

京都の大気と水環境化学

京都工芸繊維大学環境科学センター

山田悦

1. はじめに

世界的に酸性雨などによる森林衰退が報告されており、近年、比叡山及びその周辺の京都里山においても、スギやマツの立ち枯れが顕著である。我々は1991年から京都盆地を囲む15の山で土壤酸性度と化学組成を調べ、土壤 pH は平均が4.26とかなり酸性で、特に京都盆地を三方から直接囲んでいる山々の土壤緩衝能が低下していると推測している¹⁾。比叡山は、山の平均値としての土壤緩衝能は比較的高いが、標高により土壤 pH 及び化学組成が異なり、中腹での酸性化が著しく、硫酸イオン濃度が高いこと、さらに比叡山以外の山の土壤特性も標高により異なることを明らかにしている²⁾。

大気汚染物質は酸性雨、土壤酸性化、森林衰退などと密接な関係があり、大気汚染物質を測定することは環境を守る上で欠かすことのできないものである。日本においては大気汚染物質の常時監視測定局が全国に広く設置されており多くの自動測定装置が使用されている。しかしながら、自動測定装置は測定経費がかかり、だれでも手軽に測定できるものではない。また、ほとんどの測定局が都市部に位置しており、都市部から離れた場所での大気汚染物質を調べるには不十分である。そこで種々の大気汚染物質に対してあまり経費がかからず簡便に設置でき精度の良いデータが得られる方法が望まれる。産業及び労働衛生分野では、パーソナルモニタリング法が開発されている。サンプラーを大別すると小型ポンプと電源を付属したアクティブタイプと、電源を必要とせず汚染物質の捕集剤への拡散、浸透に基づくパッシブタイプがある。しかし、アクティブタイプは長期間のモニターには不向きでメンテナンスが必要である。

これに対して電源を必要とせずガスの分子拡散の原理を利用したパッシブタイプのサンプラーは装置が簡便で安価であるという点で利用が近年活発になっている。しかし、これらのサンプラーは大気環境中の濃度と比べ高濃度レベルでの測定を目的としているために大気環境中での低濃度レベルな測定は難しく、比較的低濃度な山間部における大気汚染物質の測定は困難であった。

そこで、我々は低濃度でも NO₂、SO₂ 及び O₃ 測定が可能なパッシブサンプラーを開発し、比叡山など山間部におけるこれら微量大気汚染物質の測定に適用し、これら汚染物質の挙動や起源を解析した^{3, 4)}。また大気及び雨水中の H₂O₂ など過酸化物の測定を行い、その挙動と降水の酸性化への影響を求めた。さらに、これら大気汚染物質や酸性雨の土壤生態系への影響及びフミン物質の環境での挙動と役割を中心とした水環境化学に関する研究も行っているが、本稿では、パッシブサンプラーを用いた大気汚染物質の挙動と起源、及び雨の酸性化の機構に関する研究を中心に紹介する。

2. 大気汚染物質測定用パッシブサンプラーの原理と測定法

2. 1 パッシブサンプラーの原理

大気中気体物質の捕集液への吸収は、ガスが捕集液に単に溶解するだけである物理吸収と、ガスが溶解した後捕集液中の化学物質との化学反応を伴う化学吸収の2種類に区別され、本研究でのパッシブサンプラーによるガスサンプリングは後者に分類される。この吸収過程は拡散に関する基本法則である Fick の法則、気液に関する Henry の法則及びガス吸収に関する理論により説明できる。

気相中のガス成分が液相へ定常状態で吸収され

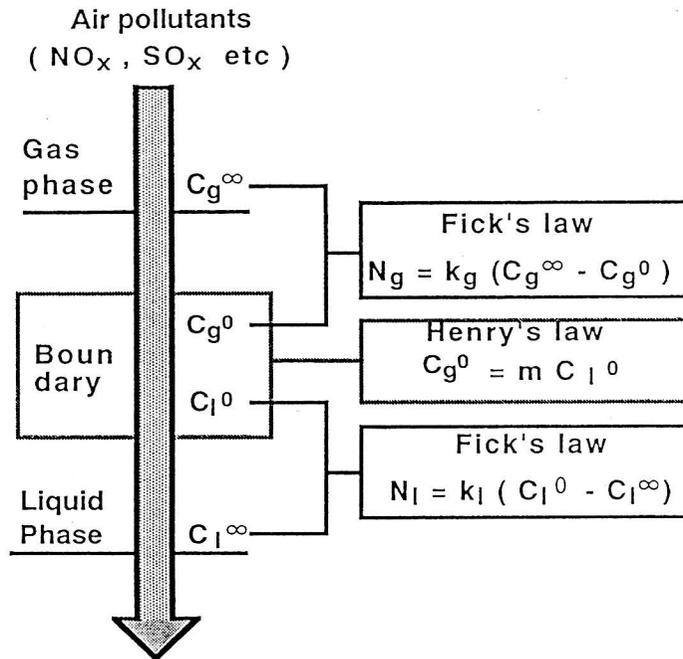


図1 パッシブサンプラーの原理図

る過程の概念図を図1に示す。分子拡散は濃度勾配に起因するため、拡散に関する基本法則であるFickの法則により説明される。対象成分の単位面積の断面を単位時間に通過する物質質量であるフラックス N の x 成分は(1)式のように表される。

$$N = -Ddc/dx \quad (1)$$

ここで、 D (cm^2/s)、 C (mol/cm^3) はそれぞれ拡散係数、気体のモル濃度を表す。

気相の物質移動係数 k_g を $k_g = D_g/dx$ とすると、気相フラックス N_g は(2)式となる。

$$N_g = k_g (C_g^\infty - C_g^0) \quad (2)$$

ここで、 ∞ と 0 はそれぞれ境界相の外側と界面を表している。

液相で対象物質が化学反応しない場合は、液相の物質移動係数 k_l を $k_l = D_l/dx$ とすると、液相フラックス N_l も(3)式となる。

$$N_l = k_l (C_l^0 - C_l^\infty) \quad (3)$$

液相で対象物質が化学反応により吸収される場合、反応が迅速で反応次数が対象ガス濃度に関し

て1次反応であると仮定すると、フラックスは(4)式ようになる。

$$N_l = C_l^\infty k_1^{1/2} D_l^{1/2} \quad (4)$$

サンプラー内の吸収相は液相であるので、気相、液相の境界相ではHenryの法則が成り立つ。

$$C_g^0 = m C_l^0 \quad (5)$$

ここで m はHenry定数である。

液相での濃度 C_l^∞ はゼロと見なせるので、気相から液相へのフラックス N は(6)式となる。

$$N = N_g = N_l = K_{OG} C_g^\infty \quad (6)$$

ここで、 K_{OG} は(7)式のように定義される総括物質移動定数である。

$$1/K_{OG} = 1/k_g + m/k_l \quad (7)$$

気液の界面面積を A (cm^2)、対象ガスの濃度を f (ppb) とすると、暴露時間 τ (s) の対象ガスの吸収量 M (mol) は(8)式として表せる。

$$M = K_{OG} A \tau C_g^\infty = K_{OG} A \tau (1/RT) f \times 10^{-9} \quad (8)$$

以上のように、大気中の NO_2 など対象ガス濃度は(8)式から求めることができる。

2. 2 大気環境中 NO₂、SO₂ 及び O₃ 濃度の測定法

NO₂ 測定用パッシブサンプラーには、東洋ろ紙製の柳沢式フィルターパッチを用いた。このパッシブサンプラーは、セルロース製ろ紙にトリエタノールアミンを含浸させ、その上には水性のポリフロンフィルタを5枚重ねパッジケースに入れたものである。サンプラーを一定時間暴露した後吸収ろ紙を取り出し、ザルツマン試薬を加え室温で1時間放置して発色後、波長545nmで吸光度測定を行った。ザルツマン法による亜硝酸イオンの検量線と試料の吸光度から日平均濃度を求める。柳沢式サンプラーは短期暴露用に開発されたものだが、30日間の長期暴露にも十分使用可能であり、気温による急激な低下はないため冬季の山間部においても十分使用できることを明らかにした。

SO₂ 測定用のパッシブサンプラーは、自作したものをを用いた(図2)。高さ46mm、直径36mmのポリカーボネイト製の容器の底をくりぬき、直射日光を遮蔽するために市販のアルミ箔を、吸収ろ紙への染み込み防止のためにポリエステルフィルムを敷き、試薬含浸ろ紙をはさみ、その下にポリフロンフィルタを2枚重ね、それらを2個のOリングではさんでしっかり固定した。アルミ箔、ポリエステルフィルム、ポリフロンフィルタは直径36mmに切り抜いた。試薬含浸ろ紙は、東洋ろ紙(No. 51A)を20mm×25mmの大きさに切り、約60℃の蒸留水に30分間、2回ずつ浸して洗浄を行い、2.5%の炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)水溶液に約1時間浸し、デシケータ内で自然乾燥させた。自作したSO₂ 測定用パッシブサンプラーを目的場所に設置し、一定時間暴露後回収した。吸収ろ紙を取

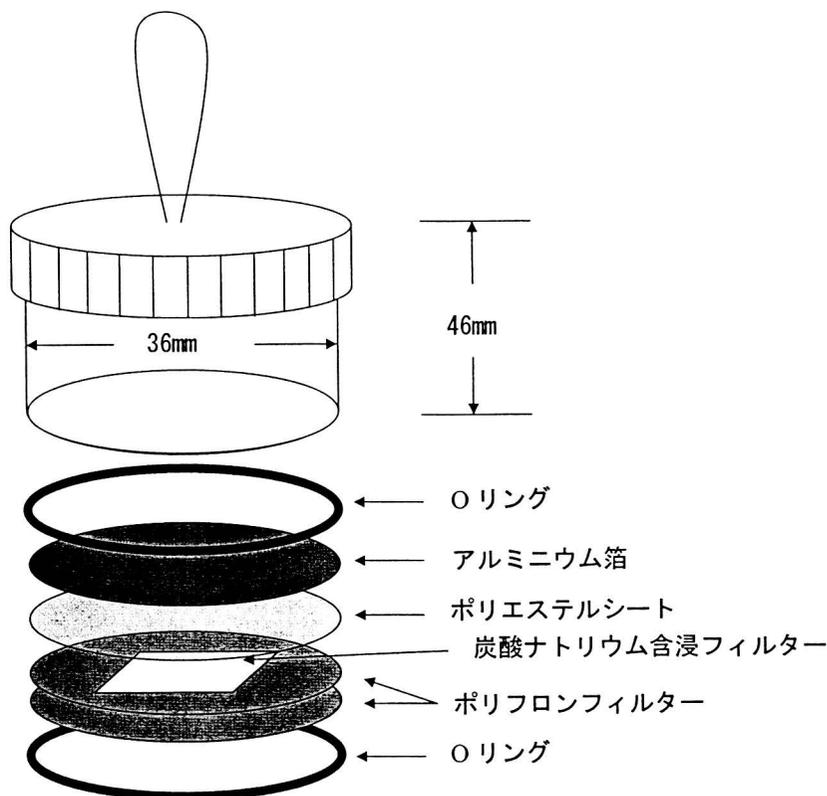


図2 SO₂ 測定用パッシブサンプラー

り出し30mlの広口ポリ容器にいれ、蒸留水15ml加え亜硫酸イオンにし、その直後に30%過酸化水素水0.3mlを添加し硫酸イオンとした。SO₂ガス吸収に用いた炭酸ナトリウムのナトリウムイオンが、イオンクロマトグラフ法による硫酸イオン分析の妨害となるため、陽イオン交換カートリッジ（東ソー製TOYOPAK IC-SP S）を装着しナトリウムを除去後イオンクロマトグラフ法で測定した。自作したSO₂パッシブサンプラーの性能評価を風洞実験により行ったが、サンプラーの吸収効率は温度、風速、湿度などにより変化せず気象条件の影響は小さく、感度も良いため現在まで開発されているSO₂パッシブサンプラーの中で最も優れていることがわかった。

O₃測定用パッシブサンプラーは、Koutrakisらにより開発されたものを用いた。胴体部分はアクリル円筒で両末端は空洞である。両方の空洞部分に試薬を含浸させたガラス繊維ろ紙を2枚のステンレススクリーンにはさんではめ込み、ポリエチレン製の多孔栓で蓋をする。NaNO₂及びK₂CO₃をグリセリン、水及びメタノールの混合溶液に溶かしたものをろ紙に含浸している。サンプラーを一定期間暴露後回収し、吸収ろ紙を取り出してねじロビンに入れ、蒸留水5mlを加え、さらに超音波照射を15分行って硝酸イオンを抽出した。陽イオン交換カートリッジを装着した2ml注射器で、イオンクロマトグラフ法で測定した。イオンクロマトグラフ装置及び測定条件は、SO₂測定の場合と同じとした。このO₃測定用サンプラーは、気象条件の影響が少なく、10日以上測定で山間部でのO₃測定にも十分精度良く使用できることが明らかとなった。

2. 3 京都盆地周辺の山における大気汚染物質の測定

比叡山では1996年からケーブル比叡駅付近の標高700mからきらら坂の麓の標高170mまで、高度

差約30~70m間隔の13ヶ所でサンプリングを行った。比叡山の他に京都盆地を囲む大文字山など7つの山と京都市から20~30km北に位置する人為的汚染の少ない芦生などを含めた、計34ヶ所にサンプラーを設置して測定を行った。標高は、いすゞ製作所製の高度計を用いて決定した。サンプリング地点は、比較的風通しがよい場所を選び、高さ1.5~2mの所にサンプラーを設置した。暴露時間は約1ヶ月とした。さらに、1999年11月からは京都府北部の宮津、久美浜など5ヶ所にもサンプラーを設置して測定を行った。

3. 京都における大気汚染物質の動態と起源⁹⁾

3. 1 NO₂の動態と起源

比叡山だけでなく他の山にもサンプラーを設置し、標高分布や地域的な影響を調べた。比叡山における大気中NO₂濃度の1997~2002年の年別標高分布を図3に示す。比叡山における大気NO₂濃度は、標高が高くなるにつれて低くなるという傾向を示すが、標高300m付近で極大が見られ、特に冬季にこの傾向が顕著になる。左京測定局での大気NO₂濃度は8.9-26ppbで、常に比叡山の約3倍の高濃度であった。標高300-400m付近として、大文字山(340m)、小倉山(300m)及び京北黒田(310m)のNO₂濃度の季節変化を図4に示す。標高300-400m地点でのNO₂濃度は大文字山4.2-13.8ppb、小倉山2.2-8.2ppb、京北黒田は1.0-2.6ppbであった。京北黒田とさらに市街地から離れた芦生では0.6-1.2ppbで、京都盆地を囲んでいる山におけるNO₂値の約10分の1であった。京都盆地を囲む地点では季節変化がはっきりしており夏に低く冬に高いという傾向を示した。しかし市街地から離れた4地点(芦生、佐々里、京北黒田、芦生)では季節変化ははっきりしなかった。冬にNO₂濃度が高くなるのは気温の逆転層が生じる割合が高くなるためであり、夏にNO₂濃度が低くなるのは日射量が強くなるためにOHラジカルとの光化学反応

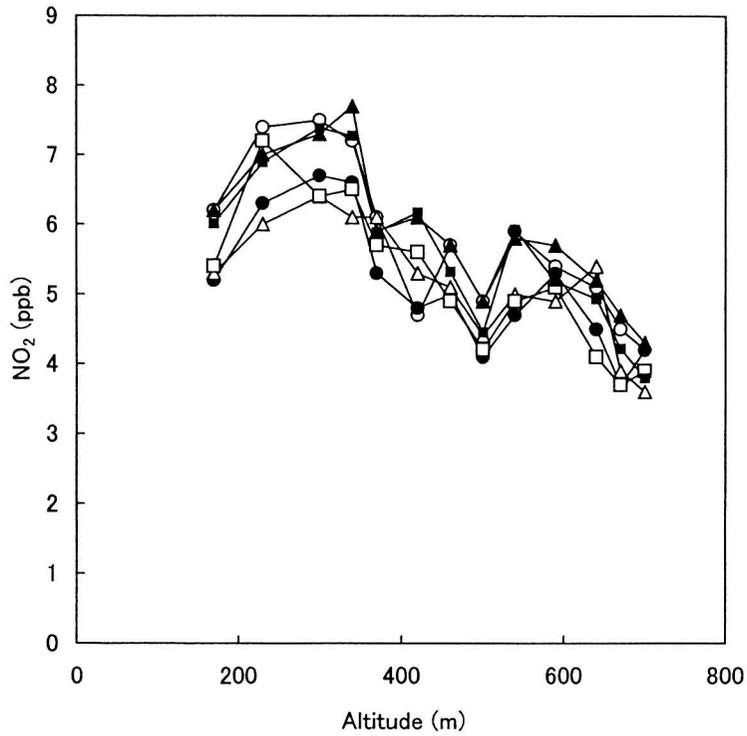


図3 比叡山における大気中 NO₂ 濃度の標高分布
 ○ : 1997、● : 1998、△ : 1999、▲ : 2000、□ : 2001、■ : 2002

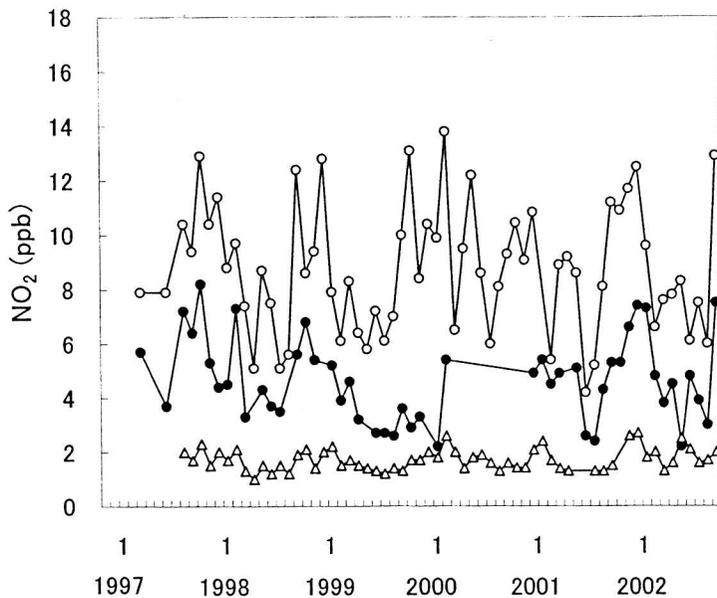


図4 大文字山、小倉山及び京北黒田における大気中 NO₂ 濃度の季節変化
 ○ : 大文字山 (340m)、● : 小倉山 (300m)、△ : 京北黒田 (310m)

により二次汚染物質が生成するためと考えられる。

京都市役所の東南東の方向に位置している阿弥陀が峰や清水山では、京都市役所の北に位置している山におけるNO₂濃度よりも高い(図5)。これは両地点の間には幹線道路が走り交通量が多い上、南側には工業地域があるためと考えられる。また京都盆地を三方から囲む山におけるNO₂濃度は同じ標高、同じ季節では、ほとんど同程度の濃度であった。これらの山における平均NO₂濃度は8月では5.1ppb、12月は8.6ppbであった。NO₂濃度は標高が高くなるにつれて低下し、標高300m付近で最も高い値となった。これは、京都盆地での標高300m付近における気温の逆転層の形成と地域的な汚染物質の移流の二つの起因によるものと考えられる。京都盆地から北に20~30km離れた芦生、佐々里、京北黒田及び芦生の4地点でのNO₂濃度は非常に低濃度であることから、NO₂の主な発生源は自動車や工場など人為起源であり、発生源か

ら遠く離れた芦生などでは拡散によりNO₂濃度が低減化することがわかった。

3. 2 SO₂の動態と起源

1996年から2002年までの、比叡山の標高別及び左京測定局におけるSO₂濃度の季節変化を調べ、解析した。標高300~400m付近として、大文字山(340m)、小倉山(300m)及び京北黒田(310m)のSO₂濃度の季節変化を図6に示す。1997年5月~2000年6月に測定した京都の山間部の標高300~400mにおけるSO₂の濃度範囲は大文字山、小倉山、比叡山、京北黒田及び芦生でそれぞれ2.0~4.1、1.5~3.4、1.8~3.8、1.1~2.5、1.1~2.5ppbと低い濃度であった。日本における大気中SO₂のバックグラウンド値及び平均値はそれぞれ1~2ppb、3~3.2ppbと報告されている。京北黒田と芦生のSO₂値は日本のバックグラウンド値に相当する低濃度であった。京都盆地を囲む山でははっきりと

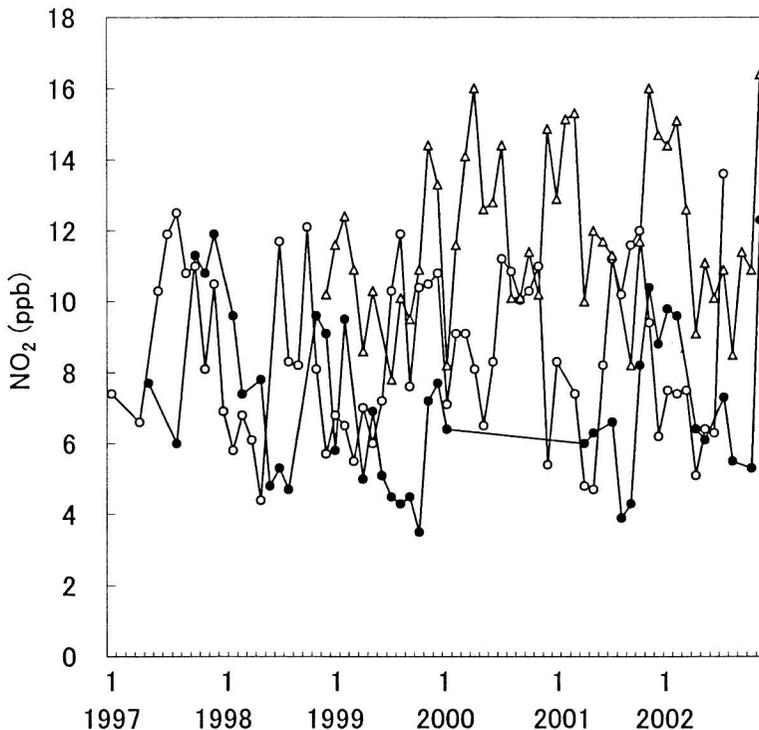


図5 松ヶ崎東山、衣笠山及び清水山における大気中NO₂濃度の季節変化
○：松ヶ崎東山(185m)、●：衣笠山(190m)、△：清水山(220m)

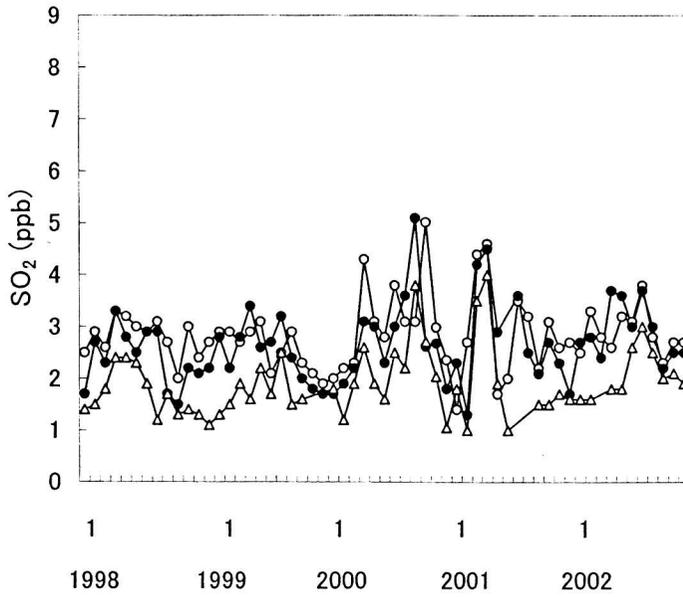


図6 大文字山、小倉山及び京北黒田における大気中 SO₂ 濃度の季節変化
○：大文字山 (340m)、●：小倉山 (300m)、△：京北黒田 (310m)

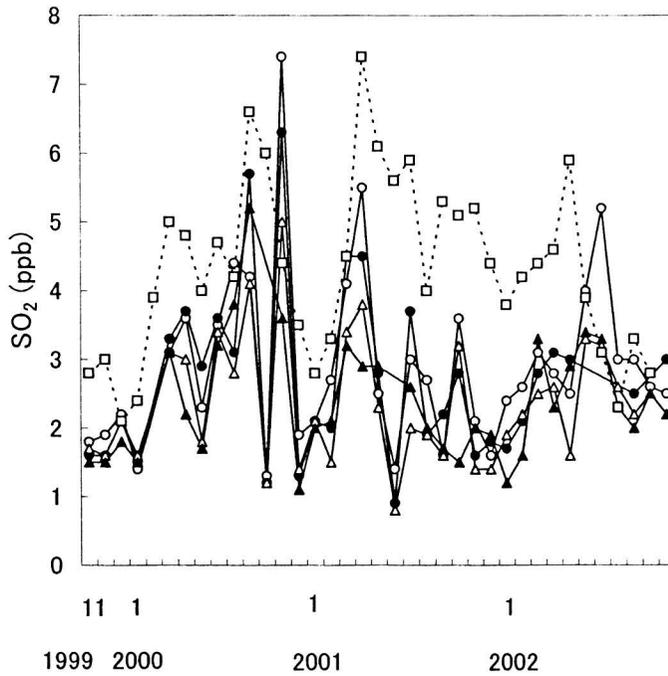


図7 京都府北部における大気中 SO₂ 濃度の季節変化
○：宮津、●：加悦谷、△：弥栄、▲：久美浜、
□：京都市左京区測定局

した季節変化は見られなかったが、北に位置する芦生など4地点では春に高くなる傾向が見られた。春にSO₂濃度が高くなるのは、春期の移動性高気圧の通過による中国大陸からの長距離輸送のためであると報告されている。京都の清浄地域でSO₂濃度が春最も高くなるのは、中国大陸からの長距離輸送あるいは桜島（鹿児島県）からの火山起源によるものと考えられる。SO₂濃度の標高や地域による相違は、SO₂が低濃度であるためにNO₂ほど大きいものではなかった。SO₂濃度は市街地から離れるほど低かった。これは市街地や京都盆地周辺の山間部でのSO₂濃度は南部の工場からの人為起源のSO₂の影響を受けており、大気中SO₂は拡散によって市街地から北に離れるに従って低濃度になると考えられる。また、2000年7月以降のSO₂濃度は、大文字山、比叡山及び芦生で、それぞれ3.1~5.2、3.3~5.3、1.5~4.6ppbとこれまでの最高値の1.3~1.8倍の高い値を示した。京都府北部の宮津、加悦谷、弥栄及び久美浜と比較のため京都市左京測定局における大気中SO₂濃度の季節変化を図7に示す。大気中NO₂濃度は、弥栄及び久美浜では宮津と比較すると2分の1以下の低い値であったが、大気中SO₂濃度はNO₂濃度ほど地域的な違いは見られなかった。また、京都府北部においても京都市と同様2000年9月以降大気中SO₂濃度が高い値を示す頻度が多くなった。

2000年7月の三宅島の噴火により、大量のSO₂が大気に放出された。三宅島噴火による大気中へのSO₂の1日平均放出量は、2000年9-12月に42,000t/day、2001年に21,000t/dayであり、これまでの世界最大のSO₂放出量であったメキシコのポポカテペトル火山の8,000 t/dayを大きく上回っている。また、これまで三宅島火山より放出された総放出量は2000年9月から2002年5月中旬までで1500万トンであると報告されている⁹⁾。京都における大気中SO₂濃度は特に2000年9-11月と2001年

4-7月に高く、これらの時期に東から南南東の風向の割合が0.3-0.5と高い値で、同時期に三宅島での放出量が多いという結果が得られた。さらに、京都で大気中SO₂濃度がこれらの時期に例年と比較すると高くなった原因は、三宅島からの火山性SO₂であることが火山性放出量のデータ⁷⁾や原子力研究所で開発した三宅島火山性ガス拡散シミュレーション⁸⁾により確認された。原研のSPEEDI (System for Prediction of Environmental Emergency Dose Information) によるシミュレーションの内、現在公開されている2001年4月のデータと京都市左京測定局SO₂濃度を比較すると、驚くほど良く一致した。京都市左京区測定局でSO₂濃度が130-136ppbと特に高かった4月8日の19-20時、及び202ppbの4月18日の15時には、三宅島の火山性ガスの特に濃い部分が京都市上空に達していたことがSPEEDIによりはっきりと確認された。これらの結果より、京都で大気中SO₂濃度の増加は、この時期に活発化した三宅島の火山活動と気象条件の影響と推定できる。

3. 3 O₃の動態と起源

1997年から2002年までの、比叡山の標高別及び左京測定局におけるO₃濃度の季節変化を調べ、解析した。比叡山の大気中O₃濃度は、標高の高い地点の方が高いという傾向を示した(図8)。標高300-400m付近として、大文字山(340m)、小倉山(300m)及び京北黒田(310m)のO₃濃度の季節変化を図9に示す。山間部における標高300~400mでのO₃の濃度範囲は大文字山17.7~46.3ppb、小倉山16.6~41.0ppb、比叡山14.0~39.0ppb、京北黒田7.8~30.8ppb及び芦生7.5~35.5ppbであった。標高700mでのO₃濃度範囲は比叡山11.0~38.8ppb、芦生11.0~37.6ppb及び佐々里15.0~43.2ppbであった。すべての地点で春に高く、秋から冬にかけて低いという傾向を示した。また標高300~400mでの京都盆地を囲む大文字山、小倉山及び比叡山で

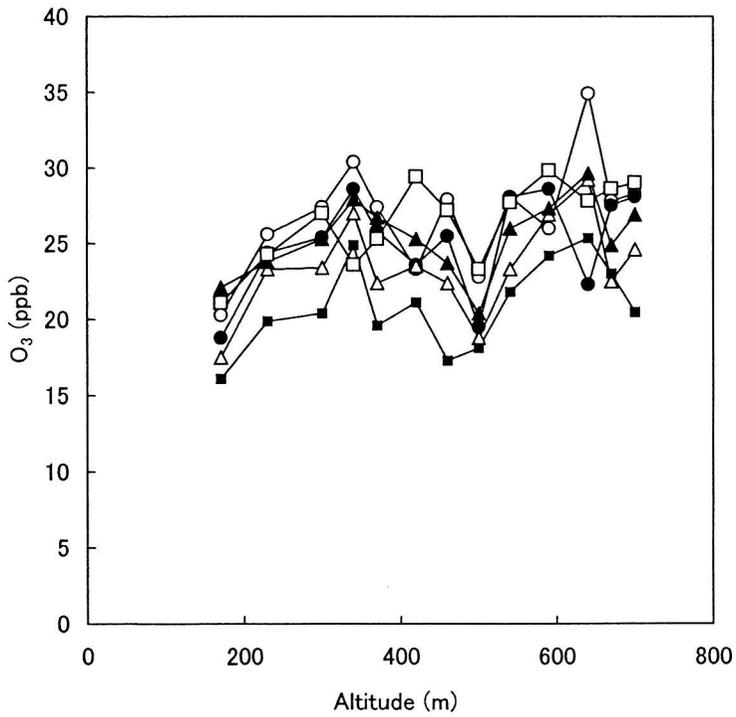


図8 比叡山における大気中 O₃ 濃度の標高分布
 ○ : 1997、● : 1998、△ : 1999、▲ : 2000、□ : 2001、■ : 2002

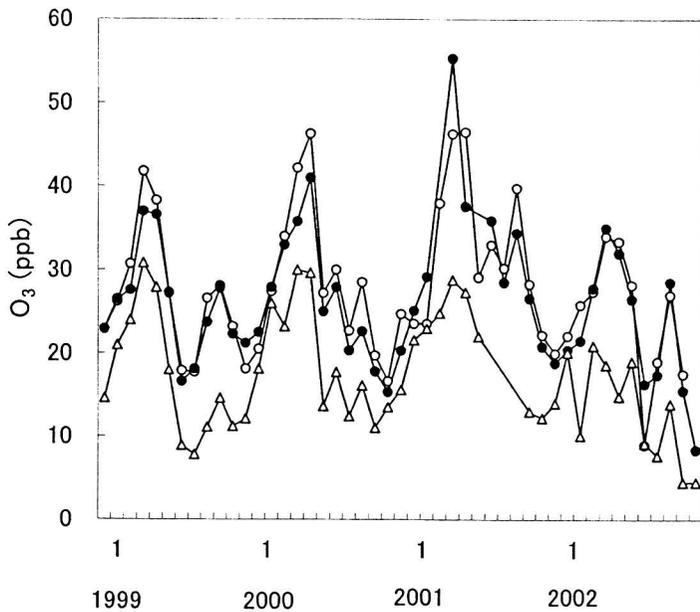


図9 大文字山、小倉山及び京北黒田における大気中 O₃ 濃度の季節変化
 ○ : 大文字山 (340m)、● : 小倉山 (300m)、△ : 京北黒田 (310m)

は秋にも O₃ のピークが見られた。O₃ の地域的変動は NO₂ と比べると小さかった。比叡山と同様、他の地点においても O₃ 濃度は標高が高い方が高濃度であった。標高300~400 m では市街地から離れるほど O₃ 濃度が低くなっており、芦生では8.8ppb と大文字山における O₃ 濃度の約3分の1であった。しかし標高700 m においては、3地点で O₃ 濃度にほとんど差はなく距離による変化はみられなかった。標高300~400 m で市街地から離れるほど O₃ 濃度が低下するのは、人為起源の O₃ が少なくなるためだと考えられる。標高700 m で O₃ 濃度が市街地からの距離にほとんど無関係なのは、地表から離れたこの標高では人為起源の O₃ よりも自然起源の O₃ の寄与が大となるためではないかと推測できる。

4. 大気及び雨水中における H₂O₂ の動態と雨の酸性化への寄与

大気及び降水中における H₂O₂ の連続測定法として、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸が酵素ペルオキシダーゼの存在下で H₂O₂ により酸化され、蛍光を発する二量体を生成することを利用したフローインジェクション分析法を確立した。本法を用いて京都における大気及び降水中 H₂O₂ の季節変

化など動態解析を行い、気温、湿度及び日射量などの気象学的パラメーターや大気中のオゾンの結果もあわせて、大気中 H₂O₂ の発生機構について検討した⁹⁾。大気中 H₂O₂ の日変化では昼間の12:00~14:00の間に最大となり、夜間濃度は低かった。大気中 H₂O₂ の濃度範囲は0.19~5.3ppbv であり、昼間の濃度は夏季に高く冬季に低いという明確な季節変化が見られた。また、大気中 H₂O₂ 濃度は、日射量、紫外線量及び気温と正の相関関係があり、湿度とは負の相関関係があることがわかった。これらの結果より、大気中 H₂O₂ は主に光化学反応により生成すると推定できる。雨水中 H₂O₂ 濃度も夏季に高く冬季に低いという大気中 H₂O₂ と同様の季節変化を示した。また降雨時の大気中 H₂O₂ 濃度は晴天時と比較して低い値を示し、wash out 効果によって大気中の H₂O₂ が容易に雨水中に取り込まれ、特に夏期の雨水中硫酸イオンの生成に寄与することが明らかとなった。

京都における大気中 SO₂ 濃度と雨水中 SO₄²⁻ の加重平均濃度の年平均値及び9~12月の平均値を表1に示す。大気中 SO₂ の平均濃度は、1999年の3.4ppbと比較すると2000年は4.3ppbと高くなり、9月以降は5.1ppbとさらに増加し、雨水中 SO₄²⁻

表1 京都市における大気中 SO₂ 濃度及び雨水中硫酸イオン濃度の平均値 (1996-2002年)

年	大気中 SO ₂ 濃度 (ppb)		雨水中 SO ₄ ²⁻ の加重平均濃度 (μM)	
	年平均	9-12月平均	年平均	9-12月平均
1996	4.4	3.5	15.6	12.3
1997	4.2	3.3	13.7	7.7
1998	3.4	3.2	10.2	8.1
1999	3.4	3.3	10.8	9.7
2000	4.3	5.1	13.0	16.1
2001	4.8	4.8	15.3	14.7
2002	3.8	3.0	14.4	14.1

の加重平均濃度も同様に増加した。大気中 SO_2 濃度と雨水中 SO_4^{2-} 濃度には正の相関関係が見られ、大気中 SO_2 濃度が高くなった2000年9～12月の大気中 SO_4^{2-} 濃度及び雨水中 SO_4^{2-} 濃度と、その前年の同時期である1999年9～12月の値を比較すると、それぞれ1.5倍、1.7倍の増加であった。このように大気中 SO_2 濃度が高くなるとそれに比例して雨水中 SO_4^{2-} 濃度も高くなるのは、 SO_2 は水への溶解性が高く容易に酸化されるためと考えられる。大気中 SO_2 濃度が5 ppb以上の高濃度を示した月において、大気中 H_2O_2 濃度は、2000年9月が1.02ppb、2001年6月が1.98ppb、2001年7月が2.69ppbと他の年の同じ月と比較すると1/3～1/2の低い値となった。これらの月における気温、湿度及び日射量の気象条件はほぼ同程度なので、このような大気中 H_2O_2 濃度の低下は、大気中 H_2O_2 が高濃度の大気中 SO_2 と反応し SO_2 を酸化するためと推測でき、雨水中 SO_4^{2-} が大気中 SO_2 の増加に比例して増加することとも一致する。一方、大気中 NO_2 濃度と雨水中 NO_3^- 濃度にはこのような相関関係は認められなかった。これは、 SO_2 と異なり NO_2 は水に溶解しにくいいため、大気中 NO_2 濃度がそのまま雨水中 NO_3^- 濃度に反映しないと推測できる。これらの結果より三宅島噴火による SO_2 放出は、京都の大気中 SO_2 濃度増加だけでなく雨水中 SO_4^{2-} 濃度の増加にも大きな影響を与えていることが明らかとなった。

5. 終わりに

パッシブサンプラーは簡便で安価な上に高価な自動測定装置に匹敵する感度を有し、多地点同時測定が可能のため、この方法を適用することにより、これまでほとんど測定されていなかった京都の山間部での NO_2 、 SO_2 及び O_3 などの大気汚染物

質の挙動や起源を明らかにすることができた。さらに、これら大気汚染物質が土壌生態系や水系に及ぼす直接あるいは間接的な影響もわかってきた。また、ベンゼンなど有害な揮発性有機物質の大気環境中での挙動を求めるにもパッシブサンプラーは有用である。このような簡便な測定技術と気象条件などを考慮した汚染物質拡散の解析法を組み合わせることにより、さらに環境中での汚染物質の挙動や環境影響を明らかにすることができると考えている。

参考文献

- 1) 山田 武, 大野原基, 佐藤昌憲, 山田 悦, 環境科学会誌, 9, 211-219 (1996).
- 2) 山田 武, 大野原基, 山田 悦, 環境科学会 1995年会 講演要旨集, 2C05 (1995).
- 3) 山田 悦, 吉田大作, 胡 連春, 山田 武, 分析化学, 45, 1083-1088 (1996).
- 4) E. Yamada, M. Kimura, K. Tomozawa and Y. Fuse, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4141-4145 (1999).
- 5) E. Yamada, M. Kimura, K. Tomozawa and Y. Fuse, and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 1291-1297 (2000).
- 6) 風早康平、第43回大気環境学会年会講演要旨集、120-123 (2002).
- 7) 産業技術総合研究所 地質調査総合センター ホームページ、<http://www.aist.go.jp/GSJ>
- 8) SPEEDI 三宅島火山性ガス拡散シミュレーション、<http://des.tokai.jaeri.go.jp/incoming/miyake.html>
- 9) E. Yamada, K. Tomozawa, Y. Nakanishi and Y. Fuse, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 1385-1391 (2002).