学位論文題名

都市活動に由来する還元性硫黄化合物の排出と その影響に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

地球規模の大気環境問題においては、硫酸エアロゾルやその前駆体となるガス状硫黄化合物が大きな役割を果たしている。ガス状硫黄化合物の中でも硫化カルボニル(COS)は、他のガス状硫黄化合物に比べて対流圏内での寿命が長いため、唯一成層圏にまで輸送され、成層圏の強い紫外線により硫黄原子が解離し、最終的には成層圏硫酸エアロゾルへと変化する。成層圏硫酸エアロゾルは、太陽放射を散乱することで地球温暖化に対し影響を与えるが、同時に成層圏オゾン減少の不均一反応の場として働くことから、オゾン層破壊に対しても影響を与えることが指摘されている。しかし、現在のところ、成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与の大きさについて十分に評価されていない。また、都市域、特に発展途上国の人間活動に伴う COS や COS の前駆体である二硫化炭素(CS2)の発生量が過小評価されていることが指摘されている。

以上のような背景から、本論文では、まず成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与について、最新の光化学的パラメータを用いてその寄与の大きさを評価した。次に、これまでほとんど評価が行われていない都市域における COS や CS₂ の発生源である下水処理場とゴミ埋立地について、硫黄化合物発生量の実測を行い、その結果をもとに国内及び世界全体での下水処理過程及びゴミ埋立による硫黄化合物の発生量の見積もりを行った。

第1章では、本論文の研究の背景と目的を述べている。

第2章では、全球の放射収支や成層圏のオゾン破壊に大きな影響を及ぼす成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与について、最新のパラメーターを用いた定常光化学モデル計算を行い、COS の分解に伴う成層圏への硫黄供給量について評価した。その結果、本研究で算出された成層圏への硫黄供給量は、従来の研究により得られた値の 2 から 5 倍大きな値であり、さらに、バックグラウンドの成層圏硫酸エアロゾルの濃度レベルを維持するために必要な硫黄供給量の 40~100%以上を占めることがわかった。このことから、成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与が無視できないことを明らかにした。

第 3 章では、COS を含む還元性硫黄化合物の各成分の測定法と、それらの合計である 全硫黄量の簡便な測定法を開発し、それぞれの測定法の性能評価と野外測定への適用につ いて述べた。各硫黄成分測定法では、加熱・冷却が容易で成分の吸着が少ないシリコスチ 一ル製の捕集管と、固体で扱いやすいドライアイスを用いて成分の濃縮を行った。この測定法の性能評価の結果、従来の、操作が複雑で野外測定への適用が困難な測定法と比べて、捕集効率や測定精度、成分の保存性などの点でほぼ同様の性能を有していることがわかった。また、全硫黄測定法は、様々な硫黄化合物が発生している下水処理場やゴミ埋立地での測定に適している方法であるが、本法の評価の結果、大気中の SO, 濃度換算で 0.2ppm 以上の空気に対して捕集効率がほぼ 80%以上となった。これらのことから、いずれの測定法も下水処理場やゴミ埋立地での硫黄濃度測定に十分適用ができ、さらに各硫黄成分測定法は都市大気中の COS や CS₂の濃度測定にも適用できることがわかった。

第 4 章では、第 3 章で評価した測定法を用いて野外測定を行った。都市内での COS や CS₂の挙動を調査するため行った北海道大学工学部(札幌市)での長期連続測定の結果、 大気中 COS の平均濃度は 512±86pptv (pptv; parts per trillion by volume; 10⁻¹²) であり、 これまで他の研究者により報告されている陸域での COS 濃度とほぼ同等の濃度が得られ た。また、CS₂の平均濃度は 27±17pptv となり、冬季に比べて夏季に濃度が増加し、さら にその変動も大きくなることがわかった。また、COS や CS2 の発生源として、国内で一 般的に稼働している有機物の少ないゴミを受け入れている埋立地の代表として札幌市内の Y 埋立地と、混合ゴミを受け入れている埋立地の代表として札幌市近郊の K 埋立地を対 象に硫黄化合物の発生量を測定した。その結果、ゴミ埋立地から発生している硫黄成分は 硫化水素(H2S)の割合が最も高く、また、いずれの硫黄成分も K 埋立地からの発生量が Y 埋立地よりも 2~4 桁大きかった。一方、下水処理場については、水処理過程と汚泥処 理過程の種々の単位処理操作毎に硫黄化合物の発生量を測定した。その結果、硫黄化合物 の発生量は、成分によりその傾向が異なるものの、水処理過程と汚泥処理過程のほとんど の単位処理操作で、K埋立地からの硫黄成分の発生量とほぼ同等の発生量であった。また、 水処理過程よりも汚泥処理過程の方が硫黄化合物発生量が大きく、中でも下水汚泥焼却に よる硫黄化合物の発生量が最も大きいことがわかった。

第 5 章では、第 4 章で得られた結果を元に、国内及び全球での下水処理過程及びゴミ埋立による硫黄化合物発生量の見積もりを行った。その結果、国内の下水処理過程からの COS と CS_2 の発生量は、両方の成分ともに $3\times10^6 gS/y$ と見積もられた。また、国内のゴミ埋立からの発生量は、COS が $9\times10^4 gS/y$ 、 CS_2 が $2\times10^4 gS/y$ となり、いずれの成分も混合ゴミを受け入れている埋立地からの発生量の寄与が大きいことがわかった。一方、全球の下水処理過程からの COS と CS_2 の発生量は、それぞれ $3\times10^7 gS/y$ 、 $2\times10^7 gS/y$ となり、全球のゴミ埋立からの発生量は COS が $5\times10^7 gS/y$ 、 CS_2 が $1\times10^7 gS/y$ となった。これらの値は、現在提案されている全球の他の発生源からの発生量に比べて、 $2\sim4$ 桁ほど低い値となっており、下水処理過程やゴミ埋立からの COS や CS_2 の発生は、全球規模ではそれほど寄与しないことが明らかとなった。

第6章では、本論文全体を要約し、得られた知見をまとめている。

学位論文審査の要旨

主査 教 授 太田幸 副 査 教 授 清水達雄 副 査 教 授 田中信 壽 副 杳 助教授 村尾直人

学位論文題名

都市活動に由来する還元性硫黄化合物の排出と その影響に関する基礎的研究

成層圏に存在する硫酸エアロゾル(硫酸微粒子)層は、日射を散乱することにより地球を冷却し、またフロンガス等による成層圏オゾンの破壊反応を促進している。このように成層圏エアロゾルは地球温暖化およびオゾン層破壊問題において重要な役割を果たしているが、近年その濃度が年に5%の割合で増加していると言われている。この硫酸エアロゾルは、主として対流圏から輸送された硫化カルボニル(COS)が紫外線により分解され、二酸化硫黄(SO_2)を経て硫酸にまで酸化されて粒子化したものであると言われているが、現在のところそのCOSによる硫酸エアロゾル生成への寄与の評価が不十分であり、またCOSとその前駆体である二硫化炭素(CS_2)の都市施設からの発生量が不明である。

本論文は、以上のような背景から、まず成層圏硫酸エアロゾル生成に及ぼす COSの寄与について算定を行っている。すなわち最新の光化学パラメータを用い、現状のオゾンの高度分布を用いて定常光化学反応モデル計算を行い、COSの光分解に伴う硫黄供給量を見積もり、その結果、成層圏への硫黄供給量として従来に比べて 2~5倍の大きな値を得た。この値は、現在見積もられているバックグラウンド成層圏硫酸エアロゾルの濃度レベルを維持するのに必要な硫黄供給量の40~120%に相当し、この結果から著者は、成層圏エアロゾルが対流圏から輸送されるCOSにより生成されていることを明らかにした。

次に著者は、都市域におけるCOSやCS2の発生源であり、これまで見積もられていない下水処理場およびゴミ埋立地からの発生量の実測を行った。そのためにまず、COSを含む還元性硫黄化合物の各成分の測定法と、さらにそれらの合計である全硫黄量の測定法を開発した。各硫黄成分測定法では、加熱・冷却が容易で成分の吸着の少ないシリコスチール製の捕集管を用い、固体で扱いやすいドライアイスにより硫黄成分の濃縮捕集を行い、実験室に持ち帰った後、硫黄成分を加熱脱離し、FPD ガスクロマトグラフにより各成分濃度を測定する手法を考案した。本測定法は、従来の操作が複雑で野外測定への適用が困難な測定法に比べて、捕集効率や測定精度、成分の保存性などの点でほぼ同等の性能を有しており、野外測定に適した優れた方法である。

一方著者は全硫黄測定法として、試料空気を加熱燃焼させ硫黄化合物をすべて SO₂に酸化した後、過酸化水素水に吸収させて硫酸に酸化しイオンクロマトグラフで硫酸イオン濃度を測定する方法を開発した。本測定法は、SO₂濃度換算で0.2ppmv (ppmv:体積比で10⁻⁶)以上の大気中全硫黄成分を80%以上の捕集効率で捕集し分析できる実用的な方法である。

以上の手法を用いて、著者は、還元性硫黄化合物濃度の野外測定と、発生源からの発生量測定を行った。まず北海道大学工学部キャンパスにおいて大気中 \cos 3よび \cos 2濃度の長期連続測定を行った。得られた \cos 6年平均濃度は \sin 72±86pptv(pptv:体積比で \sin 7-12)であり、これまで他の研究者により陸域で測定されたものと同程度の値となった。また \cos 8 の平均濃度は \cos 7±17pptv となり、冬季に比べて夏季に濃度が増加し、さらにその変動も大きくなることを明らかにした。

次に著者は、ゴミ埋立地および下水処理場からの還元性硫黄化合物および全硫黄の発生量測定を行った。有機物の少ないゴミを受け入れている札幌市内のY埋立地と、混合ゴミを受け入れている札幌市郊外のK埋立地での測定の結果、ゴミ埋立地から発生している硫黄成分は硫化水素(H₂S)の割合が最も高く、またいずれの硫黄成分もK埋立地からの発生量がY埋立地よりも2~4桁大きいという結果を得た。

さらに下水処理場での測定により、水処理と汚泥処理の両過程において、Kゴミ埋立地からと同程度以上の還元性硫黄化合物が発生していること、および水処理過程よりも汚泥処理過程からの発生量が多く、なかでも下水汚泥の焼却過程での発生量が最も多いという結果を得た。

以上の測定結果を基に著者は、国内およびOECD(経済開発協力機構)加盟国からの下水処理過程およびゴミ埋立による還元性硫黄化合物の発生量の見積もりを行った。その結果、国内の下水処理過程からのCOSとCS $_2$ の発生量は両成分ともに 3×10^6 gS/年と見積もられた。また国内のゴミ埋立による発生量は COSが 9×10^4 gS/年、CS $_2$ が 2×10^4 gS/年となった。

一方、0ECD加盟国の下水処理過程からの $COS \geq CS_2$ の全発生量は $COS \dot{m}3 \times 10^7 gS/$ 年、 $CS_2 \dot{m}2 \times 10^7 gS/$ 年となり、ゴミ埋立による全発生量は $COS \dot{m}2 \times 10^7 gS/$ 年、 $CS_2 \dot{m}5 \times 10^6 gS/$ 年 となった。これらの値は、現在提案されている地球全体での他の発生源からの発生量に比べて $2\sim5$ 桁ほど低い値となっており、0ECD加盟国全体の下水処理過程やゴミ埋立からの $COS \dot{m}CS_2$ の発生は、地球全体からの発生量にはそれほど寄与していない。しかし開発途上国においては、生活排水は垂れ流し状態にありゴミも野積み状態にあることから、還元性硫黄化合物の発生量は本研究における国内での実測値とは比べものにならないほど多いと予想される。またこれら途上国の大部分は熱帯域に位置するが、COS の成層圏への輸送は熱帯地域での大規模対流により行われることから、著者は、途上国で大量に発生している $COS \dot{m}3 \times 10^7 gS/$ 年、 $CS_2 \dot{m}3 \times 10^7 gS/$ 年、 $CS_2 \dot{m}4 \times 10^7 gS/$ 年、 $CS_2 \dot{m}4$

これを要するに、著者は、成層圏硫酸エアロゾル層が対流圏から輸送されるCOSにより 生成されていることを明らかにし、また下水処理場およびゴミ埋立地からの還元性硫黄化 合物の発生量の実測を初めて行って、都市活動に由来する還元性硫黄化合物が成層圏硫酸 エアロゾル層の生成に及ぼす寄与を定量的に明らかにしており、環境工学の発展に貢献す るところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。