

発生式酸素呼吸器ケモックスの 安全性について

Safety of a Superoxide Breathing
Apparatus, "Chemox" made in M. S. A.

国 本 由 人*
高 橋 裕*

The "Chemox" oxygen breathing apparatus generates oxygen from solid chemicals in its replaceable cartridge for more than 1 hour. The "Chemox" B. A. weighs about 6.3kg and is lighter than other breathing apparatus. Although easy to use, there are problems in safety when handled in adverse situations. Therefore, we reviewed its safety.

Our study shows that the candle in the cartridge generates a very small amount of hydrochloride in oxygen gas. Although this amount of hydrochloride does not cause any noticeable influence to human health when breathed, the problem of oxygen deficiency cannot be ignored.

In this report, we discuss the result of measurements of the concentration of oxygen generated from this breathing apparatus.

1.はじめに

東京消防庁で使用している発生式酸素呼吸器(ケモックス)は、現在、広く隊員に使用されている空気ポンペを用いた空気呼吸器に次いで、配置されている。このケモックスは、単純な構造でありながら、空気呼吸器に比較し重量は6.6kgで半分以下、そして、使用時間は60分で、2倍以上の軽量・長時間化がなされている呼吸保護具である。

ケモックスは、この特長から、ポンペ交換の容易に行えない地下街やマンホール内での災害・救助等に対応する呼吸保護具として、昭和44年から検討され、昭和46年12月から配置され、既に12年以上の使用歴をもつ。

さらに、昭和48年以降に配置されたものは複眼マスクから、現在、広く配置されている単眼マスクとなり、また、発生缶(キャニスター)に始動装置(クイック・スターター)がついている。

ケモックスの酸素発生原理は、キャニスター内の超酸化塩類が、呼吸中の水蒸気と二酸化炭素を吸収し、反応して、酸素を発生する形式である。

特に発生をはじめの初期には、化学反応が充分に起らないために酸素不足となり呼吸困難や意識を失う事故例が報告されている。

また、クイック・スターターは、酸素発生を行なわせるための吹き込み操作をなくし、迅速に活動できるように、あらかじめ別の原理で酸素を発生させ、その酸素を消費している間に、超酸化塩類の反応をすすめるという考えによる。しかし、この酸素の発生の過程では、人体に有害な塩素や塩化水素の副生成物が酸素に混ざり、発生することが、予想される。

以上のことから、本研究では、酸素呼吸器(ケモックス)の始動時における重負荷の活動に安全に対応できる酸素の供給がなされているのか、また、有毒ガスの発生があるのかについて調べた。

2. 実験方法

ケモックスの各種呼吸実験では、マスク内の吸気温・呼吸気温及び発生缶の各部の温度測定と、マスク内部の酸素濃度について調べた。温度は、銅・コンスタンタン熱電対(0.3mmφ)により岩崎通信機(株)製マルチロガー SC-7591 で温度変化を10秒毎に記録した。また、酸素濃度は、東芝ベ

*第一研究室

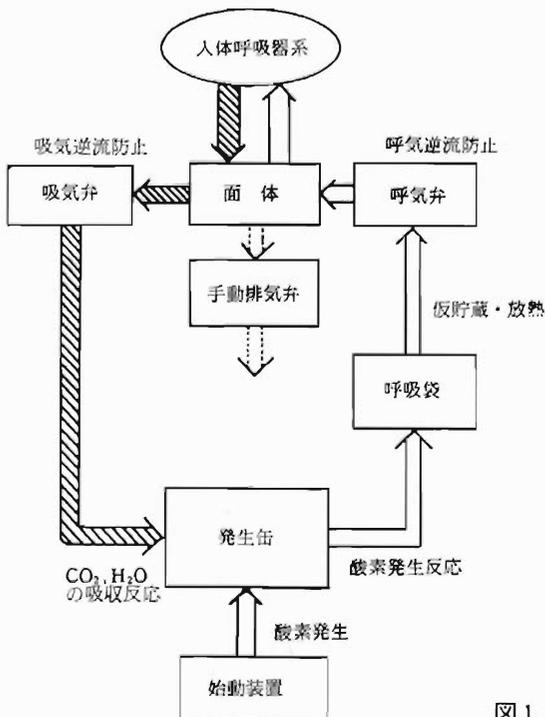
ックマン(株)製酸素温度計778型を使用した。

また、クイック・スター等から発生するガスの分析には、定性用にガス検知管、塩化水素の定量には、気体を毎分1.5 lの速度で、マイクロインピッチャー(ガス補集器)に通過させ、水に溶解した塩化水素の塩素イオンを、クロム酸カリウムと硝酸銀溶液により滴定を行なった。

さらに、クイック・スターの各薬剤の定性分析には、示差熱量計、熱天秤及び分光分析装置を用いた。各薬剤の熱分解には、横型電気炉中に石英管を置き、毎分1 lの供給空気を与え、発生したガスを上記の方法で、分析に供した。

3. ケモックスの構造

ケモックスの本体は、キャニスターを取付け、面体を着装すると、人体の肺と装置により、閉鎖循環回路を構成する。面体に取付けられた呼吸管及び吸気管の部分にはそれぞれ、呼気弁・吸気弁があり、装置の中での酸素及び呼気の流れを一方方向に流す役目をしている。また、この他には発生した酸素を仮に貯え、また発生の際の熱くなった酸素の放熱を行う呼吸袋が、発生側のキャニスターの接続栓と吸気管の間に設けられている。装置



本体は非常に単純な構造を有しているにすぎない。流れ図を図1に示す。

ケモックスの中で、最も、重要な部分は発生缶にあり、この構造内部を写真1に示す。発生缶の



写真1 発生缶の構造

酸素発生口と呼気流入口とは二重パイプとなっており、外側のパイプから酸素が出てゆき、中側のパイプは、薬剤の中をつら抜き缶底部で開かれている。缶底部には、薬剤を押し上げるバネとガラス繊維が固定された金網があり、その上にはほぼ上部いっぱいまで超酸化カリウム及び過酸化ナトリウム(KO₂, Na₂O₂)が充填されている。上部にもガラス繊維と金網の薬剤おさえがあり、発生し

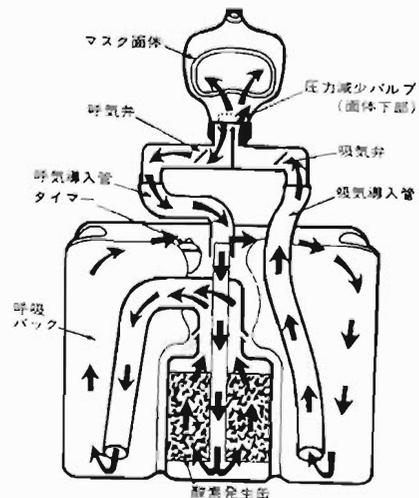


図1 呼吸系統図

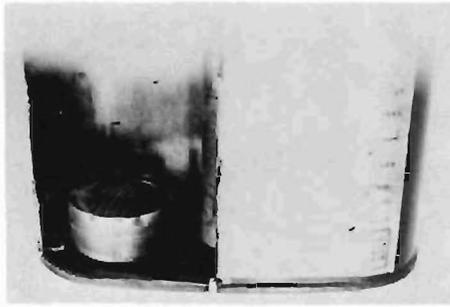
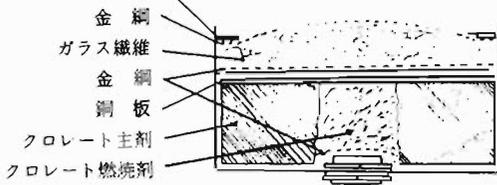


写真2 クイックスターター



点火用雷管

図2 クイック・スターターの構造

た酸素は上方へ抜け、缶外部に放出される。

4. クイック・スターターの構造と特性

写真2で示されるように缶底部の空間には、クイック・スターターと呼ばれる始動装置があり、底部の点火装置（引きひも、撃鉄）により点火作動する。このクイック・スターターの内部について図2に示す。

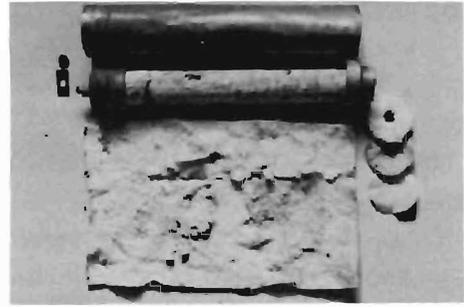


写真3 クロレートキャンドル構造図



図3 断面図

缶底部には撃鉄により発火する雷管があり、雷管から放出する火花は上部の燃焼剤に着火する。次に燃焼剤の周囲にドーナツ状の固形の主剤が、燃焼の熱で分解し酸素を放出するしくみである。この酸素発生剤のしくみは、クロレート・キャンドル方式と呼ばれ、この発生缶のみで作られた酸素呼吸器も市販されている。しかし、この場合ではクロレート・キャンドルの酸素吹出し口の前に塩

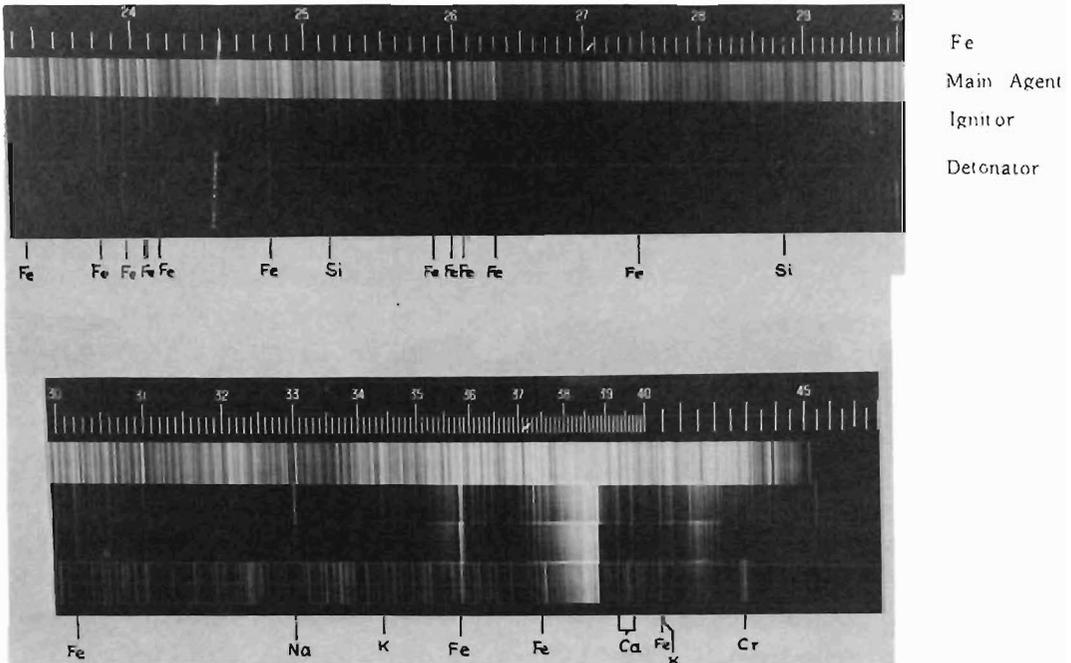
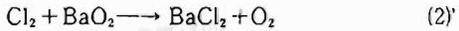
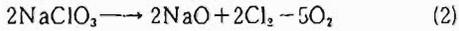
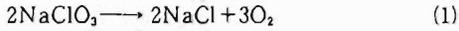


写真4 水晶分光分析スペクトル

素除去層があり、写真3と図3で示した通りである。これは、次に示す反応式により、主成分の塩素酸ナトリウム (NaClO_3) の熱分解の際に人体に有害な塩素の発生を吸収するためである。

クロレート・キャンドルの酸素発生反応式。



塩素除去剤として酸化バリウム (BaO_2) が使われるが、上記の反応式(1), (2)はどの程度の割合で反応しているかは、わからないし、また、この他の反応も起こっている。

主成分の塩素酸ナトリウムの熱分解のために、この方式では、主成分に鉄粉を用い、発生する酸素により鉄を燃焼させた際の発熱で反応を促進させる。

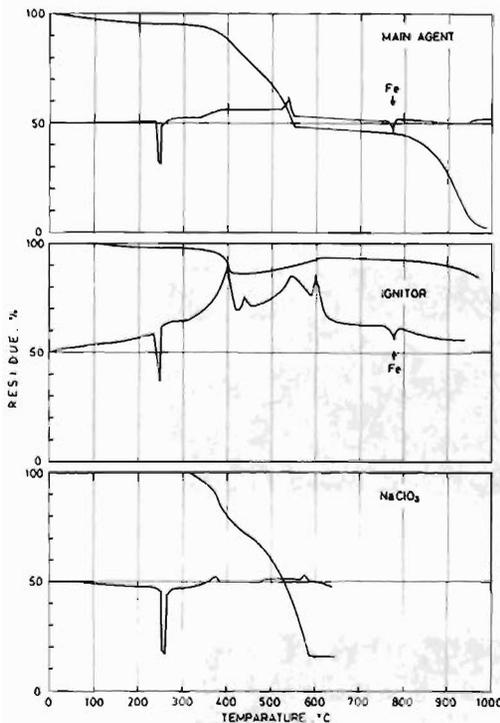


図4 DTA, TGA曲線

ケモックスの始動装置 (クイック・スターター) も同様な方式により酸素を発生させるものと考えられる。

そこで燃焼剤及び主剤の定性及び定量分析を行った。まず、それぞれの試料について島津製作所製 QF-60 型による水晶分光分析装置により

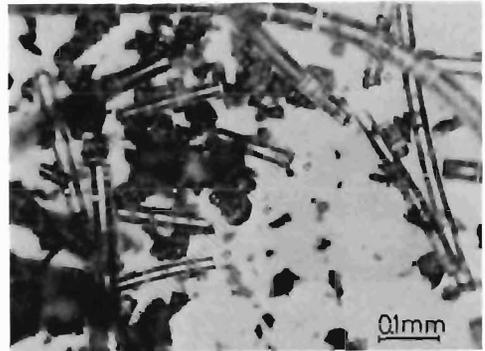


写真5-a 燃焼剤 (IGNITOR)

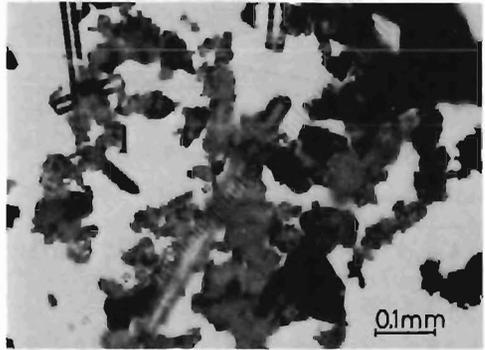


写真5-b 主剤 (MAIN AGENT)

含まれている陽イオン元素について調べた結果、写真4に示されているように、鉄、ナトリウムが含まれていることがわかった。

次に理学電機製 THERMOFLEX による示差熱及び熱天秤分析装置により加熱した場合の熱分解曲線について求めた結果が図4である。これによれば、燃焼剤と主剤の両方とも 254°C 及び 787°C に吸熱現象が現われ、また 377°C 付近より急激に発熱し、重量減少が認められている。薬剤が前述のクロレート・キャンドル方式に類似していることから推定される化合物としては塩素酸塩類のいずれかと考えられる。この中で、塩素酸ナトリウムの分解点が 255°C であり、また先の水晶分光分析の結果を裏付ける鉄のキューリー点が 769°C にあることから、燃焼剤と主剤の成分は共に同じものであるが、塩素酸ナトリウム (NaClO_2) と鉄粉が含まれ、クロレート・キャンドル方式そのままであると言える。

次にそれぞれの粉末を顕微鏡で観察した結果、写真5でわかるように、塩素酸ナトリウム、鉄粉の他に、ガラス繊維が存在するのがわかる。そこ

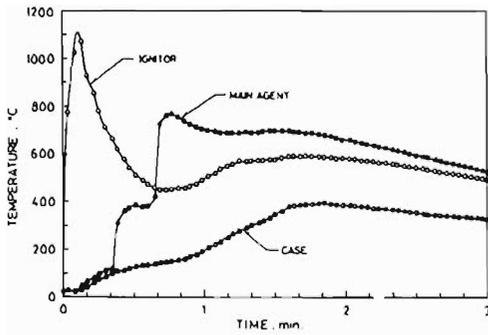


図5 クイック・スターター始動時の各温度

で、各成分を分離秤量し組成を求めた結果を表1に示す。

表1 薬剤の組成比

試料	成分	塩素酸 ナトリウム	鉄粉	ガラス繊維	総重量
燃	焼	40%	17%	43%	5.0g
主	剤	75%	15%	10%	49.5g

これによれば、鉄粉にガラス繊維を混合することにより鉄粉の分散化と、燃焼の速度の制御を行ない、主剤の中心部で十分に塩素酸ナトリウムの分解温度の253°C以上に保ち、また、主剤に含まれる鉄粉へ燃焼を継続させることが考えられる。

燃焼剤は1つのクイック・スターターの中に約5g含まれ、固形状をした約50gの主剤のドーナツ状の中央に充填されている。

次にこのクイック・スターターを作動させたときの温度変化について調べた。測定箇所は、燃焼剤と主剤の中央に位置する点に、酸素放出口の金網部分より穴をあけ、深さ12mmの位置にCA熱電対を埋め、また参考に容器外側にも熱電対をとりつけ測定した。その結果を図5に示す。燃焼剤温度(ignitor)、主剤温度(main agent)、容器温度(case)を折れ線グラフで、示しているが、燃焼剤の温度は点火後、急激な温度上昇を示し、5秒から10秒の間に1,000°C以上に達している。

また、主剤は点火後20秒から40秒の間に、約400°Cの温度を保ち、この間に酸素を発生させる熱分解が進行していると思われる。

酸素の発生は点火後、5秒から60秒の約1分間続き、30秒前後が最も発生量が多い。

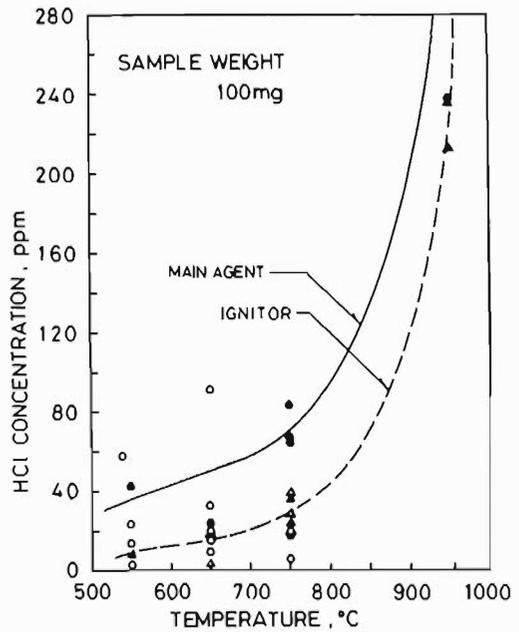


図6 試薬の加熱温度によるHCl発生温度

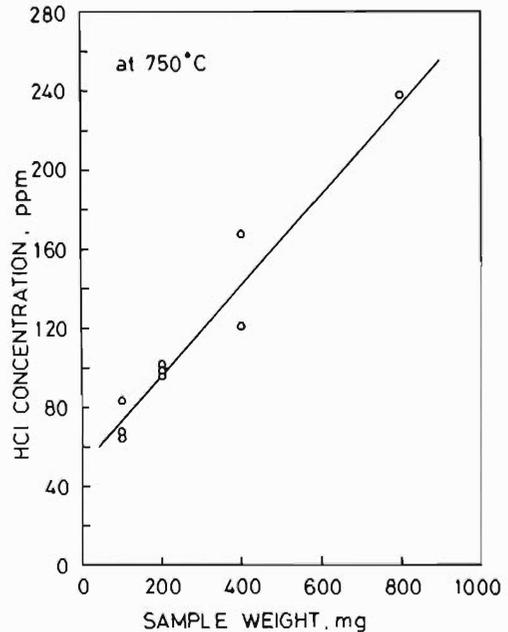


図7 試料重量に伴うHCl発生濃度

5. クイック・スターターの薬剤からのHCl発生について

前に述べたように、塩素酸ナトリウムの熱分解の際に塩素の発生する反応が一部、起こりうる可能性がある。そこで、クイック・スターターからの酸素中に混在する塩素等の有毒ガスの発生の有

無について、定性的に、ガス検知管によって確認を行なった結果、検出されたものは、塩化水素であり、塩素については検出されなかった。

そこで、塩化水素の発生が何に起因しているかについて調べるために、燃焼剤及び主剤について、試料 100 mg を、設定温度に加温した模型電気炉に入れ、分解発生する酸素中の塩化水素濃度について測定した。

この結果、450°Cでは、主剤も燃焼剤ともに塩化水素の発生は認められない。実線は主剤 (MAIN AGENT)、破線は燃焼剤 (IGNITOR) を表わしている。また、加熱温度が高い程、塩化水素の発生が多い。また、主剤と燃焼剤の塩素酸ナトリウムの組成とほぼ一致した塩化水素の発生が認められる。

ここで、クイック・スターターでの主剤の加熱温度が図5で示されるように、約750°Cであることから、炉内温度を750°Cに設定し主剤の試料重量を100 mgから800 mgまで変化させた結果を図7に示す。

この結果では、試料重量に正比例して塩化水素の発生が認められる。図6、7の結果より、高温でかつ試料重量が重い程、この加熱条件では、塩化水素濃度が高くなることが推定される。

6. クイック・スターターからの HCl 発生について

塩化水素の毒性については、皮膚、粘膜の刺激及び腐食性が強く、呼吸すると、まず、上部気道の刺激が起こり、高濃度の場合は目の刺激が加わり、吸入が続くと気道の炎症を招く。塩化水素の濃度と人体への生理作用との関係は、さまざまな報告があるが、まず日本の産業衛生協会によれば、1日8時間、1週40時間の労働環境における許容濃度は5ppmであり、35ppmで臭気を認め、のどの刺激があり、50~100ppmでは1時間以内の暴露では安全である。1,000~2,000ppmでは30分から1時間の暴露は危険となり、死に至ることもありうる。

実際のクイック・スターターの作動により発生する塩化水素濃度について、前述と同じ滴定分析により、測定した場合、81年2月に納入した発生缶では、表2に示す結果が得られた。

クイック・スターターから発生した酸素は実際

表2 酸素呼吸器での塩化水素濃度

採取位置・条件	Hcl濃度
クイック・スターター缶から直接採取	43.8ppm
トレーニング用スターター缶から直接採取	67.8ppm
発生缶の吸気側より採取(酸素発生剤を通過)	0.2ppm
トレーニング用キャニスター吸気側より採取	9.1ppm

※ 分析方法はMohr法による滴定分析

の装置に発生缶を装着した場合、必ず発生缶内の超酸化アルカリ塩類の層を通過してくる。ここでは、超酸化アルカリ塩類の層を通過した場合、塩化水素濃度が直接発生した場合の濃度とどの程度、減少するかについても調べた。また、ケモックスの訓練に使用しているトレーニング用キャニスターに用いているクイック・スターターについても同様に、トレーニング用キャニスター内部の薬剤を通過した場合との比較も試みた。

結果は実際の場合、ほぼ、許容濃度に近く問題はないことが、わかったが、納入期日が古いキャニスターにとりつけてあるクイック・スターターから直接発生した酸素中の塩化水素濃度は、ガス検知管で測定すると100~200ppmの高い濃度の塩化水素が検出されることがあり、これは表2の数値の2倍から5倍近い値を示している。

7. ケモックスの酸素発生について

ケモックスの安全性は酸素中の塩化水素発生の問題だけでなく、かえって訓練等の重負荷の活動時に生ずる酸素供給の能力に起因する事故の方が大きい。装備部がケモックスの取扱いの適正化をはかるための基礎調査及び実験の結果、現在、機器便覧や近代消防戦術に取扱い上の注意を示している。これらの調査により得られた資料に記載されている昭和48年度中の消防活動上の事故例7件について再検討を行った。

表3に示された事故例はケモックスが配置されたばかりの時期で、特別救助隊での使用に限られているが、事故内容を三つに分類している。これによれば、

- (1) クイック・スターター付発生缶を使用し始動直後に呼吸困難になったもの
(事故例No1, 2, 3, 6)
- (2) 気温の低い時にクイック・スターターなしの発生缶を使用し行動直後に呼吸困難になったもの (事故例No4, 5)

表3 ケモックスの事故例

事故No	発生年月	災害種別	作業内容	使用器具	行 動	処 置
1	昭和48年1月	倉庫火災	検 査 作 業	クイック型発生缶	検索中、着装 2～3分後に息苦しさ	発生缶を取り替え使用
2	48年6月	倉庫併用 住宅火災	”	”	”	呼気吹き込み使用
3	48年12月	耐火造火災	”	”	3～4分後に息苦しさ	呼気吹き込み後、再度苦しくなり、再度呼気吹き込み使用
4	49年1月	地下工事 現場火災	”	クイックなし 標 準 缶	呼気吹き込み後使用、3 ～4分後使用	再度呼気吹き込み使用
5	49年1月	デパート火災	”	”	2名ともはしご搬送中、 10～15m運んだところで 息苦しくなる	再度呼気吹き込み20分 後、再度苦しくなり中止
6	49年1月	建物火災	”	クイック型発生缶	着装後30～40m歩行後、 倒れる	10分休息、呼気吹き込み 使用
7	49年2月	消化設備による 酸欠	人命救助作業	”	クイック・スタート後、 吹き込み 7回 要救助者救出後、装着(10 分後)再進入時に息苦し さ、すいこまれる感覚	自力脱出、CO ₂ 中毒で入院

注) 昭和48年1月～昭和49年2月での事故例

(3) 行動開始後10分以上経過後、呼吸困難または意識障害を生じたもの(事故例No6, 7)にわけられる。

これらの事故例から考えられる事故原因を推定すると、

- (1) 面体の装着不良による有害ガスの吸入
- (2) 面体装着前のクイック・スターター始動
- (3) 吹き込み操作不十分による酸素発生不良
(現在はクイック・スターター付発生缶のみなので再使用時の事故に該当する。)
- (4) 酸素発生直後の急激な重負荷活動による酸素不足
- (5) 体調不十分(呼吸器系の疾患等)

この他に、鉱山訓練センター等での事故例にみられる酸素発生量過多による呼気抵抗の大きさに起因する吸気量不十分や呼吸器の点検不良や器具の不良や故障、さらに手動排気弁の多用による吸気不足などの原因が考えられる。

このうち、(1)の面体の気密性不良や、(2)の面体装着前のクイック・スターター始動については、操作方法の習熟不足によるものであり訓練の積み重ねにより事故は防げる。また、(5)の体調不十分については、本人及び周囲の健康管理により防げるものである。

本研究でとりあげるものは、ケモックスの発生

缶より発生する酸素量が、この装置で容易に確認できないものであること。また、運動量とそれに伴う酸素消費量が個人差が大きいことに起因する事故について若干の検討を行う。

8. ケモックスの人体生理

ケモックスは、通常1.7 l～2.3 l/minの酸素を発生するため、呼吸量に換算すると60 l/minの酸素消費量に匹敵する。このため、かなり激しい運動をしない限り、酸素発生量の方が多く、吸呼袋がふくらみ、呼気抵抗が増大し息苦しさをおぼえる。このため、手動排気弁を押し排気しすぎると酸素量が減少し、必要な酸素量を供給できなくなる場合がある。

また、重負荷時には吸呼量が増加するが、通気抵抗は、通気量とともに増加する。特に、100～120 mm H₂Oに達すると呼吸に息苦しさを感じると言われている。

そこで、数人の装着実験の結果を次に示す。図8は曲型的なケモックスを使用した場合の生理変化の例である。被検者は6名で、その身体的特徴を表4に示す。

各被検者の運動負荷時に得られた生理変化の最高値の平均を表5及び図9に示す。

これらの生理変化は、図8に示されたタイム・

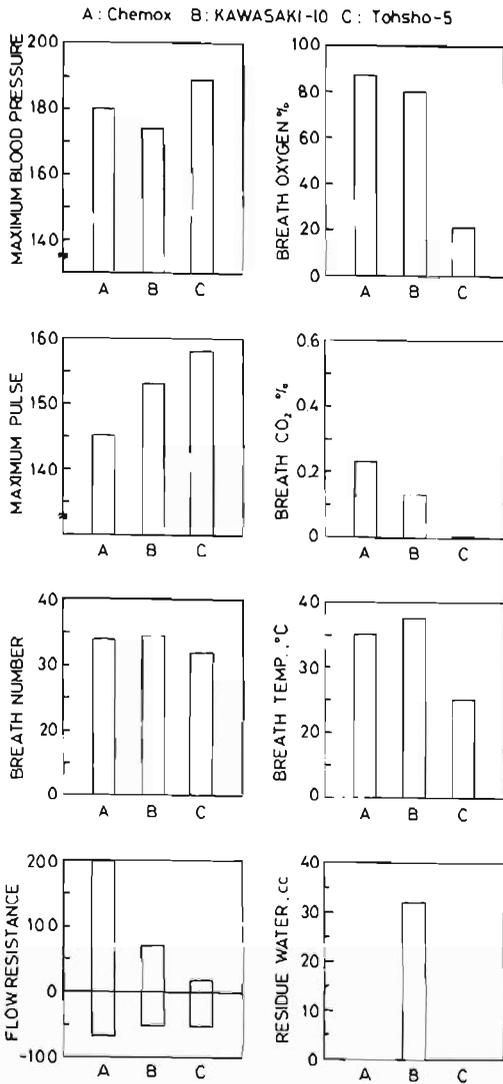


図9 生理変化の最高値の平均

場合、吸気流量が言える。特にケモックスの場合、器具自体の抵抗が、もともと高いため、この現象がますます増大する傾向にある。参考に器具別の通気抵抗について図10に示す。

各被検者の各呼吸器に対する使用感についてまとめたものを図11に示す。

ケモックスは、面体の気密性、面体のくもり、器具の重量による疲労感は少ないが、面体の視野の狭さと、今回、一番問題となりうる呼吸のしやすさ（通気抵抗大）が他の二つの呼吸器に比べ、極めて悪いという評価が得られた。

次にこの実験で得られなかった着装直後の現象について酸素濃度変化を調べた。毎分当りの呼吸

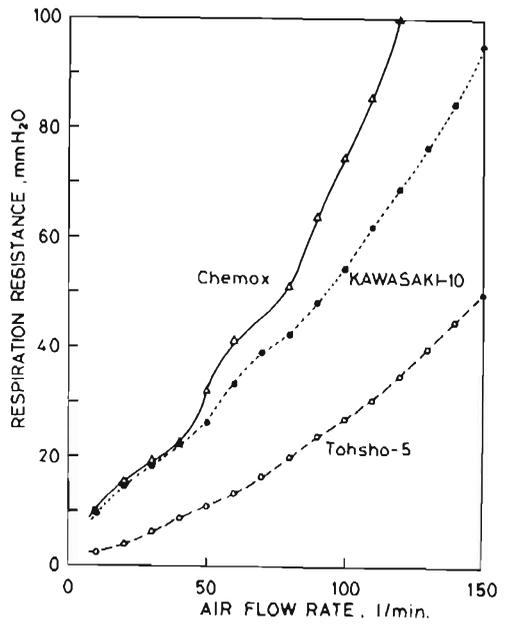


図10 各種類の通気抵抗

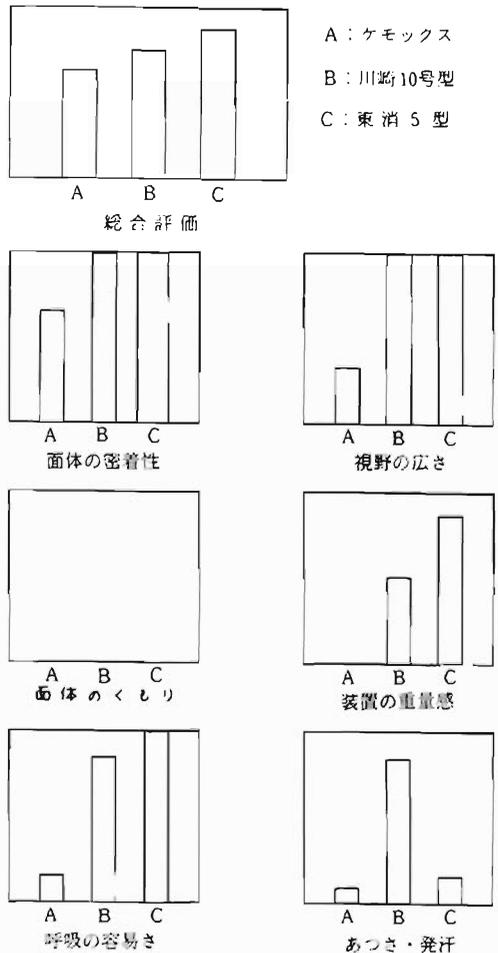


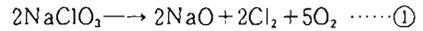
図11 着装者の使用感アンケート結果

9. 結 論

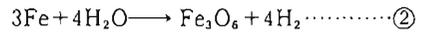
(1) ケモックスの塩化水素発生安全性

クイック・スターターから発生が確認された塩化水素は、主剤及び燃焼剤中の塩素酸ナトリウムの加熱分解により発生した塩素ガスが、混在している鉄粉の酸化の際に水をとこみ、発生する水素と反応して生成するものと考えられる。この反応は次の式により表わされる。

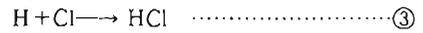
塩素酸ナトリウムの熱分解の一部



鉄の酸化



①と②の生成物の反応



実際に塩素酸ナトリウムだけの熱分解では①の反応により塩素の発生が認められる。

また、発生缶内部の超酸化アルカリ塩が缶内にある水分と反応するため、その中にあるクイック・スターターは乾燥状態にあり、薬剤中の不純物の燃焼の際に生ずる水が、塩化水素の発生の際の鍵となっていると考えられる。また①の反応以外にも、塩素酸ナトリウムの熱分解が起っていることは4. クイック・スターターの構造と特性のところでも述べているとおりで、発生割合は、現実にかかなり低く、多くても100ppm前後である。これがさらに、超酸化アルカリ塩の層で捕集されるために、ケモックスに、発生缶をとりつけ、呼吸に用いた場合、ほぼ人体の許容濃度程度に除去され、使用上、問題はない。

(2) 酸素発生に関する安全性

ケモックスは、使用において、軽量で構造が単純であるが、呼吸に関して、通気抵抗がきわめて高いこと、さらに酸素発生を人間の呼吸中の水分及び二酸化炭素との化学反応に依存している。このために、取扱う人間に細かな配慮と酸素発生におけるさまざまな取扱要領の基本からの理解が必要である。

そこで、取扱いについて実験の結果をおりまぜて説明する。

ア. 発生缶を本体に取付け、本体の着装後、面体を頭部に装着し、吸気管下部のみを手

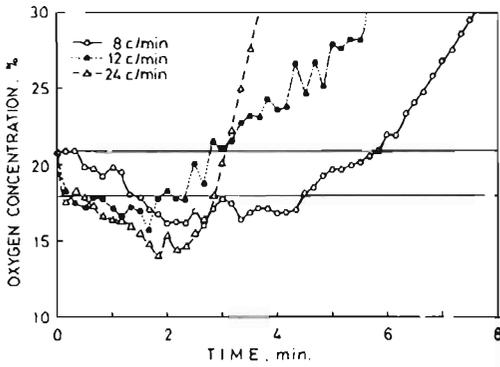


図12 呼吸回数と面体内酸素濃度変化

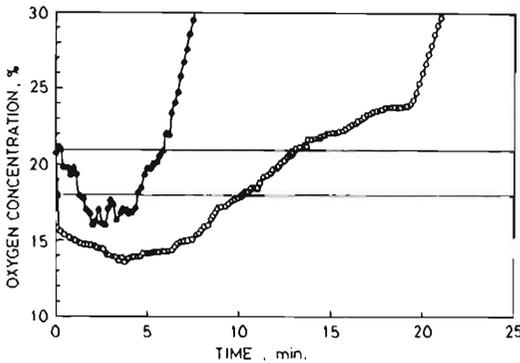


図13 再使用時の酸素発生濃度変化

- 正常使用したもの
- 正常使用20分後に中断し、50分後に再使用したもの

数を変化させた場合の面体内部の酸素濃度を表わしたのが図12である。

毎分あたりの呼吸数が増えるにつれ、面体内の呼吸する酸素濃度は急激に減少し、最低で15.7%にいたる。しかし、その後の酸素の濃度は、呼吸数に伴い発生し、すみやかに高濃度になる。多くの事故は、クイック・スターター付の発生缶にもかかわらず、再使用時に発生していることから、クイック・スターターを作動させずに酸素濃度の変化を調べた。図13の、この実験では、運動負荷に伴う呼吸回数の増加の場合、呼吸体謝が行なわれ呼吸中の二酸化炭素の増加により、着装直後の面体内部の酸素濃度は、さらに低下し、通気抵抗の大きさが加わり、呼吸困難や意識不明となることは確実である。

でにぎり、吸気しながら気密が保たれているかを確認する。この時に少しづつ吸気できるなら、面体と顔の気密性が悪いか、または、呼気弁に損傷があるかのいずれかである。

気密が悪い場合は発生した酸素が面体から漏れ、必要な時に酸素が充分供給できなくなる。

また呼気弁の損傷は呼気を再吸入する事になり、二酸化炭素濃度が徐々に増加し、しまいには息苦しくなる原因となる。しかし、吸気弁があるので、呼気の滞留は、すぐに起こることは必らない。

イ. アと同様に吸気弁と面体の気密を確認する。

ウ. クイック・スターターの始動は必ず面体を装着してから行うこと。

始動後、酸素は約10ℓ発生するが、呼吸袋は約5ℓなので、呼吸袋がいっぱいに酸素が入ったところで、内圧を調整する必要性が生ずる場合がある。この場合少々、張り気味にして、決して、呼吸袋をしぼむ程、手動排気弁を押し、酸素を放出しない。放出したために、急な活動をして、すぐに発生缶の酸素発生剤は酸素を発生しないために、すぐに酸素が不足となる事態に陥いる可能性を秘めている。また、この時、手動排気弁を作動させなくても呼吸袋がしぼむ場合は、気密不良か本体に傷や穴があることを考えるか、発生缶が本体に確実に接続されていないことを考えるべきである。

エ. すぐに急激な活動は行わず、吹き込み操作を行うつもりで、約1分30秒から2分間は、深い呼吸を行なう方が、より安全である。これはクイック・スターターを作動せず、また吹き込みも行わず、面体装着

をして操作した場合の酸素発生の時間から得たもので、昭和50年頃の海上自衛隊第二術科学校でのケモックスの操作と類似している方法である。

オ. もし、これらの手順でも頭痛や息苦しさを覚えた場合、おちついて、新鮮な空気のある場所へ脱出し、呼気の吹き込み操作を行なう。

カ. 訓練等で使用を中断したケモックスの再使用は、残りの使用時間が不明なので危険である。再使用の場合は、酸素発生剤の表面が反応しており、通常の吹き込みでは、酸素は容易に発生しない。

一例では、24分後に使用を中断し、52分後に再使用のため吹き込みを行わず呼吸した場合、約4分後には、面体内の酸素濃度が13.7%まで低下し、息苦しさを感ずるに至っている。その後、20.9%の酸素濃度に回復するのに13分を要しているのに対し、新しい発生缶で吹き込みなしの場合、20.9%の酸素濃度に回復するに2分40秒で済む。

以上の結果から、安全性を考えると、訓練等での使用中断後の再使用は厳に慎むべきものである。使用中断時にも反応は進行しているため、使用時間は、まったく不明と言えるからである。

また、空気呼吸器と異なり、酸素濃度の濃さと同時に二酸化炭素濃度も他に比較して若干であるが濃いこともふまえ、重負荷の活動に充分、適応できにくい呼吸器であることを考慮に入れる必要性がある。

10. おわりに

ケモックスは軽量で、長時間の使用に耐えうる呼吸器であるが、性能を充分理解して安全に使用していただくために、本研究が少しなりとも参考になれば幸いである。