

学位論文の要旨

| | |
|--------|--|
| 氏名 | 丸本 幸治 |
| 学位論文題目 | 人間活動および天然の放出源が大気中水銀濃度に与える影響と大気中水銀の湿性沈着過程に関する研究 |

本論文は、広域大気汚染物質として認識されている水銀（Hg）の放出源、並びに輸送と沈着現象について、調査、研究した成果をまとめたものである。

第1章は、本研究を遂行する上での背景と目的について述べた。日本を含む東アジア地域は、大気中への人為的なHg放出量が多い地域である。しかしながら、その影響を評価するための観測データは不足している。本研究では、日本国内において大気および降水中のHgを観測することにより、国内外におけるHg放出源の影響を評価し、大気中Hgの輸送および沈着の過程を明らかにすることを目的とした。

第2章では、日本国内で人為的なHg放出が最も多い地域の一つである首都圏において、大気中Hgの濃度変動要因の解析と水銀以外の化学成分の観測データを用いた多変量解析により、Hgの放出源と湿性沈着現象について調べた。大気中の粒子状Hgと降水中Hgの主要な放出源として観測地点周辺のごみ焼却施設が導き出された。また、大気中の粒子状Hg濃度には、気温変動に伴うごみ焼却粒子へのガス状Hgの分配が影響し、大気中Hgの降水への取りこみには粒子状Hg以外にもガス状二価Hgが寄与していることがわかった。一方、大気中のガス状Hgは、周辺のごみ焼却施設や工業地帯等から放出されるHgおよび地表（土壌）からのHg放出の影響を受けて濃度が変動していることがわかった。

第3章では、首都圏では高濃度のHgを含む土壌を有する工場跡地等が点在し、それが大気中Hgの主要な放出源となっている可能性があることから、土壌からのHg放出に着目した。関東地方の裸地土壌と森林土壌を対象に、Hg放出フラックスの現地観測と室内で

のパラメータ実験を実施した。その結果、高濃度のHgを含有する土壌ほど大気へのHg放出フラックスが大きいことがわかった。また、温度、日射量、土壌水分量、土壌中有機物の質と量のそれぞれが放出フラックスに影響することが確認された。とりわけ、温度の影響が大きかった。そのため、Hgフラックスは地表面温度のみをパラメータとした簡単なモデルで表現できることがわかった。このモデルを用いて、2002年1年間の地表面温度の推定値から計算したHg放出量は、年間38~300 $\mu\text{g m}^{-2}$ であった。この量は関東地方南部の人為放出源からのHg排出量約200 $\mu\text{g m}^{-2}$ と同程度であることから、土壌表面からのHg放出が大気中Hgにとって重要な放出源であることが明らかとなった。

第4章では、国外で放出された物質の長距離輸送による影響に着目した。すなわち、アジア大陸からの物質輸送の影響を受けやすい日本海側の松江市において、大気および降水中のHg濃度と他の化学成分、並びにアジア大陸由来物質の指標となる鉛同位体比を観測した。松江市では、冬季および春季の黄砂時には鉛同位体比が他の季節よりも高くなり、アジア大陸の大気中における観測値に近づいた。これらの時期には、大気中の粒子状Hg濃度が高く、Hgの湿性沈着量も多かった。また、大気中の粒子状Hg濃度は大陸由来物質の影響を強く受ける鉛や非海塩性硫酸イオンの濃度と有意な正の相関関係がみられた。得られた観測データをもとに、金属の地殻に対する濃縮係数や大気-降水間における洗浄比を用いた解析を行なった。その結果、松江市では夏季に大気中のガス状二価Hgの降水への取り込みが支配的になるが、冬季に湿性沈着する水銀の大部分が大気中の粒子状Hgに由来しており、その多くは大陸からの長距離輸送によって供給されていると推察された。

第5章は、本研究で得られた結果をまとめ、大気中のガス状Hgおよび粒子状Hg、並びに降水中のHgについて、それらの濃度変動に影響する国内の放出源や国外からの物質輸送の影響、並びに大気中Hgの湿性沈着過程を総括した。

論文審査の要旨

| | | | |
|--|----------|-------|-------|
| 報告番号 | 理工論 第58号 | 氏名 | 丸本幸治 |
| 審査委員 | 主査 | 富安 卓滋 | |
| | 副査 | 大木 公彦 | 松山 明人 |
| 学位論文題目 人間活動および天然の放出源が大気中水銀濃度に与える影響と大気中水銀の湿性沈着過程に関する研究 (Study on Contribution of Anthropogenic and Natural Emission Sources to Mercury Concentration in Atmosphere and Wet Deposition Process of Atmospheric Mercury) | | | |
| 審査要旨 | | | |
| <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は広域大気汚染物質として認識されている水銀 (Hg) の放出源、並びに輸送と沈着現象について、調査・研究した成果をまとめたもので、全文5章より構成されている。</p> <p>第1章は序論である。第2章では、日本国内の首都圏において、大気中Hgの濃度変動要因の解析と水銀以外の化学成分の観測データを用いた多変量解析によりHgの放出源と湿性沈着現象について調べ、大気中の粒子状Hgと降水中Hgの主要な放出源として、観測地点周辺のごみ焼却施設を導き出すとともに、大気中の粒子状Hg濃度には、気温変動に伴うごみ焼却粒子へのガス状Hgの分配が影響し、大気中Hgの降水への取りこみには粒子状Hg以外にもガス状二価Hgが寄与していることを明らかにした。その一方で、大気中のガス状Hgの濃度変動には、地表(土壌)からのHg放出の影響も無視できないことを示した。第3章では、土壌からのHg放出に着目し、関東地方の裸地土壌と森林土壌を対象に、Hg放出フラックスの現地観測と室内でのパラメータ実験を実施し、高濃度のHgを含有する土壌ほど大気へのHg放出フラックスが大きいこと、温度、日射量、土壌水分量、土壌中有機物の質と量のそれぞれがフラックスに影響するが、温度の影響が最も大きいため、地表面温度のみをパラメータとした簡単なモデルでフラックスを表現できることを示した。このモデルを用いて、2002年1年間の地表面温度の推定値から計算したHg放出量は、関東地方南部の人為的Hg排出量と同程度であり、大気中Hgにとって土壌表面は重要な放出源であることを明らかにした。第4章では、アジア大陸からの物質輸送の影響を受けやすい日本海側の松江市において、大気および降水中のHg濃度と他の化学成分、並びにアジア大陸由来物質の指標となる鉛同位体比を観測した。松江市では、冬季および春季の黄砂時には鉛同位体比が他の季節よりも高くなり、アジア大陸での観測値に近づいた。これらの時期には、大気中の粒子状Hg濃度が高く、Hgの湿性沈着量も多かった。また、大気中の粒子状Hg濃度は大陸由来物質の影響を強く受ける鉛や非海塩性硫酸イオンの濃度と有意な正の相関関係がみられた。得られた観測データをもとに、金属の地殻に対する濃縮係数や大気-降水間における洗浄比を用いた解析を行なった結果、夏季に大気中のガス状二価Hgの降水への取り込みが支配的になるが、冬季に湿性沈着する水銀の大部分が大気中の粒子状Hgに由来しており、その多くは大陸からの長距離輸送によって供給されていると推察された。第5章は、総括である。</p> <p>□</p> <p>以上本論文は大気中水銀の放出と沈着に関する研究であり、継続的で詳細な観測データをもとに、日本国内外における水銀放出源の影響を評価し、大気中水銀の輸送沈着の課程を明らかにした。これは、水銀の環境挙動を解明する上で重要な知見であり、環境化学分野の発展に大きく寄与するものである。</p> <p>よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。</p> | | | |

学力確認結果の要旨

| | | | |
|---|----------|-------|-------|
| 報告番号 | 理工論 第58号 | 氏名 | 丸本 幸治 |
| 審査委員 | 主査 | 富安 卓滋 | |
| | 副査 | 大木 公彦 | 松山 明人 |
| <p>平成22年7月21日13時30分から行われた学位論文発表会において、学位論文の内容が説明され、その後以下に示すような質疑応答が行われた。いずれについても満足すべき回答を得ることができた。</p> <p>〔質問1〕環境中におけるメチル水銀生成のメカニズムはどのようなものかと考えられるか。 〔回答1〕一般的には、底質中の微生物、特に硫酸還元菌の働きによってメチル水銀が生成するという報告が多い。硫酸還元菌は無酸素もしくは低酸素環境下に存在するのが一般的だが、酸素のある環境でもメチル化は起こるため、他の微生物または化学的な反応による生成機構も考えられる。</p> <p>〔質問2〕火山性地層から放出される水銀について調査されている事例はあるか。 〔回答2〕花崗岩を母材とする土壌中の水銀量を調査した報告がある。それによると、西日本の花崗岩は東日本のそれに比べて水銀濃度が低く、これは西日本の気温が高いことにより、土壌中の水銀がより多く気化したためであるという解釈がなされている。</p> <p>〔質問3〕土壌からの水銀放出によって土壌中の水銀濃度が変動すると考えてよいか。 〔回答3〕本研究において推計した土壌から放出される水銀量は、土壌表面に存在する水銀量の数%であり、土壌中の総水銀濃度の変動を捉えるには至らない少ない量であった。過去の報告では、土壌を100℃に熱して気化する水銀を揮発性水銀、残った水銀を非揮発性水銀と定義して分別定量した例がある。その結果では、夏季に採取した土壌中の揮発性水銀の量が冬季に比べて減少している、つまり揮発性水銀が温度の高い夏季に気化して大気中に放出されていることが明らかとなっている。</p> <p>〔質問4〕土壌からの水銀放出は金属水銀の蒸発と考えるとよいのか。それとも他の放出機構があるのか。 〔回答4〕土壌中でもともと金属水銀として存在していたものが蒸発する機構もあるが、土壌からの水銀放出フラックスと温度との関係を解析した結果から、土壌中の二価水銀化合物が還元されて金属水銀となり、それが蒸発する機構もあると考えられる。この反応には土壌中有機物も関係していると推察される。</p> <p>〔質問5〕大気中のガス状二価水銀はイオンとして存在しているわけではなく、化合物として存在していると考えられるが、その化学形にはどのようなものかと考えられるか。 〔回答5〕物理化学的な性質から塩化水銀(HgCl₂)が想定されている。しかし、ガス状金属水銀からガス状二価水銀への酸化反応にはオゾンが関係しており、その場合に生成する二価水銀化合物は酸化水銀になると思われる。酸化水銀から塩化水銀に変化する過程は明らかでないが、大気中には海塩由来の塩化物が多く含まれることから、それが塩化水銀生成のための塩素の供給源になっている可能性がある。</p> <p>〔質問6〕大気中のガス状二価水銀の生成は気相反応と液相反応のどちらか？ 〔回答6〕大気中での反応を想定した模擬実験では、気相および液相ともに金属水銀の感化反応が起こることが知られている。また、液相では次亜塩素酸による金属水銀の酸化反応も報告されている。</p> <p>〔質問7〕ダイオキシン特別措置法の施行による環境対策設備の充実が、大気中水銀濃度の改善に寄与しているとの解釈が示されたが、どのような環境対策設備の導入が水銀排出量の抑制に効果があったのか。 〔回答7〕ダイオキシン特別措置法の施行によって首都圏のごみ焼却施設等には低温バグフィルターやアルカリ洗煙装置が導入された。このうち低温バグフィルターでは、排ガス中の粉塵がより効率的に除去され、それにガス状水銀が吸着する形で水銀の排出量抑制につながったのではないかと考えている。</p> <p>なお、語学力については、専門に関する学術論文の英文和訳の課題を与え、適切な和訳がなされていることを確認した。よって審査委員会は、申請者が博士(理学)の学位を与えるに十分な学力と見識を有するものと判定した。</p> | | | |