

勞 働 省

勞働衛生研究所年報

— 昭和 37 年度 —

勞働省勞働衛生研究所

目 次

I 研 究	1頁
II 検 定	42頁
III 庶 務	43頁

I. 研究調査

総 括

中 性 洗 剤

中性洗剤の毒性に関する問題が本年度、国会で取り上げられ、科学技術庁より、中性洗剤製造工場で洗剤にバクロする労働者の健康状態の調査を依頼された。中性洗剤の生体に及ぼす影響に関しては、その作用機序に関する研究がほとんどなされていなかったため、調査に先立って、基礎的研究から始めざるを得なかった。一連の実験的研究から得た成果を従来、一般に労働医学の分野で行なわれて来たスクリーニングテストの方法に加えて、東京都下に散在する8個所の中性洗剤製造工場において洗剤にバクロする労働者66名、対照労働者58名計124名について健診を行なった。

同時にこれらの労働者の作業個所のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(中性洗剤の主成分)の濃度も測定した。その結果、中性洗剤粉末は皮膚粘膜に対しては刺戟症状を示すが、我々の測定したような環境中濃度のもとでは、中性洗剤により顕著な全身の障害がひきおこされるとは考えられなかった。

じ ん 肺

前年度に引き続き、けい肺病因究明のため石英の細胞障害性との関連において、石英表面の物理化学的研究を進めたが、石英の赤外吸収スペクトルに関する研究から、石英の結晶粒子表面には少数のシラノール基が規則的に排列しているが、磨砕石英粒子表面では幾つかの分子層にわたって珪酸塩構造をもち、その上に比較的多数の不規則なシラノール基が排列するであろうということが判った。更に 0.5μ 以下のような極めて微細な石英粒子の物理化学的性質についても研究を進めたが、こうした粒子の内部構造と数 μ に達する粒子のそれとの間には、多少のズレがあるのではないかと考えられるに至った。

石英に関する研究と同時にりんけい石(結晶性 SiO_2)についても研究を進め、りんけい石も又、石英と同様に磨砕によりその表面に光学的異方体が形成され、且つ、わづかではあるが、Si-O四面体相互間のズレの存在を見出した。

石英の細胞障害性については、更に立ち入って、電子顕微鏡により、石英を貪喰した単核細胞の微細構造の変化、殊にその初期変化像について検索を進めると共に生化学的研究も発展させたが、注目すべきことは、石英を貪喰した単核細胞内では核酸分割酸溶性 nucleotide が早期から顕著に減少し、且つ、アデニン系 nucleotide が特異的に減少することを見出したのである。これは石英の細胞障害性の解明に重要な手がかりを与えるものとなる。

じん肺の肺内鉍物の分析法は昨年過酸化水素法を確立したが、本年度更に検討を加えると共に若干の肺内鉍物の分析も行なった。又じん肺をひきおこす可能のある粉じんについて、鉍物学的分析も行なった。

一方肺内粉じん沈着に関する研究を開始し、測定技術を一応準備することが出来た。

産 業 中 毒

前年度に引き続きニトログリコール中毒に関する実験的研究を進め、ニトログリコール中毒家兎の心電図をメトヘモグロビンとの関連において考察し、大量のニトログリコールを動物に投与するとメトヘモグロビンとは無関係に心筋障害のひきおこされることが判った。又、ニトログリコールによるメトヘモグロビン形成にさいして、ヘモグロビンがメトヘモグロビンになる時、ニトログリコールが分解すること、又、ニトログリコールを分解する酵素は血清中に存在せず、赤血球中のみ含まれることが判った。

一般に産業中毒における、ヘモグロビンの挙動は早期診断の重要な役割を果たすので、バラクロロニトロベンゼン中毒におけるヘモグロビンについて研究し、その際のオキシヘモグロビンが分光学的に正常のオキシヘモグロビンと異なることを見出し、又メトヘモグロビン生成機作について、赤血球内ヘモグロビン分子のヘムの酸化順序に関する新しい見解を提出した。

一方従来かえりみられなかったヘモグロビンの濃厚溶液について研究し、ヘモグロビン溶液が4mM以上になると稀薄溶液とは非常に異なる現象を示すことを見出した。

ベンゼン中毒については ^{14}C ベンゼンを使用して、既に見出したベンゼン中毒家兎の骨髓中DNAの変化を追跡

した。その結果、こうした DNA の変化は、DNA の合成過程にベンゼン代謝産物が作用して生ずるものように考えられ、又、DNA の構造も普通の DNA と同様な Double Stranded DNA であるということが判った。

又前年度、鉛中毒について鉛の経口、経気道侵入についての予備的実験を行なったが、本年度は各種 pH のもとでの鉛の溶解度についての一連の実験を行ない、体液に近い pH では鉛は極めて溶解性の少ないものであること確認し、肺内での鉛の溶解に対して新たな研究が要請されるに至った。

発癌性物質

昨年度に引き続き、発癌性炭化水素の分離定量に関する研究を進め、先ず先年度完成した真空昇華抽出法と蛍光定量法を併用した方法で大気中発癌性炭化水素の定量を進めたが、本法では試料が大量に必要とされる難点があるので薄層クロマトグラフ利用の研究を進め、本法により発癌性炭化水素類の分離定量は極めて迅速に且つ極めて微量迄、即ち、1/100 γ 迄分離定量出来るようになった。さらに本研究により、さらに多くの疎水性物質の薄層クロマトグラフによる分離定量の道が開けた。一方こうした物質の紫外線照射による変質の研究も進め、これらの変質物質が大気汚染物質中に存在することを確かめた。

昨年度発癌性物質その他の物質の定量のために試作したイオン化法によるガスクロマトグラフ検出器は本年度さらに改良を加えた。

粉じんの測定と防じん対策

空气中粉じんの測定法として昨年度報告した A-D 変換による粉じん測定方法に改良を加え、多目的の A-D 変換回路を作り、これを用いて、携帯用粉じん濃度測定器、吸入効率測定器等、広範囲に使用出来る計器及び流量調整と記録のよみとりの手数を省くことの出来る大気汚染測定用の計器を設計試作した。この測定器は最高 0.001 mg/m³ の感度をもっており、測定範囲は最小目盛の 10⁴ 倍可能である。

次に大容量の粉じん捕集装置を試作した。本装置では特に捕集空気量を自動的に積算するためストレンゲージ及び差動トランスを用いた積算流量計を試作し利用した。この流量計は差圧を測定することが出来る。粉じん吸入のための高能率フィルターとして従来 p-ターシャルプチルフェノール系樹脂について研究を進めて来たが、さらに PVC 系樹脂についても研究し、特別に作製された極めて細いテビロンの線維からなる濾層がエアロゾルフィルターとして使用される可能性を見出した。又ろ過材の濾過機構に関する研究を行ない、ろじん効率が充填密度とデニール数との組合わせに依存し、最適条件のあることを見出した。

大気汚染測定用のグラスファイバー製の濾紙は米国においてのみ生産され、我が国では輸入品を使用していたが、近来、その需要も高まったので、グラスファイバー濾紙の研究を始め、若干の試作品について検討したが、来年度、実用に供しうるものを試作の予定である。

小規模粉じん作業場又は密閉された発じん作業場における粉じん対策の一環として、前年来研究を進めて来たミクロンフィルターを使用する局所粉じん捕集装置を完成した。本装置は実地に使用されて十分成果を収めるであろう。

振 動

振動工具使用による障害の増加が憂慮されている。然し振動障害予防のための方策については経験的のものはない。そこでこれを理論的に取扱うため、将来シミュレーターを利用することを考え、メカニカルインピーダンスによって振動防具を評価し、より有効な防振具を開発しようとして研究を進めた。種々の高分子材料についてこうした方法でしらべた結果、あるものはかなりの程度の防振性を示し、実用に供しうる見通しがついた。

保 護 具

ガスマスクの効力検定については、若干の代表ガスについてしらべられているわけであるが、各種のガスに対する吸着能力のくわしい検討はなされていない。この問題を系統的にしらべてゆくため、ガスクロマトグラフを利用して活性炭による各種ガス吸着特性の研究を行ない、一応の見通しをもつに至った。

一酸化炭素に対しては除毒剤として現在ホップカライトが使用されているが、本物質は、空气中の湿度の影響を強くうけるため、こうした欠点のない除毒剤の開発を進めた。

次に防毒マスク国家検定の方法に関して研究を行ない、従来のガス恒温恒湿化装置の老朽化もあって、新装置を作ったが、本装置の特徴は外気温の影響を蒙ることなく、諸条件が制御出来る点にある。有機ガス用吸収缶の試験ガスである四塩化炭素の定量法については、従来の熱分解法を改良して迅速且つ正確に定量出来るようにした。

普通ガス用吸収缶の試験ガスである塩素については、3種類の分析法の検討を行ない、オルソトリジン法が、本目的のため最も適していることが判った。

防じんマスクについては本年7月より検定が新規格に基づいて行われることになり、この規格に検定を統一した。

工 学 的 対 策

昨年に引き続き換気扇風機に関する研究を進め、換気扇の考察にあたって、固有風量の算出がしばしば問題になるので、この点について換気扇の吹き出し気流においてはその急激な速度変化点を実風量と見かけ風量との境界点をなすという考え方を導入すれば本問題の考察が極めて容易になることを見出した。又換気扇の換気能力をしらべるため Small Wind Tunnel を作ったが本装置により換気扇の実風量が簡単に且つ、正しく求められるようになった。

次にスプレー法と充填法の両機能をもつガス・スクラパーを考察し、HCl-H₂O 系を対象として研究した結果、十分除去能力をもつことが判ったが、本法は構造が簡単で、圧損少く、施設並びに維持費が安いので、将来実用に供して役立つものと思う。又、大開口をもったフードの吸込気流の均一性をうることは従来困難な問題であったが Splitter Vahe により風量を適切に分配しようところみ、現実に応用して成果をおさめることが出来た。

労 働 生 理

夏季の冷房が作業者に及ぼす影響をみるため温度調節を実施している通信機工場で質問調査を行った。6月に比べて冷房の影響が大きいと思われた8月にも健康障害を訴える者が増加したとも言えなかった。又冷房の部屋に頻繁に出入することによる影響もさしてみられなかった。

実験室の室内温度が 30°C の盛夏に 25°C, 20°C, 15°C の冷房室にタオルをつけた被検者を入れ、生理機能の変動から冷房の至適温度を検討した。その結果、血圧の変化、産熱の状態から 25°C 前後が適温といえる様な成績が得られた。

夏季の冷房、冬季の暖房を続けた場合の発汗の潜時、皮膚温の変動を一人の被検者について夏と冬で追究したところ、夏季の冷房生活では発汗潜時は延長せず、却って短縮し、皮膚温は上昇して、放熱に都合よくなっていたことは興味深い。

ニトログリコール中毒時における体位変換に伴う狭心症様発作の出現の究明、或は作業姿勢に伴う疲労対策のため体位変換の実験を行った。体位を臥位から 60°, 75°, 90° に変換した場合の生体の機能をみると、変換に伴って下半身にプールしようとする血液の分布を正常に戻すべく、趾尖脈波の振幅は減少し、脈拍は変換に伴って急激に増加し、最高血圧は降下する。直腸温は直ちに上昇するが、四肢・耳介の皮膚温は降下した。又、尿中カテコールアミン、特にノルアドレナリンは著明に増加したが、血漿非エステル脂酸には大きな影響はみられなかった。更に体位の変換に伴って尿量の減少、尿中 Na, K, Cl の排泄が減少した。

尿中カテコールアミンの測定法は未だ確立されていないので、上記実験では最適の方法による為実験した。即ち酸化時間と蛍光の安定性につき種々検討を加え、分離の際のアルミナの処置に工夫をこらし、又、分離定量にあたって pH を調整していたが、今後は2組の Filter を使って精度をあげたい。

高温曝露の際汗及び尿の電解質が変動するが、これは Aldosterone の分泌と関連づけられる。そこで日常生活をしている被検者の Aldosterone 排泄の日内リズムと高温曝露の影響をみた。その結果、Aldosterone 排泄は日中高く夜低い一つのリズムを描くが、之は高温曝露によって大きく影響されないことがわかった。

前年度に引続いて尿中 17-KGS の排泄のリズムの変動から交替制、特に夜勤を評価した。3交替制の場合には夜勤4日目から7日目で日中高く夜間低いリズムがくずれかかったが、2交替制のところでは日内リズムに殆んど影響しなかった。

年度前からのテレメーターの実験では、送信部の重量を 1.5 kg から 0.5 kg に軽量化し、種々の労作を負荷した場合の Cardio tachogram の搬送に成功した。

ABS 洗剤の毒性に関する実験的研究

吉川 博 河合 清之 石井 道子
安川美恵子 加藤 静江 坂部 弘之

科学技術庁より ABS 洗剤製造工場の従業員の健康状態の調査を依頼されたので、ABS 洗剤による影響を適確に評価するための技術、方法の検討という目的で、ABS 洗剤の毒性に関する実験的研究を実施した。使用した ABS 洗剤は某商品で、ABS 含有量は 18.25% であった。

1. マウスに皮下注射した場合の LD₅₀

ABS 洗剤を雄性成熟マウスの背部に皮下注射し、7日間観察した。LD₅₀ は 2.28 cc/kg で、ABS に換算すると約 416 mg/kg である。ABS を投与したマウスは特異な症状を示さず、死亡したマウスも次第に元気がなくなり、そのまま死亡している。

2. 溶血作用

家兎血液を 0.9% 食塩水で 3 度洗滌し、2% 赤血球浮遊液を作製し、これに各種濃度の ABS 洗剤を加え、一定時間毎に遠沈し、上清を 530 m μ の波長で吸光度を測定し、ABS 洗剤の溶血現象を時間的に観察した。その結果、ABS 洗剤 0.01% では瞬間的に溶血を起し、30 分間で完全に溶血するが、0.001% では少くとも 4 時間までは殆んど溶血を起さない。更に、0.0075% 濃度では 30 分後から急速に溶血が起り、2 時間で完全に溶血するが、0.005% では 4 時間後でも約 20% が溶血したにすぎない。即ち、完全に溶血を起す ABS 洗剤濃度と、溶血を起さない濃度との範囲が極めて狭いことが、ABS 洗剤の溶血に及ぼす一つの特長と思われる。

又、あらかじめ血漿を 5% に加えておくと、ABS 洗剤 0.01% の場合でも溶血は殆んど阻止される。即ち、ABS 洗剤が血液に入った場合には、血漿その他の成分によって溶血作用はかなり軽減されるものと考えられる。

3. 単核細胞に対する作用

ラッテ腹腔内に培養した単核細胞に ABS 洗剤を作用させ、単核細胞を形態学的に観察した。単核細胞のタイロード浮遊液に ABS 洗剤を 0.1% に加えると、細胞は次第に膨脹し、次いで核の膨脹がおこり、遂に細胞膜が破壊し、引続いて核が破壊する。然し、この場合の単核細胞浮遊液にラッテ血清を 30% に加えておくと、ABS 洗剤を 1% に加えても、1 時間観察では殆んど細胞に変化がみられない。

4. 動物実験

それぞれ 1 羽の成熟雄性家兎に、ABS 洗剤を体重 1 kg 当り 0.5 cc, 0.1 cc, 0.01 cc 及び 0.001 cc の量で背部の皮下に連日 2 週間注射し、赤血球数・白血球数・Ht・Hb・血漿蛋白・血漿糖・A/G 比、血漿コレステロール及び 50% 溶血食塩水濃度等について検査した。

0.5 cc/kg を注射した家兎では 4 回注射後死亡したが、その他の家兎では中毒症状を示さなかった。体重は 0.1 cc/kg 注射家兎では漸次減少したが、0.01 cc/kg 以下の注射家兎では減少はみられず、漸次増加した。

赤血球数・Hb・Ht はそれぞれ投与前の値に比して、やや低下しているが、頻回採血の影響も考えられ、且つ投与量による差異も認められないので、ABS により貧血を生ずるとはいえない。明らかに変化をしめたものは A/G 比、血漿コレステロール、50% 溶血食塩水濃度であった。

A/G 比は ABS 洗剤投与により著明に減少し、減少の程度も、注射量の多い程顕著であった。血漿コレステロールは注射量の多い程増加の傾向を示した。50% 溶血食塩水濃度は注射量の多い程低値を示し、ABS 洗剤量が多くなると赤血球抵抗性は増強される。しかし、後 2 者では 0.001 cc/kg 注射家兎では変化はみられず、投与前の値を維持していた。

更に、顕著な変化のみられた A/G の低下について検討した。測定には塩析後ビウレット試薬で発色させる方法を用いたのであるが、アルブミン液に Dodecylbenzen sulfonate (DBS) を加え、塩析後同様に発色させると、DBS がある量以上になると、硫酸ソーダーで塩析されグロブリン分割の方に移行することを認めた。そこでアルブミンと γ -グロブリン混液に DBS を各種濃度に加えて A/G 比を測定すると、DBS を極めて低濃度に加えた場合には、加えない場合の A/G 比よりやや高値を示すが、DBS をそれより増加した場合には、その量の増加によって次第に顕著に A/G 比は低下を示す。従って、A/G 比の低下については、更に濾紙電気泳動法その他による A/G 比の測定値と比較検討する必要があるが、本法による A/G 比の測定は、血中 ABS の存在の目安として意義あるものと考えられる。

界面活性剤による赤血球及びヘモグロビン(Hb)の変化について

長谷川弘道 佐藤 光男 坂部 弘之

A. Hb 溶液に ABS を加えたときおこる変化。

0.045 mM の Hb 溶液に ABS (0.2~20 μ g/ml) を加えると Hb の示す 577 及び 542 m μ の吸収極大における吸光度は僅か乍ら ABS 濃度に比例して増大し、且つこの増加は可逆的であるので Hb+ABS \rightleftharpoons Hb \cdot ABS の反応

がおこっていることがわかった。平衡達成には約 15 秒を要する。しかし ABS 濃度が 20~2000 μ g/ml になると、吸光度は急激に減少し、Hb+ABS \rightarrow Hb' という不可逆的变化がおこるのがみとめられた。更に ABS 濃度がますます Hb' \rightarrow Hb'' という反応の生起を思わせるような吸光度の変化がみとめられた。ここで重要なことは、Hb \cdot ABS では Hb と同様に酸素分子と結合するが、酸素に対する親和性は減少しており、従って赤血球の平均寿命は短くなっているものと考えられる。また Hb' では Hb \cdot ABS とは逆に酸素親和性は増大しており、この状態では生体内では組織への酸素供給量は低下しているものと推定される。

B. 赤血球に対する ABS の影響

(i) 赤血球の 0.9% 食塩水懸濁液 (生体内の 1/10) に ABS を加えると 0.04 μ g/ml の ABS で 415 m μ における吸光度は減少し始め、0.4 μ g/ml で更に変化は激しくなる。このことは ABS が、赤血球膜に何等かの形で attack したことを意味する。

(ii) 同様な赤血球懸濁液に 0.4~4 μ g/ml の ABS を加えると赤血球は金米糖状になる。

(iii) 赤血球の状態での、Hb の酸素親和性に及ぼす ABS の影響は前項の溶液について得られたのと同一の結論が得られた。

(iv) 4 μ g/ml の ABS を赤血球懸濁液に加えると赤血球内部と外部の ABS の濃度比は略 9:1 になって平衡を保つことが判った。

C. 肝に対する ABS の影響

肝のミトコンドリアを集めて、これに対する ABS の影響をしらべた。コハク酸及び α -ケトグルタル酸を基質として、その際の酸素吸収量に及ぼす ABS の影響をしらべたところ 0.02 μ g/ml の ABS ではコハク酸の酸化は阻害されないが、 α -ケトグルタル酸の酸化は 50% も阻害されること、また 2 μ g/ml の ABS では両者はそれぞれ 35%、及び 70% 阻害されることが判った。

従って、もし ABS が肝細胞中に侵入すればミトコンドリア活性は強く阻害されるものと思われる。

ABS 洗剤製造工場環気中の ABS 濃度について

坂部 弘之 左右田礼典 松下 秀鶴
林 久人 鈴木 康友 大島 茂

ABS の定量法としては、メチレンブルー法の他、紫外吸収スペクトル法によった。即ち、ABS 分子は水溶液中で 226 m μ 及び 195 m μ 付近に可成り強い吸収帯をもち、この吸収帯の吸光度測定から ABS が定量される。

メチレンブルー法と紫外吸収スペクトル法とを、現場でインピンジャー内に採取した ABS について比較定量してみるとほぼ同一の値を得た。

何れの定量法の場合も、検量線は純度の高いドデシルベンゼンスルホン酸ソーダによった。

測定点は 8 工場合計 53 箇所、その平均濃度は 1.5 mg/m³ であった。

ガーゼマスクは 30 人の労働者に装着させたが、ガーゼに付着した ABS 量は平均 4.5 mg/hr であった。

ABS 洗剤製造工場労働者の健康診断

坂部 弘之 吉川 博 長谷川弘道
佐藤 光男 安川美恵子 加藤 静江
安西 喬 (関東労災病院皮膚科)

前項の ABS 洗剤製造 8 工場の労働者の健康診断を行なった。調査対象者は ABS 洗剤粉末にバクロする労働者 66 名 (全バクロ者の約 1/10) と、その対照としての石けんの製造、包装に従事する 25 名、及び事務職員と若干のマーガリン製造に従事する 33 名である。

調査の結果判明したことは、ABS 洗剤粉末は皮膚及び粘膜に対して強い刺戟症状をもつことである。即ち調査対象者 66 名中既往において皮膚障害を経験したものはその 85% をしめる。ABS による皮膚刺戟症状の経過は、一般には洗剤の付着部位にまず潮紅がおこり、人によっては灼熱感、痒痒感を伴い、次いで、その部位に漿液性丘疹を生じ、やがて秕糠様落屑を来して治癒する。症例により、殊にくり返し発生した例では、炎症症状の消褪した後に、軽度の淡褐色色素沈着を遺すものがある。労働者はこうした皮膚障害を一般に「粉やけ」と呼んでいる。

粘膜に対する刺戟症状としては、鼻腔、気道、眼に対する刺戟性はかなり強い。一方全身障害の有無について、赤血

球数、白血球数、Hb 量、Ht 値、色素指数、容積指数、血漿蛋白、A/G 比、血漿ビリルビン、血漿コレステロール、血漿総カルシウム、血漿透析性カルシウム、赤血球抵抗性等についてしらべると共に、尿中蛋白、糖、ウロビリノーゲンについて定性試験を行ない、同時に若干のものについて尿中 ABS 排泄量をしらべた。

その結果 ABS 洗剤粉末バクテリウム群が対照群に比べて顕著な変化を示しているとは考えられなかった。

SiOH の変角振動とシリカ粒子の表面構造について

左右田礼典

前年度シリカ粒子の赤外線吸収スペクトルの結果から、磨砕粒子の表面に新しい構造を有する層が生成し、そこに SiOH (シラノール基) が新しく形成されること、及びその出来たシラノールの OH 変角振動に支配される吸収帯は 950 cm^{-1} に現われると決定した。しかし本年度(37年)4月の日本化学会の年会講演会における発表(東芝中研・高村氏他)において SiOH の重水素化物の赤外線吸収スペクトルの結果は 950 cm^{-1} の帰属に重大な誤りがあることを指摘した。即ち H → D により SiOD が出来れば当然その結合に基づく振動の寄与する吸収帯の位置は可成り移動して低振動領域に新しい吸収帯を生ずるべきである。 950 cm^{-1} の吸収帯は重水素化によっては移動しない。移動する吸収帯は先に新しいシリカの構造によるものとした 1150 cm^{-1} 付近の吸収帯である。この事実から先の吸収帯の帰属を逆にする必要がある。(日本化学会英文誌, Bulletin of Chemical Society of Japan Vol 35, No. 11 (1962) p 1898 (Note) として報告)。前回, SiOH の三体問題としてその振動解析を行ない, OH 変角振動の寄与の大きい吸収帯を 950 cm^{-1} とする一つの根拠とした。この場合 Si-O 結合の伸縮の力の常数を普通のシリカの結晶や有機珪酸化合物の値を用いた。珪酸塩の場合一般的に 950 cm^{-1} 付近に吸収帯があり, 更に高村氏等の実験によれば苛性ソーダと粒子とを混合加熱すると 950 cm^{-1} の吸収帯の強度が強くなる実験事実から珪酸塩の SiO^- イオンの結合による振動の寄与の大きい吸収帯として考えることが出来る。この場合には SiO の力の常数は小さくなり, 逆に O 原子の電子構造の相違による変角振動の力の常数は大きくなる。又 (H-Si 間) 非結合原子間の反撥力も大きくなる可能性がある。このような考察に基づいて再計算を行った結果は予想通り 950 cm^{-1} 付近の吸収帯には Si-O の伸縮振動の寄与が大きく, 1100 cm^{-1} 付近の吸収帯には OH 変角の寄与が大きいたことがはっきりした。又 SiOH が直線的になる方が二つの振動の一つの吸収帯に対する寄与の混合が少いこともはっきりした。以上のような帰属を行うことにより次のように幾つかの知見を得るに至った。

(1) 磨砕によって生じた表面の構造は珪酸塩に類似したもので, 従って SiO 結合はイオンの結合であり, $\text{SiO}^- \text{H}^+$ である。この事は重水素による交換は容易であるが, エチル化等による SiO 結合の性質の変化を伴う反応がかなり困難であること, エチル化したものが比較的安定に存在していることをよく説明する。

(2) 高村氏の実験から Si-O は珪酸塩に見られるイオンの結合であるから先に述べたように力の常数を低くしてよいことになり計算結果の合うことと共に表面構造に新しい知見を加えた。即ち磨砕した粒子表面に新しく出来た層も本体とは異なる規則的構造性があり屈折率その他の測定事実を説明することが出来る。珪酸塩の構造であれば結晶本体とは異なる規則的構造を有するし, 又, X線的にはシリカゲルその他において見られるようにはっきりした図形が得られないと考えられる。

(3) 珪酸塩の構造であればシラノール基は当然多くなる。この事から 1100 cm^{-1} の吸収, 3300 cm^{-1} 付近の吸収が何れも強くなる事実も説明出来る。更に磨砕粒子の表面構造が水に対して高い溶解度を示すことも珪酸塩型の構造と考えれば容易に理解される。

以上のような考察に基づけば, 石英その他結晶粒子表面は比較的数少ないシラノール基が規則的に配列しており, 一方磨砕粒子の表面は幾つかの分子層に亘って珪酸塩構造をもち, その上にシラノール基が(イオンの性格をより強く持って)比較的多数並び, その方向がかなり不規則的であると考えられる。この二つの差は当然シラノール基及び近傍の構造因子(電子構造, 立体的相互作用等)にかなりの程度の差を生ずることが考えられる。従って今後この構造性質の差を明らかにすれば珪肺病因解決を促進すると考えられる。

破砕した石英粉末の屈折率の変化

浜田 晃

前年度シリカ粒子の赤外線吸収スペクトルの結果から、磨砕粒子の表面に新しい構造を有する層が生成し、そこに SiOH (シラノール基) が新しく形成されること、及びその出来たシラノールの OH 変角振動に支配される吸収帯は 950 cm^{-1} に現われると決定した。しかし本年度(37年)4月の日本化学会の年会講演会における発表(東芝中研・

高村氏他)において SiOH の重水素化物の赤外線吸収スペクトルの結果は 950 cm^{-1} の帰属に重大な誤りがあることを指摘した。即ち H → D により SiOD が出来れば当然その結合に基づく振動の寄与する吸収帯の位置は可成り移動して低振動領域に新しい吸収帯を生ずるべきである。 950 cm^{-1} の吸収帯は重水素化によっては移動しない。移動する吸収帯は先に新しいシリカの構造によるものとした 1150 cm^{-1} 付近の吸収帯である。この事実から先の吸収帯の帰属を逆にする必要がある。(日本化学会英文誌, Bulletin of Chemical Society of Japan Vol 35, No. 11 (1962) p 1898 (Note) として報告)。前回, SiOH の三体問題としてその振動解析を行ない, OH 変角振動の寄与の大きい吸収帯を 950 cm^{-1} とする一つの根拠とした。この場合 Si-O 結合の伸縮の力の常数を普通のシリカの結晶や有機珪酸化合物の値を用いた。珪酸塩の場合一般的に 950 cm^{-1} 付近に吸収帯があり, 更に高村氏等の実験によれば苛性ソーダと粒子とを混合加熱すると 950 cm^{-1} の吸収帯の強度が強くなる実験事実から珪酸塩の SiO^- イオンの結合による振動の寄与の大きい吸収帯として考えることが出来る。この場合には SiO の力の常数は小さくなり, 逆に O 原子の電子構造の相違による変角振動の力の常数は大きくなる。又 (H-Si 間) 非結合原子間の反撥力も大きくなる可能性がある。このような考察に基づいて再計算を行った結果は予想通り 950 cm^{-1} 付近の吸収帯には Si-O の伸縮振動の寄与が大きく, 1100 cm^{-1} 付近の吸収帯には OH 変角の寄与が大きいたことがはっきりした。又 SiOH が直線的になる方が二つの振動の一つの吸収帯に対する寄与の混合が少いこともはっきりした。以上のような帰属を行うことにより次のように幾つかの知見を得るに至った。

(1) 磨砕によって生じた表面の構造は珪酸塩に類似したもので, 従って SiO 結合はイオンの結合であり, $\text{SiO}^- \text{H}^+$ である。この事は重水素による交換は容易であるが, エチル化等による SiO 結合の性質の変化を伴う反応がかなり困難であること, エチル化したものが比較的安定に存在していることをよく説明する。

(2) 高村氏の実験から Si-O は珪酸塩に見られるイオンの結合であるから先に述べたように力の常数を低くしてよいことになり計算結果の合うことと共に表面構造に新しい知見を加えた。即ち磨砕した粒子表面に新しく出来た層も本体とは異なる規則的構造性があり屈折率その他の測定事実を説明することが出来る。珪酸塩の構造であれば結晶本体とは異なる規則的構造を有するし, 又, X線的にはシリカゲルその他において見られるようにはっきりした図形が得られないと考えられる。

(3) 珪酸塩の構造であればシラノール基は当然多くなる。この事から 1100 cm^{-1} の吸収, 3300 cm^{-1} 付近の吸収が何れも強くなる事実も説明出来る。更に磨砕粒子の表面構造が水に対して高い溶解度を示すことも珪酸塩型の構造と考えれば容易に理解される。

以上のような考察に基づけば, 石英その他結晶粒子表面は比較的数少ないシラノール基が規則的に配列しており, 一方磨砕粒子の表面は幾つかの分子層に亘って珪酸塩構造をもち, その上にシラノール基が(イオンの性格をより強く持って)比較的多数並び, その方向がかなり不規則的であると考えられる。この二つの差は当然シラノール基及び近傍の構造因子(電子構造, 立体的相互作用等)にかなりの程度の差を生ずることが考えられる。従って今後この構造性質の差を明らかにすれば珪肺病因解決を促進すると考えられる。

石英の屈折率が単なる破砕によってどのように変化するか実験してみた。

白けい石質白色の石英塊(産地: 石川山, 真壁)とほぼ透明短柱状の石英結晶(産地: 黒平, 苗木, 竹駒, 川俣)を工作用のペンチ又はタガネで粉砕し $3\text{ }\mu$ 以下のサイズ

の粉末を水懸して試料とした。

ウイキョウ油を主体とする浸液によりそれら試料の屈折率を測定したところいずれの場合も低下を示した。これらを NaOH 水溶液にて leaching してみたがなお若干量は低いままにとどまりもとに戻らなかった。これは $10\sim 15\text{ }\mu$ サイズのものが磨砕を受けて低下し leaching により再び 1.544 に戻る事実とちがっている。この実験で使用したの条件は十分に細胞毒性の生ずる程度であった。

戻らないようになぜ見えるのかという点と細胞毒性との関係を更に研究したい。

動物実験用石英粉末表面の leaching について

浜田 晃

動物実験用石英粉末を調整するに当り表面をどの程度 leaching すべきかを光学検鏡法とりん酸法とで決定した。粉細方法のおのおの異なる $50\text{ }\mu$ 以下のサイズの石英粉末を熱りん酸中にて長時間加熱するに最初の 10 分間で分解すべき部分は分解し去り, あとはほとんどりん酸に難溶のものとなり重量変化が認めにくい。当初における溶解可能な分量は粉末の製法方法によって相異し一様ではないが, これら粒子の鏡下における共通した現象は表面が光学的に異常であって屈折率の様な低下が見られ, 且つ, 著明なものについてはこの部分にきわめて低次の干渉色が見られることである。

今試みに表面のこのように傷ついた試料をりん酸及び NaOH 水溶液で 10 分間 leaching してそれぞれ残渣 67.00% 及び 78.7% を得た。これらに光学異常の層は認め得ず且つこれから先はいずれもりん酸中でほぼ溶液を示すに至っているので leaching が終了したものとした。すなわちその方法として 10% NaOH 水溶液を使用し 220°C にてほぼ 10 分間加熱, 適宜検鏡して光学異常の層がとれたことを確認して動物実験用に供試している。

粉砕によって生じた微細石英粒子について

島津 正司

昨年度研究報告において, 苛性ソーダ処理を経た粒度別石英粉末の X 線回折強度の測定結果を示した。その場合, 粉末粒子の平均粒径が約 $1\sim 3$ ミクロンにおいて最大回折強度を示し, 最大点の粒径よりも粒子が大きくなるにつれてその粉末の回折強度が減少すること, 一方約 1 ミクロン以下になると粒径の減少につれて粉末の回折強度が顕著に減少することを示した。そして前者の現象は所謂回折 X 線の消衰効果によるものとして解釈できるが, 後者の現象はそれによつては解釈できないことを述べた。

本年度は後者の理由を追究するために粉砕によって得られた微細石英粒子およびその粉末(苛性ソーダ溶液による leaching 処理を経たもの)につき, 電子顕微鏡, 示差熱分析, 赤外線吸収スペクトル分析, X 線回折などによって検討を行なった。その結果次のことが明らかとなった。

すなわち, 石英塊を主に衝撃力によって粉砕(スタンプミル)する場合, 塊の断面は不規則な貝殻状を呈し, また或る程度以上の大きさの粉末粒子の形状・表面を観察しても特に規則的に分割されているとは思われず不規則に 3 次元的に割れている。しかし, 或る程度以下の大きさの粉末粒子(約 0.5 乃至 0.1 ミクロン以下)を電子顕微鏡下に観察すると, 1 個の粒子に規則的な平行な割れ目が多数認められるものがある。この割れ目の間隔は相当に微細であつて数十 \AA 以下のものもある(使用電顕の分解能が約 25 \AA であるから, 実際にどの程度まで微細な間隔の割れ目があるのか明らかでない)。この割れ目の結晶学的方位を求めるために電子顕微鏡回折を行なったが, 回折斑点が唯 1 個であつたり不明瞭であつたため解答を得ることはできなかった。粉末を苛性ソーダで処理しても上記のことに変化を認めなかった。割れ目の間隔が仮に 25 \AA 程度のものがあるとすると, 割れ目に垂直な 1 次元方向に並ぶ石英単位の数は約 5 個にすぎない。このような場合, 果して石英結晶子と呼ぶに適するような規則的格子配列, または分子配列がなされているかどうか疑わしい。事実, 約 0.1 ミクロン粉末(NaOH 処理)の X 線回折像にハロー像が認められ, 赤外線吸収スペクトルにおいて約 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯が極めて弱く, また約 1100 cm^{-1} に shoulder band が認められるなど, 種々検討の結果, 格子構造的にも分子構造的にも乱れていることがわかった。なお示差熱曲線(573°C , 石英 $\alpha\rightarrow\beta$ 転移)の強度が極度に弱くなつていた。このようなわけであるから, 既報の石英粉末の X 線回折強度が約 0.5 ミクロン以下の粉末において著しく弱くなつたのは当然の結果である。

結局, 石英は或る程度の大きさの粉末粒子または塊であるときは, 機械的外力が加えられると巨視的な弱点が割れ

を生ずる原因となり、従って不規則に割れるのが普通であるが、粉末粒子が微細になると1個の粒子内には巨視的弱点というものもはや存在しなくなり、構造(結晶構造)上の弱線(弱面)すなわち特定の原子面(格子面)に沿って割れ易くなる傾向をもつものと思われる。石英の場合特に結合力の弱い原子面は存在しないと思われるが、多少割れ易いと考えられる面がないとはいえないであろう。そしてその原子面は(1011)面である可能性が強いのではないかと考えている。この点については更に高分解能の電子顕微鏡によって再検討する必要があると思っている。

以上のようなわけであるから、微細石英粉末粒子(NaOH処理)の生体に対する毒性が仮に低いという結果を得たとしても、それを単純に石英粒子が小さいということのみに対応させて考えるのは不合理であって、0.1ミクロンとか0.5ミクロンというような微細粒子では粉碎の場合に生じた構造乱れのあること——それは磨砕による粒子表面層のみの構造乱れと多少事情を異にする——を考慮すべきであろう。

磨砕リンケイ石の連続加熱X線分析による研究

林 久人

天然のシリカ鉱物はほとんど石英の状態で産出する。しかし工業的にはむしろ高温型変態の方が重要であり、その転移関係は学術的に大きな意義がある。近年高温高压実験の急速な進歩と共に数種のシリカの新相が確認された。また耐火物、ガラス、セメント等の鉱物化学工業の発達に伴って種々のセラミック製品が生産されている。これらの問題の基礎的研究として焼成工程で常にクリストバル石、リンケイ石の形成があり、石英、リンケイ石、クリストバル石の問題となるが、この三者の混合物の定性、定量はX線分析による方法しかない。リンケイ石、クリストバル石は石英と異なり、化学組成、屈折率、結晶格子の積み重なりによりポリタイプがある。

前年度の研究で石英以上に有害であるとされているリンケイ石の磨砕による表面構造変化があることが明らかになった。すなわち磨砕したリンケイ石はX線回折強度が破碎したリンケイ石より全体に低下し、4.31 Å, 4.10 Å, 3.83 Åの回折の相対強度比が変化し、更に新しい回折線が現われ、赤外線吸収スペクトルでも磨砕したリンケイ石は950cm⁻¹に新しい吸収が認められ表面にmodified layerが存在する。今年度はこれを更に進め、破碎リンケイ石と磨砕リンケイ石のX線回折線の差が結晶構造変化に基づくものであるか否かを連続加熱X線分析、赤外線吸収スペクトル測定により検討した。

連続加熱X線分析の結果では、破碎リンケイ石は常温で4.31 Å, 4.10 Å, 3.83 Åの3本の鋭い回折線の相対強度は4.10 Å > 4.31 Å > 3.83 Åの順に小さくなる。この強度の順は加熱処理後も変化はない。3.83 Åの回折線は140°Cで3.82 Åのやや幅広い回折線になり、190°C, 500°Cでは3.85 Åの鋭い回折線となる。また常温で2.488 Åの回折線は144°Cで2.514 Åと2.501 Åに頂点を持つbroadな回折線となり、190°Cでは2.514 Åのやや非対称な回折線となり、500°Cでは2.521 Åの鋭い回折線となる。また常温で見られた超格子に基づくと思われる回折線のいくつかは500°Cに加熱すると消滅する。

試料1grを10時間磨砕したリンケイ石は常温では4.35 Å, 4.13 Å, 4.07 Å, 3.88 Å, 3.83 Åの回折線が20~25°(Cuk α: 2θ範囲)に見られ、そのうち4.37 Å, 4.13 Å, 3.85 Åの3本の回折線の相対強度は4.37 Å > 4.13 Å > 3.85 Åの順に小さくなる。またこの強度の順は加熱処理後も変化がない。連続加熱実験を行なうと、常温で3.83 Åの回折線は非対称な幅広い回折線で3.88 Å付近に肩を持つが90°Cでは3.85 Å付近の非対称な幅広い回折線に140°Cに加熱すると3.87 Åの幅広い回折線に190°Cに加熱すると3.87 Åの鋭い回折線に、540°Cでは3.88 Åの鋭い回折線になる。また常温で2.501 Åの非対称な回折線は90°Cでは2.515 Åと2.501 Åに頂点を持つ回折線になり、140°Cに加熱すると2.522 Åに頂点を持つ非対称な幅広い回折線となり190°Cに加熱すると2.529 Åの非対称な回折線となり、540°Cに加熱すると2.529 Åの鋭い回折線となる。また常温で見られた超格子に基づくと思われる回折線のいくつかは540°Cに加熱すると消滅する。

赤外線吸収スペクトルは磨砕したリンケイ石は3400 cm⁻¹と950 cm⁻¹に吸収があるが、これをNaOHでリーチすると950 cm⁻¹の吸収が消滅する。

次に屈折率を測定すると破碎したリンケイ石はNo=1.478, NE=1.480であるが、磨砕したリンケイ石は粒子の表面に部分的に薄い皮膜状に屈折率が最大1.480, 最低1.4555~1.4564の物質が観察される。

以上の結果から磨砕によりリンケイ石の表面に光学的に異方体が形成されるが、リンケイ石のSi-O四面体の基本構造の積み重なりには余り変化がなく、わずかな幾何学的な変位があり、その結果として破碎リンケイ石と磨砕リンケイ石とのX線回折線の差として表われたものと考えられる。

表面の異なる石英粒子を貪食した細胞の形態学的変化

坂部 弘之 奥 貴美子 河合 清之
清水 聡子

既に、石英粒子のラット腹腔内単核細胞に対する毒性が、粒子の表面の性質により異なることは既に報告したが、今年度は更に培養単核細胞に表面の物理化学的性質を異にする、等粒度の石英粒子を与えた時の細胞の形態学的変化を電子顕微鏡により追跡した。即ち0.05 μ以下の石英粒子で、十分磨砕したものと、その表面層をアルカリ処理したものと二種類を、培養ラット腹腔内単核細胞に投与し、2時間後及び4時間後に観察した。磨砕石英では4時間迄の観察では石英粒子は集団として貪食されるが、細胞はさした変化はうけない。しかしアルカリ処理した石英粒子では2時間後既に貪食腔胞膜の破壊がおり、石英粒子の細胞質内侵入が見られる。4時間後には変化は更に進行して、細胞質の固有構造は失われ、浮腫状となり、細胞膜の障害も見られるようになる。

表面の異なる石英粒子の単核細胞に対する影響について

奥 貴美子 安川美恵子

1) 単核細胞内のアミノ酸、蛋白質及び核酸系の変動について

細胞崩壊機作の一つとして、細胞内物質が細胞膜の変性のため細胞外へ流出する事を考えて実験を行なった。即ち、アルカリ処理石英及び100時間磨砕石英を夫々粒度0.5~2 μとし、これら石英をラット腹腔内単核細胞と試験管内に37°Cでincubateし、30, 60, 120分後遠沈し、細胞部分と上清部分にわけ、各々について、細胞数、蛋白量(ネスレル法)、アミノ酸量(ニンヒドリン法)を測定すると共に、過クロール酸を用いSchmidt-Thanhauser法による核酸分割を行ない、酸溶性分割、RNA分割及びDNA分割について、オルシン反応、デフェニールアミン反応によって糖を、紫外外部吸収によってBaseを、Allenの方法によって、総燐量及び無機燐量を測定した。

細胞数と石英量の関係は、アルカリ処理石英を加え1時間37°Cにincubateした場合、単核細胞のtetrazolium還元能を50%低下し、100時間磨砕石英では変化を起さない量即ち、2×10⁷個の単核細胞に夫々の石英800 rを加える条件とした。

得られた結果を総括すると、100時間磨砕石英を加えた群では、これら物質の変動に对照群との間に殆んど変化が認められない。一方、アルカリ処理石英を加えた群においては、細胞内蛋白量アミノ酸量、RNA量、DNA量は2時間までに20%以内の減少にとどまり、細胞数の減少度と一致している。しかし、酸溶性分割におけるオルシン反応性物質は、30分で35%、1時間で約50%の減少が認められた。

紫外外部吸収においても、260 mμの吸光度の減少が認められると共に260 OD/230 ODにおいて、对照群及び100時間磨砕石英添加群においては、約2を示すが、アルカリ処理石英添加群では約1.5を示す。又最大及び最小吸収の位置も对照及び100時間磨砕石英添加群では最大260 mμ, 最小235 mμを示すのに反し、アルカリ処理石英群では、最大270 mμ, 最小245 mμを示した。有機燐量の変動も、糖の変動に略々一致している。

これらの所見を総合して考えると、アルカリ処理石英による単核細胞の作用機作は、他の細胞崩壊にみられるような細胞膜の変性による細胞内物質の流出によるのではなく、蛋白質、アミノ酸、RNA量の減少は、細胞崩壊による結果として考えられた。アルカリ処理石英によって酸溶性分割のnucleotideに、変性若しくは分解が起るのではないと思われる。

なお、このnucleotideの減少は、添加した粉末量との間に直線関係が存在した。又、テトラゾリウム還元能を50%阻害するのに要する石英量と、本物質を50%減少せしめるのに要する石英量は等しい値を示した。

2) 単核細胞の酸溶性分割のカラムクロマトグラフィーによる分析について。

1) の実験から、アルカリ処理石英が単核細胞の酸溶性分割におけるnucleotideに何らかの変動を与える事が認められたので、この詳細を追求するためHuribertらの連続稀釈溶出法をセミマイクロ化した方法を用い、単核細胞の酸溶性分割nucleotideを分別した。即ち、単核細胞を5~7×10⁸個集め、これにアルカリ処理石英及び100時間磨砕石英を夫々20 mgを添加した群及び对照群を37°C 1時間incubateした後、遠沈し冷過クロール酸をもって、酸溶性分割を抽出し、メチルロートを指示薬とし、KOHで中性化したものを資料とした。

結果は、単核細胞の酸溶性分割には、シチヂン-1-リン酸、アデノシン-1-リン酸、ディフォスホピリジンヌクレオチ

ド、グアノシン-1-リン酸、ウリジン-1-リン酸、アデノシン-2-リン酸、グアノシン-2-リン酸、ウリジン-2-リン酸、アデノシン-3-リン酸、ウリジン-3-リン酸、グアノシン-3-リン酸の11種の nucleotide が含まれている事が判明した。単核細胞におけるこれら nucleotide の割合は肝細胞等よりアデニン系 nucleotide の量が多い事が特徴的である。

アルカリ処理石英を添加した群においては、アデニン系 nucleotide 特に ADP 量の減少が顕著に認められた。

この現象と細胞機能との問題は今後の研究課題としたい。

3) 石英によるテトラゾリウム還元能の低下に及ぼすアデニン系物質の影響

2) の実験から、アデニン系 nucleotide の減少がアルカリ処理石英添加群に認められたので、この作用機作を知る一つの方法として、アデニン系物質を添加して、アルカリ処理石英によって低下した tetrazoluim 還元能が回復するかどうかを検討してみた。

結果は、アデニンのみの添加では回復しないが、アデニン+イノシン、又は ATP の添加で約 85%、ADP の添加で 60% 位まで回復する事が認められた。

単核細胞の石英によるテトラゾリウム還元能の低下の本態に対して更に研究を進めたいと考えている。

フォルマリン固定で製作したラッテ肺薄片の屈折率について

浜田 晃

測定に供試したラッテ肺はじん肺動物実験のコントロールのものでフォルマリン固定し定法通り製作した無染色標本である。又屈折率の測定には偏光を用いネガティブの位相差像を利用した。測定結果は第1表の通りである。測定に用いた浸液はアルファモノクロルナフタレンを主体とするもので分散による発色状態を血管の筋組織について示せば第2表の通りで、整理番号5の液浸にて著明な平滑が組織上に現われた。よってこの時の屈折率値を第1表の整理番号1の欄に入れた。

粉末試料を検鏡する場合に被検物が石英(屈折率約 1.549)とアルカリ長石(屈折率約 1.520)から成りサイズが 0.5~3 μ であると、石英粒子の確認に困難を来す事実をここで思い合わせると、屈折率値がアルカリ長石に近いこの肺組織中で石英粒子を見出すことは大へんむづかしいと想像できる。このことは石英粒子のみならずほかの鉱物(屈折率領域が石英に近いもの)についても同様である。

以上の実験によって、フォルマリン固定で製作したラッテ肺薄片中の鉱物質粉じんを位相差法(暗視野法を含めて)にて検鏡することは適当でないと判明した。一方石英粒子の水中懸濁液ではほぼ 0.5 μ のサイズ迄確認できる事実があるのでフォルマリン固定によらない組織の屈折率領域を測定してこの問題を再検討したい。

第1表 組織の屈折率

整理番号	組織名	屈折率(概略)	備考
1	血管の筋組織・其の他	1.5394	同一組織の内外、屈曲部などしばしば光学的方位を示し、又著明な屈折率差あり。
2	リ球 ンバ 核	1.5497	3~4 μ ミクロン大。細胞形質少なく核大きく円形ないし卵円形の新鮮な感じのものについて測定。
		1.5132	
3	間細 質胞 核	1.5527 —	4~6 μ ミクロン大。濃縮状の核がしばしば出現しているのでこれらの測定値は不定。

第2表 血管の筋組織の色

整理番号	屈折率(自然光)	中心部	辺縁部	備考
1	1.5229	微 暗 黄	微 白	凹凸あり
2	1.5282	微 暗 赤	微 黄	"
3	1.5324	暗 赤	微 赤 黄	"
4	1.5362	" (増大)	" (減少)	平滑化
5	1.5394	紺 青	微 暗 赤	著明な平滑化

塵肺の肺内鉱物の分析 (2)

特に鉱物の定性分析法に対する検討

林 久人 坂部 弘之

肺組織をホルムアミドで分解すると、ある種の粘土鉱物はその(001)のX線回折線の位置が変化し、粘土鉱物の判定を困難にする。またX線分析には変化が表われないが赤外線吸収スペクトルに変化が表われるものもある。肺組織の分解により鉱物の変質を出来るだけ少なくするように、肺組織を過酸化水素により湯煎器上で長時間かけて徐々に分解し、塩酸で洗滌し、超遠心分離器により分離した。この洗滌法によると、炭酸塩鉱物や沸石類またある種の粘土鉱物は分解または変質する。それ故あらかじめ肺内鉱物の光学性を検討し、炭酸塩鉱物、沸石類の存在の有無を偏光顕微鏡による観察を行なう必要がある。肺組織中の粘土鉱物の場合は光学顕微鏡により鉱物種を決定することは通常不可能に近い。またアルカリ洗滌を長時間行なうと、ゲル状物質が沸石様鉱物を新しく形成する。このため予備実験として各種の粘土鉱物に薬品処理および加熱処理を行なった試料のX線分析および赤外線吸収スペクトル測定を行なった。

X線回折では緑泥石、モンモリロナイト、パーミキュライトの(001)の反射はいずれも 14~15 \AA にある。最近の研究によるとこの種の鉱物には複雑な混合層鉱物と考えられるもの、また上記のいずれとも判定のつかない中間種鉱物がある。またカオリン鉱物の(001)の反射と緑泥石、パーミキュライトの(002)の反射はいずれも 7 \AA 付近にあり、特に鉄を多く含む緑泥石、パーミキュライトとカオリン鉱物との判定さえ出来ないことがしばしばある。塩酸処理を行なった緑泥石、パーミキュライトのX線分析を行なうと、塩酸の濃度、処理温度、処理時間、粘土鉱物の結晶度の差異と関係を持つが徐々にそれらの構造が崩壊し、最後には amorphous gel となる。塩酸処理を行なった緑泥石、パーミキュライトの赤外線スペクトルはX線分析と同様に最終的には amorphous gel の持つ赤外線吸収スペクトルと類似する。

一般に層構造珪酸塩鉱物の結晶格子中の OH による赤外線吸収スペクトルは 3600~3700 cm^{-1} に吸着水による吸収スペクトルは 3400 cm^{-1} 付近に存在する。この範囲で各種粘土鉱物の吸収スペクトルを精密に検討すると或る程度の定性、定量を行なうことが出来る。特にX線分析で判定が困難であったカオリン鉱物と緑泥石、パーミキュライトとの判定は容易であり、特にカオリン鉱物は同質異像であるカオリナイト、デッカイト、ナクライト、ハロイサイトを容易に判定することが出来る。すなわち赤外線吸収スペクトル測定は粘土鉱物の OH の吸収に着目することにより或る種の粘土鉱物の同定の一補助手段になる。

層構造珪酸塩鉱物中に存在する OH の構造的研究を進めると必然的に加熱処理を行なった粘土鉱物の赤外線吸収スペクトルの測定に進む。従来粘土鉱物の加熱による相変化は示差熱分析、加熱物のX線分析により研究されて来たが、我々は示差熱分析、連続加熱X線分析のデータと対応して加熱処理後直ちに Nujol 中に入れた試料の赤外線吸収スペクトルを検討し加熱処理に伴う各粘土鉱物に特有な相変化を追跡した。

以上の結果から肺組織中から肺内鉱物を分離し、その組成を判定するためには、100 $^{\circ}\text{C}$ 以下で過酸化水素処理を行ない、偏光顕微鏡により炭酸塩鉱物、沸石類の有無を検討し、洗滌には 1/10~1N 塩酸を用いて採集する。この様にして採集した肺内鉱物の組成を判定するにはX線分析、連続加熱X線分析、示差熱分析、赤外線吸収スペクトル測定を総合し検討する方法を確立した。

塵肺の肺内鉱物の分析 (3)

特に鉱物の定量分析法と実例

林 久人 坂部 弘之

試料は粉塵曝露の経歴の明らかな病理標本を用いた。それらの職業は日本の主要銅鉱山の作業員、某製鉄所の炉材焼成工および都内の石工の3つに大別され、それらの職業に従事していた年数は6~24年である。採集出来た肺内鉱物の重量は 0.004~0.323 gr. という極く微量であるので系統的な分析法を試料の量に応じた方法を採用し、鉱物組成の定性および定量分析を行なった。

前年にひきつづき粉塵曝露の経歴の明らかな塵肺症の認められる病理標本につき肺組織の分解により鉱物の変質をさせずに採集し、塵肺症患者の肺中の鉱物組成および粒度分布などの知見は塵肺症の病因と対策を追究するために必要である。この目的のために肺内鉱物の採集法および組成の定性分析法の基礎的研究を行なった。

前報で確立された肺内鉱物の採集法および定性分析法により塵肺症の認められる肺組織の固定標本から肺内鉱物を採集し、X線分析連続加熱X線分析、赤外線吸収スペクトル測定により肺内鉱物の組成分析を行ない、その結果を用いて肺内鉱物の定量分析法の研究および21の試料について定量した。

定量分析法は内部標準試料として水箴により粒度を分別した方解石を用いてX線分析と赤外線吸収スペクトル測定を行ない、また磷酸法により石英を定量した。

某金属鉱山従業者の1例を示すと肺内鉱物のX線回折線は10.1 Å, 7.2 Å, 5.01 Å, 4.48 Å, 4.27 Å, 3.72 Å, 3.35 Å……付近にあり、連続加熱X線分析の結果は600°Cに加熱すると7.2 Åの反射が消滅し他の回折線は900°Cまで残存する。また赤外線吸収スペクトル測定の結果は3600 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 780 cm⁻¹, 690 cm⁻¹に吸収が見られる。これらの事実から石英、雲母、カオリン鉱物、長石類の存在が認められる。また肺内鉱物中の石英の含有量はX線分析、赤外線吸収スペクトル、磷酸法によると46~50%である。今回取扱った標本は6例の某金属鉱山と1例の某金属鉱山の従業者であるが、鉱床学的に見ると両鉱山とも日本の主要銅鉱床の同一種に分類され、地質学的に類似した地層中に存在するので、肺内鉱物の鉱物組合せは石英、雲母(鉱床母岩の変質作用の鉱物学的研究によれば絹雲母と考えられる)カオリン鉱物である。肺内鉱物中の石英の含有量は41~66%である。乾燥肺組織中の肺内鉱物の重量パーセントは1.4~19%で個体差が著しい。

2例の炉材焼成工の場合はX線分析により4.31 Å, 4.27 Å, 4.10 Å, 4.08 Å, 3.72 Å, 3.35 Å……付近に回折線があり、赤外線吸収スペクトルは1160 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 780 cm⁻¹, 690 cm⁻¹に吸収があり、石英、リンケイ石、クリストバル石、長石類の存在が認められる。この鉱物組合せは炉材焼成過程に形成される鉱物組合せと同じである。2例の肺内鉱物の石英の含有量は50~60%である。

石工の場合は1例であるが、肺内鉱物のX線回折線は9.2 Å, 6.4 Å, 4.51 Å, 4.27 Å, 4.05 Å, 3.78 Å, 3.27 Å, 3.47 Å, 3.36 Å, 3.24 Å, 3.21 Å……付近にあり、赤外線吸収スペクトルは3600 cm⁻¹, 3400 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 780 cm⁻¹, 720 cm⁻¹, 690 cm⁻¹に吸収があり、石英、長石類、クリストバル石、雲母類の存在が認められ、石英の含有量は30~40%、長石類の含有量は34~36%である。また乾燥肺組織中の肺内鉱物の重量パーセントは右肺上部、右肺リンパ線部分、右肺下部の順に減少する。一般に肺上部の方が肺下部よりも鉱物の沈着が多い。

この様に極く微量の肺内鉱物をX線分析、連続加熱X線分析、示差熱分析、赤外線吸収スペクトル測定などの方法を組合せ、また磷酸法を利用することにより鉱物を定量することが出来るが、試料を破壊させたり消耗させることなく定量分析を行なうためには、試料の量、鉱物組成に応じた分析法によらねばならない。この意味で今後は微量の試料の化学組成を定量するために、微量化学分析、蛍光X線分析の方法を確立する必要がある。

高温における珪酸塩融体の粘度

島津 正司

珪酸塩の溶融体(液相)と急冷によって生ずるガラス(固相)との構造の対応性を検討する目的で、まず液相における化学組成と粘度との関係を求める計画を立てた。液相が急冷される場合、晶出することなくそのままガラス化するとすれば液相と固相との構造は1:1の対応を示す筈である。従って液相における一連の化学組成と粘度変化との関係を知られば液相構造の大局的な差異を推測することができ、また対応する固相の構造の知識を深めることにもなるであろう。実際には化学組成によってガラス化し易いものと、逆に失透し易いものがあり事情は複雑であり、正確な考察を行なうには相当多数のデータを必要とするとはいうまでもない。

本年度は測定装置の製作に多くの時間を要したので、粘度測定データを十分に得ていないが、中間報告として今迄に得た結果の概要を述べる。

測定方法には種々あるが、経済的その他の理由により球体引上式天秤型粘度計を使用した。この装置はストークス粘性抵抗式が基礎原理となっている。

測定した化学組成はCaO-Al₂O₃-SiO₂系の一部分であって、CS, C₂AS, CAS₂を端成分とする3角形成分図表上、3角形の各辺に沿って組成を変化させ粘度を測定した。測定温度は大略1500~1350°C(50°C間隔)である。

同一化学組成においては温度が高い程粘度の低いことはいままでの間。同一温度における組成変化に対する粘度変化率はC₂AS→CAS₂系が最も大きく、次にCS→CAS₂系が大きく、CS→C₂AS系では組成が変化しても粘度に大差を生じなかった。矢印の右側の成分に富むにつれて粘度が大きくなった。換言すると、CaO成分が少なくなるにつれて粘度が増大する傾向がある。データが不足しているので明言できないが、CaOの重量百分率が一定であるときは、SiO₂とAl₂O₃との組成比が変化しても粘度に大差がないという傾向がある。この傾向が正しいと仮定すると、液相におけるSiとAlとは構造の特性を支配する場合に等価的な役割(幾何学的に)を演じている可能性が強いと予想される。このことは結晶珪酸塩においてSi-O 4面体のSiの一部をAlで置換している例と対応させて考えると興味深い。

粘性の活性化エネルギーはEyringの絶対反応速度式によって求めうるが、これらの点については検討中である。(本研究は東京工業大学において行なったものである)。

沸石凝灰岩について

島津 正司

凝灰岩にはいくつかの種類のものがある。そして大谷石粉塵の如く塵肺を惹起するらしく思われるものもある。山形県に産する凝灰岩を岩石顕微鏡、X線回折、化学分析などによってしらべた結果次のことがわかった。主要成分鉱物はClinoptilolite(沸石種)であって、その他、石英、長石、オパール、モンモリロナイト、セリサイトなどを含んでおり、沸石の純度のよい試料ではclinoptiloliteが約90%位占めている。岩石組織を顕微鏡的に観察するとこの沸石粒子(結晶)の間隙をオパールで充填しており、沸石粒子の大きさは数ミクロン~数百ミクロン程度である。他の副成分鉱物粒子の大きさは種類によって特に異なることなく数ミクロン~数十ミクロン程度であって均一的に散在している。未変質の長石は殆んどなく長石の形状をとどめてモンモリロナイトやセリサイトに变化しているものも認められた。化学分析の一例を示すと(沸石純度のよい試料)、SiO₂ 66.97, Fe₂O₃ 1.16, Al₂O₃ 11.40, TiO₂ 0.12, MnO 0.01, CaO 2.02, MgO 0.65, K₂O 3.28, Na₂O 0.50, FeO 0.18, H₂O(-) 6.50, 灼熱減量6.80%(H₂Oを除く)であり、一般のclinoptiloliteに比べてK₂Oが多い点の特長である。加熱処理すると約200~300°Cで大部分の構造水を失ってしまう。また骨格構造は約700°Cまで保存されるが微細構造は500°C程度で明らかに变化する。900°Cでは沸石は完全に分解し非晶質化し、約1225°Cで溶融し始める。この試料中の鉄分は1000°C 30分焼成によってFeO 0.06, Fe₂O₃ 1.40%, 1300°C 10分焼成によってFeO 0.32, Fe₂O₃ 1.11%に変化した。1000°C焼成物の薄片を顕微鏡すると非晶質化した沸石はさほど褐色を帯びていないが、モンモリロナイト、セリサイトと思われた粒子が濃褐色に変化していることから、上記分析における鉄分は沸石に因るよりも不純鉱物に因るものと想像される。塩基交換容量は140~150 me/100 g程度。この凝灰岩を放射性物質廃液の汚過剤に用いることを考えるのも難しくはないであろう。

高炉鉱滓について

島津 正司

熔鉱炉から出滓された鉱滓(スラッグ)は冷後、破碎・粉砕されて鉄道路線の敷石(パラス)にされたり、軽量骨材としてコンクリートの原料とされたり、セメントの原料とされたりする。このスラッグは冷却条件によって多少異なるが、晶出した主要成分は殆んどmeliliteである。岩石顕微鏡で観察すると、melilite結晶片の大部分は中心部から周囲にかけてzoningをしており、中心部程複屈折が高く周辺部は極めて複屈折が低く、中心部程 gehlenite 成分に富み周辺になるにつれてakermanite成分に富む傾向をもっていることがわかる。急冷(水冷)されたものではガラス相に富むが、徐冷(放冷)されたものでは殆んどガラス相がなく、melilite以外に非常に微細な数種(?)の結晶粒が石基部をなしている。この微細粒子が何であるか判定し難いがpseudo-wollastonite(α-CS), dicalcium silicate(β, γ-C₂S)その他であるらしい。スラッグの化学組成は大略SiO₂ 30~40%, Al₂O₃ 10~15, CaO 35~45, MgO 3~5, S 1~3, Fe₂O₃ 0.3~2, MnO 0.2~1.5 その他TiO₂等。

粉塵として種々の仕事場に発生するものではないが一応調べてみた。

フライアッシュについて

島津 正司

フライアッシュは微粉炭を燃焼させるときにできる石炭灰の一種である。大体、石炭を約88μ以下に微粉砕し、圧搾空気とともに微粉炭バーナーによってボイラーの燃焼室に吹込み燃焼させる。燃焼室の温度は1400°C以上に達するために石炭の灰分は溶融して微小部分は大部分球状となり、燃焼ガスと共にボイラーチューブ、スーパーヒーター、エコノマイザー、エアヒーターなど通過し集塵装置を経て煙突に導かれる。灰分はいくつかの場所で採取されるが、一部は煙突より飛散する。集塵装置では約40~50%捕集され灰分粒子は球状を呈していて0.5 mm以下数ミク

ロン乃至零点数ミクロン程度。煙突から飛散する灰分粒子の大きさも大略同様で結局捕集されない量として 8~12% 程度であるという。フライアッシュを化学分析すると SiO₂ 50~60, Al₂O₃ 約 25, Fe₂O₃ 5~9, CaO 3~6, MgO 1~2, SO₃ 0.4~0.5, H₂O (水分) 0.2~0.3%, 可溶成分 (SiO₂ 25~30, Al₂O₃ 11~17%)。フライアッシュは球形, 楕円体形, 角ばった形のものがある。細かい粒子程球形のものが多い。色は透明, 灰白色, 黒色などがある。不完全燃焼したものでは炭素分が含まれて黒色を呈す。フライアッシュは決して同一の化学成分の粒子ばかりではないと思われ, 物理的にも化学的にも性質の異なる粒子の集合体である。しかし, 一定条件で運転されている火力発電所より得られるものでは品質が比較的均一である。

肺内のエアロゾル沈着に関する研究

野崎 互右 坂部 弘之

a) 均一粒径エアロゾル発生系

LaMer の装置により Triphenyl phosphate 及び paraffin の均一粒子を発生する方法を完了した。この方法により 0.5~3 μ 迄の range では均一粒度のものが得られる事が判った。

b) エアロゾルの濃度測定

光電管式チンダロメーターにより time lag なしに吸入前後のエアロゾル濃度を連続的に記録する装置を完成した。

c) 全吸気量と毎秒吸気量の変化の測定

pneumotacograph によることにした。

d) 全呼気量と毎秒呼気量変化の測定

同じく pneumotacograph を使用する事にした。

e) 呼気中の CO₂ の濃度の連続記録

Capnograph を用いる。

f) マウスピース

この研究は tidal volume (呼吸換気量) に制限を受け測定系の気積が大きいとこれが死積となって現われ測定精度が低下する。この理由に基づきマウスピース前後の粉じん濃度測定器は実験に適するものを試作した。これは数種の測定器を取付け, 呼気, 吸気両バルブが互に誤動作のない範囲内で最小の気積にとどめる事に成功した。更にマウスピース内における圧力の位相を検出し呼吸のポジションを各記録紙にマークさせる位相検出装置を試作した。

実験の進行に伴ない本研究に適する気積の少ない呼吸流量計の必要を感じ, これについての試作研究を予定している。

ニトログリコール中毒の研究 (IV)

諏訪広一郎(関東労災病院内科) 佐藤 光男
長谷川弘道 坂部 弘之

Hb の酸素親和性の増大にもとづく組織への酸素供給量の低下, 筋肉への N/g の影響及びダイナマイト製造工場従業員にみられた心電図の多様性変化(但し N/g 中毒の診断にはさして助けになっていない程度である)等から, 心機能に及ぼす N/g の影響を心電図学的にはっきりさせようと考えて, N/g を与えた家兎の心電図を第 I, II, 及び III の肢誘導についてしらべた。このとき同時に Met-Hb 量, 赤, 白血球数, 血清蛋白量, ヘマトクリット Hb 含量, 網状赤白血球数の変化も 1~2 時間単位で追求した。心電図の時間的変化の様相は個体によって差があるが, 主として T の低下, 2 相性, 及び ST の低下, 不整脈等であったが, 非常に顕著なのは T の低下であった。この変化は

空气中浮遊粉じんの呼吸機能に及ぼす影響を研究するに当たり, 呼吸を行なった際肺内に沈着する粉じん量はエアロゾルの濃度, 粒径, 及び呼吸状態等との様な関係をもつかという問題に対し, 先ず均一粒度の粒子を用い口腔より肺胞迄を総括した「全沈着」の正確な測定法を確立する事を当初の目的とした。

0.2~0.3 g/kg のニトログリコール (N/g) を兎に与えたときの Hb の酸素親和性, カタラーゼ活性, 血液中の遊離 N/g, 硝酸イオンの推移, 及び in vitro における N/g の筋のアクトミオシンに及ぼす影響については, すでに第 1, 2, 3 報として産業医学会, 所報及 J. Biochemistry に報告した。

N/g の投与後 4~5 時間で最高に達し 24 時間目にはもとの状態にもどった。但し形成された Met Hb 量との間には関係はないように考えられる。こうして 3 日間投与をつづけた家兎について, 1 日間をおいて, 低酸素試験 (10% の酸素) をしたところ, ST, T の低下等がみとめられるので, N/g による心筋障害は直ちに消え去るものではないように思われる。

他の注目すべき現象として赤血球数の変化があげられる。赤血球数は N/g 投与後 5~6 時間で 500 万から 200~300 万まで減少, ついで回復するが, この回復速度は異常に速く時には 1 時間に 50 万近くもふえることが度々観察された。この原因については目下探究中である。

さきに当研究所の吉川氏によって, マウスについて N/g の致死量がしらべられたが, CuSO₄ をあたえると動物を生きのびさせることが出来たと報告されているので, 家兎について, 心電図学的に CuSO₄ の効果を調べたが, 結果は否定的であった。ただ, CuSO₄ 1~3 mg/kg を N/g 投与 1 時間前にあたえておくと, CuSO₄ をあたえない対照群では, 多量の MetHb が形成されるに反して, CuSO₄ を与えた群では, 対照群の 1/5~1/2 位しか MetHb は形成されなかった。

なおこの一連の実験から, N/g 投与後 2~4 時間で形成された約 60% の MetHb がその後 4~5 時間で完全に消失することから, 血液の MetHb 還元能は非常に大きいことが判った。この還元能の大きさはヒトについては, まだしらべてないが, 家兎と同程度の大きさをもつものと考え, N/g 取扱作業者に MetHb の検出出来なかったことも首肯出来る。

ニトログリコール中毒の研究 (V)

長谷川弘道 佐藤 光男 坂部 弘之
諏訪広一郎(関東労災病院内科)

N/g を生体に与えると, 大量の MetHb が生成することが認められたが, このことは in vitro でも実証された。さてこの MetHb 生成の機作はどのようなものであろうか。

家兎血液から調製した Hb 溶液に, 種々な酸素圧下で, N/g を加えると, MetHb が出来てくるが, その初速度は空気中では最小であり, 酸素圧が少くなると増大し, 30°C, pH 6.8 では, HbO₂/Hb+HbO₂=50% のとき最大となり, 以後減少する。そして空気中でも, また 2.5% の酸素を含む N₂ 気中でも d[MetHb]/dt=k[N/g][ΣHb] に従って MetHb が出来ることがわかった。しかし空気中では k の温度変化から算出される活性化エネルギーの値は 20 kcal であり, 一方 2.5% の O₂ を含む N₂ 気中では 11 kcal であった。従って還元ヘモグロビン (red Hb) の方が HbO₂ よりも容易に MetHb になることが判る。しかしこのことは HbO₂/Hb+HbO₂=50% のとき MetHb になる速度が最大になることの説明にはならない。

一方 pH 6.8, 37°C において Hb に N/g を加えると NO₃ の生成が認められるが, この NO₃ 生成の速度は MetHb 生成速度に比例し, 且空気中でも, 2.5% の O₂ を含む N₂ 気中でも 100 々の Hb 分子が MetHb にかわり, 7~8 分子の N/g が NO₃ にかわりることが判った。従って Hb が MetHb になるときに N/g は NO₃ にかわり, この NO₃ 生成反応は酸素の有無に関係しないものと考えてよいようである。すなわち N/g が NO₃ になるときに O₂ を必要とするより Hb が MetHb になるときに O₂ を必要とする方が自然である。従って Hb が MetHb になる機作は



但し red Hb は HbO₂ よりも容易に Hb' に変わり得るものとする。そして酸素が充分なときは反応 (1) 及び (3) によって進行し律速段階は反応 (1) であり, また酸素の少いときには反応 (2) 及び (3) によって進行し, 律速段階は反応 (3) であると考え。

上記の反応モードが正しいものならば, 酸素のなるべく少い状態で反応 (2) のみを進行させそして Hb' の生成量が充分量に達したときに, 酸素を導入すると, Hb' は速かに Met Hb にかわり以後反応は反応 (1) が律速段階となって進行する筈である。この考えに従って実験したところ, 空気を導入すると, 多量の Met Hb が瞬間的に生成し, その後ゆっくりと, 反応 (1), (3) によって Met Hb が生成することがたしかめられた。よって上記の反応モードは正しいことがたしかめられた。なおこのモードから算出される d/dt [Met Hb] は酸素量に関する項が N/g 濃度に関する項よりも大きいという条件で実験式に一致する。

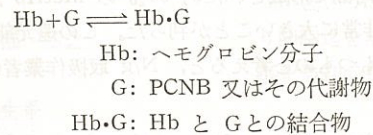
また Hb がすべて Met Hb になった後でも NO₃ の生成がみられるが, その速度は Hb が Met Hb にかわり

きのそれとくらべてごく小さい。また血清中に N/g を加えても NO₃ 生成はおこらないので、N/g を分解する酸素が赤血球中に含まれていることがわかる。

PCNB 中毒の実験的研究 (II)

長谷川弘道 佐藤 光男

前年度の研究は家兎に 0.5 g/kg の PCNB を投与したときのメトヘモグロビン、カタラーゼ活性、ハイツ小体、赤白血球数の推移及びヘモグロビンの機能的変化すなわちヘモグロビンの酸素親和性の変化をしらべたもので、その結果は4月の産業医学会、10月の生化学会に発表、38年1月に J. Biochemistry に投稿したが、その論文の主題は従来 PCNB 中毒において重要視されていたメトヘモグロビン、ハイツ小体とは別にヘモグロビン分子に PCNB 又はその生体内代謝物が結合することによってひきおこされるヘモグロビンの酸素に対する親和性の低下であった。この現象は



によって説明された。

正常ヘモグロビンの酸素飽和曲線は一般に

$$\frac{\text{HbO}_2}{\text{HbO}_2 + \text{red Hb}} = Y = \frac{Kp^{2.8}}{1 + Kp^{2.8}} \quad (p \text{ は酸素圧})$$

また HbG に対する飽和曲線は

$$\frac{\text{Hb} \cdot \text{GO}_2}{\text{Hb} \cdot \text{GO}_2 + \text{red Hb} \cdot \text{G}} = Y = \frac{K'p}{1 + K'p}$$

にてあらわされ、 $\text{Hb}/\text{Hb} \cdot \text{G} = a$ とおくと

$$Y = \frac{a}{1+a} \cdot \frac{Kp^{2.8}}{1 + Kp^{2.8}} + \frac{1}{1+a} \cdot \frac{K'p}{1 + K'p}$$

であらわされた。

そこで生化学的問題点は Hb·G の存在を実証することに焦点がしぼられた。そのため中毒家兎から採血、精製したヘモグロビン液 (a mM: 約 0.2~0.3 mM) のメトヘモグロビン含量 (b mM) を測定し、一方正常家兎から調製したオキシヘモグロビン溶液と、これを赤血塩で酸化してメトヘモグロビンにした溶液から a mM のオキシヘモグロビンと b mM のメトヘモグロビン溶液を夫々液層 1 cm の吸収セルに入れ、Cary Recording Spectrophotometer の対照室に設置し、これと先程の b mM のメトヘモグロビンを含む (a+b) mM の中毒家兎のヘモグロビン溶液との差スペクトルをしらべたところ 590, 570, 545, 450 mμ に極大吸収を示すスペクトルが得られた。この差は

a mM の中毒家兎のオキシヘモグロビンと

a mM の正常家兎のオキシヘモグロビンの

吸収スペクトルの差をあらわすものと考えられる。

さてこの差スペクトルはどのように考えたらよいであろうか、ホルマリン、p-クロロマーキュリベンゾエート、尿素等ヘモグロビン分子に作用してその酸素親和性に变化を及ぼす薬物を 0.2~0.3 mM のヘモグロビン溶液に働かせ正常ヘモグロビンとの差スペクトルをしらべたところ矢張り 590, 545~570 及び 450 mμ に極大吸収を示すことがわかった。但しこの際ヘモグロビン溶液の濃度が 0.1 mM 以下であったその $\Delta \log I_0/I$ は極く僅かであるためこの差スペクトルの極大吸収はみつからない (今迄一般にはヘモグロビンの吸収は 0.05 mM 以下でしらべられている)

このようにヘモグロビン分子を2つに分割するもの尿素、或いはその作用点又は結合個所の異なった薬物 (薬物の結合部位はヘモグロビンの蛋白部分) によって得られる酸素親和性の低下或いは増大したヘモグロビンについて得られる差スペクトルが非常に類似していることはヘモグロビン分子の蛋白部位を介してつながっている4ヶのヘム間の相互作用の变化がヘム部分にあらわれたものと解釈される。

このようにヘム間相互作用が、観念的なものでなく実際に光吸収スペクトルによってあらわされたことは、今迄の数学的取扱によって表現していた相互作用も直接の現象的なものにかえることによってヘモグロビンのもつ不思議なメカニズムの解明に新しい方法がとり入れられることになった。

産業中毒の診断にこうした分子論的観点から得られた結果を適用することは早期に且つ精確に診断しうるものと考

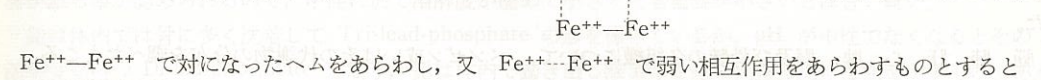
えて私共は色々な中毒についてこの方法を適用すべく準備している。

赤血塩による Met Hb 生成の機作

長谷川弘道 佐藤 光男

0.1~0.2 mM の Hb 溶液に適量の赤血塩を加えて、種々の濃度の Met Hb を含む Hb 溶液をつくる。このときの HbO₂ 量を a mM, Met Hb 量を b mM とする。一方で a mM の HbO₂ 及び b mM の Met Hb をつくって、b mM の Met Hb を含む HbO₂ 溶液と、a mM の HbO₂ 溶液と b mM の Met Hb 溶液との和との差スペクトルを Cary Spectrophotometer によってしらべたところ、両者の間には差があることが判った。このことは前者では Hb 分子内の4ヶのヘムの一部が酸化され、一部が HbO₂ の状態で残っていると、その無キズヘム部の構造が変化することを示唆している。しかもこの差スペクトルにみられる吸光度は Met Hb 含量と共に増大するが、その増大のしかたは段階的であり、Met Hb 含量 20~30, 45~60, 70~75% では夫々変化しないことは注目すべきである。

また種々の濃度に Met Hb を含む Hb 溶液についてその酸素親和性と、Met Hb 含量 との関係をしらべたところ Met Hb 含量 35% までは酸素飽和度と log pO₂ との関係は 2.8 次のシグモイドであらわされたが、Met Hb 含量 45~55% では2次のシグモイド、55~60% では酸素分圧の低いところに変化がはじめることから、赤血塩による Met Hb 生成の機作は次のように推定された。



の順序で2価鉄は3価鉄に変わっていくものと推定される。

この現象は恐らく一般的なものであろうと考えられるので、N/g 中毒、PCNB 中毒その他にみられる Met Hb 形成はこの順序に従って逐次増大していくものと考えてよいであろう。

高濃度ヘモグロビン溶液の示す諸性質について

長谷川弘道 佐藤 光男

従来ヘモグロビンについては血液比重、ヘモグロビン含量等が労働者の健康検診項目に採用され、異常者があっても再びそれら繰返すにすぎなかった。そしてヘモグロビン自身の性質の変化には全く目が向けられない。まれに酸素含量をしらべるに止まっていた。またたとえ生化学的方法を適用するにしても赤血球内のヘモグロビンは相当高濃度な状態に存在するため、稀薄溶液で得られた結果を生体に直ちに適用して考えるのは危険である。

しかし高濃度ヘモグロビンと稀薄ヘモグロビンとの性質の差は全くわかっていない。たまたま中性洗剤とヘモグロビンとの結合反応について研究中、高濃度のヘモグロビン溶液と稀薄なそれとではその吸収スペクトルに差があることに気付いたので、この点をくわしくしらべたところ興味ある事実がみつかった。

Cary 自記分光光度計の対照室に 0.2 mM のヘモグロビンを液槽 2 cm の吸収セルに入れて設置し、試料室に 0.4 mM のヘモグロビン溶液を液槽 1 cm の吸収セルに入れて差スペクトルをとり、ついで 0.8 mM のヘモグロビンを試料室に 0.2 mM のヘモグロビン溶液を液槽 4 cm の吸収セルに入れて差スペクトルをとる。この操作により 0.45 mM までは吸収スペクトルはヘモグロビン濃度に比例するが、0.45 mM 以上では 590 mμ に吸収の増大がみられる。すなわち 0.45 mM 以上になるとヘモグロビン分子は近傍にあるヘモグロビンの影響をうけてその可視部吸収帯が変化するものと考えられる。赤血球中のヘモグロビンは 15~20 mM であるからその変化は非常に大きいものと考えられる。またこの変化は大巾に温度、pH の影響をうける。

一方ヘモグロビンと酸素結合能 (PO_{2 1/2}) との関係は 30°C, pH 7.3 で (M/100 リン酸緩衝液) ヘモグロビン濃度 0.4~0.5 mM までは PO_{2 1/2} は濃度と共に急激に増大、0.45 mM 以上では除々に増加し、0.45 mM を境として PO_{2 1/2} とヘモグロビン濃度との関係に2つの直線であらわされることがわかった。差スペクトルの実験とこの酸素親和性の実験を併せ考えると、0.45 mM まではヘモグロビンは他分子の影響をうけないが 0.45 mM 以上になると他分子の影響を無視出来なくなる。しかしヘモグロビン濃度と粘度との関係は直線的比例関係にあり、従って1ヶの

ヘモグロビン分子に及ぼす他の分子の影響は粘度にまで影響するものではないことがわかる。

これ等の結果からヘモグロビンに関する実験測定を行う場合はヘモグロビン分子がお互いに影響のないようにするために 0.45 mM 以下のヘモグロビンを使用し、それ以上の濃度を使うときには必ずお互いの影響を考慮したうえで結果をみるのが必須である。

逆にこのお互いの影響を利用して中毒物質がこのヘモグロビン分子同志間の作用に如何に影響するかをみるのも興味あることである。

それと差スペクトルの実験で得られた温度が上昇するにつれてお互いの影響がつよくあらわれることは、ヘモグロビン分子内部の構造変化もある程度考慮しなければいけないかもしれない。

ベンゼン中毒の実験的研究

鶴田 寛 木村 正己 坂部 弘之

用して、これを皮下注射した時の各臓器への分布、尿中に排泄される代謝物の同定、及び骨髄中 DNA への取り込みを調べた。

(a) 脳、肺、肝、心、脾、腎及び骨髄の各組織について、ベンゼン或いはその代謝物の分布を調べたところ、肝、腎及び骨髄にはベンゼン投与量の 0.02、0.01 及び 0.02% の取り込みが認められたが、その他の組織については認められなかった。

(b) 排泄された尿中のベンゼン代謝物であるフェノール、カテコール、ハイドロキノンの経時変化量を尿を酸で加水分解した後、エーテルで抽出し、ペーパークロマトグラフにより分離し各々の区分の放射能を測定することにより追求した。ベンゼン投与後 7 時間、46 時間、70 時間後にフェノールの尿中含有量は 79.6、67.3 及び 55.5% と減少するのが認められた。これに反してハイドロキノンは 5.3、27.6、38.2% と増加し、またカテコールは 15.1、5.1、6.3% と減少した。なおこの三者以外に多数の微少区分がみつかったが、それ等は上記三者に比べて問題にならない程少なかった。

(c) 2×10^6 c. p. m の ^{14}C ラベルベンゼンを投与した家兎の骨髄を Schmidt, Thannhauser 法の変法により、0.6 N 過塩素酸可溶部、脂質部、RNA 分割、DNA 分割及び残渣部に分け、それぞれの放射能を測定したところ、残渣部のみ放射能が検出され、DNA 分割その他には全く認められなかった。そこで ^{14}C ラベルベンゼン投与量を 2.2×10^7 c. p. m に増して、DNA だけに注目して、Dounce 法により、DNA の抽出精製を行い、その放射能を測定した。得られた DNA ナトリウム塩は 17 c. p. m (骨髄全放射能の 0.8%) で、残りの 99.2% の放射能は 0.9% 食塩溶液に溶ける区分 (血液、核タンパク質を除く細胞質物質が含まれている) に存在した。この時 DNA の精製は繰返してない (収量微少のため) はっきりしたことは言えないが、まず DNA 中へのベンゼン代謝物の取り込みは起っていないと考えて、よさそうである。従って現在の段階では DNA に直接ベンゼン代謝物が働きかけると考えるより、その合成過程に影響を与えるものと考えた方が自然であろう。

(II) さきに報告したベンゼン中毒家兎に発見された正常に比べて組成の異った DNA が正常 DNA の Double strand 構造のこわれた Single strand 構造をもつものではないかと考えて 2 ミリキュリーのラジウムを 40 日間照射した家兎骨髄より調製した DNA、ベンゼン中毒家兎骨髄の DNA 及び正常家兎骨髄の DNA の三者について、次の三点について検討した。

(i) 温度、溶媒濃度 (食塩) 一定で DNA を 1.8% ホルマリン溶液中に混合した時、DNA の紫外外部吸収曲線が経時変化を起すか否か

(ii) 温度の変化によって、DNA の紫外外部 260 $m\mu$ での吸収変化が起るか否か

(iii) 溶媒である食塩濃度の変化によって、DNA の紫外外部 260 $m\mu$ の吸収変化が起るか否か、実験の結果、照射家兎骨髄 DNA、ベンゼン中毒家兎骨髄 DNA、正常家兎骨髄 DNA いずれも変化は起らず、従ってその構造は普通の DNA と同様 Double Stranded DNA と思われる。

鉛化合物の溶解度

原 登

一般に鉛が体内の各器官や組織に定着している時は固状となっているが、体内に侵入してまず体液により溶解され、液状又はコロイド状で体内を移動し吸収されると考えられる。血漿中の鉛の大半はコロイド状の di-lead-phosphate であるともいわれるから、鉛及び鉛化合物の体液に対する溶解度がその毒性を左右する大きな要因の一つであろうと推察した。体液は胃の中で強度酸性であるが、その他の部分では概ね中性に近いので、各種の緩衝溶液を用いて pH 1~9 に於ける種々の鉛化合物の溶解度を測定してみた。実験の結果は pH の低いほど溶解度が大きく、胃液の酸性度である pH 1.5 の近傍では各酸化物ほどの緩衝溶液に対しても相当の溶解度を示すので、大気中の鉛粉塵で胃に入ったものは、此处で完全に近く溶解すると考えてよいであろう。pH が大きくなるにつれて溶解度は急激に対数的に減少し、中性に近くなると約 10⁻³% となる。

吸入によって肺胞に入った粉塵が急激な毒性を示す事があるのはこの結果からは説明し難い。細胞膜を透って炭酸ガスが来て H⁺ が増大して溶ける事によるのかも知れない。然し鉛及びその酸化物の溶解度が同一の緩衝溶液に対しても鉛の種類によって著しい差異があり、同一鉛化合物についても緩衝溶液が異れば同一の pH に於ても相当の差異がある事が認められるので、中性に於て溶解度が極めて小さくとも毒性が小さいとは言えない。

鉛は体内では骨に多く沈着して Tri-lead-phosphate の形を保っているが、pH が中性でなくなるとその 100 倍の溶解度を持つ Di-lead-phosphate となり、鉛は体内で動き出し酸素系を犯し代謝作用に毒性を示すものであるから鉛中毒を溶解度の立場から尚深く研究を進めたい。

環境中発癌性炭化水素の定量法に関する研究 (5)

浮遊粉塵捕集装置の作成ならびに環境中の 3, 4-ベンツピレンの定量

松下 秀鶴 野崎 互右 坂部 弘之

本年度において、我々は真空昇華抽出法について更にくわしい実験をすゝめ、この方法によると浮遊粉塵中に吸着された 3, 4-ベンツピレン等の発癌性炭化水素を完全に、しかもソックスレー抽出法よりはるかに短時間で抽出する事が出来るばかりでなく、抽出時においてすでに発癌性炭化水素を多く含むように分別して抽出することが可能である事を見出した。そこで、我々は前々年度に於て行った蛍光定量法と上述の真空昇華法とを合わせ、さらに次にのべる捕集装置を作成し、環境中に含有される 3, 4-ベンツピレンの量を定量した。

環境中の 3, 4-ベンツピレン量の測定を可能ならしめる捕集装置としては次の条件が必要である。すなわち、

1) 可なり多量の浮遊粉塵を処理しうると共に、粒径 1 μ 以下の粉塵をも捕集しうること。何故なら、環境中の浮遊粉塵中に含有される 3, 4-ベンツピレン等の発癌性炭化水素の量は可なり少なく、例えば、大気汚染物の 1 グラム中には 100 μg 程度しか含まれていない。従って、いまかりに大気中に含有される浮遊粉塵の濃度を 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とすれば、10 μg の 3, 4-ベンツピレンを得るには 1000 m^3 の空気を採取することを必要とする。また、発癌物質の吸着量は粉塵の表面積と関係があるから粒径の小さな粉塵の方が単位重量当りの吸着量としては大きい値を示めることが予想される。さらに、粉塵の粒径と肺気腔への沈着率とを考えに入れる時、微少粒径を有する粉塵捕集の重要度はさらに増大する。

2) 捕集時において 3, 4-ベンツピレン等は変質してはならない。3, 4-ベンツピレン等の発癌性炭化水素は一般に可なり酸化されやすいので、捕集装置としてはオゾン等を発生するようなものはのぞましくない。

3) 捕集粉塵は直ちにそのまゝ次の分析操作を行うことが出来るようになっていなければならない。

以上の条件をみたすように、我々は既存の捕集装置すべてに検討を加えた結果、ハイボリューム・サンブラーを用い、グラスファイバーで作った濾紙上に浮遊粉塵を捕集するのがもっとも有効である事を見出した。グラスファイバーを用いた理由は粉塵捕集効率が既存の濾紙より高いうえに、吸湿性が非常にすくないため捕集操作前後の重量からたゞちに捕集粉塵量ならびに環境中粉塵濃度をもとめる事が出来ると共に、捕集後に行う真空昇華抽出法にグラスファ

イパー・フィルターごとかけることが出来る事による。

この様にして作成された各装置を用いて大気中に含有される 3, 4-ベンツピレン量を測定した結果, 3, 4-ベンツピレンは粉塵 1g 当り 10~40 μg , 空気 100 m³ 当り 0.2~1.3 μg 存在することなどが明かとなった。

なお我々は本実験において環境中の 3, 4-ベンツピレン等を定量するには粉塵捕集が如何に大変なものであるかを痛感したので微量な粉塵で分別定量を可能ならしめるべく薄層クロマトグラフによる発癌性炭化水素の分離法の研究を行った。

環境中発癌性炭化水素の定量法に関する研究 (6)

薄層クロマトグラフ法による
発癌性炭化水素類の分離

松下 秀鶴 鈴木 康友

環境中の浮遊粉塵に含まれる 3, 4-ベンツピレン等の発癌性炭化水素類の定量法の確立は肺癌発生率の増大などとの関連において早急に解決さるべき問題である。

環境中の浮遊粉塵に含まれる 3, 4-ベンツピレン等の発癌性炭化水素類の定量法の確立は肺癌発生率の増大などとの関連において早急に解決さるべき問題である。

現在広く用いられている発癌性炭化水素類の定量操作は複雑であるばかりでなく, いくつか解決さるべき点を残していると考えられる。これら発癌性炭化水素の定量は環境

中浮遊粉塵の捕集——粉塵中に含まれる有機化合物の抽出——抽出物より発癌性炭化水素の単離——およびその定量の 4 操作に大別出来るが, この中, 定量法に関する検討を 35 年度に, また, 抽出法に対する検討を 36 年度に行った。本年度は特に単離操作の検討ならびに改良を研究した。

従来, 広く用いられている単離法はカラムクロマトグラフ法による方法か, またはペーパークロマトグラフ法による方法である。前法は発癌性炭化水素類に対する分離能は大であるが, 比較的多量の発癌性炭化水素が抽出液中に含有されていないかぎりその機能を充分發揮出来ない欠点を有しているのに対して, 後者のペーパークロマトグラフ法は微量物質の分離には適しているが, 分離能が悪く, 且つ分離に長時間を要する欠点を有する。一方, 環境中に含有される発癌性炭化水素の量は可なり小さく, 例えば大気中には 100 m³ 当り 0.2~1.3 μg 程度しか存在していない事を考える時, カラムクロマトグラフで発癌性物質を単離するには極めて多量の空気を採集する必要がある。これは極めて厄介な事ともなう事をつねとする。またペーパークロマトグラフ法で分離する場合, カラムクロマトグラフ法にくらべて空気採取量は少なくてすむが前述の如く, その分離は充分でなく発癌物質の定量に誤差が入りやすい。そこで我々は新たにカラムクロマトグラフ法とペーパークロマトグラフ法の長所をとり入れた薄層クロマトグラフ法による発癌性炭化水素の分離に関する研究を行った。

薄層クロマトグラフ法はガラス平板上に厚さ 300 μ 程度のアルミナまたはシリカゲルの均一薄層を作り, これを用いて目的物を混合物より分離する方法である。この方法の利点は分離操作が簡単であること, 操作時間がきわめてみじかく, 通常 20分~1 時間であること, および極めて微量の物質の分離を行うことが出来ることなどがあげられる。そして現在までに, 生体ホルモン, 胆汁酸およびその誘導体, 核酸等の多くの生体重要物質の分離に成功している。然しながら, これら現在までに分離し得た化合物は凡て分子内に極性基を含む化合物であって, 極性基を全く有しない疎水性化合物の分離に対して薄層クロマトグラフ法が成功した報告例は見出し得ない。事実, 薄層クロマトグラフ法に対して通常行われている方法を無極性化合物である発癌性炭化水素の分離に適用しても凡て不成功に終わった。

そこで, 我々は新たに薄層クロマトグラフ法とペーパーおよびカラムクロマトグラフ法との相違点について考察をすゝめると共に, 吸着媒の性質, その活性化条件, 展開剤の種類および展開の方法等が発癌性炭化水素 (クリセン, ベリレン, 3, 4-ベンツピレン, 1, 12-ベンツペリレン等) の分離に如何なる影響をおよぼすかを種々検討した結果, 真空加熱活性を行ったシリカまたはアルミナを用い, 或る条件の湿度条件下に展開を行えば発癌性炭化水素は極めて容易に分離する上に, 0.005 μg の量まで分別, 確認する事が出来るようになった。

即ち, 薄層クロマトグラフ法による発癌性炭化水素の極めて容易であり且つ極く微量まで確認出来る分別方法の発展は従来の環境中に含有される発癌性物質の確認ならびに定量技術を一歩すゝめるものと考えられる。何故なら, 同法の確立にともない環境中浮遊粉塵の捕集量は約 1/10 ですむようになると共に長時間の捕集操作にともなう種々の難点のいくつかは解決つくと思われる上に, 定量法がより短時間で出来るようになるばかりでなく, より正確に定量出来るようになったからである。

なお, 全量 0.005 μg の発癌性炭化水素を定量するには従来用いられている溶液吸収または蛍光法では不可能である我々はこの点に関しても研究を進行中である。

発癌性炭化水素類の簡易呈色法に関する研究

松下 秀鶴 鈴木 康友

環境中に存在する発癌性炭化水素の定量法の中, 現在, もっとも感度の高いとされているものは蛍光測光法であるが, この測定法は蛍光強度が溶液中に存在する酸素等によりいちぢるしく減少することなどの理由により, その操作は複雑であると共に高度の技術を要する。

我々は, 現場においても役立つような簡易な分析法はないかと考え, その試みの一つとして発癌性炭化水素とある試薬との間に Charge-Transfer Complex を形成させ, この Complex の強い色調から発癌性炭化水素の定性と定量が出来ないものかと思つて研究を行った。この研究の一部は昨年度においても行ったが, 本年度はさらに発色試薬の種類をふやして広汎な研究を行った。

すなわち, 発色試薬として m-ジニトロベンゼン, O-ジニトロベンゼン, P-ジニトロベンゼン, 2, 4-ジニトロフェノール, ピクリン酸, クロロアニル, ブロムアニル, 2, 4-ジニトロクロルフェノール, 2, 4, 6-トリニトロ安息香酸および 1, 3, 5-トリニトロベンゼンの 10 種を用い, 一方発癌性炭化水素類としてはアントラセン, フェナンスレン, ビレン, クリセン, ベリレン, 1, 12-ベンツペリレン, 1, 2-ベンツアントラセン, 3, 4-ベンツピレン, の 8 種を用いて実験を行い, 発色試薬と発癌性炭化水素類との間に考えられる全組合せについて, 吸収スペクトルを測定し, どの試薬がもっとも簡易呈色試薬として適するかを検討した結果, 発色試薬としてトリニトロベンゼンを用いた場合, 発癌性炭化水素類に属する各物質間の色調の変化がもっともあざやかに出る化合物が生ずる事, および 1 μg 程度の物質まで定量出来ることを見出した。なお, この方法の発色法は伊紙上に存在する発癌性炭化水素類に発色試薬溶液をスプレーするだけでよいのでその発色操作はきわめて容易である。

発癌性炭化水素の光化学的変質に関する研究

松下 秀鶴

環境中で如何なる変質過程をとるかを知らぬことは興味ある問題と考える。

筆者はこの問題を解決する手初めとして, 溶液状態における光変質過程を追究した。その結果, 例えば 3, 4-ベンツピレンはベンゼン溶液中において, 光照射量の増大と共に変質物の量をまし, 3, 4-ベンツピレンの変質度の対数と光照射量とはほぼ一次の関係がある事, 変質物は 535, 463 および 500 m μ に吸収極大を有する赤橙色化合物であることなどを明らかにした。

また, シリカゲルやアルミナに吸着した状態の 3, 4-ベンツピレンも同様に光照射により変質するか, その変質速度はベンゼン溶液における場合より可なり大きい。しかしながら, 変質物は溶液状態の場合と同様の物質である事, 変質速度は 3, 4-ベンツピレンに対して 1 次である事も溶液状態と同様であることが分つた。さらに, 大気中浮遊粉塵およびカーボン・ブラック等から真空昇華法により抽出した化合物の吸収スペクトルをもとめると, 上記の 3, 4-ベンツピレンの光照射変質物に対応する吸収帯が得られる。この事から環境中に存在する発癌性炭化水素は日光等の光の作用により変質する事が明かとなった。

現在, 主として 3, 4-ベンツピレンの光化学変化を追究しているが, 他の発癌性炭化水素についても研究を進め, 発癌性炭化水素の電子励起状態と光化学変化との関連, さらにこれら発癌性炭化水素の光化学過程の機構の解明を今後つゞけて行きたいと考えている。

前年度試作した熱電子イオン化検出器の安定性を増し精度を上げるため, その改良等について若干の研究を行った。

イオン化法によるガスクロマトグラフ検出器試作品の改良

左右田礼典 坂部 弘之

最初検出器を油拡散ポンプにより装置内圧力 10⁻³mm Hg としたが, その後の実験によって, 途中のトラップを適当に低温にしておけば (原因については現在の所はつきりしない) 10⁻⁴mm Hg 位の減圧で検出器を働かせた方が安定性がよく, 又信号, 雑音比もよくなる。この減圧度は普通の廻転真空ポンプで容易に得られる。恐らく真空度の

安定性がよくなったためと思われる。

熱電子発生源としては酸化バリウムを白金フィラメントにつけたものを用いたが、この点は未だ現在の技術的水準から考えて改良されるべき点が多分にある。それによって更に高能率のイオン化が得られ感度の上昇が期待される。

現在迄の実験により得られた最もよい条件としては次のようなものである。

真空度、 $10^{-1}\sim 10^{-2}$ mm Hg: 熱電子源フィラメント電流 1~2 アンペア: 熱電子加速電圧 20 ボルト: 熱電子流 1 ミリアンペア: イオン加速電圧 100 ボルト以下。

何れの条件によって行った実験に於ても何かの原因(現在ははっきり確められていない)によって検出器内に放電が起ると放電が停止せずイオン加速電圧を下げて放電を停止させないと測定が出来なかった。放電を止めた直後では、安定な動作が行われず、又同一試料量に対する検出器の出力(記録計のフレ)がかなり低下する。又放電により電極がかなり損傷されるようであり、これが検出器の精度を次第に低下させると思われる。尚放電後 1 時間休止すれば大体もとの条件が復活するようである。この条件における暗電流は 10^{-6} アンペア以下である。

Carrier gas としてはヘリウムを用いた。それはヘリウムのイオン化電圧が最も高い気体であるためで、アルゴン等イオン化電圧の低いガスを用いると放電が起り易い。

感度がかなり高いため、不純物の影響がかなり大きく、キャリアーガスその他の精製が必要になった。

現在ガスクロマトグラフ分離装置の出口にこの検出器をつけて実験を行いつつある。結合の長さ、結合部の太さと減圧度等種々の検討を行い、最適条件を定める予定である。

以上の条件を用いてベンゼンを試料として感度を再検討した結果は次のようになった。即ちベンゼン容器の口の上でその温度におけるベンゼン飽和空気が採取されると仮定してその空気 1 cc をとり、約その 0.2 cc を検出器導入部にヘリウムキャリアーと共に挿入し、その時の記録計のフレから最少の検出感度を計算するとベンゼンは 10^{-9} モル

検出出来ることになり、10 cc の空気を測定にかければ 1 ppm 程度のベンゼンを検出出来ることになる。純粋な試料の作製や、正確な既知低濃度試料気体の作製が困難なため、検出器の検出限界を直接求めることは出来なかったが、オーダーは大体間違いないものと考えられる。

更にこの装置の形の小型化、検出器内各電極の配列の再検討、電極の形、構造についての再検討を行い、高沸点物質の環境濃度の直接分析を可能にするための改良を研究中である。

以上の検出器を併行して試作した光量子イオン化検出器は現在の所よい結果を得ていないが、放電の部分の安定性、極板の損耗等の防止その他未解決の点が多い。現在の所大体 10^{-6} モル程度の検出感度を得ている。

A-D 変換による粉じん測定器の研究

興 重治

光電子増倍管と共に除湿、密封することにより漏洩抵抗 $10^{13} \Omega$ 以上の積分回路を作った。

この積分回路を利用することにより少くとも 10^{-6} g/m³ 以下の粉じん濃度を安定に測定することが可能となり、更に前報の方法ではリレーの作動時間が 1 m/sec 程度であるため積分回路の不感時間が 1 パルス当り 1 m/sec であったが、新しい回路から発生するパルスは数 μ sec であるので不感時間の点でも著しく改善することができた。

本年度は基本回路における前述のような改善と共に種々の分野の応用について研究を進めた。

1. 基本型計器

この測定器は受感部と計数回路を夫々 2 回路使用し一方の測定回路は他方のそれに比し相対感度を 10~20 倍にしてあって、倍率器によって感度を 1/16 まで低下させることができるようになっている。感度の高い方の回路は石英粉じんに対し $10 \gamma/\text{m}^3$ 程度に調節した。

散乱光による粉じんの測定方法においては、チンダロスコープを除いては光電子増倍管の暗電流の測定が一般には非常に困難であるが、この計器では感度の異なる二回路を同時に使用することにより容易に暗電流の測定ができる。又従来の散乱光強度の測定では感度の広いものは測定可能な上限が制限され一般に使われている比例増幅では測定可能な最高最低の比は 100 程度であり、対数増幅によってこの比は 1,000 程度であるのに対し、試作器では 20,000 以上である。

この計器は広範囲に亘る粉じんの濃度測定、作業場粉じんによる防じんマスクの効率測定、除じん装置の効率測

定、粉じん測定器(捕集装置)の効率測定等に利用することができる。電源には A. C. 100 V, 吸引装置を含めて消費電力は約 100 W である。

2. 前述の方法による粉じん測定では電気系に消費される電力が少いので乾電池を電源とする携帯用の簡易測定器を容易に設計できる。作業場における粉じん濃度をより簡単に測定することができるように携帯用の測定器を設計した。試作された計器は電池を含めて約 5 kg である。電池は光電子増倍管用の高圧電源として 540 V 2 個を用い回路用 B 電源として 67.5 V 3 個及び光源、吸引ポンプ用に 1.5 V 6 箇を使用している。消費電力が少いため高圧電池は 500 時間、B 電池は約 50 時間使用できる。

総合感度は 1 c. p. m を約 0.2 mg/m³ に校正した。

3. 大気汚染の自動測定への応用

大気中の粒子を自動的に測定するには従来汎過法が主として用いられていたがこの方法では記録の読み取りに手数がかかること、流量を常に一定に保つことがかなりむづかしい。この研究で開発された方法は濃度をパルスに変換する方法であるのでこれ等の問題点を同時に解決することが可能である。

受感部には 1 で述べた回路と同じもの 1 箇を用い。粒子による出力パルスを印字レジスターに入れる。レジスターは復帰時間により一時間毎に積算されたパルス数及び時刻を印字し、リセットするようにした。これにより毎時の大気中粉じんの平均濃度が記録紙上に数字で印刷される。更にリレーの他の接点からのパルスを次のような回路に導いた。

即ちこの回路は 24 個の計数器の夫々が特定の 1 時間に対応されるように切替えられるものである。入力パルスはある計数器に入りそこに積算され印刷器の印字、リセットを同時に次の計数器に入るようになる。このようにして毎日同時刻のパルスは同一のカウンターに積算されるから一定期間、例えば 1 ヶ月に一回 24 箇の計数器の数値を読みとることによって月別時間別の濃度が自動的に得られるわけである。この測定器の感度は 1 c. p. h. が大気じんの $10 \gamma/\text{m}^3$ に相当するようにした。

大気汚染物捕集装置の一つとして filter paper 用の air sampler (High Volume Air Sampler) が使われるようになった。これら、volumetric な捕集装置では処理した空気の総量を正確に知る事が大切である。現在入手出来る H. V. sampler には簡単な流量計がつけられているが、これらはみな瞬時値を示すものである。装置自身は長時間に

亘り連続稼動する場合が多く、そのため filter の目詰りや動力系の特性から来る流量の変動が避けられない。したがって使用に当っては、たえず流量計を観察していなければならない。

そこで流量の瞬時値を電氣的パルスに変換し、これを逐次累積して行くような流量積算計を試作した。

なお、この流量計の流量標示はデジタル化することとし、そのほか

- ① パルス数と流量が正比例する事
- ② 全カウントを正しく計数する事
- ③ 流量の変動と計数に時間的遅れを生じない事
- ④ 積算流量値の他に瞬時値をも標示する事
- ⑤ 一週間程度の連続使用に対しても十分に安定である事
- ⑥ H. V. sampler に直結出来るよう小型である事

以上 6 項目を設計の目標とした。方法は H. V. sampler の流出口に於ける静圧力を磷青銅板に与える歪のエネルギーとして取出しこの歪みを差動トランスに伝達させ歪量に応じた電圧を誘起させたのち、これを積分する、一方、積分回路の前段より信号を取出し、これを瞬時値として標示させるものである。

試作に使用した磷青銅板は 0.1 mm の厚さでこれを流量と歪量の関係を満足する範囲内で使用した、この限界は一点荷重法により 1.3 mm 以下である事を実験的に確認し、H. V. sampler の最大流量時に於ても 1.3 mm 以下の歪を与えるよう圧力の伝達機構を調節した、これらは剛体で出来ている為途中で変形、変質するおそれはない。

次にこの試作に使用した差動トランスは ± 4 mm 迄直線領域を持つものでこの一次側のエキサイト電圧は 1000 サイクルで 7 ボルトを要するこの差動トランスの 1000 サイクルに於ける一次側のイムピーダンスは抵抗等価法で測定した場合 13 オームであるからその電力は 3 ワット強となり大きな電力を要するのであるが、反面二次側に誘起される振幅変調された出力電圧は数ボルトにも及び増幅の必要はなく、そのままパルス化する事が可能であった、このこと

は増幅段数が増す事によって起る直線性の問題や S/N 比のトラブルから回避する事が出来た。

積分回路はコンデンサーの容量を切り換える事によって測定範囲の拡大、縮小を企てた、理由は、H. V. sampler を短時間稼動する場合と連続数昼夜稼動する場合とによって使用レンジを使い分ける必要が生ずる為である。結果としては空気一立方メートル当り、カウント数 10, 35, 120, 625, となったが今後、もう少しすっきりした数値にする予定である。

総合結果はキャリブレーションによらなければならない、この試作品に用いた H. V. sampler は工業用の電気掃除器を modify したもので fan の静圧は 800 mm 水柱、開放時の流量は約 8 m³/min にも及ぶので一般の流量測定法は技術的に困難を伴う為、小型アドバルーンを用いた、これに 10 種類の抵抗板を使いわけ、重ね合せや取外し操作を行い使用 filter の疑似抵抗とした。実験中ではさしたる異状は認められなかったが小流量の場合は絞り機構から来る原因で流量積算計の動作は不安定となるのを免れない、しかしこの限界は普通の使用範囲から遙かに外れた位置であるから paper filter を使用する限りに於いては全く問題は起きない。

長時間に亘る field test はまだ行っていないが東洋濾紙 No. 5 c, 25 cm×20 cm を取付けた短時間の test を行った。

試作品は真空管式であり電源安定装置などを組込んだ為、相当大きなものとなり設計目標⑩を満足したとは云い得ず、目下全回路のトランジスター化を進めると共に、イムピンジャー、電気収じん器に取付られる小流量のものゝ設計を進めている。

高能率 Air Filter に関する研究 (3)

本間 克典

Wool-Phenol 系が正の静電気を帯び易いという現象に対し、Poly vinyl 系合成樹脂は、強く負の静電気を帯び易いという事が知られている。この点に着目し、Vinyon 及び Tevicon の Micro-Fiber で不織布を作れば、極めて高能率な Air Filter が作られるのではないかと考え、今年より高誘電体をそのまま繊維化し、樹脂加工処理を行なう事なく Filter に作る研究を進めた。

Vinyl 系合成樹脂の Micro-Fiber Formation は、適当な有機溶剤に樹脂を溶解したものを、高圧力にてノズルより空气中に射出し繊維化するわけで、それと同時に、その繊維を集め不織布を作るのである。

このようにして作られた繊維は、短くしかも繊維径はかなり広い分布をもっており、表面には溶剤のぬけ出した穴が認められる。

Filter として、平均繊維径が 2~10 μ の範囲で 7 種類、厚さの効果を調べる目的で 200 g/m², 400 g/m² 及び 600 g/m² の 3 系列を作り、それぞれについて捕集効率及び圧力損失との関係を調べる事にした。

捕集効率の測定は、particle separator により整粒された submicron 粒径をもった石英粒子を用い、光散乱方式にて、流速範囲 0.1~0.2 m/sec をとって行なった。同時に Filter 前後の静圧差を傾斜形マンオメータより読みとり、通気抵抗を求めた。

Filter media の作製に於ては、互いに関連した各種の条件の決定に、むずかしい問題を含み、各々出来上った Filter は、かなりのバラツキを有しており、これからの作製技術の改良に待たねばならない点が多い。

一般に、この種の Filter に於て認められる事なのであるが、汜過風速が速くなるに従い、通気抵抗は上昇し、捕集効率は低下すると云うように悪い方向に変化するが、しかし現在実用に供されている Filter と比較したならば尚数段良いと認められる結果を効率及び抵抗に見る事が出来たのである。

例えば、汜過風速 0.13 m/sec に於て、最も繊維径の細い No. 1012 では、捕集効率 (η) : 98.2% 通気抵抗 (p) : 10.2 mm W.G., 最も太い No. 7012 では、η : 91.9%, p : 2.8 mm W.G. で一般に太くなるに従って抵抗は減少すると同時に効率も低下して来るもので、これは medium の空間の占める広さが大きくなり捕集確率が小さくなる為であるとして説明されるのであるが No. 4012, No. 5012 と中間の級に η : 99.2; 99.4% と試作した Tevicon 製 Micro-Fiber Filter の中で最も優秀なる成績を得たものがあつた。これ等 media の構造形成を光学顕微鏡にて観察すると 3~5 μ の繊維を骨格として、その間隙を数にして数十倍の 1~0.5 μ 程度の微細繊維が互いにかままりながら分散し、Filter として理想的な構造を認め得たわけである。太い骨ばった繊維の存在は、通気抵抗を上昇さ

せない様極めて有意義な値を示し、空間に分散した細い繊維は、慣性にも拡散作用に対しても、更に静電的力としても有効に作用し、粒子の捕集を最も効果ある方式にて行なっていると云えるのである。このような medium が常に、一定の状態で作られるならば、高性能 Filter として実用価値は充分あると考えられる。当面の問題として再現性を与えると事う事が先決問題で、更に、繊維の表面構造を変えてやる事によって静電的作用を増加させるか、又は Vinyl 系合成樹脂に代る繊維造成の可能な Polymer を用いて Micro-Fiber Filter の試作も進めてみたいと考えている次第である。

Aerosol の汜過に関する研究

- (1) 各粒度別に整粒された (P. V. C) 粒子のテピロン不織布に対する汜過効率及び通気抵抗について

本間 克典

場合がしばしばのように見受けられる。

この様な現状から、再びこゝに Aerosol 汜過に関する基礎的な研究を行なう意義があるものと考えて、汜過材を構成する繊維も捕集にあずかる粒子も極めてよく整ったバラツキの少ない系を準備し、実験を計画した次第である。

実験に用いた汜過材は、乾式紡糸で作られたテピロン (P. V. C) 繊維の不織布である。テピロンは、表面平滑な円柱状の繊維で、本実験に用いたものは、特に表面処理加工がなされていないもので、繊維径は、3 デニール (18 μ), 9 デニール (27 μ) 及び 15 デニール (32 μ) の 3 種を、それぞれ単味で、ニーデルパンチ法により不織布に作製したものである。被験汜過材は、次の様に分類し、測定にあてた。

即ち	{	100 番台 : 15 デニールの繊維使用
		200 番台 : 9 デニールの繊維使用
{	300 番台 : 3 デニールの繊維使用	
	10 番台 : 200 g/m ² に調製	
	20 番台 : 400 g/m ² に調製	
{	30 番台 : 600 g/m ² に調製	

尚、1~9 番は重ね枚数の数と一致する。供給 Aerosol は、汜過材に用いた繊維と同質の P. V. C で、Latex より熱風乾燥にて作った極めて良く整粒された、0.52, 0.42, 0.22 及び 0.12 μ (粒径の測定は電顕法による) の 4 種の Aerosol を用いた。これ等の整粒された Aerosol にも多くの二次粒子が含まれているので、この団粒を除去した単一分散 P. V. C 粒子だけを用いてやる必要があるため、実験に際しては、数回の衝突破砕機構をもった Feeder にて一度大きな室内に分散し、更に整粒の為の分級器に導びき、凝集している粒子群を、沈降法にて除いた再整粒 Aerosol を用いた。Filter の圧力損失は、常法に従い傾斜形差圧計より読みとって求め、捕集効率は、Filter 前後の粒子濃度をその場で光散乱方式を利用して試作した粒子濃度測定装置より求めた。

実験より得られた捕集効率は、Blasewitz 等により提出された実験式

$$-\ln(1-\eta) = k \cdot L^a \cdot V^b \cdot \rho_f^c$$

但し、η: 捕集効率 (%), 1-η: 粒子の通過率 (%), L: 汜過層の厚さ (mm), V: 汜過流速 (cm/sec), ρ_f: Filter の嵩密度 (g/cm³) 及び k, a, b, c はそれぞれ比例定数; により整理し、比較検討する事にした。

(実験結果及び考察)

同種の Filter について、厚さを変化させた場合通気抵抗は同一流速に於て厚さ [L] の一次に比例すると云う結果が得られた。この同一条件で、或る特定粒径の粒子について通過度を測定すると、[L] の累乗に比例し、比例定数 [a] は、0.22 μ 粒子の場合、No. 210 では 0.27, No. 220 では 0.32 と云う値を得ているが、同一繊維径の Filter で、上記の差を認める一つの原因として、充填密度の違いが考えられ、両者の間には 11% 程の相違がある。従って同一厚さで効率を比較すると後者が大きく、尚厚さが増すにつれ、その差も益々大きくなるわけである。この現象は、密度が増す事により空間に於ける繊維の分布が密となる為、捕集確率が増加するにほかならない。この結果と同様な事が、No. 310 と No. 320 との間にも認められ、[a] の値は、それぞれ 0.32, 0.38 となっている。上記の Data は汜過風速: 6.5 cm/sec の例にすぎないが、流速が増すと [a] の値は、やゝ増加する傾向が認められるが、捕集効率の絶対値そのものは小さくなる。この事は風速が速いと拡散及び静電気効果が少なくなり、捕集に働く作用は、衝突作用が大きな割合を占めて来る為と考えられ、汜過層が厚くなると慣性力が関与して来るので、捕集効率の増加の割合

が少しずつ多くなり、或る厚さの所で、流速の遅い場合の濾過効率と一致する点が現われるものと思われる。繊維径の効果も No. 310 と No. 210 及び No. 320 と No. 220 とに於ける [a] 値を見ればはっきり判るように、径が細くなる程、捕集効率は増加する。

Hi-Volume Air Sampler 用 Glass-Fiber Filter paper の 試作について (予報)

本間 克典 坂部 弘之

Hi-Volume Air Sampler は、空気中に浮遊する Aerosol を濾紙の表面に捕集し、空気中の濃度及び組成分析を乾燥状態の試料について測定する事の出来る有効な Aerosol Sampler で近年多方面に於て、さかんに用いられるようになった測定器である。

然るに、捕集用濾紙に Glass Fiber Filter paper (G.F. 紙) を用いてやらないと、湿分の吸収等により、大きな実験誤差を生ずるので、欧米諸国に於ては、数年以前よりすでに、有機質接着剤を用いない G.F. 紙が、一般に使用されているが、我国に於ては、今迄に、2, 3 の試作が為されたにすぎず、成品としては存在しない。

かゝる現状にもとずき、G.F. 紙の試作をとりあげ、先ず第一段階として、G.F. 製紙に関する基礎的研究を行なった。

〔実験目的〕

- (1) 紙の地合に及ぼすガラス繊維の直径の影響
- (2) 製紙法に於ける脱水圧着方式の相違による濾紙の強度及び圧力損失との関係
- (3) アルミナ質がガラス繊維固着剤の濃度の検討
- (4) 固着剤の分散及び凝集に於ける温度、pH 及び混合時間の影響
- (5) 濾紙の吸湿性と材料との関係

基本的な製紙方法は、ガラス繊維 (G.F. と略す) を水中に分散させ、ミキサーにて叩解したのち、コロイド状アルミナゲルの稀薄分散液を混入する。それと同時に酸を添加し pH を調え、凝集を起し、G.F. の表面に固着剤を収着せしめた後、抄き網上にて湿紙を形成させる。湿紙は、ローラーによる圧縮脱水又は、真空ポンプによる吸引脱水後、加温乾燥により製紙すると云う事である。

〔実験結果〕

紙の地合は、 1μ の平均直径をもつ G.F. のみで作った場合は、最も悪く、収縮による凸凹が激しい。然るに 5μ の G.F. のみでは、極めて平滑な表面を作り得るが、ある程度毛ば立ち易いと云う現象が認められる。

$1\mu:5\mu$ の比が、50/50~30/70 程度に混合して作られた濾紙は、嵩密度が最も大きく、地合は平滑で良好、なおかなりの強度を見る事が出来る。

脱水に、加圧ロールを用いる事は、単なる真空吸引脱水に比べて、20% の強度の増加を生ずる事がわかったが、湿紙の取扱に注意しないと「抄きむら」を生ずる事があるので、脱水には、初期に消極的な吸引方式をとり、半乾固定した後で、ロールにより脱水と云うより密度増進及び強制接着と云う意味で使用するのが望ましいようである。

アルミナゲルの凝集時の pH 値は、一般に良いとされている pH: 4 附近より中性の pH: 7 迄について調べると、酸性の強い領域では、アルミナは、薄いフィルム状に形成し、殆んど空気を通さないまでの状態になってしまう。

酸の影響を殆んど受けない pH 7 近くで抄紙すると、アルミナは、細かい粒状になって G.F. の表面に収着して居る。この状態では、空気の通過を接極的に妨げては居ないものゝ、強度に難があり、アルミナが強く固まって居ない為に、吸湿し易いし、又水を吸うと再び膨潤する性質が残る。

この問題は更に検討する必要があるが、残水量が少なくなった状態で、弱酸の蒸気処理と云う手段が有効であるようだ。

濾紙の吸湿性は、G.F. の種類には、殆んど無関係で、上にも述べたように、固着剤の量及び、形態に問題がある事がわかった。

局所集じん装置の試作

野崎 互右 輿 重治 鈴木 正一

防じんマスクの為の濾層として開発されたマイクロンフィルターを、波型に成形し濾層に於ける空気の通過速度を下げ、これをユニット化したエアフィルターは、ケンブリッジフィルターに比し遥かに低い通気抵抗で同程度の濾じん効率を維持する事を報告した。(本間, 輿, 昭和 35 年度

年報) この方法を応用した簡易局所集じん装置を試作した。

この装置は密閉され、且つ、ダクト系の配管不能な狭い作業場や、作業が次々と移動し乍ら行なわれる様な場合に使用する目的のものである。

次に示す様な A, B, 二種類のものを試作した。

濾層全面積	A 4260 cm ²	B 4586 cm ²
開口面積	376 cm ²	630 cm ²
処理空気量	1.97 m ³ /min	2.23 m ³ /min
濾層通気速度	7.7 cm/sec	8.1 cm/sec
開口面の流速	87.7 cm/sec	58.8 cm/sec
消費電力	約 100 W	100 W
重量	15 kg	15 kg

filter は種々の襲数をもったものを試作し濾じん効率と、取りつけた fan に適したものを選び出し、即ち A に於ては 7 段、B に於ては 14 段のものを使用し、どちらも取付け、取外し操作を容易にし、新しいものと交換出来るようにした。

濾じん効率の測定は粉じん室内に於ける粉じん濃度の減少から算出する方法、及び装置の通過前後の粉じん量の測定から求める方法とを用いた。前者は粉じん室内の粉じん濃度が沈降の効果などによって減少する過程をあらかじめ知って置き、次に粉じん室内で集じん装置を稼動させた場合の濃度の減少の速度から求めた。即ち粉じん室内に於て filter を取外した集じん装置を空転させ、この時の粉じん濃度の減少を外部より一分間隔で 30 分間連続的に観測し、次に filter を取付けた状態で稼動した時の濃度の減少を同様に観測し次の計算式により算出した。

即ち粉じん濃度の減少過程に関する微分方程式

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{v}{V}EC - kc$$

但し v; 集じん装置の流量 m³/min

V; 粉じん室の全気積

E; 濾じん効率

C; 粉じん濃度

k は filter を取外した時の粉じん濃度の減少と時間との関係即ち

$$\frac{dc}{dt} = -kc \text{ によって決る値である。}$$

上式の解

$$C = C_0 E^{-\left\{\frac{v}{V}E+k\right\}t}$$

により算出した。

この方法による濾じん効率は A が 93.9% B では 85.2% を得た、又等速吸引法による結果では A 装置 95.0% B 装置が 92.4% であった。

両者は測定方法の相違にもかゝらずそれ程大きな差を示さない、従って A では 95%, B では 85~90% の効率をもつものと考えてよく、気積などの条件が適当であるならば充分実際に利用出来ると思われる。

手の振動防具の研究

三輪 俊輔

現在労働衛生の分野に於て振動の問題に就て論じられて来ているが、手持振動工具に対する振動防具の解析的研究は未だ洋の東西を問わずなされて居ない。吾々は此の問題に着目し現用振動防具の評価ならびに、更によい防具の製作に主眼を置いて研究を進めた。

防具の評価の問題の為には Mechanical Impedance

(以後 M.I. と略す) を求める方法が理論的にもすぐれ、且電気的等価回路によって Simulator の利用に直結出来る利点がある。故に M.I. の測定理論を立てた。それには力及び加速度の pick up が必要であった。加速度の pick up としてはチタバリ加速度計を用いねばよいが、力の pick up は市販のものはなかった。この為まず加圧抵抗体に着目、種々のポリマー、(アクリル、合成ゴム、生ゴム) 中にグラファイト、カーボンブラック等を混合して固め、振動台で圧力を加えて抵抗の正弦変化をしらべた所、製作は容易であるが、再現性に乏しく、周波数が 50 c/s 以上

ではレスポンスが得られなかった。加圧抵抗体は、グローブな生理実験等には利用価値があるが振動用としては不適である様に思われた。次に真鍮円筒にストレンゲージをはった力計を作ったが、円筒を可成り薄くしないと pick up 出来ず、又 200 c/s 以上では response が小さいので S/N が取りにくい事を知った。以上の結果力計は鉄道技研荒井氏の試作したチタバリ型のものを用いる事にした。

力計加速度計ともにチタバリ型なので high output impedance であり、input impedance の高い増幅器で且 10 c/s~15 kc で周波数特性平坦、位相歪のない増幅器を必要とした。この為試作増幅器には十分帰還をかけた。電源のハムをさける為に電池用サブミニチュア管を用いて製作した。即ち位相計用前置増幅器、及び、力、加速度振幅測定用増幅器の3種である。

かくて上下方向の手の M. I. は実測する事が出来る様になったので、質量及びゴムサンプルに就て M. I. を求め正しい結果が得られる事が解った。

実際の手について M. I. を求めるには、現場では手には 5~20 kg の静圧がかかっていると思われるので静圧を 5 kg としこれは振動台の板パネの所にはったストレンゲージで計測した。又 5 kg に当所の振動台の板パネはたえないので反対方向に 3 kg の力でゴムひもを用いて引上げている。これによっても被測定物理系の M. I. は変らない事は check してある。この様にして手の M. I. を求めた所、10 人程度の人についての結果は impedance の絶対値は 50 c/s 附近に peak があり、300 c/s 附近に谷がある事を知った。

次に手と振動台との間にサンプルを入れ同様に M. I. を測定した。此の場合サンプルは非常に軽いのでその質量を無視すると、前述の手のみの M. I. との比がサンプルの前面と後面との速度比即ち防振効果と考えられる。此の結果在来用いられている布製手袋（防振用）は傷害防止の目的以外は防振の効果は殆んどない事がわかった。次に種々の防振材料についてしらべた結果、ロックウール、少し固いモルトブレン、発泡ポリスチレン、発泡塩化ビニール等の材料等は効果がある事がわかった。

此の際手の台への静加圧はすべて 5 kg である。

次に横方向（シャリング）に対する M. I. を求めた。此の為横方向にふる振動台を3種試作し、質量、ゴムサンプル等物理系の M. I. を求めて特性を check した結果 30 c/s~300 c/s 以内で使用可能であった。静加圧の計測にはストレンゲージをはっている。この台により目下手、サンプルの M. I. を実測している。

猶予備実験として、サンプルのみの M. I. を測定する装置を試作し好結果をえたので目下外注している。これによりサンプル自体の M. I. を計る事が出来る。

かくて手のみの M. I. サンプルの M. I. をすべて電気的等価回路に翻訳し、L. C. R. の電気的 simulator によって実験し、よりよい特性をもつ sample の M. I. を求める事を計画している。最終的にはこの M. I. のものを発泡塩化ビニールで作り手袋にして実際現場で使用し、手の感触耐摩耗、耐油、耐老化性のよいものをえらぶ予定である。

此の際サイコロロジーの手段も取り入れサンプルの軟かさや人間の感触の問題も検討する積りである。

触媒又は吸着剤による空気フィルターについて

松村 芳美

濃度が規定量に達するに要する時間を求めることにより、効率測定を行なっている。しかし、多種類の吸収罐を試作することは困難を伴うので、吸着剤をカラムに充填したガスクロマトグラフ装置により、試験ガスの保持時間の測定を行い、破過点測定法とした。

昨年度には、防毒マスク用活性炭（ツルミコール GM 30、30-65 メッシュ）に対するアセトンのパルス流の吸着について、破過する時間と不活性ガスの流速との関係を求め、且つ、カラム内で粒状吸着剤の表面積がどの程度有効に使用されるかという点に対し、ガスクロマトグラフィーの理論から考察を行なった。本年度は更に、種類の多い有機ガスに対して、実際使用されている大きい粒度（10-15 メッシュ）の活性炭の吸着能力を測定する目的で吸着カラムを改良した。現実の吸収剤使用の条件に一層よく近似するため、現在、試験ガスをパルスとしてでなく均一に不活性ガス流に混合出来る様、装置を求索中である。

普通ガスクロマトグラフ法により現在迄に得られた結果によれば、シクロヘキサン、n-ヘキサン、アセトン、テ

ニールの同一条件に於ける活性炭カラム内での吸着効率は可成大きい相違を示し、有機ガス一般に対する活性炭の超過能力について、防毒マスクの JIS に規定されている代表ガス、四塩化炭素が充分目的を達しているかどうかについて再検討する必要があると思う。

(2) 一酸化炭素に対して

触媒による有害ガスの無害化は、吸着フィルターに較べ、被毒されることがなければ寿命が長い利点がある。現在、一酸化炭素の酸化触媒として、防毒マスクにはホップカライトが用いられているが、これは水蒸気により完全に不活性となるため、脱水剤の能力で吸収罐の寿命が決定されているのが実情である。

水蒸気に可成り安定で、一酸化炭素の酸化反応を急速に高める触媒を求めため、現在、研究を進めている。当触媒についての予備的な実験データによれば、一酸化炭素の酸化反応は乾燥空気中では瞬間的に進行するが、尚、水蒸気圧の影響という点について測定を行なうことが必要である。

空气中四塩化炭素の定量分析法

松村 芳美

空气中四塩化炭素の定量法としてしばしば用いられる方法に熱分解法がある。この方法は、高熱電気炉を用いて四塩化炭素と、同時に空気中に含まる水蒸気とを反応させることにより定量的に塩化水素を生成し、反応後、溶液中に捕集した塩素イオンの定量から、空气中の四塩化炭素量を測定するのである。実験条件を適当に選ぶことが出来れば、他の方法に比し、操作が簡単で且つ再現性の得られ易い方法である。

本報告の目的は、防毒マスク吸収罐の除毒能力試験の測定法として、常用し易い分析法を確立することにあつたためにこの方法を採用したのである。しかし、実際のマスク吸収罐除毒能力試験という条件は、この分析法に更に改良を要求するのでいくらかの実験により本方法に検討を加えた。

四塩化炭素の活性炭への吸着は、同時に空気中水蒸気をも吸着するため、活性炭を充填したマスク吸収罐通過後の空後の空気流中には、四塩化炭素から塩化水素を生成する際に必要な水蒸気を定量的に充分な量だけ得られなことが、最も重要な難点であるが、吸収罐通過後に、空気流中の四塩化炭素量に影響を与えずに長時間連続的に給湿する機構が得られなかったため、活性炭に対しては不活性な水素ガスを、一定比率で空気流に混合して流通させ、四塩化炭素と水素との高温反応について測定を行なった。完全に脱水された空気中の四塩化炭素は、熱分解により一部塩素を生ずるが、その比率は微量水蒸気の影響を受けるので、塩素量から四塩化炭素の定量をすることはこの場合不可能である。

四塩化炭素の空気流への混合には、湯浴内で温度を制御したインピュージャー内に四塩化炭素液を一定量入れ、ポンペから一定流量の水素をこの中に導いてこれを蒸発させ、蒸気含有の水素流を分岐部分から空気流に混流した。30 l/min の空気中に 0.5%、0.3% 及び 0.03% の四塩化炭素混合のためには、夫々毎分 0.65 cc、0.38 cc 及び 0.038 cc を蒸発させることが必要である。蒸発速度の測定には、四塩化炭素のインピーチャー出口で水素気流を他のガス捕集瓶に導き、トルエンの溶媒に捕集した四塩化炭素を、溶媒を内部スタンダードとするガスクロマトグラフィーによって検量した。

ハロゲン化炭化水素の熱分解条件として、一般には 1000~1100°C に加熱された石英管内を、湿分含有空気流として通過させるか、或は、同じ条件の空気流を白金箔入りの 850°C の石英管内を通過させ、反応管内で一定比率で四塩化炭素から転化した塩化水素を溶液中に捕集分析するのであるが、実験結果によれば、触媒を用いない場合の塩化水素生成率は一割に満たない為、定量困難であり、一方白金触媒を用いれば水素と酸素とから水を生成する反応が促進せられるため、石英管末端部で水が凝縮し、塩化水素を吸収するので好ましくない。そこで触媒として塩化物等数種を試みた。使用可能な触媒を得たので反応温度 1120°C に於て、内径 12 mm 長さ（加熱部）約 50 cm の石英管内に、その触媒約 20 g を充填し、その前後を石綿で保持した反応管の場合、1 l/min の空気流通速度で、塩化水素生成率は、導入された四塩化炭素と同分子数であった。即ち、反応機構は不明であるが、含有塩素原子の 1/4 が塩化水素に転化したことになる。使用した触媒は、硝酸塩（特級・市販品）を再結晶し、加熱前処理した大表面積のものである。

生成した塩化水素は、硫酸で pH 4.5—5.0 に調整した蒸留水中に捕集し、BCG—MR 混合指示薬（プロムクレゾールグリソーンの 0.1% アルコール溶液 3 容とメチルレッドの 0.2% アルコール溶液 1 容との混液）を用いて、Borax 水溶液で滴定した。Borax 濃度は四塩化炭素の分解率決定の際は、四塩化炭素濃度が高いので 1/10 N 液を、吸収罐破過点測定の際は 1/500 N 液を用いた。

四塩化炭素の分解率と空気流の触媒接触時間との関係、及び反応温度の下限決定等、いくらかの検討を続けることになっている。

防毒マスクの国家検定 IV 除毒能力試験装置の改良

松村 芳美 大島 茂

設計し作製した。

本設計の主要な改良点は、空気流の温湿度調和のための部分、試験ガス混合装置及び恒温空気浴を直結して一台の装置の中に組み入れ、ドラフト中に納められる様にしたことであり、ガス漏れの危険及び外気温度の温湿度制御状態への影響が比較的少なくなったことは、使用者にとって便利になった所である。

新しい装置の主要部は次の通りである。即ち、温度 20°C に於て相対湿度 50% (水蒸気圧 8.77 mmHg) の定常的な空気流の発生のために、先ず所要圧の蒸気を空気流に含ませ、ついでこれを 20°C に加温する方法によった。

(第一段) 8.77 mmHg の水蒸気を空気流に含ませる為の断熱気密槽で、大きさ約 30 l の立方形内に、10.2°C の水を送水し、スプレーとして空気流と接触する部分である。8.77 mmHg の露点 9.3°C より高い温度でコントロールするのは、槽内での水蒸気飽和度が 95% である為である。10.2°C の水流は、別に設置した水冷却と送水ポンプから成る装置により供給される。槽底に 500 W パイプヒーター二基を取りつけ、冷却され過ぎた場合の水温調節に当てる。給湿された空気流は、第一段槽の出口に取りつけられたエリミネーターを通して加温部に導かれる。

(第二段) 第一段の槽と同寸の 20°C の水槽であり、エリミネーターを通った空気流は水槽内の蛇管 (長さ 10 m, 径 1/2 inch, ステンレス末端を有する銅管) を通る間に 20°C に加温される。蛇管末端部に、試験ガスを空気流に導入混合するためのガラス製分岐があり、この部分の構造は混合が均一になる様、乱流の起り易い様に設計されている。

(第三段) 温湿度及び試験ガス濃度を規定された空気流は、断熱保温材で保護したステンレス管により、吸気管設置用の恒温空気浴に導かれる。この途中、三方コックを設け、被検物取りはずしの際は有害ガスを含んだ空気流は別の流路からドラフトにより排気される様にした。壁面は断熱材層及び 20°C の水が循環する銅管と熱伝導のよい銅薄片の層で二重に保温されている。

以上の装置の内装は、防錆及び空気流と水の漏洩防止のためすべてステンレス張りの溶接加工とした。

防毒マスクの国家検定 V

吸収罐漏洩ガス濃度の定量分析法の確立
—四塩化炭素及び塩素について—

松村 芳美 大島 茂

間連続して反応を行うと、反応管出口の管壁に湿分が凝結する為である。この影響を避けるため、有機ガス用吸収罐の漏洩ガス濃度測定は JIS により定められた破過限度の時間前の 5 分間乃至 3 分間のみとし、吸収罐一個毎に流路壁の乾燥を行なった。四塩化炭素分解反応と水の生成速度との関係について更に研究を要する。

(2) 塩素 (最大許容透過限度 1 ppm)

普通ガス用吸収罐の試験ガス、塩素について、次に述べる各分析方法について検討を加え、その結果、オルソ・トリジン法を採用した。試薬調整は殆んど参照文献の通りである。

沃化カリウム—チオ硫酸ナトリウム法

塩素を沃化カリウム溶液中に捕集し、生成した沃度をチオ硫酸ナトリウムで滴定する方法であるが、塩素が微量である為、沃化カリウムの溶液内自動酸化に妨害され、微量塩素の定量には不適当であった。この場合及び以下の実験に於て高濃度の標準塩素原液は、さらし粉と硫酸ナトリウムの溶液をヨード法で検量して得た。塩素ガスは

JIS B 9903 に定められた条件で防毒マスクの吸収罐除毒能力試験を行う装置として、従来は、昭和 35 年度に完成した一連のもの——空気流発生用コンプレッサー、温湿度調整装置、試験ガス混合装置、吸収罐設置用恒温空気浴、連続ガス捕集装置——を用いて来た。これらのうち、温湿度調整装置と恒温空気浴が老朽化した為、この部分を改良

(1) 四塩化炭素 (最大許容透過限度 5 ppm)
別報で空気中四塩化炭素の定量分析法のあらましを報告してあるが、この方法によって 50 分に亘る間、連続的に四塩化炭素濃度を測定することはなお困難である。その主な理由は、反応中に、現在使用中の触媒による場合にも、可成り微量ではあるが水が副成することは避け難く、長時間

ボンベから流量計により計量して得、空気流で数段に稀釈を行なった。

D—試験紙法

パラ・ジメチルアミノベンズアルデヒド 5 g 及びジフェニルアミン 5 g を 100 cc のアルコール溶液としたものに濾紙を 10 分間浸し、乾燥したものは、広く酸化性ガス及び酸性ガスの検知紙として用いられている。実験によればこの試験紙の塩素検知限度は約 5 ppm であった。この呈色液を水溶液中で試みたが結果は失敗であった。

オルソ・トリジン法
主に文献 (1)* (*大草・多田著「環境の有害物測定法」1957 年発行) の指示に従い、それに英国の標準分析法を参考にして、オルソ・トリジン液を直接吸収法として用いた。塩素を含む空気を毎分 1 l で 3 分間、20 cc のオルソ・トリジンの捕集液中に採集した場合、1 ppm の濃度での呈色は充分検量可能であり (約 0.1 ppm から呈色が見られる)、30 分以内の褪色は殆んど問題にならなかった。又、試薬の調整毎に呈色度に変化することがないことも、可成り便利な、使用可能な分析法である。

その他、一般的な塩素の呈色試薬が数種あるが、これによる呈色は不安定であるため採用出来ない。

(1) 室温 20.2~26.3°C, 湿度 52.5~60.0%, 室内風速 0~7 fpm の状態に於て、アネモザームエヤーメーターを使用して、プロペラの中心から吐出側 1 m の位置の水平及び垂直の面に対して、直径 309 m/m φ 換気扇風機 (プロペラ 6 枚, 回転数 1285 rpm, 50 サイクル) の吐出気流の点流速分布を測定した結果図 1 を得た。但し、アネモザーム流速計のディテクター部が 30 m/m なるため 30 m/m × 30 m/m の正方形部分の区間流速をもって点流速とし

換気扇風機の流動特性並びに 風量について (III-1)

橋爪 稔 岩崎 毅

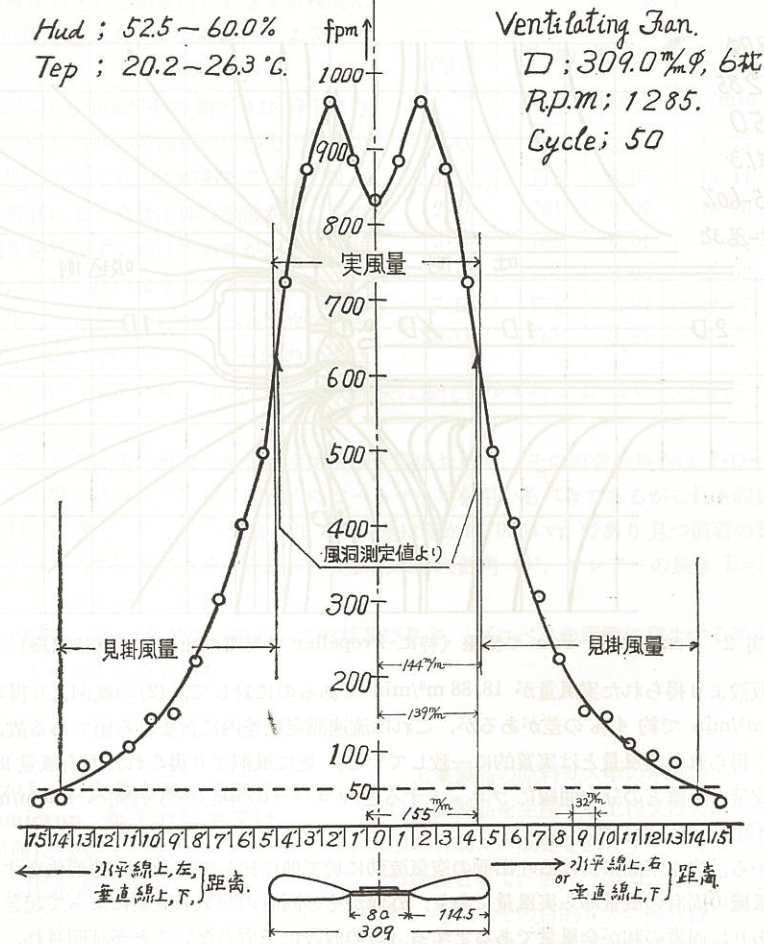


図 1 吐出側 1 m の位置に於ける水平及び垂直線上の速度分布

てあり、また、50 fpm をもって静止流動とした。この流速分布曲線から区間4と5の間及び4'と5'の間の流速変化割合が他の部分の流速変化割合に比較して極めて著しい。

即ち、プロペラの中心から144 m/m 外側の点の前後に於て他の点に比して流速の著しい減少が認められる。前回の250 m/mφの換気扇風機と同様に、このことから、この急激な流速変化点を境界として、その内側が換気扇風機の固有風量（即ち実風量）であり、外側がこの固有風量の空気流動によって誘導されて起きる誘導風量（即ち見掛け風量）と思われる。

更に、この流速分布曲線は、垂直、水平の両面共にプロペラの中心線に対して左右対称であり、且つそれは垂直、水平両面共に全く等しい故、区間流速とその区間面積から区間流量、区間流量曲線が求められる。従って、この曲線から実風量と見掛け風量を求めると、夫々18.88 m³/min, 30.33 m³/min となり、更に全風量は49.21 m³/min となる。

(2) 309 m/mφのプロペラ直径に対して内径 D=312.0 m/m (プロペラの末端と風洞内面との間隙が1.5 m/m)、プロペラの心を境として吐出側に長さ65 m/mの直管を、吸い込み側に長さ3・Dの直管と、その先に長さ1・Dの長さをもつベルマウス吸い込み口をもった風洞を設置し、長さ3・Dの直管とベルマウスとの連結点から上流側（直管側）に12 m/mφの流速測定孔を設け、上記アネモザームエアメーターを使用して、同心円等面積法の4点法にて、風洞内の流速分布を測定しこれからこの換気扇風機の固有風量を求めた所、18.16 m³/min であった。

(3) 自由空間に置かれたこの換気扇風機の流線、特にプロペラの周囲の吐出気流及び吸込み気流に対する流動流線は図2のようになった。

プロペラの中心から吐出側の空気流動はすべて吹き出し気流と考えられていたが、実際には中心から吐出側1/2・Dの範囲の空気流動はすべて吸い込み気流となっていることがわかった。亦プロペラの中でベナコントラクタに類似した現象を起していることが判明した。これらの現象は換気扇風機を汚染物の除去の目的で使用するとき充分注意しなければならないことを示している。

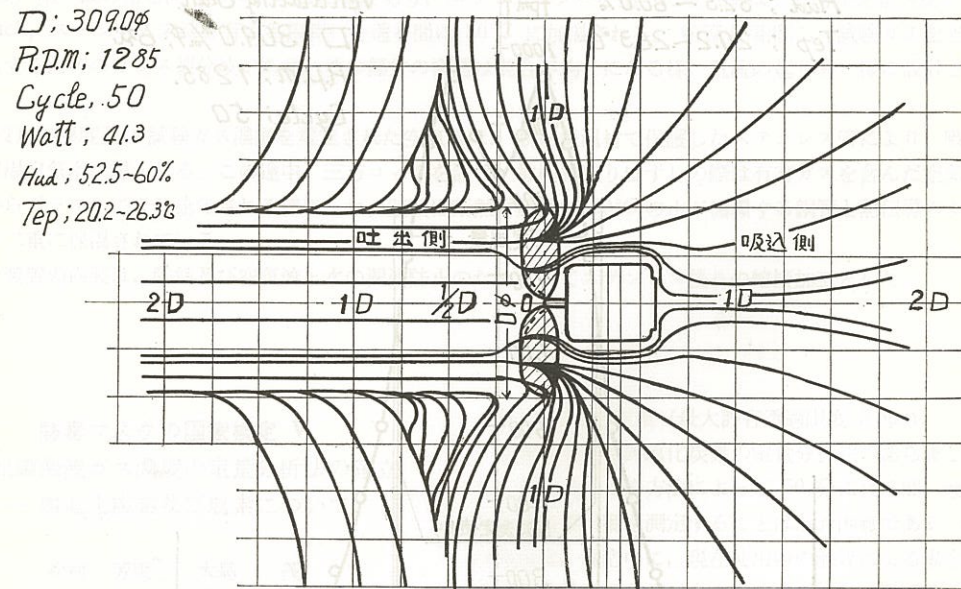


図2 Ventilating Fanの流線（特に Propellerの周囲の吐出及び吸込流線）

(4) a) (1)の仮設より得られた実風量が18.88 m³/min であるのに対して、(2)の風洞より得られた固有風量即ち実風量は18.16 m³/min で約4%の差があるが、これは流速測定誤差内に含まれる値である故、仮設より得られた実風量と風洞より得られた実風量とは実質的に一致している。更に風洞より得られた固有風量即ち実風量18.16 m³/min を(1)の流量と距離との分布曲線にプロットするとプロペラの中心から外側へ139 m/mの点となり前記(1)の仮設の144 m/mと略一致している。

この2つの事柄から、自由空間に於ける吐出側の空気流動に於て他に比して急激な流速変化をする点を境界としてその内側が換気扇風機の固有の風量即ち実風量であり、外側がその固有の空気の流動によって起きる誘導空気の風量即ち見掛け風量であり、両者の和が全風量であるとする(1)の仮設に矛盾のないことが証明され、且つその実風量と全風量との割合は1:2.71 即ち約1:3 であることが判明した。

更に、JIS によって決められた換気扇風機の風量が前記の全風量としているのに対して、換気扇の本質は吸い込み側を使用することであり、吸い込み側では誘導空気流動による見掛け風量を殆んど起さない故、実風量だけが換気扇の風量となるべきである。従って

$$\begin{aligned} \text{実際の換気扇の換気風量} &= (1/2.71) \times \text{JIS 風量} \\ &= (1/3) \times \text{JIS 風量} \end{aligned}$$

となる。

b) 前年度に発表した250 m/mφのプロペラを3枚有する換気扇及び今回の309 m/mφのプロペラを6枚有する換気扇の両者の流動特性に関して、相対的に略一致した結論を得たが、これを以てすべての換気扇に対して適用するには未だデータが不足なる故、更に直径の大きいプロペラをもつ換気扇及び同径のプロペラであるが一枚の翼の違った換気扇に対して同様の実験を行い、更に、種々な構造及び寸法をもつすべての換気扇の流動特性に対する一般法則化の研究を進めている。

換気扇風機の流動特性並びに風量について (III-2)

橋爪 稔 岩崎 毅

に直管が1・D~7・Dの間では直管の長さの増加と共に増加する摩擦のために起きる流動抵抗が風量に与える影響は測定器及び測定自身から生じる誤差内におさまる程度に僅少であるが、10・Dを超えると多少風量にて2.3%の影響が見られる。

(2) 風洞断面の形状と面積がその動圧及び静圧に与える影響について実験した所、等面積の矩形と円形とでは、動圧と静圧に関してかなりの差があることが判った。吸い込み口の形状により流動流体は渦波を生じそのために流動圧力損失を惹起するわけであるが、この形状による圧力損失は、直管末端のままのとき0.95 vp, それにフランジを付したとき0.61 vp, ベルマウスのとき0.05 vp となり、更に円形テーパコーンのときはその収斂角θとフレアーの長さLによってその圧力損失は変化しθ=40°, L=3Dのときが0.09 vpにて最小となった。

(3) 先記(1)(2)から換気扇風機の風量測定用風洞装置において、その直管の長さは1・D~7・Dの範囲ならば何れにても良く、その吸い込み口の形状は理想的にはベルマウスを用いるべきであるがこれと収斂角θ=40°, フレアーの長さL=3・Dの円形テーパコーンとの圧力損失差は僅かに0.04 vpであり且つ前者の製作が困難であるのに対して後者の製作は極めて容易であることから、実際的には収斂角40°, フレアーの長さL=3Dの円形テーパコーンを用いて差しつかえないことが判った。

(4) 各種換気扇風機のQ-SP特性、吐出口の形状及び長さ、プロペラの周囲に発生する渦波等が動圧及び静圧に及ぼす影響について研究を進めている。

(1) 前記(III-1)にて用いた換気扇風機の固有風量を求めるための風洞装置において、風洞の直管の長さの変化による流動圧力損失が風量に与える影響について測定したところ表1の結果を得た。直管がないとき即ち0・DのときはモーターのBack pressureを受けて渦波を生じ流動圧力損失が増加するために風量が約2.3%減少する。更

表1

直管の長さ	平均風速		風量 m ³ /min
	fpm	m/sec	
0・D	762	3.87	17.75
1・D	778	3.95	18.11
2・D	781	3.97	18.20
3・D	789	4.01	18.39
5・D	774	3.93	18.02
7・D	775	3.94	18.07
10・D	761	3.87	17.75

v=3.96 m/sec
Q=18.16 m³/min

ガススクラバーによるガス、ミスト及び Submicron 粒子の除去又は回収について (I)

塩化水素一水系

橋爪 稔 岩崎 毅

工業製品の原料ガス中の不純物のガスを除去する操作又は工業製品を生産する工程又は装置から放出される排ガス中の有効ガス成分を回収するか或は有害ガス成分を除去する操作として、吸収、吸着、並びにイオン交換等が用いられ、中でもその目的ガスの吸収液への物理的溶解又は化学的反応を基礎とする吸収操作は工業的に数多く広範囲に行なわれているガス洗滌操作の一つであり、更に排ガス中の有害ガスを吸収操作によって除去し洗滌された無害ガスと

して屋外に放出することは労働衛生上並びに大気汚染防止上重要な問題であり近來その重要性が高まっている。

この吸収法には 1) スプレイ法 2) 充填法 3) バブリング法 の 3 方法があり、更に工業的に実際に用いられているガス吸収装置にはこれらの方法を単独に或は色々と組合わせて構成されたもので、色々な種類が非常に数多くあるが労働衛生上又は大気汚染防止上問題になるような非常に低濃度の有害ガスを高効率で除去し得るものは、大体において、装置の構造が複雑で流動抵抗による圧損失が大きく装置費用並びに運転費用の高いのが現在の実状と思われる。

そこで著者等はスプレイ法と簡単な充填法との両機能を持ち構造が極めて簡単なスクラパーを考案試作し、これに対して排ガス中の各種有害ガスと夫々のガスに適用した吸収液との気液間の物質移動についての実用化の研究並びに基礎的研究を検討し、先ず HCl (気)-H₂O (液) 系について実際的な研究を進めたので報告する。

なお、submicron 粒子に対する Wettability と Agglomeration とを満足させる surface betergents を用いることにより 1 μ 以下の submicron 粒子を回収又は除去することに関してもこのスクラパーを發展させ得ると考え、基礎的な意味でその物理化学的性質の既知なグラファイトの submicron 粒子を、工業的な目的でフェライトの submicron 粒子の回収又は除去についても検討を行なった。

このスクラパーの寸法は横 770 m/m \times 奥行 500 m/m \times 高さ 1300 m/m であり、その高さは 300 m/m の下部即ち充填部と 1000 m/m の上部即ちスプレイ部とからなっており、更に上部のスプレイ部は一枚の垂直板にて左右の 2 室に均等に分割され、下部の充填部には内径 18 m/m ϕ 、外径 20 m/m ϕ 、長さ 40 m/m の硬質塩化ビニール管を Raschig Ring として充填してある。排気ガスは垂直板にて左右均等に分割されたスプレイ部の左上部から入って噴霧液滴と接触した後下部の充填部を左から右へ通過し更に右スプレイ室にて噴霧液滴と接触して HCl の H₂O への物質移動を行なった後右上部から出る。装置本体はすべて 5 m/m 厚の硬質塩化ビニール製である。

吸収液 H₂O の噴霧量は 24 l/min、噴霧圧は 1~3 kg/cm²、噴霧ノズルの個数は計 4 ヶ、吸収液 H₂O はギャボンにて循環される。排気ガスの処理風量は最大 1000 cfm (28.3 m³/min)、その排気ガス中の HCl 濃度は 0~5% とした。

0.1 $^{\circ}$ C 制御能力の加熱冷却部をもった高压容器の内に 34% 合成塩酸を 500 l 入れローターメーターにて発生する HCl (100%) 流量を制御し得る様にし、その結果 0~5% 間の HCl 濃度の排ガスを連続的に発生せしめるようにした。スクラパーの前後に 10'' 直径の直管風洞を夫々 13 \cdot D (D=10'') の長さにて設け、スクラパーから 10 \cdot D の位置で直管風洞にサンプリングノズルを設け、夫々にサンプリングノズルを挿入し、等動圧法にてガスをサンプリングし、更にこのガスをインピンジャーにてバブル吸収させた後、この吸収液中の HCl 濃度を pH メーターにて測定した。なおこのとき用いたサンプリングノズルについて、その構造は Prantl の標準ピトー管の静圧孔部を設けない全圧孔部のみのものとし、その寸法は外径 D=25 m/m、流動流体の流線に平行なる部分即ちノズルの Tip から支持桿迄の直管の長さを 10 \cdot D とし且つその部分の内径を 7.5 m/m とした。

処理風量を 1000 cfm に一定として、排ガス中の HCl 濃度を 0~5% の間で変化させるとき、3~5% の濃度が高いときその除去効率は 70~83% であったが、0~1.5% の濃度の低いときは pH メーターに感応しないためその効率を求め得なかった。従って高濃度のときは別として低濃度のときの濃度検出方法を再検討しなければならない。この 1000 cfm の処理風量のときの流動抵抗による圧力損失 Δp は 5.6 m/mH₂O でありこれは他の吸収スクラパーに比して極めて小さい。

0~5% の HCl 濃度に関して、処理風量を変化させたときの (静圧変化法による) HCl の除去効率変化及び流動抵抗変化の状態という実際的な研究が現在検討されているが結論を得る迄には達していない。

Splitter Vane による吸い込み空気 流動の均一化について

橋爪 稔 岩崎 毅

円形又はスロットを除く矩形の形状をもち、開口面積が極めて大きく、且つ奥行きが浅い大フードがその後部でダクト系に直接接続されて排気される時、その排気ダクト口が何処になされても、このフード開口面前における吸い込み空気流動分布は不均一即ち中心部では高速度となり両端では低速度となる。このような場合には従来 Dalla Valle によってなされた一個のテーパ部又は数個のテーパ部 (この場合フード分割法と呼ばれている) を設けることによって、その不均一性を防止しているが、そのテーパ部のフレヤーの長さをダクト径の 3 倍以上にとる必要があり且つそのテーパ角は約 40 $^{\circ}$ をもって理想としているため、一個のテーパ部のときはその寸法が極めて大きくなり特に後部のスペースを広く無駄にしてしまい、これを防止する意味で数個のテーパ部にしたとしても、その大きさは小さくなってデッドスペースは小さくなるが構造が複雑で製作が難かしくなるという欠点があった。そこで著者ら

は Splitter Vane なる* を設計し、これによって風量を分配して開口面前の吸い込み気流の均一分布を得るようにした。その結果、開口面の両端部 10% (面積にて) を除いてその面の流速は均一となり且つ両端 10% 部では中心の流速の 80% となった。更にこの splitter Vane により流動の均一化が得られたのみならず渦波を生じる部分が少なくなるため流動抵抗が減少し且つデッドスペース部も極めて少なく製作も容易であるという利点も得ることが出来た。

* 平板部と曲板部とからなる簡単な構造の分配板。

温度調節作業場で働く者の夏季 冷房の影響についての調査

小池 重夫 新山 喜昭
川上立太郎(富士通信機病院)

夏季、冷房下の作業がどの程度作業者の健康状態に影響しているかを質問票によって調査した。対象は富士通信機工場温調室に働く男女約 1000 名。質問票の配布は昭和 37 年 6 月と 8 月の 2 回で同一人に対して同一の質問票を配布して比較検討した。

8 月の冷房下の温調室の温度条件 (温度、湿度) を冷房

していない事務所と比較して差の少ない職場から多い方へ A, B, C の 3 段階に分類した。

寒暖計の示度による温度差と相対湿度差は、必ずしも作業者の温度感とはマッチせず、A 群 (事務所に比べて殆ど温度差がないか、あってもせいぜい 5 $^{\circ}$ C 位の範囲にあるもの) と B 群 (半数が 5 $^{\circ}$ C 以内、半数が 5~10 $^{\circ}$ C の温度差にあって、しかも湿度が対照よりも高い職場) の間には温度感の差が見られなかった。しかし 8 月になって常時 5~10 $^{\circ}$ C の温度差を示し、且つ湿度の低い職場である C 群をみると、温度差の顕著でない 6 月に比べて「やゝ涼しい、涼しい、かなり涼しい、やゝ寒い」と訴える者の割合が増加している。これに対処して、作業者は上衣、下衣を余計にきたり、女性ではストラックスをはく者が多くなっている。

作業者の自覚症では、頭痛の訴えが最も多いが、特に女性に多い。しかし、之は単に温度条件だけの影響であるとは云えない。神経痛、腰痛を訴える者の割合が 8 月よりも寧ろ 6 月に多いことは、職場の温度条件よりも梅雨といった一般的な季節的或は気象条件に左右されることが大きいことを示唆している。下半身の冷えを訴える者は特に女性に多い。下半身の冷え、お腹の冷えを訴える者の割合は 8 月の温度条件の差の激しい C 群では 6 月に比べて増えているが、A, B 群と比較して多いとは云えない。

温調室の温度条件が女性の生理の規則、不規則に大きく影響しているとは云えないが、温調室作業についてから生理が不規則になったという女性が 20% を占めていることは、今後更に精密な調査研究を必要とする。

又、夏季、温調室に頻回に入出する者に、何等かの健康障害があらわれているかを調べたが、自覚的に頭痛、神経痛、腰痛、下半身の冷え、お腹の冷えを訴える者が多いとも云えず、又、特に上衣、下衣、ズボン等の衣服を工夫している者が多いとも云えない。更に温調室への出入の回数が女性の生理に影響しているとも云えなかった。即ち、今回の質問票の調査で得られた解答では温調室に頻回に入出する事によって健康障害を起すとは云えない。

以上、夏季の冷房下の作業は平均的にみると作業者の健康障害を起しているとは云えないが、個人個人の体質、或はその時の温度調節能力の変動によって何等かの影響はあるのかもしれない。この点は異常を訴える者があった時にその者について精密な検査を行うことによって或程度解明されるのではあるまいか。

冷房の生理機能におよぼす影響

新山 喜昭 加藤 寿一 柿崎 敏雄
小島 綾子 山本 碧子 守 和子
小池 重夫

夏季における冷房が人体生理機能に如何に影響するかはその至適温度を決めるためにも大切な課題である。そこでその手始めの実験として 1962 年 8 月健康男子 (21~27 才) 6 名について低温 (25 $^{\circ}$ C, 20 $^{\circ}$ C および 15 $^{\circ}$ C) 曝露実験を行った。被検者を朝食を摂らずに登所せしめ排尿後、タオルの寝着をきせ横臥安静となし、そのまま外気 (約 30 $^{\circ}$ C)

低温室、外気の順に 2 時間ずつ移し、皮温、直腸温 (打点式サーミスター温度計)、指尖脈派 (反射光電式プレナスモグラフ)、血圧、指尖皮内 O₂ 濃度 (島津オキシグラフ)、O₂ 消費量、血中 NEFA を時間的に追究し、また各期ごとに採尿を行ってアドレナリン (A)、ノルアドレナリン (NA) 排泄量を観察した。

循環機能のうち脈搏数は寒冷で減少傾向にあるが有意でなく、また 3 つの低温度間にも差がない。最高血圧は 25 $^{\circ}$ C の場合変化がみられないが 20 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C ではその順に高くなった。外気に移すと約 30 分以内に元に復するが以後また増加してくる。ただしこの上昇は低温曝露の影響というよりむしろこの時間が午後 3 時頃に当るので日内変動と見

做すべきであろう。最低血圧も低温とくに 20°C, 15°C で増加傾向にあった (5~10 mmHg)。また外気に移すと急速に元に復した。

脈波は寒冷曝露で振幅を減じ、低温ほど著明であった。またその減少経過は 60~90 分以上にもわたり、上記血圧、脉搏数の変化より漸進的であった。外界に移すと振幅は増加するが急速に増加する場合と漸増する場合とがある。

O₂ 消費はこの程度の寒冷曝露ではまったく増加せず 0.62~0.65 Cal/m²/分程度であり、このことは曝露中ふるえが認められなかったこと、さらには尿中 A 排泄量に著変のみられなかったことなどからも裏付けされる。

皮温についてみると腹部以外の部位は寒冷曝露で低下し、とくに四肢に著明であり、また低温ほどその低下度は大きい。25°C では 30 分以内に低いレベルに達し以後そのレベルを維持するに對し、20°C, 15°C の場合は曝露中低下し続ける。一方直腸温には変化がみられなかった。皮・直腸温から含熱量を求め寒冷曝露中の熱負荷を算出すると曝露直後の放熱量は大きく 1.6~2.4 Cal/m²/分程度でその 1/2~2/3 は身体殻部の熱損失により賄われている。また 20°C, 15°C では曝露期間中身体冷却が続く。総熱負荷は 25°C, 20°C, 15°C の場合それぞれ 12, 26 および 36 Cal/m²/2 hr で別に行った 11°C の曝露では 37 Cal/m²/2 hr であった。このことから 36~37 Cal/m²/2 hr の負荷が身体冷却の限度であり、これ以下の低温曝露では産熱増加を来すことが推察できる。外気に移ると負荷は漸次減じ 2 時間の終りにはかえって体温上昇がみられた。

皮内 O₂ 濃度は低温で一般に減じるが逆に増加する場合もあった。この所見は皮内 O₂ 濃度が一元的に末梢循環を反映しているとは考ええないことを示しており、測定法の検討とくに電極固定の問題を含めてその意味づけは将来の課題といえる。

尿中 A 排泄量は 25°C では変化なく、20°C, 15°C ではやや増加傾向を示すが有意ではなかった。NA も 15°C で増加傾向のあるほかは著変がない。すなわちこの程度の mild は寒冷曝露では A, NA とともに著明な分泌増加を来さないものと考えうる。

最後に血中 NEFA 濃度についてみると寒冷曝露でやゝ低下し、従来の所見と反する結果がえられた。なお空腹状態を続けると NEFA は上昇することが知られており、われわれの用いた被検者が朝食を摂っていないことを考慮すると NEFA に対する寒冷の影響は認められた以上に大きいことが考えられる。外気に移すと NEFA は増量するが、その原因は主として空腹のためであろう。

以上種々の段階の低温曝露実験を行ったが一般に寒冷環境におかれた生体の示す反応は放熱増加を防ぎ体温を維持するための反応であるから、この見地からすると外気 30°C の場合に 25°C という mild な低温環境で著明な生理機能変化が認められないことは充分理解できる。しかし見方を変へると自覚的に寒さを感じないで且つ生理機能に著変を来さない程度の低温が夏季の冷房温度としては適したものとも考えうるのである。この点からすれば 15°C, 20°C では血圧上昇、あるいは曝露時間中を通じての身体冷却の持続 (身体冷却がさらに続くと遂には産熱増加がおこると考えうる) などがみられるため至適温度とはいいがたく、25°C 前後が適温といえる。ただしこれは生体が安静状態にある場合であり、環境の冷房至適温度は生体の活動度に応じ決定さるべきものであろう。

夏季および冬季に冷・暖房室生活を続けた際の人体発汗機能変化について

新山 喜昭 柿崎 敏雄 小島 綾子
山本 碧子

ところで人体が夏に冷房室へ、あるいは冬に暖房室へ入り生活し季節馴化をくずす際に発汗性がどのように変化するかは實際上重要な意味をもっている。これを検討する目的で健常男子 1 名につき以下の予備実験を行った。すなわち夏 (1962 年 9 月, 外気温約 30°C) および冬 (1963 年 2 月, 外気温約 10°C) に 25°C の恒温室内で約 10 日間生活せしめ 2~3 日ごとに発汗テストを行い発汗機能の変化を検討した。なお恒温室入室は午前 9 時より午後 5 時迄の 8 時間とした。発汗量測定は久野の方法に準じ、胸部 20 cm² の 5 分間の水分損失を測って発汗曲線を求め、またテストの前後に体重計測を行って発汗全量を求めた。発汗テストはまず室温で不感蒸泄量を測ったのち 37°C の恒温室に入り 40~70 分にわたり実験を行い、同時に産熱量、皮温、直腸温をも観察した。

夏、冬の対照日 (季節馴化した状態) の発汗機能を比較すると、発汗潜時は夏は 10 分、冬は 45 分以上で明らかに発汗性が夏に昂まっていることが分った。この馴化状態から 25°C 恒温室入室という生活を続けてゆくと発汗潜時は夏、冬ともに短くなっていく。すなわち夏では冷房室生活 5 日目で 5 分となり以後これは変らない。一方冬では

暖房室生活 3 日目に 40 分、7 日目で 30 分、さらに 11 日目では 25 分となる。このことから夏に冷房室に入っても発汗性は低まらないが、冬に暖房室に入っていると発汗性が昂まってくるのが推察される。

発汗曲線は夏は急峻で、冬はなだらかであって発汗全量が夏で約 200 g/hr、冬で約 70 g/hr であることから背かれることでありこれは汗腺自体の能力の反映と考えられる。しかし発汗曲線の様相 (曲線の傾斜など) は馴化をくずすことにより、夏、冬ともに特に変化は認められなかった。

皮温のうちで興味あることは下腿、大腿などの下肢皮温である。37°C の恒温室内でほぼ安定した時の皮温を夏、冬で比べると冬では対照日を含めて暖房室生活の全期間変化なく約 35°C であるが、夏では冷房室生活を続けると漸増し 35°C から 36.5°C へと変化した。すなわち夏には血管拡張神経緊張が高まっていて放熱に都合よい状態に馴化が行なわれているが、冷房室入室を続けていると、ひとたび高温環境に曝された場合にはより放熱に都合のよい状態になるのである。これは発汗潜時が対照の 10 分から冷房室生活でさらに 5 分へと短縮し発汗性がかえって若干昂まったという所見とも通じるものであろう。

夏季において暑熱環境に曝された場合に冷房室内で生活した人の方がより放熱的であると考えられるがこのもつ意味についてはさらに例数を多くして検討を要するところである。今後、年間を通じ一定温度の作業場で働いている人について各季節ごとに発汗テストを行い、発汗機能さらには水分代謝について観察を行いたい。

体位変換に伴う生理機能の変動

第 1 報 主として循環機能に及ぼす影響

加藤 寿一 新山 喜昭 柿崎 敏雄
小池 重夫

るかもしれないと考えた。周知の様に、臥位から立位に移る時には下半身の血管、殊に静脈系に血液が貯溜するのを防ぐために、細静脈が収縮し、更に脈搏、血圧等の循環系の変動が起って来る。本報ではこの点に焦点をあわせて報告したい。

室温、約 24°C、湿度約 55% の恒温室内に体位変換台を置き、朝食を摂らない延 18 名の健康男子学生に 150 分間安静仰臥位をとらせた後、60, 75, 或は 90 度に体位を変換させ、90 分間持続した後、再び 90 分間の安静仰臥位をとらせた。又、延 10 名の男子学生に 60 分間の安静仰臥後、上記三つの角度の体位を夫々 20 分間とらせた。その際の測定項目は酸素消費量、capnograph による解剖的死腔、血圧と皮膚温、直腸温、(何れもサーミスターによる自記打点記録)、趾尖光電容積脈波、心拍数及び cardiogram の記録である。

150 分間の仰臥位の心拍数は 50~60/min でほぼ一定の値を示した。体位変換に伴い cardiogram の心拍間隔は著明に短縮し、能動的変換の際にみられた速脈の谷は認められず、変換開始に伴って急激に増加し、多くは変換動作終了までに要する 30~50 秒で 60~90/min 或は 100/min 以上に増加し、その後は略々一定の心拍数を持続する。変換に伴う心拍数の増加の平均値は 75 度で最も多く 90 度、60 度の順になった。立位から臥位に戻す際には急激な心拍数の減少が見られ、多くは変換動作終了時には一定の値に達した。

趾尖光電容積脈波の振幅は、安静仰臥時にも、或程度の増減を示し、又基線の動揺も可成りみられた。体位の変換時には心拍数の増加に伴い、変換開始 30~40 秒で脈波の振幅は著明に減少し、夫々の角度の姿勢を維持している間、振幅が著明に増加、或は減少する傾向はみられなかった。夫々の角度から、仰臥位に再び変換すると脈波の振幅は速にもとに戻ったが、屢々姿勢変換前の振幅よりも、増加する例がみられた。脈波の振幅の減少度には各角度間で顕著な差がみられなかった。

最高血圧は変換後 30~40 秒間に 10~20 mm Hg 低下し、その後漸次低下するか、或はそのまゝの値を示すのに反して、最低血圧はさして変化せず、従って脈圧は減少を示す場合が多かった。

体位変換に伴い、殊に 75 度の場合に立ちくらみの症状を呈する被検者が僅かながらあったが、その際は cardiogram で心拍間隔の不整が著明となり、心拍数が減少し、最高血圧の低下と最低血圧の上昇に伴い脈圧の減少する例もみられた。又、或る例では体位を臥位から立位にした場合に脈搏数の増加が起って来ないで突然立ちくらみをあらわした。

次に皮膚温、直腸温をみると臥位から夫々の角度に体位を変換する際、耳介、大腿、指尖、或は四肢の皮膚温は低下するが、胸部、頭部は著変がない。平均皮膚温も低下するが低下度は各角度間で大差がない。一方、直腸温は変換後直ちに上昇し、その上昇度は角度の大きい程、大きい傾向がある。酸素消費量は体位変換に伴い増加するので、直

腸温上昇の理由の一つは、変換に伴う血行力学により下半身の血管殊に静脈が収縮し腹部にうっ血が起る為か、或は四肢体表血管の収縮に伴い放熱が減ずる一方で産熱が増加するためとも考えられる。

解剖的死腔は体位の変換により増加し 90 度が最も多く、60 度が最も少い。

以上の様に、臥位から立位に体位を変換すると下半身に血液が動員されるが、血液のプーリングを防ぐため血管の収縮が起り、例えば趾尖脈波の振幅の減少となってあらわれる。しかし心臓への静脈血還流が減少し、心拍出量の減少最高血圧の低下はさげられないが、それを補うべく心拍数が増加する。75度の様な最も影響の大きい場合では、その結果脳血流量の減少が立ちくらみを招き、更に冠血流量の減少が nitroglycol 中毒の場合には狭心症に似た状態の誘因となることも考えられる。

体位変換に伴う生理機能の変動

第2報 主として尿中カテコールアミン及び血中非エステル脂酸に及ぼす影響

柿崎 敏雄 小島 綾子
新山 喜昭 小池 重夫

臥位から立位に移る時には下半身の血管が収縮するが、それには交感神経末端からのカテコールアミンの分泌が関与している。従って血中カテコールアミンが増加し、惹いては尿中カテコールアミンの排泄増加となってあらわれることが予想される。又、血漿 NEFA はノルアドレナリンの注射によって増えるが、臥位から立位に変換する際にカ

テコールアミンの分泌増加が起るならば血漿 NEFA も増加するのではなからうか。

以上の点を解明するために本実験を企てた。

採尿は登所安静臥位 60 分後、更に安静臥位を 90 分続けた後、夫々の角度に体位変換して 90 分後、再び安静臥位に戻して 90 分後の計 4 回である。

測定方法は尿中カテコールアミンは Euler-Floding 法、尿中 Na, K は焰光分析、尿中 Cl は Schales-Schales 法、血漿 NEFA は Dole の方法で抽出した後、Barreto の方法で比色定量した。

尿中ノルアドレナリンは臥位から 60°, 75°, 90° に体位を変換すると夫々平均、15.5 → 33.1, 17.9 → 32.9, 16.2 → 40.7 $\mu\text{g}/\text{min}$ と顕著に増加した。尿中アドレナリンは之に比べて変動が少く、やや増加する傾向が認められたにすぎなかった。之はノルアドレナリンは交感神経末端から分泌され下半身の血管収縮に伴って多量に分泌されるのに、アドレナリンは副腎髄質から分泌されることが多く、ノルアドレナリンに比して排泄量が少いことに原因しているのかもしれない。

尿中 Na, K, Cl 及び Na/K はいずれも減少の傾向が見られ、特に臥位から 75° に変換した場合に、Na, K, Cl 及び Na/K で夫々平均、0.248 → 0.074, 0.061 → 0.037, 0.305 → 0.118 mM/min , 4.29 → 1.99 に減少し各項とも有意差が認められた。これ等排泄減少の意味づけははっきりしないが、尿量の減少と共に、立位に伴う腎血流量の減少、糸球体の濾過率の減退と尿細管での Na の再吸収の増加、或は立位に伴う Aldosterone 分泌の増加等が複雑に作用しあつての結果ではなからうか。

60°, 75°, 90° の体位から再び臥位に戻すと尿中カテコールアミンははじめの臥位の値に回復する傾向をとるのに反し、尿中電解質はなお幾分引続いて減少する傾向が見られた。

一方、血漿 NEFA は臥位から、60°, 75° 及び 90° の体位に変換すると、稍増加する傾向がうかがわれた。但し、臥位から 75° に変換した場合は平均 0.76 → 0.81 mM/l と有意に増加した。この様に血漿 NEFA の増加が著明でないのは、この程度のカテコールアミンの分泌増加では脂肪組織から血中への脂酸遊離が起りにくいのではないかと考えられる。

以上の実験の成績から、三つの体位を比較すると、変化の少いアドレナリンを除いたいずれの項目でも、臥位から 75° に変換した場合が最も顕著な変動を示していることがわかる。即ち 75° という姿勢は人体にとって循環系への影響が最も強い角度ではなからうか。

Catecholamine の定量

I. Catecholamine の蛍光分析について

小島 綾子 守 和子

Catecholamine の定量は従来主として生物学的方法によっていたが、蛍光分析法が改良されてからほとんどがこの方法で行われている。これは Catecholamine を蛍光物質に変化させその蛍光を光度計で測定するものであるが、主として 2 つの方法がある。1 つは Noradrenaline (以下 NA と略す)、Adrenaline (A と略す) を赤血塩、Mn O₂、

I₂ などで Noradrenolutine, Adrenolutine に酸化し、アルカリを加えて蛍光をだし、その蛍光強度を測定する Lutine 法であり、他は、NA, A を Ethylenediamine と縮合させて蛍光物質にする Ethylenediamine 法である。後者は前者よりも蛍光物質が安定であるが感度が悪い。実際には微量を扱うことが考えられるので Lutine 法 (主として Euler-Floding の方法) について検討した。

酸化剤は、操作が簡単であり、従ってばらつきも比較的大きくない赤血塩を用い、酸化時間は基準 NA, A の場合は 2.5 分、尿 Sample の場合は酸化が少し遅れるので 3 分とした。Sample は 2 つ用意し、一方を pH 3.5、他方を 6.2 とし、pH 試験紙 (B.P.B. と M.R.) で調べた。pH 3.5 では酸化が遅れるので少量の Zn SO₄ を加えて酸化を促進する。NA は pH 3.5 では 6.2 での約 10% が酸化されるのみだが、A はいずれの pH でも完全に酸化される。従って NA と A とを分別定量できるわけである。なお、酸化時間が 4 分をこえると蛍光物質が酸化されて顕著に蛍光強度が減少する。次に、酸化を中止し、蛍光をだすために Na OH 水溶液を加えるが、この濃度は本質的にはあまり重要でないらしく、むしろ、この蛍光物質が非常に不安定であるので、これを安定させるために、アスコルビン酸 (V.C) をアルカリ溶液に少量加え、更に、このアルカリ-V.C 溶液がしばしば赤色を呈するのを防ぐため、及び、蛍光強度が理由もわからずに著しく増加することがあるのを防ぐために、少量の Ethylene diamine (ED) を加えた。酸化反応液にアルカリ-V.C.-ED 溶液を加えてからの蛍光の消長は温度によってちがいが、夏期 30°C をこす時は、アルカリ添加後 2~3 分で蛍光が max. になりその後すみやかに減少する。冬期ではこの peak は 15~20 分で現われる。そこで、実験条件を一定にするために、Catecholamine の蛍光測定はすべて 25°C の部屋で行った。こうすると peak までの時間は 7~10 分である。

検討した主な点は以上で、NA, A ともに少なくとも 10~100 μg の間では蛍光強度と濃度との間に直線関係が成立する。誤差は ±10% はみこまねばならない。なお、蛍光測定は八木式微量蛍光光度計 (UM 型)、1 次フィルターは UV-V₂ (405 $\text{m}\mu$)、2 次フィルターは UV-O₂, FL-B₂ (530 $\text{m}\mu$) で行い、蛍光の標準には Uranine A を用いた。

Catecholamine の定量

II. 尿中 Catecholamine の分離

小島 綾子 守 和子

尿中 Catecholamine を定量するためには、まずこれを分離しなければならないが、はなはだ不安定な物質であり、きわめて微量であるため分離も容易ではない。分離法には Aluminium hydroxide 法、Alumina 法、イオン交換樹脂法、Paper Chromatography などがあるが、Paper Chromatography は定性的には有用だがまだ定量には適用し得ない。イオン交換樹脂法は、人尿中には DOPA がかなり含まれており Lutine 法ではこれが妨害する可能性があるが、後述する Alumina 吸着を行った後にイオン交換樹脂を通すと DOPA が除去されるという。しかし、これは決定的なことではないし、イオン交換樹脂によると、溶出液が多量になり、Sample も多量を要するので、一般に行なわれている Alumina 法について検討することにした。

Alumina はそのまま水にひたすとアルカリ性を呈するので、2N-HCl と 20 分間煮沸し中性になるまで水洗し、110~120°C で乾燥したものをを用い、Sample 25 ml につき 1.0~1.5 g を用いた。Sample には Alumina 吸着時の流速を速くするため EDTA 0.5 g を加え、吸着を max. にするために pH を 8.2~8.4 とする。Catecholamine はアルカリ性で非常に不安定であるため、pH が 8.5 をすぎるとわずかの時間でもかなりの量の Catecholamine が分解し、pH 9 をこえたら、測定しても意味がない。そのため Sample にアルカリを加える時は、よく攪拌しつつ滴下した。これを Alumina をつめたカラムに通し、流出液が中性になるまで水洗し、0.25 N-酢酸 5 ml で 2 回溶出する。この溶出液を前報の定量法により定量した。Sample の pH を 8.2~8.4 にしてから溶出まではできるだけ短時間で行なうべきである。なお尿は採尿後 HCl で pH を 2.5~3.0 として冷暗所に置けば、少なくとも 2 日は本質的な変化はないようであり、又、Alumina 溶出液 (pH 3.0 位) を冷暗所に置けば少なくとも 2 日は安定であった。回収率は 75~85% である。

Catecholamine の定量

III. Noradrenaline と Adrenaline の分別定量

小島 綾子 守 和子

人体に存在する Catecholamine のうち、生理的に特に活性な Noradrenaline (以下 NA と略す) 及び Adrenaline (A と略す) は、その定量法においてかなり類似な反応を示すが、その生理作用のちがいがから考えても、これらを分別定量することは重要なことと思われる。分別定量に

は、NA と A との螢光物質への反応速度のちがいが、又は、生成した螢光物質の螢光極大波長のちがいが利用されている。赤血塩などで酸化する Lutine 法では、今まで主として pH 3.5 と 6.0 で NA の酸化速度がちがうことを利用していたが、これは酸化時の pH の確認が正確には困難であり、わずかの pH のちがいで NA の酸化速度がちがうと、結果としては、NA と A の比率に大きな影響を与える。そこで、同じ Lutine 法で NA と A との螢光物質の螢光極大波長のちがいが（それぞれ、520, 540 m μ ）を利用することを検討した。

用いた螢光分析装置は八木式微量螢光光度計 (UM 型) で、使用フィルターは、1 次フィルター UV-V₁ (380 m μ)、2 次フィルター FL-B₁, UV-O₂ (470 m μ) (A filter set とする) と、1 次フィルター UV-V₂ (405 m μ)、2 次フィルター FL-B₁, UV-O₂ (530 m μ) (B filter set とする) の 2 組である。

NA 及び A を pH 6.2 で完全酸化させ、アルカリを加えて螢光をだして螢光強度を測定すると、A filter set では、A は NA の 70% 位、B filter set では、A は NA の 130% 位である。いずれも少なくとも 10~100 m μ g の間では螢光強度と濃度との間に直線関係が成立する。そして NA と A とを混合した時の測定値は、もとの混合比と $\pm 5\%$ 内外で一致しており、pH による分別定量よりいく分精度がよいと思われる。しかし、これを実際に尿について適用すると、DOPA の存在により、基準物質として NA、A のみを用いたのでは思わしい結果が得られない。これはフィルターが broad であるため、DOPA から由来する螢光物質が、B filter set (pH による分別定量ではこの filter set を用いている) にはほとんどかからないが、A filter set に対しては A に近い螢光強度を有するためである。

そこで、各 filter set における NA、A の螢光強度の比率も安定しないので、目下、干渉フィルターを用いて検討中である。

Aldosterone 排泄量の日内変動と 高温曝露の影響

新山 喜昭

17-KS あるいは 17-OHCS 排泄の日内変動に関しては報告が多いが、一方 Na 貯留ホルモンである aldosterone (以下 Ald.) の日内変動に関しては報告が少ない。それは定量法が複雑であり、また多量の尿試料を要するので分割尿では定量不能であることに帰因している。

そこで日常生活を行なっている学生、研究員 8 人(男子、12~34 歳)を被検者として Ald. 排泄の日内変動をみた。まず Na 代謝を可及的に恒定するため NaCl 含量約 15 g の一定食餌を 6 日間摂らしめ、第 5 日目および第 6 日目に尿を 6 回 (8.00~10.00, 10.00~12.00, 12.00~14.00, 24.00~17.00, 17.00~20.00, 20.00~8.00) に分割採取し、Ald. 17-KS, 17-OHCS, Na, K. などを測定した。Ald. 定量には 8 人の分割尿を合わせて一試料として測定した。また第 6 日目の 10.00~12.00 の時間に 36°C の高温曝露を行ないその影響をみた。実験は 1962 年 10 月に行ない、その時の外気温は約 20°C であった。

Na, K. は flame photometry, 17-KS は増田の方法, 17-OHCS は Reddy 変法, Ald. は Nehr-Wettstein 法によった。

Na 排泄量は第 5 日および 6 日目でそれぞれ 244, 295 mEq/日 で一定食投与でほぼ安定した量を示し、その日内変動は正午過ぎをピークとし、夜間を底とする変化を示した。また高温曝露を行なうと、曝露時間中の Na 排泄がたかまり、そのつぎの時期は代償的に排泄減少がみられた。一方 K 排泄は午前中が高く以後夜間にかけて漸次減少してゆく変動を示し、高温曝露の影響はみられない。なお排泄総量は第 5 日、6 日目でそれぞれ 30 および 34 mEq/日であった。

17-KS, 17-OHCS は日中とりわけ午後が高く、夜間は低い変化であり、高温曝露の影響はみられない。

Ald. は第 5 日目 4.6 γ /日、第 6 日目 4.7 γ /日 で差がなく、日内変動は第 5 日目では 12.00~17.00 が最高で夜間は低く、また第 6 日目では 17.00~20.00 が最高で夜間は低い変化であった。一般的にいうと昼間とくに正午から夕方にかけて高く、夜間に低い変動でこれは Muller らの所見と一致している。なお第 6 日目に排泄ピークが 7.00~20.00 に移動したのはこの日に行なった高温曝露のためか否かは明らかでない。しかし従来からいわれているように 17-OHCS 排泄のリズムがこわれにくいに反し Ald. 排泄のリズムは筋労作や立位など人体活動に随伴しておこるもので容易に変わりうるものということを考えて高温ストレスで若干の排泄変動がおこったのかもしれない。この点に関しては例数を多くし、さらに定量法を改良して将来検討すべきである。

日内リズムの変動からみた交替制勤務 についての調査

小島 綾子 守 和子
新山 喜昭 小池 重夫

夜勤の可否を労働生理学的見地のみからみると、夜勤の開始に伴って夜勤の体制に身体の機能が早く順応すればする程、その影響は少ないといえよう。周知の様に人間の機能は日夜のリズムを描いて変動し、昼間は活動的に、夜間は休息に適する様になっている。もし、このリズムが夜勤の継続によって逆転されるなら、惹いては、何日位夜勤を続けてよいかという命題に答えられるかも知れないと思い、この夜勤調査を行なった。

調査方法

被検者は比較的作業強度の低い者を選定した。詳細は次の通りである。

1. 某製鉄所、検量係 (三交替制) 被検者 2 名 (年令 34 歳, 36 歳) 男子
採尿時刻は日勤 (勤務時間 8 時~14 時) 及び夕勤 (勤務時間 14 時~21 時) の場合は、6 時に放尿した後 9, 12, 15, 18, 21, 6 時の 6 回。夜勤 (勤務時間 21~8 時) の場合は 18 時に放尿し以後、21, 24, 3, 6, 9, 18 時の 1 日 6 回。
 2. 某自動車工場、機械工場勤務 (二交替制) の被検者男子 4 名 (34 歳, 36 歳, 22 歳, 23 歳)
採尿時刻は日勤 (勤務時間 8~16 時) の場合 6 時に放尿し以後 9, 12, 15, 18, 21, 6 時の 1 日 6 回。夜勤 (勤務時間 20~4 時) の場合は 18 時に放尿し以後、21, 24, 3, 5, 7, 12, 18 時の 1 日 7 回であった。
- いずれの場合も 1 週間の内、1 日目、4 日目、6 日目に採尿し、尿量、Creatinine (Folin の方法)、Na, K (炎光分析)、17-Ketogenic steroid (Few の方法) を測定した。

調査結果

1. 某製鉄所 (三交替制)
Creatinine, 尿量, Na/K については、ばらつきが大きく、はっきりしたことはいえない。17-KGS は日勤中、日中高く夜間低いというリズムが厳存するが、夜勤開始後 4 日目から 7 日目位でこの型がくずれかける。しかし、日夜が逆転するまでには至っていない。又、Na についても夜勤になると日勤、夕勤とはいく分異なった型を示すようであり、K では夜勤 7 日目で昼夜が逆転したような相を示す。
 2. 某自動車工場 (二交替制)
尿量については食事、飲料水の制限をしていないので、1 の場合と同様ばらつきが大きくはっきりしない。Creatinine は日勤では夜間より日中の方がいく分高値だが、夜勤 6 日目はこれが逆転したような相を示す。17-KGS は日勤では明らかに日中>夜間だが、夜勤になっても本質的にはこの型がくずれていない。Na, K, Cl の電解質は日勤では一般に排泄量が日中>夜間であるが、夜勤になるとはっきりした日内変動が必ずしもみられず、特に夜勤 6 日目は被検者の睡眠時間が 7 時から 11 時までと短縮するためか、Na, Cl はほぼ日勤と変わらない型を示している。ただ K については夜勤では日勤の時ほど日中>夜間の型がはっきりしていない。Na/K は日勤では大体朝低く夕方高い値を示すが、夜勤 1 日目からこの型が逆転した様に、夜間低く朝高い値を示している。
- 以上のように、二交替制の夜勤では、三交替制の場合ほどはっきりした日夜のリズムのくずれはみられないが、いづれにしても、夜勤は身体の機能の日内リズムに何等かの影響を及ぼしていることは事実で、今後、種々の交替制の夜勤作業者を広範囲に調べることによって、如何なる交替制が生理学的に妥当であるかという命題に参考資料を提供することも可能である。

人体の呼吸・心拍数の無線遠隔観測 について

加藤 寿一

実際に現場で作業中の労働者を、まったく拘束することなく、自由な条件下で、その生理的機能を把握することは、従来よりおこなわれている有線方式によっては、十分にその効果をあげることは不可能である。種々の環境下の労働が、労働者の生理的機能に及ぼす影響について認知することは、労働生理学上きわめて重要なことである。このような観点から、前年度よりひきつづき無線搬送方式を用いて、生理的機能のうちとくに呼吸および心拍間隔の搬送に関する実験をおこなった。

送信装置が被検者に負荷をあたえないためには、小型軽量であると同時に、携帯に便であることが必要である。また受信装置も小型軽量であり、移動に便であることがのぞましい。前年度にくらべて、送信装置の重量は 1.5 kg から 0.5 kg とかなり軽量となった。心拍リズムの変動は、Cardiotachograph を用いて、長時間にわたる時々刻々の

心拍間隔を記録し、呼吸は呼吸気にもなる温度変化を、呼吸検査用マスクの一部に装置したサーミスターで、電気的信号に変換して、心拍間隔と同時に記録した。

このような装置を用いて、受信装置より 100 m 以内において、健康男子について、日常しばしば我々の遭遇する生理的条件、たとえば、排尿、軽度の筋労作、電話の応答など、種々の条件下で観察をおこなった。排尿の際には、排尿開始と同時に、呼吸流速の著名な抑制がみられ、呼吸頻度の減少がみとめられたが、心拍には、歩行動作による速脈の他著しい変化は観察されなかった。電話のベルがなり、内容を筆記しながら通話している間では、心拍は速脈となり、応答中、その速脈は維持されるが、呼吸は会話によって不規則となり、呼吸気流量は促進される傾向がみられた。一般に筋作業の際は、作業量に応じて心拍数、呼吸数ともに促進され、作業中止後もその影響がのこるが、重さ 15 kg の荷物を短距離運ばせたときも同様の変化が観察された。立位より歩行をはじめると、しばしば数 10 秒にわたる遅脈の山が著明に現われ、その後消失するのがみられたが、立位より急激に走行にうつる際には、この様な遅脈の山はみられなかった。食事の際には食事を始めると速脈となり、食事中その速脈は持続するが、Slow wave より周期の早い変動がみられた、これは速脈反射によるものと考えられる。食事が終了すると心拍数はすみやかにもとの状態に回復するのが観察された。

(本実験は東京大学医学部第一生理学教室との協同実験である)

II. 検 定

防じん及び防毒マスクの国家検定

防じんマスクについては検定規則が 5 月 30 日労働省告示第 27 号の公布により新規格による検定のための技術的な問題は 5 月 30 日までに全て解決され 6 月 1 日より新規格により検定を開始した。

防毒マスクの検定については、昭和 34 年度以来、検査方法の確立及び装置の整備につとめて来たが前年度に於て、マスク 8 種類のうち、亜硫酸・硫黄用及びアンモニア用吸収缶の破過点測定法即ちこれら試験ガスの分析方法が確立したこと、及び、検査設備もほぼ整ったことによって、本年度 5 月 30 日に、4 種類の防毒マスクについて検定規則を施行するための労働省告示第 27 号が公布された。この検定規則は、本年度 6 月 1 日に改正された JIS B 9903 に基くものである。

同公布によれば、アンモニア用及び亜硫酸・硫黄用の防毒マスクについては昭和 37 年 6 月 1 日から、普通ガス用及び有機ガス用の防毒マスクについては昭和 37 年 12 月 1 日から検定規則が実施され、規則の発効猶予期間は夫々 3 ヶ月とされているが、四塩化炭素の分析法確立が遅くなった為、有機ガス用防毒マスクの検定は約 2 週間遅れた。検定申請の種類は防毒マスク及び防毒マスクの吸収缶の 2 種とされており、夫々面体 3 個と吸収缶 10 個及び吸収缶 10 個のみを、機質、性能、構造についてテストすることになった。現在、普通ガス用防毒マスクの吸収缶 1 型式と有機ガス用吸収缶 3 型式を検査中である。

現在迄の防毒マスク及びマスク吸収缶部の検査実績は次の通りである。

検 査 実 績

防じんマスク

型 式	結 果	型 式	結 果
サカイ式 1003A型	合 格	T S 式 77	不 合 格
" 1003B型	"	" 15A	"
" 1005B型	"	サカイ式 126号	合 格
" 117号型	不 合 格	" 117号	"
" 126 型	"	" 1003A改良型	"
" 151 型	合 格	" 1003B改良型	"
山下式 No. 15	不 合 格	山下式 No. 23	不 合 格
" No. 17	"	T S 式 No. DR-15	"
サカイ式 1002 型	"	山下式 No. 21	合 格
" 1006 型	合 格	サカイ式 1007型	"
S H 式 A-3 型	不 合 格	T S 式 DR-77(再)	"
T S 式 No. DR-80	"	S H 式 A-5	不 合 格

防毒マスク

区 分	種 類	型 式	商 品 名	成 績
アンモニア用	防毒マスク	隔 離 式	TS No. 202	合 格
"	"	直結式小型	TS No. 14-K	合 格
"	"	隔 離 式	日化式 A 型(A 型 A 号吸収缶共)	合 格
"	"	"	隔離式 A 型(隔離式 1 型吸収缶共)	合 格
"	"	直 結 式	直結式 A 型(直結式 1 型吸収缶共)	不 合 格
普通ガス用	吸 収 缶	隔 離 式	隔離式 1 型	合 格
"	"	直 結 式	直結式 1 型	合 格
"	"	隔 離 式	TS No. 202	合 格
"	"	"	A 型 A 号	合 格
有機ガス用	"	"	TS 式	合 格

III. 庶 務

(1) 職 員

昭和 38 年 3 月 31 日現在における定員は次のとおりである。

区 分	所 長	研 究 部 門					管 理 部 門					合 計
		部 長	課長・主任研究官	研究員	研究補助員	計	課 長	係 長	一般職員	技能職員	計	
定員	1	3	12	20	10	45	1	2	5	2	10	56

同日現在における主要職員は次のとおりである。

所長	医博 山口 正義	第三課長	浜田 晃
職業病部長	" 坂部 弘之	主任研究員	橋爪 稔
主任研究官	理博 長谷川弘道	第四課長	理博 左右田礼典
第一課長	医博 吉川 博		
第二課長	" 河合 清之	労働生理部長	医博 小池 重夫
主任研究員	理博 木村 正己	第一課長	(部長兼務)
第三課長	(第一課長兼務)	第二課長	医博 新山 喜昭
主任研究員	医博 奥貴 美子	主任研究員	理博 守 和子
第四課長	(第一課長兼務)	庶務課長	川田 浩司
労働環境部長	(所長兼務)	庶務係長	伊藤 通扶
主任研究官	三輪 俊輔	会計係長	中村 寛
第一課長	医博 奥 重治		
第二課長	原 登		
主任研究員	理博 松下 秀鶴		
"	" 林 久人		

(2) 予 算

昭和 37 年度予算額は、総額 5,880 万円で前年度に比し、1,143 万円の減額となっているが、会計別にみると一般会計では 2 名の定員増が認められたほか、人件費のベースアップ、人当研究費、人当経費の単価増、保護具性能審査費の増額、学会出席旅費の新設等により前年度に比して 303 万円の増額となったが、一方、労災保険特別会計において特別研究費については 124 万円の増加をみたが、施設整備費が当研究所の増設計画が昭和 36 年度において一応終了したため大中に 1,324 万円の減額となったため総額では前年度に比して減少となった。

(単位 千円)

会計別	区 分	37年度予算額	前年度予算額	差 額
一 般 会 計	(1) 人 件 費	16,025	14,387	1,638
	(2) 人 当 経 費	376	127	249
	(3) 管理維持費	1,281	1,108	173
	(4) 研 究 費	5,586	4,791	795
	(5) 特別研究費	762	676	86
	(6) 図書整備費	396	489	△ 93
	(7) 動物飼育費	175	159	16
	(8) 研究調査旅費	380	218	162
	小 計	24,981	21,955	3,026
特 別 会 計	(1) 人 件 費	10,219	12,754	△ 2,535
	(2) 人 当 経 費	323	80	243
	(3) 管理維持費	160	0	160
	(4) 特別研究費	6,406	5,166	1,240
	(5) 施設整備費	14,491	27,732	△13,241
	(6) 研究調査旅費	233	223	10
	小 計	31,832	45,955	△14,123
原 子 力 算	(1) 試験研究費	1,950	2,324	△ 374
	(2) 研究調査旅費	41	0	41
	小 計	1,991	2,324	△ 333
総 計		58,804	70,234	△11,430

(3) 日 誌

- 37. 4. 1 本日次の人事が発令された。
新規採用
○職業病部第二課へ (技)鶴田 寛
○同上 第一課へ (技)加藤 静江
- 4. 20 科学技術週間の一環として研究所の施設の一般公開を行った。
- 5. 22~25 地方労働基準局労働衛生担当者に対する研修が実施された。
- 5. 30 本日次の人事が発令された。
○退職(職業病部第二課)(技)本間 光子
- 6. 2 労働省新庁舎落成式にあたり、当所を代表して坂部、小池両部長が式典に参列した。
- 6. 7 開所5周年記念式を行ない、坂部所長代理より訓示があった。
- 6. 9 同上行事の一環として「産業中毒におけるヘモグロビンを中心にしての討論会」を行なった。
参集者約 60 名を数え盛況であった。
- 7. 1 本日次の人事が発令された。
○金属材料研究所より職業病部第四課へ (技)鈴木 康友
- 7. 16 本日次の人事が発令された。
○庶務課長より大臣官房厚生管理官室へ

- (事)辰繁 全
○大臣官房会計課より庶務課長へ (事)川田 浩司
- 7. 23 本日次の人事が発令された。
○庶務課会計係長より大臣官房会計課調度班管繕管財係長へ (事)小沢 直司
○労働基準局労災補償部補償課より庶務課庶務係長へ (事)伊藤 通扶
○庶務課庶務係長より会計係長へ (事)中村 寛
- 8. 6 山口所長は 36 年 10 月 7 日より東西文化交流機関としてアメリカ、ハワイ大学に附属施設されている「東西センター」において、公衆衛生担当の客員教授として研究に従事するため海外出張中のところ本日帰国した。
- 8. 13 大臣官房会計課長に対し、38 年度当研究所予算要求について説明を行った。
- 8. 30 坂部職業病部長は 3 ヶ月の予定で WHO 主催の職業ゼミナールに出席のため渡欧した。
- 9. 3 大蔵省主計官に対し 38 年度当研究所予算の要求について説明を行った。

- 9. 13 西ドイツ、マックス、プラント研究所よりレーマン教授が視察した。
- 9. 19 会計検査院より加藤労働検査課長他 6 名来所、会計検査が実施された。
- 9. 22 労働生理部第二課守技官は 1 年間の予定でアメリカ国、ネブラスカ州リンカーン市ネブラスカ大学化学部において労働生理学について研究のため出発した。
- 9. 28 行政管理庁監理官に対し 38 年度増員要求について説明した。
- 10. 6 労働省運動会が豊島園で開催され、当研究所より、多数職員が参加した。
- 10. 23 総理官邸において首相出席のもとに各省研究所長会同が行われ山口所長が出席した。
- 10. 25 職業病部第二課長河合技官が西ドイツより帰国した。
- 10. 31 日本生産性本部主催による中華民国産業安全労働衛生、国際研修計画による研修生 8 名が当研究所を見学し、所長より研究内容についての研修を受けた。
- 11. 2 琉球政府労働局労働基準研修生、親泊、宮

- 城労働基準監督官が来所、当研究所、研究業務についての研修を受けた。
- 11. 18 職業病部第二課木村技官は 1 年間の予定でアメリカ国メリーランド州ベセスター市国立研究所において職業病の研究のため出発した。
- 11. 24 坂部職業病部長が欧州より帰国した。
- 12. 22 38 年度予算について大蔵省より内示があり、復活折衝に入った。
- 12. 28 御用納め。
- 12. 30 38 年度予算の当研究所関係の政府原案が内定した。
- 38. 1. 4 御用始め。
1. 9~22 中華民国台湾省政府 衛生処調用 技正、左鉄錚氏が来所し、労働衛生研究についての研修を受けた。
- 1. 16 全国労働基準局長 会議に山口所長が出席し、挨拶を行った。
- 1. 31 本日次の人事が発令された。
○退職(職業病部第一課)(技)石井 道子

昭和38年4月10日 印刷

昭和38年4月15日 発行

発行所 川崎市木月住吉町 2051
労働省労働衛生研究所
電話中原 (0447) ㊟ 2185~7

印刷所 株式会社 三 秀 舎