ノ ー ト

とうもろこしデンプン製造工程からの
排気ガス中の硫黄化合物の検出

星 加 安 之・小 島 一 郎・小 池 一 美・吉 本 健 二

愛知県公害調査センター (名古屋市北区辻町流 7-6)

Analysis of the Sulfur Compounds in the Exhaust Gases from
Two Corn Starch Factories

Yasuyuki HOSHIKA, Ichirō KOZIMA, Kazumi KOIKE and Kenji YOSHIMOTO

Aichi Environmental Research Center (Tsuji-machi, Nagare 7-6, Kita-ku, Nagoya)

The samples for gas chromatographic analyses of the representative lower sulfur compounds such as carbonyl sulfide, hydrogen sulfide, carbon disulfide, methyl mercaptan and sulfur dioxide in the exhaust gases from two corn starch factories, i.e., an unautomated and an automated factories, were prepared by direct cold trap with liquid oxygen and detected by the flame photometric detector.

The detected concentration ranges and average values of the five representative lower sulfur compounds in the exhaust gas from the unautomated factory were as follows; carbonyl sulfide 0.02~0.03 ppm (ave. 0.025 ppm), hydrogen sulfide 0.5~2.1 ppm (ave. 1.3 ppm), carbon disulfide 0.01 ppm (ave. 0.01 ppm), methyl mercaptan 0.3~0.6 ppm (ave. 0.45 ppm), sulfur dioxide 0.1~0.3 ppm (ave. 0.2 ppm), or dimethyl sulfide 0.05~0.1 ppm (ave. 0.075 ppm).

On the other hand, those from the automated factory were as follows; carbonyl sulfide 0.02 ppm, hydrogen sulfide 0.02 ppm, carbon disulfide 0.004 ppm, methyl mercaptan 0.01 ppm, rather high concentration of sulfur dioxide being 680 ppm.

1 結 言

とうもろこしデンプンを製造する際の公害的因子としては、おもに粒子状物質が考えられてきた遠心式スクラパーの設置により、直火式気流乾燥機から出るガスのデンプン粒子に対して生産量 1 t 当たり 8 lb から 0.02 lb に減少できたという報告がある¹⁾。

また、気体に関するものは乾燥機からの排出ガスを 800°C 以上で燃焼するという悪臭除去対策がある²⁾。

最近になって、本業種は悪臭問題をひき起こすことが知られているが、製造工程などから排出される気体の組成に関する内外の報告はほとんど見当たらない。

著者らは、循環型湿式密閉法 (浸出液: 亜硫酸水溶液)³⁾ による工程から排出される気体成分のうち、低沸点硫黄化合物の代表的物質と考えられる、硫化カルボニル、硫化水素、二硫化炭素、メチルメルカプタン、二酸化硫黄の濃度を明らかにする目的での実験を行った。

対象工場は、自動化の不完全な工場 (生産量: とうもろこしデンプンほか 4,800 t/年) と完全な工場 (同: 100,000 t/年) の 2 つを選び、液体酸素による直接コー

ルドトラップ法を前処理とする迅速なガスクロマトグラフ分析⁴⁾により検討した。

2 実 験

試料採取方法 および装置などは既報⁴⁾と同様であるが、そのおもなものはつぎのとおりである。

ガスクロマトグラフ: 島津 GC 5 AP_sFp

加熱導入装置: 島津 FLS-1

試料採取は日本オゾン (株) 製 1 l 試料ガス採取びんで行い、液体酸素により直接コールドトラップして濃縮し、ガスクロマトグラフで分析した。

3 結果と考察

3・1 不完全自動化工場排気ガスの分析例

はい芽分離 (篩) 別機 (開放型) 上の排気ガスのガスクロマトグラムの 1 例を Fig.-1 に、定量結果を Table -1 に示した。

その結果、低沸点硫黄化合物の代表物質と考えられる硫化カルボニル、硫化水素、二硫化炭素、メチルメルカプタン、二酸化硫黄 (または硫化メチル) および *n*-ブ

ロピルメルカプタンなどを同定した。

検出濃度は平均で、硫化カルボニル 0.025 ppm, 硫化水素 1.3 ppm, 二硫化炭素 0.01 ppm, メチルメルカプタン 0.45 ppm, 二酸化硫黄として 0.2 ppm, 硫化メチルとして 0.075 ppm, *n*-プロピルメルカプタン 0.04 ppm であった。なお、この分析条件では二酸化硫黄と硫化メチルは分離しないので、それぞれの換算値で表した。

浸出液からの二酸化硫黄の濃度が低いのは、工程が開放型であるためと考えられた。

本工程からは、硫化水素、メチルメルカプタンが多く排出されていることがわかった。

3.2 完全自動化工場排気ガスの分析例

グルテンフィード乾燥機からの排気ガスのガスクロマトグラムの1例を Fig.-2 に、定量結果を Table-2 に示した。その結果、3.1 と同様に硫化カルボニル、硫化水素、メチルメルカプタン、二酸化硫黄（または硫化メチル）などを同定した。

25% TCEP on Shimalite (AW, DMCS) 60/80 mech, 3 mm ϕ $\times$ 3 m glass, Temp.; Column 50°C, Inj. 70°C, Det. 198°C, Carrier gas; N₂ 50 ml/min Precolumn; 4 mm ϕ $\times$ 31 cm (TCEP), Programming temp. -183~100°C/2.5 min

1. CO₂, 2. COS, 3. H₂S (atten. 1024 $\times$), 4. CS₂, 5. CH₃SH (atten. 1024 $\times$) 6. C₂H₅SH, *iso*-C₃H₇SH, *tert*-C₄H₉SH, 7. SO₂, (CH₃)₂S (atten. 128 $\times$) 8. *n*-C₃H₇SH

Fig.-1 Gas chromatogram of lower sulfur compounds from an unautomated corn starch factory. (Sample concentration 0.5 l)

Table-1 Analyses data of representative lower sulfur compounds from an unautomated corn starch factory (2 samples).

	ppm	Range	Ave.
COS	0.02~0.03		0.025
H ₂ S	0.5 ~2.1		1.3
CS ₂	0.01		0.01
CH ₃ SH	0.3 ~0.6		0.45
SO ₂ , (CH ₃) ₂ S	0.1 ~0.3 (as SO ₂)		0.2
	0.05~0.1 (as(CH ₃) ₂ S)		0.075
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	0 ~0.08		0.04

GC conditions same as Fig.-1

1. CO₂, 2. COS, 3. H₂S, 4. CS₂, 5. CH₃SH, 6. C₂H₅SH, *iso*-C₃H₇SH, *tert*-C₄H₉SH(16 $\times$ 10), 7. SO₂, (CH₃)₂S.

Fig.-2 Gas chromatogram of lower sulfur compounds from an automated corn starch factory. (sample concentration 0.1 l)

Table-2 Analyses data of representative lower sulfur compounds from an automated corn starch factory. (3 samples)

	ppm
COS	0.02
H ₂ S	0.02
CS ₂	0.004
CH ₃ SH	0.01
SO ₂ , (CH ₃) ₂ S	>680 (as SO ₂)

前述のように二酸化硫黄と硫化メチルが分離しないが本工程からは刺激臭のみが強く感じられいわゆる硫黄系悪臭はほとんど感じなかったことから硫化メチルの共存はほとんどないものと考え二酸化硫黄として定量した。

その結果、680 ppm 以上という高濃度が検出された。しかし、前述悪臭物質（硫化水素およびメチルメルカプタン）は極微量であった。すなわち、検出濃度は平均で、硫化カルボニル 0.02 ppm, 硫化水素 0.02 ppm, 二硫化炭素 0.004 ppm, メチルメルカプタン 0.01 ppm, 二酸化硫黄として 680 ppm 以上であった。

なお、本工程においては、それぞれの物質の濃度変化はほとんどなかった。また、二酸化硫黄が高濃度検出されたことからこのピークの中に他のいくつかの成分がカバーされていることも考えられるが、今回の実験では迅速分析を目的としたので、分析条件の改善による分離向上については検討しなかった。（昭和49年8月8日受理）

文 献

- 1) R.L. デュブレイ著、燃料協会訳“大気汚染物質の発生源—発生過程と排出係数”，p. 23 (1971)，横川
- 2) H. Runge, *Die Stärke*, **24**, 416 (1972)
- 3) 二国二郎編集“デンプンハンドブック” p. 498 (1961) 朝倉
- 4) 星加安之，角脇 怜，小島一郎，小池一美，吉本健二，分析化学，**23**, 917 (1974)