現像過程に発生する亜硫酸ガスの測定

国立公衆衛生院放射線衛生学部

遠 藤 幸 一・石 坂 正 綱

(論文受付 昭和46年 6 月19日)

MEASUREMENT OF SULFUR DIOXIDE EVOLVED DURING
THE PROCESS OF DEVELOPMENT

By KOUICHI ENDO

MASATSUNA ISHIZAKA

Department of Radiological Health, The
Institute of Public Health, Tokyo.

(Article received: Jun. 19, 1971)

Summary

In the process of development and handling of a film, the process of fixation is an indispensable one. Chemicals such as sodium thiosulfate, ammonium thiosulfate and sodium sulfite undergo chemical reaction with acid, giving rise to sulfur dioxide. Sulfur dioxide is quite harmful to human health, playing an important role in air pollution.

Consequently, sufficient precaution should be taken on the problem of sulfur dioxide in a dark room where a great number of X-ray films are developed over a long time.

We have therefore measured the amount of sulfur dioxide released from the fixing solution. Especially in a small dark room with poor ventilation, the concentration of sulfur dioxide in the room rises. The sulfur dioxide may irritate the nasal cavity, throat, and bronchia, leading to the chronic course of inflammation.

Consequently, it has been concluded that the ventilator of the dark room with a good capacity should be placed in an efficient position in order to avoid the potential hazard to workers.

I. は じ め に

近年、大気汚染の公害問題が取り上げられており、わが国では昭和42年2月に公害対策基本法第9条に基づき大気汚染として、まず、イオウ酸化物の環境基準値¹⁾が決った。また、亜硫酸ガスを発生する工場における従業員の衛生管理基準として、日本産業衛生協会が昭和36年に職場環境気中の許容濃度を 5ppm と勧告している²⁾。各国の基準は表1に示すごとくである。このように亜硫酸ガスが人体におよぼす悪影響が論議されている今日、暗室作業では古くから薬品による職業性皮膚障害のほか、

表1 諸外国における亜硫酸ガスの
労働衛生許容濃度

日	本	5ppm
米	国	5ppm
英	国	10ppm
ソ	連	約 4ppm (0.01mg/l)

湿度が高く、有害ガスが絶えず発生するので、暗室設計には換気装置を欠かすことが出来ないが、それを怠ったり、設備の老朽、故障などで使用不能になったままで暗室作業を続けているところが多い。このような状態が続

けば、現像処理過程で発生する亜硫酸ガスやその他の有害ガスによる室内汚染は甚しく、作業者の健康保持の点からも好ましくないので、暗室管理といった面からも再考しなければならない機会であると思う。

そこでわれわれは、定着液より発生する亜硫酸ガスの量を測定し暗室作業従事者の健康管理の資料として報告する。

II. 実験材料と測定器

実験に使用した材料は、既製定着液および自家調合の迅速定着液で、富士、さくら、日産、コダック、デュポンの各社製のものを使用した。定着液の温度調整には電子恒温装置 TE-18 (早川電機製) を使用し、自動現像機は外国製の2社のものを選んだ。

亜硫酸ガスの測定には、大気汚染標準分析法³⁾に基づき、P-ロザニリン法による比色定量法並びに、北川式亜硫酸ガス検知管⁴⁾を用い比色計は、ボッシュロム回折格子形光電比色計 (島津製) を使用した。

III. 基礎的実験

前記の各定着液 1L を 2L 用試料びんにとり、定着液の温度を一定にした後、一度試料びん中のガスを排出し、10分間放置した後、蓄積された亜硫酸ガスの量を測定した。ガス捕集装置は図1に示す如く、毎分1Lの割合で試料びん中の蓄積ガスを1分間吸引して、吸収管内の吸収液中に亜硫酸ガスを捕集し、その液をP-ロザニリン法により発色させて比色計で吸光度を測定して亜硫酸ガスの定量を行なった。結果は図2に示した如くである。

グラフ中の曲線 A, B, H, I は国産および外国製処方の自家調合液で、A液は15℃で、すでに50ppmを示し、30℃では120ppmと2.4倍も亜硫酸ガスの濃度は高くなる。B液もA液と同様に高い値を示している。D液を除く、C, E, F, Gの各液は、国産の既製定着液で、このうちC液のみ自動現像機用定着液である。C液は18℃で濃度が41.7ppm、液温の上昇とともに亜硫酸ガスの量も増加し自動現像機の使用温度30℃では濃度が96.3ppm

図1 ガス捕集法

図2 各種定着液の液温と亜硫酸ガス蓄積量

になった。E, F, G 液は、広くX線用定着液として使われているものである。この定着液の中でもE液は亜硫酸ガスの量は多く、通常使用される液温の20℃付近では22ppmで、液温の上昇とともにガス量も増加している。F, G 液はかなり発生するガス量が少なく、20℃では、11.9, 10.0ppmで液温が上昇しても亜硫酸ガスの増加は少なかった。

次の H, I 液はコダック F8 およびデュポン 9F 処方液で、いずれも迅速定着液⁵⁾であるが、この両液からは定着液温を変化しても亜硫酸ガスの発生は認められなかった。

その理由は、表2に示す如く、これらの定着液には、亜硫酸ガスを発生する原因となる薬品が含まれていないことである。従って、定着液であるから必ずしも亜硫酸ガスが発生するとは限らない。しかし、現在一般に市販

表2 特種処方定着液

○コダック F8 迅速定着液

水	600cc
チオ硫酸ナトリウム (ハイポ)	360g
塩化アンモニウム	50g
水を加えて	1,000cc

○デュポン 9F 迅速定着液

チオシアン酸カリウム	100g
明ばん	60g
水を加えて	1,000cc
氷酢酸 (溶解後加える)	25cc

されている既製定着液では殆んどものが亜硫酸ガスを発生する。そこで、次の実験を行なった。定着液に含まれている薬品のうち最も亜硫酸ガスの発生に関係のある無水亜硫酸ナトリウムを 20g に水 1l 加えた水溶液を作り、その液に氷酢酸を少量づつ加えていくと、次式に示す化学反応により亜硫酸ガスの発生が急速に増加する。

氷酢酸を 10ml 加えた場合、亜硫酸ガスは 5.9ppm であったが、氷酢酸を 2 倍にすると 32.2ppm と 5.5 倍にも発生量が増加した。この液が図 2 の D 液で、液温を 15°C より 30°C まで上昇させていくと、亜硫酸ガスの濃度は、25.8ppm から 53.4ppm と約 2 倍に増加した。

A～G 液の各定着液について、水素イオン濃度を測定すると水素指数 (pH) は図 2 の () 内に示した如く、亜硫酸ガスを多く発生する定着液は pH 4.4 と酸性度が高く、亜硫酸ガスの発生が少ない定着液ほど酸性度は低い。しかし、F, G 液でも停止液に使用される酸性液が多く混入すると F, G 液の酸性度が変化して、亜硫酸ガスの発生を増加することになる。このように、亜硫酸塩およびチオ硫酸塩の含まれている定着液は、酸性度と液温の変化により亜硫酸ガスの発生量に変化が認められた。

IV. 応用的実験

1. 暗室内の空気汚染

換気装置のない比較的広い暗室 (48m³) で、暗室作業開始前の室内空気を測定したところ亜硫酸ガスの濃度は 0.004ppm と微量であったが、定着液 2l を大陸用バットに移すと、たちまち室内空気中の亜硫酸ガス濃度は 10 倍以上に達した。次に定着液中にフィルムを入れ、定着液を攪拌すると初めの値の 30 倍の 0.12ppm まで亜硫酸ガスの濃度は増加した。約 1 時間 30 分で暗室作業を終り、定着液等を全部容器へ収容後、室内空気を測定すると、その値は 0.03ppm とかなり少なくなっているが、作業開始前と比較すると約 8 倍も高い濃度を示した (表 3)。

気体の定量分析は、特にむづかしく、温湿度、大気圧、

表 3 暗室内の亜硫酸ガス測定値

測定方法	亜硫酸ガス (ppm)
定着液使用前の暗室内空気	0.004
定着液を大陸用バットに移す	0.06
定着液にフィルムを入れ攪拌する	0.12
定着作業終了後の室内空気	0.03

暗室の広さ 48m³, 定着液温 20°C
測定位置は定着液面上 50cm

対流等、試料採集時の状態により著しく影響を受ける。暗室内では従事者の呼吸、体温のほか作業のため動くことにより、室内の空気は可成り拡散されるので、測定値は必ずしも一定ではないが、亜硫酸ガス濃度の変化する状態を伺い知ることが出来る。

2. 定着液面の状態と測定位置

定着液 2l を大陸用バットに移し、そのまま静置した状態と定着液中にフィルムを入れ攪拌した場合の亜硫酸ガス発生量を液面上 5cm の位置で、それぞれ三種類の定着液について測定比較した。この試供定着液は図 2 に示した最も亜硫酸ガスの発生が少なかった G 液と、それより 3 倍も多く発生する E 液および自動現像機用の C 液である。各々の測定値は表 4 のごとく、亜硫酸ガスの発生が少なかった G 液が攪拌によって意外に多く発生し、静止しているときより 3.5 倍も高い濃度を示した。E 液は 1.6 倍、C 液は 2.3 倍に増加した。従って、使用状態においても亜硫酸ガスの発生が変化する。

つぎは、定着液面より測定する位置 (高さ) を変えた場合の亜硫酸ガス濃度を E 液について測定すると、図 3 に示すごとく、作業者の顔の位置にあたる 50cm の高さでは、約 0.06ppm であるが、それより液面に近づくに従い濃度は著しく高くなる。

3. 自動現像機と補充液タンク

表 4 定着液の状態別による亜硫酸ガスの発生量

定着液	温度 (°C)	液の状態	亜硫酸ガス (ppm)
G	20	静止	1.57
		攪拌	5.45
E	20	静止	3.99
		攪拌	6.42
C	30	静止	13.43
		攪拌	30.60

測定位置 液面上 5cm

図 3 定着液面からの高さで亜硫酸ガス発生量

X線撮影写真を速かに診断に供するため自動現像機の普及はめざましいものがある。また、自動現像機の能率を向上させれば、それだけ診断も早く出来るようになる。その能率を上げるため現像および定着液の薬品調合も濃厚になり液温を上げて処理時間を短くする方法がとられている。そこで、前記の図2に示した如く、定着液の温度が上れば亜硫酸ガスの発生量も増加するので、自動現像機から高濃度の亜硫酸ガスが出ているものと考えた。しかし、現在市販されている大型の自動現像機には、排気装置が組込まれており、フィルムを乾燥した熱風、湿気等は屋外に1分間 $1.4 \sim 7.5 \text{ m}^3$ の割合で送り出されるようになっているので、定着液より発生した亜硫酸ガスの大部分は、この排気口から排気されている。ただ乾燥の終わった仕上がりフィルムの取出し口より、幾分臭気がするので測定したら、 $0.85 \sim 2.0 \text{ ppm}$ の亜硫酸ガスが作動中常時噴出されていた。また、自動現像機には、補充液タンクがあり、常に大量の補充液が満されている。その容器の設置場所は、おおむね暗室内に置かれ、一応蓋はされているが、その容器内に蓄積される亜硫酸ガスの濃度は、特に多く 100 ppm 以上が検出された。この蓄積したガスは蓋をあけたとき、あるいは定着液を容器へ加えたときに舞い上がり大量に吸い込んだり暗室内に流出して、室内空気を汚染する原因になる。

4. その他の測定

定着剤を溶かすときは、薬品の反応が激しく、特に攪拌しながら作るので、そのときに発生する亜硫酸ガスの濃度は非常に高く、液面上 15 cm 付近のところで 25 ppm 前後検出された。

次に、暗室作業中マスクを使用したら、亜硫酸ガスの吸収が防げるのではないかと思い実験を行なった。しかし、マスクに使用されるガーゼの湿気の違いで、亜硫酸ガスの吸着も異なり、乾燥したガーゼ9枚重ねた位では効果はない。ガーゼを水に浸し、よく絞った程度の湿気のもの、亜硫酸ガスの吸着がある程度認められたが、すぐに吸着しなくなる。まず、普通使用されるマスクでは、亜硫酸ガスの防止は期待出来ない。

次に、定着液から酢酸の臭気は当然のごとく感ぜられ、暗室内に入るとよくその臭気を嗅ぐ、その酢酸は刺激性で眼や気道刺激を与えるが、まず人体に害を与える心配はないが、ヨード法⁶⁾で酢酸のガスを比色定量すると、酢酸の臭気の多い定着液からは 27 ppm の酢酸ガスが検出された。また、定着剤には、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムが使用されるので、定着液からどの程度のアンモニアが発生しているか測定を行なったが、化学的に亜硫酸ガスとアンモニアガスは共存出来ないで、ア

ンモニア測定法のネスラー法⁷⁾で測定したが検出出来なかった。

むすび

定着液は、あたかも酢酸の臭気のみのごとく感ぜられるが、この臭気の中には人体に悪影響をおよぼす亜硫酸ガスが含まれている。その亜硫酸ガスを常に吸っていると目・鼻・のどおよび気管支などを侵し、一時的に大量のガスを吸い込むと、いろいろな病気を引起す原因になる⁸⁾。定着液を使用する場所は暗室という密閉された湿度の高い、比較的狭い部屋が使用されている。従って、定着液の取扱いには次ぎの点に十分注意する必要がある。

1. 暗室内の換気装置は必ず設置し、勤務中は常時換気を行なう。また、換気装置の設置場所は発生するガスに対し最も有効な場所に取付けるべきである。

2. 暗室内に定着液を置く場合には密閉して、亜硫酸ガスが室内に洩れないようにする。また、暗室内で定着液を作ることは避けたい。

3. 排気装置のない自動現像機には排気装置を取り付ける必要がある。排気装置のあるものでも作動中フィルム出口より絶えず亜硫酸ガスが 0.85 ppm 程度洩れている。この量は国の環境基準を上廻るもので、フィルム出口を待合室あるいは、技師控室など人の多くいるところに向けないように注意しなければならない。

稿を終るにあたり、この度の実験に直接ご指導ならびに、ご協力下さった本院公害衛生学部大喜多敏一、渡辺征夫、衛生薬学部藤田昌彦、放射線衛生学部岩島清の各技官、および、東大医科学研究所清水篤三氏、三菱商事井関毅氏始め放射線科の皆様へ厚くお礼申し上げます。本論文の要旨は第27回日本放射線技術学会で発表した。

参考文献

- 1) 官報 No. 564. いおう酸化物にかかる環境基準きまる、(第12658号付録)、厚生省: 1~3, 1969.
- 2) 許容濃度等の勧告 (1969), 産業医学, 12 (4): 48~54, 1970.
- 3) 大気汚染標準分析法(B-1), イオウ酸化物ロザニン法, 分析化学, 16(5): 517~518, 1967.
- 4) 北川徹三, 他: 汚染ガス成分の検知管による迅速分析, 最近の分析化学, 16: 67~81, 1964.
- 5) 笹井 明: 迅速定着液のいろいろ, 写真工業, 21 (1): 91~94, 1963.
- 6) 大草 寛, 他: 環境の有害物測定法, 労働科学研究所, 251~259, 1962.
- 7) 多田 治: 有害物管理のための測定法, 労働科学叢書, 23: 55~58, 1967.
- 8) 石橋多聞, 他: 公害・衛生工学大系Ⅲ, 日本評論社, 72~85, 1966.