船艙内における毒性ガスの拡散と危険性評価

村山 義夫*・西山 安武**

On the evaluation method of hazard due to diffusion
of toxic vapour in a closed air space.

Yoshio Murayama and Yasutake Nishiyama

Abstract

The authors have determined the distributions of concentrations of toxic vapours which are evaporated and diffused in a model of ships hold.

They got the results that the concentrations of toxic vapours at the height of 0.5~1.2m in a closed air space become high levels comparing with another places and that the average concentration at the height of 1 m ($\bar{C}_{z=1}$) is given as follows :

$$\bar{C}_{z=1} = (10.17 - 8d) 0.018 \times 10^3$$

$$\text{Where } d = 1 + P_{max}(M/29 - 1)/760$$

P_{max} : Pressure of saturated vapor

M : Molecular weight

The formula which is expressed a vapour hazard index with transport phenomena (VHIT) based upon the concept of the toxicity by threshold limit value (TLV) and the $\bar{C}_{z=1}$ above mentioned will be given as follow :

$$\text{VHIT} = \bar{C}_{z=1} / \text{TLV}$$

1. はじめに

近年、多種大量の化学物質が船舶によって運送されている。それらは種々の危険性を有するため、通常取り扱いや事故時の対処に特別の注意が必要である。人体に及ぼす有害性について注意を喚起する目安として、許容濃度 (Threshold Limit Values) や、蒸発しやすさの指標に飽和蒸気圧を用いた(1)式で表わされる蒸気危険性指数⁽¹⁾ (Vaper Hazard Index) 等がある。

$$\text{VHI} = \frac{10^6 \times P_{max}}{760 \times \text{TLV}} \dots \dots \dots (1)$$

VHI : 蒸気危険性指数, P_{max} : 飽和蒸気圧 (mmHg), TLV : 許容濃度 (ppm)

空気中の毒性ガス濃度は拡散過程の相違によって異なるものと考えられる⁽²⁾⁽³⁾。したがって、拡散過程を考慮した危険性の評価が必要とされるが、これまで船舶等の密閉区画内での毒性ガスの拡散に関する研究例は少ない。殊に低濃度の拡散については不明な点が多い。そこで本研究では、密閉区画内で蒸発拡散する蒸気の濃度分布を測定し、その結果から区画内の人間のばく露濃度を予測し、これを指標として危険性を評価することを試みた。

2. 実験方法と結果

2.1 円筒内における拡散

図1のように、試料 (ベンゼン) を入れたシャーレに長さ 40cm 上の硬質塩化ビニル製円筒を重ね、筒の下

* 海上労働科学研究所

** 東京商船大学

図1-a

図1-b

図1 円筒内拡散実験装置

a) 上方向拡散 b) 上下方向拡散

図2 経過時間と各測定点の濃度との関係

 C_0 : 液面直上濃度, $\bigcirc$: $Z=0\text{cm}$ $\bullet$: $Z=10\text{cm}$, $\times$: $Z=20\text{cm}$, $\triangle$: $Z=30\text{cm}$

(筒直径 9cm, シャーレ直径 22cm, 上端閉)

立つことが分る。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

 Z : 筒下端からの高さ D : 拡散係数 C : 経過時間 t における高さ Z の濃度筒上端を解放した場合の鉛直濃度分布 $C(z, t)$ は, (2)式を解いて(3)式となる。

$$C(Z, t) = 1 - \xi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{n} \sin n \pi \xi \quad \dots\dots\dots (3)$$

 ξ : 筒の長さを l としたとき $\xi = Z/l$ τ : Dt/l^2

また上端を閉じた場合には, $t < 20\text{min}$ のとき $z=40\text{cm}$ の濃度 $C_{z=40} = 0$ であるから, 筒の長さ $l = \infty$ として(2)式を解いた(4)式で近似される。

壁から 10cm ごとに測定点を設けた。シャーレと筒の仕切りを除いたときから, 上方へ拡散した蒸気の濃度を各測定点で隔時連続測定した。筒の径, 材質を変えて器壁の影響についても検討した。

測定濃度 C と経過時間 t との関係は図2のようになり, この測定値の近似曲線より得られた同一時 ($t = 10\text{min}$) の鉛直濃度分布は図3となった。以上の結果から, 蒸気は濃度勾配にしたがって拡散しており, (2)式で表わされる Fick の法則が成り

図3 鉛直濃度分布

印	筒直径	シャーレ直径	上端	拡散係数
$\bullet$	5 cm	22 cm	閉	$D = 0.120\text{cm}^2/\text{sec}$
$\triangle$	9	22	閉	0.094
$\bigcirc$	9	22	開	0.113
$\times$	5	12	開	0.041

$$C(Z, t) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{Z}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\alpha^2} d\alpha \dots\dots\dots(4)$$

これらの計算値は、図3の実線で示すように実測値と一致している。ただし、拡散係数はシャーレと筒の直径の相違によってそれぞれ異なった値が得られた。図4に示すようにシャーレ直径 R を拡散する十分な蒸気量を供給し得る大きさにした場合、筒直径と拡散係数とはほぼ比例する。この実験によって得られた拡散係数は $0.04 \sim 0.12 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、分子拡散の領域である。

図4 拡散係数と円筒直径との関係
 R_0 : 円筒直径, D : 拡散係数
 $(R_0/R=0.41, R$: シャーレ直径)

図5 鉛直上下方向拡散における鉛直濃度分布
 $(Z=0$: 蒸発源)

図6 密閉区画内拡散実験装置略図

一方鉛直下方への拡散では、図5に示すように筒の下部へ蒸気が滞留して高濃度になり、上方に遞減する濃度勾配となった。したがって、ベンゼン等の重い蒸気は、上方へは自由分子運動によって拡散するが、下方へは重力による流れが生じ底部へ滞留することがわかる。

2.2 密閉区画内における拡散

図6のような上端を密閉したコンクリート製箱型区画内で、底部中央より各種の蒸気を発生させ、拡散した蒸

図7 濃度 C と経過時間 t との関係
(アセトン)

$x = 0.6\text{m}$

○ : $z = 0.25\text{m}$ × : $z = 0.5\text{m}$

△ : $z = 1.0\text{m}$ ● : $z = 1.5\text{m}$

気の各位置の濃度を測定するとともに、蒸発した試料の重量を測定した。

アセトンの水平距離 $x = 0.6\text{m}$ 、高さ $z = 0.25\text{m}$, 0.5m , 1.0m , 1.5m の濃度 C と経過時間 t との関係は図7のとおりであり、ほぼ直線関係とみなされる。この直線より得られた同一時 ($t = 10, 20\text{min}$) の濃度分布は図8となった。図にみられるように、四種の試料について行なった結果、 $z = 0.5 \sim 1.2\text{m}$ が高濃度になり、この位置は蒸発量が多いほど低くなっている。ただし 0.25m 以下における濃度分布は、液面から上方に離れるにしたがって遞減する傾向がみられた。水平濃度分布は図9に示す如く、顕著な濃度差はみられなかった。

同時に行った蒸発量 W の測定結果は、図10に示す如く $0 \sim 0.1\text{m/sec}$ の気流がある天秤上で行った結果とほぼ等しく、経過時間 t に比例している。また、蒸発量の全てが区画内に均一に分布したと仮定する平均濃度 $\bar{C}$ と各物質の飽和蒸気圧 P_{max} との関係は、図11に示す如く比例しており(5)式となる。

$$\bar{C} = \alpha \times 10^6 \times \frac{P_{max}}{760} \dots \dots \dots (5)$$

α : 蒸発面の形状と区画容積によって定まる定数、本実験では $\alpha = 18$

蒸発量は蒸発面が円形の場合にはほぼ直径 R に比例し、平均濃度は容積に反比例するので、 $\alpha \propto R/V$ と表わされる。本実験で $R = 12 \times 10^{-2}\text{m}$, $V = 10.8\text{m}^3$ のとき $\alpha = 18$ であるから、一般に $\alpha = 1.62 \times$

図8-a
(25.0ml/min)

図8-b
(17.2ml/min)

図8-c
(44.4ml/min)

図8-d
(4.8ml/min)

蒸発量 :

図8 密閉区画内における拡散の鉛直濃度分布

○ : $x = 0\text{m}$ ● : $x = 0.6\text{m}$ △ : $x = 1.2\text{m}$

(x は区画底部中央からの水平距離)

図9-a

図9-b

図9-c

図9-d

図9 密閉区画内における拡散の水平濃度分布

○: $z=0.5\text{m}$ ×: $z=1.25\text{m}$

図10 蒸発量測定結果

W: 蒸発量 t: 経過時間

□: アセトン ○: ベンゼン △: トルエン

(白印は天秤上における結果)

 $\times 10^3 R/V$ と表わされる。

3. 考 察

有毒性蒸気の吸入に関する危険性の評価は、呼吸位置の濃度が重要である。高さ1mは呼吸位置付近であり、図9に示す実験結果より、最も高濃度になりやすい部分であるので、高さ1mの平均濃度 $\bar{C}_{z=1}$ によって危険性

図11 高さ1mの平均濃度 $\bar{C}_{z=1.0}$ と蒸発量によって求められる平均濃度 $\bar{C}$ との比と比重 d との関係

$$d = \left\{ \frac{P_{max}}{760} \times M - \left(1 - \frac{P_{max}}{760} \right) \cdot 29 \right\} \frac{1}{29}$$

△: トルエン ○: ベンゼン □: アセトン

を評価することは有意義である。

この濃度 $\bar{C}_{z=1}$ を蒸気の物性によって推測するため、蒸発量から推測される平均濃度 $\bar{C}$ との比 $\bar{C}_{z=1}/\bar{C}$ について検討する。1気圧で蒸気が飽和状態の混合空気の大気に対する比重を d とすると、 d は(6)式で与えられる⁽⁴⁾。

$$d = 1 + \frac{P_{max}}{760} \left(\frac{M}{29} - 1 \right) \dots\dots\dots(6)$$

M : 蒸気の分子量

図11に示す実験結果から、 $\bar{C}_{z=1}/\bar{C}$ と d との関係は(7)式で表わされる。

$$\bar{C}_{z=1} = (\beta_1 - \beta_2 d) \bar{C} \dots\dots\dots(7)$$

β_1, β_2 : 区画の大きさ、形状によって定まる係数でいずれも正の値、本実験では、 $\beta_1 = 10.17, \beta_2 = 8$

図9-dにみられるように、比重 d が小さな蒸気は天井付近と高さ1m以下との濃度差は小さい。これは d が小さいほど蒸気は上方へ拡散しやすく、天井壁のはねかえりによって天井付近の濃度が高くなったと考えられる。したがって本実験より大きな区画では、壁の反射影響が小さくなるので、天井壁面付近の濃度が低くなるとともに、 $\bar{C}_{z=1}$ も低くなり、図11の直線の傾きは緩くなり、(7)式の β_2 は本実験で得た値 ($\beta_2 = 10.17$) より小さくなると考えられる。

以上の結果より得られた、密閉区画内で拡散した有害性蒸気のばく露濃度を示す(7)式と、人体に及ぼす有害性の目安としての許容濃度 (TLV) を用い、蒸気の移動現象にともなう蒸気危険性指数 (Vaper Hazard Index on Transport phenomena) を(8)式のように表わす。

$$VHIT = (\beta_1 - \beta_2 d) \alpha \times 10^6 \times \frac{P_{max}}{760} \times \frac{1}{TLV} \dots\dots\dots(8)$$

α, β_1, β_2 : 区画の形状と液面の状態によって定まる係数、本実験では $\alpha = 18, \beta_1 = 10.17, \beta_2 = 8$

d : (6)式によって求められる混合蒸気の比重

上式を本実験で得られた各係数で計算した結果は図12となった。(1)式で求める蒸気危険性指数 (VHI) は飽和蒸気圧 (P_{max}) のみに依存するのに対し、(8)式で求めるこの新しい評価方式は拡散現象を考慮したため、図12の如き差がみられた。例えばアセトンは P_{max} が高いことから非常に高い VHI 値を示すのに対し、VHIT方式では(6)式で求める比重 (d) が大きいので低い部分に滞留することから、低い VHIT 値となっている。

4. む す び

円筒及び箱型密閉区画内で、液面から拡散した有害性蒸気の濃度分布を測定した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 長さ 40cm 程度の小さな容器内では、自由分子運動により拡散し、濃度分布はガウスの誤差積分の型であった。
- (2) 大きな密閉区画内では、気流が生じやすく拡散は速やかであり、高さ $Z=0.5 \sim 1.2\text{m}$ に高濃度分布がみられ、高さ1mの平均濃度 $\bar{C}_{z=1}$ は次式で表わされた。

$$\bar{C}_{z=1} = (\beta_1 - \beta_2 d) \bar{C}$$

人間が有害性蒸気にばく露し、吸入する機会の危険性を評価する指数を、以上の実験結果を応用して次のように表わした。

- (3) 蒸気の移動現象を考慮した危険性指数 (VHIT) は下式で与えられる。

図12 各種物質のVHIとVHITとの比較

$$VHIT = \overline{C_{s=1}} / TLV$$

これは人間のばく露濃度を予測して危険性を評価するものであり、*VHI* 方式より実地的なものである。しかし β_1 , β_2 等の係数を定めるにはさらに検討が必要である。

参考文献

- (1) 林智他：蒸気危険性指数と許容濃度指数，産業医学，Ⅷ，6，3—13，1964
- (2) 安全工学協会編：可燃性ガスの滞留および拡散に関する実験報告，安全工学協会，1971
- (3) 松野武男他：水銀の蒸発および大気中での拡散移行に関する工学的解析，横浜国大環境科学センター紀要，Ⅰ，1，67—72，1974
- (4) 坂上治郎，加藤真規子：Diffusion and Vapor-Rise of Methene Vapour from Areal Source in Air Stream, お茶の水女子大自然科学報告，XIX，2，59—66，1968