

3 武生市味真野地区の大気汚染 硫化水素の測定（第3報）および金属腐蝕の研究

宇都宮 高 栄

I 緒 言

越前の里（味真野地区）での硫化水素による大気汚染について、昨年度に引き続き、環境濃度の測定を行なったので報告する。

今回は、工場から離れた地点での拡散濃度を測定し、前年度作成した拡散式を参照して、硫化水素ガス汚染範囲を推算してみた。一方、発生源調査を行ない、悪臭として規制される排出量と比較してみた。

悪臭防止法が実際に施行された場合、硫化水素による大気汚染が、悪臭としては、ほぼ改善されるが、低濃度で生じるといわれる金属腐蝕については、現況よりも範囲はせばまるが、それでも、被害が発生し続けるものと思われる。これについての研究も行ないつつあるので、その結果もあわせて報告する。

II 拡散ガス濃度の測定

1. 調査方法

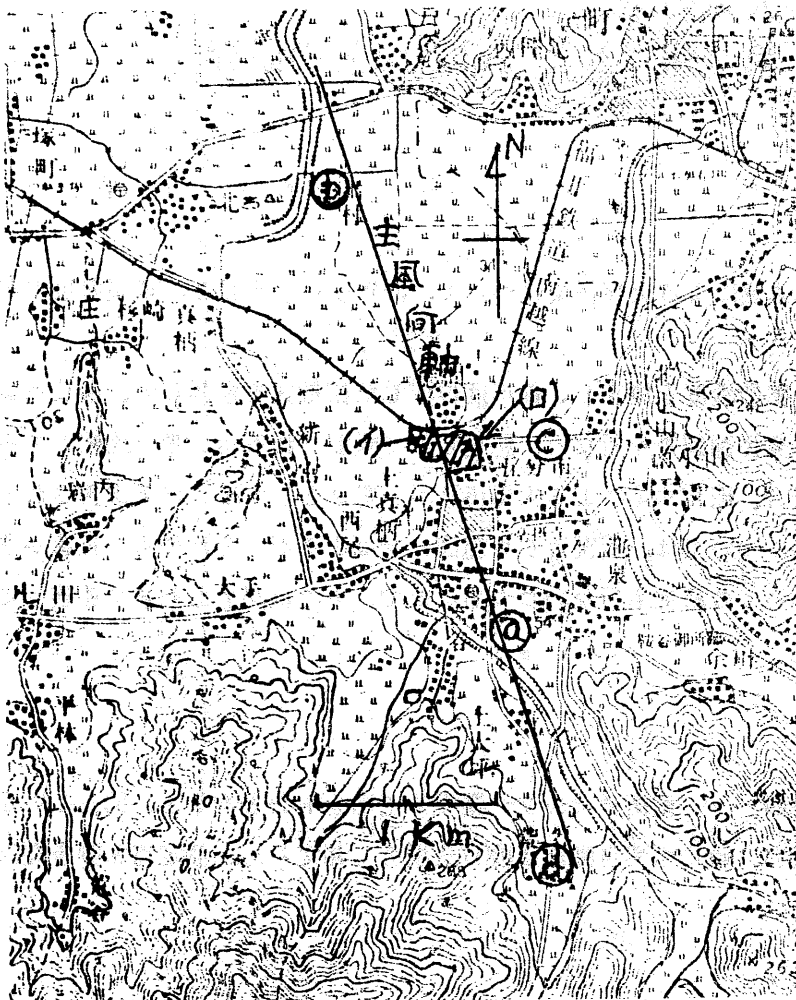
味真野地区の主風向は、北北西 — 南南東であり、発生源工場を中心とすると、図-1に示したような線が引ける。この線上に、硫化水素自動測定機(1)を据えて測定した。測定点と調査期間は表-1のとおりである。

表-1 測定点と調査期間

測 定 点	調 査 期 間	備 考
(a) 味真野公民館（工場から南南東1100m）	1973年 6月1日～6月19日	風向、風速測定
(b) 出村（佐々木宅）（工場から北北西1500m）	1973年 6月19日～7月5日	〃
(c) 小丸城跡（二硫化炭素工場から西580m）	1974年 1月21日～1月24日	〃
(d) 菅谷（木下宅）（工場から南南東2500m）	1974年 2月13日～2月21日	〃

ただし、(a) (b) の風向風速は工場近辺の畑地で行なった。

図-1 味真野測定地点



- (a) 味真野公民館
- (b) 出村
- (c) 小丸城跡
- (d) 菅谷
- (1) 二硫化炭素工場
- (2) セロハン工場

2. 調査結果

測定結果は、図2に、グラフで示した。また、各測定点における濃度のうち、工場が風上になった時のものを、それぞれ、図3、図4、図5にプロットした。各測定点での濃度は、工場から260 mはなれた上真柄公民館での測定値⁽²⁾ 200 ppbに比べて、距離に応じて低くなっている。最高濃度は、味真野公民館で45 ppb (0.7 m/sec)、出村で20 ppb (0.9 m/sec)、小丸城跡で60 ppb (1.6 m/sec)、菅谷で43 ppb (風速記録なし)であった。

図-2-1 硫化水素ガス濃度と風向

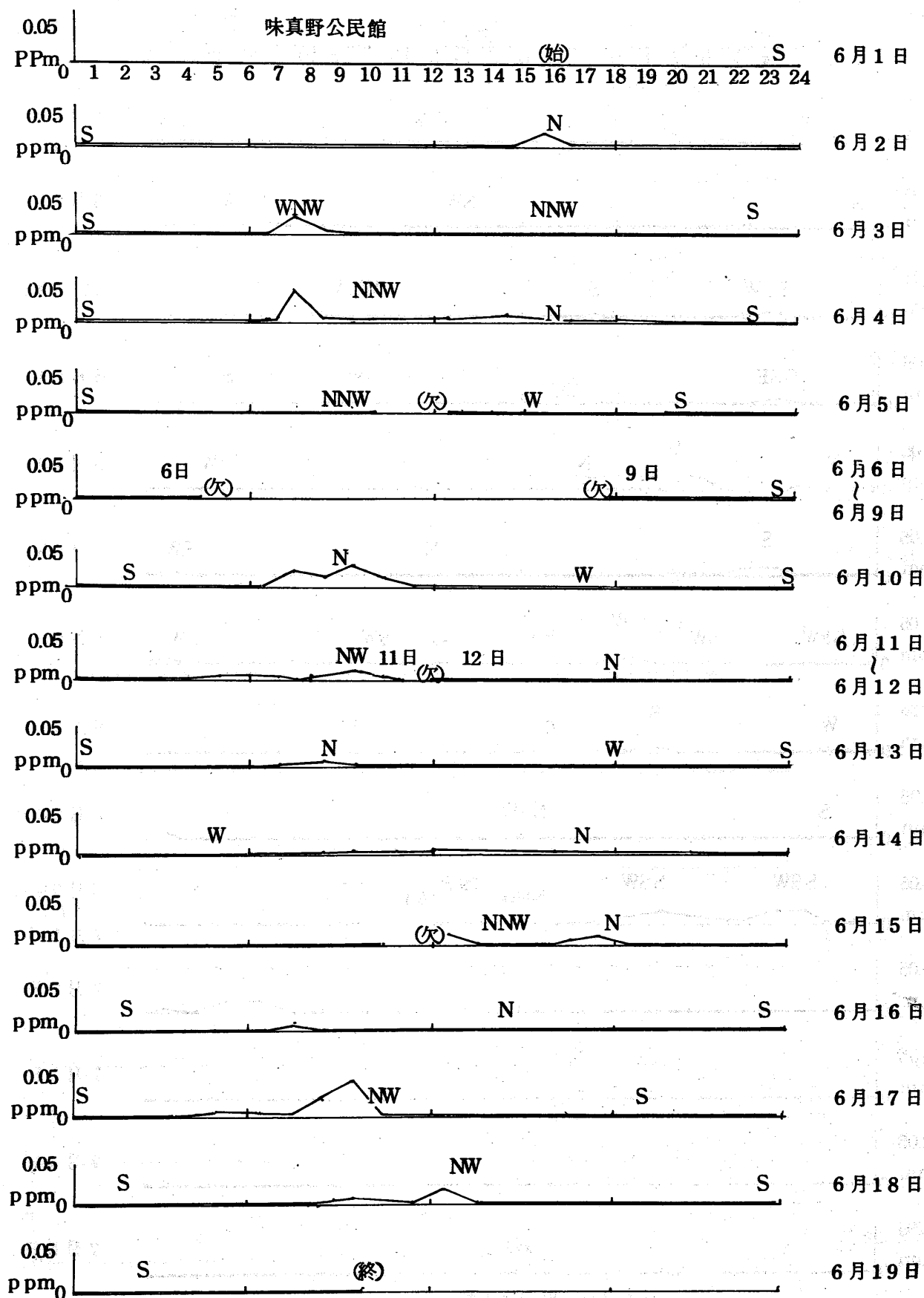
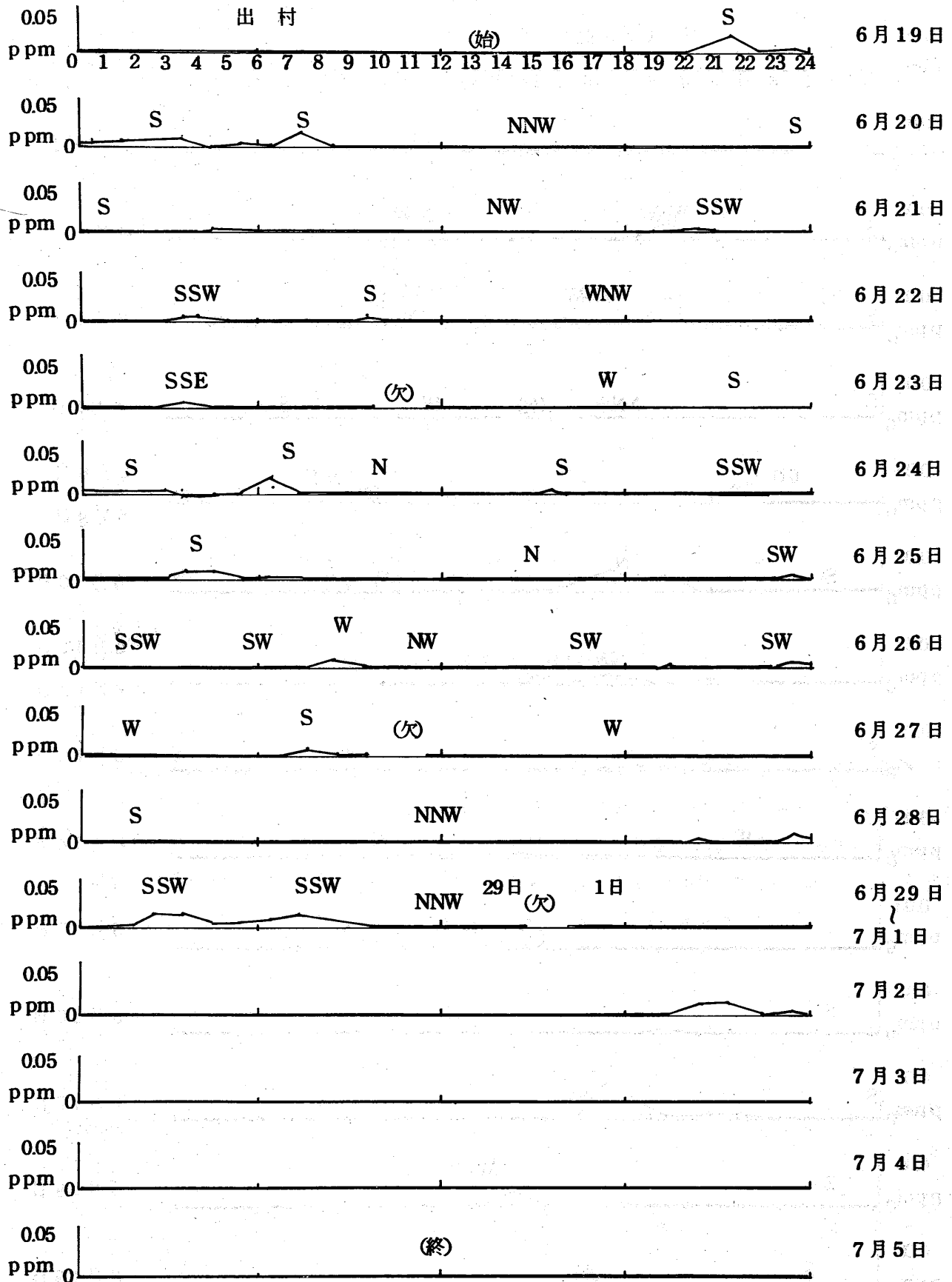
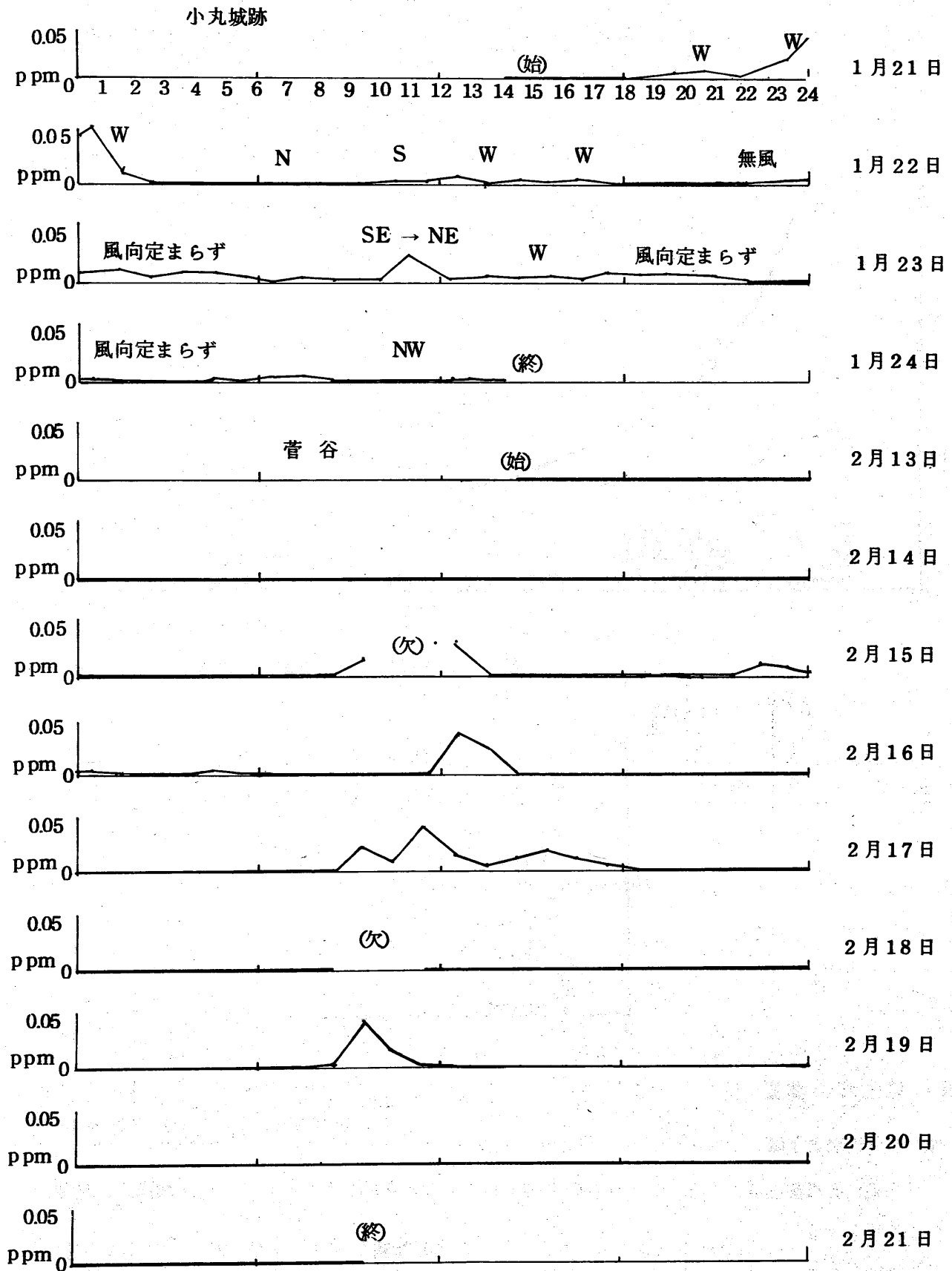


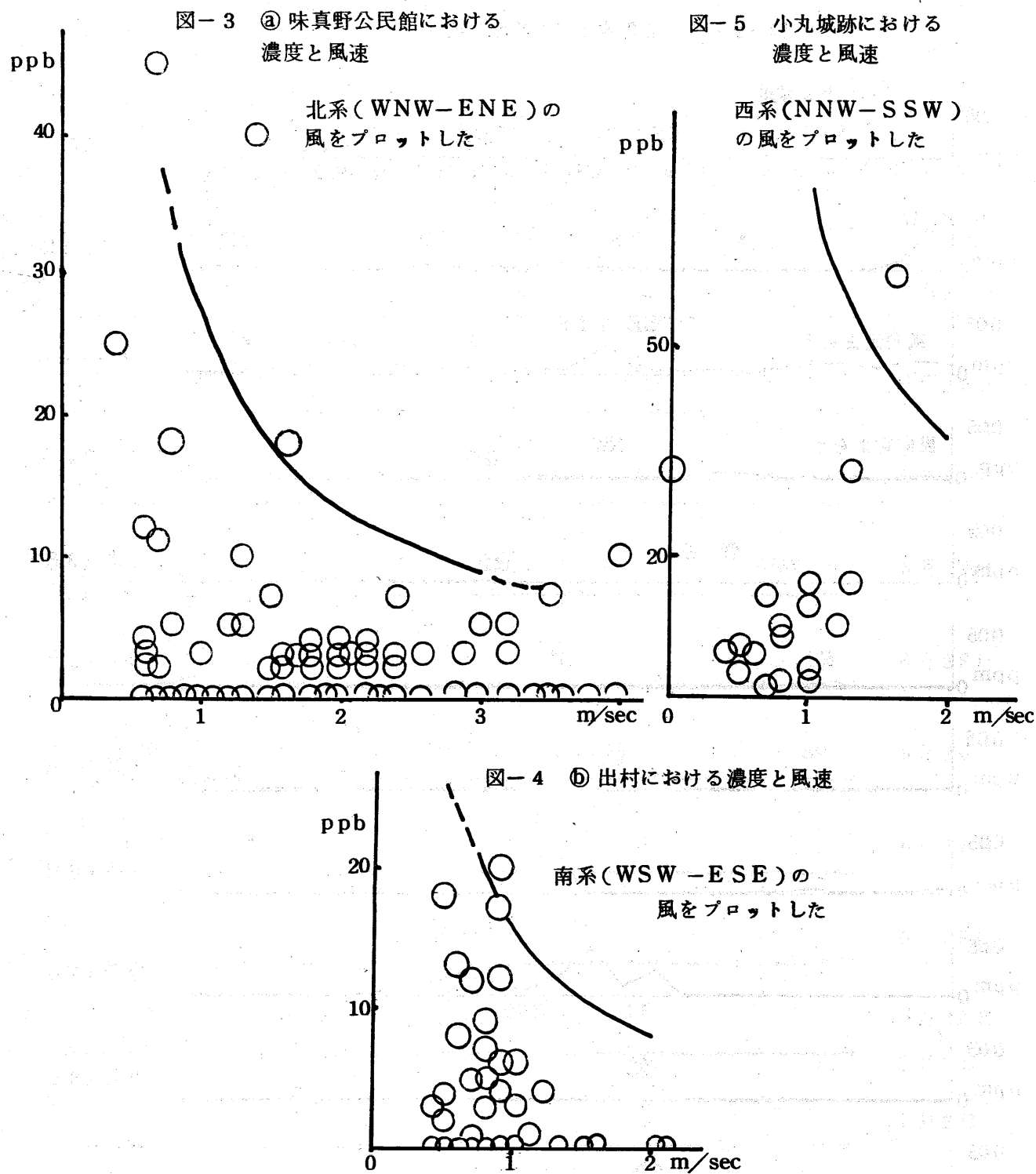
図-2-2 硫化水素ガス濃度と風向



7月1日から風向は欠測

図-2-3 硫化水素ガス濃度と風向





■ 発生源の調査

1. 二硫化炭素工場

二硫化炭素製造排ガスを、クラウド炉で処理して、硫黄を回収した後、アルカリ洗浄し、臭突より排出する。

測定結果は、メチレンブル法(JISK 0108)に依るもので、表2にあらわした。排ガス量は、 $4800\text{ m}^3/\text{hour}$ である。

表-2 二硫化炭素工場の測定値

測定時間帯	H ₂ S乾きガス濃度	排ガス温度
9月12日(1973) 12:10 ~ 12:32	24.4 ppm	64 °C
12:37 ~ 12:47	0.44 "	
14:21 ~ 14:33	7360. "	
14:43 ~ 14:47	2260. "	
14:58 ~ 15:08	103. "	
15:22 ~ 15:34	129. "	
10月25日(1973) 11:10 ~ 11:21	0.00 "	62 °C
12:05 ~ 12:15	3130. "	
12:20 ~ 12:32	3290. "	
12:40 ~ 12:54	2100. "	
14:19 ~ 14:28	2760. "	
14:30 ~ 14:40	1335. "	

2. セロハン工場

製膜工程から出て来る排ガスをアルカリ洗浄した後、臭突から排出する。

測定結果は、メチレンブルー法によるもので、表3にあらわした。

表-3 セロハン工場の測定値

測定時間帯	H ₂ S乾きガス濃度	排ガス温度	排ガス流速	湿り排ガス量	水分量
6月13日(1974) 13:43~13:53	4.95 ppm	41 °C	8.5 m/S	15.0 m ³ /S	5.45 %
14:09~14:18	1.84 "				
14:48~14:57	0.87 "				
15:02~15:11	0.65 "				
6月24日(1974) 14:50~15:10	7.09 "	35 °C	14.3 m/S	25.3 m ³ /S	5.75 %
15:20~15:40	5.29 "				
15:48~16:08	4.60 "				
16:15~16:39	3.23 "				

3. 考 察

悪臭としての見地(短時間の濃度規制)から、硫化水素ガスの最高排出量について、考察する。

セロハン工場の硫化水素排出量は、最高値が、0.61 m³/hour(35°C)であった。ただし、ガスクロマトグラフ(5分間採取)の場合、3.12 m³/hour(35°C)を記録している。

二硫化炭素工場については、水分量を測定していないが、セロハン工場同様、水分量を5.6%とみなす。7360 ppmをもとに、最大、33.35 m^3 /hour が求められるが、時間的持続性がないため、3290 ppmから導かれる値、14.91 m^3 /hour (62℃) が妥当な最大値と思われる。ガスグロマトグラフの場合、19.28 m^3 /hour (41℃) を記録している。

悪臭防止法による排出量規制値は、環境基準値から算出した値であり、以下の式に従う。

$$q = 0.108 \times He^2 \times Cm$$

q : 排出量 Nm^3 /hour

He : 有効煙突高さ m

Cm : 環境基準値 ppm

Cmを0.02 ppmとして、二つの工場について、排出量を求め、現在の排出量と比較して、表4にまとめた。二硫化炭素工場の場合は、工場排出量を $\frac{1}{10}$ にしなければならない。

表-4 工場の硫化水素ガス排出量

工 場 名	現 在 の 排 出 量	規 制 排 出 量	H e
二硫化炭素工場	1491 m^3 /hour (62℃)	148 Nm^3 /hour	26.2 m
セロハン工場	0.61 m^3 /hour (35℃)	265 Nm^3 /hour	35. m

IV 味真野地区の硫化水素ガス拡散について

1. 発生源の影響について

硫化水素ガスの発生源である二硫化炭素およびセロハンの両工場は、24時間稼動である。発生源調査の結果、硫化水素ガスに関しては、二硫化炭素工場が主汚染源であると思われる。そこで、この工場を対象にして当地区の大まかな拡散を推定した。

2. 拡散式の適用について

前年度の調査結果⁽³⁾で、式(1)を求めた。

$$C = \frac{203 \times 10^{-9}}{V} \quad \text{--- (1)}$$

C : 濃度、 V : 風速

更に、気象条件を以下のように設定し、Bosanquet-Pearson式の形を使って、実験式的な式(2)を求めた。

$$C = \frac{1.35 \times 10^{-3}}{\sqrt{2\pi \cdot p \cdot q \cdot x^2 \cdot V}} \exp\left(-\frac{H}{px}\right) \quad \text{--- (2)}$$

x : 260 m (発生源からの距離)

p : 0.07

q : 0.18 (p・qの値は、Pasquill安定度Bに相当)

H : 20.7 m (有効煙突高さ、26.2 mから測定点の高さ5.5 mを差し引いてある)

式(2)の有効性について検討するため、各測定点でのC-V式を、式(2)から作成し、おののお、図-3、図-4、図-5上に描いた。ただしこの場合、自動測定機の採気口の高さについては、工場近傍($x = 260\text{ m}$)の場合とちがい、測定濃度に影響がないと思われるため、有効煙突高さは、 $H = 26.2\text{ m}$ とした。表5参照。

表-5 式(2)の測定点への適用数値

測定点	㊸ 味真野公民館	㊹ 出 村	㊺ 小丸城跡
x	1100 m	1500 m	580 m
p	0.078	0.080	0.073
q	0.155	0.150	0.164
C × V	27.2×10^{-9}	16.0×10^{-9}	72.0×10^{-9}

ただしPasquill式の σ_y 、 σ_z の値を求め、安定度をBとして、 $\sigma_y = qx$ 、

$\sigma_z = \sqrt{2px}$ の関係から、p、qの値を求めた。

図-3、図-4、図-5を見るかぎりにおいて、いずれも、各図のプロットの上部をなぞるような線となり(4)、半定量的な意味で、拡散を予測する場合、式(2)が適用できるものと思われる。

〔菅谷での測定データについて〕

発生源から2500 mもはなれているにもかかわらず、43 ppbを記録している。これは一つの異常値(4)として、C-V式の適用からはずれるが、今かりに、安定度をDとして、式(2)の適用をすると、 $C \times V = 34 \times 10^{-9}$ となり、起り得る値と思われる。また、工場排出量が一時的に高くなったとも考えられる。

3. 味真野地区の拡散にともなう時間希釈係数

当地区において、二硫化炭素工場が主汚染源だとみなして、式(2)の排出量 $1.35 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}$ (環境濃度から求めたため、常温(25℃))が二硫化炭素工場排出量に対応するものと前提する。拡散濃度と排出量とは比例するから、1時間濃度に対応するものが $1.35 \text{ m}^3/\text{sec}$ である。一方、発生源調査の結果からは、10分間濃度に対応する $14.91 \text{ m}^3/\text{hour}$ (62℃)が得られ、常温換算を行ない、1秒あたり、 $3.68 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}$ となる。したがって時間希釈に関しては、

$$\frac{Q_{60}}{Q_{10}} = 0.37 = \left(\frac{60 \text{ min}}{10 \text{ min}} \right)^{-\frac{1}{n}}$$

の関係から、 $n = 1.8$ となる。味真野地区においては、採取時間による濃度減少が、 $-\frac{1}{1.8}$ 乗、おおよそ、 $-\frac{1}{2}$ 乗の通減則に従うことが確認された。

1時間値と5分間値の場合、 $\left(\frac{60}{5} \right)^{-\frac{1}{1.8}} = 0.25$ で、環境基準値20 ppb(5分間値)は、1時間値では5 ppbとなる。

4. 硫化水素拡散濃度

式(2)に、拡散パラメータp、qを、代入して距離と濃度の関係を求めた。Ⅳ-2で確認したとおり、経験的に、Pasquillの安定度分類Bが適用できるため、安定度Bの時のp、qの値を

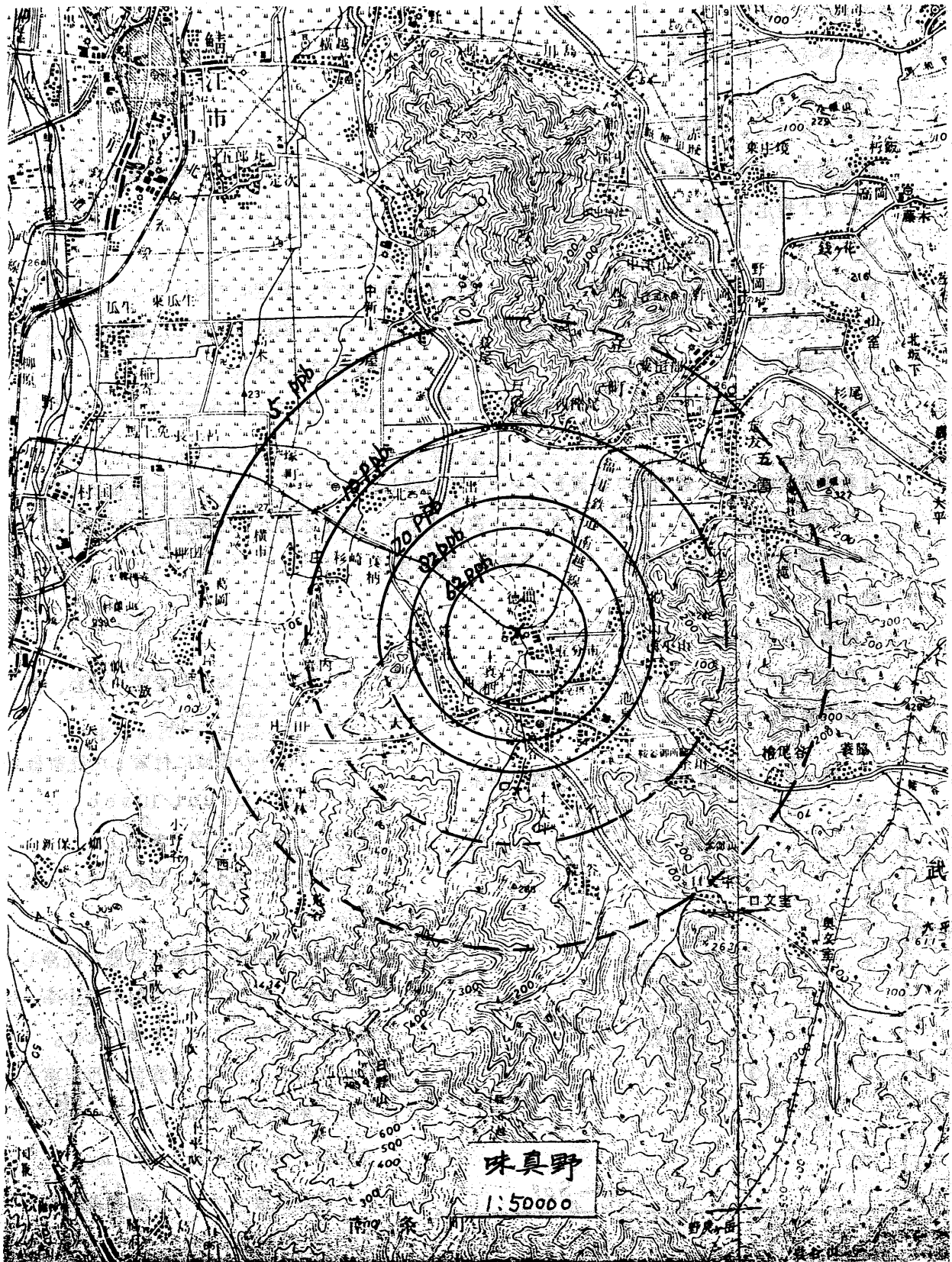
使った。算出した値を表-6にあらわし、また、 V (風速) = 1 m/sec とした時の拡散濃度を、図-6に示した。

表-6 拡散距離と濃度

距離 x m	p	q	c x v
650	0.074	0.162	62×10^{-9}
1,000	0.078	0.155	32×10^{-9}
1,300	0.079	0.154	20×10^{-9}
2,000	0.082	0.145	10×10^{-9}
3,000	0.085	0.140	5×10^{-9}

ここで取り扱っている濃度は1時間値であるため、実際には、5 ppbの半径領域では、5分間値で20 ppb以上となり、悪臭が感じられるものと思われる。ただし、図中×印の工場を中心に、主風向軸上にあたる北北西 - 南南東の地区は、悪臭汚染の頻度が高く、その他の地域では低くなる。

図-6 味真野地区の拡散濃度 ($V=1 \text{ m/sec}$)



V 金属腐蝕について

金属腐蝕の現象を表現するために、銅板の黒化に着目した。黒化と硫化銅の生成の関係を、光反射減少と、付着硫黄の関係で表わそうと試みた。一方、屋外では、百葉箱に銅板を吊して、付着硫黄量について調査したので報告する。

1. 光板射減少と付着硫黄量

(1) 実験方法

材質；タフピッチ銅板 TCuP1 (JIS)

銅板表面の洗浄；銅板を 3.5 cm 角に切断し、沸騰エチルアルコール中で一時間還流後水洗する。

これを 1 規定の塩酸で洗浄し、表面化合物が除去できた時、水洗し、エチルアルコールに浸す。

次いでアルコールを除去し、真空デシケータ中に保存する。

硫化水素暴露；デシケータに洗浄したサンプルを入れておき、真空にする。ここへ適当量の硫化水素ガスを入れた後、水分を含んだ窒素ガスで大気圧にする。銅板に付着した硫黄の量は、光反射の色調変化⁽⁵⁾により目安をつけ、適当なところで暴露を終了する。

光反射率減少の測定；日立 124 分光光度計に積分球を取りつけて行なった。(JIS-Z 8727 を参照)

付着硫黄量の測定；適当量の硫黄をベンゼンに溶解し、マイクロシリンジで一定量を塗布する⁽⁵⁾。これを蛍光 X 線にかけ、S-K α のカウント数を求める。硫化水素ガスに暴露させた銅板も、同じ条件で測定する。(Cr 管球、Ge 分光結晶、真空系)

(2) 結果

1) 硫黄量と硫黄カウント数との関係

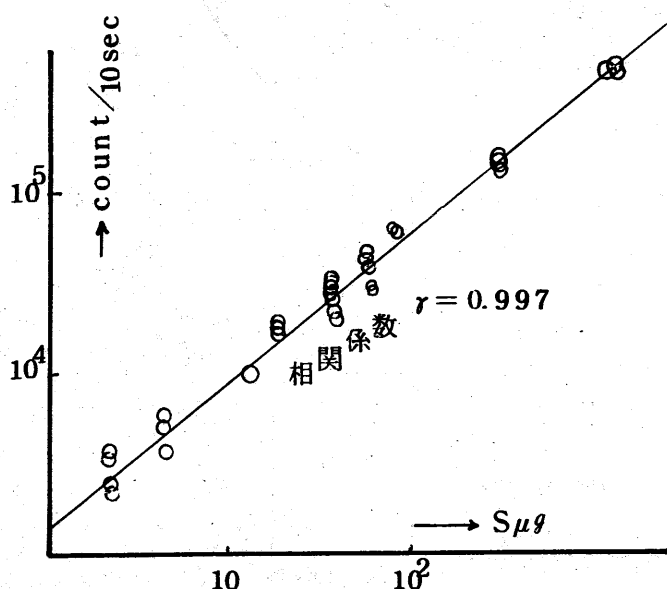
測定には、プロポーショナルカウンターを使用した。数えおとしのおそれを除くため、測定値を両対数グラフにあらわしたところ、 $S = 4.83 \times 10^{-4} C^{1.09}$ — (3)

S；30 μ の領域に付着した硫黄量 μg

C；計数 Count/10 sec

の関係を得た。(図 7 参照)

図-7 硫黄量と硫黄カウント数の関係



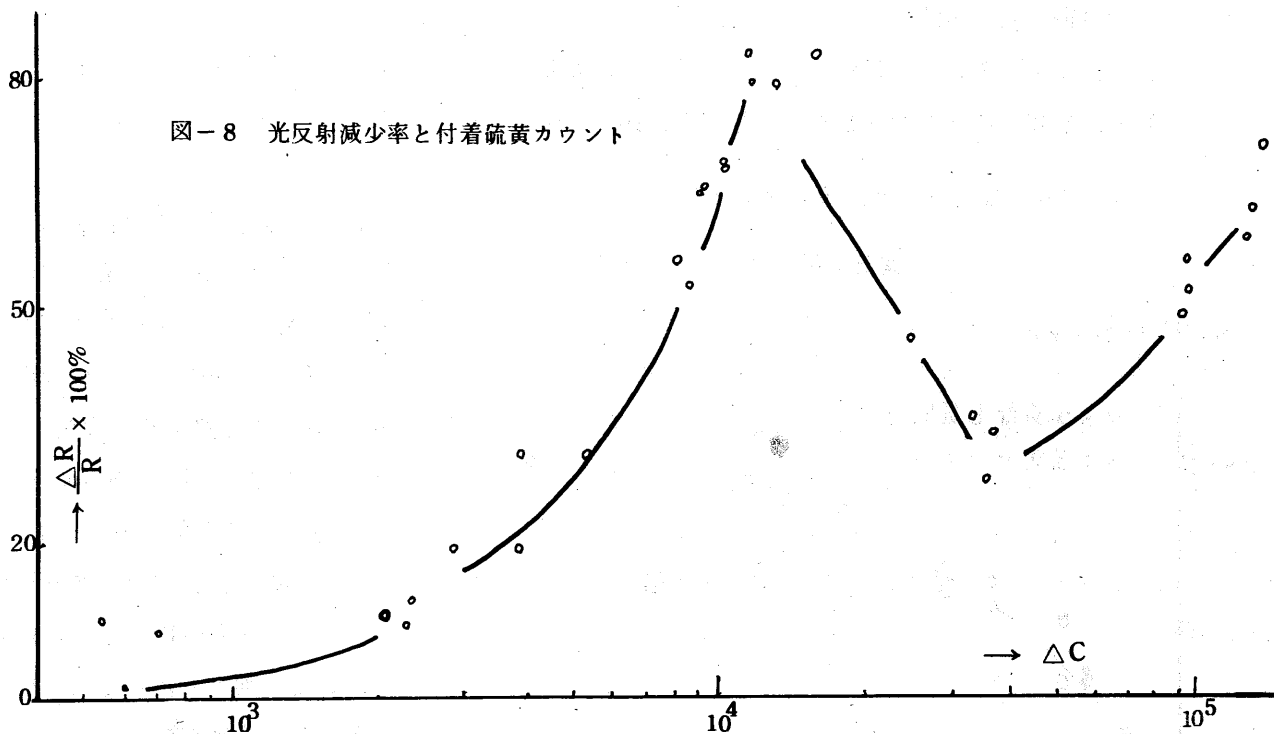
2) 光反射率の減少と、硫黄カウント数との関係

銅板の表面は、市販の状態を洗浄しただけである。そこで、光反射の減少率と付着硫黄量との関係について検討した。

光反射の減少率；暴露前の反射率 R、暴露後の反射率減少量 ΔR として、 $\frac{\Delta R}{R} \times 100\%$ で定義する。測定波長 650 m μ 。

付着硫黄量カウント；暴露前後のカウント差 ΔC で定義する。

測定結果は、図-8 にプロットした。



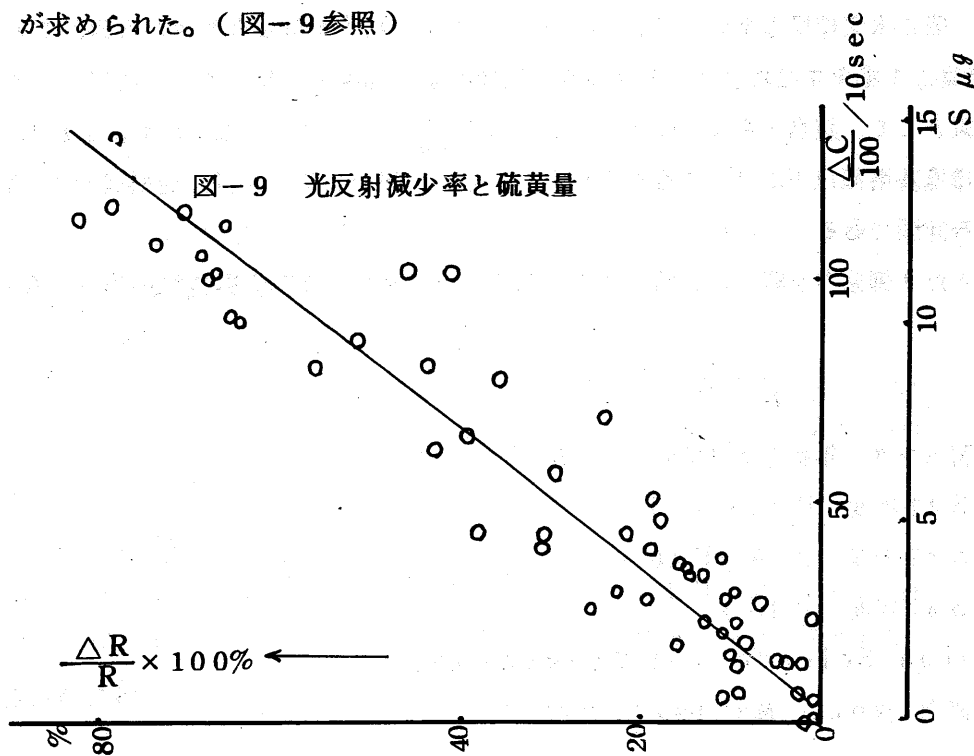
ΔC が 1×10^4 count/10sec以下の領域においては、 ΔC と $\frac{\Delta R}{R} \times 100\%$ との間に直線関係があり、式(4)が求められた。(図-9 参照)

$$\frac{\Delta R}{R} \times 100\% = 0.6315 \frac{\Delta C}{100} - 2.63 \quad (4) \quad r = 0.9534$$

この領域において、式(3)を近似して、 $S = 1.10 \times 10^{-3} C$ — (5)

(4)と(5)から、 $\frac{\Delta R}{R} \times 100\% = 5.74 S - 2.63$ — (6)

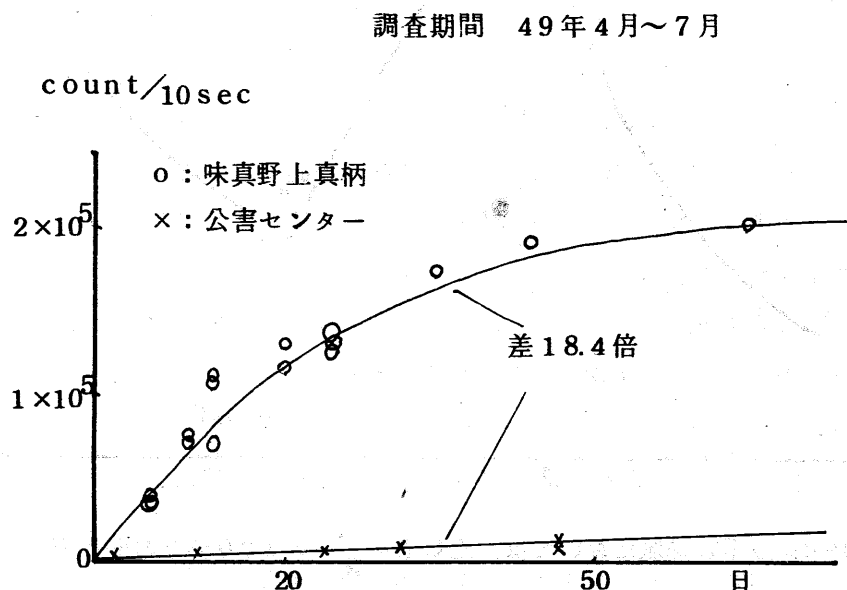
が求められた。(図-9 参照)



2. 屋外での銅板暴露試験

硫化水素ガス汚染地域と他地域との付着する硫黄量の差について、蛍光X線分析による硫黄カウント数と、暴露日数との関係を求め、結果を、図-10にあらわした。

図-10 暴露日数と硫黄カウント数



45日の暴露日数で比較すると、福井市の田園地帯で、硫化水素の非汚染地帯に相当する公害センターでの結果に対して、工場の南南東260mに位置する上真柄の結果は、カウント数で18.4倍で、式(3)を使って硫黄重量になおすと、2.4倍である。公害センターでは亜硫酸ガスなどの影響がほとんどで、硫化水素ガス汚染地帯とは、明瞭な差が認められる。

(光反射減少率の測定について)
硫化水素汚染地帯での光反射減少

を用いた腐蝕測定は、腐蝕速度があまりにも速いため、非常に困難である。むしろ、硫化水素ガスでなく、亜硫酸ガス汚染についての調査に適用した方が良いと思われる。⁽⁶⁾

VI 結 論

味真野地区において、硫化水素ガスの環境濃度を測定し、悪臭防止法による規制対策が施される以前の状況を把握した。硫化水素環境基準値20ppb(5分間値)に相当すると推測される値、1時間値で5ppbの汚染範囲は、工場を中心に、半径約3kmの領域である。当地区において、生活環境を改善するためには、悪臭対策として、該当工場は、硫化水素排出量を $\frac{1}{10}$ にしなければならない。しかし、金属腐蝕については、環境基準値以下においても被害が生じるものと思われる。今後、金属腐蝕について、被害実態を調査する計画である。

最後に、調査にあたり御協力を賜った、故石本謙三郎氏をはじめとする味真野地区の方々に深く感謝します。

参 考 文 献

- (1) 福井県公害センター年報(S46年度、P80)
- (2) 同上 (S47年度 P32～37)
- (3) 同上 (S47年度 P39～P40)
- (4) 同上 (S47年度 P38)
- (5) Corrosion Science vol 7(1967) 673
- (6) 大気汚染研究 vol 18, No.3(1973) 276