

干渉計型ガス検定器と酸素測定器を併用した 酸欠サイロ内の臭化メチルガス濃度測定

山下 光生*・中島 修**・勅使川原 伸
名古屋植物防疫所国際課

谷田 義弘***・吉岡 幸太郎****
石坂 秀幸*****・米山 幸一*
名古屋植物防疫所南部出張所

Determining Concentrations of Methyl Bromide Gas with an Interference Refractometer plus an Oxygen Densitometer in the Oxygen-Deficient Atmosphere in Silo Bins. Mitsuo YAMASHITA, Osamu NAKAJIMA, Susumu TESHIGAWARA (Import Section, Nagoya Plant Protection Station), Yoshihiro TANIDA, Kotaro YOSHIOKA, Hideyuki ISHIZAKA and Koichi YONEYAMA (Nanbu Branch, Nagoya Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* **15**: 23-28 (1978)

Abstract: Measuring of methyl bromide gas concentrations with an interference refractometer is affected by the oxygen deficiency in air. Therefore oxygen concentration in air in 109 silo bins holding imported grains (wheat, maize, soybean, milo) were investigated by using an oxygen densitometer. The oxygen concentrations in air in 82 silo bins out of 109 silo bins investigated were lower than that in normal air before fumigation. The results indicated that the reading must be corrected by the following equation when the concentrations of methyl bromide gas in plant quarantine fumigation facilities are determined with an interference refractometer.

$$x' = \frac{1.007(789.2 - m_1)(m_2 - 28.75)}{789.2 - m_2} + 1.383 Z_0, \text{ where}$$

x' : corrected methyl bromide gas concentrations (mg/l)

m_1 : reading required with an interference refractometer before removing CO_2 (mg/l)

m_2 : reading required with an interference refractometer after removing CO_2 (mg/l)

Z_0 : oxygen per cent determined with an oxygen densitometer (%)

目 的

トウモロコシ、マイロ等の穀類が保管されているサイロ内の空気を臭化メチル用干渉計型ガス検定器で測定すると、臭化メチルがないにもかかわらず、干渉縞が右に移動することがある。これは、臭化メチルくん蒸時に測定した値が真の臭化メチルガス濃度より高いことを示唆している。今回、この現象が酸素欠損に起因するのかわか及び酸素欠損状態下での臭化メチルガス濃度の測定

法について調査した。

調 査 方 法

I. くん蒸前のサイロ内における酸素欠損調査

1) ガス検定器による酸素濃度の測定法

炭酸ガスだけが混入している空気中の酸素濃度は、酸素濃度測定器によるほか、ガス検定器を使用しても測定できる。

炭酸ガスを除去しないで測定したときのガス検定器の読みを m_1 (mg/l) 及びソーダライムを使用し炭酸ガスを完全に除去して測定したときのガス検定器の読みを m_2 (mg/l) とすれば、炭酸ガス濃度 y (%) 及び酸素濃度 Z (%) は次式により求めることができる。

* 現名古屋植物防疫所清水支所

** 現同所小牧出張所

*** 現神戸植物防疫所伊丹出張所

**** 現名古屋植物防疫所金沢出張所

***** 現同所衣浦出張所

$$y = \frac{100(m_1 - m_2)}{789.2 - m_2} \quad (1)$$

$$Z = \frac{(21 - 0.729 m_2)(789.2 - m_1)}{789.2 - m_2} \quad (2)$$

2) 酸素欠損の確認方法

酸素欠損した空気をガス検定器で測定すれば、ガス検定器の干涉縞が右へ移動する。また、異種ガスが存在する場合、異種ガスの屈折率が空気の屈折率より大きいときは干涉縞が右へ移動する。

そこで、干涉縞が移動するのはその空気が酸素欠損しているためなのか、或は異種ガスが存在するためであるのかを調べる方法について検討してみる。

異種ガス t (%)、酸素 Z_0 (%)、窒素 $(100 - t - Z_0)$ (%) から成る混合気体を考える。この混合気体をガス検定器で測定したところ、干涉縞が右へ移動したとする。そうすると次の式が成り立つ。

$$N - n_a = \frac{t}{100} n_t + \frac{Z_0}{100} n_0 + \frac{100 - t - Z_0}{100} n_n - n_a > 0 \quad (3)$$

ただし、 N ……混合気体の屈折率
 n_t ……異種ガスの屈折率
 n_a, n_0, n_n ……空気、酸素、窒素の屈折率

ここで、干涉縞が移動したのは異種ガスに起因するのではなく、酸素欠損に起因するものと仮定してみる。即ち、その空気が酸素 Z (%)、窒素 $(100 - Z)$ (%) から成っていて、その干涉縞の移動量が異種ガスのある空気の場合の移動量と等しいと仮定すると次式が成り立つ。

$$N - n_a = \frac{Z}{100} n_0 + \frac{100 - Z}{100} n_n - n_a > 0 \quad (4)$$

(3)及び(4)式から

$$(n_n - n_t) t = (n_n - n_0) (Z - Z_0) \quad (5)$$

となる。 Z_0 は酸素濃度測定器で測定できる。また、 Z は(2)式から求めることができる。

異種ガスが数種類のガスから成っていて、その各成分ガスの濃度及び屈折率が $t_1, t_2, t_3, \dots; n_{t1}, n_{t2}, n_{t3}, \dots$ である場合は、(3) ないし (5) 式で $tn_t = t_1 n_{t1} + t_2 n_{t2} + t_3 n_{t3} + \dots$ と置けばよい。この場合、 n_t は t_1, t_2, t_3, \dots を重みとする各成分ガスの屈折率 $n_{t1}, n_{t2}, n_{t3}, \dots$ の加重平均であると考えることができる。

いま、 $Z = Z_0$ であるとすれば、(5) 式は

$$(n_t - n_n) t = 0 \quad (6)$$

となる。(6) 式が成り立つためには $t=0$ か、又は $n_t = n_n$ であることが必要である。逆に、 $t=0$ 又は $n_t = n_n$ の

とき (3) 式は

$$N - n_a = \frac{Z_0}{100} n_0 + \frac{100 - Z_0}{100} n_n - n_a > 0 \quad (7)$$

となり、(4) 及び (7) 式から $Z = Z_0$ である。従って、「 $Z = Z_0$ 」は「 $t=0$ 又は $n_t = n_n$ 」であるための必要十分条件である。

$t=0$ は異種ガスが存在しないことを意味する。 $n_t = n_n$ は窒素ガスと同じ屈折率をもつ混合気体（数種類のガスから成っている。）が存在することを意味する。

$t=0$ であるときは酸素欠損状態である。数種のガスが窒素と同じ屈折率になるような混合割合になるのは全く偶然でしかないと思われるので、異種ガスが窒素と同じ屈折率をもつ混合気体であると減多にあり得ないと考えてよい。

以上述べたことから、臭化メチルのないサイロ内の空気について、ソーダライムを使用し、炭酸ガスを完全に除去して測定したガス検定器の読み m_2 が 0 より大きく、しかも、(2) 式を用いて計算した酸素濃度 Z と酸素濃度測定器で測定した酸素濃度 Z_0 の差がないとき、その空気は酸素欠損していると考えて差支えない。

なお本調査に使用した両測定器の精度を考慮して、 $|Z - Z_0| < 1.25\%$ 、 $m_2 > 0.4$ の場合を酸素欠損状態であるとした。また、同一容器内の酸素濃度を酸素濃度測定器及びガス検定器を用いて測定した場合、両測定値が一致するかどうか問題になるが、谷田ら (1975) はピロガロールを用いて人工的に酸素欠損状態を作り、両測定器で測定した結果、両測定値は非常によく一致することを報告している。

一方、 $Z \neq Z_0$ のとき、 $(n_n - n_0) = (277.3 - 252) 10^{-6} \neq 0$ であるので、 $t > 0$ 、 $n_n - n_t \neq 0$ である。即ち、 $m_2 > 0$ 、 $Z \neq Z_0$ のときは異種ガスが存在することになる。

3) くん蒸前のサイロ内の酸素欠損調査方法

昭和 50, 51 年、名古屋港においてコムギ、トウモロコシ、マイロ及びダイズを収容したサイロ内の穀層中又は上部空間の空気を臭化メチル用干涉計型ガス検定器(理研式 21 型、30 mg/l 以上を示すときは 18 型)を用いて臭化メチルを投棄する前に測定した。この測定は、同一測定点につき新鮮なソーダライム(径 2~3 mm)を充填した炭酸ガス吸収管 2 本をガス検定器に連結した場合と連結しない場合の 2 回、ほぼ同時に行った。なお、測定する際あらかじめ、測定点に臭化メチルがないかどうか、パイルスタイン反応又は北川式検知管で確認した。

サイロ内には異種ガスが存在しないものと仮定し、両測定値を (1) (2) 式に代入して炭酸ガス濃度及び酸素濃度を計算した。

また、この測定と同時に、サイロ内の同一測定点の酸

素濃度を酸素濃度測定器（理研製 OX-1 型）で測定した。

II. ガス検定器と酸素測定器を併用したくん蒸サイロ内の臭化メチルガス濃度の測定

1) 酸素欠損空気中の臭化メチルガス濃度の測定方法
 酸素欠損空気中に炭酸ガス及び臭化メチルだけが混入している場合、臭化メチルの濃度は臭化メチル用干渉計型ガス検定器（以下、ガス検定器という。）だけでは測定できないが、酸素濃度測定器を併用すれば、測定可能である。

ソーダライムを使用しないで測定したときのガス検定器の読み m_1 (mg/l)、ソーダライムを使用し炭酸ガスを完全に除去して測定したときのガス検定器の読み m_2 (mg/l)及び酸素濃度測定器で測定した酸素濃度 Z_0 とすると臭化メチルガス濃度 x (mg/l) は次式により求められる。

$$x \text{ (mg/l)} = \frac{1.007 (789.2 - m_1) (m_2 - 28.75)}{789.2 - m_2} + 1.383 Z_0 \quad (8)$$

2) ガス検定器と酸素濃度測定器を併用したくん蒸サイロ内の臭化メチルガス濃度の測定

昭和51年、名古屋港においてコムギ、トウモロコシ及びマイロを収容したサイロの臭化メチルくん蒸効果確認の際、サイロ内の穀層又は上部空間のガス濃度をガス検定器で測定し、また、同時に同じ場所の酸素濃度を酸素濃度測定器で測定した。使用した測定器及び測定方法は前記 I-3) の酸素欠損調査の方法と同じである。

結果及び考察

I. サイロ内の酸素欠損調査

コムギ、トウモロコシ、マイロ及びダイズを収容した臭化メチルのないサイロ内の空気をソーダライムを使用し炭酸ガスを除去して測定した時のガス検定器の読み m_2 及びガス検定器で測定した酸素濃度 Z ((2) 式で計算した値) と酸素濃度測定器で測定した酸素濃度 Z_0 との差 $|Z-Z_0|$ は第1表に示すとおりである。

ガス検定器を用いた測定で新鮮なソーダライム（径2~3mm）を充項した補助吸気管2本を使用して炭酸ガスを除去したが、炭酸ガスがソーダライムによって完全に除去されていないと m_2 と (2) 式で計算した酸素濃度 Z は正確でないことになる。

森 (1960) は小粒ソーダライムを充項した補助吸気管1本で20%の炭酸ガスが完全に吸収されたと報告している。第2表は本調査においてガス検定器で測定したサイロ内の炭酸ガス濃度の調査結果である。この表に示す

第1表 臭化メチルのないサイロ内のガス検定器による酸素濃度測定値と酸素濃度測定器による同測定値の差並びに炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読み

種類	検定器の読み m_2 (mg/l)	酸素濃度の差 $ Z-Z_0 $ (%)			
		0.0~ 0.4	0.5~ 1.24	1.25~ 1.9	2.0~ 4.0
コムギ	1.0~3.0	例 4	例 1	例	例
	0.5~0.9	7	1		
	0.0~0.4	7			
	計	18	2		
トウモロコシ	16.1	1			
	5.0~9.0	2	1		
	3.0~4.9	6	2		
	1.0~2.9	19	4		
	0.5~0.9	10	1		
0.0~0.4	6				
計	44	8			
マイロ	3.0~5.0	1			4
	1.0~2.9	5			
イロ	0.5~0.9	7			
	0.0~0.4	7			
	計	20			4
ダイズ	7.9			1	
	3.0~5.0	2	1		
	1.0~2.9	5	1		
0.0~0.4	3				
計	10	2	1		

[注] (1) 検定器の読み m_2 は炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読みである。
 (2) 酸素濃度の差 $|Z-Z_0|$ はガス検定器による酸素濃度測定値 Z と酸素濃度測定器による同測定値 Z_0 との差である。

第2表 ガス検定器で測定したサイロ内の炭酸ガス濃度

種類	炭酸ガス濃度 (%)						
	0.0~ 0.9	1.0~ 1.9	2.0~ 2.9	4.0~ 4.9	5.0~ 5.9	6.0~ 6.9	
コムギ	20						
トウモロコシ	24	14	11	1	1	1	(注) 1 (注) 2 (注) 1
マイロ	14	5	1				
ダイズ	8	4					

[注] 1 ガス検定器による酸素濃度測定値 Z と酸素濃度測定器による同測定値 Z_0 の差は0.2%
 2 Z と Z_0 の差は0.1%

とおり、炭酸ガス濃度が7%以上である事例はない。炭酸ガス濃度が4%以上であった3例の Z と Z_0 の差は0.2%以下であり、差が認められない。もし、炭酸ガスが除去されていないと Z と Z_0 の差が認められるはずである。従って、ソーダライム補助吸収管2本で炭酸ガスは完全に除去されたと考えて差支えない。

第3表 炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読みと酸素濃度との関係

検定器の読み m_2 (mg/l)	酸素濃度 Z_0 (%)						
	8.9	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	20.0
16.1	例1						
14.0~15.9							
12.0~13.9							
10.0~11.9							
8.0~9.9				1			
6.0~7.9				1	1		
4.0~5.9					2	1	3
2.0~3.9					1	20	3
0.0~1.9						15	60

[注] (1) 酸素濃度 Z_0 は酸素濃度測定器による測定値。

(2) 検定器の読み m_2 は炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読み。

なお、第3表に m_2 と Z_0 との関係を示した。両者の間には明らかに負の相関があるので、第1表中の m_2 の大きい事例ほど酸素濃度 Z_0 が低いと考えてよい。

(1) コムギ: コムギを収容したサイロ内の酸素濃度 Z_0 は19~21%の範囲であった。調査した20例のうち7例は m_2 が0.4 mg/l以下で、 Z と Z_0 の差は0.4%以下であり、この7例のサイロ内の空気は、大体、正常であったと思われる。

残りの13例は m_2 が0.5~3 mg/lで、 Z と Z_0 の差は11例が0.4%以下、2例が1.25%未満である。従って、これらのサイロ内は酸素欠損していたと思われる。

(2) トウモロコシ: トウモロコシを収容したサイロ内の酸素濃度 Z_0 は8.9~21%の範囲にあった(8.9%が1例、14%が1例、残りは15.4%以上)。調査した52例のうち6例は、 m_2 が0.4 mg/l以下、 Z と Z_0 の差が0.4%以下であるので、6例のサイロ内の空気は、大体、正常であったと思われる。

残りの46例は m_2 が0.5~16.1 mg/lであり、 Z と Z_0 の差は、38例が0.4%以下、8例が1.25%未満であった。従って、これらのサイロ内は酸素欠損していたと思われる。

(3) マイロ: マイロを収容したサイロ内の酸素濃度 Z_0 は17.5~21%の範囲であった。調査した24例のうち7例は、 m_2 が0.4 mg/l以下であり、 Z と Z_0 の差が0.4%以下であるので、大体、正常な空気であったと思われる。

他の13例は、 m_2 が0.5~5 mg/lであり、 Z と Z_0 の差が0.4%以下であるので、これらのサイロ内は酸素欠損していたと思われる。

残りの4例は、 m_2 が3~5 mg/lで、 Z と Z_0 の差が2.0~4.0%であった。 Z と Z_0 の差があった原因は今回の調査結果だけでは判断できない。

(4) ダイズ: ダイズを収容したサイロ内の酸素濃度 Z_0 は16.5~21%の範囲であった。調査した13例のうち3例は、 m_2 が0.4 mg/l以下、 Z と Z_0 の差が0.4%以下であるので、大体、正常な空気であったと思われる。

他の9例は、 m_2 が1~5 mg/lである。 Z と Z_0 の差は0.4%以下が7例、1.25%未満が2例である。従って、これらのサイロ内は酸素欠損していたと思われる。

残りの1例は、 m_2 が7.9 mg/l、 Z と Z_0 の差が1.4%である。 Z と Z_0 の差のあった原因は今回の調査結果だけでは判断できない。

II. ガス検定器と酸素濃度測定器を併用したサイロ内の臭化メチルガス濃度の測定成績

サイロ内が酸素欠損状態にあると仮定して(8)式で計算したサイロ内の臭化メチルガス濃度は第4表に示すとおりである。ソーダライムを使用し炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読み m_2 はコムギ、トウモロコシ及びマイロはすべて、この計算濃度 x より大きく、トウモロコシではその差が著しく大きい。

前記I.の酸素欠損調査結果により、調査した大部分のサイロ内は酸素欠損していたことと、第4表の調査結果から酸素欠損がガス検定器による臭化メチルガス濃度の測定に大きな影響を与えることが明らかとなった。従ってガス検定器による読みは(8)式で補正する必要がある。

要 約

臭化メチルのないサイロ内の空気を臭化メチル用干渉計型ガス検定器で測定すると干渉縞が右へ移動することがある。この現象が酸素欠損に起因するのかどうか及び酸素欠損状態における臭化メチルガス濃度測定法について調査した。

1. コムギ、トウモロコシ、マイロ及びダイズを収容したサイロ内の酸素濃度 Z_0 を酸素濃度測定器で測定し

第4表 サイロ内の酸素濃度及び臭化メチル濃度の測定結果

種類	くん蒸時間	穀温(°C)	酸素濃度Z ₀ (%)	検 定 器 の 読 み		臭化メチルガス濃度 x (mg/l)	
				m ₁ (mg/l)	m ₂ (mg/l)		
コムギ	48	17.5	10.1	83.0	18.8	4.8	
トウモロコシ	48	空間 22	15.2	40.0	17.8	10.3	
		25	20.0	17.25	11.37	10.3	
		空間 24	13.0	49.4	19.55	9.1	
		—	20.4	12.0	6.5	6.0	
		23	18.0	27.58	6.93	3.5	
		20	18.9	27.2	4.6	2.5	
		20	19.8	11.7	3.75	2.5	
		22	20.1	7.35	3.45	2.4	
		32	17.3	28.75	6.4	2.1	
		21	19.9	10.25	3.05	1.9	
		20	19.9	12.53	2.65	1.6	
		—	18.7	11.35	4.3	1.5	
		31	19.1	17.9	3.2	1.2	
		20.5	18.2	28.75	4.1	1.1	
		24.5	17.4	20.63	5.4	1.0	
		28	19.0	20.0	2.8	0.7	
	72	18.5	19.2	20.55	8.7	6.7	
		—	18.0	25.13	6.55	3.1	
		23	19.3	15.1	3.49	1.6	
		24	19.0	14.78	3.7	1.4	
		37	12.8	31.9	11.8	1.1	
		26	18.0	9.7	4.65	0.8	
		28.5	17.0	24.65	5.58	0.7	
		33.5	16.0	34.0	6.65	0.6	
	21	16.4	24.76	6.2	0.5		
	マイロ	48	24	20.9	4.76	4.32	4.3
			20	20.7	4.1	2.85	2.6
			22	19.6	9.55	4.1	2.4
19.5			20.3	4.95	3.2	2.4	
21			20.3	6.25	3.0	2.2	
23.5			20.8	2.5	1.9	1.7	
24	20.8	2.52	1.88	1.7			

[注] Z₀は酸素濃度測定器で測定した酸素濃度 m₁は炭酸ガスを除去しないで測定したときのガス検定器の読み

m₂は炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読み

xは(8)式で計算した臭化メチルガス濃度

た。また、同時にサイロ内の空気が酸素欠損していると仮定し、ガス検定器を用いて酸素濃度を測定した。この場合、炭酸ガスを除去しないで測定したときのガス検定器の読み m₁ (mg/l) 及び炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読み m₂ (mg/l) を次式に代入して酸素濃度 Z(%) を計算した。

$$Z = \frac{(21 - 0.729 m_2) (789.2 - m_1)}{789.2 - m_2}$$

m₂>0で、しかも、|Z-Z₀|<1.25%のとき、サイロ内は酸素欠損していると考えた。

調査したサイロはコムギ20例、トウモロコシ52例、マイロ24例、ダイズ13例であり、総計109例のうち86

例は酸素欠損していた。

マイロ4例, ダイズ1例については, 酸素濃度測定器で測定した酸素濃度とガス検定器で測定した酸素濃度との間に差が認められ, 異種ガスの存在が予想された。

2. 酸素濃度測定器とガス検定器を併用して, コムギ, トウモロコシ及びマイロを臭化メチルくん蒸したサイロ内の臭化メチルガス濃度を次式により求めた。

$$x \text{ (mg/l)} = \frac{1.007(789.2 - m_1)(m_2 - 28.75)}{789.2 - m_2} + 1.383 Z_0$$

その結果, 炭酸ガスを除去して測定したときのガス検定器の読み m_2 は, すべて, 両測定器を併用して測定した臭化メチルガス濃度よりも大きく, ほとんどのサイロが酸素欠損状態にあると考えられ, ガス検定器の読み取

り値を補正する必要があることが明らかとなった。

引用文献

- 無名 (1957) 理研ガス検定器 原理および応用 理研計器 (株)
- 谷田義弘, 吉岡幸太郎, 石坂秀幸 (1975) 酸素濃度測定器と干渉計型ガス検定器による酸素濃度測定についての比較試験: 昭和49年度名古屋植物防疫所調査試験成績 調査資料14: 45-50
- 森 武雄 (1960) 干渉計型メチルプロマイドガス検定器の目盛および炭酸ガスならびに炭酸ガスが混在するメチルプロマイドガスの測定法について 植物検疫資料 (横浜植物防疫所) 88: 12