

1.2.2 二酸化硫黄

二酸化硫黄の起源は、主に石炭、石油、銅鉱石に含まれている硫黄で、燃焼や精錬過程を経て二酸化硫黄になります。日本は江戸時代に、銅精錬にともなう排ガス中の二酸化硫黄が山林と農作物に大きな被害を与えました。1950年以降は、火力発電と石油コンビナートの排ガスに含まれる二酸化硫黄が、喘息などの気管支疾患をもたらしました。現在は大幅に改善され、環境基準を達成しています。

1. 硫黄、二酸化硫黄、硫黄酸化物の起源

硫黄は地球を構成する基礎物質の一つで、大部分は地球内部のマグマと地殻の中にあります。地殻の硫黄は、数億年の間に石炭や石油に混入し、金属と化合して鉱石にも移行しました。こうした硫黄含有物質が地表に現れるのは、16世紀までは造山運動と地殻変動によるものだけでした。ところが17世紀の産業革命を契機に、化石燃料と地下の鉱物資源を大量に採掘するようになりました。もちろん硫黄を含んだままですから、硫黄を人為的に地殻から地上に引き出す結果になったのです。化石燃料に含まれる硫黄は、燃焼過程を経て大部分が二酸化硫黄(SO₂)に、数%が三酸化硫黄(SO₃)になります。鉱石に含まれている硫黄は、精錬過程を経て大部分が二酸化硫黄になります。大気に放出された二酸化硫黄は、一部が酸素と化合して三酸化硫黄になり、空気中の微小な水滴に溶け込んで硫酸ミストになります。こうして生成された硫酸ミストが酸性の雨や霧になり、森林の樹木を枯れさせるようになりました。地表の植生も生育を阻害され、周辺の間人には気管支疾患をもたらすようになりました。二酸化硫黄と三酸化硫黄、それに僅かな一酸化硫黄(SO)を含めた総称が硫黄酸化物(SO_x)です。ちなみに、石炭や石油には数%の硫黄が含まれていますが、含有率には大

きな差異があります。サウジアラビアやクウェートなど、主に中東諸国の原油には1.5%から3%の硫黄が含まれています。一方、インドネシアや中国の原油に含まれている硫黄は、主に1%以下です。カスピ海周辺の中央アジア諸国や、ロシアの原油も硫黄分が少なく、概ね1%以下です。石炭も産炭地によって硫黄含有率に大きな差があります。日本がオーストラリアから輸入している石炭の硫黄分は1%以下です。しかし中国の四川省や

雲南省などで採掘される石炭には、3%以上の硫黄が含まれている場合が少なくありません。日本は1960年以降、硫黄酸化物による大気汚染を防ぐために、硫黄分の少ない原油の輸入に努力してきました。その結果、1965年の輸入原油には約2%の硫黄分が含まれていたのに、現在は約1.3%になっています。中国も環境規制が厳しくなり、今では排煙脱硫装置のない発電ボイラーでは、硫黄分が1%以上の石炭を使うことが禁じられています。

2. 硫黄酸化物による大気汚染の歴史

日本の環境問題は大気汚染が出发点で、平安時代から製塩の煙や大仏建立時の煙害が報告されています。その中でも硫黄酸化物による農作物の被害と人災は、他の環境問題より圧倒的に大規模でした。現在はほぼ終息していますが、今日に至るまでに200年以上もの大規模な災害の歴史があるといつてよいでしょう。そこで少し時代を遡って、大気汚染の歴史を概観しておくことにします。表1は記録が残されている万葉集の時代から、明治時代までの代表的な大気汚染事例です。西暦750年代の大仏の造営は、硫黄酸化物と水銀蒸気による大気汚染を引き起こしています。大仏は青銅製ですから、すでに銅精錬が始まっており、原料の硫化鉱に含まれている硫黄が硫黄酸化物になって放出されていたのです。銅精錬には大量の薪や炭

も使用したので、煙とともに煤塵も撒き散らしていたでしょう。大仏の表面は金メッキで仕上げられました。当時の金メッキには水銀との化合物であるアマルガムが使われていました。辰砂から採れる水銀で金アマルガムを作り、大仏の表面にヘラで塗って、その後で炭火で加熱して水銀を蒸発させていたのです。記録によると奈良の大仏造営には 500 トンの銅と 440 キログラムの金、それに 2.5 トンの水銀が使われています。この水銀は金メッキの際にすべて蒸発し、鍍金職人は不思議な病気になることと記録されています。水銀蒸気を吸い込んで、水銀中毒になっていたのです。大仏師が防毒マスクを作り、被害を防ごうとした記録もあります。

江戸時代に入ると銅精錬にともなう大気汚染が大きくなります。中でも有名なのは、1690 年に新居浜で発見された別子銅山です。峰続きの尾根に連なる豊かな鉱脈で、住友家が採掘と精錬を開始しました。しかし硫黄酸化物を含む排煙の影響で、山林と農作物に被害が発生しました。一方、足尾銅山は 1610 年に発見され、生産量は別子銅山に

近い年産約 1500 トンでしたから、別子銅山と同様の大気汚染を引き起こしました。なお、足尾銅山の銅は「寛永通宝」2000 万枚の鑄造に使われていました。江戸時代には製塩業も発展しますが、燃料に薪の代わりに石炭を使うようになり、煙と悪臭の記録が残されています。

明治時代になると政府が工業化を強力に推進したので、各地で大気汚染が発生するようになりました。コンクリートを使う西欧風建築や造船ドックの建設が始まり、セメントの需要が増大したので、政府は 1875 年に最初のセメントプラントを深川に建設しました。現在よりはるかに小規模な工場ですが、操業開始にともなうダスト飛散の苦情が発生しています。製鉄では釜石に高炉が建設され、大気汚染を発生させています。江戸末期から操業を開始した銅精錬は、工業化の波に乗って生産規模を拡大し、二酸化硫黄と三酸化硫黄に起因する農業被害を大きくしました。化学工業では 1872 年に硫酸プラントが建設され、続いて明治中期までにガラス、火薬、製紙、精糖、石炭乾留による燃料ガス製造設備が稼働を開始しました。

明治時代の急速な工業化は近代日本の産業基盤になり、京浜、阪神、中京、北九州では、臨海部に大規模な工業地区が形成されました。しかし、一方で全国各地に深刻な環境汚染を引き起こしました。

表 2 は代表的な環境汚染と対応です。別子銅山では 1895 年に二酸化硫黄による大規模な稲作障害が発

表 1. 日本の明治時代までの大気汚染事例

時代	代表的な大気汚染
大仏造営	奈良（銅の精錬過程で銅鉱石（硫化鉱）から二酸化硫黄を排出） （燃料の薪炭から大量の煙と浮遊粒子状物質を排出） （金メッキのため、金アマルガムを塗り加熱、水銀蒸気排出）
	鎌倉（黄銅鉱の精錬で硫黄酸化物発生、鑄造過程で薪炭煤塵発生）
江戸時代	別子銅山、足尾銅山、日立銅山の銅精錬 （二酸化硫黄で山林と農作物の被害発生、土地買収で対応） （薪炭代替燃料として石炭の使用開始、悪臭発生）
	製塩業（石炭燃焼の煙害、高煙突採用（瀬戸内地方、18～19 世紀））
明治時代	セメント（深川で湿式セメント焼成によるダスト飛散苦情発生）
	製鉄（釜石と八幡で製鉄所完成 煤塵と二酸化硫黄が発生）
	銅精錬（硫黄酸化物による農業被害発生、農業と工業の相克）
	化学工業（硫酸、ガラス、窯業、火薬、製紙、精糖による大気汚染）

表 2. 20 世紀前半までの深刻な環境汚染と対応

汚染源	時期	被害	対応
別子銅山	1893-1904	煙害（稲作障害）	寄付金、土地買収
		鉱毒	移転（四阪島）
	1905-1910	煙害	賠償金、生産制限、調停
足尾銅山	1890-1896	鉱毒（重金属）	示談（日露戦争中）
		洪水（裸地化）	予防工事
	1897-1901	煙害（畑、山林）	予防工事、弾圧
	1902-1907	煙害（畑の茶化） （山林の枯れ）	予防工事、弾圧、強制収用、 谷中村取りつぶし
小坂鉱山	1902-1916	煙害、鉱毒	部分保障
日立鉱山	1907-1914	煙害	損害補償、大煙突
小坂鉱山	1924-1926	煙害	労働者解雇、賠償

生し、農民代表が被害を訴えて損害賠償を要求しました。しかし因果関係の立証が不十分とのことで補償問題が延期され、怒った農民は精錬所にデモをかけて操業停止と移転を要求しました。翌年には農民数百名が精錬所を襲い、警官ともみあって 23 名が検挙される事態になっています。住友側は、やむなく沖合 18 キロの四阪島に巨額を投じて工場を移転しました。硫黄酸化物の除去技術がない当時としては、距離を離す以外に対策がなかったのです。しかし移転によって、これまで被害がなかった四国の内陸部にも麦と稲作の被害が発生してしまいます。最終的に住友側は被害農民に賠償金を支払い、産銅量の制限を約束してようやく沈静化します。

足尾銅山でも産銅量の増大にともない、排ガスの硫黄酸化物が周辺の山林を枯れさせ、裸地化によって洪水まで誘発してしまいます。さらに鉱山の廃水が渡良瀬川を汚染し、農作物にも被害が発生します。被害にあった谷中村は、洪水と山林農業災害で困窮し、足尾銅山の閉山を要求しますが、受け入れられずに反対運動が激化します。農民の惨状を見るに見かねた田中正造代議士は、身を賭

して帝国議会に対策の必要性を訴え、その結果として汚染防止装置が設置され、被害は減少したと伝えられています。ですが、そこに至るまでの農民の辛苦、行政の無理解と一部学者の無関心は、後の水俣病でも再現されるのですが、この時点ですでに同じ形態が発生していたのです。

日立銅山では明治 40 年に夏蕎麦に煙害が発

生し、鉱山側は耕作者に賠償金を支払っています。しかし翌 41 年には山林被害にも賠償金の支払いが必要になり、年々、被害範囲の拡大と賠償金の増大が続きました。鉱山側は早い段階から煙害対策が困難なことを認識しており、賠償金の支払いが避けられないものと覚悟していました。対策としては、鉱山である神峰山の尾根沿いにコンクリートの煙道を敷設し、数ヶ所から排煙を分散排出させるようにしました。煙道は「むじないぶし」とか「百足煙道」とも称された長距離大口径ダクトで、長さが 1630m、ダクト径は 2m から 3m にもなりました。しかし排煙を分散排出しても有効な成果が得られなかったため、直径が 11m で高さが 24m の第 1 煙突、直径 18m、高さ 36m の第 2、第 3 煙突を建設し、排煙を送風機で強制排出するようにしました。しかし、やはり成果は思わしくなかったため、最後には図 1 の写真に見られる直径が約 8m で高さが 156m の大煙突を、海拔 200m の山頂に建設しました。場所が山頂なので、この建設は非常に困難な大工事だったとの記録があります。日立鉱山の対応は良心的で、真摯に問題を解決しようとしたのです。しかし硫黄酸化物を排ガスから除去する技術がない状況では、どんな良心



図1. 日立鉱山の百足煙道と煙突
(出典：日立の大煙突アルバム-復刻版-HP)

的な努力も、本質的な解決には至らなかったと言えるでしょう。

20世紀後半の大きな環境問題は、重化学工業による大気汚染と化学工業による重金属汚染です。とくに有名なのは熊本県の水俣で発生した「水俣病」で、チッソ水俣工場から海域に排出されたメチル水銀が食物連鎖を通じて住民に摂取され、深



図2. 四日市コンビナート (1960年代)
出典：日本の大気汚染の歴史 (公健協会)

刻な神経障害をもたらしました。同様の問題は新潟県の阿賀野川流域でも発生し、「新潟水俣病」と呼ばれました。富山県神通川流域では骨が侵される「イタイイタイ病」が発生しましたが、原因は三井金属鉱業のカドミウム廃水が水田に流入し、米食を通じて被害を発生させたのです。大気汚染では、三重県の四日市を中心とする「四日市ぜんそく」が代表例です。汚染源はコンビナートを形成していた石原産業、中部電力、昭和四日市石油、三菱油化、三菱化成工業、三菱モンサントの排煙に含まれていた二酸化硫黄でした。

3. 硫黄酸化物の環境影響

硫黄酸化物の環境影響は多面的で、健康への影響、産業活動への影響、自然環境への影響があります。もっとも重大なのは健康への影響で、四日市ではコンビナートの風下にあたる地区で住民に深刻な被害が発生しました。「咳が出る」、「痰がでる」、「喉が痛む」、「喘息発作で寝られない」といった呼吸器系疾患で、患者の割合は周辺地区の約10倍に達しました。50才以上の男子は、約10%が気管支喘息、慢性気管支炎、喘息性気管支炎になり、入院しても改善せず、数名が亡くなり自殺者もでました。記録によると、当時の二酸化硫黄の環境濃度は約1 ppmで、環境基準の1時間値なら10倍、1日平均値なら25倍に相当します。

産業活動への影響では、別子銅山の影響で大規模に稲が枯れて収穫が減り、麦も不作になりました。足尾銅山では蕎麦が生育不良になりました。日立銅山では蕎麦だけでなく、粟、たばこ、稲、麦の収穫が2割から4割も減りました。

自然環境への影響は、周辺の山林で樹木が枯れ死しています。足尾では下草の生育も阻害されて裸地化し、大雨で土砂災害と洪水が発生しました。なおヨーロッパの北西部や米国の五大湖周辺では、硫黄酸化物に起因する酸性雨の影響で、河川と湖沼の魚類の被害が発生しています。しかし、幸いにも日本では酸性雨による大きな被害は発生していません。土壌の中和能力に差異があるものと推察されています。

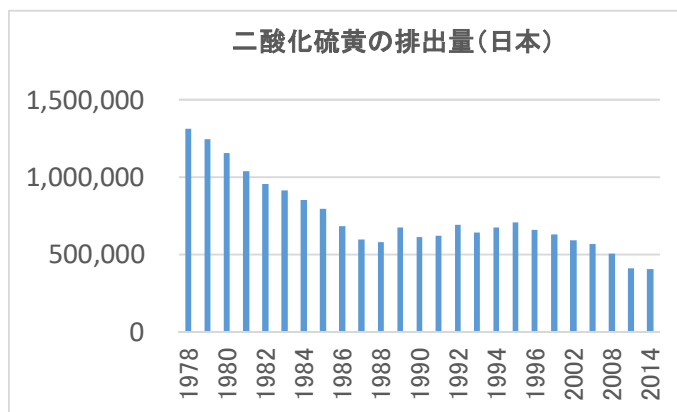


図3. 日本の硫黄酸化物排出量(年間)(単位:トン)

出典:平成29年度版 環境統計集(環境省)

4. 日本の硫黄酸化物対策

日本の硫黄酸化物対策は、石油と石炭や鉱物資源で大きく異なっています。石油については、低硫黄原油の輸入に注力するだけでなく、燃料脱硫が大きく貢献しています。現在、原油に含まれる硫黄分は、約6割が製油所の燃料脱硫装置で除去されています。黄色い粉体で回収された硫黄は国内で硫酸の原料に利用されているだけでなく、輸出にも向けられています。硫黄分の約1割はアスファルトに混入しますが、約2割は発電所や工場のボイラー燃料に混入し、燃焼過程を経て硫黄酸化物になっています。一方、石炭に含まれている硫黄は、ほぼ全量が硫黄酸化物になります。石油も石炭も、排ガスに移行した硫黄酸化物の大部分は、排煙脱硫装置でアルカリ剤と反応させ、石膏や硫酸にして利用しています。銅鉱石に含まれている硫黄は、大部分を硫酸に変換しています。石油の燃料脱硫でも排煙脱硫でも硫酸転換でも除去されなかった硫黄分は、二酸化硫黄となって大気に放出されています。日本の放出量は図3に示すように、1980年が115万7千トンでしたが、2014年には40万7千トンに減っています。理由は火力発電の燃料が、石油から硫黄を含まないLNGに移行したからです。

順に示します。アメリカが約454万トンと日本の約11倍で、オーストラリア、トルコ、カナダが続いています。ただし、この表には中国とインドが含まれていません。中国環境状況報告によると、2014年の硫黄酸化物排出量は1974.4万トンでアメリカの4倍を超えています。中国は人口が多いのと、一次エネルギーの石炭依存度が7割を超えているからです。インドも中国と似た状況なので、硫黄酸化物の排出量が多いものと推察されます。

表3. 硫黄酸化物の排出量(トン/年) 2013年

出典:各国の硫黄酸化物(SOx)排出量の推移(環境省資料)

アメリカ	4,538.178
オーストラリア	2,309.191
トルコ	1,931.171
カナダ	1,206.292
ポーランド	846.845
日本	695.434
ドイツ	410.376
イギリス	385.609
スペイン	258.970
フランス	217.503

表3に世界各国の硫黄酸化物排出量を量の多い

5. 二酸化硫黄の環境濃度と環境基準

図4に示すのが二酸化硫黄の環境濃度推移です。1970年から1985年までの約15年間で四分の一に激減しており、急激な改善が海外からサクセスストーリーと称されています。対策は主に次の4点に集約できるでしょう。第1点は輸入原油を硫黄分の少ない原油に移行させたことです。第2点は石油を燃料とする火力発電から、硫黄分のないLNGを燃料とする火力発電に転換させたことです。当時の日本のエネルギーは、7割以上を石油に依存していたので、1973年の石油危機で大きな打撃を受けました。その結果、エネルギーの石油依存度を低下させる方針に移行したのです。第3点は排煙脱硫装置の整備です。1970年に最初の排煙脱硫設備が建設され、1985年までに1740基が建設されました。大規模な石炭火力発電と、石油火力発電の大部分に普及したのです。第4点は素材産業のエネルギー効率向上です。石油危機でエネルギー価格が急騰したため、製鉄、セメント、化学、窯業などの大規模工場が強力に省エネルギー対策を進め、石

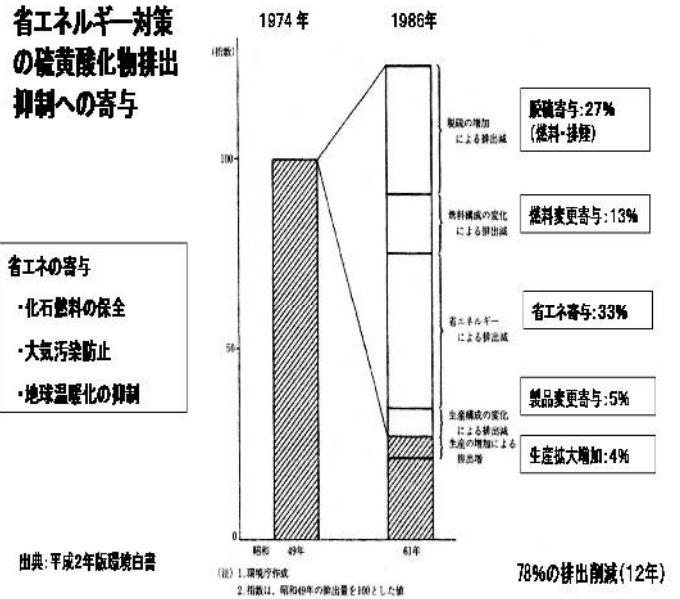


図5. 硫黄酸化物の発生抑制原因

油と石炭の消費量が減ったからです。平成2年の環境白書によると、図5のように、日本が1974年から1986年にかけて実現させた硫黄酸化物の発生量低減は、燃料転換の寄与率が13%、省エネ寄与率が33%、脱硫寄与率が27%となっています。

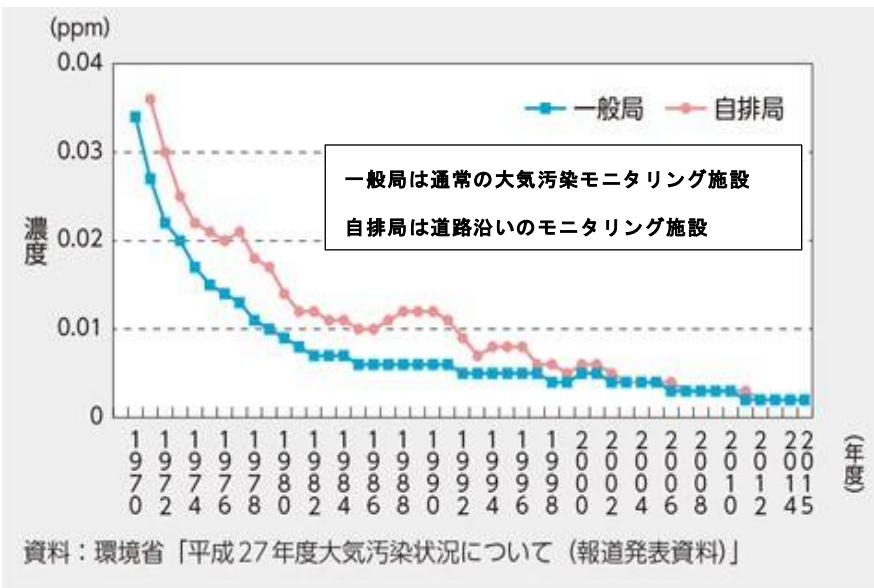


図4. 二酸化硫黄の環境濃度推移

なお、環境基準値は1時間値が0.1ppm以下で、1時間値の1日平均値が0.04ppm以下です。環境濃度は図4に示すように一般局、自排局ともに0.003ppmです。環境基準達成率は一般局が99.9%、自排局で100%です。
(おわり)

参考資料: 環境白書
環境省調査資料