.3	7.49	17.2	92.7	48.9	4.40
Lunch time ^{a)}	18.0	52.8	9.0	7.35	14.4	205.0	83.2	1.75
Dinner time ^{a)}	8.1	30.8	20.7	3.36	4.1	80.6	17.1	1.59
Average value	19.4	39.7	10.3	6.07	11.9	126.1	49.7	2.58
Outdoor								
	HF	HCl	NOx	SO ₂				
	µg/m ³			mg/m ³				
Breakfast time	5.8	9.0	12.0	0.28				
Lunch time	8.6	10.6	36.4	0.37				
Dinner time	3.1	1.4	13.5	0.29				
Average value	5.8	7.0	20.6	0.31				

^{a)}: Refer to Table 5.

Table 8. Indoor and outdoor concentrations of aldehyde in chamber for exposure experiment of animals from coal and bio-briquette combustion (µg/m³).

Sampling time	Coal (Control room)			B.B (Test room)		
	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
Breakfast time ^{a)}	48.0	19.1	19.2	215.2	222.1	95.1
Lunch time ^{a)}	28.3	30.0	21.8	303.4	452.9	204.3
Dinner time ^{a)}	69.2	31.2	28.4	127.2	178.5	110.9
Outdoor						
	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO			
Breakfast time	1.0	1.8	26.5			
Lunch time	6.3	35.7	37.9			
Dinner time	4.1	11.7	15.4			

^{a)}: Refer to Table 5.

6.3 個人暴露量の推定(PE)

前に述べたように調査家庭の室内の汚染物質は高濃度を呈していたが、それらは個人暴露濃度ではないため、ここでは上記とは別途個人携帯用のハンディ・ソノックスサンプラーを用い、個人暴露濃度を測定した。個人暴露量(PE)の計算式^{6,7)}を以下に示す。調査家庭における個人暴露量の計算結果をTable 9にまとめて示した。

$$PE(\text{mg/day}) = \text{TWA} \times 8(\text{l/min}) \times t(\text{min}) \times M/24 \times 1/10^3$$

ここに、TWA(ppm)：個人暴露濃度；8(l/min)：人の1分間当たりの呼吸量；t: 1日の暴露時間(min)；M：汚染物質の分子量

Table 9. Personal exposure to the air pollutants in Longjing of Chongqing.

Sampling site	Fuel	Sampling time (h)	TWA				PE			
			NO ₂	HCHO	CH ₃ CHO	SO ₂	NO ₂	HCHO	CH ₃ CHO	SO ₂
			μg/m ³			mg/day				
A	Coal	24 ^{a)}	14.8	/	/	1.24	0.31	/	/	38.09
	B.B	24 ^{a)}	10.4	/	/	0.79	0.22	/	/	24.26
B	Coal	24 ^{a)}	18.0	6.9	4.9	1.17	0.38	0.10	0.1	35.94
	B.B	24 ^{a)}	11.5	34.6	30.1	0.23	0.24	0.50	0.64	7.06

a): Refer to Table 4.

Table 9 に示したように、今回調査した A 家と B 家の主婦の石炭使用時の SO₂ と NO₂ の個人暴露量はほぼ同じで、特に SO₂ の個人暴露量は約 40 mg/day に達していた。一方、バイオブリケット使用の場合は、SO₂ と NO₂ の個人暴露量が大幅に低減されていた。しかし、HCHO と CH₃CHO の濃度が少し増えていたが WHO の基準 0.08 ppm (96 μg/m³) 以下であるため、それらの暴露量も健康影響をもたらす恐れがないと推定される。よって、高硫黄や高灰分石炭を使用している地域では、石炭バイオブリケット化による汚染物質の低減効果が明らかにされた。経済発展の途上にある中国にとって、特に都市郊外や農村部では資源と財力の制約から根本的なエネルギー構成の改善は困難であり、当面は石炭の燃焼効率の改善と燃焼による汚染物質排出抑制対策を優先する必要があるため、ブリケット化の推進は現段階において採用し得る主な過渡的な措置と考えられる。

7. まとめと今後の課題

本研究では、汚染物質濃度の評価方法を確立するために、フッ化水素発生装置を用いて H₂SO₄ と NaF の混合溶液による低濃度フッ化水素標準ガス発生の実験性を調べた。また、従来のアルカリ性溶液捕集法の代わりとして、簡易法

であるパッシブサンプラーや検知管を検討し、現場での汚染物質の測定に利用できることを示した。実験室並びに実際の試用現場の両方においてバイオブリケット導入によるSO₂の排出抑制効果を明らかにした。さらに、重慶において原炭とバイオブリケット燃焼排気ガス中の汚染物質濃度の測定により推定されたSO₂とNO₂の個人暴露量はそれぞれ原炭燃焼時の37.01 mg/dayと0.34 mg/day、バイオブリケット燃焼時は15.66 mg/dayと0.23 mg/dayであり、バイオブリケット化により大きく低減できることを明らかにした。

これまでに中国への適正化研究の実績があるバイオブリケット化技術の広域普及には、燃焼後に発生する廃棄物である燃焼灰の有効利用に関する研究は欠かせない。さらに、酸性雨発生地域では土壌の酸性化やそれによる栄養塩の溶出等による農林産物の収量減少などの被害が発生しつつあり、酸性土壌の修復とともに栄養塩欠乏土壌への栄養塩供給に関する研究が今後重要な課題であると考えられる。

参考文献：

- 1) 中国国家環境保護総局：中国環境状況公報，(中国語)(1997)。
- 2) 坂本和彦：中国の大気汚染と酸性雨，*MACRO REVIEW*, **5**, 49~56 (1992)。
- 3) 溝口次夫：中国環境ハンドブック，サイエンスフォーラム，pp. 88~93 (1997)。
- 4) 坂本和彦，石原日出一，坪田美佐，君島克憲，奥山正喜，岩本一星：低濃度フッ化水素ガスの発生方法．大気汚染学会誌，**29**, 278~285 (1994)。
- 5) 董旭輝，坂本和彦，畠山史郎 (1999): 東アジアにおける酸性雨物質排出抑制と影響評価に関する研究—モデル地域における室内外の環境汚染評価に関する共同研究，*Eco- Frontier Fellowship in 1998*, pp.201~212.
- 6) X. Dong, S. Gao, K. Sakamoto, S. Hatakeyama, Q. Wang, Y. Hashimoto, R. Luo and Z. Yang: Studies on Emission Control for Precursors Causing Acid Rain (III) Chemical components of coal and bio-briquette combustion aerosols and its relationship to acid rain. *J. Aerosol Res. Jpn*, **15**, 50~57 (2000).
- 7) 村松学：室内空気汚染に関する研究，大気汚染学会誌，**21**, 236~252 (1993)。
- 8) 松村年郎，長田英二，小嶋茂雄：冬季一般家庭における室内汚染について，大気汚染学会誌，**28**, 140~152 (1993)。
- 9) 朱慶發，譚見安：大気中の Se, I₂, F による人の健康への影響の研究，環境科学学報，**10**, 338~345 (1990) (中国語)。
- 10) 朱法華，張景榮：フッ素病になり地域豊沛銅における大気環境中フッ化

水素の分布, 中国環境科学, 16, 435~437 (1996) (中国語).

- 11) 鄭宝山: 地方性フッ素中毒及び工業フッ素汚染に関する研究, 中国環境科学出版社, 北京(1992) (中国語).
- 12) 朱慶発, 譚見安: 我が国における降水, 煤塵中 Se, I₂, F の研究, 環境科学学報, 8, 428~437 (1996) (中国語).
- 13) 宮本昭正, 可部順三郎, 前田和浦: 大気汚染と呼吸器疾患(新訂), ぎょうせい, pp. 43~55 (1984).
- 14) 松村年郎: 室内空気汚染の現状について, 大気汚染学会誌, 26, A99~A109 (1991).
- 15) S. Alm and A. Reponen: Personal exposures of preschool children to carbon monoxide: Roles of ambient air quality and gas stoves, *Atmospheric Environment*, 28 (22), 3577-3580 (1994).

[研究成果の発表状況]

(1)口頭発表

- ① X. Dong, K. Sakamoto, J. Gao, W. Wang and D. Tang: Study on acidity of soils and atmospheric aerosols in desert area of China. First Asia aerosol conference abstracts, pp.161~162 (1999) (Nagoya, Japan).
- ② X. Dong, K. Sakamoto, J. Gao, C. Zheng and H. Quan: Research of soils acidity and acid rain in China. First Asia aerosol conference abstract, pp.163~164 (1999)(Nagoya, Japan).
- ③ S. Gao, K. Sakamoto, X. Dong, S. Hatakeyama and Q. Wang (1999): Chemical components of coal and bio-briquette combustion aerosols and its relationship to acid rain. First Asia aerosol conference abstracts, pp.328~329 (Nagoya, Japan).
- ④ S. Gao, K. Sakamoto, X. Dong, W. Wang, S. Hatakeyama and Q. Wang (1999): Studies on emission control for precursors causing acid rain: Studies on coal-biomass briquetting in Chongqing, China. Proceedings-CD of the 4th international symposium on coal combustion, session 2-6 (4p.) (Beijing, China).
- ⑤ 董旭輝, 坂本和彦, 高世東, 畠山史郎, 内山巖雄: 重慶地域における室内外の環境汚染物質の測定と暴露量の推定, 第40回大気環境学会年会講演要旨集, pp.573 (1999).
- ⑥ 坂本和彦, 磯部友護, 董旭輝, 石谷治: バイオブリケット燃焼灰の有効利用に関する基礎的研究, 第40回大気環境学会年会講演要旨集, pp.267 (1999).

- ⑦ 董旭輝, 坂本和彦, 王王章, 劉紅傑, 全浩: 中国砂漠地域における大気エアロゾル汚染特性及び化学組成の解析, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.266~268 (1998).
- ⑧ 董旭輝, 坂本和彦, 全浩, 鄭春江: 中国土壤中 Ca の分布特徴と大気エアロゾルや降水の酸性度, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.272~274 (1998).
- ⑨ 王王章, 劉紅傑, 高金和, 王榕海, 坂本和彦, 董旭輝: 中国における PM10 と PM2.5 の汚染状況 に関する研究, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.278~280 (1998).
- ⑩ 董旭輝, 坂本和彦, 石原日出一, 横島勝男, 畠山史郎: 低濃度 HF の発生及び石炭バイオブリケット燃焼ガス中フッ化物の測定, 第 39 回大気環境学会年会講演要旨集, pp.369 (1998).
- ⑪ J. Wang, K. Sakamoto, X. Dong, S. Gao, K. Yokosima, O. Ishitani: Study on control of Acid Rain of Chongqing Area: Fixation of Sulfur Dioxide, Proceeding of the 39th Annual meeting of the Japan Society for Atmospheric Environment, pp.367 (1998).
- ⑫ 高世東, 坂本和彦, 董旭輝, 王軍, 畠山史郎: 重慶市の酸性雨原因物質制御のための低灰分のバイオブリケット製造に適したバイオマスの選定, 第 39 回大気環境学会年会講演要旨集, pp.368 (1998) .
- ⑬ 王王章, 董旭輝: 中国における PM2.5(PM2.0)の汚染に関する研究状況, 東アジアの大気エアロゾル-PM2.5 について-, 国際シンポジウム, pp.18~24 (1998).
- ⑭ 高世東, 坂本和彦, 王軍, 董旭輝, 畠山史郎, 全浩, 松本光弘: 石炭エアロゾルの化学特性及びその酸性雨への関与, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.281~283 (1998).
- ⑮ 王王章, 劉紅傑, 張晶, 王鳴宇, 王山珊, 孫慶瑞, 王美蓉, 坂本和彦, 董旭輝: 中国における PM10 と PM2.5 の酸性度に関する研究, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.275~277 (1998).
- ⑯ 高世東, 董旭輝, 王軍, 磯部友護, 石谷治, 坂本和彦, 王王章, 王青躍: 石炭—バイオマス成型炭利用による地域完結型総合環境保全対策, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.180~182 (1998).

(2)論文発表

- ① X. Dong, S. Gao, K. Sakamoto, S. Hatakeyama, Q. Wang, Y. Hashimoto, R. Luo and Z. Yang: Studies on Emission Control for Precursors Causing Acid Rain (III)

Chemical components of coal and bio-briquette combustion aerosols and its relationship to acid rain. *J. Aerosol Res. Jpn*, **15**, 50~57 (2000).

- ②董旭輝，坂本和彦，王王章，劉紅傑，張澄昌，牛生傑，陳躍：中国砂漠地域における粒径別大気エアロゾル化学組成の解析と酸緩衝能，エアロゾル研究，**14**, 248~256 (1999).
- ③董旭輝，坂本和彦，鄭春江，全浩，陳燕平，王王章：中国土壤中 Ca, Mg の分布特徴及びその大気中酸性物質との関係，エアロゾル研究，**14**, 171~180 (1999).
- ④S. Gao, K. Sakamoto, X. Dong, W. Wang, K. Murano, S. Hatakeyama and Q. Wang: Studies on Emission Control for Precursors Causing Acid Rain (IV) Studies on Biomass for Production of Bio-briquette in Chongqing, China, *J. Jpn. Atmos. Environ.*, (In press).
- ⑤董旭輝，坂本和彦，穆海林，全浩，鄭春江：中国土壤 pH の分布及び土壤元素の関連分析. (環境科学会誌，投稿中).

(3)受賞

- ① 高世東，董旭輝，王軍，磯部友護，石谷治，坂本和彦，王王章，王青躍：石炭—バイオマス成型炭利用による地域完結型総合環境保全対策(第15回エアロゾル科学・技術研究討論会)，井伊谷賞.