

臭化メチルガスに対する防毒マスク吸収缶の除毒能力

楯谷 昭夫・川本 登

横浜植物防疫所調査課

まえがき

臭化メチルガスくん蒸に使用される防毒マスク吸収缶の検定方法は、J I S規格によって定められている。また吸収缶の除毒能力は、クロールピクリン、四塩化炭素を使用して試験され (HASSLER 1963)、得られた破過曲線により、各ガス濃度に対する有効時間によって示されてきた。検疫くん蒸では臭化メチルガスが用いられているので、臭化メチルによる除毒能力を明らかにしておく必要がある。臭化メチルは毒性が強いため、最高許容濃度は低く (20ppm)、吸収缶の除毒効果は完全でなくてはならない。実際のくん蒸作業では吸収缶を通過するガス濃度は、作業状況によって著るしく異なるため、除毒能力の判定には、たとえ臭化メチルガスによる破過曲線を作成しても、これを適用することはできない。これまでこの判定には、重量法、吹込法、挿入法の3種があるが、未だ十分な検討が加えられていない。そのため、安全で、実際的な吸収缶除毒能力の判定法の開発が、強く望まれている。

本実験は、臭化メチルガスを供試し、吸収缶の破過時間を調べて、J I S規格の破過時間と比較した。また除毒能力を確認する方法として、重量法を検討した。すなわち、破過時の吸収缶重量増加率を明らかにし、さらに

これらの測定値より、実際のくん蒸作業において供しうる重量増加率の最大許容水準を提案したものである。

なお破過点とは一般にガスが検知された時点を言うが、検知方法によって、その濃度が異なるので検知ガス濃度が 20ppm になる時点とした。

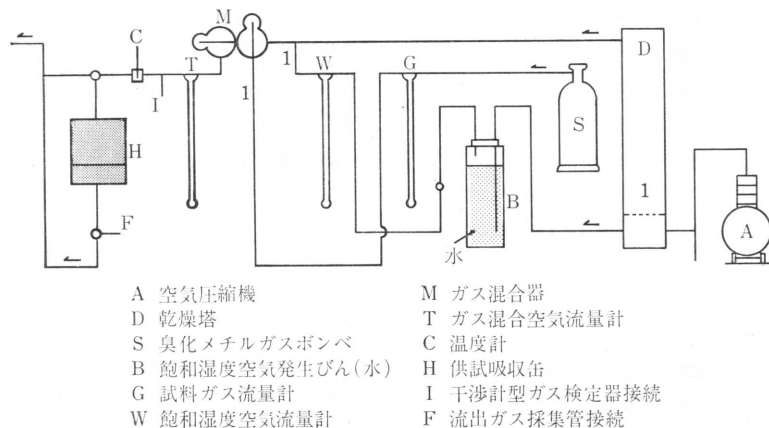
材料および方法

供試吸収缶は、重松製作所製、隔離式、2段式で J I S規格に適合したものである。供試個数は、15個 (平均重量1241gr) である。供試ガスは臭化メチルを用いた。通気条件は第1表に示すごとく、J I S B-9903の試験法に準じた条件 (実験-1) と、それより強い通気条件 (実験-2) であった。

実験装置は第1図に示すとおりである。吸収缶への送気は、空気圧縮機により、所定の通気速度を得た。また

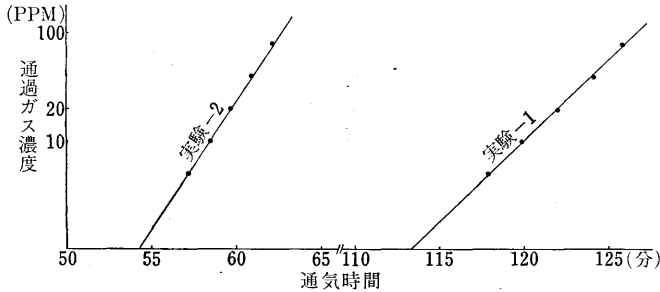
第1表 吸収缶破過試験における通気条件

	実験-1	実験-2
ガス濃度 % (mg/l)	0.5 (19.75)	1 (38.19)
通気速度 (l/min)	30	30
通気温度 (°C)	20	30
通気湿度 (%)	50	80
供試数	7	8

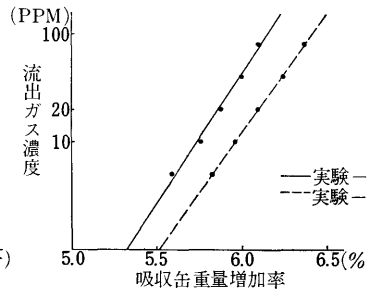


- A 空気圧縮機
- D 乾燥塔
- S 臭化メチルガスボンベ
- B 飽和湿度空気発生びん (水)
- G 試料ガス流量計
- W 飽和湿度空気流量計
- M ガス混合器
- T ガス混合空気流量計
- C 温度計
- H 供試吸収缶
- I 干渉計型ガス検定器接続
- F 流出ガス採集管接続

第1図 除毒能力試験装置



第2図 通気時間と吸収缶通過ガス濃度の関係



第3図 重量増加率と流出ガス濃度

所定の通気湿度を得るため、実験-1では、装置を恒温の実験室に設置し、通気湿度は、塩化カルシウムの乾燥塔(270mmφ×540mm)、および飽和湿度空気発生ビンを通して所定の湿度に調整した。また実験-2では、通気温度30°C、同湿度80%が得られる恒温恒湿の実験室に装置を設置したので、乾燥塔、飽和湿度空気発生ビンを取り除いた。吸収缶へ入るガスの濃度は干渉計型ガス検定器を(I)に接続して確認した。吸収缶を通過した流出ガスは、(F)に接続されたガス採集管に採集され、北川式ガス検知管によって検知した。吸収缶の重量測定は、ガスの採集直後に行なった。流出ガス濃度は通気時間および吸収缶重量増加率との関係で、それぞれプロットし、この図表より破過時間と破過点における吸収缶重量増加率を出した。

実験結果

流出ガス濃度と通気時間の関係、および流出ガス濃度と吸収缶重量増加率の関係は、供試吸収缶別にプロットされた。流出ガスが検知された後は、一部を除き、流出ガス濃度は、通気時間および吸収缶重量増加率に対して対数的直線関係で増加した。おのおのの直線を平均して図示したものが、第2図、第3図である。これらの図から破過時間およびその時の吸収缶重量増加率を推定すると、第2表のとおりである。

破過時間においては、実験-1および実験-2の間に1%水準の有意差があったが、吸収缶重量増加率におい

第2表 吸収缶の破過時間および破過点における重量増加率

	実験-1	実験-2
破過時間(分)	122.0±2.6*	59.7±2.8
重量増加率(%)	5.9±0.4	6.1±0.3

*平均値±95%信頼限界

ては、両者間に有意差はなかった。

破過後、流出ガス濃度は、きわめて短時間で急速に高まる。これに反し、重量の増加はきわめて緩慢であった。たとえば、流出ガス濃度が100ppmになるには実験-1では4.6分、同-2では2.9分しか要しないが、吸収缶の重量増加率は、両実験とも0.3%(3.7g)であった。

考察

除毒能力を示す一方法である破過時間に関し、J I S規格による防毒マスク試験法に準じた実験-1の結果では破過時間が122分であって、これは、四塩化炭素を供試したJ I S規格の有効時間の基準である50分の2.4倍に相当する。これは、この吸収缶が臭化メチルガスに使用されても、十分な除毒能力を有しているということである。一方実験-2では、破過時間が約半分に短縮された。通気条件のうち、実験-1のガス濃度が、同-2のそれに比較して、2分の1であり、また実験-1の破過時間は、逆に同-2のそれと逆比例的に2倍となっている。また、通気条件、破過時間、吸収缶の重量増加率より、活性炭の吸着要因を分析すれば、第3表のとおりである。これによれば、破過点における重量増加は大部分臭化メチルガスの吸着によるといえる。これらのことから、吸収缶の除毒能力に関しては、通気温湿度に比べ通気ガス濃度が、いちじるしく大きな要因を占めていると

第3表 破過点における吸収缶の重量増加要因の分析

	実験-1	実験-2
吸収缶の重量増加 ⁽¹⁾	73.2g(100.0%)	75.7(100.0%)
臭化メチルガス ⁽²⁾	72.3(98.8)	68.4(90.4)
水分 ⁽³⁾	0.9(1.2)	7.3(9.6)

(1): 吸収缶の平均重量×重量増加率

(2): ガス濃度(mg/l)×通気速度(l/min)×平均破過時間(min)×10⁻³

(3): (1)-(2)

言える。

左右田 (1966) は、本実験—1 と同様の方法で試験し、吸収缶の臭化メチルガスの破過時間は、平均34.5分と報告している。これは、本実験—1 の結果よりいちじるしく短い。この違いの原因は明らかでないが、左右田の供試した吸収缶が、1 段式であることに帰因するのかもしれない。

本実験の結果は、一定濃度のガスを連続吸着させた場合の成績であるが、実際のくん蒸作業では、ガス濃度は濃淡常く変化しており、また、呼吸にしたがって断続的にガスが吸着され、かつ、使用時間も連続的でない。そのため、使用中の吸収缶の除毒能力を作業前に検定するためには、J I S 規格による破過時間の基準、あるいは、破過曲線による有効時間で推定することは不可能である。

本実験の結果で明らかのように、ガス濃度とその他の通気条件が、実験—1 と2 で、著るしく異なっているが、破過点の吸収缶の重量増加率は大体等しい。有毒ガスが、吸収缶内の活性炭に吸着されると、吸収缶の重量は増加し、その吸着量がある域に達すると、活性炭は吸着力を減じ、ガスの流出がはじまる。これは、ガス濃度、吸着時間に関係なく、吸着したガスの重さによるのであるから、最大許容重量増加率を定め、作業前に吸収缶の重量を測定すれば、その除毒能力を確認することができる。

本実験—1 および2 で、破過点における吸収缶重量増加率の最小値は5.6%であったが、このことから、2 段式・隔離式吸収缶を使用するときは、最大許容重量増加率を5.0%に決めることが、望ましいと思われる。しかしながら、吸収缶は、開缶後たとえ使用しなくても6 カ月経過したものは廃棄されねばならないとしている (Monro 1961)。吸収缶を安全に使用するためには、この点にも配慮しなければならない。

吸収缶の除毒能力の検定法には、重量法の他に挿入法、吹込法がある。挿入法は、吸収缶の吹出側に北川式検知管を挿入し、缶内の活性炭から脱着する臭化メチルガス濃度を検知して、その能力を確認する方法である。この方法では、活性炭の吸着能力がなくなった時からガスを検知しはじめるので、使用中の活性炭の除毒能力を推定することはできない。さらに検定のたびに検知管を使用せねばならないので不経済である。

吹込法は吸収缶の吹込側より軽く呼吸を吹き込み、吸収缶内の活性炭より脱着する臭化メチルガスを、パイルシュタイン反法によって検知する方法である。この方法も挿入法と同様使用中の吸収缶の除毒能力の推定は、困

難である。これらのことから、吸収缶の除毒能力検定には、重量法が挿入法、吹込法より、より適当な方法であると思われる。

摘 要

臭化メチルくん蒸作業で使用される吸収缶は、四塩化炭素を供試した J I S 規格の防毒マスク試験法によって、その除毒能力が保障されたものである。本実験は①臭化メチルガスを供試して、吸収缶が J I S 規格で定められた除毒能力を有しているかどうかを調査する。②吸収缶の破過時間、および破過点における吸収缶の重量増加率を調査する。③使用中の吸収缶の安全性を確認するため、吸収缶の重量増加率の最大許容値を提案するためのものである。

使用した吸収缶は、2 段式、隔離式吸収缶 (平均重量1241g) である。通気条件は、実験—1、J I S B—9903による防毒マスク試験法に準じた。実験—2、通気速度は実験—1と同様であるが、ガス濃度1%、通気温度30°C通気湿度80%とした。吸収缶流出ガスは、ガス採集管に採集し、ガス濃度を北川式検知管によって測定すると共に、吸収缶の増加重量を測定した。その結果は、次のとおりである。

1. 吸収缶流出ガス濃度は、通気時間および吸収缶重量増加率に対して、対数的直線関係で増加した。
2. 破過時間は、実験—1において122.0分、これは、J I S 規格の最小有効時間の2.4倍に相当する。実験—2において破過時間は、59.7分であった。また破過点における吸収缶重量増加率は、実験—1で、5.9%、実験—2で6.1%であった。
3. 流出ガス濃度は、破過後短時間で重量増加率が、きわめてわずかの増加であるにもかかわらず、急速に高まった。
4. 使用中の吸収缶の除毒能力を知るためには、吸収缶の重量増加率で検定する重量法がすぐれ、2 段式隔離式吸収缶においては、最大許容重量増加率を5.0%に定めれば、吸収缶を安全に、また経済的に使用することができると思われる。

引 用 文 献

- HASSLER J. W. (1963) Activated carbon. Chmical publishing Co. Inc., New York.

- MONRO H.A.U. (1961) Manual of fumigation for insect control. FAO Agr. Stu. No. 56, Rome. canister for gas with methyl bromide. Ind. Health. 4: 45~55.
- SODA R. (1966) Test on gas removing ability of

Summary

Gas Removing Ability of Canister for Methyl bromide

By

Akio TATEYA and Noboru KAWAMOTO

Research Division, Yokohama Plant Protection Station

The life of the gas removing ability of gas respirator is tested as a rule by the standard procedures specified in JIS (Japanese Industrial Standards) No. B-9903 and it is determined on the basis of the so-called breakdown time of canister through the infiltration of test gas. Carbon tetrachloride has so far been used as a standard test gas because it is considered to give the breakdown time in average of the wide range of toxic organic gases that are dealt with in the industry. In plant quarantine fumigation, methyl bromide is most extensively used for the treatment of infested cereals and other products. It is highly toxic to man and its threshold limit is ruled as low as 20 ppm. For the safety of the workers in operation, therefore, it is indispensable to test the life of canister against this particular gas. It is also of vital importance for the users of gas respirator to be fully aware of the life expectancy of the canister while it is in use. A great difficulty which arises here is that the life of canister can not be predicted accurately on the basis of the breakdown curve obtained under a regulated test condition. This is because the gas concentration and other factors which contribute to the exhaustion of canister are variable and beyond control during the actual fumigation work. The authors, to meet the demand for such circumstances, undertook some investigations on the breakdown time versus weight increase of canister in exposure to methyl bromide. Results in summary are given as follows.

1. Fifteen canisters of two step type (products of Shigematsu Manufacturing Co.,) were selected for the tests. Average weight of these canisters was 1241g. According to JIS procedure, methyl bromide gas was fed into the canister in flow rate of 30 l/min. at a) the concentration of 0.5% by volume, 20°C and 50% RH and b) 1% by volume, 30°C and 80% RH. Effluent gas was sampled into collecting tubes and was measured by connecting Kitagawa's Gas Detector. At each sampling, the canister was weighed for the weight increase.

2. Effluent gas showed a logarithmic rise against the duration of exposure. Under the condition a), the breakdown point (20 ppm of effluent gas) was reached in 122.0 min. in average, whereas, under the condition b), it was within 59.7 min. in average. The effluent gas also increased logarithmically against the rate of weight increase of exposed canisters. Percentage weight increase at the breakdown point was 5.9% and 6.1%, respectively, under the condition a) and b). No significant difference was found between the two. The increase of effluent gas concentration was particularly sharp after the breakdown point, but the weight increase of canisters remained extremely slow.

3. By JIS test with carbon tetrachloride, all canisters for organic gases are required to possess the minimum breakdown time 50 min. before effluent gas reaches the threshold of 5 ppm. In the present studies with methyl bromide, however, test canisters remained effective for 2.4 times as long as

the JIS requirement under the condition a).

4. Measurement of the weight increase of exposed canisters will provide a ready and practicable test for the life expectancy of the canister while it is in use. As far as the two step type canister tested here is concerned, the maximum percentage increase of 5% should be recommended as the time of renewal for the safe and practical operation of methyl bromide fumigation.