

学 位 論 文 題 名

Study on the acid rain monitoring in east-Asia
by ion-exclusion/cation-exchange chromatography

（イオン排除／陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる
東アジアにおける酸性雨のモニタリング法に関する研究）

学位論文内容の要旨

1. 研究目的

東アジア諸国での経済発展や人口増加による化石燃料消費量の増大により、近い将来わが国においても北欧や北米地域と同様な酸性雨被害の顕在化が懸念されている。酸性雨の自然・人工環境への影響を評価・予測し、その防止対策技術確立するためには、酸性雨の生成、輸送、変質過程及び負荷（沈着）量の把握を可能にするモニタリングシステムの確立が重要である。

酸性雨中に含まれるイオン性の化学成分（酸性雨成分）は、硫酸、硝酸、塩化物、水素、ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムイオンであり、これらの間のイオンバランス（全陰イオンの当量濃度/全陽イオンの当量濃度）はほぼ100%となることが知られている。したがって、酸性雨の水質を総合的に評価するためには、これら酸性雨成分の同時分離計測法の開発が不可欠である。

また、東アジア地域の東端に位置する我が国は、偏西風により中国大陸からの酸性物質の影響を強く受け、この程度は地域や季節及びその気象状況に大きく左右されるので、酸性雨のモニタリングにおいては、時々刻々変化する気象状況との関連性についても考慮した酸性雨の化学情報と気象情報を組み合わせた総合的な酸性雨のモニタリングシステムの開発も重要である。

そこで、酸性雨成分の同時分離計測を可能にするイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー(IC)による化学情報解析と気象衛星(GMS-5)による衛星気象情報の同時解析を可能にする東アジア地域における酸性雨の総合的なモニタリングシステムの開発に関する研究を、主として二国間の科学技術・環境保護協力協定に基づいた米国アイオワ州立大学、テキサス工科大学、豪州タスマニア大学、伊国トリノ大学、中国科学院及び韓国慶北大学の間の国際共同研究及び東ソー(株)、(株)島津製作所及び北海道大学大学院地球環境科学研究科等の間の産学官共同研究の中で行った。

2. 研究内容および成果

酸性雨成分の同時分離計測を可能にするICについての基礎的研究を行った。その結果、イオン排除作用と陽イオン交換作用が同時発現できるイオン排除/陽イオン交換型ICにより、水素イオンを除く8種類の酸性雨成分のすべてが同時計測できることが明らかとなった。この方法は、水素型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムと錯形成能を有する親水性の弱酸溶離液（酒石酸のメタノールあるいはクラウンエーテル水溶液）あるいは錯形成能を有する疎水性の強酸溶離液（スルホサリチル酸のメタノールあるいはクラウンエーテル水溶液）を用い、イオン排除作用による陰イオンの分離と陽イオン交換による陽イオンの分離を一本の分離カラム内で同時に進行させた後、導電率検出する方法に基づいている。本研究で用いた分離カラムは、東ソー(株)と共同して開発・特許化したもので、ポリメタクリレートマトリックスとするカルボキシル基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂であり、溶離液組成(pHや錯形成能)の選択により、弱酸の有機酸のイオン排除分離、1価及び2価陽イオンの陽イオン交換分離及び強酸及び弱酸の陰イオンと1価及び2価陽イオンのイオン排除/陽イオン交換による同時分離を可能にする多機能な分離カラムである。

以上の基礎的研究成果を踏まえ、イオン排除/陽イオン交換型ICと気象衛星による広域気象情報解析法からなる東アジアの酸性雨モニタリングシステムに関する共同研究を行った。その結果、環境科学分野におけるオンサイト(現場)モニタリングの重要性に鑑み、(株)島津製作所、東ソー(株)及び北海道大学大学院地球環境科学研究科の間の共同研究により開発したポータブル型IC装置を用いることにより、約15分以内で酸性雨成分のオンサイトモニタリングを可能にした。

東アジアにおける衛星気象情報(可視、赤外及び水蒸気)の画像解析結果とオンサイト型IC装置による酸性雨の化学情報のモニタリング結果は、中国本土から中日本に約20時間で移動した酸性雨中には、化石燃料の燃焼による硫酸及び硝酸イオン、黄砂によるカルシウムイオン、海塩からの塩化物、ナトリウム、カリウム及びマグネシウムイオン)及び生物活動によるアンモニウムイオン等が高濃度に含まれ、一方、北朝鮮付近から中日本に15時間で移動した酸性雨中には、中国からのものに比べて低濃度な酸性雨成分が含まれることを各々示した。以上の結果は、中国大陆での化石燃料の燃焼による酸性物質(硫酸及び硝酸イオン)及び東シナ海の海水からの塩化ナトリウムに加え、生物活動に起因するアンモニウムイオンや黄砂に起因するカルシウムイオン等の酸性度を弱める塩基性物質が偏西風の効果により我が国に移動し、中国本土には、酸性雨の原因物質である酸性物質の大きな発生源があることを示すものである。

3. 結論

東アジアにおける酸性雨の自然・人工環境への影響評価を可能にする酸性雨成分のイオン排除/陽イオン交換型ICと衛星気象情報解析法からなる酸性雨モニタリングシステムは、東アジア地域における酸性雨の生成(起源)、移動、変質過程及び環境への負荷(沈着)量等の予測に対して有用であり、このシステムのネットワーク化により東アジア地域での酸性

雨の環境への影響評価が容易になるものと考えている。

また、本モニタリングシステムのAMeDAS(Automated Meteorological Data Aquisition System)への導入により、将来的には酸性雨版AMeDASが構築できることが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長谷部 清
副 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 教 授 乗 木 新一郎

学 位 論 文 題 名

Study on the acid rain monitoring in east-Asia by ion-exclusion/cation-exchange chromatography

(イオン排除／陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる
東アジアにおける酸性雨のモニタリング法に関する研究)

東アジア諸国での経済発展や人口増加による化石燃料消費の増大により、近未来、我が国においても欧米並に酸性雨による被害の顕在化が懸念されている。酸性雨の自然・人工環境への影響を評価・予測し、その防止策技術を確立するためには、酸性雨の生成、輸送、変質過程及び付加（沈着）量の把握を可能にするモニタリングシステムの構築が必要である。

著者は、これらのことを確立する手段として酸性雨に含まれるイオン性の化学成分（酸性雨成分）は、硫酸、硝酸、塩化物、水素、ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオンであり、これらのイオンバランス（全陰イオンの当量濃度/全陽イオンの当量濃度）は 100 % となることが知られ、酸性雨の水質を総合的に評価するためには、これら酸性雨成分の同時分離計測の開発が不可欠であり、これを解決した。

酸性雨成分の同時分離計測を可能にするイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発に成功するとともに化学情報解析と気象衛星による衛星気象情報の同時解析を可能にする東アジア地域における酸性雨の総合的なモニタリングシステムの開発をアイオワ大学（米）、タスマニア大学（豪）、トリノ大学（伊）中国科学院や東ソー（株）、島津製作所など産官学共同の研究として立ち上げ、高い成果を挙げた。東アジア地域の東端に位置する我が国は、偏西風により中国大陆からの酸性物質の影響を強く受け、その程度は地域や季節及びその気象状況に大きく左右されるので、酸性雨のモニタリングにおいては、時々刻々変化する気象状況との関連について考慮した酸性雨の化学情報が必要不可欠であり、今後の酸性雨対策をより効果的なものにする総合的なモニタリングシステムの開発は各方面で望まれた最重要課題であった。このたび開発された本システムは、水素イオンを除く 8 種類の酸性雨成分を全て同時に計測できる全く新しい解析手法である。すなわち、水素型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムと錯形成能を有する親水性の弱酸溶離

液（メタノール・スルホサリチル酸系あるいはクラウンエーテル水溶液系など）を用いて 1 種類（1 本）のカラムで陰イオン及び陽イオンを同時に分離定量を可能にした。この種のカラムの開発は田中氏の研究成果の顕著な功績であり、このカラムは東ソー（株）との共同開発によるものであり、特許製品として実用化されるに至った。ポリメタクリレートマトリックスとしたカルボキシル基含有・弱酸性イオン交換樹脂が基質となっており、多くの特性を持つものである。衛星気象・画像解析装置（可視、赤外及び水蒸気に関する情報などを利用）とさきに述べた弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを搭載したオンサイト型イオンクロマトグラフィーの開発から、中国本土からの中日本への約 20 時間かけて移動した酸性雨の解析を行い、化石燃料に由来する硫酸及び硝酸イオン、黄砂によるカルシウム、海塩からの塩化物、ナトリウム、カリウム及びマグネシウムイオン、及び生物活動由来のアンモニウムイオン等が高濃度に含まれることを解明するとともに、北朝鮮から 15 時間かけて中日本に移動した雨の成分は中国由来のものに比べてどの化学種も非常に低濃度であることを明らかにした。北朝鮮における生活・産業活動などから中国の環境に比較してまだ大気汚染や環境汚染に曝されていない状況を伺い知る結果となった。この酸性雨モニタリングシステムのネットワーク化により東アジア地域での酸性雨の環境影響評価が可能になり、将来的に酸性雨版 AMeDAS (Automated Meteorological Data Acquisition system) の構築が可能になる事が期待される。

以上により、著者はイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる東アジアにおける酸性雨のモニタリング及びその評価と実態等に関して種々の新地見を得たものであり、地球環境科学に対して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（地球環境科学）の学位を授与される資格が有るものと判定した。