

西暦 2000 年酸性雨国際学会の紹介

— 6th International Conference on Acidic Deposition —

川村 秀久*

西暦 2000 年酸性雨国際学会 (Acid rain 2000) が、平成 12 年 12 月 10 日 (日) から 16 日 (土) にかけて茨城県：つくば国際会議場で開催された。本稿では、この国際学会の概要と、ポスター発表した内容 (硫黄同位体の環境動態に関する研究) について紹介する。

1. 国際学会概要

1. 1. 酸性沈着に関する国際学会の歴史

西暦 2000 年酸性雨国際学会は、酸性沈着に関する第 6 回国際学会に相当する。この国際学会は、1975 年にコロンバス (アメリカ合衆国オハイオ州) で最初に開催された。その後、1980 年にサンデフィヨルド (ノルウェー) で、1985 年にムスコカ (カナダ) で、1990 年にグラスゴー (スコットランド) で、そして 1995 年にグーテンベルグ (スウェーデン) で開催され現在に至っている (図 1)。

この国際学会は、酸性雨問題に関する最新の研究成果の集約とその情報開示の役割を担っている。前回開催時には、環境の酸性化が未だに重大な環境問題の一つであることが結論されている。ヨーロッパや北米における酸性物質の沈着量は未だに critical load limit を超え、このことは各地で土壌の酸性化が進行しつつあることを意味している。さらに今後人口増加が予想されるアジア各国では、化

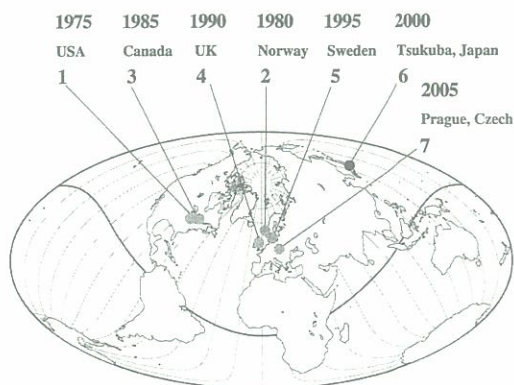


図 1 酸性沈着に関する国際学会開催地

石燃料の大量消費に伴い排出される多量の酸性物質の環境への影響と周辺各国への長距離輸送 (越境汚染) が懸念されている。そのため、継続的な研究・調査が様々な観点から必要になっている。

このような背景から、本国際学会がはじめてアジアで開催される意義は大きい。

1. 2. 西暦 2000 年国際学会

開会式は天皇皇后両陛下をお迎えし厳粛に開催された (12 月 11 日)。天皇陛下の開会のお言葉 (1. 3.) に続き、川口環境大臣、橋本茨城県知事が挨拶をされた。

研究発表は招待講演 4 件、基調講演 13 件および 13 のレギュラーセッションから構成され、4 日間にわたり開催された (12 月 11、

* (財)九州環境管理協会 分析科学部

12, 14 および 15 日)。35 カ国から約 700 名の研究者が参加し、オーラルとポスターを合わせ約 600 件の論文が発表された。これらの論文は、Water, Air, and Soil Pollution (130:1-1854, 2001) にまとめられている。

閉会式は第 7 回開催国であるチェコの組織委員とともに開催された (12 月 16 日)。

1. 3. 開会のお言葉

「西暦 2000 年酸性雨国際学会が、世界の国々から多数の専門家を迎え、ここつくば市において開催されることを誠に喜ばしく思います。

第 1 回の学会が 1975 年に米国で開かれて以来、これに続く 4 回の学会は欧米で催されてきましたが、6 回目の今回は欧米から遠く離れた日本で行われ、日本や近隣の国々の専門家も多数加わって、欧米とは異なる状況下にある酸性雨の問題も論じられることは誠に意義深いことと思われま

す。酸性雨という言葉は 1845 年に薬剤師ダクロスによって、そして、1872 年に英国の科学者スミスによって使われていることが知られていますが、早くから工業が発達し、石炭が大量に消費された英国では、18 世紀後半から酸性雨による被害が深刻化していました。当時の工場の周辺では森林は一面に枯れている状態だったと伝えられています。

一方、日本では工業化が比較的遅く始まったことに加え、自然の条件が酸性雨の被害を軽減するような働きをしてきたので、このことが専門家の間では注目されてはいても、深刻な問題として人々の意識に上るようになったのは、近年になってのことであると思います。したがって私が酸性雨について知りましたのは、日本の事例によってではなく、酸

性雨によりドイツの森林が大きな被害を受けたり、ノルウェーの湖の魚が死滅したという、外国の事例によってでありました。しかし近年、日本においても各地で森林の枯死が現れており、その原因はいまだ確定されてはおりませんが、酸性雨の影響が強く考えられています。日本は急峻な地形のために、活力ある森林を保持することによって災害から守られている面が強く、山が荒れることは、人々に大きな災害をもたらす危険性を意味しています。

酸性雨の問題は、今日世界中に広がっている問題として考えられなければならないものと思います。この問題に国境はなく、世界の異なる国々の専門家が一致協力して取り組むことが極めて必要なことでありま

しょう。今回の会議が実り多い討論を通して地球環境と人類の未来を守るため、大きな成果を収めることを期待するとともに、酸性雨対策の緊急性と重要性に対する人々の理解を深める一つの契機となることを願って開会式に寄せる言葉といたします。」

(宮内庁ホームページより引用)

1. 4. 研究発表

4 件の招待講演では、酸性雨問題の歴史、発生源、影響評価、現状把握および地域的傾向に関する概要が幅広く紹介された。

Dr. J.N. Galloway は、酸性雨の歴史的レビューを紹介された。環境の人為的酸性化を引き起こす原因となった産業革命、すなわち人類が技術革新と社会の近代化に必要なエネルギーを得るために化石燃料の大量消費を始めた時代から、現代に至るまでの地球規模の二酸化硫黄や窒素酸化物など酸性物質の動態について総括された (図 2)。

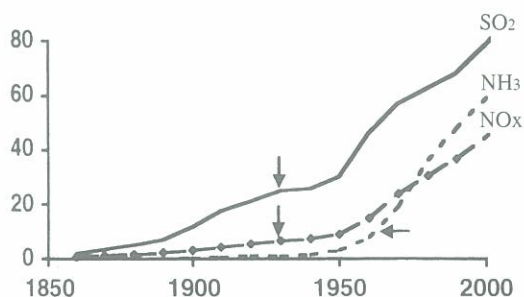
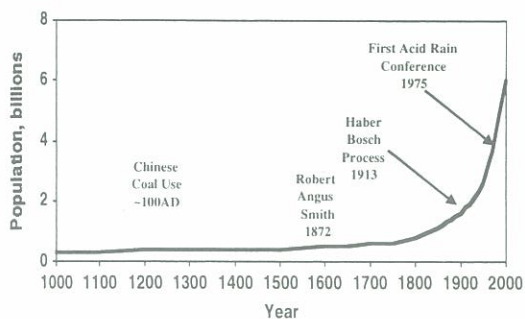


図2 地球規模の人口（上図）と酸性物質放出量（下図）の経年変化

下図の矢印は人為起源と天然（陸上）起源がおおよそ等しくなった時期を示す。

Dr. P. Brimblecombe は、科学技術や社会の発展に関連し酸性雨問題を年代を追って説明され、長期的展望をもって取組む必要性を力説された。

Dr. Satake は、人為的酸性化の歴史について紹介された。20世紀初期に足尾銅山での精錬に伴い引き起こされた大気・水質汚染や、日立銅山での大気汚染対策が示された。また、過去の大気汚染のレベルを再現する試みとして、樹木の入皮 (bark pocket) の化学分析とその結果について紹介された。この評価方法は、樹皮表面に付着した大気汚染物質がタイムカプセルの役割を果たす入皮に残留することを利用している (図3)。

Dr. R. Wright は、水質や土壌の酸性化の地理的または経年的傾向について、地球規模で紹介された。水質の改善は酸性化よりかなりの月日を要し、また修復過程で欠かせ

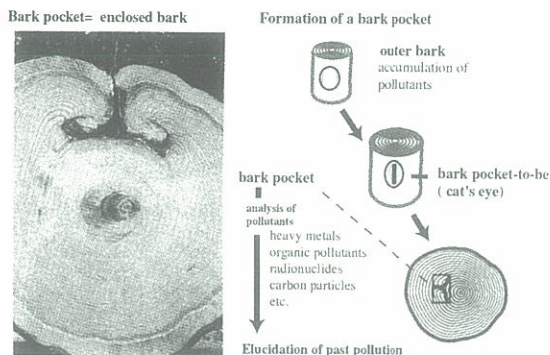


図3 入皮の形成

ない土壌の役割が非常に重要であることを強調された。さらに、窒素酸化物による酸性化の修復には、硫黄酸化物に比較しかなりの年月を要するとの見解を示された。

13件のレギュラーセッションでは、以下のタイトル区分で活発な意見交換が行われた。

- (1) 酸性汚染物質の発生と対策
- (2) 酸性汚染物質の移流・拡散と反応
- (3) 乾性・湿性沈着
- (4) 生物地球化学的物質循環
- (5) 陸水生態系への影響
- (6) 陸上生態系への影響
- (7) 生態系影響評価モデル
- (8) 生態系回復
- (9) 文化財及び人工物への影響
- (10) 分析手法とモニタリング手法
- (11) 環境教育における科学的アプローチ
- (12) 地域総合研究

1. 5. 印象

我が国の硫黄酸化物に起因する大気汚染は、1968年の大気汚染防止法の施行以降、低硫黄含量の化石燃料の利用と脱硫装置の普及により改善傾向にある。しかし、地球規模での人為的な環境の酸性化は未だに進行しつつ

あることを、今回の学会で再認識させられた。特に下記2点は今後の主要な研究テーマになると考えられた。

- ① アジア地域における硫黄酸化物の大気中への排出量の増大と越境汚染
- ② 窒素酸化物による酸性化(人口増加に伴い増大する食料需要に起因)

九州地方は中国大陸に近いこと、また農業・畜産が盛んであることから、①と②の両方についてそれらの環境への影響が懸念されると考えられる。

①に関連しポスター発表したの次で紹介する。

2. 硫黄同位体のポスター発表内容

2. 1. タイトル

九州で採取した大気中二酸化硫黄、エアロゾルおよび総降下物中硫酸イオンの硫黄同位体比(図4)

2. 2. はじめに

東アジア地域における化石燃料の消費量と、燃焼に伴い生成する硫黄酸化物や窒素酸化物の大気中への排出量は年々増加傾向にあることから、我が国ではそれらによる越境汚染が懸念されている¹⁾。そのため、局地的に生成し大気環境に負荷を与えるものと、長距離輸送され広域的に影響を及ぼすものについて、それらの寄与を把握することは非常に重要である。

大気中硫黄の発生源は天然起源と人為起源に大別され、天然起源は(1)海塩、(2)火山および(3)生物起源にさらに分類される。硫黄には4種類の安定同位体³²S、³³S、³⁴Sおよび³⁶Sが存在する。硫黄同位体比($\delta^{34}\text{S}$)は発生源試料に固有であることから、硫黄の環

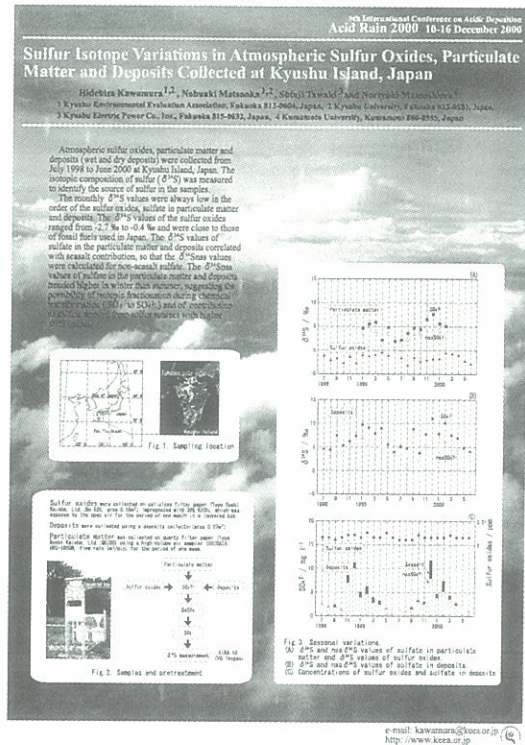


図4 ポスター(筆者が発表したもの)

境動態を探る指標になる。近年、日本海沿岸地域で採取された総降下物に含まれる非海塩起源硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値が、冬季に高く夏季に低くなる季節変動を示すことが報告されている²⁾。大陸で使用される石炭、特に揚子江以北で使用される石炭の $\delta^{34}\text{S}$ 値が高い値を示すため³⁾、大陸で石炭燃焼により排出された硫黄が、冬季に北西季節風により日本海沿岸地域に飛来し、沈着していることが推定されている^{4),5)}。

九州地方は大陸に最も近く、また桜島等の活火山があることなど、今までに報告されている日本海沿岸地域とは硫黄環境が異なる。本研究では福岡市で採取した大気中二酸化硫黄と、エアロゾルおよび総降下物に含まれる硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値を調べ、硫黄の起源推定を試みた。

2. 3. 実験

サンプリング：大気中二酸化硫黄と総降下物は、1998年7月から2000年6月にかけて毎月1ヶ月間採取した。エアロゾルは、1999年3月から2000年1月にかけて毎月中旬に1週間採取した。大気中二酸化硫黄は、アルカリろ紙に吸着させることにより採取した。アルカリろ紙は、30% (w/w) 炭酸カリウム水溶液をセルロース紙 (ADVANTEC : No. 526) にしみ込ませた後、乾燥させることにより調製したものである。アルカリろ紙は、百葉箱中で大気に暴露させた。総降下物 (乾性および湿性降下物) は、デポジットゲージに採取した。エアロゾルはハイボリュームエアサンプラー (SHIBATA : HVC-1000N, 流速 : $1\text{m}^3/\text{min}$) で、石英フィルター (ADVANTEC : QR-100) 上に捕集した。

前処理と $\delta^{34}\text{S}$ 測定：アルカリろ紙に採取した大気中二酸化硫黄は、はじめに蒸留水により硫酸イオンとして溶出させた。溶出液のpHを塩酸で2~3に調整した後、10% (w/v) 塩化バリウム水溶液を加え、硫酸イオンは硫酸バリウムとして沈殿させ回収した。エアロゾルに含まれる硫酸イオンも同じ手法により回収した。総降下物中の非溶解性成分は、メンブランフィルターでろ過して除去した。ろ液の一部を分取し、 Na^+ と SO_4^{2-} を定量した。ろ液の残りは加熱濃縮後、大気中二酸化硫黄やエアロゾルと同じ手法により、硫酸バリウムとして回収した。硫酸バリウムは二酸化ケイ素および五酸化バナジウムと混合後、熱分解して二酸化硫黄として回収し、硫黄同位体比測定に供した。硫黄同位体比は同位体比質量分析装置 (VG Isogas社製SIRA10) で測定した。同位体比は以下に定義される $\delta^{34}\text{S}$ を用いCanyon Diablo troilite (CDT) から

の偏差を千分率 (‰) で表した。

$$\delta^{34}\text{S} = [({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{sample}} / ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{CDT}} - 1] \times 1000$$

なお、測定精度はエアロゾルと総降下物中硫酸イオンの場合、 $\pm 0.2\%$ である。大気中二酸化硫黄の場合、 $\pm 1\%$ である。

2. 4. 結果と考察

大気中二酸化硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値の季節変化を図5に示す。 $\delta^{34}\text{S}$ 値の変動は比較的小さく、約 -2% を示している。この $\delta^{34}\text{S}$ 値は、国内で使用される石油に近い^{2), 3)}、起源は石油燃焼であると考えられる。

一方、総降下物の硫酸イオン濃度と、ナトリウム濃度から求めた非海塩起源硫酸イオン濃度は、冬季に高く夏季に低い季節変動が見られた (図6)。硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値は次式に示す海塩粒子寄与率 (f/%) と正の相関があった。

$$f = (\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-})_{\text{obs}} \times (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{sea}} \times 100$$

($\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$)_{obs} : 総降下物またはエアロゾル中イオン濃度比

($\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$)_{sea} : 海水中イオン濃度比
(Na^+ : 10.56g/kg,
 SO_4^{2-} : 2.65g/kg)

そのため、非海塩起源硫酸イオンの硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{NSS}}/\%$) を、海塩粒子寄与率 (f) と海水の $\delta^{34}\text{S}$ 値 (+20.3‰) から次式により求めた。

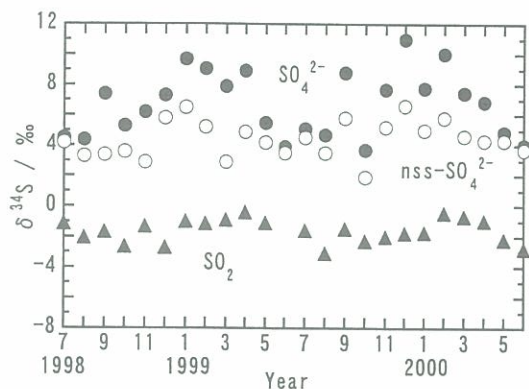


図5 大気中二酸化炭素と総降下物中硫酸イオンの硫黄同位体比

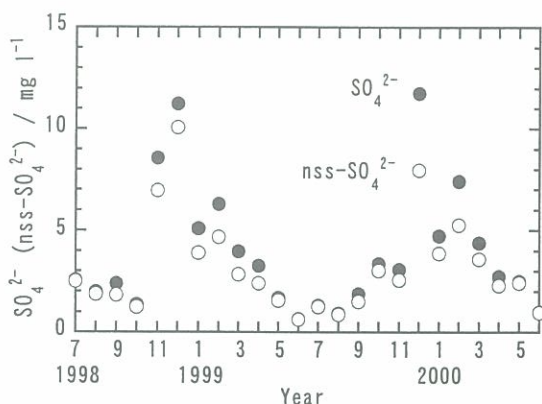


図6 総降下物の硫酸イオンと非海塩起源硫酸イオン濃度

$$\delta^{34}\text{Snss} = \left[\delta^{34}\text{S} - 20.3 \times (f/100) \right] / [1 - (f/100)]$$

$\delta^{34}\text{Snss}$ 値は冬季に高く夏季に低い季節変動を示した (図5)。エアロゾル中硫酸イオンの $\delta^{34}\text{Snss}$ 値も総降下物と同様に冬季に高く夏季に低い傾向を示した。エアロゾルと総降下物の $\delta^{34}\text{Snss}$ 値は、二酸化硫黄より高く、差異は冬季に大きくなる。冬季の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{Snss}$ 値は、同位体分別係数⁶⁾と大気中二酸化硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値から求めた推定値より高

いため、寒期に優先する不均一酸化反応に伴う同位体分別だけでは、冬季に観測された高い値は説明できないことが分かった。

硫酸イオンの $\delta^{34}\text{Snss}$ 値の季節変化は、日本海沿岸地域で観察されている傾向と同じである。大陸の石炭燃焼で発生した二酸化硫黄から生じた硫酸イオンが冬季に福岡へ長距離輸送され、冬季に $\delta^{34}\text{Snss}$ 値が高くなっていると考えられる。大気中二酸化硫黄は短い滞留時間を持ち、局地的な大気環境に影響を与えるため、大陸の石炭燃焼で発生した二酸化硫黄の福岡における大気中二酸化硫黄への寄与は小さいと考えられるが、二酸化硫黄が硫酸イオンに酸化されると寿命が長くなり長距離輸送される。さらに、長距離輸送される硫酸イオンには大陸内部の高い $\delta^{34}\text{S}$ 値を示す砂漠起源硫酸イオンも含まれると考えられる⁵⁾。

九州地方においても大陸から硫酸イオンが長距離輸送されている可能性を示す結果として注目される。

謝辞

本ポスター発表内容は、平成9年度から平成12年度にかけて実施した九州電力株式会社総合研究所委託研究業務「大気・水質汚染モニタリング評価手法に関する研究」の研究成果の一部である。総合研究所の環境・化学グループの方々には研究実施の際に様々な御指導を頂いた。また、九電産業株式会社の方々には硫黄同位体比測定でご協力頂いた。さらに、当協会の分析科学部の方々にはサンプリングをはじめとし様々な方面で大変お世話になった。ここに記して各位に深甚なる謝意を表す。

参考文献

- 1) Fujita, S. (1996) An Estimation for Atmospheric Sulfur Budget over the Japanese Archipelago. *Kankyo Kagaku Kaishi* 9, 185 - 199.
- 2) Ohizumi, T., Fukuzaki, N., Moriyama, N., Urushiyama, Y. and Kusakabe, M. (1991) Source of Sulfur in the Atmospheric Deposits in View of Sulfur Isotopic Variations - A Case Study in Niigata Prefecture, Japan -. *Nippon Kagaku Kaishi* 1991, 675 - 681.
- 3) Maruyama, T., Ohizumi, T., Taneoka, Y., Minami, N., Fukuzaki, N., Mukai, H., Murano, K. and Kusakabe, M. (2000) Sulfur Isotopic Ratios of Coals and Oils Used in China and Japan. *Nippon Kagaku Kaishi* 2000, 45 - 51.
- 4) Ohizumi, T., Fukuzaki, N. and Kusakabe, M. (1997) Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the sea of Japan. *Atmos. Environ.* 31, 1339 - 1348.
- 5) Motoyama, R., Yanagisawa, F., Kotani, T., Kawabata, A. and Ueda, A. (2000) Sulfur Isotope Ratio of Non Sea Salt Sulfate in Aerosol and Wet Deposition in Yamagata, Japan. *Seppyo* 62, 215 - 224.
- 6) Saltzman, E. S., Brass, G. W. and Price, D. A. (1983) The mechanism of sulfate aerosol formation : Chemical and sulfur isotopic evidence. *Geophys. Res. Lett.* 10, 513 - 516.