

3 武生市味真野地区の大気汚染

—— 硫化水素の測定 ——

① 緒 言

味真野地区には、二硫化炭素とナイロン製造の二つの工場がある。排気、排水中には、硫化水素を含み、悪臭と金属腐蝕の苦情がある。また、竹・杉苗・桜などの枯死も報告されているが、汚染質との因果関係については、結論が出ていない。1966年～1968年、酢酸亜鉛円筒法を用いて、工場を中心とした硫化水素汚染分布図を作ったが、今回は、メンブランフィルター法と自動測定機で、気中絶対濃度を求めたので報告する。

② 分析法

(1) 自動測定機

京都電子工業製 HS-05形

モリブデンブルー法を使い、1時間積算で、0.1 ppmまで測定可能

(2) メンブランフィルター法 (a)

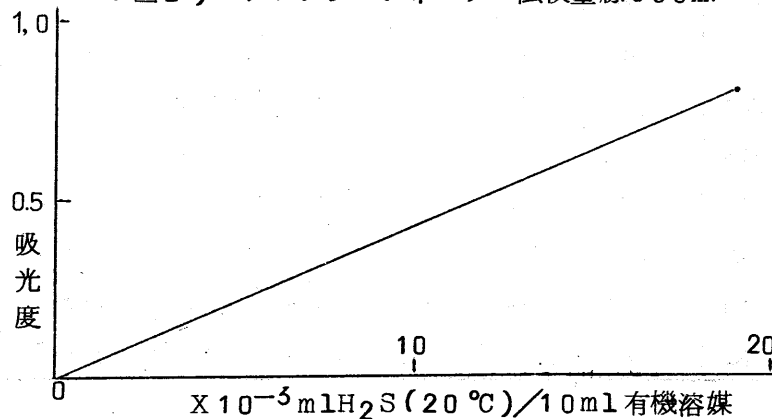
大喜多らによる方法を採用した。

〔概略〕； メンブランフィルター（ミリボア製AAWP）に、酢酸鉛を、溶液浸潤及び風乾により付着させる。フィルターの通気時、気中硫化水素は、反応して、硫化鉛となる。このサンプルフィルターを、有機溶媒（酢酸メチルを主成分とする）に溶かし、紫外部350 mμ波長で、吸光度を測定する。但し、有機溶媒は、10 ml使用した。

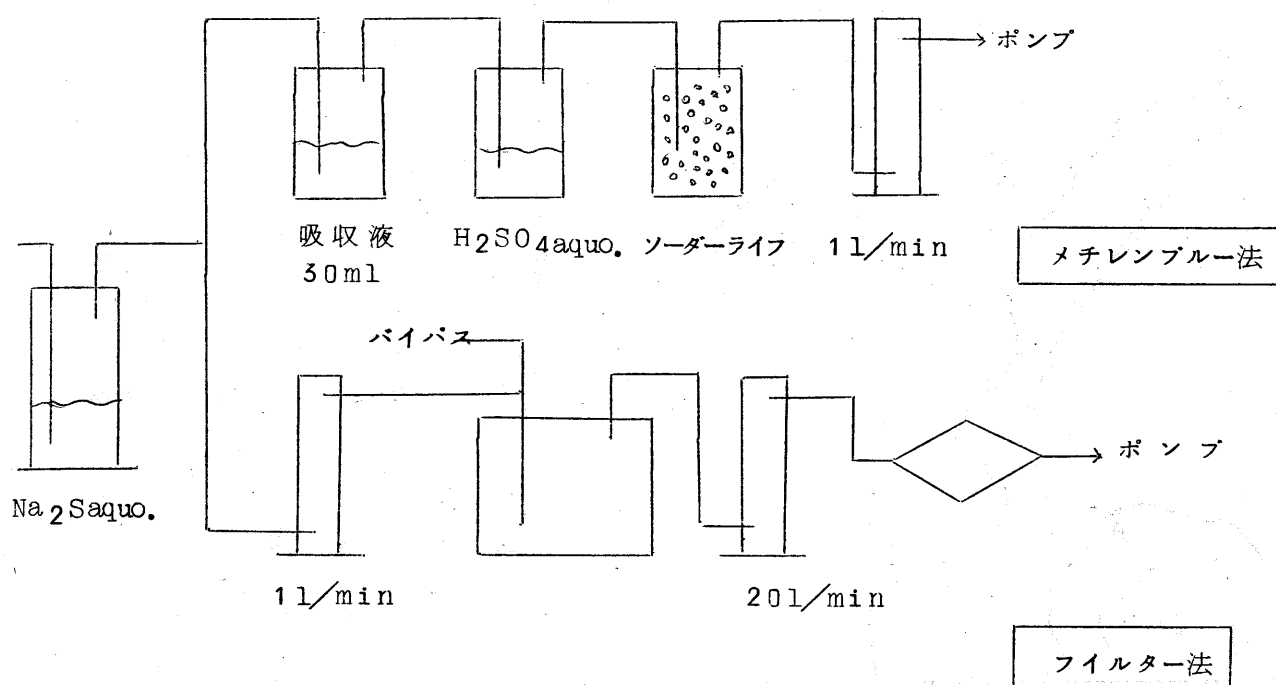
〔検量線の作成〕； 適当濃度の硫化ナトリウム水溶液をバブリングさせ硫化水素を追い出す。これを等流量で一方はメチレンブルー法(b)の亜鉛アンミン錯塩液へ、他方は途中空気を加えながら、フィルター法の酢酸鉛フィルターへ導く。（図1）

両方法の吸光度の比が一定となる領域で、メチレンブルー法の硫化水素量をもとに間接的に、フィルター法の検量線を導いた。

（図2） メンブランフィルター法検量線350mμ



(図1) 検量線作成のための装置



㊦ 調査および考察

(1) 汚染現況の把握

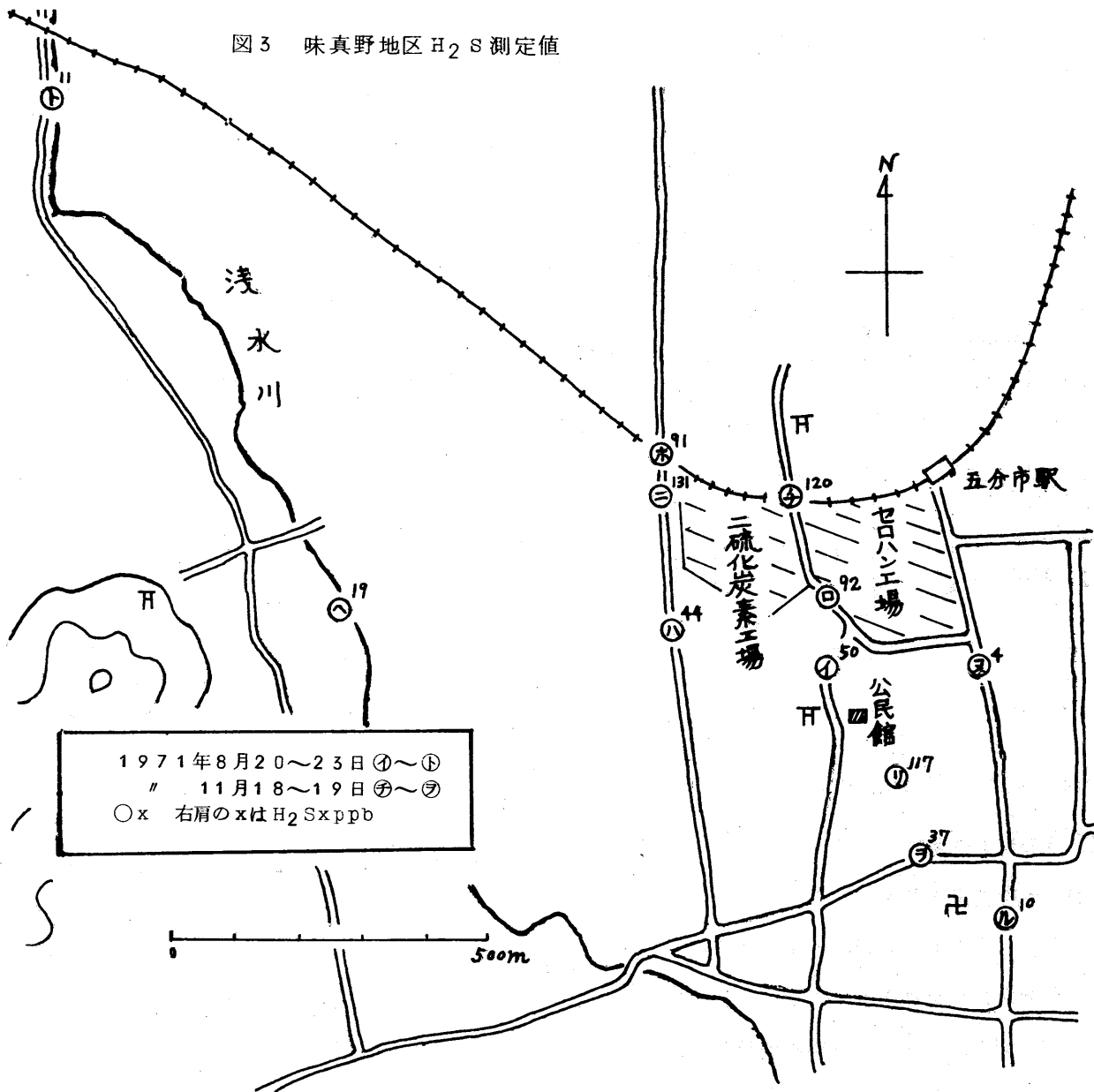
(目的)； 実際の気中絶対濃度を把握する。

(サンプリング)； 工場に対して風下になるように、臭気をたよりに、随時移動して採取。メンブランフィルター法を使用した。

(データ)(図3.)上に記載した。人の閾値といわれる5～20 ppbをはるかに超える濃度が測定された。風向の具合では、1 Kmぐらい工場から離れても10 ppbは検出されている。しかし、工場に近くても、風上になるような地点では、以下の表のように、全く検出されていないデータもある。

① 地点 1971年8月20日		② 地点 1971年8月23日	
風向 ENE	0 ppb	風向 WNW	3 ppb
SE	0	NW	0
無風	3	N	2

図3 味真野地区 H_2S 測定値



(2) 定点での硫化水素測定値

(目的)； 定点にいる人や物が曝露されることになる気中硫化水素の絶対濃度と、その時間的推移を把握する。

(サンプリング)； 工場から南・約200mにある公民館の二階(地上約5m)で、定点測定した。工場と公民館との間には、水田と畑が広がっているだけである。

図4. 中、Aの地点で、1971年9月29日から、10月9日迄、自動測定機を使って測定した。

(データ)； 図5. 上に、折れ線グラフで記載した。昼間に、高濃度が続き0.1ppmを超えている。発生源で、定常的に硫化水素を排出していると仮定すると、風向の因子を入れて解析する必要がある。

図4 工場と連続測定点

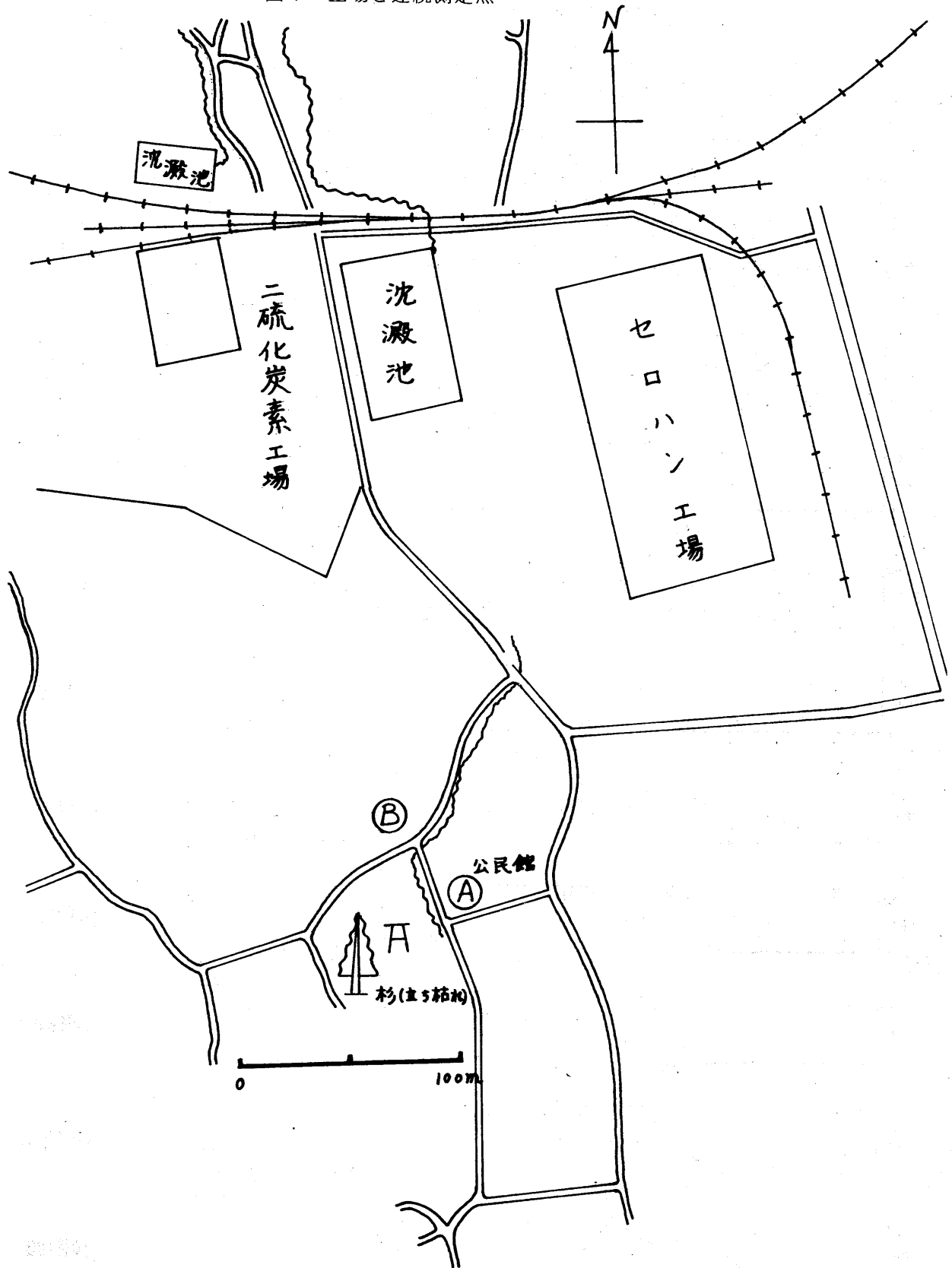
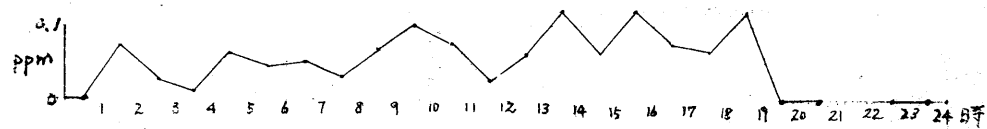
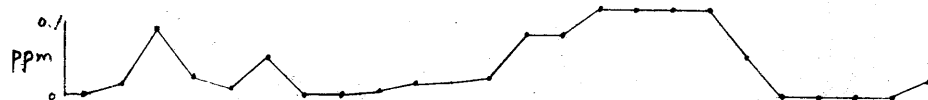


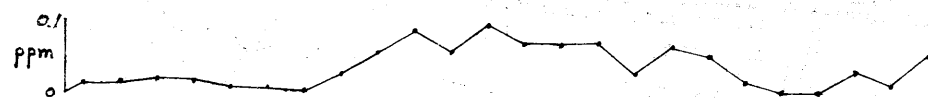
図5 硫化水素連続測定記録



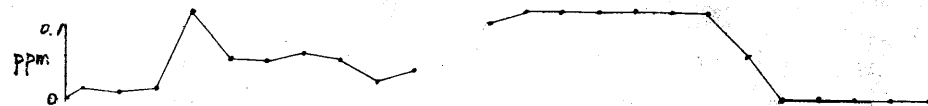
1971年9月29日



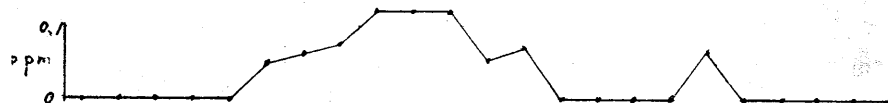
9月30日



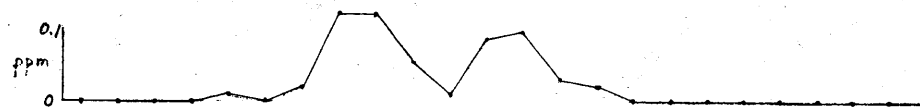
10月1日



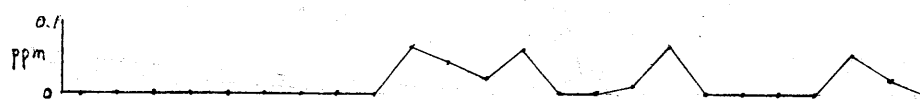
10月2日



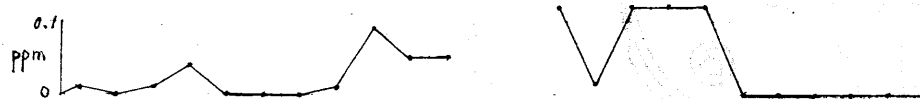
10月3日



10月4日



10月5日



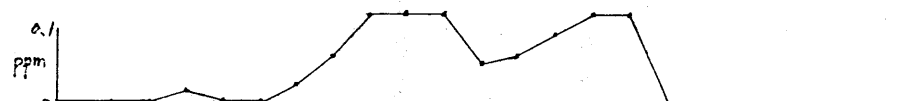
10月6日



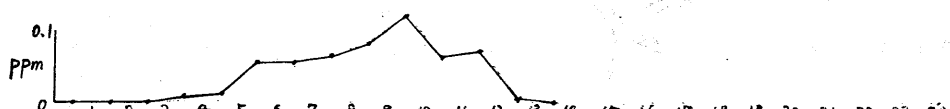
10月7日



10月8日



10月9日



10月10日

但し、0.1 ppm 以上の場合、0.12 ppm の点にプロットした

(3) 風向と硫化水素濃度の関係

(目的)； 局地風と濃度との関係を把握する。および、自動測定機とメンブランフィルター法の測定値を比較する。

(サンプリング)； 工場から南・約170mの畑で測定(地上約1.5m)。図4. 中、Bの地点で1971年11月18日に行った。風速は無風時間帯をのぞき、約1m/secであった。

(データ)； 図6. 上に記載した。二つの分析測定法による値を比較すると、低濃度において差がでている。自動測定機の場合、亜鉛アンミン錯塩液(グリセリンは添加せず)を、吸収液として、10ml使用するが、10ℓ/minの通気量である。この吸収液の安定性や、発色時の記録計の指示動作などに問題があるのではないと思われる。

風向を見ると、工場が風上になる場合、高い値を示し、無風状態でも、0.01ppmのレベルである。夕方、山風が吹くと、(図7. 参照)。硫化水素はほとんど検出されなかった。

図6. 局地風と硫化水素濃度

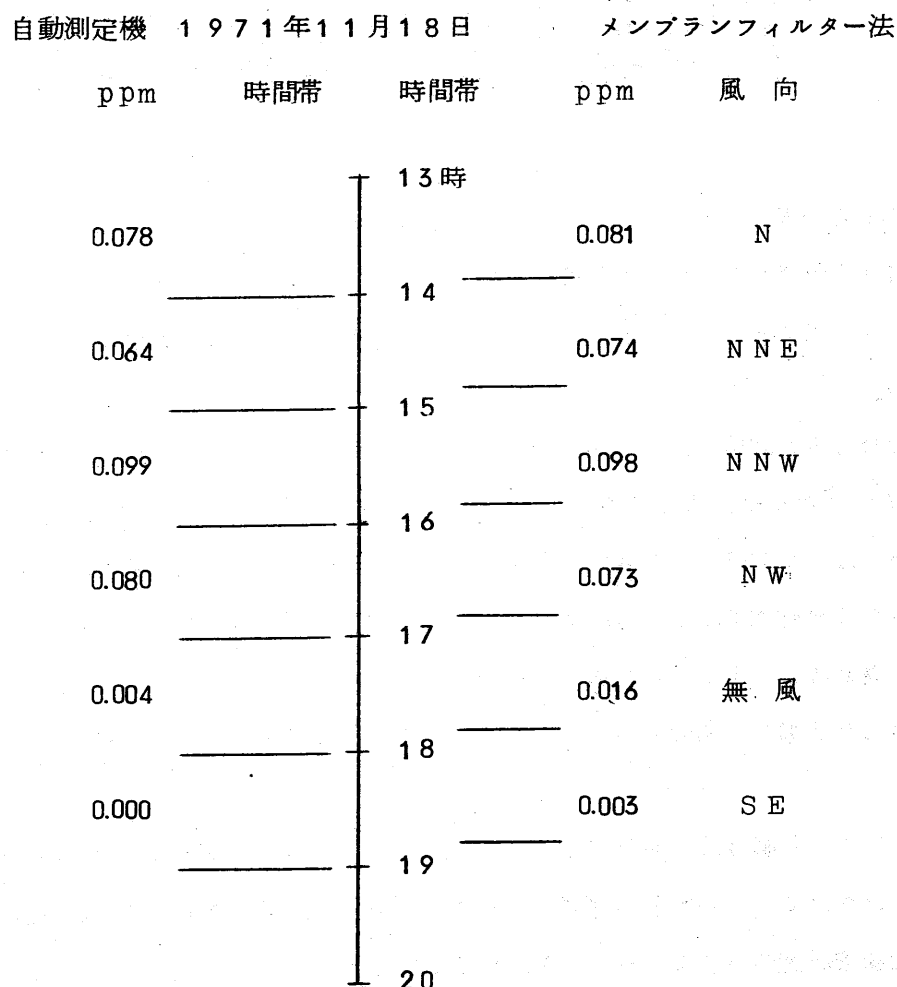
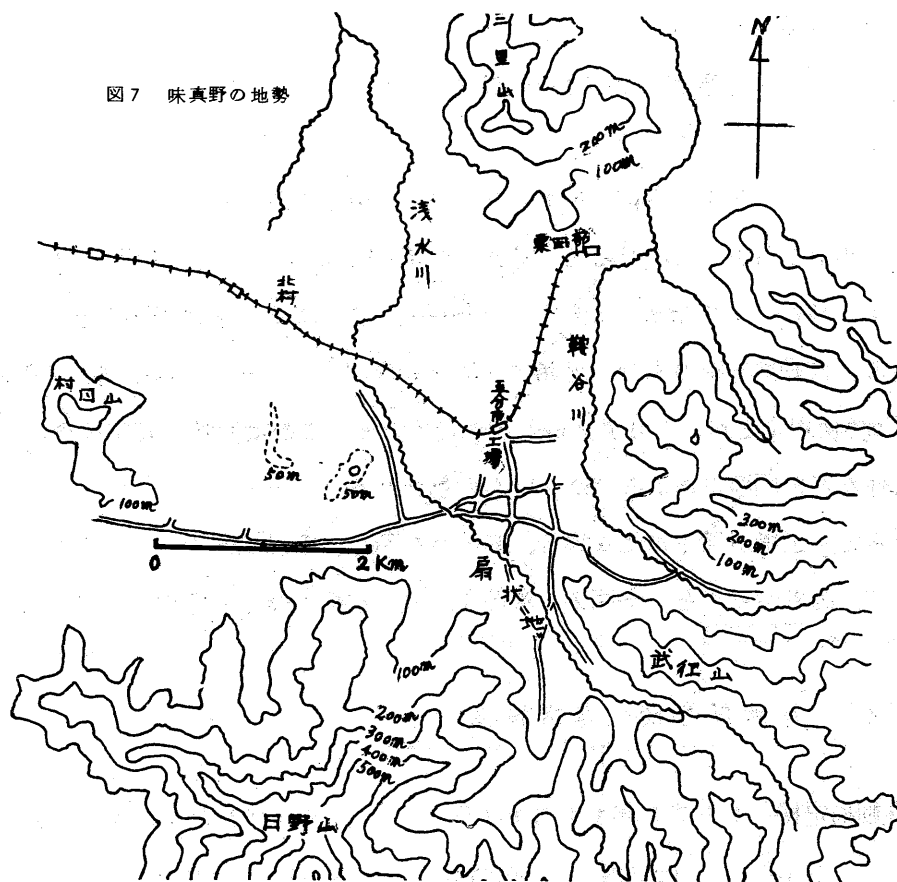


図7 味真野の地勢



(4) 考 察

硫化水素による公害(被害)は、現実には悪臭、金属腐蝕の苦情としてあらわれているが、測定の結果得られた値は、いずれも、気中絶対濃度を取り扱ったものであり、被害の事実には比例するものとは思われない。風向によっても、大きく左右される測定値をどのように評価するかは、今後検討しなければならない。

硫化水素の場合、人の閾値は、0.005～0.02 ppmといわれているが、「なれ」の現象もでてくる。

(1)(2)で求められた濃度は、人の苦情や、その他複雑な形で表現されるのであろう。

金属腐蝕の方では、0.003 ppm程度で錆が生じると報告されている。ちなみに、1967年、武生市が当地で行った「硫化水素による金属腐蝕状況」のサンプルを見ると、3月9日から4月9日まで野外で曝露した真鍮板は、工場から北西3.8 Kmの地点でさえ、硫化錆が生じている。

「ピカピカ光った仏壇が一週間で黒くなる。」という古老の言葉も決して誇張ではない。

④ 今後の方針

以上に掲げた気中絶対濃度は、通年観測は不可能にしても、四季の諸条件下で、続けてゆく予定である。しかし、これだけでは、被害との連関が、直結した形では、浮きぼりにされないから、悪臭の不快感、金属腐蝕の調査研究の方にも、着手しなければならない。

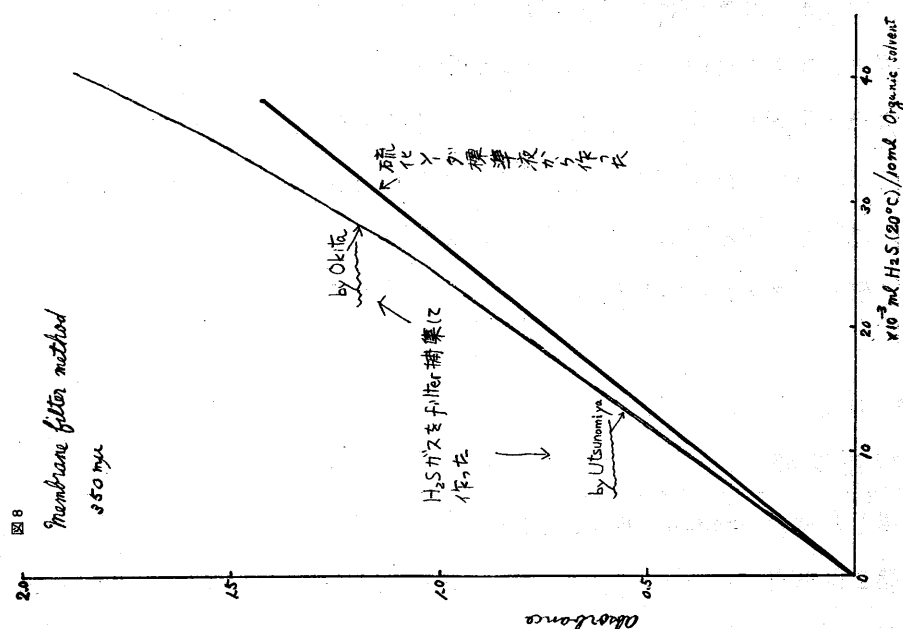
⑤ メンブランフィルター法検量線の作成について

今迄は、フィルター法の検量線を、メチレンブルー法から、間接的に作成したが、直接的な作成を試みた。

〔操作〕 硫化ナトリウム原液を、メタノール・グリセリン(3:1)液100 mlに硫化ナトリウム10g溶解することによって作る。この原液を、水で10倍に希釈し、ヨウ素滴定を行った。一方原液をメタノールで1000倍に希釈し、これを適量取りだし、酢酸鉛を溶かした有機溶媒に添加し、吸光度を測定した。硫化水素量は、標定値より求める。

〔検量線〕 図8. のように作成した。再現性はあるが、ガス捕集で作ったものと比較すると、約10%、吸光度が低い。硫化鉛のコロイド生成に関して、追求することにより、このギャップが解消可能かもしれない。

(付) 硫化ナトリウムの原液を作る場合、必ずしも、メタノール・グリセリン液を溶媒として使用する必要はなく、水でも可能であろう。)



最後に、硫化水素のサンプリングに際し、親切に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、武生市商工観光課の方々に、深く感謝する。

参考文献

- (a) Okita Environmental Sci. & Tech. 5 (1971) - 532
- (b) 菅野 衛 化 13 (1967) - 16