

2 調 査 研 究 報 告

1. 武生市味真野地区の大気汚染 硫化水素の測定（第2報）

技師 宇都宮 高 栄

I 緒 言

味真野地区の硫化水素による大気汚染について、昨年度に引続き、環境濃度測定を行なったので報告する。

調査は二つに別れる。まず工場周辺における濃度の時間変化についての調査からは、工場の風下になった場合、常時臭気が漂っていることが確認された。一方、四季別の自動測定機による定点測定からは、風向きの変動にもかかわらず、硫化水素ガス濃度の季節による顕著な変化は観察されなかった。この四季のデータを、大気拡散式にあてはめて、工場の硫化水素ガス排出量の推算を試みた。

なお、金属腐蝕については、当地区において、トタン板を曝露させ、示性分析を試みたところ、硫化物が同定されたので、あわせて報告する。

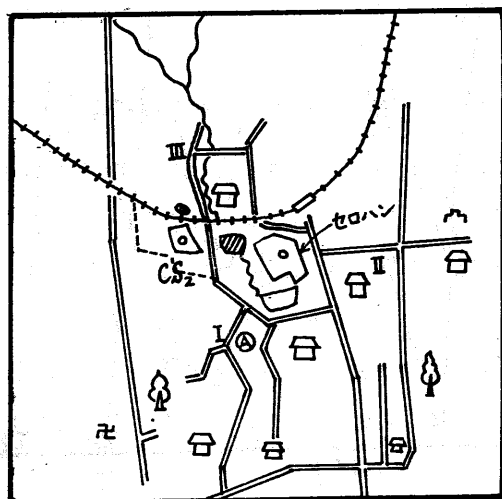
II 工場周辺における、濃度の時間変化の測定

1. 調査方法

工場周辺の三地点（図IのI、II、III）において、硫化水素ガスを、メンブランフィルター法(1)により測定した。なおその時の風向測定には、ビラム風向風速計を用いた。

測定日；1972年6月13～14日

晴れ（夜は、露がおりた）



☐： 民家群

🌲： 杉木立

図1. 武生市味真野 CS_2 ；二硫化炭素工場
セロハン；セロハン工場 ○は、それぞれの臭突
I, II, III, A は、測定点

2. 結果と考察

測定濃度と時刻は、図2に示した。北風の時は地点Ⅰ、西風の時は地点Ⅱ、南よりの風の時は地点Ⅲで、硫化水素ガス濃度が高くでている。工場周辺の風下においては、常時、20～100 ppb程度の硫化水素により汚染されていると見なすことができる。(ただし、当地での硫化水素臭には、他の成分の臭いも混じっている。)また、夜間無風状態の時は、三地点とも、嗅覚の閾値(20ppb)ほどの濃度であった。測定日は晴れであったが、逆に、雲がどんより垂れこめ、小雨が降りかかるような時には、この無風状態の濃度が、さらに高くなるものと、予想される。

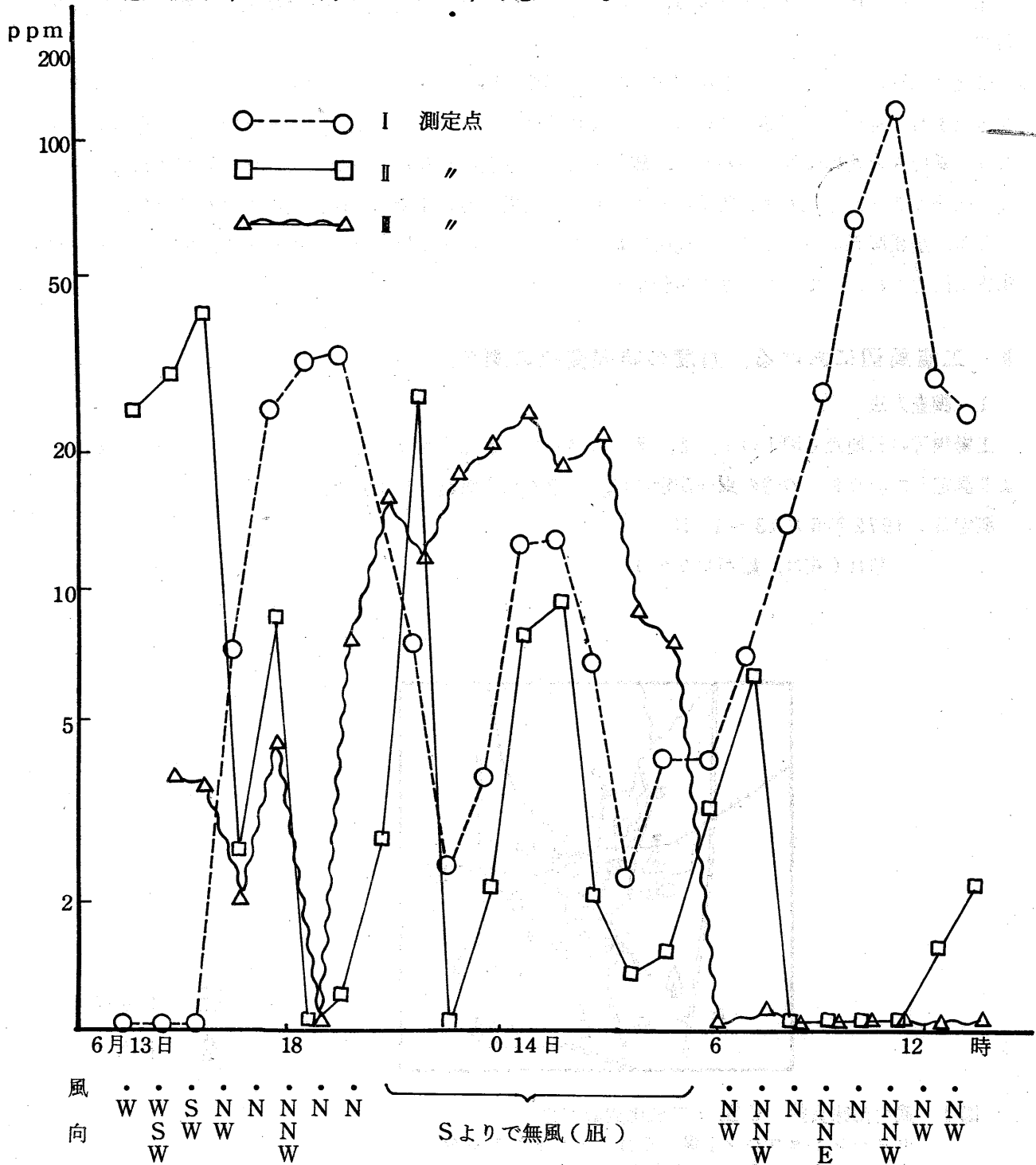


図 2. 工場周辺の 3 地点での濃度推移，横軸にその時の風向を記した。

Ⅲ 四季別の連続測定

1. 調査の方法

昨年度と同様、味真野上真柄公民館（図1のA）に、自動測定機（京都電子製HS-05⁽²⁾）を設置し、二階の窓（地上5.5 m）から、環境大気を吸引した。風向風速は、Koshindenki製総合気象記録装置を使い、附近の畑で測定した。測定期間は四季それぞれ二週間ずつで、次の通りである。

春；1972年5月18日～6月2日

夏；同7月5日～20日

秋；同10月24日～11月7日

冬；1973年1月12日～1月26日

風向風速計の矢羽根は、地上6.5 mの高さである。

2. 結果と考察

測定結果は、図3にグラフの形で示した。測定点の風向風速は、季節別に、図4にあらわした。各季節の風配図において、無風状態（0.2 m/sec以下）はほとんどなく、無視できる。棒グラフの値は、棒のすべてを加えた値が1となるように、規格化してある。

Ⅱ章での測定点Iと、このデータの測定点とは、工場に対して同じ方角に位置し、Ⅱ章の結果と同様、北風の時に高濃度が測定されている。図3の風向を参照すると、夜間部は南風が吹いている。しかし、日中、必ずしも北風が吹くとは限らなく、図4の風配図を見ると、南風の頻度が高くなっている。棒グラフを見ると、一年間を通じて、南風（山風）は弱く、風速1.6 m/sec以下がほとんどである。北系の風の頻度は、南系の風と比べて $\frac{1}{3}$ であり、春だけは1:1である。春には、夕方以後でも北系の風が吹いているが、これに対応して、硫化水素ガスによる高濃度汚染が、春では夜にも測定され、他の季節には、日中だけとなっている。また、春から夏にかけては、北系の風が吹いても、高濃度が測定されない時があるが、これは、工場からの硫化水素ガス排出量の変化が環境濃度に反映しているためと思われる、排出量は刻一刻変動していると推測できる。

Ⅳ 環境濃度を基にした硫化水素ガス排出量

図3の風向と濃度に注目すると、北、北北西、北西の風の時に、上真柄公民館での濃度が高くなっている。この公民館の北北西には、二硫化炭素工場が位置している。また、当地区で硫化水素ガスを排出している二つの工場が提出したデータでは、二硫化炭素工場が平均4.32 N_m³/hour、測定点から北東の位置にあるセロハン工場が0.3_m³/hourである。

以上のことから、公民館での測定濃度におよぼす影響は二硫化炭素工場の方が大きいと見なし、この工場の臭突を発生源と仮定して、硫化水素排ガス量を推算してみた。

1. 風速と濃度の関係

四季のデータの中から、風向がN、NNW、NWのものを抽出し、その時の風速と濃度の関係を、図5に表わした。濃度プロットは、低濃度で頻度が高くなる傾向で分布している。

図 3-1 硫化水素ガス濃度と風向

(フルスケールの時は、レンジ以上の濃度にプロットした)

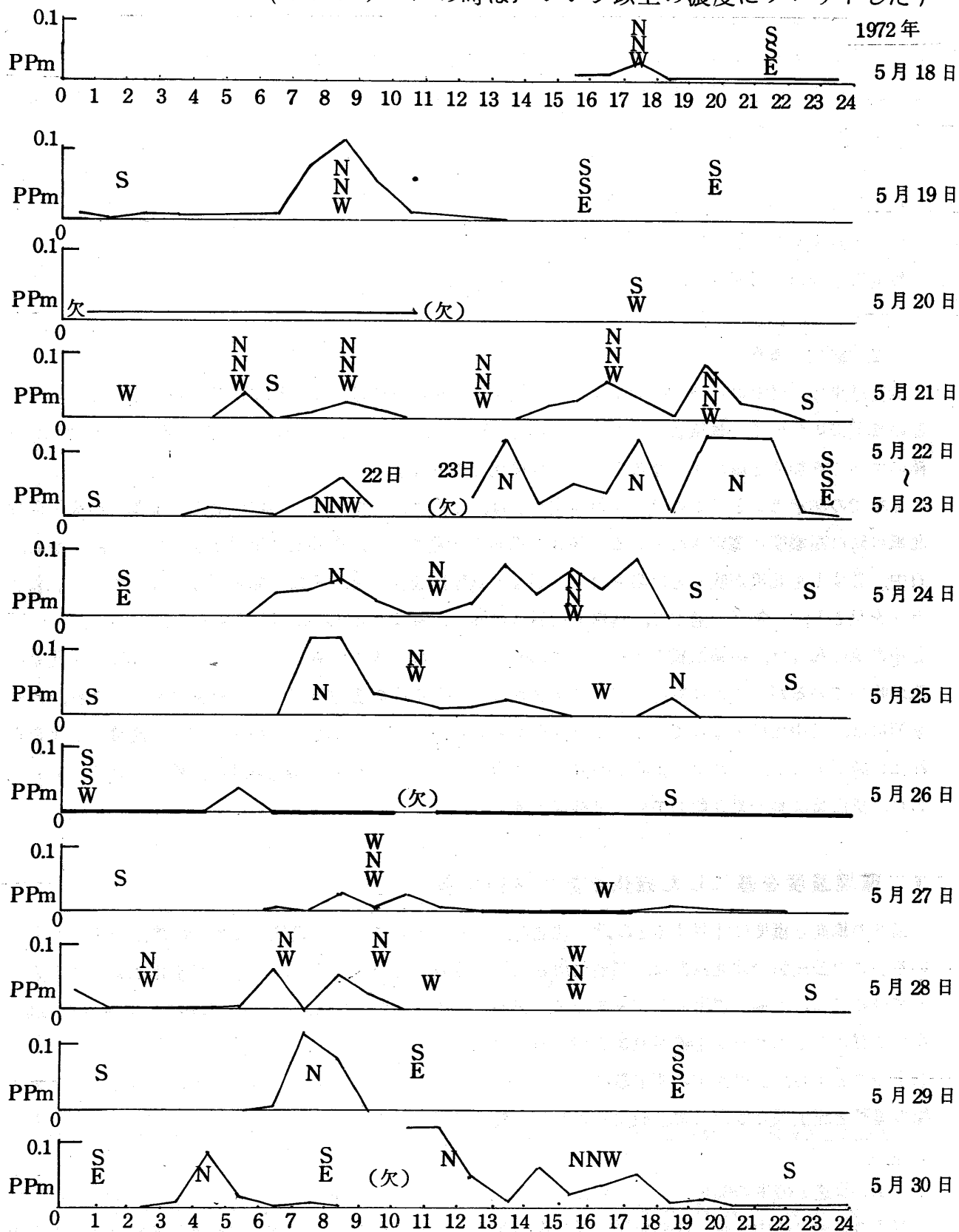


図 3-2 硫化水素ガス濃度と風向

(フルスケールの時はレンジ以上の濃度にプロットした)

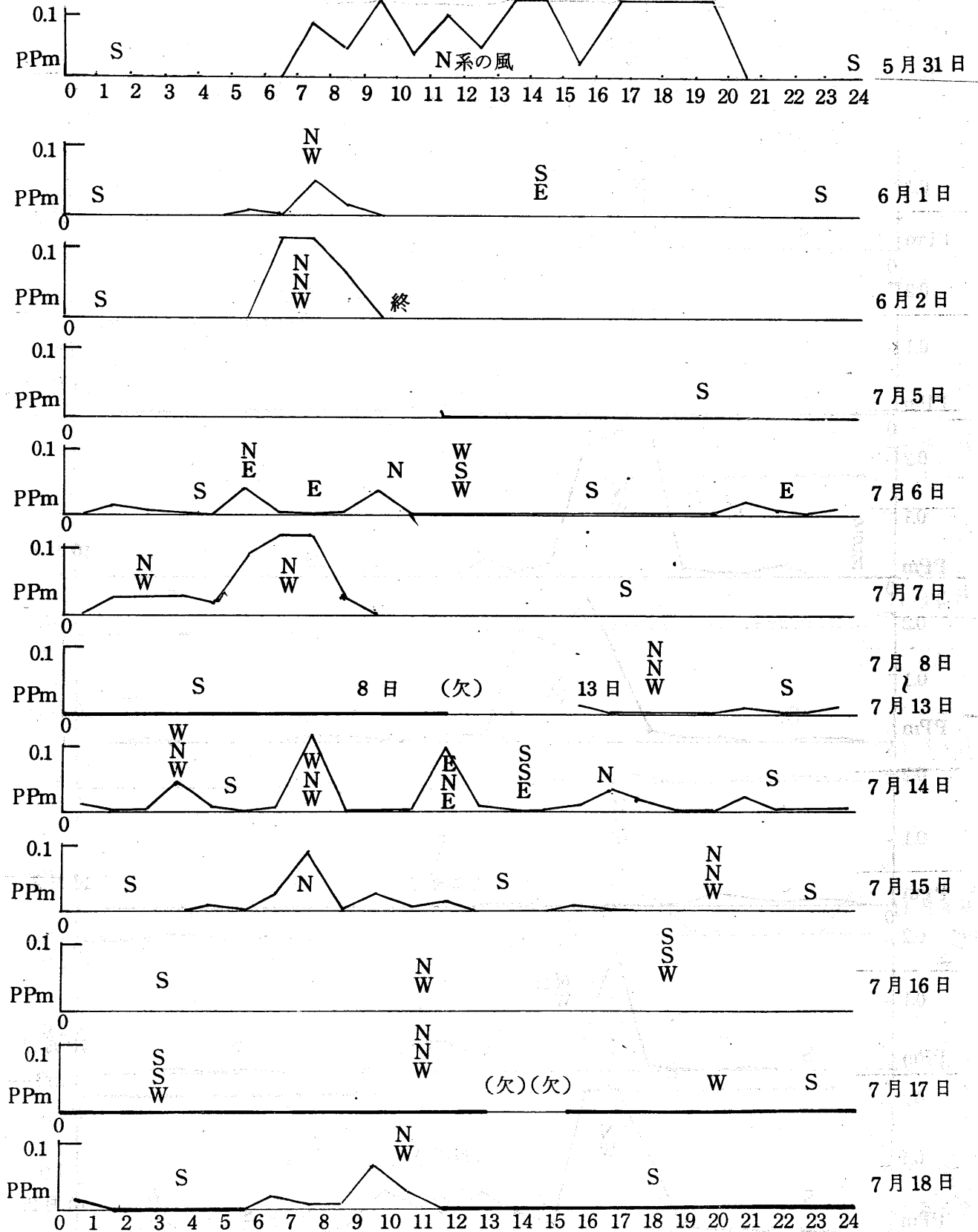


図 3-3 硫化水素ガス濃度と風向

(フルスケールの時は、レンジ以上の濃度にプロットした)

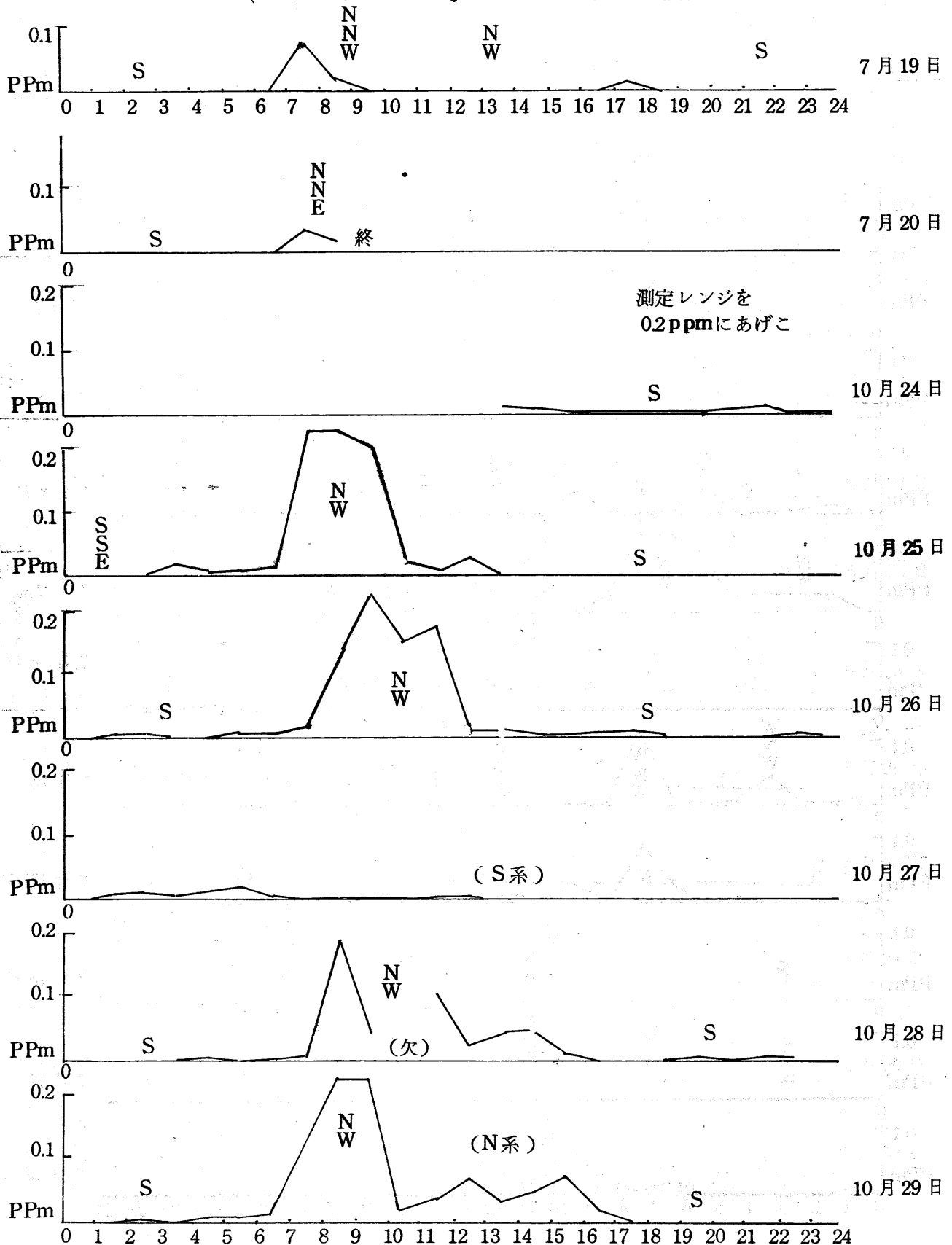


図 3-4 硫化水素ガス濃度と風向
(フルスケールの時は、レンジ以上の濃度にプロットした)

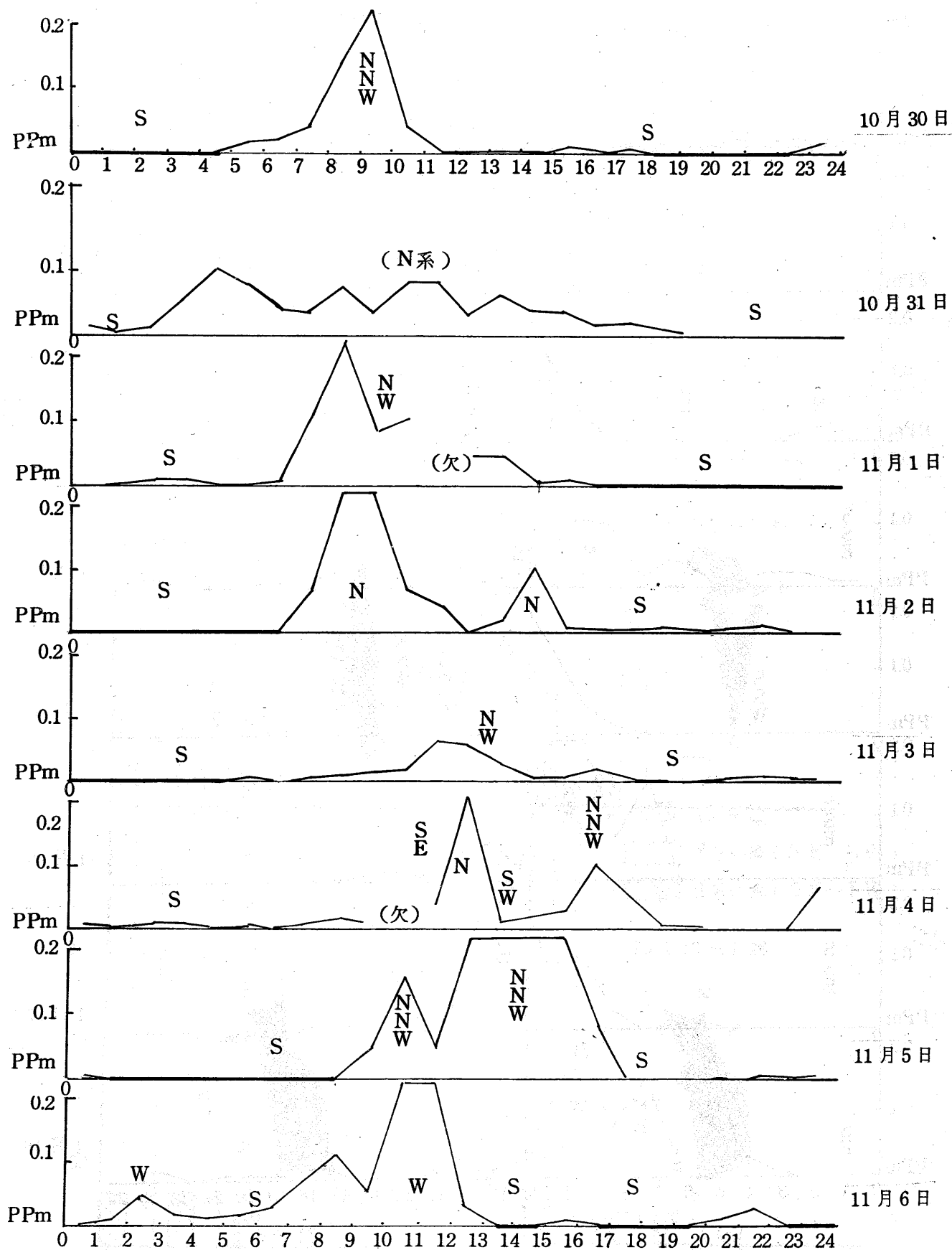


図 3-5 硫化水素ガス濃度と風向

(フルスケールの時は、レンジ以上の濃度にプロットした)

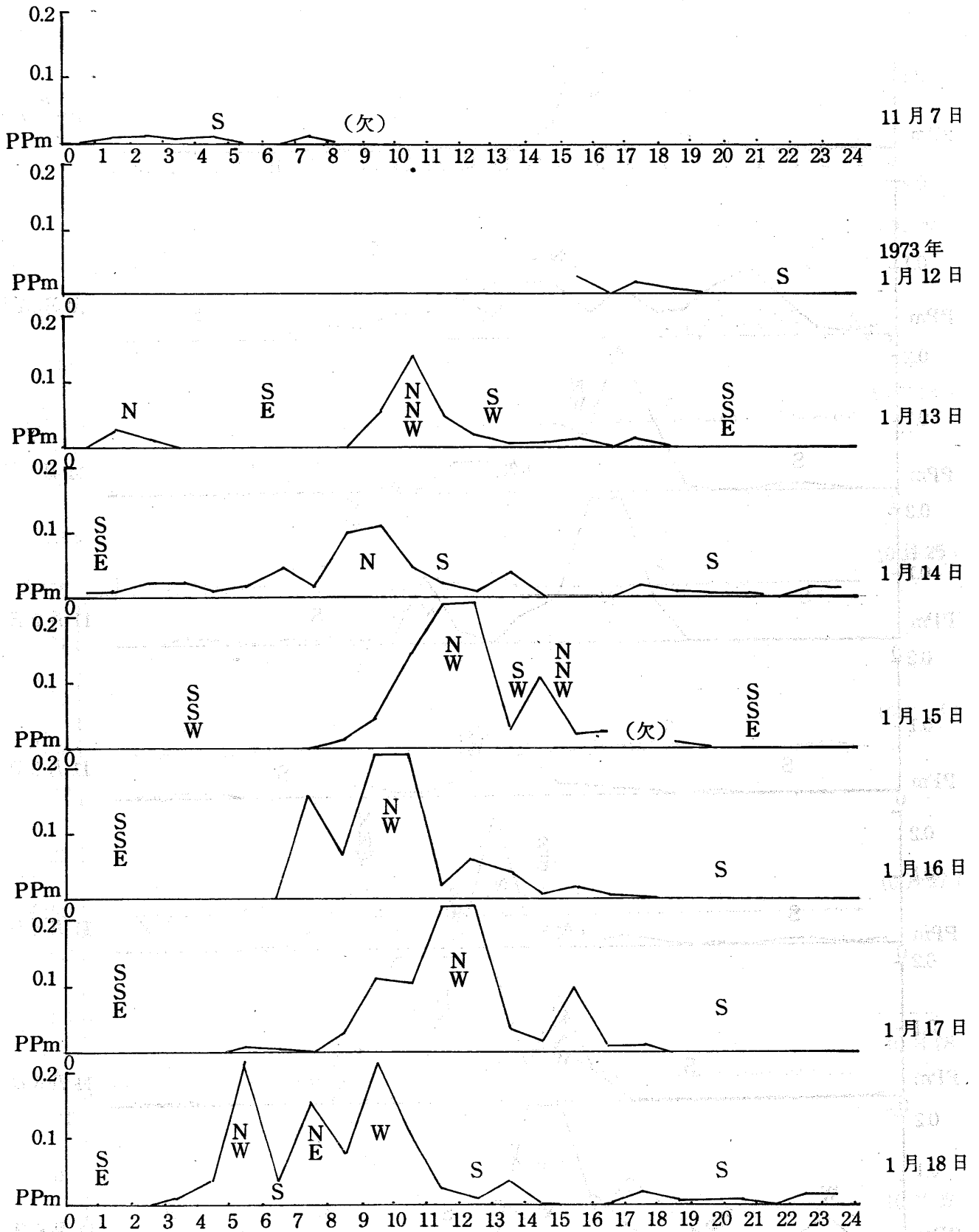


図 3-6 硫化水素ガス濃度と風向

(フルスケールの時は、レンジ以上の濃度にプロットした)

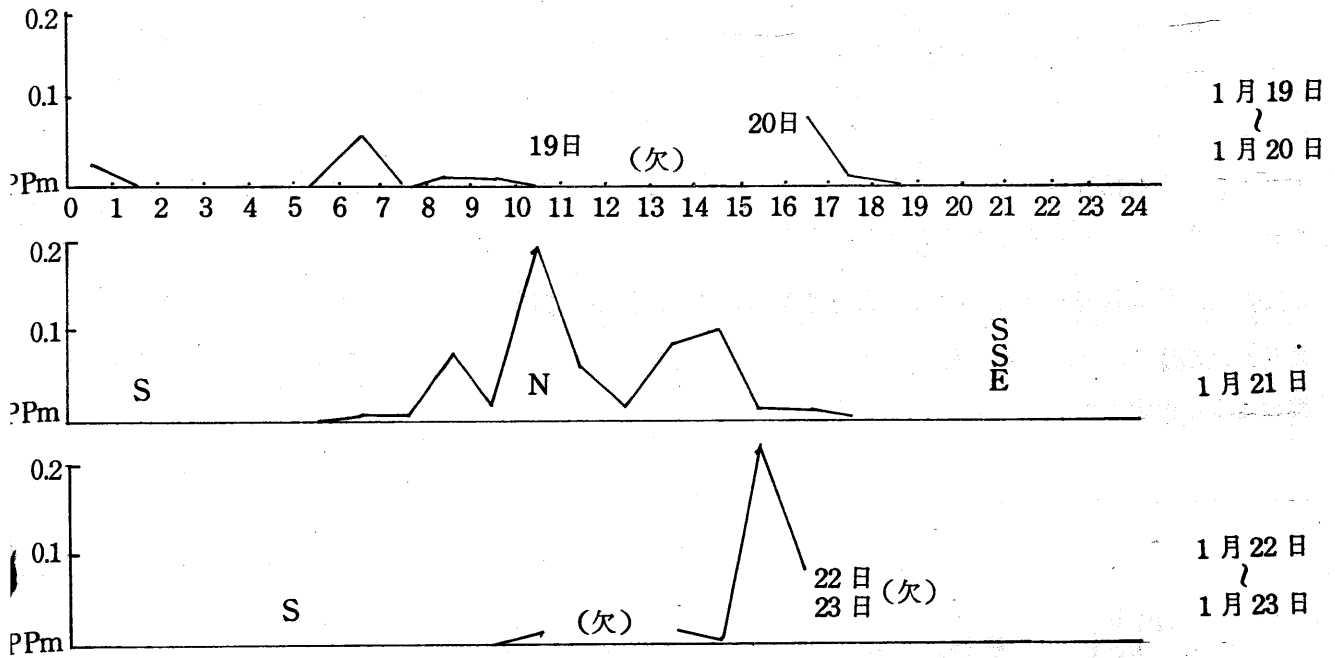
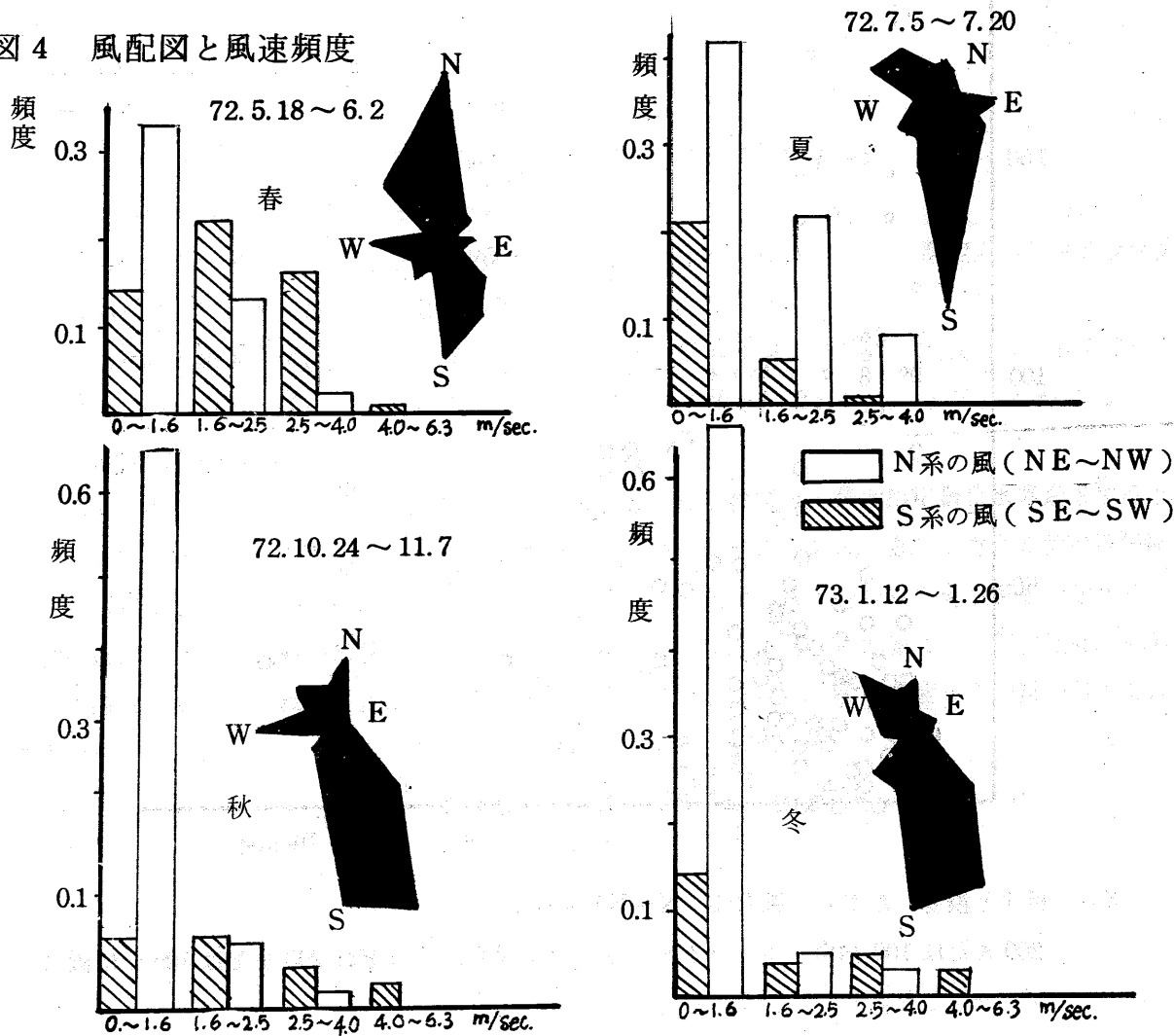


図 4 風配図と風速頻度



いま、次の二つを、前提条件とする。①安定度が同一ならば、排出量が最大の時、環境濃度は最大になる。②風下の定まった地点での濃度（ C ）と風速（ V ）の関係が、 $C = K \frac{1}{V^n}$ で表わせるとする。

ただし、 K は定数で、 n は、気象条件のパラメータとする。ここで、実験値の場合、地上 6.5 m での風速が、地上 10 m での値とほぼ等しいとし、高濃度が日中に発生しているから、日射量を中程度に仮定すると、風速が 3～4 m/sec 以下の時、Pasquill の大気安定度分類表では、安定度 B に該当する。②の式を、大気拡散式に相応するものとみなし、安定度に関するファクターを数値で表わして K の中に入れてしまうと、 $n=1$ とすることができる。

すなわち、 $C = K \frac{1}{V}$ となる。この式を考慮に入れて、図 5 を参照し、風速が大きいにもかかわらず異常な高濃度を除き、工場が硫化水素ガスを最も多く排出している時の風速と濃度の関係を、図中の破線のように仮定した。

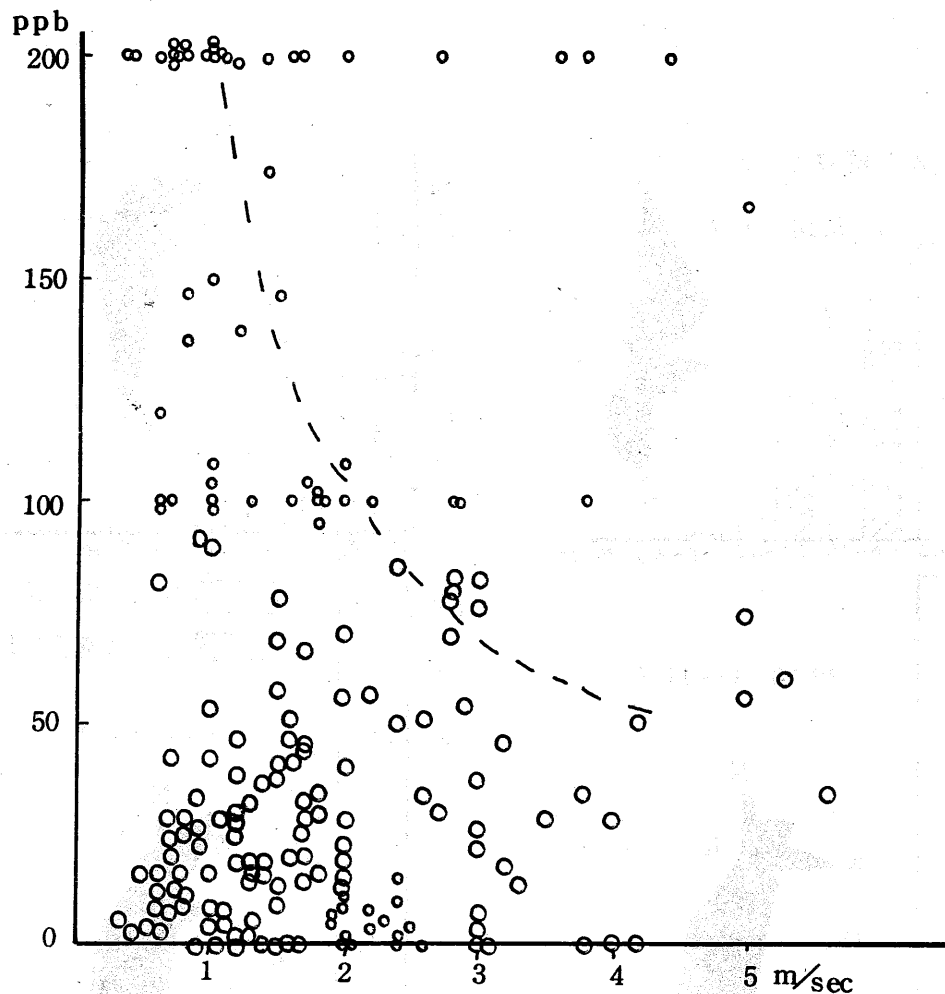


図 5. 風速と濃度 ただし、風向は、N～NWのもの

200 または 100 ppb レンジスケールをこえた場合、それぞれ 200 または 100 の位置にプロットした。

2. $C = K \frac{1}{V}$ の作成

1. での仮定にもとづき、 K の値を求める。このために、図5の破線近傍の最大濃度を、風速にあわせて抽出し、表1の(a)にのせた。この値をスムージングし、風速と対応して破線に近い値に修正した(b)。(a)×(b)により、 K を求めた。 $K = 203 \times 10^{-9}$ (平均値)。これを図6に表わした。

3. 排出量の推算⁽³⁾

2.で得られた値($K = C \cdot V$)を拡散式にあてはめて、排出量(Q)を求める。ただし、大気安定度はBとみなす。

(拡散式から Q を導く)

Pasquill の式

$$Q = \pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \cdot C \cdot V \quad \text{--- (イ)}$$

Bosanquet - Pearson の式

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

H ; 煙突高

x ; 煙源からの距離

σ_y, σ_z ; それぞれ、水平垂直方向における煙の濃度分布の標準偏差

$$\sigma_y = q \cdot x, \quad \sigma_z = \sqrt{2} p \cdot x$$

現地の場合、臭突と測定点との距離は260 m、有効煙突高は20.7 m。(注 ; 測定点の高さを煙突高から差し引くことにより、測定値を地上濃度として扱った。)

(イ)式では $\sigma_y = 46$ m, $\sigma_z = 26$ m (安定度B)として、 $Q = 1.04 \times 10^{-3}$, (ロ)式では $p = 0.07$, $q = 0.18$ を代入して、 $Q = 1.35 \times 10^{-3}$, 1時間値になおすと、それぞれ、3.76, 4.87 となり、単位は m^3/hour (環境温度)である。

工場側の提出したデータを使い、最大排ガス量と最大濃度の積が、最大排出硫化水素量とすると、 $5.72 \text{ Nm}^3/\text{hour}$ となる。環境濃度測定値は、1時間平均値であるから、濃度に対する測定時間幅に關しての補正が必要である。今回の測定値からの推算は、二硫化炭素工場のみを発生源と仮定する。実際には、セロハン工場の影響も考慮に入れなければならない、またこの地域での大気安定度、拡散についての調査をまたなければ、正確な値を期待することはできないが、環境濃度からの排出量推算は、成り立つものと思われる。

表1 $C=K \frac{1}{V}$ スムーズィングは

$$\frac{1}{2}(x_{i-1}+2x_i+x_{i+1})$$

風速 m/sec	濃度 a $\times 10^{-9}$	スムーズィングb $\times 10^{-9}$	定数 K $\times 10^{-9}$
1.00	200	200	200
1.17	198	193	226
1.33	174	173	230
1.50	146	143	215
1.67	104	112	187
1.83	100	101	185
2.00	108	96	192
2.17	74	85	184
2.33	85	78	182
2.50			
2.67	34	63	168※
2.83	100	76	215
3.00	82	71	213
3.17	18	33	105※
3.33	14	19	63※
3.50	28	44	154※
3.67			
3.83	100	70	268※
4.00	28	52	208
4.17	50	47	196
			平均203

※は、平均値算出の時、除いた。

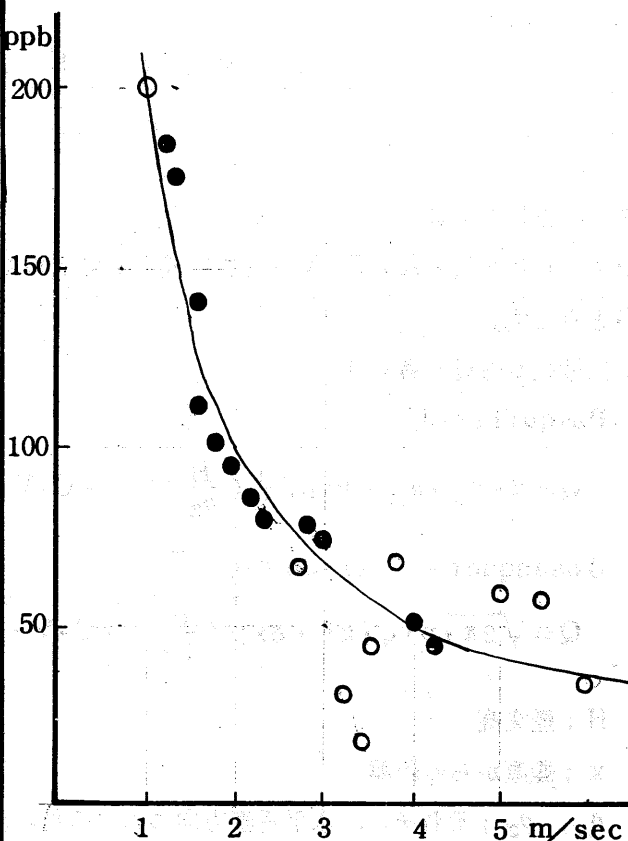


図6. 風速と最高濃度(図5の破線に相当する)

- ・は、 $C \times V$ 式を作るときに使用したもの。
- ・と○はスムーズィングした後の値

V 金属腐蝕について

当地区の腐蝕被害については、硫化水素により、仏壇、貴金属の黒化が特長である。一方、屋根のトタン、テレビのアンテナ、雨樋の腐蝕も、他の地域に比べて著しい。

1. 調査方法

トタン(亜鉛鉄板 JIS・G 3302・SPG 1)を $60\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ に切断し、これを図7のように杭に打ちつけて大気に晒し、ESCA⁽⁴⁾で分析を試みた。

サンプルNo.1 ; 1972年11月15日～12月4日。上真柄公民館の横(図1のA)

サンプルNo.6 ; 1972年11月15日～1973年1月26日。工場の北約150 m (図1のⅡ)

データ解析のため、硫黄化合物を現場のサンプルと同じ要領で測定した。「 $ZnSO_4$ 」「 Na_2SO_4 」「 Na_2SO_3 」「 $Na_2S_2O_3$ 」は、その粉末をアルミテープに圧着し、「 Na_2S 接触トタン」は、水滴がついているトタン面に硫化ソーダ結晶を置いて、デシケータ中で腐蝕させ、「 SO_2 バクロトタン」

は、表面が水にぬれたトタンをデシケータ中に入れておき、中で硫黄を燃焼させて SO_2 を発生させ、腐蝕させた。

測定は空温で行い、スケールは、パラジウムのFermiレベルを 0 eV 、金属表面に付着した炭素の 1 s を 285.0 eV とおいた。

2. 結果と考察

図8の(5) (6)に、サンプルの略図を記し、解析のために測定したチャートを(1)(2)(3)(4)に、浜口氏ら⁽⁵⁾のチャートを(7)に記した。

硫酸塩は 169.5 eV 付近に、亜硫酸塩は 167.5 eV 付近に、硫化塩は 161.5 eV 付近に、 $\text{S } 2\text{ p}$ 電子結合エネルギーの化学シフトが観察された。

大気中で暴露されたサンプルNo. 1. No. 6は、ともに、 161.9 eV 付近にピークがでて、硫化物が固定された。(注；トタン板のblankからは、硫黄分が検出されていない)。あわせて 168.3 eV

にもピークが、僅かであるが観察され、原子価が4～6に相当する硫黄酸化物が予想され、(2)の「 SO_2 バクロトタン」に似ている。(4)の「 Na_2S 接触トタン」では、サンプルと同じ位置に、酸化されたとと思われる硫黄が検出されている。しかし、この 168.3 eV のピークが、硫化物の酸化によるものか、それとも、空気中の硫黄酸化物によるものかは、早急に決定することができない。

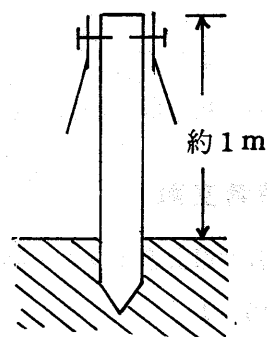


図7. トタンの暴露

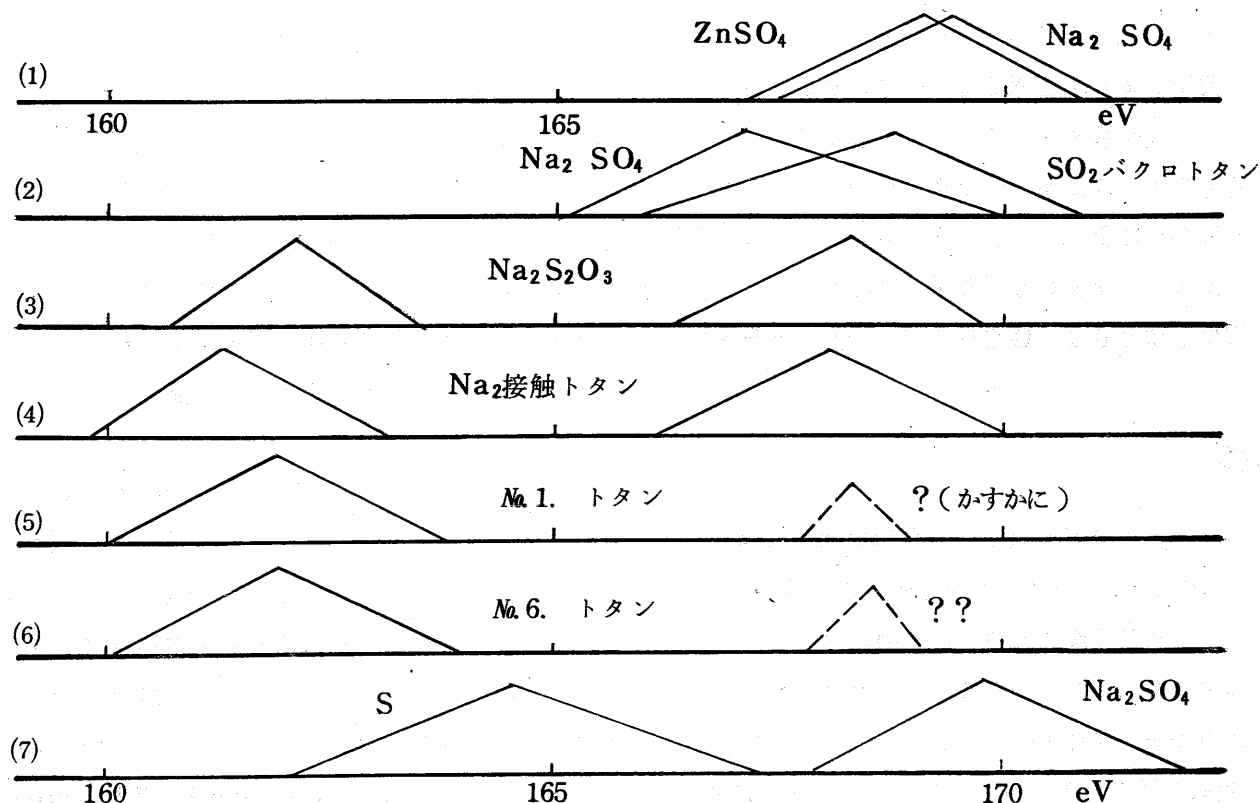


図8. $\text{S } 2\text{ p}$ の光電子スペクトル (結合エネルギー)

(7)は、浜口、沢田による。「X線光電子分光分析」(最新の分析化学)

VI 結 語

味真野地区の硫化水素による大気汚染に関して、大気中の絶対濃度測定については、今回までの調査で、概況の知見を得た。残るは、周辺部落での濃度把握、排水からの発生についての調査である。金属の腐蝕問題は、味真野地区での硫化銻だけではなく、大気汚染全般の中で、重要な意義をもつ。硫化銻を手はじめに、金属の腐蝕（被害）についての測定法を検討してゆかねばならない。

最後に、硫化水素のサンプリングにさいし、御協力を賜った味真野地区の石本氏をはじめとする方々、E S C A分析に際し御指導を賜った大阪大学理学部の池田研究室の方々に、深く感謝いたします。

VII 参考文献

- (1) ; 福井県公害センター年報 (S 46年度 p 80)
- (2) ; 同 上
- (3) ; この章は全般的に「大気汚染気象ハンドブック」(コロナ社)と、「大気拡散推定法」(日本気象協会)を参考にした。
- (4) ; 池田重良 「化学」 vol 26-8-14
vol 26-7-17
NATURE vol 210-4(1966)
- (5) ; 浜口隆信 「最新の分析化学」(化学同人 1973) p145