

木材天幕内の空気成分比の変化と干渉計型 ガス検定器に及ぼす影響

相馬 幸博・前原 重信・小浅 昭*

横浜植物防疫所塩釜支所宮古出張所

The Effects of Changes of the Air Composition under Sheets of Lumber Fumigation on the Measurements of the Interference Refractometer. Yukihiko SōMA, Shigenobu MAEHARA and Akira KOASA (Miyako Subbranch, Shiogama Branch, Yokohama Plant Protection Station), *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 19: 127-134 (1983)

はじめに

木材の臭化メチル天幕くん蒸における、臭化メチルガス濃度の測定には、干渉計型ガス検定器(以下、検定器という)が使用されているが、木材の呼吸作用等により天幕内の空気組成が変化すれば、検定器による臭化メチルガス濃度の測定は困難になる。木材を被覆した天幕内の炭酸ガス濃度は、多い時で7~8%に及ぶといわれており、これをソーダライムで完全に除去しても、容積比の変化により検定器による測定値は、実際の臭化メチルガス濃度の1.07~1.08倍程度の値になる。また、炭酸ガスの発生が木材の呼吸作用等によるものとすれば、同時に酸素の減少を伴うはずである。酸素の屈折率は空気よりも小さいため、酸素濃度が低下すると検定器による測定値は、実際の濃度よりも高い値を示す。山下ら(1978)は、穀類を収容したサイロ内の空気は、おおむね酸素欠損していると報告しており、木材天幕内においても同様なことが推測される。さらに、異種ガス(酸素・窒素・水分・炭酸ガス等の空気成分及び臭化メチルガスを除く他の気体)が発生していることも考えられる。

本調査は、これらの要因が検定器によるガス濃度測定に及ぼす影響を明確にし、併せてより正確な臭化メチル濃度測定法の検討を行った。

調査方法

1. 酸素濃度及び炭酸ガス濃度の測定方法

(1) 検定器による測定

臭化メチルを投薬する前に、炭酸ガスを除去しないで木材天幕内の空気を検定器で測定したときの読取値を m_1 (mg/l)、炭酸ガスを除去して測定したときの検定器読取値を m_2 (mg/l) とすれば、酸素濃度 Z_2 (%) 及び

炭酸ガス濃度 C (%) は、次式で求められる。ただし、酸素濃度については、異種ガスが存在しない場合に限る。

$$Z_2 = \frac{(21 - 0.614 m_2)(915.2 - m_1)}{915.2 - m_2} \quad (1)$$

$$C = \frac{100(m_1 - m_2)}{915.2 - m_2} \quad (2)$$

本調査では、理研製ガス検定器臭化メチル用18型を用いて測定し、測定値に係数1.163(筆者らの未発表資料による)を乗じて補正した値を m_1 、 m_2 とした。また、炭酸ガスを除去するために、ソーダライム(小粒及び中粒)補助吸気管2本と水分(水蒸気)を除去するために塩化カルシウム(中粒)補助吸気管1本を検定器に接続した。

(2) 酸素測定器による酸素濃度の測定

(1)の測定と同時に、理研製酸素測定器OX-1型を用いて木材天幕内の酸素濃度を測定した。測定器に、前記ソーダライム補助吸気管2本を接続して測定したので、酸素測定器の読取値 Z (%) 及び(2)式で得た炭酸ガス濃度 C (%) から、次式により酸素濃度 Z_1 (%) を計算した。

$$Z_1 = \frac{(100 - C) Z}{100} \quad (3)$$

2. 木材天幕内の酸素欠損及び異種ガスの確認方法

臭化メチルを投薬する前に、木材を被覆した天幕内の空気を前記1の(1)及び(2)の方法で測定し、得られた m_2 及び Z について次に述べる方法で検討した。

m_2 及び Z は、木材天幕内の空気から炭酸ガスを除去した残りの空気を測定して得た値であるから、(1)~(3)式で $m_1 = m_2$ と置き、 $Z_2 = Z'_2$ とすれば、

$$Z'_2 = 21 - 0.614 m_2 \quad (4)$$

$$Z_1 = Z \quad (5)$$

が得られる。

山下ら(1978)が報告したとおり、 $m_2 > 0$ であるの

* 現在 横浜植物防疫所塩釜支所石巻出張所

は、 $Z'_2 - Z \neq 0$ であれば酸素欠損がその原因であり、 $Z'_2 - Z \neq 0$ であれば酸素欠損のほか異種ガスの存在がその原因であると考えられることができる。検定器の精度は、 $0.4(\text{mg/l})$ 、酸素測定器の精度は、 $1.25(\%)$ であるので、 $Z'_2 - Z$ の誤差限界は、 $1.25 + 0.614 \times 0.4 = 1.5(\%)$ である。したがって、 $|Z'_2 - Z| < 1.5(\%)$ のとき、 $Z'_2 - Z = 0$ であるとした。即ち、 m_2 と Z の関係を図示した場合、 $Z = 21 - 0.614m_2 + 1.5$ 、 $Z = 21 - 0.614m_2 - 1.5$ 、 $Z = 0$ および $m_2 = 0$ の各直線で囲まれ部分(誤差区間内)にあれば、 $Z'_2 - Z = 0$ であり、誤差区間外にあれば、 $Z'_2 - Z \neq 0$ であると考えた。

また、 $m_2 > 0$ の原因が酸素欠損であるならば、(4)および(5)式から、 $m_2 = 34.2 - 1.63Z$ である。しかし異種ガスが存在し、 m_2 値に影響を及ぼしているときは、 $m_2 \neq 34.2 - 1.63Z$ であり、このときの m_2 値への影響量 $V(\text{mg/l})$ は、次式で求められる。

$$V = m_2 - (34.2 - 1.63Z) \quad (6)$$

影響量 V の誤差限界は、 $0.4 + 1.25 \times 1.63 = 2.44(\text{mg/l})$ である。

3. くん蒸終了時における木材天幕内の酸素、炭酸ガス及び臭化メチルガス濃度の調査

輸入木材の検疫くん蒸終了時に、前記1の(1)及び(2)と同じ方法で木材天幕内の臭化メチル混入空気を測定し、得られた m_1 、 m_2 及び Z から、酸素、炭酸ガス及び臭化メチルガスの濃度を求めた。酸素及び炭酸ガス濃度は(2)及び(3)式で計算し、臭化メチルガス濃度 $x(\text{mg/l})$ は、異種ガスが存在しないという仮定のもとに、次式で計算した。

$$x = \frac{1.00864(m_2 - 34.2)(915.2 - m_1)}{915.2 - m_2} + 1.645Z_1 \quad (7)$$

なお、南洋材のラワン、セラヤ、メランティについては、くん蒸土場がコンクリート舗装か未舗装かによって、炭酸ガス発生量に違いがあるかどうかを調査した。

4. 天幕被覆後の炭酸ガス濃度経時変化の調査

天幕被覆時間と炭酸ガス濃度の関係を調査するため、くん蒸前とくん蒸終了時の木材天幕内の炭酸ガス濃度を前記1の(1)と同じ方法(2)式で測定した。天幕被覆後の経過時間は、木材を天幕が完全に覆った時点からの時間とし、筆者らの確認または、くん蒸者からの報告に基づき計算した。なお臭化メチルガス存在の有無等による、くん蒸前とくん蒸終了時の条件の違いは、考慮しなかった。

5. 土場の種類と炭酸ガス発生量の関係の調査

土場の種類と炭酸ガス発生量の関係を調べるため、

「コンクリート舗装土場」、「脱落樹皮の少ない砂地の未舗装土場」、「樹皮の点在する湿度の高い未舗装土場」及び「樹皮の多い湿度の高い未舗装土場」において、鉄パイプ、コンクリートブロック及び塩化ビニールシートを用いて、高さ30cm、幅50cm、長さ200cmの密閉空間を作り、密閉してから24時間、48時間及び96時間後の同空間内の炭酸ガス濃度を、前記1の(1)と同じ方法(2)式で測定した。

結 果

1. 木材天幕内の酸素欠損及び異種ガスの発生調査結果

臭化メチルを投棄する前に(天幕被覆時間16~49時間・平均25時間、以下同じ)、天幕内の空気から炭酸ガスを除去した残りの空気を検定器で測定した結果、臭化メチルが存在しないにもかかわらず、検定器読取値 m_2 は、平均 6.6mg/l ($0 \sim 42.3\text{mg/l}$ の広範囲)を示し、 10mg/l 以上の事例が137例中25例あった。なお調査では、ソーダライム補助吸収管2本を検定器に接続したので、炭酸ガスは完全に除去されたものと考えられる。次の2及び3の調査でも同様である。

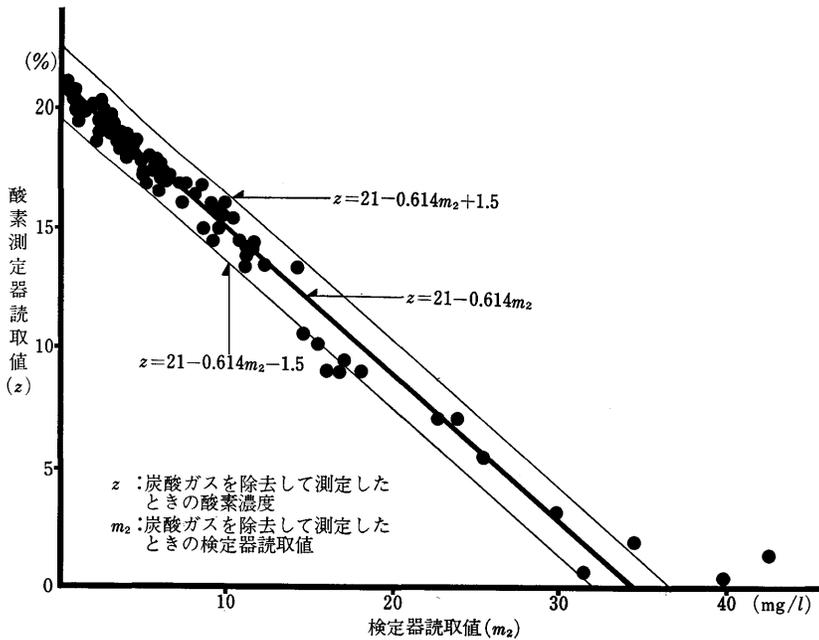
同じ空気を酸素測定器で測定したときの読取値 Z と検定器読取値 m_2 との関係を示せば、第1図のとおりである。137例のうち130例は誤差区間内にあり、このうち128例は、 m_2 が $0.5 \sim 30.9\text{mg/l}$ であった。したがってこれらの空気は、酸素欠損の状態にあったものと考えられる。残りの7例は、誤差区間外にあり、酸素欠損状態にあると同時に異種ガスが存在し、検定器による濃度測定に影響を及ぼしていることが考えられる。

木材の種類別にみると、第1表のとおりである。誤差区間外にあったものは、ジェルトンの13例中4例($-2.7 \sim -4.0\text{mg/l}$)および木材の樹皮3例($3.1 \sim 10.5\text{mg/l}$)であった。

2. 木材天幕内の酸素濃度と炭酸ガス濃度の変化

臭化メチル天幕くん蒸終了時(くん蒸時間24時間、天幕被覆時間24~75時間・平均43時間、以下同じ)に天幕内の酸素濃度を酸素測定器で測定した結果は、次のとおりである。南洋材のジェルトン、MLH、米材のアルダー、北洋材のハコヤナギでは、平均 10.0% ($1.3 \sim 16.8\%$ の範囲)で、 5% 以下の例が53例中9例あった。樹皮では、8例中1例だけが 11.0% で、他は $0.1 \sim 0.9\%$ と著しく低かった。他のラワン、セラヤ、メランティ(以下ラワン類という)やヘムロック、ダグラスファー等160例では、平均 17.2% ($8.8 \sim 20.9\%$ の範囲)で、 10% 以下の例は1例だけであった。

検定器で測定したくん蒸終了時の天幕内の炭酸ガス濃



第1図 くん蒸前に木材天幕内の空気を測定したときの酸素測定器読取値と検定器読取値の関係

第1表 くん蒸前に木材天幕内の空気を（炭酸ガスを除去して）測定したときの検定器の読取値 m_2 と酸素測定器で測定した酸素濃度から計算した m_2 推定値との差

木材の種類	$V = m_2 - (34.2 - 1.63Z)$					(mg/l)
	-4.0 ~-2.5	-2.4 ~-2.4	2.5 ~4.0	4.1 ~6.0	10.5	
ラワン類	例	例	例	例	例	
ジェルトン	4	9				
M.L.H		16				
米材		35				
北洋材		16				
ジェルトン樹皮		1				
米材樹皮			1	1	1	
カラマツ樹皮		1				

(注) ラワン類： ラワン，セラヤ，メランティ
 M.L.H： 南洋材の多種雑灌木
 米材： ヘムロック，ダグラスファー，アルダー
 北洋材： カラマツ，エゾマツ，ハコヤナギ，ヤチダモ，シラカバ

度は、第2表のとおりである。樹皮は炭酸ガス濃度が最も高く、8例中1例だけが9.6%で、他は14.1~21.3%であった。ジェルトン、MLH、アルダー、ハコヤナギでは、平均8.9% (2.8~18.6%の範囲) で、他の木材に比べて濃度が高く、ジェルトン22例では10%を超えた事例が半数に及んだ。その他のラワン類やヘムロック、

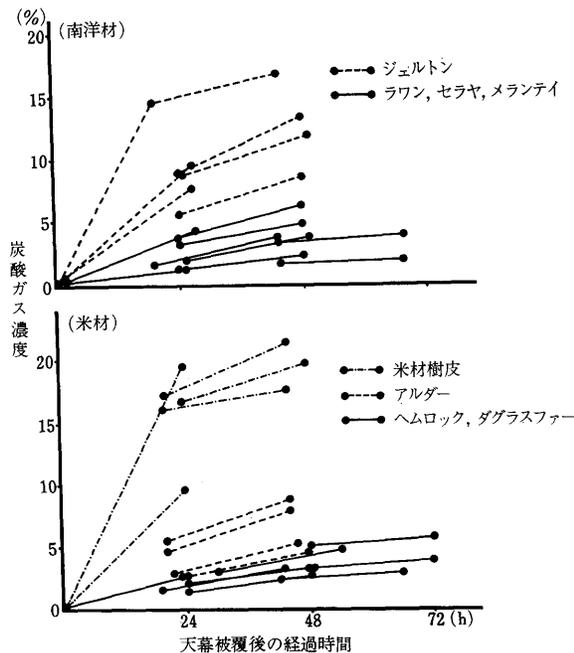
ダグラスファー等では、平均3.0% (0~9.1%の範囲) で、6%以上の例は160例中10例であった。

第2表中の()内は、天幕内の平均温度が15°C未満の事例である。低温時の天幕内の炭酸ガス濃度は、高温時に比べて著しく低く、特にラワン類では、すべて2%以下の濃度であった。

第2表 くん蒸終了時における木材天幕内の炭酸ガス濃度

産地	種類	炭酸ガス濃度 (%)							
		0~1.9	2.0~3.9	4.0~5.9	6.0~7.9	8.0~9.9	10.0~11.9	12.0~13.9	14.0以上
フィリピン	ラワン	2 ⁽²⁾	4	1	1				
マレーシア	セラヤ	16 ⁽⁶⁾	25	6	1				
	M.L.H		1	2	2		1		
インドネシア	メランティ	11 ⁽⁴⁾	16	16	5				
	ジェルトン		3 ⁽³⁾	3 ⁽²⁾	2 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁾	2	3	6
M.L.H				2		4	2	1	
	M.L.H			2	1			1	1
アメリカ	ヘムロック	4 ⁽¹⁾	14	5					
	ダグラスファー	2 ⁽²⁾	8 ⁽²⁾	3	1				
	アルダー			2	1	1			
ソ連	カラマツ, エゾマツ	6 ⁽⁶⁾	2 ⁽²⁾						
	ハコヤナギ					4 ⁽⁴⁾	3 ⁽¹⁾		
	ヤチダモ	2 ⁽²⁾	1	4					
	シラカバ	1 ⁽¹⁾				1	1		
	シナノキ	1 ⁽¹⁾							
	樹皮					1			7 ⁽²⁾

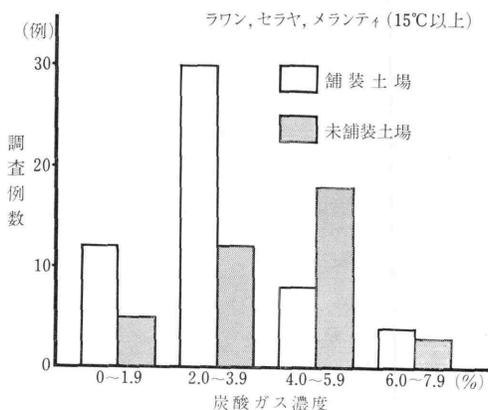
(注) () 内は、天幕内の平均温度が 15°C 未満の事例
炭酸ガス濃度は式 (1) による計算値



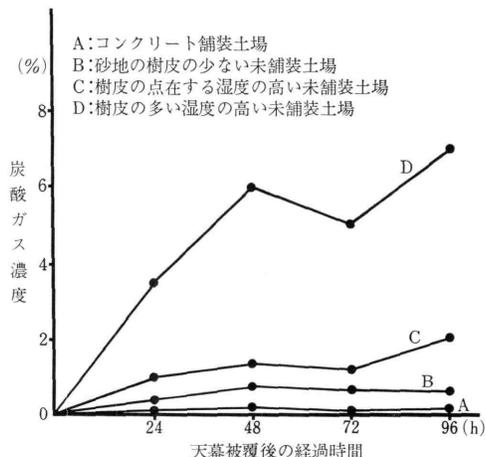
第2図 検定器で測定した木材天幕内炭酸ガス濃度の経時変化

第2図は、南洋材と米材（樹皮を含む）を被覆した天幕内における炭酸ガス濃度の経時変化を示したものである。南洋材では、ジェルトンの炭酸ガス濃度が最も高く、米材では樹皮、ついでアルダーの濃度が高い。特に

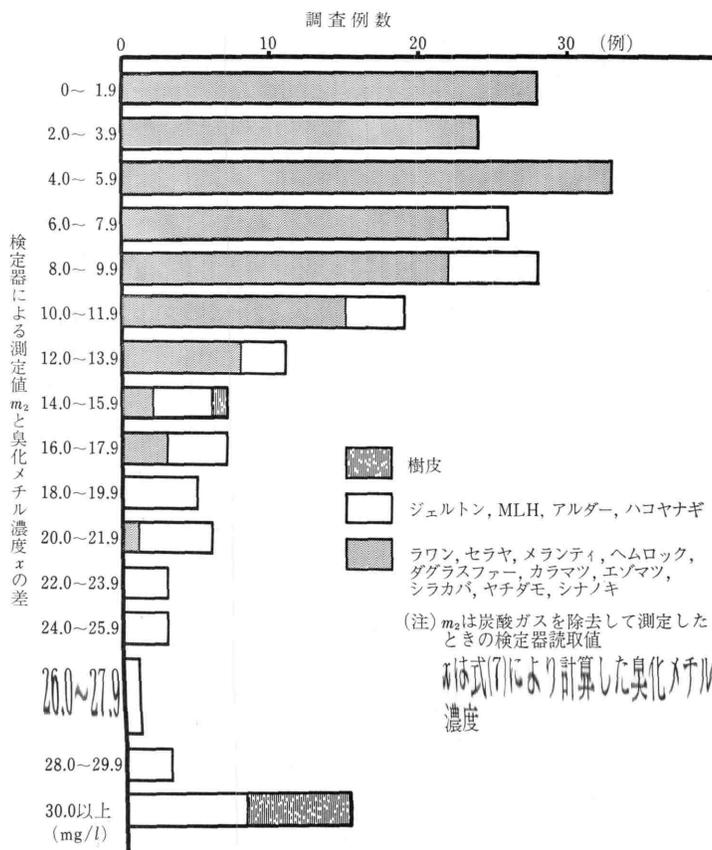
米材の樹皮では、天幕被覆後急激に炭酸ガス濃度が増加しているのが目立った。ラワン類やヘムロック、ダグラスファーでは、濃度の増加が緩やかであった。



第3図 土場の種類とくん蒸終了時に検定器で測定した木材天幕内炭酸ガス濃度の関係



第4図 木材を収容していない密閉空間内における炭酸ガス濃度の経時変化



第5図 くん蒸終了時に木材天幕内のガス濃度を測定したときの検定器読取値と臭化メチル濃度の差

土場の種類と炭酸ガス発生量の関係調べのためくん蒸終了時にラワン類を被覆した天幕内(天幕内平均温度15°C以上)の炭酸ガス濃度を検定器で測定した結果は、第3図に示すとおりで、未舗装土場の方が舗装土場よりも炭酸ガス濃度の高い傾向がみられた。この原因は、土場から発生する炭酸ガス量が、土場の種類、脱落樹皮量等によって異なるためであることが考えられた。そこで4種類の土場について、木材を収容していない小型密閉空間の炭酸ガス濃度を測定した結果は、第4図に示すとおりで、未舗装土場ではいずれも発生し、特に樹皮の多い湿度の高い土場では、高濃度の炭酸ガスが発生した。

3. 検定器と酸素測定器を使用して測定した木材天幕内の臭化メチルガス濃度と検定器読取値との比較

くん蒸終了時に木材天幕内の臭化メチル混入空気を検定器及び酸素測定器で測定し、(7)式で計算した臭化メチル濃度と検定器読取値 m_2 との濃度差は、第5図に示すとおりである。ラワン類やヘムロック、ダグラスファー、カラマツ等では、濃度差が平均6.3mg/l(0~20.7mg/lの範囲)で割合小さく、差が10mg/l以上の例は、160例中28例であった。ジュルトン、MLH、アルダー及びハコヤナギでは、濃度差が平均19.2mg/l(6.6~36.5mg/lの範囲)で、差が10mg/l以上の例は、53例中43例に及んだ。また樹皮では、8例中7例までが35.0~39.7mg/lと極めて大きな差があった。

考 察

本調査によると、くん蒸終了時の木材天幕内の炭酸ガス濃度は、これまで考えられていたよりもはるかに高く(第2表)、一方、酸素濃度は0%近くまで減少している事例がかなりあった(第6図)。このような空気成分比の変化により、検定器読取値 m_2 と(7)式で計算した臭化メチル濃度との間に差が生じ、その差が30mg/l以上にも達した事例があった。

また、くん蒸前の木材天幕内の酸素欠損及び異種ガス発生の有無の調査を行った結果、臭化メチルが存在しないのにもかかわらず、検定器読取値 m_2 は平均6.6mg/lを示した。この原因は、調査した137例のうち130例については主に酸素欠損であり、残りの7例については酸素欠損の他、異種ガスの存在による可能性がある。

木材天幕内に検定器の干渉縞の移動に影響を及ぼすほどの濃度の異種ガスが存在している場合には、検定器と酸素測定器を用いただけでは、臭化メチルガス濃度は測定できない。同濃度以上の異種ガスが存在しない場合には、(7)式を用いて、より正確な臭化メチルガス濃度を求めることが理論的に可能である。しかし、調査方法2で述べたように、2.44mg/lの誤差はあるものと考えなければならない。

異種ガスの存在しない天幕内の酸素濃度、炭酸ガス濃度及び臭化メチルガス濃度をそれぞれ Z_1 (%)、 C (%)、及び $x/39.5$ (%) とする。このときの天幕内の酸素が欠損していないとすれば、酸素濃度 Z_1 (%)は、 $0.21(100 - (x/39.5) - C)$ で表される。もし酸素が欠損しているとすれば、 Z_1 は $0.21(100 - (x/39.5) - C)$ より値が小さく、このときの酸素欠損濃度 Z_5 (%)は、次式で表される。

$$Z_5 = 0.21 \left(100 - \frac{x}{39.5} - C \right) - Z_1 \quad (8)$$

また、このときの検定器読取値 m_2 (mg/l)は、次式で表される。

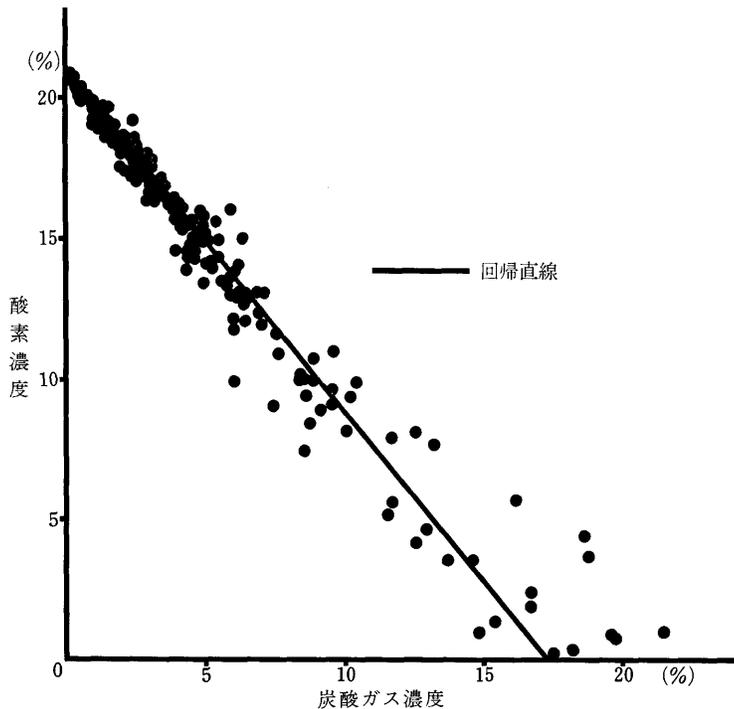
$$m_2 = x + \frac{x \cdot C}{100 - C} + \frac{1.63 C \cdot Z_5}{100 - C} + 1.63 Z_5 \quad (9)$$

m_2 値は x 値より、(9)式の右辺の第2項、第3項及び第4項の和だけ大きい。 $(x \cdot C / (100 - C))$ は臭化メチル及び炭酸ガスが関与する増加値、 $(1.63 C \cdot Z_5 / (100 - C))$ は炭酸ガス及び酸素欠損が関与する増加値、 $1.63 Z_5$ は酸素欠損だけが関与する増加値である。

くん蒸終了時に天幕内の臭化メチル混入空気を検定器

第3表 炭酸ガスと酸素欠損が検定器読取値に及ぼした影響(代表例)

木材の種類	炭酸ガス濃度	酸素濃度	酸素欠損濃度	検定器読取値	臭化メチル濃度	$\frac{x \cdot C}{100 - C}$	$\frac{1.63 C \cdot Z_5}{100 - C}$	$1.63 Z_5$
	C	Z_1	Z_5	m_2	x	mg/l	mg/l	mg/l
	%	%	%	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
米材樹皮	17.4	0.1	17.2	45.0	9.3	2.0	5.9	28.0
ジュルトン	12.8	4.1	14.1	56.9	26.8	3.9	3.4	22.8
M.L.H	8.5	10.1	8.9	37.1	19.3	1.8	1.4	14.6
ヘムロック	4.5	15.5	4.3	34.7	26.2	1.2	0.3	7.0
ダグラスファー	2.5	18.6	1.6	43.7	40.1	1.0	0.1	2.6
セラヤ	0.6	20.4	0.3	29.4	28.8	0.2	0.0	0.4



第6図 くん蒸終了時における木材天幕内の酸素測定器で測定した酸素濃度と検定器で測定した炭酸ガス濃度の関係

で測定した値 m_1 及び m_2 並びに酸素測定器で測定した酸素濃度 Z_1 (調査方法3) から、(9) 式の各項の値を計算すると、第3表のとおりである。検定器読取値 m_2 に最も大きな影響を及ぼしているのは、酸素欠損であることが明らかである。

天幕内における炭酸ガスの発生および酸素の減少が木材の呼吸作用等によるものとするれば、両者は同時に進行するものと考えられる。くん蒸終了時の天幕内における炭酸ガス濃度 C (%) と酸素濃度 Z_1 (%) の関係を図示すれば、第6図のとおりである。酸素濃度が約5%以下、炭酸ガス濃度が約13%以上になると分散が大きくなり、必ずしも相関が強いといえないが、両者は反比例する傾向がある。酸素濃度 Z_1 (%) 及び炭酸ガス濃度 C (%) の測定値から次の関係式が求められた。

$$Z_1 = 21 - 1.227 \cdot C \quad (10)$$

また、(7) 及び (10) 式から次式が得られる。

$$x = 1.00864 m_1 - \frac{1090.5(m_1 - m_2)}{915.2 - m_2} \quad (11)$$

本調査におけるくん蒸終了時の検定器読取値 m_2 の平均値は、46.1 mg/l であった。(11) 式の分母 m_2 に平均

値 46.1 を代入すれば、次式が得られる。

$$x = 1.255 m_2 - 0.246 m_1 \quad (12)$$

m_2 値が平均値に近いほど、 x の誤差は小さい。(12) 式は、(7) 式に代る木材天幕の臭化メチル濃度の簡単な計算法として、利用できるものとする。

要 約

1. 木材天幕内の酸素濃度及び炭酸ガス濃度、酸素欠損及び異種ガスの有無並びにこれらの各要因が検定器によるガス濃度測定に及ぼす影響を調査し、併せて、より正確な臭化メチル濃度測定法を検討した。
2. 木材天幕内における異種ガス及び酸素欠損の有無を調査した結果、調査した137例中7例は、酸素欠損の他異種ガスが存在していた可能性があった。残りの130例は、検定器による濃度測定に影響を及ぼすほどの異種ガスは存在せず、主に酸素欠損しているものと推定された。
3. くん蒸終了時の天幕内の酸素濃度は、樹皮8例中7例が0.1~0.9%、ジュルトン、MLH、アルダー及びハコヤナギが平均10.0% (1.3~16.8%)、ラワン、セラ

ヤ、メランティ、ヘムロック、ダグラスファー等が平均17.2% (8.8~20.9%)であった。

くん蒸終了時の炭酸ガス濃度は、樹皮(8例中7例)が14.1~21.3%, ジェルトン, MLH, アルダー及びハコヤナギが平均8.9% (2.8~18.6%), ラワン類, ヘムロック, ダグラスファー等は平均3.0% (0~9.1%)であった。また、炭酸ガス濃度は高温ほど、舗装土場より未舗装土場の方が、それぞれ高い傾向にあった。

4. 酸素欠損と炭酸ガスの発生により、くん蒸終了時の検定器読取値 m_2 と (7) 式により計算した臭化メチル濃度の差は、平均10.4mg/l (0~39.7mg/l)であった。

5. 以上の結果から木材天幕内の臭化メチルガス濃度は、検定器だけを用いて通常の方法 (m_2 値) で正しく測定できない。しかし、異種ガスの影響の少ないときは、検定器と酸素測定器を併用し (7) 式を用いて求めることができる。酸素濃度と炭酸ガス濃度を比較してみ

ると、両者は反比例し、一次式の関係のあることがわかった。この関係を利用すれば、検定器だけによる測定値を用いて臭化メチルガス濃度の近似値を計算することが可能である。

引用文献

- 無名 (1957) 理研ガス検定器の原理および応用 理研計器(株)
- 森 武雄 (1960) 干渉計型メチルプロマイド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の測定法 植物検疫資料 (横浜植物検疫所) 第88号
- 相馬幸博ら (1974) 干渉計型ガス検定器補助吸気管の能力と接続方法 植物研報第12号: 46-50.
- 山下光生ら (1978) 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 植防研報第15号: 23-28.