

液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算(2/2)

四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化合物を可燃性液体に添加した場合にも、通常、引火点は上昇し、引火温度範囲は狭くなる。

→ これはハロゲン化合物の化学的燃焼抑制効果
ハロゲン化合物の種類および添加量に対する引火点の上昇傾向、引火温度範囲図の様相に関しては難解。

△可燃限界や引火点の数値を利用するときの注意：
 ・測定される可燃限界と引火点は(本質的に同じ現象であっても)、その値が測定装置および方法によって変動する場合があるため、可燃限界と引火点の対応が必ずしも一致しない。
 ・引火点および可燃限界値にはその測定条件を明記すべき。
 ・引火点および可燃限界値を安全対策に適用する場合、厳密にきまつた物性値と考えるべきではなく、値に幅を設け、余裕を持たせなければならない。

液体燃焼～予混合形伝播

可燃性液体の液温が引火点より高い場合-予混合形伝播-

- 引火点以上の温度に保持されている可燃性液体の液面の上部には、可燃性混合気が形成されている
- この一部に発火エネルギーが与えられれば、その部分で発火が起こり、生じた火炎(予混合火炎)は、この可燃性混合気中を加速されながら伝播する
- 火炎は液面に沿って急速に燃え拡がり、全液面を覆う

この液面上の燃え拡がり速度は、

- 可燃性液体の組成、温度による固有のもの
- 液温の上昇とともに増加するが、最大値(v_m)が存在する。
- 液面近傍の気相中の可燃性混合気組成が化学量論組成になる液温で最大炭化水素やアルコール：2m/s弱、ガソリン：3m/s

$$v_m = K \cdot S_u \sqrt{\rho_u / \rho_b}$$

K ：定数 (n=2~3)
 S_u ：無次元燃焼速度
 ρ_u ：液温における蒸気の密度
 ρ_b ：火炎温度における蒸気の密度

液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算(2/2)

表 2.25 可燃性液体の下部および上部引火点

	下部引火点 (°C)	上部引火点 (°C)	融点 (°C)	沸点 (°C)
ジエチルエーテル	-45	16	-116	34.6
アセトアルデヒド	-38	7	-123.5	20.2 (分留)
二硫化炭素	-30	23	-111.5	46.3
n-ヘキサン	-25	5	-95.3	68.7
アセトン	-18	5	-94.8	56.2
ベンゼン	-11	14	-5	80
酢酸エチル	-4	21	-83.6	77.2
メタノール	11	43	-97.8	64.6
エタノール	13	42	-114.5	78.3

資料：新編標準化学辞典(化学工業社編、657、東京出版、1959)。

●引火点および可燃範囲のデータ

- National Fire Protection Association, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids", NFPA 325, 1994.
- MSDS (Material Safety Data Sheet)

①可燃性液体または固体の燃焼、爆発の発生危険性を考えるときには、上部引火点よりも下部引火点が重要であるので、単に引火点といえは下部引火点を指す。

液体燃焼～予熱形伝播

可燃性液体の液温が引火点より低い場合-予熱形伝播-

着火が起こらないのが普通。
しかし、強い熱エネルギーがこの可燃性液体に与えられると、

- ① 表面に近い可燃性液体の一部の温度が上昇
- ② 引火点以上になるため、その部分で発火が起こり、発火燃焼が始まる。しかし、燃え拡がるようなことはなく、その状態で燃え続ける。
- ③ 少し時間が経過すると、燃え拡がりが見測されるようになるが、やがてこの燃え拡がり一旦停止し、また燃え拡がる。

④このように火炎は進行と停止を繰り返しながら伝播し
可燃性液体は燃え拡がってゆく(この現象を脈動火炎伝播という)。

火炎伝播速度は数十cm/s以下。
この場合の火炎は拡散火炎

液体燃焼～液面に沿った火炎の燃え拡がり

産業界で広く用いられている可燃性液体の火炎は、特殊な場合を除き、大気圧下での液面上で起こる拡散燃焼が主体。

高温の火炎から供給される熱により液体が気化(蒸発または熱分解)することで可燃性気体が発生し、空気(酸素)と出会ったところで火炎を形成。

液面上の蒸気濃度は、液面から上方に向かって指数関数的に減少するため、可燃性混合気は液面に沿って層状に存在する。

可燃性液体の表面に沿った火炎の燃え拡がりは、可燃性液体の性質と空気の流れの影響を受ける。

液面上の火炎伝播速度は、液温が引火温度より高いか低いかによって大きく変化する。

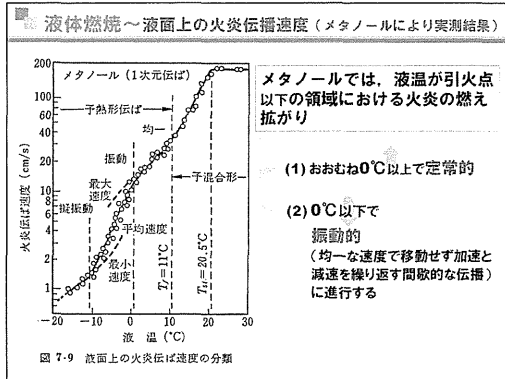
液体燃焼～進行と停止を繰り返す現象

このような進行と停止を繰り返す現象が起こる原因は……

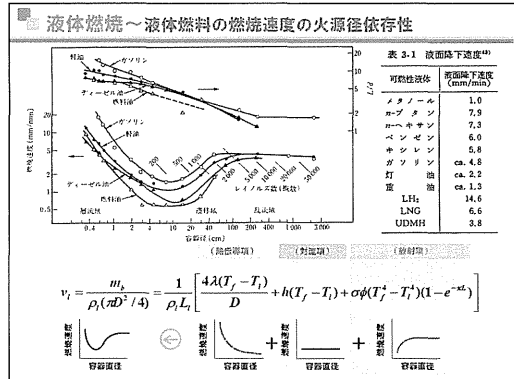
- ① 最初に発生した発火燃焼で燃焼している液面周辺の限られた部分の未燃の液面は、その火炎によって加熱される。
- ② 火炎先端付近で加熱された液体と前方の冷たい液体との温度差による表面張力差が引き起こす表面流(マランゴニ対流)で高温液体が前方へ流れる。
- ③ この温度の高い表面流により火炎から前方へ熱が移動し、この部分の表面に新しく可燃性混合気形成される。
- ④ この新たに形成された可燃性混合気の中を火炎は、表面流の先端まで予混合型で伝播する。しかし、その範囲は表面流が存在する狭い範囲内に限られるため、その範囲内でのみ燃焼する。
- ⑤ やがてこの火炎の熱によって再び表面流が新たに形成され、その温度が引火点以上になるとその部分に火炎伝播が起こる。

図 2.2 可燃性液体の燃焼(液面上に形成される火炎)
 原出：新編標準化学辞典、657、東京出版、1959

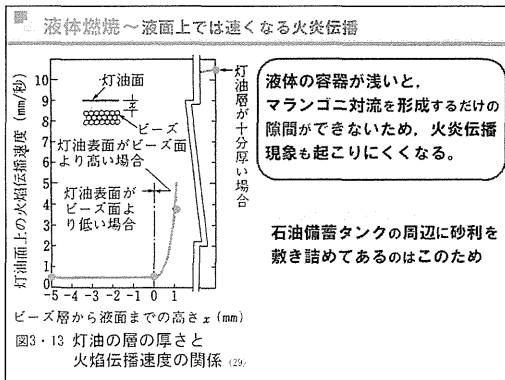
144



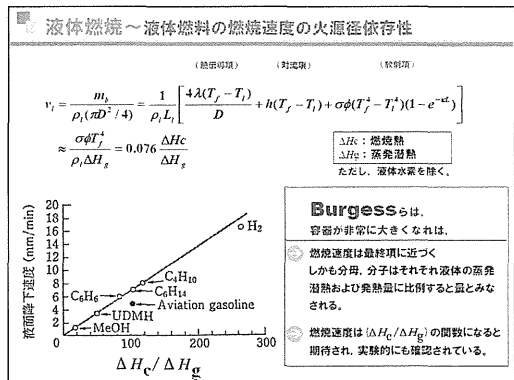
147



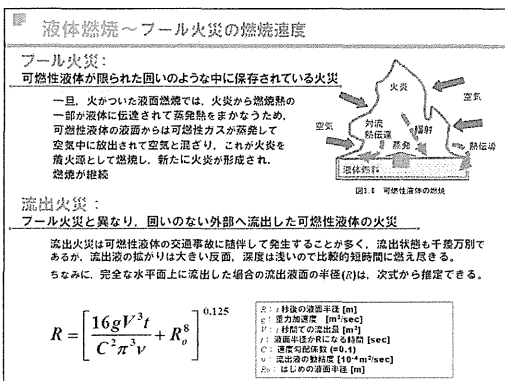
145



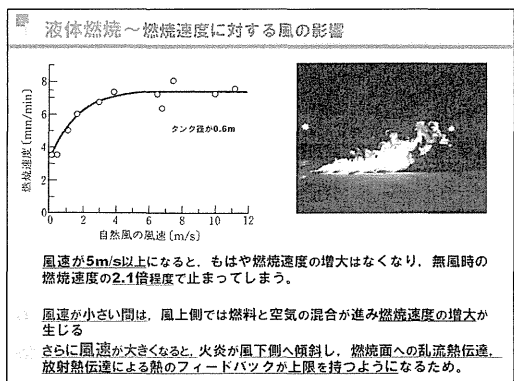
148



146



149



液体燃焼～燃焼中の液面下の温度（単一成分）

燃焼中の液面下の温度（単一成分）とは
深さの十分大きい液体燃料が定常的に燃焼し、液面が一定速度で降下している場合、液面からの距離に対応する温度分

液体燃料のエネルギ一方程式

$$\frac{DT}{Dt} = -w \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

$$T(z) = T_0 + (T_s - T_0) \cdot \exp\left(-\frac{w}{\alpha} z\right)$$
 α: 熱伝係数
 D/Dt: ラグランジュ微分演算子
 z=0: T=T_s (液体表面温度、沸点)
 z=∞: T=T₀ (液体初期温度)

【火災が液面より上にあるために液内部での対流伝熱域が狭く、その影響が大きき関与しないため、液面から下がるにしたがって指数関数的に低くなる

液体燃焼～ボイルオーバー(Boil Over)

ボイルオーバー(Boil Over)
実際の石油貯槽の底部には、長時間の使用中に分離した水が存在していることが多い。

- 燃焼が長時間に及んで高温層が水層またはエマルジョン層に到達すると、水を過熱状態まで熱し、一種の水蒸気爆発を起こす。
(水は100℃で沸騰して水蒸気となり、容積は1,700倍にも膨張する)
- この水蒸気爆発により、液層が大きく攪拌され、燃焼中の表面部を含む高温油とガスが貯槽直径の10倍程度まで吹き上げられるため、火災が一挙に拡大

過去の事例

油の種類	高温層燃焼速度 (cm/h)	燃焼速度 (cm/h)
原油	乾潤(水分3%以下) 38~89	10~46
重油	湿潤(水分3%以上) 43~127	10~46
重油	乾潤(水分3%以下) 8~50	8~13
重油	湿潤(水分3%以上) 30~127	8~13

① 直径28mの原油タンク火災で、約27m離れた高さ1.8mの防油堤を飛び越え、高温油が飛散。
 ② 1982年12月ベネズエラで起きたC重油のボイルオーバーで、死者150名

液体燃焼～燃焼中の液面下の温度（軽油）

軽油のような沸点範囲が狭い場合
沸点が170～360℃、灯油と重油との間の留分、各種ディーゼル燃料として使用されている

容器内の可燃性液体が定常的に燃焼しているときの液面の温度は、その液体の引火点以上、沸点以下に保たれるが、液面から下がるにつれて指数関数的に液温は低下。

これは液内部での対流伝熱域が狭く、その影響が大きき関与しないため。

したがって……
液面から多少深さ方向に下がった部分での液温は、火災が発生する前の状態(常温)近くに保たれている。

容器直径 53 cm
着火後 45 分経過

図 軽油フル火災の液面下の温度

液体燃焼～スロップオーバー(Slop Over)

スロップオーバー(Slop Over)
油中に水分が多少でもあるいと高温層との接触により、この水分が急激に蒸発して油泡となり、さらに膨張して、ついにはタンク上部から油が溢れ出る現象。

この現象は、原油タンクや高引火点油(水の沸点よりも高いもの)の消火作業で水または泡を注入したときにも起こる。

フロスオーバー:
原油や重油タンクの火災中に起こるボイルオーバー現象と関連して、原油・重油など高粘度の油の内に水蒸気を含んだボール状の液滴が生成し、オーバーフローする現象

液体燃焼～燃焼中の液面下の温度（重油）

重油のような沸点範囲が広い可燃性液体の場合
燃焼している液面から少し下がった位置に、比較的均一な温度分布を示す層が存在するという、特殊な温度分布が見られる。

容器直径 53 cm
着火後 45 分経過

図 重油のフル火災の液面下の温度

液面では、蒸気圧が高い比重の小さい液体成分から順次燃えていくために、蒸餾(distillation)と同様の現象が起こることになる。

② 液面付近の未燃の液体の組成変化による比重の増加が温度上昇による比重の低下を上回る。

結果的には → 比重の大きい成分を含む液体が、比重の小さい液体の上に存在するという不安定状態が形成される。

未燃焼の液体は → 上部の下降する高温の液体との混合によって、それより下層の液体の温度より高くなり比重が小さくなるので、混合物の下降は停止し、一種の疑似平衡状態になり、高温層が形成される。

化学安全工学

固体燃焼

固体燃焼～可燃性固体の燃焼

建物の火災と最も関係が深いのが固体の燃焼。

液体の燃焼と同様に、高温の火炎から供給される熱により蒸発・昇華・熱分解などにより可燃性蒸気が発生し、気相に火炎が形成される。

特徴

- 可燃性液体とほぼ同様の
 - ・火炎先端前方の固体への熱移動
 - ・固体の酸化過程

が現象を支える拡散火炎の燃え拡がり現象が生じる。ただし、**固体は液体のように流動しない**、ここが液体との違い。また、固体の揮発性が低く、可燃性蒸気が強と発生しない場合には、**気相の火炎は形成されない**。

別見 鉄や炭素などでは固体表面で燃焼が進行する表面燃焼が起こる。この場合の反応帯は気相には存在しないので、火災と呼べず**燃焼反応帯**と呼んでいる。

固体燃焼～有炎燃焼と無炎燃焼

有炎燃焼：一般の可燃性固体

- (1) 熱分解などにより発生した可燃性蒸気が、空気中の酸素と反応し、拡散火炎の形で発熱反応を起こす
- (2) このとき炎によって発生した熱が酸化を開始していない可燃性固体部分に伝えられ、その部分の温度が上昇して熱分解が始まる。
- (3) その結果として可燃性蒸気が発生し、燃焼が継続して炎が伝播する。
- (4) これと平行に熱分解により固体残留物(炭素・灰分)が表面で反応し、熱エネルギーを放出する。

無炎燃焼：タバコや蚊取り線香

赤熱した炭の燃焼や、布団の縁がくすぶるときの燃焼(くん焼)のように、火炎を伴わない燃焼形態。→ 高温となった可燃物の部分に空気中の酸素が衝突して、そこで燃焼反応を起こしていると考えればよい。

- (1) 燃焼帯からの熱により、熱分解して発生する可燃性蒸気の発生速度が小さい。
- (2) このため、空気中では火炎を維持できないが、固体表面の燃焼反応が維持できる場合に発生する。

固体燃焼～可燃性固体の燃焼

火災と関係の深い可燃性固体の大半は……

天然高分子 木材(セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどが主体)

有機高分子材料 人工の有機高分子材料の種類は多いが、燃焼に関連する性質で分類すると「**熱可塑性高分子**」、「**熱硬化性高分子**」に分類される

熱可塑性高分子とは

加熱すると軟化溶解し液体となるが、冷えると固まって元の高分子に戻るもの

① ポリエチレン樹脂 (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリアミド(ナイロン)樹脂、ポリカーボネート (PC)、アクリルなど

→ 高温で溶解するため、時には火炎を伴いながら起きる流動や滴下などが燃え拡がり影響を与える

熱硬化性高分子とは

加熱により分子構造に変化が起こり硬化し冷却しても元の高分子に戻らないもの

① フェノール樹脂、ウリア樹脂、ポリエステル樹脂

→ 可燃性固体は分子量の大きな高分子であるため、このままでは酸素と反応できない。燃焼するためには何らかの熱を受けて分解し、小さな分子となる必要がある

固体燃焼～無炎燃焼の特徴

無炎燃焼の特徴

- (1) 小さな熱流入(加熱)でも発生しやすい。
- (2) 酸化発熱反応の速度が小さく、その結果、最高温度が低く伝播速度が小さい。
- (3) 反応帯の厚さは、有炎燃焼の場合と比べると大きい。
- (4) 低い酸素濃度の雰囲気中でも伝播する場合がある。
- (5) 伝播によって燃焼帯が拡大したときなどに有炎燃焼に拡大する場合がある。
- (6) 熱損失には弱く、熱が蓄積しやすい状況下で発生、伝播しやすい。
- (7) 単位質量あたりの煙、有害蒸気の発生量が多い。表面酸化反応による生成物中にも可燃性蒸気が多く含まれる。

- 無炎燃焼は、その性質を生かして蚊取り線香のように有効に活用されることも多いが、一方では、火災の初期現象となって、火災件数を増加させる原因ともなっている。
- しかも、火災の成長期や火盛期においても発生し、多量の有害ガスや煙を発生するなど、火災被害を大きくする原因ともなっている。
- 「タバコ」は火災原因火災件数で全体の10%を超えている

固体燃焼～可燃性固体の燃焼過程

可燃性固体(高分子固体)の単純化した燃焼の過程

- 熱可塑性高分子は溶解して液化し、液化の後は液体燃料と同様の経過をたどる。
- 木材や熱硬化性高分子は加熱により熱分解し、可燃性蒸気が発生すると同時に固体の炭素残渣を残す。
- 可燃性蒸気は空気と混合して火炎を生じて燃焼するが、炭素残渣は空気中から拡散で運ばれる酸素と反応し表面で燃焼する。すすの燃焼がこれに当たる。

固体燃焼～燃焼(smoldering combustion)

燃焼(smoldering combustion)とは

熱分解による炭化層の形成と炭化層・空気間の表面反応が隣り合わせて同時に進みながら炭を出さないで燃える現象

可燃性蒸気成分はほとんど反応せずそのまま外部に流出する → 不完全燃焼

- 常温では粉末、多孔質物体などの表面積が大きく熱が逃げにくいもので発生
- 有炎燃焼が始まるにはやや足りぬ加熱を受けた場合に発生
- 酸素が不足している状態で発生
- 可燃性蒸気が発生が不十分な場合に発生

熱分解反応: 300℃

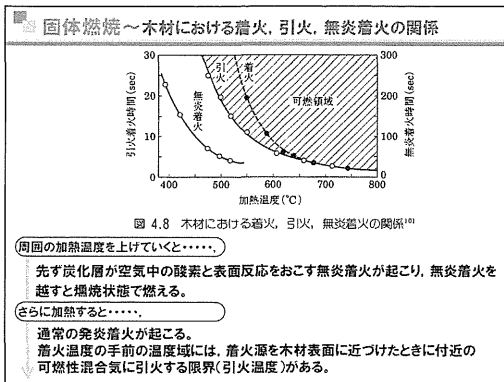
高沸点の気体成分(タール分) → 冷却・凝縮 → 粒子径の小さい白煙を発生

表面反応: 600~800℃

成分: カルシウムなどの触媒作用をもつものもある

一酸化炭素が熱分解領域と表面反応の双方から発生しはは近傍で数%の濃度に至るときがある

→ 中毒の発生や有炎燃焼への遷移の要因



固体燃焼

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \alpha = \frac{k}{\rho c}$$

$$q'' = -k \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad \theta = T - T_s$$

半無限固体内を伝わる熱流束に対して書き直すと (Carslaw & Jaeger)

$$\frac{\partial^2 q''}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial q''}{\partial t}$$

boundary condition :
 $\dot{q}'' = \dot{q}_s''$ at $t = 0$

Carslaw and Jaeger (1959) によると、

$$T - T_s = \frac{2\dot{q}_s''}{k} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right)$$

表面温度 T_s は、($x=0$ とする)

$$T_s - T_s = \frac{2\dot{q}_s''}{k} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2}$$

semi-infinite solid

固体燃焼～木材の燃焼性

木材の燃焼性

表 3.9 木材の引火温度・着火温度*

樹種	引火温度 (°C)	着火温度 (°C)
スギ	240	
ヒノキ	253	
マツ	253	445
カラマツ	271	430
エゾマツ	282	437
トドマツ	285	
ヤマキ	284	428
サシ	276	455
ワケ	272	
シカラ	283	438
ヒノ	269	
ツグ		441
ツグ		447
ツグ		460
トド		416
ツグ		430
ツグ		445

図 3.21 木材の引火温度・着火温度*

ISO 5667に規定されている着火性試験結果

固体燃焼

入射熱流束 (\dot{q}_s'') と着火時間 (t_{ig}) の関係 $\dot{q}_s''^2 \cdot t_{ig} = \left(\frac{\pi k \rho c}{4} \right) (T_{ig} - T_s)^2 = const.$ より

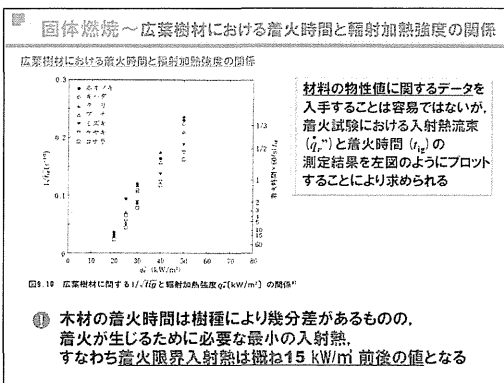
$$t_{ig} = \left(\frac{\pi k \rho c}{4 \dot{q}_s''^2} \right) (T_{ig} - T_s)^2 = C (k \rho c) \left(\frac{T_{ig} - T_s}{\dot{q}_s''} \right)^2 \dots \dots \dots (E2)$$

近似的な解析から、 $C = \pi/4 = 0.785$ 表面から熱損失がないという理想状態
 $C = 2/3 = 0.667$ 表面から熱損失を考慮した場合

Heat flux (kW/m²)	Time (s)	Material
40	500	Refractory brick (surface flame, surface carbon)
50	70	Brick (surface)
70	140	Refractory brick (surface)
70	200	Wood (surface)
90	10	Refractory brick (surface)
90	70	Brick (surface)
100	100	Refractory brick (surface)

200～500°Cの範囲にある着火温度 (T_{ig}) に対して、熱伝導率 (k) および比熱 (c) は加熱過程でその値が変化する。

着火時間を予測する場合には、初期温度ではなく、種められた状態での値(大きな値)を用いる必要がある



固体燃焼

$$T_{ig} - T_s = 2 \dot{q}_s'' \sqrt{\frac{t_{ig}}{\pi k \rho c}} \longrightarrow \theta = \dot{q}_s'' \sqrt{\frac{t_{ig}}{X}}$$

表面温度は、加熱強度 \dot{q}_s'' に比例し、加熱が始まってからの時間の平方根に比例

つまり、1) 加熱する強さを2倍にすれば表面温度も2倍
2) 2倍の時間経っても、表面温度は $\sqrt{2}$ 倍にしかならない

ということは……

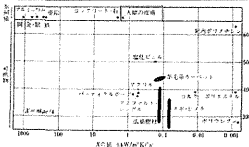
火災拡大防止上は、激しく短く燃えるより、だんだら長時間燃える方が有利

固体燃焼

$$t_{ig} = X(\theta_{ig} / q''_{in})^2 \quad (X = \frac{\pi k \rho c}{4} \dots \epsilon = 1)$$

着火に至る時間は、
 ・物質の性質(熱慣性)に比例し
 ・加熱強度 q''_{in} が大きいほど、また、着火温度が低いほど速くなる

X も θ_{ig} も、材料の種類によって異なる値をとるから、同じ加熱強度を受けながら、
 材料の着火のしやすさは $X \cdot \theta_{ig}^2$ で表され、この値が小さいほど火が着きやすい。



断熱材に使われること多い発泡プラスチックなどは X の値も小さく、着火しやすいものが多い。
 木材など 「煙かきを感じる」「肌触りがよい」と思っている建築材料ほど、 X の値は小さい。「煙かき味」があると一般に認められている物質は、いずれも X の値が人の皮膚程度以下になっている。

図3-7 着火温度と「炭化層の形成しやすさ」(16,16,16)

固体燃焼～プラスチックの燃焼

プラスチックの燃焼

- 加熱 → 熱分解 → 熔融 → 昇華 可燃性気体の発生
- 熱分解時に炭素分に富む黒褐色の炭化層の形成、不燃物 → 灰
- 熱分解温度

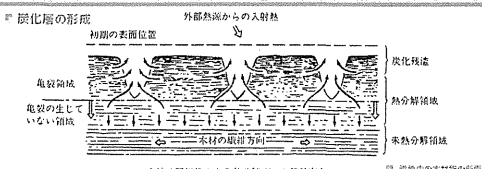
	熱分解温度	炭素指数
ポリメタクリル酸メチル	170~300 °C	17.3
ポリ塩化ビニル	200~300 °C	42~49
ポリスチレン(PS)	300~400 °C	17.6~18.3
ポリプロピレン	328~410 °C	17.4
ポリエチレン	340~349 °C	17.4

M.M.Hirschler, Makromol.Chem., Macromol.Symp., Vol. 23, p.122-152, 1982

- ポリ塩化ビニル, ユリア樹脂
 分解ガス中にハロゲン・窒素を多量に含む → 自己消火性
- ポリスチレン, ポリメタクリル酸エステル
 モノマー(発火しやすく燃えやすい)に分解, 黒煙(多量の炭素)

固体燃焼～炭化層の形成

炭化層の形成



木材が燃焼するときは、表面から熱分解して酸化したガスが抜け、後に炭化層が形成されるが、炭化層は空隙が多くなるため熱伝導率が下がる。火災やその他の熱源からの熱は、この炭化層を伝導してさらに内部の熱分解を進行させるが、この過程により炭化層はさらに厚くなり、結果として、熱はますます伝わりにくくなる。

しかし、加熱がさらに進むと上図のように炭化層に亀裂が生じ、内部への熱の伝導や熱分解ガスの流出に重要な役割を果たすようになり、また炭化層の表面部分は完全に燃え尽きた灰になり、その分薄くなることは内部への熱の伝導を促進することになる。

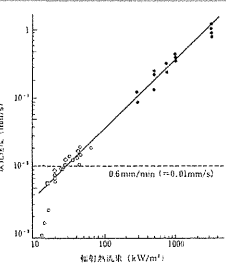
固体燃焼～木材の燃焼

木材の燃焼

常温~100°C	乾燥
100~260°C	水分が蒸発し乾燥状態となる 分解・炭化
260°C	木材が熱分解し、可燃性ガスと不燃性ガスが発生する焦げて、褐色から黒色になり炭化する 引火温度
420~460°C	熱分解が急激となり、可燃性混合気が燃焼範囲となり、温度が上昇し無炎着火する。わずかな通風で、発炎する。 着火温度
1400~2500°C	可燃性混合気はさらに加熱され、発熱温度が放射速度よりも速く、着火する 燃焼温度
	激しく燃焼する

固体燃焼～加熱強度と熱的に厚い木材の炭化速度

加熱強度と熱的に厚い木材の炭化速度



$$v_w = 2.2 \times 10^{-2} q''_{in}$$

v_w : 炭化速度 (mm/min)
 q''_{in} : 入射熱流束 (kW/m²)

問題
 木構造の柱が、火災に曝されたときと炭化速度はいくらになるか。区画の温度は1000°Cとする。

火災室のガス体を黒体とすると放射能は
 $q''_{in} = 5.67 \times 10^{-11} \times 1273.4^4 \approx 150 \text{ kW/m}^2$
 したがって、炭化速度は
 $v_w = 2.2 \times 10^{-2} \times 150 = 3.3 \text{ mm/min}$

図3.11 加熱強さと木材の炭化速度¹¹⁾

固体燃焼～燃え拡がり速度

燃え拡がり速度は
 火災で発生した熱による未燃部分の加熱は、火炎付近の気流の状態に変容される無風状態において

- 下方に燃え広がる場合…未燃部分は炎に包まれることはない
- 上方に燃え広がる場合…未燃部分は炎に包まれるため、未燃部分の加熱は下方へ燃え広がる場合に比べはるかに効率よく、その結果、燃え拡がり速度は大きい。

下方および水平に広がる速度は、条件が定められれば一定となり、この拡がり速度は、可燃物の厚さに依存する

熱的に薄い固体の場合

$$l_f \approx \left(\frac{\sqrt{2} \cdot \lambda_c}{C_p \rho_c l} \right) \left(\frac{T_f - T_c}{T_c - T_0} \right)$$

熱的に厚い固体の場合

$$l_f \approx l \left(\frac{C_p \rho_c \lambda_c}{C_p \rho_c \lambda_c} \right) \left(\frac{T_f - T_c}{T_c - T_0} \right)^2$$

$$l = \lambda_c T_d / q$$

l : 固体の熱伝導特性長さ

174

固体燃焼～燃焼によって生成する有害ガス

☞ 燃焼によって生成する有害ガス

	材料	燃焼生成ガス
天然材料	木質系材料	CO, CO ₂
	絹	CO, CO ₂ , シアン化水素, アンモニア
	羊毛	CO, CO ₂ , 硫化水素, アンモニア, シアン化水素
高分子材料	新聞紙	CO, CO ₂ , 塩化水素, ホスゲン
	塩化ビニル樹脂	CO, CO ₂
	ポリアミド樹脂(ナイロン)	CO, CO ₂ , 硫化水素, アンモニア, シアン化水素, アルデヒド
	ポリスチレン樹脂	トルエン, ベンゼン
	メラミン樹脂	CO, シアン化水素, アンモニア

174

175

固体燃焼～有害ガスの中毒症状

有害ガス	中毒症状
CO (CO-Hb飽和度)	30%以下 : 頭痛, 皮膚・血管の拡張 30～50% : めまい, 視力低下, 虚脱 50～70% : 昏睡, けいれん, 仮死 70%以上 : 死亡
CO ₂	5%以上 : 中毒症状
シアン化水素	生体の酸化酵素の鉄を犯し, 酸化作用を阻害し, 呼吸困難
アンモニア, NO ₂ , SO ₂ , アルデヒド	粘膜を刺激, 肺気腫障害
トルエン, ベンゼン	麻酔作用を呈し, 皮膚・粘膜を刺激
塩素, 塩化水素, ホスゲン	眼・鼻などが発赤・充血・流涙・肺水腫を起こし呼吸困難
酸素の欠乏	15～17% : 視力低下, めまい, 判断低下 14% : 意識の混濁 10%以下 : 意識の喪失

176

固体燃焼～自己発熱による堆積粉体の発火

乾燥設備で多量の可燃性粉体を乾燥中, あるいはサイロや貯槽に食品用粉体を長期間貯蔵した場合などに, 粉体物質が酸化反応を開始し火災に至る場合がある。

堆積粉体の火災は火災災害だけでなく, 火災が着火源となり, 粉塵爆発を起こすこともある。

貯蔵粉体は粉体量が多く, 内部で発熱を伴う化学反応(酸化反応, 分解反応, 高分子化反応など), 微生物による発酵反応, 物理現象(熱発生を伴う吸着など)が発生した場合, 蓄熱しやすい。

例えは
亜麻仁油を含む粉体, 不飽和油を含む魚粉, 植物油を含む食品や穀物, 木粉などの農産加工物, 活性炭, 石炭, ごみ固形燃料(RDF)など

粉体量と保存温度の両方の管理が, この種の火災を防止する上で重要

4.2.1 安全工学概論の教育コンテンツの一例

1

平成23年度（生産・建設・知能物理）
安全工学概論（Section 3）

▶ 環境問題と化学物質との係わり／
 環境安全管理の基本手順

化学物質の有害性とばく露

環境保全技術／まとめと総合演習

2

1. 環境問題と化学物質との係わり

(1) 環境問題の多くは
「化学物質」や**「エネルギー(資源)」**
 の問題が多い。

「環境管理」は
「化学物質管理」「資源管理」

■ 例外
 ■ 騒音、振動、光害、放射線 音、波、光
 ■ ヒートアイランド 熱
 ■ 砂漠化、生態系破壊 人の増加・移動、開発

3

1. 環境問題と化学物質との係わり

▼ 最も身近な環境問題と化学物質の関係

地球温暖化	CO ₂ , CH ₄ , CFC, N ₂ O
オゾン層破壊	O ₃ , CFC, HCFC, HFC, PFC, ハロン
大気汚染	SOx, NOx NH ₃ , H ₂ S, CH ₃ SH 重金属類, BOD, 有機塩素化合物, 農薬, N, P, F
水質汚濁	PCE, TCE, Cr, Cd, As, Cu N, P 重金属類, 重油成分, POPs 異臭味物質, トリハロメタン
土壌汚染	PCE, TCE, Cr, Cd, As, Cu 埋立・溶出物 (ex. フタル酸エステル, 重金属類), 感染性廃棄物
ごみ問題	焼却排ガス ダイオキシン類, 低沸点重金属 (ex. Hg, Cd) 事業所の排ガス・排気, ベンゼン
有害化学物質	農薬, 自動車排ガス, 塗料, 接着剤, 界面活性剤, 殺虫剤, 殺菌剤, たばこ 残留性物質 POP (ex. PCBs) 農薬問題 肥料 (N, P), 発がん作用, 環境ホルモン作用

4

1. 環境問題と化学物質との係わり

(2) 化学物質いろいろ

生成過程の違い

- 天然化学物質…… フグ毒、蛇毒、カビ毒
- 合成化学物質…… 農薬、PCB、フロン
- 副生成物……… ダイオキシン、NOx、ベンツピレン、
 (=非意図的生成物) トリハロメタン

化学構造の違い

- 無機化合物……… KCN、NaN₃、H₂S、Pb、As、
 Cr、NO₃、…
- 有機化合物……… 溶剤、界面活性剤、農薬、…
- 高分子化合物…… PVC、PE、PS、…

5

1. 環境問題と化学物質との係わり

(3) 化学物質の利用と排出

化学物質の性質と用途

性質の例	用途の例
薬効	医薬品、サプリメント
毒性	農薬、殺虫剤、除草剤
爆発性・燃焼性	ガソリン、軽油、重油、灯油、石油ガス、天然ガス、火薬、…
難燃性	難燃樹脂(筐体、電子基板、絶縁体)、難燃繊維、…
粘着性	接着剤(ボンド、のり、ガムテープ、…)
界面活性	洗剤、有機溶剤、分散剤
耐久性	各種の耐久性材料(防錆、防水、耐光、耐温、耐力、…)
伸縮性・延展性	ゴム、金箔
色・デザイン性	塗料(塗装、標機、…)、インク(印刷、表示、…)

化学物質の排出ポイント

開発 → 生産 → 販売 → 使用 → 破棄 → 処理 → 処分

■ 生産工程での揮発・飛散、排ガス ■ 排水・施工時の揮発・飛散
 ■ 積留・保管時の揮発 ■ 製品や廃棄物等からの揮発・飛散、溶出

6

1. 環境問題と化学物質との係わり

(4) 化学物質の(危険)有害性と悪影響

(危険)有害性とは
 人や動植物の健全な生育や生息あるいは豊かな地球環境の保全と
 未来への継承に悪影響を及ぼす物質固有の性質
 英語では **Hazard**。

有害化学物質

- 人の健康 → 健康被害(負傷、発病、死亡)
- 生物・生態系 → 絶滅、生態系破壊
- 地球環境 → 温暖化、オゾン層破壊、砂漠化、資源枯渇
- 次世代 → 負の遺産、生殖影響

有害化学物質による悪影響の特徴

- 1 特定の施設、現場での人為的活動の結果、不特定の範囲や対象に悪影響が及ぶ。
- 2 排出先とする一般の大気や水などの環境媒体を通して悪影響が広く拡散する。
- 3 原因の解明や被害の復旧・救済に多岐な時間と負担を必要とする。

7

2.化学物質の環境リスクと環境安全管理の基本手順

(1) 環境リスク： 不特定多数の善意の第三者が日常行動の環境（大気、水、食物、飲料水）中から曝露されることで深刻な悪影響を被る可能性。

化学物質の環境リスクは生涯危険率 10^{-4} ~ 10^{-6} レベルで政策決定される。

- △ 10^{-4} 直ちに施策を施す必要あり
- ▲ 10^{-5} 可能な限り施策を施す
- ▲ 10^{-6} 注意を要する

10^{-5} 確率では1年間で 17人が死亡。

10

平成23年度（生産・建設・知能物理）
安全工学概論（Section 3）

環境問題と化学物質との係わり／環境安全管理の基本手順

▶ 化学物質の有害性とばく露

環境保全技術／まとめと総合演習

8

2.化学物質の環境リスクと環境安全管理の基本手順

(2)化学物質によるリスクの考え方

リスク = f(有害性 × 曝露量)
Risk Hazard Exposure

● リスク : 化学物質の種類(質)と量に依存する
↳ ハザード and/or 曝露量を最小化する!

● ハザード : 化学物質に固有の性質(≠0)。
↳ 物質の代替

● 曝露量 : 化学物質の使用量、使用場所、環境中挙動、対策等によって異なる。
↳ 取扱い方法、対策方法

● 食塩 (短期) 食塩を一気に200g程度体内に摂取すると、半数の人が死ぬ。
(長期) 長期間に亘り塩分を摂り過ぎると高血圧症になる。

● お酒 (短期) 日本酒を4.5L程度一気飲みすると、半数の人が死ぬ。
(長期) 長期間に亘りお酒を飲み過ぎるとアルコール依存症や肝炎になる。

11

3.化学物質の有害性(毒性)～(1)有害性の分類

(1)毒性の分類

一般毒性

- 急性毒性: 多量の化学物質を短時間に摂取した際の健康障害
- 慢性毒性: 微量の化学物質を長期間に継続摂取した際の健康障害

特殊毒性

- 発がん性: がん腫瘍発生率増大/発生時期短縮/異なる腫瘍発生
- 生殖毒性: 胎児の器官形成期の形態異常や機能低下・損失
- 変異原性: 遺伝子突然変異誘発性、染色体異常誘発性、DNA損傷性
- 刺激性: 皮膚や眼への一次刺激性
- 感作性: アレルギー様症状(皮膚感作性、気道感作性)

急性毒性を短期毒性、慢性毒性を長期毒性ともいう。

9

2.化学物質の環境リスクと環境安全管理の基本手順

(3)環境安全管理の基本手順

1 安全性評価 → 2 汚染実態把握 → 3 低減対策 → 4 検証・再評価

1.安全性評価……………背景や基礎知識、理念と定義、定量化と目標設定
● 安全性と有害性の概念、有害性の種類と大きさを正しく理解する

2.汚染物質の実態把握…物理測定、化学分析、生物検定、情報調査・推算
● 簡易迅速、日常管理、高効率、安全・無害、データ蓄積、信頼性、情報開示
● 化学物質の種類/物性/存在形態/濃度/共存物などが極めて多様。

3.有害性の低減対策

- STEP1 発生源対策……………使用削減、代替、歩留り向上
- STEP2 排出源対策……………回収、再生、破壊
- STEP1 汚染修復対策……………分離濃縮、破壊発生抑制

4.検証・再評価……………影響削減度、新規目標

12

3.化学物質の有害性(毒性)～(1)有害性の分類

(2)薬事法での分類:「薬」と「毒」

医薬品(毒薬・劇薬・普通薬) : 薬事法 (医師、薬剤師、処方箋)

→ 医薬部外品(人体に対する作用が緩和なもの)

医薬用外化学物質

- 特定毒物・毒物・劇物: 毒物及び劇物取締法 (薬剤師、毒物取扱者)
- 普通物

13

3.化学物質の有害性(毒性)～(1)有害性の分類

(3)化学物質排出把握管理促進法(PRTTR法)

環境汚染の未然防止を目的とする「化学物質排出把握管理促進法(PRTTR法)」で対象とする有害性

- ①発がん性: 動物の正常細胞における発がん
- ②変異原性: 細菌の突然変異、ほ乳類培養細胞の染色体異常
- ③経口慢性毒性: 長期間に亘る飲食が原因で生じる臓器疾患等
- ④吸入慢性毒性: 長期間に亘る呼吸が原因で生じる臓器疾患等
- ⑤生殖/発生毒性: 交尾や受精、妊娠、分娩、発育、生殖細胞の形成の異常
- ⑥感作性: アレルギー様症状、気道感作性(呼吸)と皮膚感作性(接触)
- ⑦生態毒性: 動植物の生息及び生育に対する障害
- ⑧オゾン層破壊物質

PRTR: Pollutant Release and Transfer Register (汚染物質排出移動登録)
事業所から環境排出する化学物質の種類と量を把握し届へ報告。
MSDS: Material Safety Data Sheet (製品安全性データシート)
有害物質を安全に製造・貯蔵・輸送・廃棄する。

16

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(3)毒性の強度を表す指標

毒性試験の結果、影響度が化学物質の量に依存することが明らかな場合、一定の影響度を与えるか化学物質の量で毒性の強弱を表す。数値が小さいほど毒性が強い。

(3-1)毒性の強度を表す指標

①LD₅₀
半数致死量 (50% Lethal Dose :mg/kg)

c.f. 毒物劇物取締法(経口投与)では急性毒性の強度に応じて分類。

- 毒物
- LD₅₀ < 30mg/kg
- 劇物
- 30mg/kg < LD₅₀ < 300mg/kg
- 普通物
- 300mg/kg < LD₅₀

14

3.化学物質の有害性(毒性)～(1)有害性の分類

(4)主な国際的な化学物質管理制度

- 1 Agenda21
- 2 GHS
Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
- 3 SAICM
Strategic Approach to International Chemicals Management
- 4 REACH
Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals
- 5 ELV指令
End-of-Life Vehicles Directive
- 6 WEEE
Waste Electrical and Electronic Equipment
- 7 RoHS
Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment

17

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(3-1)毒性の強度を表す指標(つづき)

②LC₅₀
半数致死濃度(50% Lethal Concentration :mg/L)

● 吸入や水生生物の動物試験で試験生物数の50%を死亡させる曝露濃度。

主な化学物質のLD50(mg/kg)▶	LD ₅₀ (mg/kg)	体重60kgあたり	用途等
ダイオキシン	0.000002	0.00012mg	赤痢菌毒素
テトロキシシン	0.0085	0.51 mg	フグ毒
コブラ毒	0.5	30 mg	毒蜂
青酸カリ	2.9	174 mg	工業用
ニコチン	50	3 g	嗜好品(煙草)
カフェイン	200	12 g	食品・医薬品
アスピリン	400	24 g	医薬品(風邪薬)
アトラジン	1,750	110 g	水田除草剤
NaCl	3,250	200 g	食塩

→ 毒性値が低いほど異なる化学物質の管理が必要!

15

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(1)毒性値とは

- 過去の事故事例における測定値等から求めた情報
- 動植物を使った毒性試験の結果が学術論文等に公表されたもの
- 専門機関で行った毒性試験や専門家の評価を受けて行政等が示したもの

(2)毒性の強度を表す指標

毒性の発現が長々期にわたる場合や非常に小さい確率の場合は、影響度の量的な依存の程度を評価することが困難であるため、毒性が「発現する/しない」を動物実験の結果の確からしさから評価する。

発がん性: 人に対する発がん性 あり あるとみなすべき 可能発がん性

生殖毒性: 人に対する生殖毒性 あり あるとみなすべき 可能発がん性

変異原性: あり なし

刺激性: スコア ① ~ ④

感作性: あり なし

18

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(3-2)慢性毒性(長期毒性)の強度を表す指標

③NOAEL
無有害影響量(No Observed Adverse Effect Level: mg/kg/d)

● 毒性学上の影響を受けないことが確認された最大曝露量 (=無毒性量)

④LOAEL
最小有害影響量(Lowest Observed Adverse Effect Level: mg/kg/d)

● 毒性学上の影響を受けることが確認された最小曝露量(濃度)

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(3-2)慢性毒性(長期毒性)の強度を表す指標(つづき)

⑤発がんユニットリスク

- 単位濃度での生涯発がん危険率
- ※定量的なデータが得られている一部の物質のみ

ベンゼン

- 経口曝露 8.3×10^{-7} (飲料水濃度 $1 \mu\text{g/L}$ のときの危険率)
- 吸入曝露 8.3×10^{-6} (大気濃度 1mg/m^3 のときの危険率)

4.化学物質の曝露～(1)化学物質の曝露経路

(1)環境から人と生物への曝露

- 1 直接人間曝露 **DHE** (Direct Human Exposure)
- 2 直接環境曝露 **DEE** (Direct Environment Exposure)
- 3 一般環境曝露 **GEE** (General Environment Exposure)

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(4)「安全係数」(安全率、不確定係数UF、修正係数MF)

動物実験の毒性発現の閾値をそのまま人の健康や環境管理に用いることはできないので、毒性値を「安全係数」で除した小さい安全側の数値で管理する。

許容値(管理参考値) = 動物実験で得られた毒性値など / 安全係数

安全係数は、詳細な毒性発現メカニズムやリスクを評価して設定されるが、人の健康保護を目的とする場合の例として、水生生物の保護を目的とする場合の例として、水生生物の食物連鎖を考慮した「藻類」「ミシシコ貝」「魚類」を使用した急性試験結果

1 動物とヒトの感受性の差(種差)	10倍	掛け合わせる	1 毒性情報が存在する生物群が3種揃っている場合	10倍
2 ヒトの年齢、性別、健康状態などの個体差	10倍		2 毒性情報が存在する生物群が2種のみの場合	100倍
3 無影響が確認されていないLOELを用いる場合	10倍		3 毒性情報が存在する生物群が1種のみの場合	1,000倍

4.化学物質の曝露～(1)化学物質の曝露経路

(2)体内への曝露経路

- 1 経口曝露: 口から入り、胃および腸で吸収される。
- 2 経皮曝露: 細胞膜から吸収されたり、毛髪や皮脂腺から血液中に吸収される。
- 3 吸入曝露: 鼻や口から入るガスや微粒子、ミストが肺から血液へ吸収される。

合計曝露量 = 経口曝露量(食品、水、土) + 吸入曝露量(大気、室内空気) + 経皮曝露量(カス、液)

3.化学物質の有害性(毒性)～(2)有害性の指標

(4)許容値/参考値

- 科学的知見と専門家の評価をもとに行政等が設定したもの。
- 環境基準値や食品・製品に関する基準等の設定などに利用する。
- 長期間に亘って継続的に摂取することによる悪影響を考慮している。

① TDI

一日許容摂取量(Tolerable Daily Intake: mg/kg/d) WHO

● TDI=NOAEL or LOAEL / (種差と個体差を考慮した安全係数)

② RfD

参考曝露量(Reference Dose: mg/kg/d) USEPA

● RfD=NOAEL or LOAEL / (不確定係数UF×修正係数MF)

③ ADI

一日許容摂取量(Acceptable Daily Intake: mg/d) JAPAN

● ADI=NOEL×体重/安全係数

4.化学物質の曝露～(2)化学物質の曝露に係わる性質

(1)環境中での生分解性 Biodegradability

- 光分解や加水分解を含め、環境中での一次的な挙動として重要。
- 特に水環境では、微生物の生分解作用による浄化能力に期待している。

- └ 易分解性(低残留性)
- └ 難分解性(高残留性) (=残留性 Persistent)

(2)生体内での蓄積性(濃縮性) Bioconcentration, Bioaccumulation

- 曝露が徐々に蓄積するだけでなく、食物連鎖を通じてさらに高濃度化する。
- 曝露された化学物質が蓄積して高濃度になり、悪影響の発生確率が增大する。

- └ BCF: Bioconcentration Factor (生物濃縮係数)
- └ Pow: オクタノール-水分配係数

環境中での残留性や蓄積性が高く、強い毒性を示す高残留物質

- PBT: Persistent, Bioaccumulative, Toxic = 高残留性・蓄積性・毒性
- VPVB: very Persistent, very Bioaccumulative = 高残留性・高蓄積性

4.化学物質の曝露～(2)化学物質の曝露に係わる性質

(3)揮発性 ※大気への移行のし易さ、吸入経路

- 揮発性物質 (Volatile: **VOC**) ex. 溶剤
- 半揮発性物質 (Semi-volatile: **SNVOC**) ex. 多環芳香族炭化水素類(PAHs)
- 難揮発性物質 (Non-volatile: **NVOC**) ex. ダイオキシン類(DXNs)

b.p. : boiling point (沸点)

(4)水溶解度

- 易溶(解)性 ex. 砂糖、塩、アルコール、・・・
- 微溶(解)性 ex. 有機溶剤
- 難溶(解)性 ex. 油

H : Henry's constant (Henry定数) = 蒸気圧 / 水溶解度

4.化学物質の曝露～(4)環境分析

(1)単位系

① 水質

ppm: parts per million = 百万分の1 = 10^{-6} = mg/kg ≒ mg/L

ppb: parts per billion = 10億分の1 = 10^{-9} = μg/kg ≒ μg/L

ppt: parts per trillion = 1兆分の1 = 10^{-12} = ng/kg ≒ ng/L

② 大気

ppm: $= 10^{-6} = 1\text{mL}/1\text{m}^3$

4.化学物質の曝露～(3)曝露量の表わし方

(1)ヒトの場合

急性影響

曝露量(mg/kg) = 摂取量(mg) ÷ 体重(kg)

長期影響

一日曝露量(mg/kg/d) = 一日摂取量(mg/d) ÷ 体重(kg)

◎化学物質による悪影響の受け方は体重差によって異なる、との考え方から、体重あたりの摂取量で表わす。
→ 同じ摂取量でも体重が小さい場合(子供、老人等)は曝露量は増大する。

◎長期影響では、継続的に繰り返し摂取することが悪影響を引き起こす、との考え方から、1日あたり体重あたりの摂取量で表わす。

4.化学物質の曝露～(4)環境分析

(2)水質分析

1 溶存酸素 (Dissolved Oxygen: DO)

→ 魚など水生生物の生存の可否を決める。
→ 水中の微生物が溶存酸素DOを利用して有機物を分解し、水を浄化する。
→ 最終的にCO₂、H₂Oへ無機化、無害化

DO = max. 8.8mg/L (飽和、at 20°C, 1atm)

2 水素イオン濃度 : pH

3 有害重金類 : Hg, Pb, Cd, Cr, As, Se, Sb, U, Ni

4 有害陰イオン : F, B, NO₂⁻, NO₃⁻, CN⁻,

4.化学物質の曝露～(3)曝露量の表わし方

(2)生物の場合

大気 曝露量(mg/m³) = 大気中濃度(mg/m³)

水 曝露量(mg/L) = 水中濃度(mg/L)

◎摂取量が不明なので、生息する場での化学物質の濃度で表わす。

大気・水経由での曝露量の計算における前提条件

	大人	子供	乳幼児
体重	WHO: 60kg 日本: 50kg	WHO: 10kg 日本: 20kg	WHO: 5kg
	USEPA: 70kg	USEPA: 10kg	
飲料水量	2L/d	1L/d	0.75L/d
水の寄与率	不明の場合は10%	不明の場合は10%	不明の場合は10%
呼吸量	20m ³		

→子供や乳幼児は萹苳酸量や萹苳塩のように特に影響のめられる物質の値。

4.化学物質の曝露～(4)環境分析

(2)水質分析(つづき)

5 栄養塩 : Total-N, Total-P,

6 硬度 : (Ca, Mg)

7 味覚、色 : Zn, Al, Fe, Cu, Na, Mn, Cl-

8 残留塩素(有機物もあり)

9 個別有害有機物 : 溶剤、農薬、・・・
(有害健康項目)

10 酸素消費物質 : BOD, COD_{mn}, COD_{Cr}
(生活環境項目)

水中で酸化分解される有機物やアンモニアなどの全体を、その酸化に要する電子の移動量から必要酸素量へ換算したもの、数値が大きければ環境への負荷が大きい。

4. 化学物質の曝露～(4)環境分析

(2)水質分析(つづき)

項目	測定方法の概要	利用目的など	問題点
生物化学的 酸素消費量 (BOD ₅)	水中の好気性微生物の増殖呼吸作用により消費される溶存酸素量で、接種するか検水中の微生物で20℃、5日間生物分解させ、消費した溶存酸素量を測定する	微生物による自然浄化に対する負荷の指標として利用;排水の生物学的処理の設計運転指標として利用	測定時間が長く、操作が複雑;微生物の活性にばらつきがある
化学的酸素 要求量 (COD _{Mn})	水中の有機物を化学酸化したときに消費される酸素量で、KMnO ₄ 添加後、過剰なKMnO ₄ 消費量を測定し、酸素消費量を計算する	水中の有機汚濁物質濃度の簡易指標として利用;閉鎖性水域の総量規制項目として利用	試薬に有害金属を使用;検出率が全体的に低く、検出物質の内容や意味までは不明;無機物の影響の考慮要
化学的酸素 要求量 (COD _{Cr})	K ₂ Cr ₂ O ₇ 添加後2時間直火で還流煮沸して酸化した後のK ₂ Cr ₂ O ₇ 消費量を測定し、酸素消費量を計算する	水中の有機汚濁物質濃度の指標として利用;COD _{Mn} に比べて検出率が高く、TODに近い値を示す	試薬に有害金属を使用;測定時間が長い
理論酸素 消費量 (ThOD)	※完全酸化の燃焼反応式から計算する	酸素消費量の理論的解釈に利用;	含まれる物質が不明な場合には計算不能

4. 化学物質の曝露～小演習

有害物質0.002mg/Lを含む水を大人が2L/d、子供が1L/d、乳幼児0.75L/d飲んだときの曝露量をWHOの基準で計算して比較せよ

答え
 大人: 0.002mg/L × 2L/d ÷ 60kg = 0.000067mg/kg/d 1
 子供: 0.002mg/L × 1L/d ÷ 10kg = 0.0002 mg/kg/d 3
 乳幼児: 0.002mg/L × 0.75L/d ÷ 5kg = 0.0003 mg/kg/d 4.5

ある薬品の動物の慢性毒性試験を行ったところNOELが20mg/kg/dであった。体重が70kgのヒトへのADIを計算せよ。

答え
 20mg/kg/d × 70kg ÷ (10 × 10) = 14mg/d

4. 化学物質の曝露～(4)環境分析

(2)水質分析(つづき)

燃焼酸化

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

±0 ±0 ±4 -2
 C: (+4) × 6 O: (-2) × 12

化学酸化

$$C_6H_{12}O_6 + 4Cr_2O_7^{2-} + 32H^+ \rightarrow 6CO_2 + 8Cr^{3+} + 22H_2O$$

±0 +6 +4 +3
 C: (+4) × 6 Cr: (-3) × 8

$$5C_6H_{12}O_6 + 24MnO_4^- + 72H^+ \rightarrow 30CO_2 + 24Mn^{2+} + 66H_2O$$

±0 +7 +4 +2
 C: (+4) × 30 Mn: (-5) × 24

どの反応も酸化数変化は等しい 酸化剤=酸素基準に換算して考える!

4. 化学物質の曝露～小演習

50m×20m×1.5mのプールに角砂糖(1.5cm角、かさ密度0.5g/cm³)を1個入れたときの濃度はどれくらいになるか?

答え
 $(1.5cm \times 1.5cm \times 1.5cm \times 0.5g/cm^3) \div (50m \times 20m \times 1.5m)$
 $= 1.1 \times 10^{-3} g/m^3$ (mg/L)
 $= 1.1 \mu g/L$ (ppb)

4. 化学物質の曝露～(4)環境分析

(3)大気分析

1 環境基準項目	SO ₂ 、CO、SPM、NO ₂ 、光化学オキシダント、TCE、PCE、シクロロメタン、ベンゼン、タイオキシソ(有害大気汚染物質)
2 ばい塵	硫酸塩化物、はいじん(S)、有害物質(下記5物質群) <small>1) Cd及びその化合物、2) Cl₂及びHCl、3) F₂、HF及びHFIF、4) Pb及びその化合物、5) NOx</small>
3 粉じん	特定粉じん(アスベスト)、一般粉じん
4 有害大気汚染物質	(1) 健康リスクがある程度高いと考えられるもの (2) 人への懸念がある物質で大気中で検出されるもの
5 臭気物質(悪臭物質)	
6 室内空気中化学物質: 厚生労働省指針値 14物質(群)	1) ホルムアルデヒド、2) トルエン、3) キシレン、4) ハラシクロロベンゼン、5) エテルベンゼン、6) スチレン、7) クロロホルム、8) フタル酸ジブチル、9) テトラケタン、10) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、11) タイアジソン、12) アセトアルデヒド、13) フェノール、14) 環境発がん性有機化合物

平成23年度(生産・建設・知能物理)

安全工学概論(Section 3)

環境問題と化学物質との係わり/
 環境安全管理の基本手順

化学物質の有害性とばく露

▶ 環境保全技術/まとめと総合演習

5.有害化学物質の環境保全技術～(1)環境汚染防止技術の特徴

環境汚染防止技術の特徴とは
汚濁物質(水)や汚染物質(ガス)を濃縮分離して回収あるいは無害化する技術

- 低濃度～高濃度の物質を対象とする (ppm=10⁻⁶～% =10⁻¹)
- 対象規模が広範囲 (ex.家庭排水1日1m³<<下水処理場1日10000m³)
- 共存物が多い複雑な系を扱う (理想的な単成分の理論が当てはまらない)
- 質and量ともに変動が大きい系を扱う

5.有害化学物質の環境保全技術～(2)環境保全技術の分類

(3)環境の汚染修復技術

環境の汚染修復技術とは

- ex. **ダイオキシン除去/PCE・TCE除去/PCB分解/流出重油**

① 分離技術

- ex. PCE汚染土壌の真空吸引技術。

② 破壊技術

- ex. PCE汚染地下水のバイオレメディエーション。

5.有害化学物質の環境保全技術～(2)環境保全技術の分類

(1)発生抑制技術

① 使用量/含有量の削減技術

- 小型化/軽量化設計
- 歩留まりの向上
- 軽油の低硫黄化、ガソリンの無鉛化
- クリーン添加剤 (ex.燃焼補助材)

② 有害性の低い物質への代替技術

- 冷媒 (CFC→HCFC→HFC→PFC)
- スプレー缶 (CFC→プロパン)
- 燃料 (石炭→石油→LNG)
- 合成洗剤 (有リン→無リン)

③ 反応制御技術 (副生成物、非意図的生成物)

- 完全燃焼
- 低NOxバーナー
- リーンバーン(希薄)燃焼
- Gasoline Direct Ignition (GDI) エンジン

5.有害化学物質の環境保全技術～(3)主な排水処理技術

(1)基本的なプロセスフローと除去対象物質

(2)単位操作(Unit Process)の概要

番号	名称	概要
1	スクリーン	粗大で固い不溶物を除去
2	凝集沈殿	凝集剤(アルミや鉄の塩や有機高分子)を添加して、小さな不溶物を凝集して大きな塊を形成させ、重力で沈降させ、上澄み水の清浄度を上げて沈降を促進する
3	活性汚泥	汚染物質を活性汚泥(空気を入れる場合)に付着した好気性微生物の代謝作用で分解・除去する。この過程で有機物をCO ₂ とH ₂ Oに分解し、二酸化炭素がバイオマス(活性汚泥)として除去されて水を浄化する。世界中でもっとも多くの処理場において採用されているバイオテクノロジー
4	生物膜法	活性汚泥法と同様に、汚染物質を微生物の代謝作用で分解・除去する。ただし、活性汚泥法では水中の汚染物質がすべて分解可能な状態に分解できない。生物膜法では、汚染物質が生物膜に付着して分解される。生物膜法は、活性汚泥法よりも安定である
5	曝気法	曝気槽に汚染物質を含む混合液中の汚染物質は、曝気槽に供給された酸素によって分解される。曝気槽は、曝気槽の内部に設置された曝気器によって、汚染物質を分解する。曝気槽は、曝気槽の内部に設置された曝気器によって、汚染物質を分解する。曝気槽は、曝気槽の内部に設置された曝気器によって、汚染物質を分解する。
6	脱窒	多量窒素を含有する排水は、曝気槽の2～3段目の曝気槽に導入して、曝気槽の内部に設置された脱窒器によって、脱窒処理を行う。脱窒器は、曝気槽の内部に設置された脱窒器によって、脱窒処理を行う。脱窒器は、曝気槽の内部に設置された脱窒器によって、脱窒処理を行う。
7	吸着	活性炭を吸着剤として、排水中の有機物を吸着して除去する。活性炭は、排水中の有機物を吸着して除去する。活性炭は、排水中の有機物を吸着して除去する。活性炭は、排水中の有機物を吸着して除去する。
8	イオン交換	排水中の有害なイオンを、排水中のイオンと交換して除去する。イオン交換樹脂は、排水中の有害なイオンを、排水中のイオンと交換して除去する。イオン交換樹脂は、排水中の有害なイオンを、排水中のイオンと交換して除去する。イオン交換樹脂は、排水中の有害なイオンを、排水中のイオンと交換して除去する。
9	膜分離	膜分離は、排水中の汚染物質を、膜の孔径によって分離する。膜分離は、排水中の汚染物質を、膜の孔径によって分離する。膜分離は、排水中の汚染物質を、膜の孔径によって分離する。膜分離は、排水中の汚染物質を、膜の孔径によって分離する。
10	濃縮乾燥	濃縮乾燥は、排水中の汚染物質を、濃縮乾燥機によって濃縮・乾燥する。濃縮乾燥機は、排水中の汚染物質を、濃縮乾燥機によって濃縮・乾燥する。濃縮乾燥機は、排水中の汚染物質を、濃縮乾燥機によって濃縮・乾燥する。濃縮乾燥機は、排水中の汚染物質を、濃縮乾燥機によって濃縮・乾燥する。

殺菌後、放流

5.有害化学物質の環境保全技術～(2)環境保全技術の分類

(2)環境への排出管理技術

① 回収技術

不要となった有害物質が環境中に拡散しないように、分離・回収する技術

② 再生技術

その物質の有害な性質や機能を元通りに整え直す技術。あるいは、品質の劣る用途に順次利用(カスケード利用)できるようにする技術。

- ex. 横浜国立大学のトイレ洗浄水は実験系排水を処理した中水道を利用。

③ 破壊技術

物質が蓄積的に有害性を有するため、それ自体を完全に分解・破壊して、有害性を消滅させてしまう技術。

- ex. 冷蔵庫やエアコン等から回収されたフロンは焼却分解される。

5.有害化学物質の環境保全技術～(2)環境保全技術の分類

(3)横浜国立大学の排水処理システム

大学内で発生する排水は3区分(①試験原液などの無機濃厚廃液、②実験用流し台からの実験系排水、③洗面台からトイレ洗浄水などの生活系排水)され、それぞれに応じた処理が施されている。

- ① 1日約300トンの水を精製(一部は地下水)→使用→処理→再利用(1回)→排水
- ② 水道料金+下水道料金で約800円/m³ → みんなで節水を!
- ③ 有機廃液は産業廃棄物として業者委託

種類	処理施設	処理フロー
① 濃縮液	排水浄化センター	沈殿 → 脱色 → 砂沈降 → 活性炭吸着 → 水型カートリッジ → 空気に蒸発
② 実験系	"	凝集沈殿 → アンストラ → 砂沈降 → 活性炭吸着 → 逆洗トイレへ再利用
③ 生活系	市下水処理場	スクリーン → 沈殿 → 活性汚泥 → 沈殿 → 消化 → 河川へ放流

5.有害化学物質の環境保全技術～(4)主な排ガス処理技術

(1)基本的なプロセスフロー

排ガス → 集じん → 無機ガス除去 → 有機ガス除去 → 再加熱 → 煙突排気

(2)単位操作の概要 (※基本技術は「分離」)

1 集じん (粉子)

- サイロン：遠心力で分離
- バクアルタ：帯電で分離
- 電気集塵：帯電して電気を帯びた粒子を電極に引き付けて分離

2 排ガス処理

- カス成分であるSO₂を化学反応によりCaSO₄やMgSO₄などのスラリーとして取り出す。SO₂を含むカスとの接触方式により、湿式/半乾式/乾式に分れる。湿式か、湿式の中でアルカリスラリーやアルカリ溶液を噴霧しするものが定数で70%。乾燥能力で90%。
- (a)石灰スラリー吸収法
 - 吸収塔： $SO_2 + CaCO_3 + 1/2H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot 1/2H_2O + CO_2$
 - pH調整塔：< pH4
 - 酸化塔： $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O + 1/2O_2 + 3/2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (石膏泥)
- (b)水酸化マグネシウムスラリー吸収法
 - 吸収塔： $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
 $H_2SO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgSO_3 + 2H_2O$
 $MgSO_3 + 1/2O_2 \rightarrow MgSO_4$
 - 酸化塔： $H_2SO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgSO_3 + 2H_2O$
 $MgSO_3 + 1/2O_2 \rightarrow MgSO_4$
- 吸収塔空焚き： $Mg(HSO_3)_2 + Mg(OH)_2 \rightarrow 2MgSO_3 + 2H_2O$
 $MgSO_3 + 1/2O_2 \rightarrow MgSO_4$
- 酸化塔： $Mg(HSO_3)_2 + Mg(OH)_2 \rightarrow 2MgSO_3 + 2H_2O$
 $MgSO_3 + 1/2O_2 \rightarrow MgSO_4$
- 還元1)： $MgSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- 還元2)： $MgSO_4 \rightarrow MgO + SO_3$ 乾燥・熱分解
 $MgSO_4 + 1/2C \rightarrow MgO + SO_2 + 1/2CO_2$ 、コーク還元
 $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$

5.有害化学物質の環境保全技術～(5)主な廃棄物処理技術

(2)廃棄物の焼却技術

- 焼却炉内に空気(O₂)を吹き込んで燃焼させ、CO₂と灰(飛灰・残灰)に変換。ダイオキシン類、HCl、COなどの有害排ガスの対策も必要。
- 焼却炉内での固形物(ごみ)への熱伝達率を高め、完全燃焼を促進するために
 - 固定炉(ストーカー)
 - ロータリーキルン
 - 流動炉
 といった炉の形式が工夫されている。

ごみピット → 投入ホッパー → 燃焼室 → 後燃焼室 → 底熱ボイラー → 排ガス処理 → 煙突

※ c.f. 都市ごみ発電の計算例(人口100万人の都市・地域の場合)

基礎データ
 ごみの排出原単位: 1kg-wet/人・day
 ごみの低位発熱量: 2,000kcal/kg-wet
 発電効率: 10%

発電容量
 = ごみ原単位 × 人口 × 発熱量原単位 × 発電効率 = 時間換算 × 熱量換算
 = 1kg-wet/人・day × 1,000,000 × 2,000 kcal/kg-wet × 0.1 = 240kWh/day = 86kcal/kWh
 = 9,690kW

5.有害化学物質の環境保全技術～(4)主な排ガス処理技術

(2)単位操作の概要 (つづき) (※基本技術は「分離」)

3 排ガス処理

- NOx低減技術
- NOx生成抑制技術
- 燃料改善
- N分の少ない燃料への転換
- 燃焼による燃料の改良 (Ca-ANNOx)
- 燃焼改善
- NOx生成の少ない運転条件 (Ca-ANNOx)
- NOx処理の少ない汚濁対策 (Ca-ANNOx)

(a)アンモニア触媒還元法

- NOxを含む排ガスにNH₃を注入し、燃焼で250～450℃でNとH₂Oに分解。
 $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$
 $NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$

4 吸収

- 酸性ガスはアルカリで、塩基性は酸塩基で吸着
- 充填塔：フラスチックやセラミックの粒子を充填し、燃焼の上から流す。下からカスを流して吸着
- スプレー塔：装置の上から水を霧状噴霧。下からカスを流して吸着
- その他：湿化処理など

5 乾燥

- 汚濁対策で吸着剤、吸着剤、吸着剤。汚濁対策から100～150℃で加熱乾燥して濃縮された有機カスも、冷却後トラップして回収する

6 排ガス濃縮

- 吸収や吸着に付いたものを乾燥させて分解する。熱分解もある
- ex. NO → NO₂の還元、臭気濃度の有機物、悪臭などの酸化

5.有害化学物質の環境保全技術～(5)主な廃棄物処理技術

(3)廃棄物の埋立方法

安全・安定な管理に向け、廃棄物の種類によって大きく3分別されている。

- 安定型 処分場** 安定5品目を谷や沢や穴に埋める
- 管理型 処分場** ゴムシートの上に埋め、浸出水を処理する構造
- 遮断型 処分場** 屋根付の頑丈なコンクリート槽に入れて永久保管

* 海洋投棄(禁止の方向)

5.有害化学物質の環境保全技術～(5)主な廃棄物処理技術

(1)廃棄物処理の流れ

発生 (再利用) → 排出 (一時保管) → 収集 → 運搬 → 保管 → 中間処理 → 最終処分

資源化処理 → 再商品化

- 一般廃棄物は市町村、産業廃棄物は排出事業者が処理責任を負う。
- 廃棄物許可業者だけが委託された処理処分を行うことができる。
 - 一般廃棄物処理許可業者(市町村からの委託) / 産業廃棄物処理許可業者
 - 収集運搬 / 中間処理 / 最終処分のそれぞれの守備範囲に別々に登録される。
- 産業廃棄物はマニフェスト伝票と一緒に移動させ、不法な処理・投棄を防止。
- 中間処理: 廃棄物の減量化、減容化、安定化、無害化 → 最終処分
- 資源化処理: 有価物の分離、選別、無害化、精製 → 再商品化
- 最終処分の方法は 埋立 処分のみ。

4.2.2 環境工学の教育のコンテンツの一例

1

1-1.人間活動と環境

(1)人間活動による環境インパクト

- 狩猟(食糧資源の捕獲)から農耕(再生可能資源の生産)へ
- 道具(鉱物資源)とバイオマス燃料(再生可能資源)の利用
- 発酵技術(微生物機能)の利用
- 化石燃料(長期間を経て集積された資源)の利用
- 化学品(石炭化学、石油化学、天然物化学)の分離・合成利用
- 動力(蒸気機関、内燃機関、電動機、ジェットエンジン、ロケットエンジン)の開発
- 原子力(核分裂、核融合)の利用

4

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

化学産業

水俣病

水俣病に関する政府統一見解(昭和43年9月26日厚生省発表):
 「水俣病は、水俣湾産の魚介類を長期かつ大量に摂取したことによって起こった中毒性中枢神経系疾患である。その原因物質は、メチル水銀化合物であり、新日本窒素水俣工場のアセトアルデヒド酢酸装置内で生成されたメチル水銀化合物が工場排水に含まれて排出され、水俣湾内の魚介類を汚染し、その体内で濃縮されたメチル水銀化合物を保有する魚介類を地域住民が摂取することによって生じたものと認められる。」

メチル水銀がアセトアルデヒド工から発生し人体に至る経路:

2

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

化学産業

ルブラン法…環境に配慮していない化学産業公害の歴史

ルブラン法は、塩化ナトリウムから炭酸ナトリウム(ガラス原料)を生成する一連の反応であった。最初の段階では、炭酸ナトリウムを硫酸と混合して加熱し、硫酸ナトリウム(ソルトケーキと呼ばれる)を生成する。この化学反応はスウェーデンの化学者 カール・ウィルヘルム・シェーレによって1772年に発見された。この化学反応で発生した塩化水素ガスは、1800年代初期の当時は工業的に使い道がなく、大気放出された。

$2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl} \uparrow$

フランスの化学者 ニコラ・ルブランの貢献は次の第2段階の化学反応であり、ソルトケーキが破碎した石灰石(炭酸カルシウム)および硫酸と混合され加熱された。この化学反応では、石灰(炭酸カルシウム)と硫酸が反応し、硫酸カルシウム(石膏)と塩化ナトリウムを生成する。その後、固体の炭酸ナトリウムを得るために洗滌水を脱酸する。使い道のない塩化ナトリウムは工場の近辺の空き地に山積みになり、風雨にさらされて塩化水素を放出し、腐った卵の臭いを放つようになった。

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} \downarrow + 2 \text{CO}_2 \uparrow$

5

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

化学産業

水俣病(つづき)

メチル水銀生成過程

有機化学工場: 石灰石・コークスから有機化学製品が生まれる

・食塩の電気分解 → 塩素 → 化学工業 ↑、消毒・滅菌 → 水道、下水道
 ・水酸化ナトリウム → 多様な化学産業: 石灰、ソーダガラス、紙・パルプ、石油化学、吸収塔
 ・熊本県には小規模水力発電多数→新日本窒素に電力供給

3

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

化学産業

アンモニア・ソーダ法

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
 $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$
 $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

食塩と石灰石から炭酸ナトリウムを製造する方法。
 炭酸ナトリウムの代表的な工業的製法。
 石灰石を焼成し、炭化カルシウムと二酸化炭素にする。食塩の飽和水溶液にアンモニアを吸収させ、これに二酸化炭素を反応させ、炭酸水素ナトリウムを得る。これを分離し、加熱分解を行い、炭酸ナトリウムを得る。炭化カルシウムを消和させ、塩化アンモニウムと反応させ、アンモニアを循環使用する。

6

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

鉱業: 鉱山廃水

尾尾銅山 → 1610年～1973年。
 鉱毒汚染: 精製時の燃料からの排煙、亜硫酸ガスSO2生成
 鉱山廃水(鉱毒水): 銅、亜酸化鉄、亜鉛、カドミウム(米)、鉛、種磷

松尾銅山 → 19世紀末～1969年。硫酸の酸化→pH低下→鉱毒水: 七菜坑道跡や山中の硫黄に雨水や雪解け水が滲れて、有害な化学物質を含むpH2.2の硫酸性の鉱毒水が毎分17～24トンわき出し、北上川を赤茶けた「死の川」にした。中和処理施設の建設によって清流を取り戻そうと、若手県では毎年約6億円の費用を掛け、処理施設建設費93億円を含め、鉱山崩壊後の環境対策に356億円以上の税金を費やしてきている。

金鉱山 → 水銀アマルガム法: メチル水銀汚染、灰吸法: 鉛汚染
 金の精錬法として、硫酸に溶かした金鉱石を水で洗い、水銀を加えて攪拌すると鉱石中の金が水銀に溶け込みアマルガム(金-水銀合金)を形成する。これを加熱すると水銀が蒸発して金が残る。水銀の蒸気は集めて冷却し回収するが、この際に有害なメチル水銀も副生成する。

7

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

林業

過伐採 → 第二次大戦中の日本、産業革命以前の欧州（木材、木炭：コークス代わりに利用）管理されない森林の増加、森林の衰退、土砂崩れ

製紙産業

過去には、パルプ製造過程で原料の木材チップを煮た後に有機汚濁物質を高濃度で含む廃液が発生し、ヘドロとなって環境を汚染した。
また、熱源として用いる重油ボイラーから大量のはい煙(NOx、SOx、ばいじん)が発生した。
パルプ漂白ではダイオキシン類が発生した。また、大量の水を使用した。このため、エネルギー多消費型産業、水多消費型産業として問題視されたが、わが国の製紙業界ではすでにかなりの改善がなされている。

10

1-1.人間活動と環境

(3)衛生工学、環境工学とは、そしてめざすところ

多様な衛生・公害問題を経てEnd of pipeから発生源対策へ、持続可能社会の実現に向けて

① 18世紀までの欧州では
コレラの大流行(バンデミック) → 必要なのは上水道整備か下水道整備か?
■マックス・ヨセフ・フォン・ヘンデンコフアー
…下水道整備推進派
・生活排水や産業廃水が土壌に滲しることを避けるために上下水道を整備することの重要性を政府と市民に強く訴えつけた
・ミュンヘン大学にドイツ初の衛生学講座を設立してその教授を務めた。
「近代衛生学の父」「環境医学の父」
「実験衛生学の父」
■スノー（イギリスの医師）
…上水道整備推進派

② 日本では
戦前から、衛生工学講座が主要大学の土木工学科に僅かに設置されていた(除く名大)
1957年：北海道大学に衛生工学科
1958年：京都大学に衛生工学科(6講座)
1960年：東京大学都市工学科 (衛生工学3講座)
土木工学を基礎とした環境工学
1 横浜国立大学では
1967年：安全工学科(環境安全工学1講座)
1973年：環境科学センター(環境工学1講座)
※いづれも日本国!

8

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

製紙産業

化学パルプ (KP) 製造工程

化学パルプ (KP) 製造工程

木材チップ → 蒸解工程 → 漂白工程 → 洗浄工程 → パルプ

NaOH, Na2S, NaClO2, H2O2

蒸解工程: 硫酸ソーダ法 (NaOH, Na2S)

漂白工程: 亜硫酸ソーダ法 (Na2S, NaClO2)

洗浄工程: 過酸化水素法 (H2O2)

副産物: 蒸気、電力 (ワロヒス等)

排出物: 排水、粉塵、臭気、CO2

石炭酸系ホルム

タービン発電機

【参考文献】 <http://www.nippon-pulp.co.jp/paper/01.html>

11

1-1.人間活動と環境

(3)衛生工学、環境工学とは、そしてめざすところ

③ 1970年ころ
高度経済成長を経て公害問題への対応:
水質汚染
北九州・瀬海湾、東京湾、大阪湾、瀬戸内海、伊勢湾
大気汚染
四日市、川崎、千葉
廃棄物
産業廃棄物、生活系廃棄物
重金属:
カドミウム、6価クロム、水銀、

④ オイルショック以降
1973、1978年のオイルショックを経て、省資源・省エネルギー化、クローズドシステム化が進展
↓
世界に先駆けて(※)
↓
土木学的発想、手法では対応が困難に。
【注】日本は対応が早すぎたかも?

9

1-1.人間活動と環境

(2)公害問題の歴史

おもに工業、建設業

産業廃棄物

中間処理 → 最終処分 → リサイクル → 後日

12

1-1.人間活動と環境

(3)衛生工学、環境工学とは、そしてめざすところ

5 化学物質対策、化学物質リスク管理
・ POPs: ダイオキシン、PCB、各種農薬、内分泌かく乱物質(環境ホルモン、EDS)

6 地球環境
・ 地球科学、情報科学

7 循環型社会
・ 社会科学

8 脱温暖化社会
・ エネルギー工学、プロセス工学

21世紀環境立国戦略

地球温暖化の危機 | 生態系の危機
↓
資源の浪費による危機
↓
低炭素社会
温室効果ガス(GHG)排出量の大幅削減
↓
循環型社会 | 自然共生社会
SDGsを導いた資源循環 | 自然の恵みの恵みに従事
↓
持続可能な社会
地球生態系と共生して、持続可能な成長・発展する経済社会の実現

13

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(1) 大気汚染物質

(1) 硫黄酸化物 SO_x
 ・原油、重油、軽油等の燃料中の硫黄分が燃焼により酸化されて生成。大部分がSO₂。
 ・ぜん息、気管支炎

(2) 窒素酸化物 NO_x
 ・モノの燃焼時に生成。燃料成分由来よりも大半は空気中のN₂が酸化されて生成。
 ・燃焼により生成する大半はNO（水に不溶）、NOが大気中で酸化されてNO₂が生成。
 ・煙突や植物への直接的な影響はNOよりもNO₂の方が大。
 ・排出源は燃料を使用している工場（固定発生源）、自動車（移動発生源）、光化学オキシダントの原因物質の一種。
 ・ぜん息、気管支炎

(3) 光化学オキシダント O_x
 ・NO_xと非メタン炭化水素を主とする揮発性有機化合物VOCの大気中で光化学反応で生成。
 ・O₃が9割以上。
 ・VOCは塗料、印刷インキ、接着剤、洗剤
 ・ぜん息、気管支炎

(4) 非メタン炭化水素 NMHC
 ・O_xの原因物質の一種。

16

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(2) 環境基準等(つづき)

(6) 浮遊粒子状物質(SPM) = 浮遊粉じんのうち粒子径 10μm 以下のもの
 環境基準：1時間値の1日平均値が 0.10mg/m³ 以下であり、かつ1時間値が 0.2 mg/m³ 以下であること。

(7) 有害大気汚染物質

物質	環境上の条件(年平均値)
ベンゼン	0.003mg/m ³ 以下 (H9.2.4告示)
トリクロエチレン	0.2mg/m ³ 以下 (H9.2.4告示)
テトラクロエチレン	0.2mg/m ³ 以下 (H9.2.4告示)
シクロメタン	0.15mg/m ³ 以下 (H13.4.20告示)

(8) ダイオキシン類

質	環境上の条件(年平均値)
ダイオキシン類	0.6pg-TEQ/m ³ 以下 (H11.12.27告示)

TEQ: 毒性等価量 (Toxicity Equivalency Quantity) また Toxic Equivalents)
 一番毒性が高い 2,3,7,8-TCDD の等価量として 異性体を含む DXN量 を表示。

14

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(1) 大気汚染物質(つづき)

(5) 一酸化炭素 CO
 ・燃料等の不完全燃焼により生成。
 ・赤血球へのヘモグロビンと強く結合して体内の細胞や組織への酸素供給不足を引き起こし、特に中枢神経系に深刻な影響。

(6) 粒子状物質 PM₁₀
 ・団粒粒子やミストの総称
 ・発生源は、工場や自動車などでの燃焼に伴うじんや塵埃等によって発生する粉じん（一次粒子）、SO_xやNO_xやVOCなどから大気中で生成されるもの（二次粒子）。
 ・大気中の有害物質（特に沸点等の高いものなど）を含有している。

(7) 有害大気汚染物質
 「総合的に判断される場合には人の健康を損なう恐れのある物質が大気の汚染の原因となるもの。」
 ・優先取組物質として22物質をリストアップ、うち、
 ・ベンゼン、シクロメタン、トリクロエチレン、テトラクロエチレンに環境基準を設定。
 ・アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀、ニッケル化合物、クロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエンに指針値。
 ・有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質として234物質をリストアップ。

17

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(2) 環境基準等(つづき)

(9) 石綿 (アスベスト)
 規制基準: 敷地境界線上で10本/L(繊維長 5μm 以上)以下。
 (石綿に係る特定粉じん発生施設)

(10) 悪臭物質 (22物質)
 アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルヘキシルアルデヒド、イソヘキシルアルデヒド、イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、ステレン、キシレン、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸

15

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(2) 環境基準等

(1) 硫黄酸化物 (SO_x: SO₂, SO₃)
 環境基準: 1時間値の1日平均値が 0.04ppm 以下であり、かつ1時間値が 0.1ppm 以下であること。

(2) 窒素酸化物 (NO_x)
 環境基準: 1時間値の1日平均値が0.04ppm以下から0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること。

(3) 光化学オキシダント (O_x: ハーゲンアシルナイトレート、RCO₂・NO₂など) RCO₂・NO₂
 ※光化学反応で生成する酸化性物質から二酸化窒素を除いたもの。
 環境基準: 1時間値が0.06ppm以下

(4) 非メタン炭化水素 (Non Methane Hydro Carbon: NMHC)
 ※光化学オキシダント原因物質
 指針値: 午前6時～9時の 3時間平均値が 0.20～0.31ppmC の範囲にあること。

(5) 一酸化炭素 (CO)
 環境基準: 1時間値の1日平均値が10ppm以下であり、かつ1時間値の8時間平均値が20ppm以下であること。

18

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(3) 大気汚染物質

(1) 法規

- 環境基本法
 環境基準の設定、排出基準の制定、公害防止計画
 公害対策基本法 → 自然環境保全法 → 環境基本法
- ガス事業法
 ガス工場の
 ● 特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律
 フロン等の製造、輸出入の規制等
- スハイクタイヤ粉じんの発生防止に関する法律
- 悪臭防止法
 アンモニア、硫化水素、メルカプタン類、アルデヒド、脂肪酸類等
- 環境基本法
 環境基準の設定、排出基準の制定、公害防止計画
 公害対策基本法 → 自然環境保全法 → 環境基本法
- 大気汚染防止法
 工場、事業場や自動車からのばい煙等の排出を規制
- 自動車からのばい煙等の排出を規制
 ● 道路交通法
 整備不良車両の運転禁止、交通公害防止のための交通規制
 ● 自動車NO_x法
 NO_x改善の見られない大都市の特定地域における総量規制
- 電気事業法
 発電工場の

生活環境保護 規制対象

規制対象	生活環境保護
大気汚染防止法	大気汚染防止法
自動車NO _x 法	自動車NO _x 法
悪臭防止法	悪臭防止法
ガス事業法	ガス事業法
環境基本法	環境基本法
公害防止法	公害防止法
自然環境保全法	自然環境保全法
環境基本法	環境基本法
環境基本法	環境基本法
環境基本法	環境基本法
環境基本法	環境基本法
環境基本法	環境基本法
環境基本法	環境基本法

1-2. 大気汚染の現状と社会制度

(3) 大気汚染物質

(2) 排出規制

- 排出規制
- 総量規制基準(高濃度汚染地域)
- 総量規制地域の燃料使用基準(SOx)・・・低硫黄燃料を推奨
- 自動車排出ガス対策(NOx, 粒子状物質(ディーゼル黒煙))

横浜市:大規模事業場からのSOx, Nox 排出を常時監視(90%を捕捉)

(3) 発生源対策

- 輸入燃料の低硫黄化・・・益々困難に
- 重油脱硫
- 排煙の脱硫、脱硝
- 発生施設の構造、使用及び管理に関する基準(粉じん)

(4) 産業公害防止活動

- 長期低金利による貸付融資
- 公害防止のための集印設置建物、工場移転用地等の建設支援
- 公害防止機械・設備の取得初年度の特別償却(所得税=国税)
- 排出抑制設備、NOx対策燃焼改善設備の減税(固定資産税=地方税)

2. 大気汚染の発生機構と影響

(1) 大気汚染の発生原因

(3) 成層圏オゾン層の破壊

$$CFCl_3 + hv \rightarrow Cl + CFCl_2$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

Cl, ClOの連鎖によりO₃を消費

- 冷媒、油膜の洗浄剤、樹脂の発泡剤
- CFC → HCFC → HFC → PFC へと代替
- 代替物はオゾン層破壊力は小さいが、温室効果大
- ハフルオロメタン(CF₄)=R14
- ハフルオロエタン(C₂F₆)=R116

① 成層圏では、太陽からの242nm以下の波長の紫外線を吸収して光分解し酸素原子になる。この酸素原子が酸素分子と結びついてオゾンとなる。また生成したオゾンは320nm以下の波長を持つ紫外線を吸収し、酸素分子と酸素原子に分断するという反応も同時に進行する。反応式の両端に酸素や酸素原子が分けて、反応のエネルギーを吸収する状態になっている。各反応過程は次のように示される。hとは光量子からの紫外線のエネルギーを指している。

$$O_2 + hv \rightarrow 2O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

$$O_3 + hv \rightarrow O + O_2$$

$$O + O_2 \rightarrow 2O_2$$

2. 大気汚染の発生機構と影響

(1) 大気汚染の発生原因

大気的主要組成: N₂(78%), O₂(20.9%), Ar (0.9%), CO₂(360ppm=0.036%)

大気汚染物質: 自然由来(火山), 人為由来(材料や燃料の消費), 人為由来+自然由来

(1) 光化学スモッグ

- 対流圏オゾンが地球規模で増加傾向
- 主成分はO₃ → 自然および人為発生源がない! → 反応による

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 \rightarrow NO + O_3$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

NOがO₃を消費

$$\therefore [O_3] = [NO_2][O_2] / K[NO]$$

- 4成分系の場合、実大気では[O₃]平衡濃度よりも1桁高い濃度0.03ppm程度。
- 光の当たらないO₃濃度は、夜間に減少、夏季の昼間に大きくなる。
- 水とO₃や亜硝酸の光分解で生成するOHラジカルにより、炭化水素過酸化生成物RO₂が生成。
- RO₂ + NO → RO + NO₂ NOが減少 → O₃が蓄積!

2. 大気汚染の発生機構と影響

(1) 大気汚染の発生原因

(4) 地球温暖化

温室効果ガス:

H₂O, CO₂(×1), CH₄(×21), N₂O, O₃, CFC11(×3800), CF₄(×6500)

- IPCC報告書

2. 大気汚染の発生機構と影響

(1) 大気汚染の発生原因

(2) 地球温暖化

$$SO_2 + OH \rightarrow HSO_3 \rightarrow H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$$

- SO₂の酸化速度は1時間あたり夏季で3%, 冬季で1%。
- NO₂はそれよりも1桁大きい。
- 湿性沈着: 雲や雨(=水)にガス吸収される → 酸性雨, 酸性霧
- エアロゾル: アンモニアと反応して形成する硫酸塩や硝酸塩 → 固形物
- 乾性沈着: エアロゾルや粒子状物質に付着する

2. 大気汚染の発生機構と影響

(2) 大気汚染物質の発生源

発生源の種類

- 燃焼工程 (燃焼エネルギー生成、廃棄物焼却)からの副生・拡散
- 金属の精錬工程や加工工程からの拡散・飛散
- 溶剤の使用工程からの拡散
- 有害物質の使用工程からの拡散
- 火山活動による拡散
- 植物の呼吸からの拡散
- 光化学反応による生成 など

地域要因

- 地理条件(発生源の密集、盆地など)
- 気象条件(日射量, 風向風速, 気温逆転など)

発生源の把握

- 大気モニタリング
- PRTR情報

2.大気汚染の発生機構と影響

(3)大気汚染による影響

(1)科学的知見の集約

- 過去の被害事例 → 表 1.18
- 大気汚染の影響 (急性影響/慢性影響) → 表 1.19
- 影響の捉え方 (無影響/軽微な影響/重篤な影響)
- 量-影響関係

▼ 表 1.18 大気汚染との関連で問題になった事件

(昭和14) 東京-横浜ぜん息 (1946年ごろから)

(昭和20) 半澤の軍需が原因及びその害に、ぜん息発症者を訴える者が異常に多いことになり、大気汚染との関連で問題になった。

(昭和20) ニュー・オースゼン (1953年ごろから)

(昭和20) 英国のニュー・オースゼン症候群の発生を調査した結果、ぜん息で治療を受ける者の数が異常に増加することが明らかになった。原因として、低木や雑草の枯死や車の排気からの汚染、穀物から発生する穀物粉じんなどが原因に考えられ、明確な結論は出されていない。

(昭和20) 西貢ぜん息 (1964年ごろから)

(昭和20) 四日市地区での石油コンビナートの発煙に伴い、ぜん息発症者の発生率が増加し、SO₂との関連が明らかになった。

(昭和20) 光化学スモッグ事件 (1970年ごろ)

(昭和20) 東京都などで運動中の中学・高校生が目眩・頭痛の症状を訴え、せき、呼吸困難、嘔吐、しびれ感を訴え、一部の者には高度の呼吸困難、けいれん発作、意識障害があらわれ、急性呼吸不全に伴って呼吸機能不全、重症肺動脈圧上昇、けいれんなどは原因不明。

▼ 表 1.19 大気汚染の影響

急性影響 (短期間暴露)

- ぜん息発作回数の増加
- 慢性呼吸器疾患患者の呼吸器症状の増悪
- 心臓病発作の増加 (心拍数の増加などによる)
- 目や鼻道への急性刺激状態 (光化学スモッグに類似した目刺激など)
- 毎日の死亡が通常のときより増加 (ロンドン事件などでみられたような)
- 急性呼吸器疾患の増加 (ロンドン事件などでみられたような)
- 運動選手の運動能力の低下 (光化学大気汚染に関連して)
- 一過性の呼吸器の異常

慢性影響 (長期間暴露)

- 慢性肺障害 (主に閉塞性)
- 慢性気管支炎などの慢性呼吸器疾患の罹患率及び死亡率の増加
- 肺がん?

2.大気汚染の発生機構と影響

(3)大気汚染による影響

(2)一般環境と作業環境における健康影響に関する考え方の違い

- 地域社会と職業性の違い → 表 1.22
- 作業環境許容濃度
 - 時間加重平均濃度 (TLV-TWA: Threshold Limit Value-Time Weighted Average Conc.) 1日8時間、1週40時間の労働時間中の平均濃度で、大多数の労働者が繰り返し曝露されても健康障害を起さない
 - 短時間曝露限界 TLV-STEL: TLV-Short Term Exposure Limit) 15分間以下の短時間、短時間的に曝露されても重要な症状を誘起しない最高濃度で、1日労働時間内の平均濃度がTWA以下、TWA値が1日4回以下で60分以上の間隔。
 - 上限値 (TLV-C: TLV-Ceiling)
- 環境基準
 - 全国一律基準
 - 健康項目と生活環境維持項目

▼ 表 1.22 許容濃度と環境基準の違い

項目	作業環境 (職業性)	環境基準 (環境保健)
目的	労働者の健康と安全の確保	国民の健康と生活環境の保護
対象	労働者 (特定の労働者)	一般市民 (一般市民)
測定方法	作業環境測定 (労働者への曝露を測定)	環境モニタリング (環境中の濃度を測定)
測定時間	1日8時間、1週40時間 (時間加重平均濃度)	24時間 (24時間平均濃度)
測定場所	労働者の作業場所 (労働者の呼吸帯)	一般市民の居住地 (一般市民の呼吸帯)
測定項目	労働者の健康と安全に有害な物質 (有害物質)	国民の健康と生活環境に有害な物質 (有害物質)
測定単位	作業環境測定 (労働者の呼吸帯)	環境モニタリング (一般市民の呼吸帯)

▼ 表 1.23 我が国と米国の環境基準

項目	日本	米国
SO ₂	0.15 ppm (24時間平均)	0.1 ppm (24時間平均)
NO ₂	0.1 ppm (24時間平均)	0.1 ppm (24時間平均)
CO	10 ppm (24時間平均)	9 ppm (24時間平均)
PM ₁₀	0.15 mg/m ³ (24時間平均)	0.075 mg/m ³ (24時間平均)
PM _{2.5}	0.15 mg/m ³ (24時間平均)	0.075 mg/m ³ (24時間平均)
鉛	0.15 µg/m ³ (24時間平均)	0.15 µg/m ³ (24時間平均)
銅	0.15 µg/m ³ (24時間平均)	0.15 µg/m ³ (24時間平均)
鉄	0.15 mg/m ³ (24時間平均)	0.15 mg/m ³ (24時間平均)
亜鉛	0.15 µg/m ³ (24時間平均)	0.15 µg/m ³ (24時間平均)
マンガン	0.15 mg/m ³ (24時間平均)	0.15 mg/m ³ (24時間平均)
ベンゼン	0.1 ppm (24時間平均)	0.1 ppm (24時間平均)
トルエン	0.1 ppm (24時間平均)	0.1 ppm (24時間平均)
キシレン	0.1 ppm (24時間平均)	0.1 ppm (24時間平均)
オゾン	0.1 ppm (24時間平均)	0.1 ppm (24時間平均)

2.大気汚染の発生機構と影響

(3)大気汚染による影響

(3)人以外への被害

- カイコへの被害 (養蚕地域における養蚕農薬)
- 植物への影響
 - 歴史的には発電所・精錬所等のSO_x、アルミナ電解工場のHFなどによる被害
 - O₃による植物や農作物の減少 → 図 CaF₂(螢石) ↓
- ゴムのひび割れ(オゾン)
- 建造物や文化財への影響

オゾン濃度と農作物減収率の関係

オゾン濃度 (ppb)

日本の環境基準

現在のレベル

ヨーロッパ山岳地帯における観測データ (Marinaccio et al. (1994))

日中平均オゾン濃度 (ppb)

3.大気汚染物質の拡散

(1)排出された大気汚染物質の挙動

- 風による移流
- 拡散による希釈
- 光化学反応による分解
- 光化学反応による二次汚染物質の生成
- 雨によるウォッシュアウト/レインアウト
- 地表面や物体への沈着

3.大気汚染物質の拡散

(2)排ガス拡散の一般特性

(1)煙突出口付近での拡散とダウンウォッシュ

- 煙突から排出されたガス → 図 3.1
- 吐出速度 + 高温による密度差で上昇
- 吐出速度が風速より小さい場合
- 煙突や建物の背後に生じる渦に巻き込まれて、急激に地上へ降下 (ダウンウォッシュ)
- ダウンウォッシュを避けるためには、1. 煙突を高くする、2. 吐出速度を大きくする。

図 3.1 ダウンウォッシュ、ダウンドラフトなどの巻き込み現象の模様

図 3.2 煙突の上昇と拡散の様相

図 3.3 煙突の風下側における排ガス

図 3.4 煙突の風上側における排ガス

図 3.5 煙突の風上側における排ガス

図 3.6 煙突の風上側における排ガス

3.大気汚染物質の拡散

(2)排ガス拡散の一般特性

(2)有効煙突高さ → 図 3.2

煙突高さ H_e = 煙突高さ H + 運動量上昇高さ H_m + 浮力上昇高さ H_f

→ 排煙は有効煙突高さからほぼ水平に移流・拡散していく。

(3)最大着地濃度 C_{max} と最大着地濃度距離 x_{max} → 図 3.3

→ 有効煙突高さ H_e → 大: 最大着地濃度 C_{max} → 小, 最大着地濃度距離 x_{max} → 遠

→ 鉛直方向の拡散係数 σ_z → 大: 最大着地濃度 C_{max} → 大, 最大着地濃度距離 x_{max} → 近