

特別寄稿

二酸化硫黄高濃度発生原因と考察

宮尻英男

四日市市地域における、昭和53年から57年の大気中二酸化硫黄濃度の測定結果をもとに、高濃度出現時の気象変化、その他想定原因より二酸化硫黄高濃度出現時の原因を考察した。

高濃度は、磯津測定局に偏っていた。原因として考えられる要因として例えば、モニタリング装置のトラブル、気象条件、プラント事故を挙げ、検討した。その結果、塩化水素が原因であり、磯津局付近の工場に特定できた。

1.はじめに

三重県四日市市の大気汚染は、総量規制制度の導入によって改善されてきた。その結果大気汚染が、ヒトの呼吸器系疾患に深刻な影響を与えるか否かの境界値 30～80ppbを大きく下回ることとなった。しかしながら、昭和53年～58年当時、磯津地区では、スポット的にSO₂環境基準を満足しない値を観測する場合が認められた。ここでは、このような異常値が自動測定機から送信される条件について詳細に検討を加えたので報告する。

2.高濃度出現状況

四日市地域における、昭和56年度の二酸化硫黄の測定地点と測定結果は図 1および表 1に示したとおりである。これら12局について環境基準の適合状況を見ると、日平均値の 2%除外値は0.015ppm～0.031ppmの範囲にあり、昭和51年度に全局で達成して以来、引き続き環境基準は維持されている。また、全局を通じての年平均値は、0.009ppmであり、経年変化は、図 2にも見られるとおり、漸減の傾向にある。

しかし、1時間値の最高値は、磯津測定局の 0.107ppmであり、全測定局で、この1時間だけ 0.1ppmを超えた。昭和55年度は全局で 0.1ppmを超えたことは1度もなかった。

昭和53年度からこの昭和57年7月までに 0.1ppmを超えた測定局別時間数は、表 2のとおりで

あり、磯津局は 55年度を除いて毎年、高濃度が検出されている。磯津局の高濃度上昇時の時間変化をみると図 3～7のとおりであり、また出現状況を見ると表 3となる。これらから、高濃度上昇の時は次の傾向が見られた。

(1) 石油コンビナート周辺に測定局を設置してあるのにもかかわらず、磯津局周辺のみ高濃度の出現回数が多い。

(2) 天候は晴の時であり、風向はいずれも北方向の風であった。

(3) 濃度上昇は急激であり、高濃度継続時間は短い。

(4) 汚染範囲は磯津局のみにかたよっており、磯津局より南方向にある楠局にやや影響を与えている場合もあった。しかし、磯津局の近くであるが、西方向にある塩浜局は上昇していない。

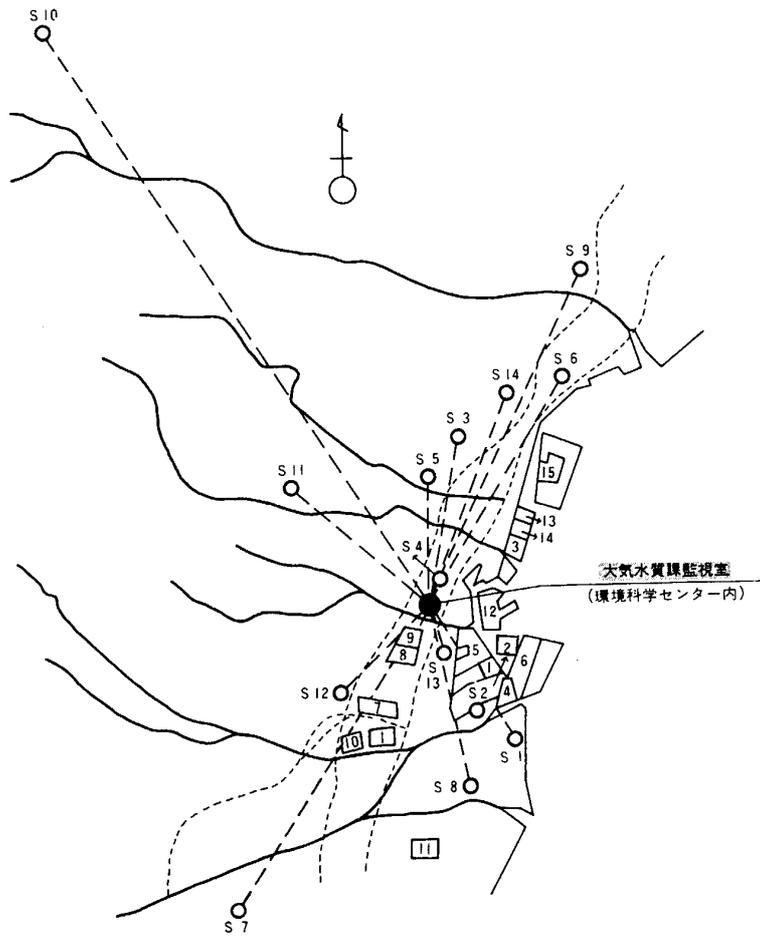
(5) SO₂以外の他の項目であるダストおよびNOの濃度は上昇していない。

3.想定原因

二酸化硫黄の高濃度発生の原因として、次の事項が考えられるので、コンピューターによるデータの解析、測定局周辺調査、大規模発生源工場調査、及び近くの塩化物発生工場調査を行った。

(1) テレメータートラブルによるもの

起因：電算のエラー、通信回線がノイズを拾うことなどによるものなのか。



環境監視観測局

- S 1. 磯 津
- S 2. 塩 浜 病 院
- S 3. 羽 津 小 学 校
- S 4. 四 日 市 市 役 所
- S 5. 窯 業 試 験 場
- S 6. 富 洲 原 小 学 校
- S 7. 算 所 保 育 所
- S 8. 桶 越 役 場
- S 9. 川 越 役 場
- S 10. 大 安 中 学 校
- S 11. 四 日 市 商 業 高 等 学 校
- S 12. 南 中 学 校
- S 13. 三 浜 小 学 校
- S 14. 四 日 市 北 高 等 学 校

煙源観測局

- 1. 三 菱 油 化 機 四 日 市 事 業 所
- 2. 昭 和 四 日 市 石 油 機 四 日 市 製 油 所
- 3. 大 協 石 油 機 四 日 市 製 油 所
- 4. 中 部 電 力 機 三 重 火 力 発 電 所
- 5. 三 菱 化 成 工 業 機 四 日 市 工 場
- 6. 石 原 産 業 機 四 日 市 工 場
- 7. 日 本 合 成 ゴ ム 機 四 日 市 工 場
- 8. 味 の 素 機 東 海 工 場
- 9. 三 菱 瓦 斯 化 学 機 四 日 市 工 場
- 10. ク ラ レ 油 化 機 四 日 市 工 場
- 11. 宝 酒 造 機 桶 越 工 場
- 12. 日 本 板 硝 子 機 四 日 市 工 場
- 13. 中 部 電 力 機 四 日 市 火 力 発 電 所
- 14. 協 和 油 化 機 四 日 市 工 場
- 15. 新 大 協 和 石 油 化 学 機 四 日 市 工 場

関係機関

- 四 日 市 北 警 察 署
- 四 日 市 南 警 察 署
- 四 日 市 保 健 所

図 1 測定点

表 1 昭和56年度二酸化硫黄 (SO₂) の測定結果

測定局 項目	有効 測定 日数	測定 時間	年 平均値	1時間値が 0.1ppmを超えた 時間数と その 割合		日平均値が0.0 4ppmを超えた 日数とその割 合		1時間 値の最 高値	日平均 値2%の 除外値	環 境 基 準 適 否
				(時間)	(%)	(日)	(%)			
磯津	354	8,596	0.010	1	0.0	0	0.0	0.11	0.020	適
塩浜病院	351	8,590	0.011	0	0.0	0	0.0	0.09	0.022	〃
羽津小学校	341	8,378	0.009	0	0.0	0	0.0	0.10	0.018	〃
市役所	345	8,497	0.010	0	0.0	0	0.0	0.07	0.021	〃
窯業試験場	343	8,415	0.008	0	0.0	0	0.0	0.07	0.020	〃
富州原小学校	360	8,616	0.010	0	0.0	0	0.0	0.07	0.021	〃
四日市商業高校	349	8,515	0.007	0	0.0	0	0.0	0.07	0.019	〃
南中学校	359	8,662	0.009	0	0.0	0	0.0	0.07	0.026	〃
三浜小学校	361	8,700	0.013	0	0.0	0	0.0	0.09	0.031	〃
四日市北高校	361	8,679	0.008	0	0.0	0	0.0	0.05	0.018	〃
楠町役場	274	6,647	0.007	0	0.0	0	0.0	0.05	0.015	〃
川越町役場	351	8,511	0.007	0	0.0	0	0.0	0.08	0.016	〃
全局	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	-

表 2 1時間値が0.1ppmを超えた時間

年度	53	54	55	56	57
測定局					
磯津	3	2	0	1	(2)
塩浜	0	0	0	0	0
羽津小	0	0	0	0	0
四日市商業	0	0	0	0	0
南中学校	0	0	0	0	0
三浜小	0	6	0	0	0
四日市北高	1	0	0	0	0

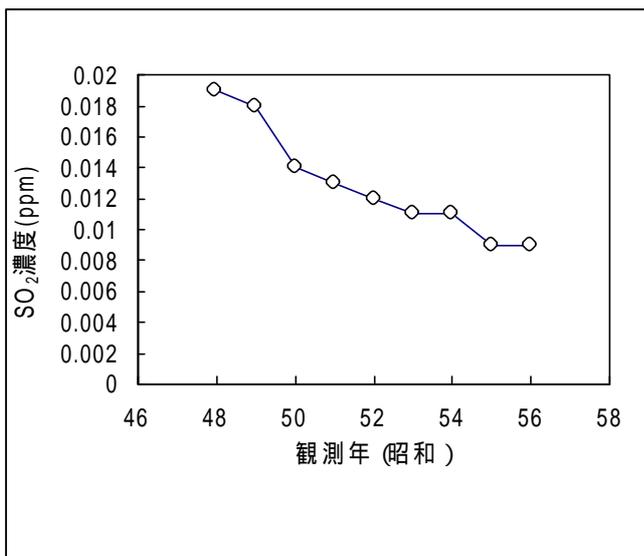


図 2 SO₂濃度の経年変化

表 3 磯津局の高濃度出現状況

年度 項目	5 3	5 4		5 6	5 7
月日・時	12月5日22時	5月23日15時	5月2日24時	5月22日6時	5月15日6時
上昇傾向	急激	〃	〃	〃	〃
継続時間	4	3	1+1	1	2
風向	北	北西	北	北西	北
風速	3m/s	5m/s	4m/s	0.7m/s	2.5m/s
汚染範囲	磯津局のみ	〃	〃	楠局やや有り	磯津局のみ
SO ₂ 以外項	低濃度	〃	〃	〃	〃
天候	晴	晴	晴	晴	晴

結論：テレメーター業務日報には、特記事項の記載はなくこれらはデータ修正の際チェックが出来るのでこのケースは考えられない。

(2) 大気自動測定機等のトラブルによるもの
起因：吸収液、標準液の調整上の問題及び電磁弁等の作動のトラブルによるものなのか。

結論：これらは、データ修正の際、測定機のチャート用紙から、容易にチェックできるし、発生頻度及び磯津局のみの現象でないから、このケースは考えられない。

(3) 小煙源、船舶等の影響によるもの

起因：磯津局の南方向に漁港があり、廃船、廃タイヤを時々燃焼している。又近くの民家及び煮干し(小魚)工場の影響によるものか。

結論：高濃度発生の際、風向は北方向でありいずれも、これらの影響を受け入れれば SO₂ 以外の NO、ダスト等の項目にも影響を及ぼすはずであり高濃度発生頻度はもっと多い。これ故、このケースは考えられない。

(4) 気象条件によるもの

起因：高濃度の発生した昭和56年5月22日7時頃は、四日市市上空は拡散しない特定な気象日であって磯津局地域に SO が集中した複合汚染によるものか。

1) 当日の気象条件

北海道から九州まで高気圧ベルトにおおわれ日中暖かい気候であった。四日市測候所の観測では、平均気温 19.2 (最高 23.8、最低

11.9) 平均湿度 55%、平均風速 2.2m/s (最大4.2m/s) で一日中快晴であった。

当日の四日市地域の風向は、深夜から午前7時頃にかけては、北方向の風が吹き、午前8時から12時頃にかけては、南方向に回りながら風向が変わっていった。当日の大気安定度を四日市測候所の風速と環境科学センターの日射量より分類すると、表4のとおりであり、午前中はA~B(強不安定から並不安定) 午後はC(弱不安定)であった。

表 4 昭和56年5月22日の大気安定度

時刻	風向	風速 m/s	日射量 cal/m ² /hr	大気 安定度
7時	-	-	5	B
9時	SE	1.0	30	A~B
12時	〃	3.4	59	B
15時	SSE	4.2	54	C
18時	S	2.6	22	C

2) 高濃度出現時と同様の風向風速下での濃度分布、磯津測定局で観測した、高濃度出現時の風向、風速は、北北西から北北東、0.7~2.3 m/sであった。この同一風向、風速下での高濃度が出現しやすいかどうかを調査するため、同年度の同局の測定データを統計解析した。

条件:磯津 - 56年度

風向 - 北北西 ~ 北北東

風速 - 0.5から2.5m/s

磯津で 107ppb の高濃度が出現した風向風速 (北北西 ~ 北北東、0.5 ~ 2.5m/s) と同一の風向風速は昭和56年度中に磯津で 1048時間あった。

その時間帯の濃度分布を統計解析したところ 平均値 12.8ppb、中央値は 11ppb、98%値は 32ppb、99%値は 34ppbであり、107ppbという高濃度は、平常時には、同一気象条件下では出現し得ない高濃度であった。

結論:これ故、気象条件による影響は考えられない。

(5) 燃焼によるものなのか

起因:燃料の大量使用及び硫黄含有量の特に多い燃料の使用によって、局部的、一時的に二酸化硫黄が上昇したか。

1)当日及び前後日の燃料使用量、硫黄酸化物排出量、燃料中の S分含有量、脱硫率及びボイラー等の燃料施設の負荷について工場立入検査及びテレメーターデータで調査したが、ボイラープラント等の燃焼状態は、通常稼働であり、また時刻別に負荷変動について調査したが顕著な例は認められなかった。

2)隣接する、楠局及び塩浜局の濃度が上昇していないところから、高煙突から排出されたものではない。汚染範囲が局部的であるので、排出箇所は低い箇所と思われる。

3)SO₂ 以外の項目である、窒素酸化物、ダスト等の濃度が低い。

結論:これ故、燃焼によるケースは考えられない。

(6) 定期修理、タンク開放等の特殊作業によるものか。

起因:化学工場は年1回以上、プラントを停止して、配管の溶接、蒸留塔・反応塔のバルブの交換、除害設備の補強等の工事を行う。また高圧ガス、危険物タンクの開放検査を逐年実施しているが、それらに伴ってガス及び酸、アルカリ物質が大気中に放出されたか。

(7) 化学プラントの事故及びトラブルによるものなのか。

起因:

- ・プラントの事故、トラブルによって、高圧ガス危険物及び酸アルカリが大量に放出された。
- ・化学工場は、高温高圧のプラントが24時間連続稼働であるため、安全工学、防災工学の見地からみると、事故トラブルでないが、高圧ガス設備からのガス突出、硫化水素等の大量燃焼、配管プラントからの漏洩及び除害設備の機能低下がしばしば発生しており、これらによって、溶液導電率を上昇する物質が大気中に放出されたか。

1)上記(6)と(7)はいずれもコンビナート工場の高圧ガス、危険物等施設の維持管理体制の体制上の欠点で発生しており、作業工程の見直し、管理体制の強化によって未然防止できるものとする。このため、注意の喚起をかねて、関係工場へ立ち入り調査を実施した。特に、昭和56年5月22日及び昭和57年5月15日の工場稼働状況に重点をおいて調査した結果は、表 5~8のとおりであった。

2)立ち入り調査工場からの事故・トラブル及びプラント、配管からの漏洩の事実はないとの報告を受けた。これ故、このケースは考えられない。

3)亜硫酸ガスが急激に上昇する時間帯は早朝であり、夜間勤務状態であるため、各工場とも最小限の人員しか配備していないのでプラントの立ち上がり、除外設備の切り替え及びタンク開放等の準備作業の特殊作業は原則として行われていない。

4)定期修理及びタンク開放検査の際、ガス及び酸、アルカリを大気中に放出する場合、除害設備で処理及びフレアスタックで燃焼するのが、通常の作業工程であるため、磯津測定局周辺工場のみ、これを省略しているとは考えられない。

5)磯津局のオキシダント濃度が上していないところから、塩素ガスの影響はない。また無水硫酸及びミスト状の物質は、自動測定機のフィ

表 5 操業状況及び定期修理等について

区分	事業 所名	操 業		定 期 修 理		開 放 検 査	
		昭和					
		56.5.22	57.5.15	56.5.22	57.5.15	56.5.22	57.5.15
硫黄 酸化物 大規模 発生工 場	A	操業	操業	なし	なし	一部有	一部有
	B	"	"	"	"	なし	なし
	C	全停	"	"	"	"	"
	D	操業	停止	"	"	"	"
	E	"	操業	"	"	"	"
塩化物 発生工 場	F	"	"	"	"	"	"
	G	"	"	"	"	"	"
	H	"	"	"	"	"	"

表 6 特定有害物質貯蔵量（コンビナート防災計画）

事業所名	硝酸	硫酸	フッ 化 水素	塩素	アン モニ ア	苛性 ソー ダ	塩化 水素	臭素	無水 硫酸	アク リル
A										
B										
C										
D										
E										
F										
G										
H										

表 7 塩化物発生工場の除害設備等

工場名	F	G	H
施設名等			
塩化物発生施設 及び使用施設	塩酸合成塔（休止中） 塩酸ガス発生塔 アエロジルプラント	塩素製造施設 塩化アルミニウム製 造施設	トリクロロシラン 製造施設
塩素、塩化水素 貯蔵量	30t貯蔵2基	50t貯蔵7基 100t貯蔵2基	40t貯蔵4基
使用量	HCl 140t/日	Cl ₂ 6t/日	HCl 15t/日
除外設備	中和塔 1基 排ガス洗浄装置 1基 緊急用排ガス処理装置	塩素専用中和塔 1基 中和塔 2基	中和塔 1基
吸収液使用状況	NaOH(21%) 毎日50l補充	NaOH(15%) PH9交換 50Kg/日使用	NaOH(20%)、5%交換 500Kg/日使用
稼働状況	定期修繕時以外連続 稼働	塩素中和塔は日中2時 間 排ガス専用は1日2~3 時間	排ガス発生時稼働

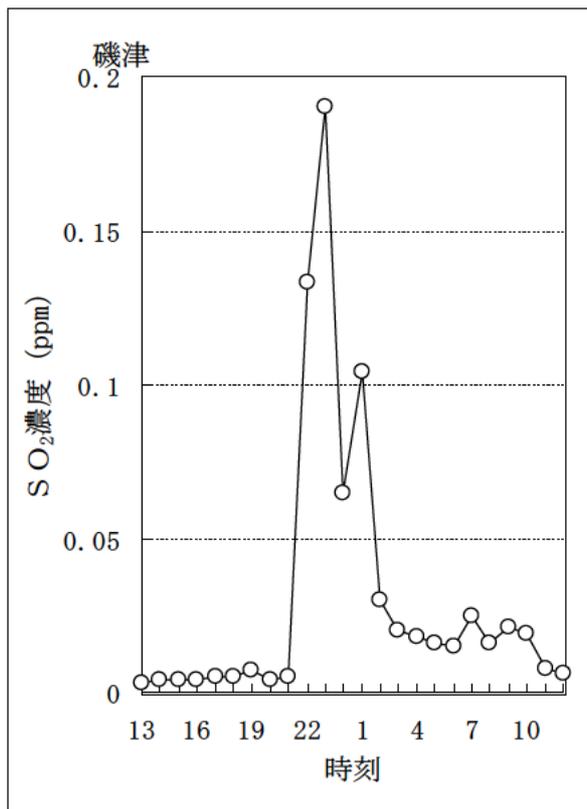


図3 昭和53年12月5~6日のSO₂濃度変化

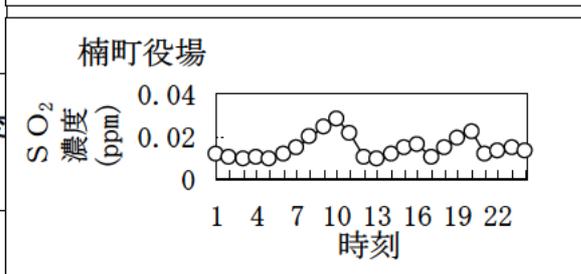
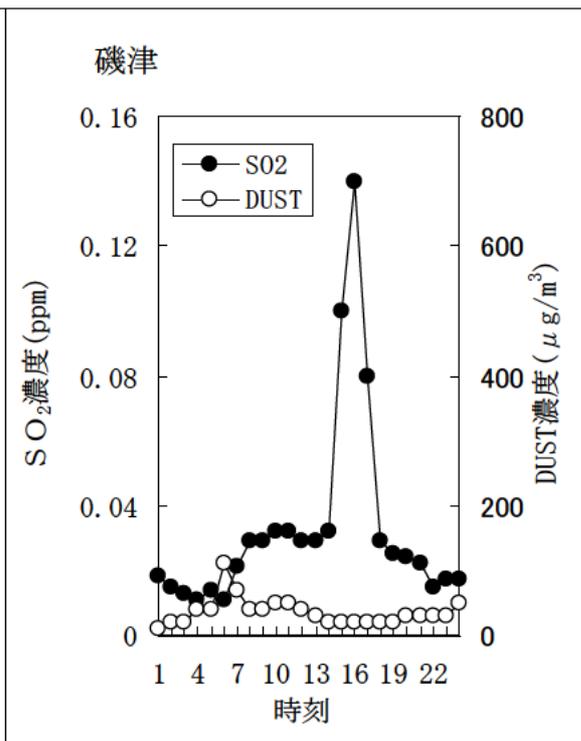


図4 昭和54年5月23日のSO₂濃度変化

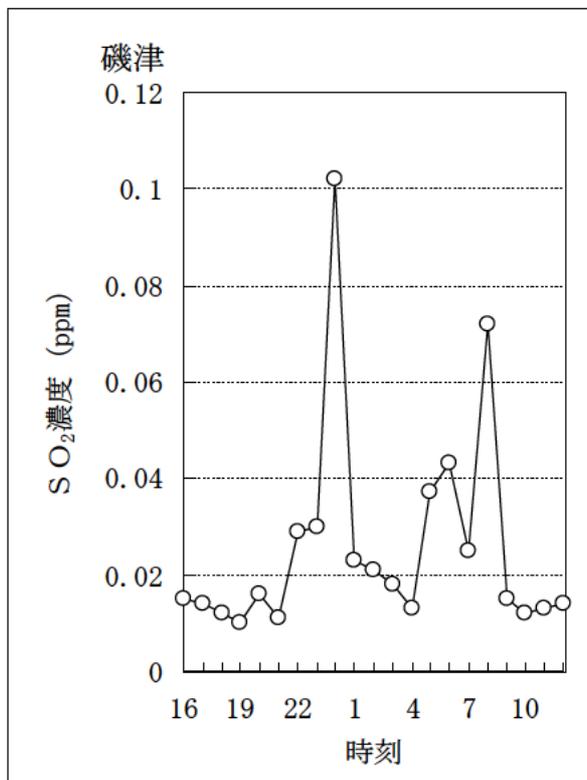


図5 昭和54年5月2日~3日のSO₂濃度変化

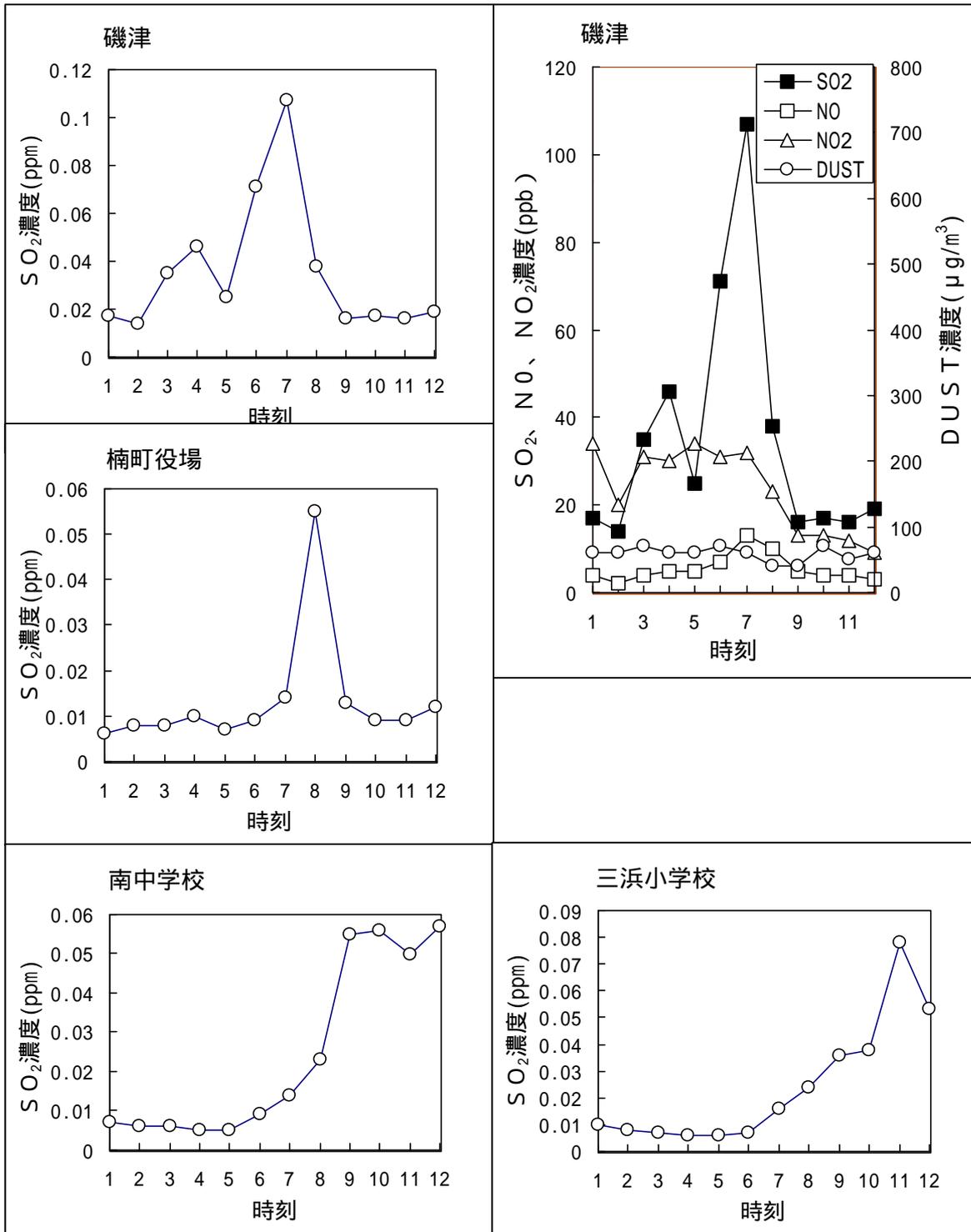


図6 昭和56年5月22日のSO₂濃度変化

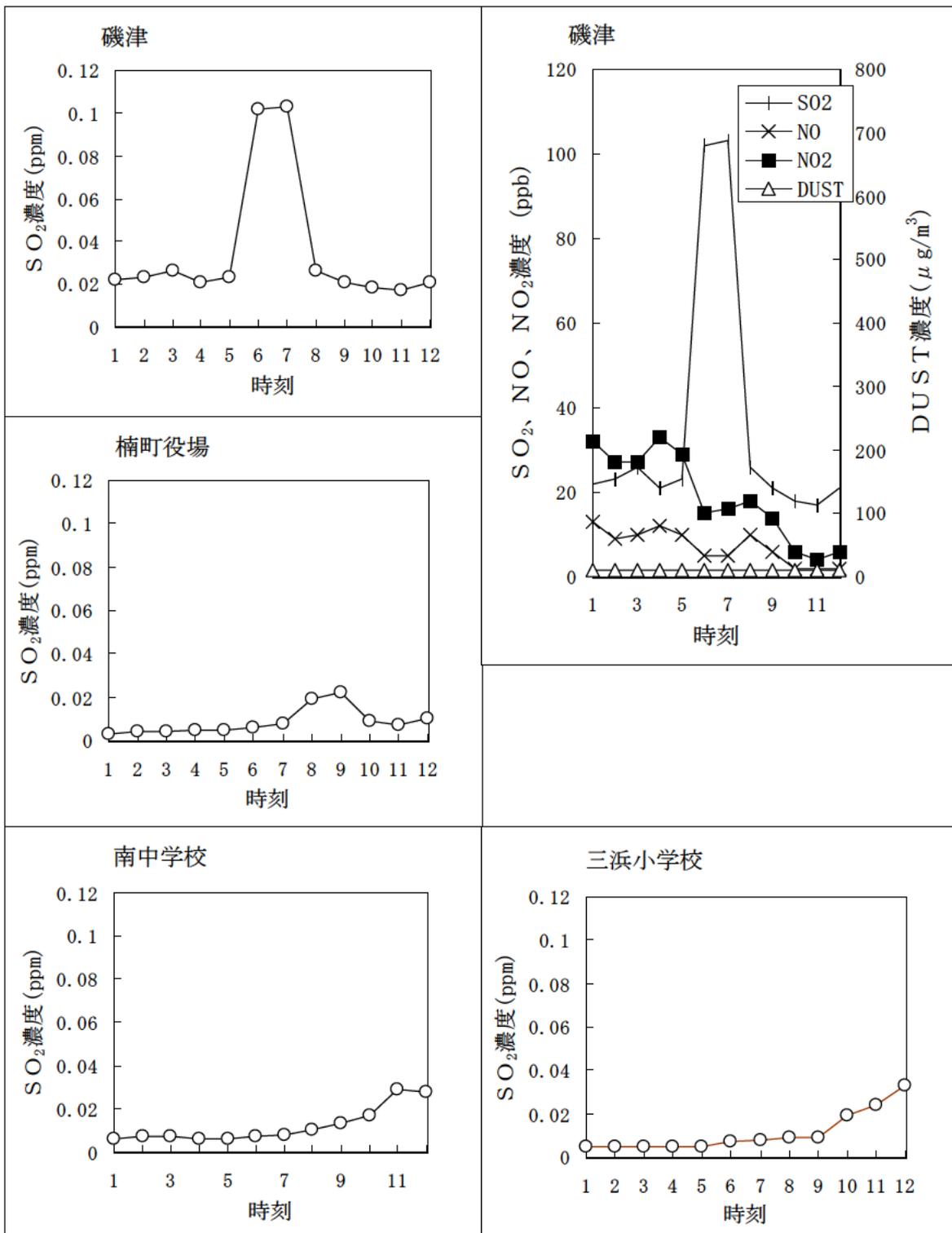


図7 昭和57年5月15日のSO₂濃度変化

表 8 塩化物製造又は使用状況

工場名	塩素	塩化水素	塩酸	トリクロロシラン	塩化アルミニウム
E					
F					
G					
H					

ルターで捕集されるから、これらが原因ではない。

6)塩素、塩化水素の除害設備について、高压ガス保安管理日報を点検したところ、液化塩素の受入は日中しか行わず、毒ガスであるため災害防止の見地から管理体制は万全であった。ただし、製造工程から排出される塩化水素は、いずれも中和塔でNaOHを吸収液として使用しているが使用状態は事業所で異なった。

F工場は、昭和48年に塩素ガス流出事故を起こし現在まだ係争中であるため、工場稼働中は災害の未然防止のため、排ガス発生がないときであっても、常に除害設備を稼働させている。

7)塩化水素は表 9のとおり、溶液導電率に大きく影響を与える物質であるが、除害設備のトラブル等によって、未処理の塩化水素が大気中に放出される懸念は次の場合が想定される。

- ・吸収液であるNaOHの劣化の時
- ・中和等の処理能力以上の排出ガス量発生の時
- ・排出ガスの吐出圧が大きい時
- ・バルブの操作ミスによって、バイパスラインからの流出の時
- ・バッチ方式をとっている製造設備と除害設備との稼働時間のずれの時
- ・その他(吸収液層の切り替えミス等)

結論：これらから6)と7)の可能性は否定できない。

4.まとめ

磯津局の二酸化硫黄濃度が0.1ppmを超えるには、今までの発生回数、汚染範囲及び上昇状況

表 9 溶液導電率法に対する
干渉成分の影響

干渉成分	影響度	影響例(注)
塩素	大	180 ~ 200
塩化水素	大	287 ~ 258
フッ化水素	大	364 ~ 420
アンモニア	大	330
二酸化窒素	小	19 ~ 21
一酸化窒素	無	-
硫化水素	無	-
オゾン	無	-

(注)干渉成分1ppmあたりの影響
(SO₂換算値) [ppb/ppm]

から見ると、溶液導電率に影響を与える物質が、大気中に放出され北風に乗って磯津地区へ流出したと考えられるのが自然である。そのときの主要条件は以下のとおりである。

- 1)磯津より北方向の工場事業所から排出された
- 2)低い箇所から比重の重い気体が少量排出された
- 3)水で吸収されるものであり、オキシダント計に影響を与えないもの
- 4)ミスト状のものでなく、ガス状のもの

これらに該当する物質は、塩化水素等であって、近くに塩化水素発生工場があることに対応している。

これらから、塩化物発生工場の除害設備のトラブル、操作ミス及び機能低下などにより、未

処理の塩化水素が放出され、磯津へ流出したと
考えられる。

この報文は昭和58年大気水質課在職時にとり
まとめたものである。

Fundamental Study on the Occurrence of Irregular High SO₂-concentration in the Yokkaichi Area

Hideo MIYAJIRI

The irregular appearance of sulfur dioxide high concentrations in the Yokkaichi City area were considered on the basis of the measurement of meteorological and other physicochemical parameters conducted between 1978 through 1982. Possible reasons for this behavior, such as monitoring system trouble, weather conditions or plant accidents were pointed out.

As a result of an analysis conducted on the situation, the cause on the high-concentration occurrence was the emission of hydrogen chloride from a certain factory near the Isozu monitoring site.