

## 5. 二酸化硫黄を出す賢沢

### 二酸化硫黄の毒性

硫黄には硫化水素、単体硫黄、二酸化硫黄、無水硫酸など色々の酸化状態の化合物があります。二酸化硫黄は硫化水素または単体硫黄を燃焼すると発生しますが、金属硫化物を空気中で高温に加熱しても発生します。二酸化硫黄は硫黄を含む化石燃料（石炭、石油）の燃焼によっても発生する大気汚染の主要物質であるとともに、酸性雨の主要原因物質でもあります。無色不燃性の二酸化硫黄は分子量 64.06、気体密度  $2.927\text{gdm}^{-3}$ 、凝固点 $-75.5$ 、沸点 $-10$ などの物性を持ち、酸化バナジウムなどの触媒により無水硫酸まで酸化されます。二酸化硫黄と無水硫酸はそれぞれ  $\text{SO}_2$  および  $\text{SO}_3$  の分子式を持つために、この 2 種類の気体を総称して SOX あるいは  $\text{SO}_x$  と呼んでいます。無水硫酸は水によく溶けて、最も強い酸としてよく知られている硫酸になります。また、二酸化硫黄は亜硫酸ガスとも呼ばれ、同じように非常に水によく溶け、亜硫酸となって強い酸性を示します。さらに亜硫酸は強い還元性を示しますから、容易に酸化されて硫酸に変化してゆきます。このため、二酸化硫黄は硫酸製造の原料のほか、殺菌剤、漂白剤、還元剤などに使用されています。

生物は多くの水を含んでいますので、SOX の気体と接触するとそれぞれ亜硫酸あるいは硫酸になりますから、その強い酸性により生体組織を破壊してしまいます。窒息させるような強い刺激臭のある、腐食性の気体でほとんど全ての生物にとって強い毒性を示します。ウサギやマウスは 10ppm で 90 日間曝露してもほとんど影響を受けませんが、植物では 1ppm 以下でも光合成が阻害されます。高濃度の障害を受けると、葉に白色や褐色の斑点ができたり、落葉したりします。人では結膜炎を引き起こしたり、上気道を冒すために咳や呼吸困難、胸痛などの症状を引き起こします。慢性中毒になると気道狭窄による喘息のような症状が生じ、高濃度の吸収では肺浮腫、声門浮腫のために死亡することもあります。大気の汚染に係る環境基準では、二酸化硫黄は 1 時間の 1 日平均値が 0.04ppm 以下であり、かつ、1 時間値が 0.1ppm 以下であることとされています。

第 4 章で示したように、一般に、多くの金属元素を含む物質はイオンとして水に溶けますが、金属イオンとその相手となる陰イオンの性質により、表 4 - 4 に示すように水に対する溶け易さは異なります。金属イオンと硝酸あるいは塩酸で生成する硝酸塩や塩酸塩は非常によく水に溶けますが、硫酸やりん酸や炭酸の塩類はあまり溶けません。また、ほとんどのカリウム (K)、ナトリウム (Na) などのアルカリ金属の塩類はよく水に溶けますが、マグネシウム (Mg) やカルシウム (Ca) やバリウム (Ba) などのアルカリ土類金属の塩は若干溶解性が悪くなります。さらに、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) の塩類はかなり溶け難くなります。金属のイオンの相手となる陰イオンの組み合わせが替わることにより、金属の塩類が水溶液から結晶として沈殿してきます。地球の誕生当時に大気中に多量に存在した二酸化炭素が海中に含まれていたカルシウムイオンにより炭酸カルシウムの形で沈殿して、堆積岩中に移動して行きました。同様に、カルシウムイオンを含む水に二酸化硫黄や無水硫酸が溶け込むときに白色の硫酸カルシウムの沈殿が起こります。生じた沈殿は時として石膏と呼ばれる堆積岩に成長してゆきます。

伊豆七島の三宅島は 2001 年 8 月 26 日に噴火を始めましたが、1 ヶ月後には噴火の最盛期に

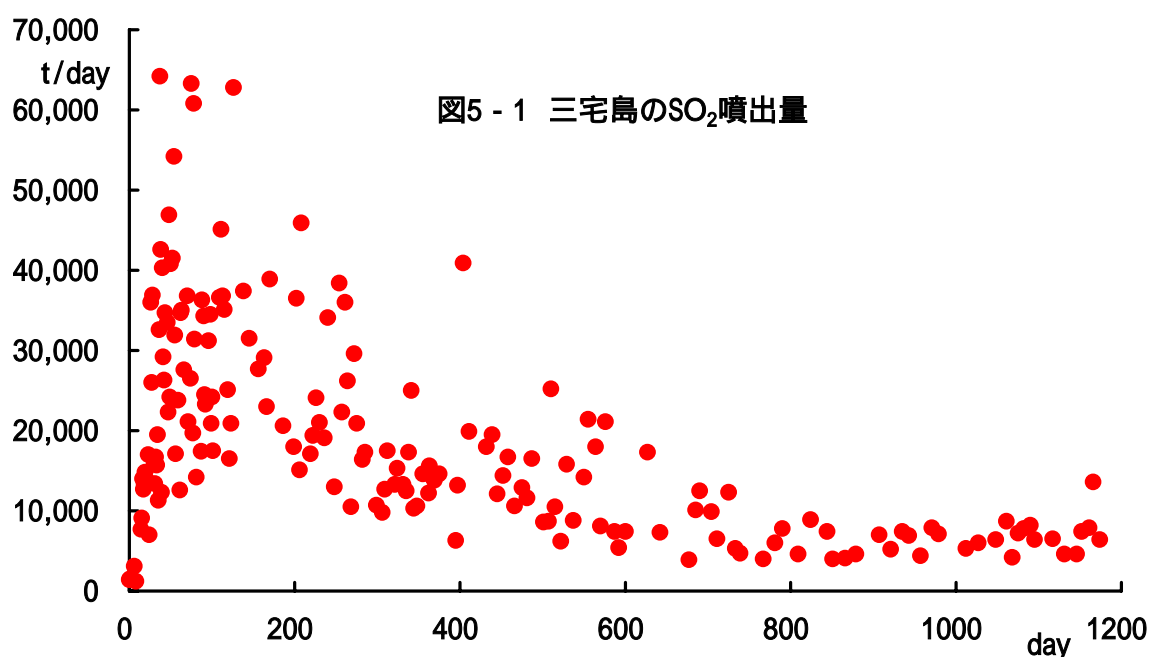


図5 - 1 三宅島のSO<sub>2</sub>噴出量

なり、1日に60,000トンもの二酸化硫黄を噴出しました。気象庁では三宅島から噴出した二酸化硫黄の量を毎日のように観測し、報告していますので図5-1にまとめました。2001年10月の最盛期には、風に乗って300kmも離れた神奈川県や静岡県にまでしばしば二酸化硫黄を含む気団が流れてきました。そのため、三宅島の全島民は島の外に避難し、その後1200日にわたって島外生活を余儀なくされました。現在では火山活動もかなり沈静化してきましたが、それでも未だに毎日5000トン程度の二酸化硫黄を噴出しています。噴火が始まってから三宅島が噴出した二酸化硫黄の総量は1650万トンと見積もられていますが、このほとんど全ては雨などに洗われて海に溶け込み石膏などとして沈殿していったものと思われます。三宅島ほどに多量ではありませんが、2004年9月1日に噴火を始めた浅間山も二酸化硫黄を毎日4000トン程度噴出しています。

このように世界中の火山では地殻中の金属硫化物が高温で地上に噴出するときに空気や水により酸化されて、二酸化硫黄を多量に放出します。そのため多くの火山の周辺では石膏などの金属の硫酸塩が多量に堆積し、地下水も硫酸イオンを多く含むためしばしば若干酸性を示します。特に温度の高い地下水は多くの硫酸イオンを溶かし込み、硫酸泉あるいは明礬泉と呼ばれる温泉になって湧き出しています。群馬県の草津温泉の成分はカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの塩酸塩と硫酸塩のほかに多量の硫酸を含んでいますから、ほとんど全ての生物が棲息できないほどに高い酸性の約pH2を示しています。そのため多くの病原菌を殺菌する効果があり、古くから万病に効く温泉としてよく知られるようになっています。

### 硫黄のおまけ付き石油

東京工業品取引所の調べによると表5-1で分かるように、1973年に日本に輸入された石油は2.9億kLでした。間もなく起こった第1次オイルショックにより石油の消費量は20%近くも激減しましたが、まだ2億kL以上の石油を輸入しています。このように大量に輸入される石油は、その原産地により含まれる硫黄分の量が0.1%から2.6%まで大きく異なります。2001

年度に日本が輸入した石油は表 5 - 2 に示すようにサウジアラビア、アラブ首長国連邦などの主に中東産油国から約 2.4 億 kL ですが、その石油には平均して 1.2% 程度の硫黄分を含んでいました。この硫黄分の含有率と石油の総輸入量から計算すると、年間 290 万トンの硫黄もついでに輸入してしま

うこととなります。硫黄分を除去する処理をしないままにこの石油を全て燃焼したとすれば、当然含まれている硫黄分は 570 万トンの二酸化硫黄として大気中に放出されることとなります。

1950 年代までは多量に含まれる硫黄分を除去する処理をせずに、自動車や火力発電の燃料にしていました。その当時、大分、岡山、千葉など多くの臨海地帯に石油コンビナートが建設されましたが、三重県の四日市市にも三菱モンサントが中心になって大きな石油コンビナートが建設されました。石油コンビナートでは輸入された原油をガソリン、ディーゼル油、灯油、重油など色々の溜分に製油し、揮発性の高い部分はパイプで隣接する別の化学工場に送られ、ポリエチレンなどの化学製品の原料として供給されていました。また、重油はパイプで隣接する火力発電所に送られ、燃料として用いられました。このような石油を中心とした複合的工場群では、多量の硫黄分が燃焼され二酸化硫黄として大気中に排出されていました。1959 年ごろから、工場群に近い四日市市では大気中の二酸化硫黄の濃度がかなり高くなってきました。四日市市の住民が呼吸するたびに二酸化硫黄が肺の中に入り硫酸となって、肺の組織を破壊す

表 5 - 1 年度別石油輸入量

年度	石油輸入量 ( kL )
1973	288,609,000
1990	238,480,000
1996	216,822,000
1997	209,231,000
1998	206,442,000
2000	254,604,000
2001	239,784,000
2002	241,898,000

表 5 - 2 日本の石油輸入量とその硫黄含有量

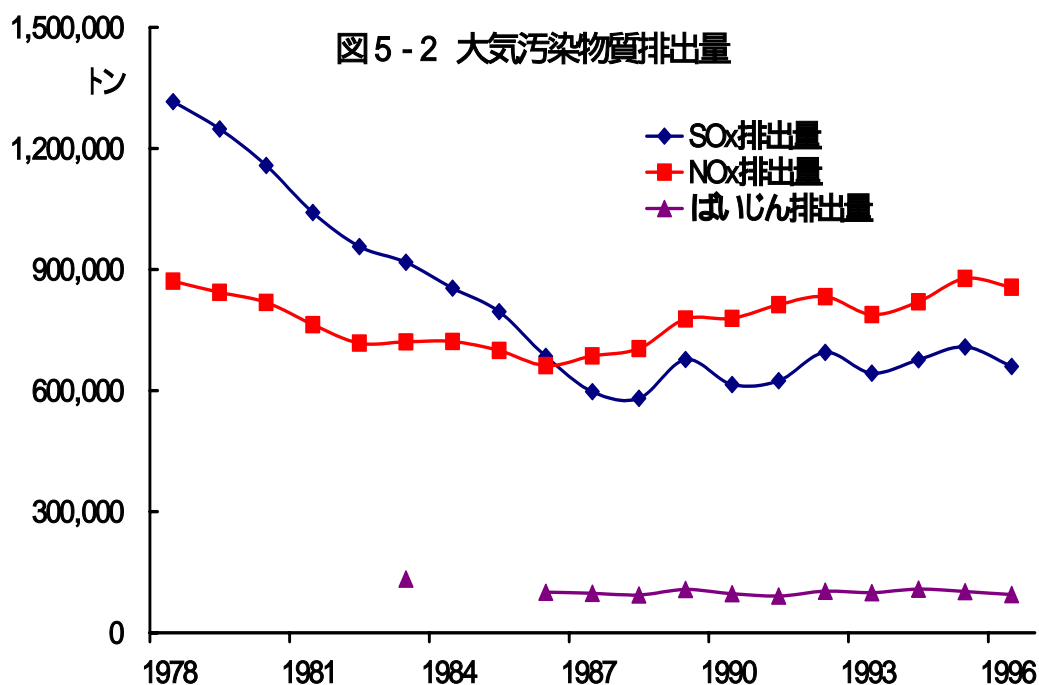
原産国	輸入量	輸入比率	平均硫黄分	硫黄含有量	SO <sub>2</sub> 重量
	kL	%	%	t	t
サウジアラビア	53,365,000	22.3	2.098	796,000	1,592,000
クウェート	17,219,000	7.2	2.600	318,000	637,000
イラン	29,874,000	12.5	1.650	351,000	701,000
イラク	12,433,000	5.3	2.510	222,000	444,000
カタール	25,594,000	10.7	1.850	337,000	673,000
アラブ首長国連邦	57,200,000	23.9	1.440	586,000	1,172,000
オマーン	14,402,000	6	1.070	111,000	219,000
インドネシア	10,391,000	4.3	0.090	7,000	13,000
中国	4,046,000	1.7	0.130	4,000	7,000
その他	14,511,000	3.5	1.235	127,000	255,000
合計	239,784,000		1.195	2,857,000	5,714,000

るようになってゆきました。結果として、喘息に罹る四日市市の住民が急増しましたので、四日市喘息と呼ばれ、大きな公害問題にまで発展してゆきました。

他方、イギリス、フランス、ドイツなどの西ヨーロッパの工業地帯でも、多量の石油が消費されていまして、付随して多量の二酸化硫黄が大気中に放出されていまして。この二酸化硫黄は風に乗って東に流れ、雲の中の水滴に溶け込んで希硫酸を含む酸性の雨となり、ドイツ南部地方に降り注ぎました。黒い森を意味するシュバルツバルトと呼ばれるドイツ南部地方は古くから深い森に覆われていまして、硫酸を含む酸性雨により森の荒廃が急激に進み、国境を越えたヨーロッパの大問題に発展しました。

ガソリンやディーゼル油の中に含まれていた硫黄分も自動車が走り回る間に、二酸化硫黄を含む排気ガスとして道路に撒き散らしていまして。この二酸化硫黄は空気より比重が2倍ほど重いため、交通量が多く盆地のような地形の道路でSOxの濃度の特に高くなる傾向がありました。東京都新宿区柳町の交差点はこの条件に合致していたため、付近の住民はしばしば排気ガスによる目の異常を訴えることになりました。そこで東京都や環境庁が毎日定期的に大気中のSOxの濃度を測定し、その値が高くなる気象条件の時には注意報を発令するようになりました。

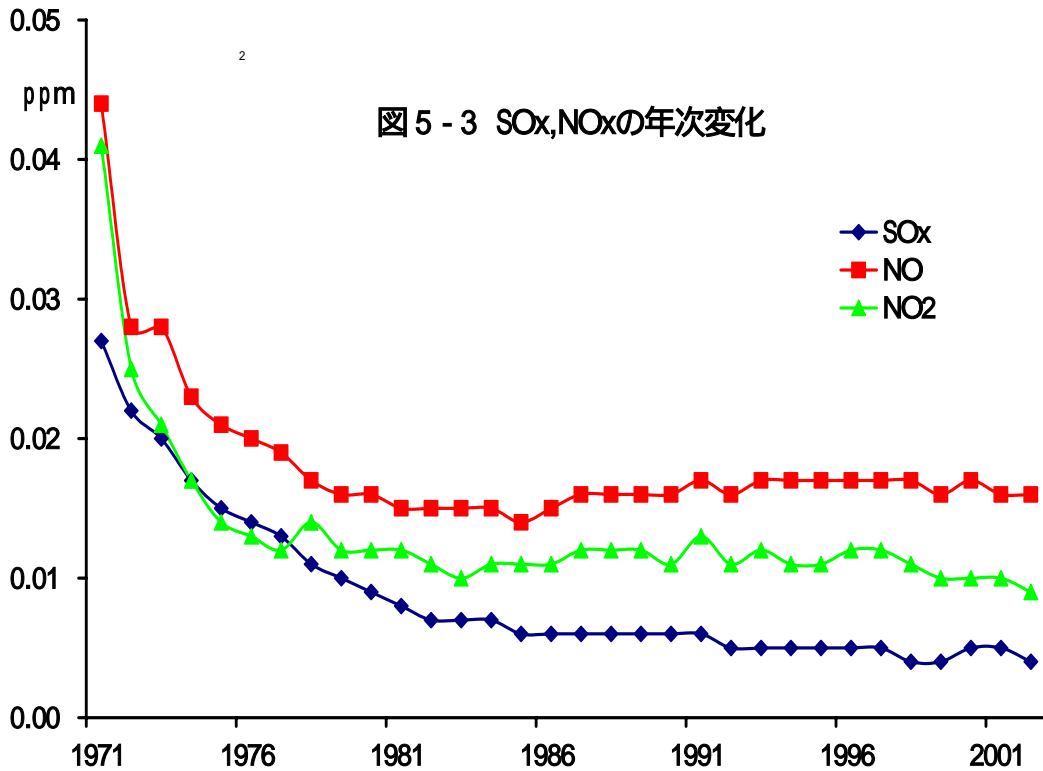
さらに、1967年に公害対策基本法が制定され、工場内で公害物質を処理することを企業は義務付けられました。これに伴い、自動車エンジンの改良や石油精製の折に硫黄分を取り除く処理などの努力がなされ、二酸化硫黄の排出はかなり抑えられるようになりました。図5-2には環境省が報告している日本国内におけるSOxの排出量の年次変化を示しておきますが、これによると1980年代の後半からは石油に含まれる硫黄分の約90%が取り除かれるようになりま



したが、未だに10%ほどが大気中にSOxとして排出されています。近年日本国内で排出されているこの約60万トンの二酸化硫黄は、三宅島で噴火以来放出されてきた1650万トンの二酸化硫黄に比べれば極めて少なく、現状が維持される限りは余り問題視する必要がないように思います。環境省の報告による大気中のSOx濃度の年次変化においても図5-3に示すように、1980

年代後半からは 0.005ppm 以下に落ち着いています。

このように考えてくると、全世界が日本国内程度の二酸化硫黄の排出基準を守ることは技術的に可能であり、二酸化硫黄の排出という観点からは現在の石油の使用量は余り人類の贅沢には当たらないこととなります。



### 硫酸製造と硫黄鉱山の閉山

明治維新以来、日本は工業立国を目指していましたが、自給の出来る工業原料は石灰石と硫黄と品質の悪い石炭に限られると考えられていました。火山の多い日本国内には岩手県の松尾鉱山や北海道阿寒地方の安田硫黄山などのように、多くの硫黄鉱山が点在していました。産出した硫黄を二酸化硫黄に酸化し、さらに、酸化バナジウムを触媒として無水硫酸まで酸化して、水に吸収させて硫酸を製造していました。硫酸はもっとも強い酸の一種ですから、極めて重要な工業薬品として安価に大量に生産されています。また、加硫といい、ゴムあるいは類似の高分子化合物に硬度と強い弾性を持たせるために、硫黄を多量に加えます。このように工業的に重要な硫黄の需要に対応すべく、多くの硫黄鉱山が活発に硫黄を産出していました。

しかし、1950年代からの技術革新により石炭の需要が減り、石油がエネルギーの源として取って代わるようになりました。そのため、大量の石油が輸入されるようになり、石油のおまけとして硫黄も多量に輸入することになってしまいました。日本が輸入している石油はサウジアラビア、アラブ首長国連邦などの主に中東産油国から約 2.4 億 kL ですが、その石油は平均して 1.2% 程度の硫黄分を含んでいます。この硫黄分の含有率と石油の総輸入量から計算すると、年間 290 万トンの硫黄を石油のおまけとして輸入してしまうことになります。近年ではその約 90% に相当する硫黄分を石油から除去する処理を行っていますから、除去された硫黄分は年間

250万トンに昇ります。2001年度に日本で生産された硫酸は673万トンですから、硫酸製造の効率を90%と見積もっても原料となる硫黄の必要量は244万トンに過ぎません。亜硫酸ナトリウムや次亜硫酸ナトリウム（ハイポ）などの還元性を持つ化学薬品の原料やゴムの加硫などの需要を考慮に入れても、銅や亜鉛などの重金属の精錬の折にも二酸化硫黄が大量に発生しますから、現在では硫黄の需給は若干供給過剰になっています。

結局、銅や亜鉛などの重金属を鉱石として輸入したときのおまけと、石油を輸入したときのおまけの硫黄分だけで、日本国内の硫黄の需要を十分に賄うことが出来るようになりました。そのため、経費をかけて硫黄鉱山で硫黄の採掘することは経済的に成り立たなくなってしまいました。日本には比較的効率の良い良質の硫黄を産出する鉱山が点在していますが、結果として1960年代の終わりには全て閉山になってしまいました。

全世界が日本国内程度の二酸化硫黄の排出基準を守ることは技術的に可能であり、火山など地中からの排出量に比較して、人類の贅沢による二酸化硫黄の排出量は余り問題にはならないことになります。しかし、増長する人類の贅沢から石油や重金属の消費量はますます増える傾向にありますから、何れ硫黄は供給過剰になると考えられます。この需給の不均衡の解決策は新たに硫黄の需要を増加するような製品の開発と人類の贅沢を抑えること以外にありません。