

勞 働 省

勞 働 衛 生 研 究 所 年 報

— 昭 和 44 年 度 —

勞 働 省 勞 働 衛 生 研 究 所

目 次

I 研究調査

総 括	1
(1) 尿中ステロイドホルモン代謝物に関する研究 (XII)	9
(2) 尿中ステロイドホルモン代謝物に関する研究 (XIII)	10
(3) 尿中ステロイドホルモン代謝物に関する研究 (XIV)	11
(4) イオン交換樹脂クロマトとオートアナライザーをつないだ カテコールアミン分離分析法について	12
(5) 臥位におけるカテコールアミン排泄量	13
(6) 昼間睡眠時のカテコールアミン排泄量	14
(7) 精神作業によるストレス指標の変動	14
(8) Vigilance Task 及び加算作業時における心拍数, G S R, 指尖容積脈波及び自覚症状の比較	15
(9) 工業的超音波応用機器使用による人体の影響について	16
(10) 加熱処理セピオライトのマウス腹腔内注入所見について	17
(11) 加熱処理サーペンチンのマウス腹腔内注入所見について	18
(12) じん肺症患者の肺内粉じんと作業に用いた粉じんの鉱物組成の分析	19
(13) 物質 A が B および C に同時に代謝される分岐反応が 中毒学的研究においてもつ意義	20
(14) トルエンの生体内代謝	20
(15) 低酸素環境におけるヘモグロビンの酸素解離	21
(16) ニトログリコール (Ng) の代謝 ——特に亜硝酸生成酵素による Ng の分解機作について——	22
(17) ニトログリコール中毒の研究 ——ダイナマイト製造工場作業者の調査——	23
(18) ハロゲン化炭化水素中毒の研究	24
(19) 金属前処理による金属毒性の変化 (III)	25
(20) 各種重金属の組織培養細胞毒性	26
(21) インジウムの毒性に関する研究 (I) ——急性毒性についての予備実験——	27
(22) 4 エチル鉛の代謝	28

(23) 実験的有機錫中毒の形態学的研究.....28

(24) 耐熱性高分子化合物の熱分解生成物の毒性について.....29

(25) ヒト・リゾチームに関する研究.....30

(26) 水溶液中に於ける Pb 及び Cd とそれ等の化合物の溶解度.....31

(27) 塩化第 2 水銀の溶血作用に対する塩化アルキル水銀の阻止作用.....32

(28) ハロゲン化メタン分子中の CCl_3 の解離エネルギーと溶血性との関係.....33

(29) 四塩化炭素および紫外線照射による溶血における赤血球膜脂質の変化.....34

(30) コールタール中の発がん性炭化水素類の分析.....34

(31) 大気汚染物中の発がん性炭化水素の同定.....35

(32) 2 層 1 次元薄層クロマトグラフィーによるトリプトファン代謝物の分離.....36

(33) 重油燃焼生成物吸入動物実験.....37

(34) Controlled intestinal flora をもつ実験動物に関する研究.....39

(35) 拡散セル型低濃度ガス混合気流発生装置の性能の検討 (III).....40

(36) 噴霧加熱式単分散エアロゾル発生装置の試作.....41

(37) 多用途粒子状物質吸入装置の試作 (2).....42
——濃度調節槽の作動特性——

(38) 多用途粒子状物質吸入装置の試作 (3).....43
——動物吸入箱の試作及び吸入条件の検討——

(39) 重油燃焼生成物吸入装置の試作 (I).....44
——重油燃焼生成物採取系の試作——

(40) 有害紫外線の測定.....45

(41) 酸素欠乏をおこす地質環境に関する研究 (8).....46
——モンモリロナイト格子中の Fe^{+2} の酸化——

(42) 炭じん爆発跡ガスに関する実験的研究.....47

(43) エアロゾルのサンプリングに用いられる補助導管の影響について.....48

(44) 重金属を炉紙を用いて簡易に定量する方法.....49

(45) 空気流中一酸化炭素濃度のガスクロマトグラフによる分析法について.....50

(46) 微量気体のガスクロマトグラフ分析に及ぼす空気の影響.....51

(47) 有機溶剤蒸気の赤外吸収スペクトルの利用 (I).....52
——蒸気のスペクトルを利用した有機溶剤の成分分析法——

(48) 有機溶剤蒸気の赤外吸収スペクトルの利用 (II).....52
——有機溶剤の蒸発の速さの測定——

(49) 振動の評価法.....53

(50) 防じんマスク用樹脂処理濾材の金属フェームに対する捕集率 (I).....55
——単分散金属フェームの粒度別捕集率——

(51) 防じんマスク用樹脂処理濾材の金属フェームに対する捕集率 (II).....56
——多分散鉛フェームに対する捕集率——

(52) 呼吸保護具の呼気弁の研究 (3).....57
——呼気弁の作動中の空気の漏洩——

(53) 活性炭の液相酸化生成物の表面性質.....58

(54) 活性炭の液相酸化による構造変化.....59

(55) 繊維充填層濾材に対する重金属フェームの透過捕集.....60

(56) フレキシブルダクトの圧力損失 (第三報).....61
——直線ダクトの圧力損失——

(57) 噴霧充填装置における硫化水素ガスの化学吸収除去の研究.....62

(58) 塗料と有機溶剤の秤量—攪拌混合—輸送プロセスの機械化および局所排気装置.....63

II 保護具検定.....65

III 庶務.....66

(1) 職員.....66

(2) 予算.....66

(3) 日誌.....67

(4) 図書および刊行物.....70

I 研究 調 査

総 括

〔労働生理〕

昨年引き継ぎ、昇温ガスクロマトグラフィーによる尿中ステロイドホルモン代謝物測定法の研究を行い、殊に尿中アンドロゲンとストレスの関係についても問題が提起されているので尿中ステロイド全般にわたって検討した⁽¹⁾。また、尿中のコルチゾール代謝物の日内変動を昇温ガスクロマトグラフィーにより追跡した⁽²⁾。

尿中の 17KGS 及び 17-KS のオートアナライザーによる半自動定量法を検討し資料の迅速な定量を可能にした⁽³⁾。生体液中のカテコールアミン分析法については、イオン交換樹脂クロマトで精製したカテコールアミンを直接、オートアナライザーにサンプルとして注入する方法を考案し、クロマトカラムから溶出後のカテコールアミン分解の問題を回避出来るようにした⁽⁴⁾。椅坐居で安静を強要されたヒトの尿中アドレナリン排出量は、最初減少するが、3～4時間目頃になると増加することは既に報告したが、本年度は、同様な実験を臥位について行い、椅坐居と同様な所見を得た。即ち、何れの場合も最初は安静であっても、3～4時間経つと、少なくとも情緒的には安静状態にないと考えられるに至つた⁽⁵⁾。交替制勤務において、夜勤の場合は昼勤と異つて尿中カテコールアミン排出の日内変動は平坦化し、昼間の排出の減少を示唆したが、確認のため、前夜、普通の睡眠をとつた者を昼間に出来るだけ睡眠させた場合のカテコールアミン排出量をしらべ、尿中アドレナリンの昼間排出量は睡眠日は活動日より低くなり、ノルアドレナリン量には差のないことが判つた。即ちアドレナリン排出について昼間は固有のリズムはないと考えられる⁽⁶⁾。精神作業とストレスについて、精神作業を作業時間、作業速度、作業難易の3つの要素に分け、それぞれの変化がストレス指標（脈搏数、血圧、血清蛋白量、血清遊離脂酸量、及び血清 11-OHCS 量）に与える影響をしらべた。作業速度によるストレスは推定最大作業量との関連において考えられること、又作業の難易はストレス発現に大きな要素となることが判つた⁽⁷⁾。

看視作業については、看視作業と加算作業を等しい時間負荷した時の生理機能と自覚症状を検討した。心拍数、GSR頻度、容積脈波等の生理機能は、加算作業の方が亢進したが、被験者は看視作業よりも加算作業の方が相対的に楽に遂行出来たと言い、どちらを選ぶかと問われれば、加算作業の方を選ぶということが判つた⁽⁸⁾。

〔超音波障害〕

引き続き工業用超音波応用機器の人体に及ぼす影響をしらべるため、本年度は、プラスチック溶着、洗滌、金属接着の諸工場において、労働者の自覚的、他覚的所見についてしらべ、更に溶着機よ

りの超音波を測定し、又、対策をも検討した。超音波発生機からの超音波の放散を阻止することは、技術的には困難でなく、十分効果をあげることが判った⁽⁹⁾。

〔じん肺〕

セピオライト及びサーペンチン類の細胞毒性と溶血性については、原土及び加熱処理したものについて既に発表した。本年度は、これらのものの動物腹腔内注入による局所病変と細胞毒性との関連について考察した。セピオライトでは局所病変は細胞毒性と一致した変化を示した。サーペンチン類では、注入直後の死亡及び体重の減少は細胞毒性とよく一致し、また一年後の腹腔内病変もほぼ平行したが、細胞毒性及び注入直後に比較的毒性の少ないアンチゴライトに強い腹水の見られたことは注目の要がある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。輸出用ゴム人形の仕上工として約9年間就業し、じん肺で死亡した患者の肺内粉じんと作業に使用された粉じんの鉱物学的組成についてしらべる機会をもつたが、作業工程で使われる粉じんの中とは絹雲母、緑泥石、石英、長石、脱水モンモリロナイトが見出され、患者の肺の中にも同様な組成の粉じんが発見され、因果関係を確立することが出来た⁽¹²⁾。

〔産業中毒〕

産業中毒の発現は、しばしば、体内に侵入した有害物質Aが、代謝してから毒性を発揮することによる。この場合、Aが2つの相異なる物質B、Cに同時に代謝されてゆく場合がある。この際、B、Cの毒性が異なる場合もありうるわけで、こうした時、AからB、Cへの転化の動力学的考察は、中毒発現機構の解明に重要であることが、ニトログリコール中毒その他の研究からうかび上つてきた⁽¹³⁾。

又、一般に生体内に侵入した有害物質が代謝される時、正常な生体内代謝系にふくまれる諸生化学的物質が侵入した有害物質の代謝に動員され、正常系に乱れを生ずる可能性が考えられる。このことがトルエンから馬尿酸への代謝において、そのため要求される物質を必要とする正常代謝系に乱れのおきていることから実証された⁽¹⁴⁾。

以上の新知見は、何れも産業中毒の理解に必要なものである。

有害物質のあるものは、ヘモグロビンを攻撃してヘモグロビンの機能変化をひきおこすことは既に報告してきたことであるが、本年度この機能変化を脳組織への酸素供給を中心として評価する方法を提起した⁽¹⁵⁾。ニトログリコール中毒については、ニトログリコールの体内代謝について、既に亜硝酸生成酵素とは別に硝酸生成酵素を見出したが、本年度は、亜硝酸生成酵素によるニトログリコールの分解機構を研究しその反応過程を確立した⁽¹⁶⁾。一方ダイナマイト製造工場におけるニトログリコール作業員50名、非ニトログリコール作業員20名について総合的な調査研究を行つたが、現在尚、ニトログリコールの経皮侵入がかなり存在すること、及び労働者がニトログリコールによりうけている影響は、従来に比べて、はるかに減少はしているが、尚、若干の測定項目についてその影響のみられることが判った⁽¹⁷⁾。

四塩化炭素の吸入実験を引きつづき行つた。すなわちラットに100ppm及び50ppmの四塩化炭素

を1日3時間週6日吸入させ、脂肪組織内四塩化炭素含有量、肝トリグリセリド量及び肺の病理学的所見をしらべたが、50ppm1日3時間の吸入で3週間以内に明らかにトリグリセリドの蓄積及びこれに対応する肝の形態学的変化のあることは十分注目の要がある⁽¹⁸⁾。

実験動物への少量金属の事前投与がその後の大量投与に対する急性中毒症状を変化させる現象についても研究を進め、それぞれの金属について、少量の金属投与によつて、動物が金属に対して耐性を獲得する金属群、急性毒性に変化を示さない金属群、急性毒性を増悪させる金属群の3つに分類した。また、耐性成立機構を解明するため、殊にカドミウムを中心として、この際の臓器重量及び各臓器内金属含量をしらべ、金属の少量投与は、肝臓におけるカドミウムの捕捉能力を亢進させるものと推定するに至つた⁽¹⁹⁾。

重金属毒性を細胞レベルで検討する研究に着手し、HeLaS₃を用い、³H-ウリジンのとりこみを指標として、RNA合成阻害を測定して細胞毒性を判定する方法を採用し、各種重金属イオンの細胞に対するLD₅₀をきめ、又上記少量重金属の事前投与による動物の耐性獲得の現象を細胞レベルからも追求したが、この現象はHeLaS₃細胞については見られなかつた⁽²⁰⁾。

業務上外認定の必要性からインジウム中毒の動物実験を行つた。ラットの腹腔内及び皮下に塩化インジウムの大量を1回投与したが、前者では投与後摂食量の減少と体重減少が見られ、死亡例では急性腹膜炎、肝、腎、心、肺等に病理学的変化が見られ全身の出血性素因が著しかつた。後者では、肝重量の減少、副腎重量の増加が注目された⁽²¹⁾。

4エチル鉛中毒についての研究を体内での代謝を中心として進めた。体内に入つた4エチル鉛は3エチル鉛、2エチル鉛、無機鉛へと変化する。4エチル鉛、及び3エチル鉛が速やかに2エチル鉛、無機鉛へと代謝すれば、中毒症状は早期に消失するわけである。そこで、4エチル鉛から3エチル鉛への代謝機構について研究し、4エチル鉛はNADPH₂と酵素の存在下にマイクロゾームの薬物代謝酵素系により3エチル鉛に酸化分解されることが判つた⁽²²⁾。

有機錫中毒の実験的研究を継続し、4種のハロゲン化アルキル錫を家兎に連日経口投与し、亜急性中毒の病理形態学的研究を行つたが、全般的に間質性肺炎、消化管殊に胃及び十二指腸粘膜の上皮剥離、崩壊と粘膜下組織の浮腫、肝及び精巣の萎縮、腎近位尿管上皮の変性傾向等が見られ、病変はメチル基のものにもつとも強く、アルキル基の大きくなるにつれてよわまつた。これらの病変の電顕像についても研究を行つた⁽²³⁾。

某工場において、銅線にポリイミド及びテフロンを絶縁体として巻き、高周波による銀ろう溶着を行つたところ、作業員にこれらの熱分解産物に起因すると考えられる急性中毒症状が発現したので、テフロンを中心として、耐熱性高分子化合物の熱分解産物の毒性についての実験的研究を開始した。即ち、弗素樹脂(テフロン)及びポリイミド(カプトン、ノーマックス、接着剤つきノーマックス)等を加熱し分解産物をマウスに吸入させ、致死率及び病理学的所見をしらべると共に熱分解により発生した有害ガスについても検討を始めた⁽²⁴⁾。

〔職業病基礎研究〕

生体の感染防禦の一因子と考えられている溶菌酵素リゾチームの研究をひきつづき行い、ヒトの皮膚、母乳、白血球からリゾチームを分離精製したが、これらの中に、はつきりした生化学的相異性は見られず、又、免疫化学的にはこれらは同一であることが確認された。ヒトのリゾチームに対する有害物質の影響の研究をまずオゾンについて始めた⁽²⁵⁾。

昨年ひきつづき重金属の各種緩衝液中での溶解実験をカドミウムについて行つたが、化合物の種類により溶解度には大きな差があり、酸化カドミウムの溶解度が高く、これに比べて硫化カドミウムはきわめて溶解し難いことが注目された。しかし、硫化カドミウムには中性及びアルカリ性溶液中でコロイド状に溶出する現象のあることが見出された⁽²⁶⁾。

生体膜に対する有害物質の影響についても研究を継続し、溶血をおこさない程度の低濃度の塩化アルキル水銀液で前処置した赤血球は塩化第2水銀による溶血をおこしにくいことが判つた。既に見出したとおり塩化アルキル水銀水溶液は高濃度では著しい溶血作用をもつものであり、興味がある⁽²⁷⁾。

4塩化炭素による肝傷害の機序として、4塩化炭素の代謝産物であるトリクロロメチルラジカル($\cdot\text{CCl}_3$)が肝小胞体の磷脂質の脂肪酸塩基内の不飽和部分の過酸化を促進するのではないかという説を検討するため、赤血球膜の磷脂質を対象として、赤血球に BrCCl_3 、 CCl_4 、 HCCl_3 等のハロゲン化メタンを加え紫外線を照射して溶血をしらべ、溶血に $\cdot\text{CCl}_3$ が何等かの形で関与することを確認した⁽²⁸⁾。更にこのラジカルが赤血球膜に及ぼす作用を赤血球膜脂質の変化についてしらべ、脂質の不飽和部分の過酸化を認めると共に脂肪酸エステル結合部に何等かの化学変化があるのではないかと考えるに至つた⁽²⁹⁾。

〔発癌物質〕

前年度にひきつづきコールタール中の発癌性炭化水素の分析を行い、コールタール中には、少なからざる種類の発癌性炭化水素のふくまれること、また、その量も鉱油中のものに比べて圧倒的に多いことが判つた⁽³⁰⁾。また大気汚染物質中の発癌性炭化水素の同定について研究し、多環芳香族炭化水素30種とアザヘテロ環式炭化水素1種の同定に成功し、実験動物に対して強い発癌性を示すが、発癌性の疑もたれている12種類の炭化水素類が大気汚染物質中にふくまれていることを見出した⁽³¹⁾。

以上のような発癌性炭化水素その他の薄層クロマトグラフィーによる分離に関する研究の一部として、本年度は膀胱癌発生に関連すると考えられるトリプトファン代謝産物について、尿中の代謝産物の分離を2層1次元薄層クロマトを利用して行い成功した⁽³²⁾。

〔大気汚染〕

大気汚染の影響に関する実験的研究は、従来は主として、特定の汚染物の動物又はヒトに対する影

響について研究されてきたが、現実の大気汚染は種々の汚染物質の複合したものであることを考え、種々の粒子状物質並びにガス成分からなる重油燃焼生成物に動物を長期間バクロして、その影響をしらべる研究に着手した。本年度はまず、実験的汚染環境における粒子状物質の濃度、物理化学的性質、主なガス成分濃度、物理化学的性質、主なガス成分濃度、温度、湿度、酸素分圧などについての予備的検討を行うと共にラットを使用しての予備的バクロ実験を行つた⁽³³⁾。

〔動物実験〕

前年度にひきつづき外来毒物や環境変化による誘発感染が少く、且つ外来感染に対して抵抗性のある動物を得る目的で、ある種の細菌の腸管内定着による腸内細菌叢の統御について研究し、細菌の定着に成功した⁽³⁴⁾。

〔測定並びに実験機器開発〕

拡散セル型低濃度ガス混合気流発生装置については、本年度は、拡散管のサイズ、温度、希釈用空気流量の影響、再現性等について研究を進め、本装置の信頼性と実用性とを確定した⁽³⁵⁾。単分散エアゾル発生装置はSinclair, La Merによる蒸気凝縮式の発生装置が広く用いられているが、その加熱方法には難点があるので、蒸気発生器のかわりに噴霧器を用いた新しい型の噴霧加熱式単分散エアゾル発生装置を試作し良好な結果を得た⁽³⁶⁾。

昨年ひきつづき多用途粒子状物質吸入装置についても研究を進め、濃度調節器を2段階システムに改造して高性能のものとすると共に、その作動特性をカドミウム粒子を用いて、全吸入系作動下において検討したが長期にわたる吸入実験に必要な濃度保持能力を持つことが判り、実用に供しうる見通しを得た⁽³⁷⁾。一方、この際、吸入実験用の小動物を収容する容器についても試作し、容器内の内部環境について検討した⁽³⁸⁾。

重油燃焼生成物吸入実験のための吸入装置についても研究し、殊に生成物の採取系については幾つかの考案を行い、実験に使用しうるようになった⁽³⁹⁾。

〔有害紫外線〕

昨年度、眼に対して有害な紫外線の量を測定する紫外計を試作したが、本年度は、これを用いて、電気溶接時に放出される紫外線の強度を測定したが、溶接時、その周辺における紫外線照度は、溶接棒の消費速度に大きく依存することが判り、又、溶接作業における放射源からの距離別許容被曝時間を計算することが出来るようになった⁽⁴⁰⁾。

〔地下作業〕

酸素欠乏をおこす地質環境については、本年度も大谷石中の「みそ」について研究した。大谷石の「みそ」は鉄質モンモリロナイトとアルミニウム質モンモリロナイトの混合物であり、地下深所で

は、不安定な形で存在するこのモンモリロナイト中の Fe^{+2} が、採掘の際空気にふれて酸素を吸収するため、空気の流通の悪い場所では酸素欠乏のおこる可能性のあることが判つた⁽⁴¹⁾。炭じん爆発の際の跡ガスについてもひきつづき研究を進め、跡ガス全体の組成についての系統的分析を試みた⁽⁴²⁾。

〔環境中有害物の捕集と分析〕

環空气中の粒子状物質の濃度測定のための空気サンプリングの時、捕集装置や濃度検出器が測定しようとする場所から離れている時は連結用の導管が使用される。この際導管内に一部の粒子が捕集され、測定値が現実の濃度を示さなくなることがあり、導管の長さ、内径、流速、粒子の性質によつては、導管内沈着は著しく高率になることが判つた⁽⁴³⁾。

重金属の簡易測定法について検討し、市販のカチオン交換紙を利用して溶解しイオン化した重金属を展開し、発色させてその面積から、金属量をもとめる方法を考案した⁽⁴⁴⁾。

昨年度、ガスクロマトグラフによる空气中一酸化炭素の分析を行つた際、しばしば、低濃度標準試料の測定値が100%一酸化炭素試料の測定値から計算された予測値を下廻る事が見出され、その原因について検討を加え、種々の要因のあることをつきとめ、濃度測定を可能にした⁽⁴⁵⁾。ガスクロマトグラフ法で微量のガスを分析する場合、高感度検知器の発達により、少量の空気を直接装置に注入して、微量の気体成分を測定出来るようになったが、この際、しばしば使用されるポーラパックは150°C以上の条件では測定の困難な場合の存在することが見出され、検討された⁽⁴⁶⁾。

有機溶剤対策において、全成分の正確な分析は容易でない。しかし労働衛生の目的からは、揮発成分の大体の組成を知れば、目的を達する場合がきわめて多い。このため、有機化合物蒸気の赤外吸収スペクトルの特徴的な吸収を利用して、比較的簡単に混合溶剤の揮発成分を同定する方法を開発した⁽⁴⁷⁾。一方この方法は、混合有機溶剤からの各成分の蒸発速度を知るためにも利用出来ることが判つた⁽⁴⁸⁾。

〔振 動〕

本年度は $\frac{1}{3}$ オクターブバンドでランダム振動を分析した場合の評価法について実験的に検討した。その結果、ランダム振動の等感度曲線としては、1オクターブ、及び $\frac{1}{3}$ オクターブでは同じ曲線を用いてよいこと、又各分析値に対する荷重加算法を見出し、この評価値と実際の感覚値がよく対応していることを見出した。次に臥位正弦振動に対する等感度曲線及び坐位と臥位の等価変換の問題を検討したが、全身垂直振動の80Hz附近に頭骨の共振があり、このため80Hz附近の臥位垂直振動では、坐位より13dB程強く感ぜられる。これ以外は坐位の等感度曲線と全く同じであることを見出した⁽⁴⁹⁾。

〔呼吸保護具〕

防じんマスクに使用されている樹脂処理濾材は鉱物性粉じんに対して極めて高い捕集率を示すが、金属フェームに対しても同様な成績が期待されるかどうかを前年度にひきつづきしらべた。0.05 μ ～0.5 μ の単分散の種々の金属フェームについてしらべた結果、これらの濾材は、きわめて高い捕集率を示すことが判つた⁽⁵⁰⁾。更に多分散状態の鉛フェームに対しても99%以上の捕集率を示すことが判つた⁽⁵¹⁾。

前年度にひきつづき行つた呼吸保護具の呼気弁の研究については、実際のマスクに試料弁をとりつけ、これを人頭モデルに装着し、人工肺によつて呼吸させながら、空気の漏洩を測定した。漏洩率はエアロゾル濃度の測定により求めた。一般に2つ弁マスクの漏洩がやや大きいこと、及び弁の型により呼吸量と漏洩率との関連の異なることを見出した⁽⁵²⁾。

〔工学的対策〕

前年度にひきつづき活性炭の液相酸化によるガス吸着特性の変化について研究し、液相酸化の酸化条件と酸化活性炭の性質との関係を、酸化活性炭の比表面積、表面酸性、ガス吸着、陽イオン交換性等について検討した。この酸化活性炭では、未処理活性炭にほとんど吸着されないアンモニア、水蒸気が吸着されること、亜硫酸ガスの吸着が著しく高まること等が見出された⁽⁵³⁾。また、この活性炭の液相酸化による炭素骨格の構造変化をX線回折及びESRスペクトルにより研究したが、活性炭の性質そのものについての情報を少からず得ることが出来た⁽⁵⁴⁾。エアフィルター捕集率のチェックには一般に0.3 μ のD.O.Pエアロゾルが使用されているが、現実に対象となるエアロゾルにD.O.Pのような粘度の高い液体はまれであり、放射性重金属エアロゾルの濾過の場合、D.O.Pでの捕集効率評価が妥当であるかどうかは問題である。そこで、ウランやプルトニウムのモデルとして鉛フェームを使用して各種線維、充填層濾材の捕集率の検討を行つた⁽⁵⁵⁾。

前年度にひきつづきフレキシブルダクトの圧力損失に関する研究を進め、直線状態におかれた中程度又は比較的大きいフレキシブルダクト中の空気流動特性をしらべ、比較的大きな径のものでも、他の一般管には見られない旋回流がその内壁層のみにその壁にそつて存在することを確認し、流体摩擦係数と旋回流抵抗係数とからなる流体抵抗係数を、ピットを含む管内面粗度との関連において検討し、一般式を得ることが出来た⁽⁵⁶⁾。

噴霧充填装置による硫化水素ガスの化学吸収除去についてもひきつづき研究を進め、吸収効率と気相及び液相それぞれの側の反応吸収状態を規定する因子の間の相関性を実験的にもとめ、反応機構を解明すると同時にその相関性に関する実験式をもとめた⁽⁵⁷⁾。

計測器用の特殊記録紙、ビデオ又はオーディオテープ等の製造工程では、多量の各種有機溶剤が原料塗料の稀釈に使用され中毒をおこす場合がある。そこで一般的な有機溶剤の秤量一攪拌混合一輸送のプロセスに対して労働衛生工学的対策をこころみ成功した⁽⁵⁸⁾。

(1) 尿中ステロイドホルモン代謝物に関する研究 (XII)

昇温ガスクロマトグラフィーによる尿中中性ステロイドの分析

守 和 子・阿 部 完 司 (東京理大・理)

第 VII 報と第 XI 報においては尿中中性ステロイドの中 Cortisol 代謝物について主として検討した。最近、尿中アンドロゲンとストレスとの関係についても論じられているので、更に広げて尿中中性ステロイド全般にわたって検討を行った。

次の 13 種のステロイドを標準試料として用いた。即ち、Androsterone (An), Etiocholanolone (Et), Epiandrosterone (EA), Dehydroepiandrosterone (DHEA) (以上 Androgens), Pregnanediol (Pd), Pregnanetriol (Pt), Cholesterol (Ch), Tetrahydrocortisol (THF), Tetrahydrocortisone (THE), Cortolone, β -Cortolone, Cortol, β -Cortol (THF 以下 Cortisol 代謝物)。これらの試料の中メトキシム (MO) 化されるものは MO 体とし、全試料を精製して分析に用いた。トリメチルシリル (TMSi) 化は 60% BSA ピリジン溶液を用い室温で行った。内部標準としては Cholesteryl butyrate 5 μ g を用いた。試料は TMSi 化前の重量で 0.5 μ g から 0.5 μ g 毎に 2.5 μ g までの 5 点を測定した。測定条件は第 VII 報の通りであるが、2 台の装置を用い、OV-1, OV-17 カラムで同時分析した。定量にはピークの高さの比 (P. H. R.) とピークの面積の比 (P. A. R.) を用いた。THF, THE には未だ問題があるので、これらを除くと、5 点は原点を通る直線にのつた。試料の重量を TMSi-体 又は MO-TMSi 体に換算した場合、重量比に対する P. H. R. 又は P. A. R. は次の表のようになる。

TMSi-体 又は MO-TMSi-体	OV-1		OV-17	
	P. H. R.	P. A. R.	P. H. R.	P. A. R.
An	1.33	1.00	1.53	1.00
Et	1.15	0.89	1.43	0.90
EA	1.15	0.98	1.35	0.97
DHEA	1.22	1.02	1.38	0.98
Pd	1.03	0.94	1.35	0.88
Pt	0.95	0.83	1.15	0.83
Ch	1.10	1.06	1.60	1.13
Cortolone	0.65	0.66	0.85	0.70
β -Cortolone	0.49	0.48	0.72	0.61
Cortol	0.70	0.71	0.85	0.75
β -Cortol	0.54	0.54	0.80	0.67

表のように感度にはかなりの差があり、定量のためには補正を必要とする。測定のと度補正の factor を出すことを避けるため、条件のわずかの変動に対して出来るだけ変動しない方法を検討した。Mu 値の直線関係が成立しない条件では P. H. R. の変動は大きく、一般には P. A. R. を用いるのが望ましい。尚、P. H. R. と相対保持時間の積も P. A. R. と同様有用と思われる。

OV-1, OV-17 両カラムに同時注入した場合、各々で単独ピークを与える Pt, Ch, THF について 38 個の尿試料からの値を比較してみた。Pt, Ch は両カラムでよい一致を示すが、THF のばらつきはやや大きい。標準試料についても THF, THE には問題があり、完全 TMSi 化法などもあわせ検討中である。

(2) 尿中ステロイドホルモン代謝物に関する研究 (XIII)

人尿中のコルチゾール代謝物の日内変動

守 和子・阿部 完司 (東京理大・理)

第 XI 報に引続き人尿中の Cortisol 代謝物の日内変動を昇温ガスクロマトグラフィー (GLC) により追跡した。

健康男子 (27 才, 身長 168cm, 体重 51kg) に普通の日常生活をさせ、正午より 6 時間毎連続 13 分画採尿した。尿は第 VII 報に従って処理し、GLC により分析した。その他クレアチニンと 17-KGS を測定した。GLC のチャートから Cortisol 代謝物の中、THE, Cortolone, β -Cortolone, β -Cortol の量と Cortisol 代謝物ではない Pregnanetriol (Pt) の量を算出した (但し、回収率は未補正)。次に 3 日乃至 4 日間のそれらの時間帯の平均値を示す。

	Creatinine mg/h	Pt μ g/h	17-KGS mg/h	THE μ g/h	Cortolone μ g/h	β -Cortolone μ g/h	β -Cortol μ g/h
0時~6時	51	71	0.37	52	21	37	24
6時~12時	51	72	0.58	77	22	27	20
12時~18時	56	72	0.73	101	38	54	26
18時~24時	54	66	0.58	91	34	51	29

Creatinine, Pt には大きな日内変動は無い。17-KGS, THE の値から考えて、第 XI 報の被験者に較べて日内リズムの山が午後にずれているように思われる。この被験者は謂いる「夜型」と考えられるので、これが日内リズムに反映しているように思われる。又、 β -Cortolone, β -Cortol のような 20 β -水酸基を持つ代謝物のリズムは若干ずれているように思われる。

今後、日常生活のパターンとこれら代謝物のパターンの比較を更に行つて、交替制の問題を考えたいと思う。

(3) 尿中ステロイドホルモン代謝物に関する研究 (XIV)

尿中 17-KGS および 17-KS の半自動定量

守 和子・阿部 完司 (東京理大・理)・水本 和明

人尿中の Cortisol 代謝物の総量を知る一指標として従来から 17-KGS (17-ketogenic steroid) を用いて来た。これは予め化学的に 17-KS (17-keto steroid) に変え、17-KS が m-dinitrobenzene (m-DNB) とアルコール性カリにより赤紫色に呈色する Zimmermann 反応を用いて比色定量する方法である。尿中にもともと存在する 17-KS は化学処理の際に還元されて呈色しない。又、尿中 17-KS は酸水解により遊離型とした後、上記 17-KS の比色定量法を用いる。そこで、17-KS の定量の部分を Autoanalyzer (A. A.) を用いて自動化した。

従来用いて来た用手法の欠点としてはアルコール性カリの保存時間の短いこと、反応が光に鋭敏で、呈色の安定な時間にも限りがあることがあげられる。これらの欠点を補うためには水溶液の系が望ましい。しかし、水溶液の系ではステロイドと m-DNB が溶けにくい。そこで、最小限のアルコールを用い、稀釈剤として Hyamine 2389 の水溶液を用いた。又、A. A. の使用は反応時間を一定に保ち、多試料の処理を可能にした。

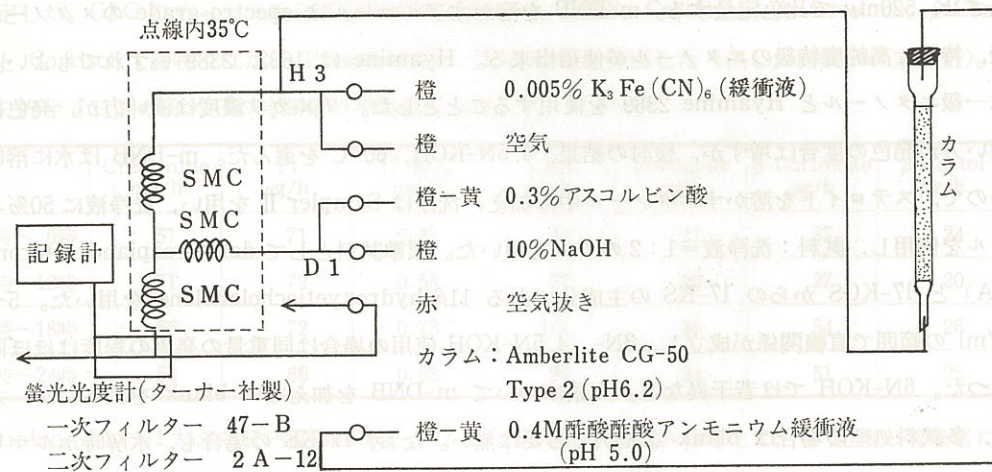
成人男子尿の場合約 3 分尿に相当する 17-KGS から生成した 17-KS 試料を 1ml の m-DNB のアルコール溶液に溶かし、A. A. にかける。Hyamine 水溶液で稀釈後、苛性カリ水溶液と混合し、加熱発色させ、520m μ で比色定量する。m-DNB を溶かすアルコールは spectro grade のメタノールと一級、特級、高純度特級のエタノールが使用出来る。Hyamine は 1622, 2389 いずれでもよい。我々は一級エタノールと Hyamine 2389 を使用することとした。アルカリ濃度は濃い方が、発色温度は高い方が発色の度合は増すが、検討の結果、4.5N-KOH, 60°C を選んだ。m-DNB は水に溶けにくいので、ステロイドを溶かすエタノール中に加え、洗浄は Sampler II を用い、洗浄液に 50% エタノールを使用し、試料: 洗浄液 = 1:2 のカムを用いた。標準試料として dehydroepiandrosterone (DHEA) と 17-KGS からの 17-KS の主成分である 11 β -hydroxyetiocholanolone を用いた。5~120 μ g/ml の範囲で直線関係が成立し、3N-, 4.5N-KOH 使用の場合は同重量の発色の程度はほぼ同じであった。6N-KOH では若干異なる。人尿について m-DNB を加えない blank を調べたが、大変低く、多試料処理の場合は blank を差引く必要は無い。なお、17-KS の場合も、水解時ホルマリンを添加すれば、blank を差引く必要は無い。従つて、17-KGS, 17-KS 共に 1 時間に 40 試料の分析が可能である。従来の用手法と A. A. 法とはよい一致を示した。

(4) イオン交換樹脂クロマトとオートアナライザーをつないだカテコールアミン分離分析法について

須藤綾子・守和子

生体液中のカテコールアミンは、通常アルミナで精製した後蛍光測定する。アルミナによる精製が不十分であるため蛍光測定の際ブランクを測定しなければならないが、そのブランクのとり方については多くの問題が残されておりまだ決定的なブランク測定法は確立されていない。この問題を回避するために目的物質を純粋に精製する方法がとられるが、これには各種のクロマト法がある。ガスクロは感度において、ペーパークロマトは定量性において問題があるので、カテコールアミンの精製には専らカラムクロマト特にイオン交換樹脂クロマトが用いられている。しかし、カテコールアミンは一般に不安定であるためカラムから溶出した後放置すると分解する可能性があり、保存剤を使用するかまたは溶出後ただちに測定する必要がある。そこで、溶出液を直接オートアナライザーにサンプルとして注入し、即時に蛍光測定する方法について検討を始めた。

分離用のカラムにはアンバーライト CG-50 タイプ 2 10×300mm pH6.2, 溶出には 0.4M 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液 pH5.0 を用い、溶出用緩衝液はオートアナライザーの比例秤量ポンプを通して定速度でカラムに注入し溶出液はそのままサンプルとしてフロー中へ入れた。フローダイアグラムは図の通りである。



尿-アルミナ溶出液を減圧濃縮後これを用いて分離分析したところ、用手法におけるように数 ml ずつ分画したのでは 1 分画の中に入ってしまうので不純混合物かピークか区別のつかない保持時間の短い部分に 2 つないし 3 つのピークがあることがわかった。

分析には通常 0.2~0.3 μ g あれば十分だが、回収率がいく分低いので (アドレナリン 70%, ノルアドレナリン 80%), この点を検討中である。

(5) 臥位におけるカテコールアミン排泄量

須藤綾子・守和子

尿中アドレナリン排泄量の増加は、精神的興奮ないし緊張状態を示すと考えられている。著者らは先に、ヒトに椅座位安静を続けさせると尿中アドレナリン排泄量は最初減少するが 3~4 時間目頃に増加することを示し、これは被検者を椅座位に拘束したための精神的緊張によるものであろうと考えた。今年度は、比較的楽な姿勢と思われる臥位における尿中カテコールアミン量を測定し、この問題について更に検討した。

被検者は健康な男子 7 名 (平均 25 才) で朝 7 時に排尿させ 9 時に来所させると同時に 第 1 回目の採尿を行い以後 17 時まで臥位覚醒を保たせ、この間 2 時間ごとに 4 回採尿した。ただし眠らぬように被検者にラジオ・新聞・週刊紙などを与え、必ず目をさましているようにまたできるだけ安静を保つように指示した。別の日に、通常の業務または軽い精神作業を行わせ上記と同様に採尿した。各尿試料について、クレアチニン、アドレナリン、ノルアドレナリン、バニルマンデル酸 (VMA) を測定した。

その結果、尿中アドレナリン排泄量は臥位覚醒開始後最初は減少するが 3~4 時間目頃に増加し以後再び減少した。3~4 時間目の増加は 7 例中 6 例に認められ統計的に有意であった ($P < 0.05$)。これは椅座位安静の場合の変化と同じであった。日常生活または軽い精神作業などを行い起きて活動している場合にはそのような一定の傾向はみられなかった。尿中ノルアドレナリン排泄量は臥位覚醒時 3~4 時間目にアドレナリン排泄量とは逆に減少する傾向にあった。これは椅座位安静時にも観察された。尿中 VMA 排泄量は臥位覚醒時 3~4 時間目に減少する傾向がありノルアドレナリンと類似の変化を示した。また活動時とくらべると VMA 排泄量は時間とともに減少する傾向があり身体を動かさない時は VMA 排泄量は減少すると思われる。これは尿中 VMA 排泄量と酸素消費量との間かなりの相関がみられたという C. Neal らの報告と一致している。なお、総メタネフィリン、ノルメタネフィリン量も測定したが一定の傾向は認められなかった。

臥位安静覚醒または椅座位安静覚醒を保たせると尿中アドレナリン排泄量が最初は減少するが 3~4 時間目頃に増加したノルアドレナリン排泄量が同じ頃減少する。そしてこの変化は活動時にはみられないという上記の結果は椅座位にせよ臥位にせよ安静を保つと最初はアドレナリン排泄量が減少し安静の効果があるが 3~4 時間目頃になるともはや少なくとも情緒的には安静状態にないと解釈される。従つて、ヒトを何かの状態に拘束するとそれがかなり楽な状態であつても数時間後には情緒的に何らかの変化がおきるのではないかと思われる。しかし、被検者の訴えた拘束感などを考慮すると、これがいわゆる精神的ストレスといわれるものと同一であるかどうかについては更に吟味する必要があると考えられる。また、これらのカテコールアミンの変化はいずれも正午におきているので「拘束」と「正午」の因子の交互作用である可能性もあるので更に検討したい。

(6) 昼間睡眠時のカテコールアミン排泄量

須藤綾子・守和子

先に著者らは交替制勤務労働者の尿中カテコールアミン排泄量の日内変動を検討し、日勤から夕勤にかわるとそのカテコールアミン排泄量の日内変動のピークが労働者の活動に伴ってかなり迅速に移動するが、夜勤では日内変動が平坦化し昼間のカテコールアミン排泄量の減少がうかがえることを示した。しかし夜勤時、なかには昼間高値を示す労働者もありばらつきが大きく不明瞭であった。また昼間の睡眠は検者が確認したものではなかつた。そこで今年度は昼間睡眠のカテコールアミン排泄量に対する効果を実験的に研究した。

被検者は健康な男子7名(平均25才)で、9時から17時まで臥位を保たせできるだけ睡眠させた。この間、2時間ごとに採尿し13時に昼食をとらせた。なお被検者は前夜普通の睡眠をとつたといつた。別の日、通常の活動または軽い精神作業を行わせ9時から17時まで同様に2時間ごとに採尿した。各尿試料のクレアチニン、アドレナリン、ノルアドレナリン、バニルマンデル酸(VMA)含有量を測定した。

その結果、尿中アドレナリン排泄量は異常に高値を示した1例を除いては(Smirnoffの棄却検定法により棄却)睡眠日は活動日より低かつた($P < 0.01$)。アドレナリン排泄量は睡眠開始後急速に低下し以後大体同じレベルを保ち最後の15時~17時分画ではいく分高くなる例と同じレベルを保つ例が半々であつた。ノルアドレナリン排泄量は睡眠日と活動日との間にほとんど差がなかつた。VMA排泄量は睡眠日は活動日より少なかつた($P < 0.05$)。また、睡眠時間とともにVMA排泄量は減少する傾向にあつた。なお、総メタネフィリン量と総ノルメタネフィリン量も測定したが、後者が睡眠時間とともに減少する傾向があつたほかははつきりした傾向は認められなかつた。

従つて、昼間でも睡眠によりアドレナリン排泄量およびVMA排泄量は低下し、前者は睡眠中大体同一レベルを保ち後者は次第に減少すると考えられる。今回の実験では同一被検者について夜間睡眠中の値を得ることができなかつたが、今までに観察した夜間睡眠値にくらべるといくぶん高いようにも思われる。しかしなかにはアドレナリン排泄量について夜間睡眠値と同程度の値を示す例もあり(7例中3例)、少なくとも昼間は固有の日内リズムはないと考えてよいと思われる。

(7) 精神作業によるストレス指標の変動

柿崎敏雄

精神作業によつて引き起されるストレスで作業そのものが要因となる場合について、作業時間、作業速度、作業難易の3つの要素がどの程度関与するかを実験的に検討した。

ストレスを客観的にとらえる方法として、脈搏数、血圧値、血清水分量、血清たんぱく量、血清遊離脂酸量および血清11-OHCS量をストレス指標として作業前後に測定し、その変動に有意の差があるかどうかによつてストレスの有無を判定した。

健康男子被検者に座位安静30分後、精神作業として計数表示装置を用いて1桁の加減算作業を10~60分間課した。その結果、

(1) 精神作業により脈搏数、拡張期血圧値、血清たんぱく量および血清遊離脂酸量が増加し、血清A/Gおよび血清水分量が減少した。

(2) 作業開始後10分で指標に変動が現われ、以後60分まではほぼ一定であつた。また作業を課さない対照実験では指標に変動が認められなかつた。従つて指標の変動は15分以上(血清水分量の初期変動を考慮して)60分以内の作業では時間的要素に影響されないことがわかつた。

(3) 作業速度による指標の変動は能力の限度近くで認められ、負荷作業量が推定最大作業量以下か、あるいは実作業量が推定最大作業量の約80%以下の作業速度では、いずれの指標にも速度による差は現われなかつた。

(4) 難易の異なる3作業、2数の大小判定、2数の差の算出および2数の加減算に関する実験において、指標の変動は差の算出で現われ、加減算でさらに作業難易による差が認められた。すなわち作業の難易はストレス発現の大きな要素となることがわかつた。

(5) 作業および実験に関する説明によつて被検者に心理的な動揺を与えると指標の変動に若干の相違が生じることがわかつた。

(8) Vigilance Task 及び加算作業時における心拍数、GSR、指尖容積脈波及び自覚症状の比較

加藤寿一

Vigilance Task と生理機能の亢進を伴うと考えられる加算作業の作業時及び作業後の心拍数、GSR、指尖容積脈波の変動とその作業による自覚症状とについて検討をくわえた。

Vigilance Task (1時間約35のsignal頻度を有するClock Test, 以下作業1)及び内田クレベリン連続加算テスト(以下作業2)を健康男子学生(平均年齢22才)にそれぞれ負荷し、負荷前(13.00-14.00)、負荷時(14.00-15.00)、負荷後(15.00-16.00)における心拍数、GSR、指尖容積脈波を連続記録し、さらに自覚症状について回答を求めた。

心拍数: Vigilance Task の負荷によつて増加せずむしろ減少する傾向を認めたが、加算作業の負荷によつて増加し作業後減少を呈した。作業後の値は両実験条件下においてほぼ同程度あるいは加算作業後の方がやや高い値を呈する傾向にあつた。GSR 頻度: Vigilance Task の負荷により増加し、作業開始時に比較的高い値を呈す例があり、その後変動とともに減少する傾向があつた。又加算

作業の負荷によつても増加し、作業開始時に高い値を示し、その後変動とともに減少する傾向があつた。しかし作業時の値は加算作業の方が高い値を示した。作業後の値は両実験条件下ではほぼ同程度の値を示した。容積脈波：作業開始時における振幅減少と緊張波の出現を示す例は加算作業開始時において多く認めらる傾向にあつた。自覚症状：Vigilance Task 時においては「目がぼんやりした」「朦朧とした」「ねむかつた」と述べた例が多く、作業後においては「ねむかつた」「だるかつた」と述べた例が多いが、加算作業時においては「緊張した」「手が疲れた」と答えたものが多く、作業後における倦怠感は相対的に少なく、「多少疲れた」「すつきりした」と答えたものがあつた。又いづれの被験者も作業2の方を選択すると述べ、作業2の方が相対的に楽に遂行できたと述べた。

両作業条件は異なるものではあるが、機能変動のめんからは機能亢進を伴う加算作業の方がVigilance Task よりも相対的に楽に遂行でき又選択されるという所見をえた。

(9) 工業的超音波応用機器使用による人体の影響について

興 貴美子・三輪 俊輔・米川 善晴・坂部 弘之

昨年度は、プラスチック溶着に超音波を用いている1作業場を調査し、溶着機作業員及び同一室内者に頭痛、耳鳴、耳内痛、疲労感等の自覚症状を訴えるものが多くあり、又、溶着機作業員の尿中5-ヒドロキシインドール醋酸(5HIAA)量は正常範囲より高い値が示された。

超音波応用機器は益々需要をましているため、本年度更に、プラスチック溶着、洗滌、金属接着等の諸工場を調査し、自覚的、他覚的所見をうると共に、プラスチック溶着機を使用している2工場については溶着機より発生する超音波の測定を行い、又この対策についても検討し、超音波による人体への影響が対策により、かなり改善される事を確めた。

即ち、プラスチック溶着については、18KHz 1KW、15KHz 1KW 2台を使用し、3交代制勤務を行つている某工場について調査した。稼働人員は昼間は下請作業員を交え、10名前後であるが、中夜勤、夜勤では約5名のものが射出成型機と超音波溶着機を交互に使用している。これら作業員の自覚的所見は、昨年度調査したプラスチック溶着工場のものと同様に不快感、耳鳴、頭痛、耳内痛と共に身体不調時特に夜勤時に頭痛、不快感の強いという訴えがあつた。作業開始より2時間の尿中5HIAA量は、昼間のみの溶着機専属者及び夜勤者に正常範囲より高い値を示すものが2名あつた。

洗滌については、30KHz、300W及び29KHz、30W、29KHz 150Wのもので作業している4名のものについて調査を行つたが、自覚的所見として、不快感、頭痛、耳鳴を訴えるものもあつたが、尿中5HIAAの値は、正常値をこえるものはなかつた。

金属接着は、60KHz 0.5Wの超音波を用い顕微鏡下に接着しているもの10名について調査を行つたが、これら作業員中には自覚症状及び尿中5HIAA量の高い値を示すものはなかつた。

超音波の測定は、昨年度及び本年度調査したプラスチック溶着作業場2つについて、プラスチック

溶着作業溶着機より発生する超音波を測定した。

両工場共に、すべての溶着機から発生する音は作業員の耳の位置で14KHz~23KHzの間で120dBをこえており、130dBをこえている例もかなりあつた。

対策として1工場で、鉄板(1.6ミリ)にグラスウール、フェルトを内装した遮蔽箱をつくり、超音波発生部分を掩い、溶着時密閉状態となるようにしたところ、30~40dBの遮音効果がみられ、対策後の溶着機作業員には自覚症状は殆どなく、尿中5HIAA値も正常値を示した。

又、同一室内者は殆ど超音波の音を意識しなくなり、非常に楽になつたという。

この調査例において、プラスチック溶着機専属作業員は殆ど季節労働者か下請工場のもものがしめ、定着率が極めて低い事が知られた。

(10) 加熱処理セピオライトのマウス腹腔内注入所見について

坂部 弘之・河合 清之・興 貴美子・林 久人・清水 聡子

昨年度及び一昨年度において、加熱セピオライト及び原土の大食細胞毒性及び溶血性について検討し、セピオライトは強い大食細胞毒性、溶血性を示し、又、ラット気管注入によつて速かな致死作用を示す事と焼成温度の上昇に伴つて毒性の減弱する事を確めた。

本年度は、原土及び加熱処理セピオライトの腹腔内注入所見について検討した。
α-セピオライトは葛生産のものを用い、焼成は、250°C、450°C、610°C、730°C、860°C 1時間電気炉中で行つた。

マウスは1群3匹とし、原土は、10、20、30、45mg注入し、加熱セピオライトは、夫々10mgを生理的食塩水に具濁して注入した。

注入後3週間は毎日、その後は週2回体重の測定を行うと共に1年後の病理学的検索を行つた。

セピオライトの腹腔内注入は、気管支内注入によるような急激な死亡をおこす症例はなかつたが、原土においては、注入量の増量と共に早期の体重減少がみられた。45mg注入のものは注入後約8ヶ月で死亡したが、その他のものは1年後における病理学的所見をえた。

即ち、原土においては、びまん性腹膜炎の結果と考えられる著明な腹膜のびまん性線維性肥厚が認められ、腹壁及び腹腔内諸臓器相互間の癒着が著しい。線維性に肥厚した腹膜及び腸間膜には、セピオライト線維を中心とした肉芽性結節が形成されている。それら等の病変の程度は注入原土量とはほぼ平行する。原土の250°Cでの焼成によつて病原性は若干低下を示すが、450°C以上では腹膜の肥厚癒着は殆ど認められず、結節形成も極めて微弱である。850°C焼成では再び軽度ながら腹膜の限局性癒着を認める。

以上のようにセピオライトの腹腔内注入病理学的所見は、大食細胞毒性、溶血性の変化とよく一致した傾向を示している。

(11) 加熱処理サーペンチンのマウス腹腔内注入所見について

坂部 弘之・河合 清之・興 貴美子・林 久人・清水 聡子

昨年度及び一昨年度は、常温及び加熱サーペンチンの大食細胞毒性、溶血性について検討し、サーペンチンでは、その種類によつて毒性の異なる事、即ちクリソタイルでは毒性を示すが、2層クライノクリソタイル、アンチゴライトでは毒性を示さない事、又これらすべてのサーペンチン類は650°C附近に加熱処理する事によつて著しく毒性を増強する事を認めた。

本年度はこれら加熱処理サーペンチンの腹腔内所見について検討し細胞毒性との関連について考察した。

即ち、供試粉末は、UICC標準クリソタイル（ローデシア産）の、原土、300, 500, 650, 750, 850, 1000°C各1時間加熱のもの及び1000°C3時間加熱のもの、アンチゴライト（河守産）、原土、500, 650, 750, 1000°C各1時間及び1000°C3時間が熱のもの、と2層クライノクリソタイル（三波川産）の原土、500, 640, 750, 1000°C1時間のもの、と1000°C3時間加熱のものを用い、各粉末10mgを1.0ccの生理的食塩水に懸濁し、1群3匹のマウスに腹腔内注入した。注入後3週間は毎日、その後週2回体重の測定を行うと共に1年後の病理学的検索を行った。

これらサーペンチン類注入直後の反応は大食細胞毒性の強さと一致して、クリソタイルでは650°C及び750°C注入マウスの全部が、2層クライノクリソタイルでは、500°C注入のもの2匹、640°Cのもの1匹が48時間以内に死亡した。アンチゴライトでは死亡例はみながつたが、750°C注入群に早期の体重減少が認められた。生残つたマウスについて、1ヶ年後の病理所見をみると、クリソタイル群では腹膜のびまん性肥厚が500°C及び850°C群でみとめられたが、セピオライト注入群にくらべると軽度である。原土、300°C, 1000°C 1hr, 1000°C 3hrの各群ではこの所見は認められない。腹膜の線維性癒着、結節の程度も500, 800°C群でやや強く、他の温度では弱い。注入クリソタイルを中心として成立している肉芽性結節の性質は、原土、300°Cでは主として細胞性、500°C, 850°Cでは線維芽細胞性である。1000°Cでは1時間加熱の場合には線維芽細胞性の部分もあるが、3時間では細胞性となる。

以上の所見から、腹膜病変は500°Cと850°Cでやや強く、他の温度では比較的弱いように見えるが、セピオライト群に比べれば弱い。

アンチゴライト群では、原土、500, 600°C各群に腹水貯溜が認められるが、750°C以上では、腹腔病変は軽い。

クライノクリソタイル群では全般にわたつて軽度の変化を認めるのみである。後2物質の組織学的所見は目下検討中である。

これらサーペンチン類の1年後の病理所見は細胞毒性と略々一致した所見をとるが細胞毒性の強いクリソタイル原土で比較的弱い腹腔反応を示す事は、昨年度述べたように原土の毒性がたやすく蛋白

によつて中和されるためと考えられる。これら腹腔反応の詳細な研究は尚続行する予定である。

(12) じん肺症患者の肺内粉じんと作業に用いた粉じんの鉱物組成の分析

林 久人・梶田 昭（東京女子医大）

輸出用ゴム人形の仕上工として約9年間就業し昨年じん肺症による肺不全のために死亡した患者の肺内粉じんと作業時に用いていた粉じんの鉱物組成の分析を行った。患者の死亡後の剖検の結果、広範なじん肺症変化が認められた。

患者は主としてゴム風船を作つていたが、その作業工程は次の通りである。アルミニウムでできた原形を増量剤を加えたラテックス中に入れ、ラテックスを付着させた後、60~80°Cで約30~40分加熱し、その後、生ゴムが乾きゴムとゴムとがくっつくのを防ぐために雲母No.5をふりかけて原形からはづすとゴム風船ができる。雲母No.5は山陰地方の黒雲母花崗岩の節理に沿つて粘土化した鉱床から粘土を採集し水簸により粒度をとらえて製品化したものである。その粒度分布は28メッシュ以上：0.05%，28~48メッシュ：0.16%，48~100メッシュ：12.17%，100~200メッシュ：32.10%，200メッシュ以下：55.51%であり鉱物組成は絹雲母、緑泥石、石英、長石、パイロフィライト（またはタルク）である。

肺組織から肺内粉じんを分離し、その組成の定性定量分析を行うために、数年前に筆者が確立した方法に従つて分析を行った。今回は比較的多量の肺内粉じんを採集できたので、不定方位法と定方位法によりX線分析を行い、特に定方位法では250°, 450°, 700°, 900°, 1100°Cの加熱処理を行った。不定方位法による粉じんのX線回析線は石英、斜長石の回析線の他に、10.0Å, 4.98Å, 1.501Åの回析線が認められた。1.501Åの回析線はdi-octahedral型の粘土鉱物の〔060〕反射である。加熱処理により石英、斜長石の回析線には変化がないが10.0Å, 5.0Åの回析線は700°C付近から、それらの強度が弱くなり、温度が高くなるに従つて回析線の強度は弱くなることから、これらの回析線は絹雲母の回析線であると考えられる。その他に9.41Åの回析線があり700°C付近で消滅する。これは雲母No.5にみられたパイロフィライト（またはタルク）の回析線であると考えられる。

肺内粉じんの常温または400°Cに加熱した試料の赤外線吸収スペクトルから石英と絹雲母の吸収が認められた。

上述のようにじん肺症患者の肺内粉じんと作業時に使用した粉じんの鉱物組成分析を行った結果、両者がよく一致することを認めた。また、この作業は鉱山などのような所謂発じん作業ではなく、使用する粉末は粒度が粗くかつ少量であるにもかかわらず、じん肺症患者が発生したことは注目すべきことである。

(13) 物質 A が B および C に同時に代謝される分岐反応が中毒学研究に

おいてもつ意義

長谷川 弘道

A という物質が生体内で、B および C に同時に変わっていくような分岐反応は、たとえばベンゼンから phenol と Catechol、ニトロベンゼンから nitrophenol と Aniline など多くの中毒物質の代謝にみられる。

この場合、B と C のどちらが多く生成するかは A の体内分布状態、 $A \rightarrow B$ 、 $A \rightarrow C$ を触媒する酵素量およびその分布、補酵素の量、反応のミハエリス恒数などによって決定される。

ニトログリコールの代謝は、血液および肝に存在する硝酸生成酵素、肝のみに存在する亜硝酸生成酵素 (GSH が必要) によって進行し、硝酸および亜硝酸が生成する。このニトログリコールの代謝に関して上述の理論値と実験値はかなりよく一致していた。

なお A の大小によって B/C の比の値が異なってくるのが、実験的にも、また理論的にも示されたが、これを更に一般化して考えれば、ばくろ量あるいは体内侵入量の大小によって B に基づく中毒症状がでたり、あるいは C にもとづく症状が出たりする場合が考えられる。例えば急性中毒は B による症状であり、慢性中毒は C による症状という可能性も十分あるわけである。

単に個々の物質 (中毒物質) の定量ということだけでなく、更に進んで、代謝の動力学的考察が、中毒発現機構の解明に対して、とくに分岐反応を持つたような中毒物質については、必要であろう。

(14) トルエンの生体内代謝

佐藤 光男・長谷川 弘道・鶴田 寛

トルエンは肝あるいは腎臓中の酵素および NADPH, NAD, ATP, CoA, グリシンなどの存在下に馬尿酸に酸化され尿中に排泄される。

生体内でトルエンがこれらの生体内諸物質の働きにより代謝される時、これらの諸物質が関与している正常代謝系の流れの速さははやくなったり、あるいは遅くなったりすることが考えられる。すなわちトルエンの代謝が進行するにつれて正常系の乱れが考えられる。この正常系の乱れを個々の物質の量の変化としてではなく、系の変化としてとらえてみようとした。

そのためにまづトルエンおよびトルエンから馬尿酸にいたる中間代謝物、ベンジルアルコール、ベンツアルデヒド、安息香酸を基質とし、肝ホモジネートを用い馬尿酸生成速度を比較した。肝ホモジネートではいずれの基質を用いても馬尿酸の生成はみられたが、基質に安息香酸を用いたときが馬尿酸の生成速度がもつとも遅かった。これは十分な条件下で行った反応であるが、肝において安息香酸

から馬尿酸への経路がトルエン代謝のもつとも流れの遅い系である可能性が考えられる。この可能性を実際に生体についてしらべてみた。

トルエンを家兎に連日 4 日間 0.4~1.7g/kg を皮下投与し肝中の ATP, グリシン, 各種ポルフィリン, グリコーゲン, グリコース, CoA, アシル CoA, などの量を測定した。肝中の ATP, グリシン, プロトポルフィリンは投与トルエン量が増すにつれて顕著な減少がみられた。さらにグリコーゲン, CoA, アシル CoA, ウロポルフィリンなども減少の傾向を示した。

生体内でトルエンが代謝されて馬尿酸になり排泄される時、トルエンの代謝に関与する物質を必要とする正常代謝系——グルコースの酸化, 分解系, ポルフィリン生成系に乱れが起きていることを示唆する結果が得られた。

(15) 低酸素環境におけるヘモグロビンの酸素解離

長谷川 弘道・佐藤 光男・鶴田 寛

芳香族炭化水素のあるもの (met Hb をつくるもの), 合成洗剤 ABS, ニトログリコールあるいは高圧ばくろなどによって Hb の機能変化がおこる。その変化は一般には Hb と O_2 分子が非常に結合し易くなるという方向をとる。しかし、この変化の意義づけがはつきりしていないと見出された変化も単に変化があつたというにとどまってしまう。私共は、こうした Hb の機能変化の意義づけと共に、その測定法について考えてみた。

Hb の機能変化の意義

Hb の機能変化をもつとも敏感にうけとるのは脳組織である。脳の静脈血 O_2 分圧はおよそ 40mmHg で動脈血 O_2 分圧との間には約 60mmHg の開きがある。この場合脳の酸素消費量は 3.3ml/100g/分である。そして O_2 不足環境で、静脈血 O_2 分圧が 25~27mmHg まで低下すると、臨床的に脳の機能障害がおこり始めるといわれる。正常者の Hb の酸素解離曲線において、40mmHg の O_2 分圧に対応する Hb の酸素飽和度は 75% この時の pO_2 (飽和度 50% に対応する酸素分圧) の値は 30mmHg である。機能変化をおこした Hb の酸素解離曲線で、飽和度 75% に対応する O_2 分圧が 27mmHg であるような曲線の pO_2 の値を求めると 22mmHg となる。私共は $pO_2 = 22$ mmHg を Hb の機能変化の threshold limit と考えたい。

Hb の機能変化の測定法

一般には、溶血液または Hb 液を使つていろいろな O_2 分圧に対応する酸素飽和度を測定し、これをプロットして pO_2 の値を求める。これに対して、いろいろな濃度の酸素を含む空気 (8~20%) を呼吸させた時、イヤ・オキシメーターを使つて耳翼における Hb の酸素飽和度を測定し、 pO_2 の値を求め得るか否かを検討した。 O_2 含量 12~21% の範囲では大体、溶血液について得られた結果と一致するが、12% 以下になると血液の pH が上昇し、そのため溶血液を使つた場合の曲線からかな

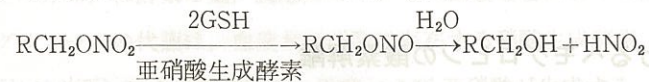
りずれてくる。12% 以上では、酸素解離曲線の一部しか得られず、これを外挿して $pO_2\frac{1}{2}$ の値を求めるとかなり誤差が入ってくる。したがってイヤ・オキシメーターを使って $pO_2\frac{1}{2}$ の値を求めるのは、一般にはかなりむづかしい。

(16) ニトログリコール (Ng) の代謝

特に亜硝酸生成酵素による Ng の分解機作について

鶴田 寛・佐藤 光男・長谷川 弘道

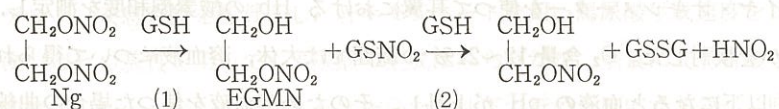
1950 年、有機硝酸エステル類の生体内分解の機作は



という機構によるものであるとの説が Heppel によつて提出され、以来 Ng もこの経路を通つて分解されるものとされて来た。しかし、前報において私共はこの亜硝酸生成酵素とは別に硝酸生成酵素を見出し、その Ng 代謝における重要性は亜硝酸生成酵素を上まわるものであることを示したが、本年度は上記の Heppel の模式の検討を行ない、模式の訂正をした。

〔結果〕 上記の模式の問題点は GSH (還元型グルタチオン) と亜硝酸生成酵素の関与の仕方と中間体亜硝酸エステルが実際に出来るかどうかである。まず、この反応における GSH の役割であるが、Ng に GSH 及び亜硝酸生成酵素を加え反応を行なうと、 NO_2^- が生成してくるが、反応液中の GSH が完全に消失すると NO_2^- の生成も止る。そして、この際の消費 GSH 量と生成 NO_2^- 量の関係は 2 : 1 であつた。次に Heppel 説では中間体亜硝酸エステルは非酵素的に分解されることになつてゐるが、私共は亜硝酸イソアミルの実験から、亜硝酸エステルは GSH と亜硝酸生成酵素の作用により急速に分解され、その生成物は NO_2^- ではなく、 $335\text{m}\mu$ に吸収極大をもつ GSNO であることを明らかにした。このことから、Ng の分解が Heppel 説に従つたとすれば模式の H_2O の代りに GSH が入ることになり、1分子の NO_2^- 生成に対して3分子の GSH が必要となる。これは1分子の NO_2^- 生成に対して2分子の GSH 消費という実験結果に合わない。また、Ng の酵素反応における分解産物は吸収スペクトルから GSNO ではなく、 NO_2^- であることがわかつた。これらの結果から亜硝酸エステル中間体は Ng の代謝経路中に存在しないことが証明された。次に、この反応系での物質の収支関係であるが、Ng 消費量と NO_2^- 生成量の関係は 1 : 1、Ng の分解生成物 EGMIN の分解速度は Ng の約 $\frac{1}{30}$ であることがわかつた。このことから、1分子の Ng は1分子の NO_2^- と1分子の EGMIN に分解されることが明らかになつた。

以上の結果をすべて説明しうる機構として私共は次の模式を考えた。



尚、GSH の濃度により反応の律速段階が異なることから、亜硝酸生成酵素の関与する反応は (1) の反応であることがわかつた。

(17) ニトログリコール中毒の研究

ダイナマイト製造工場作業者の調査

長谷川 弘道・佐藤 光男・鶴田 寛・守 和子

須藤 綾子・柿崎 敏雄・加藤 寿一・坂部 弘之

44 年 3 月初旬、ダイナマイト製造工場におけるニトログリコール作業者 50 名、非ニトログリコール作業者 20 名について調査を行つた。

環境中ニトログリコール (Ng) 濃度は約 0.03p.p.m. で、Ng による中毒が問題となつた当時、昭和 34~6 年にくらべて、 $\frac{1}{10}$ 以下である。そして現在では時々頭痛をのぞけば殆んど自覚症状はない。

○Ng の生体内侵入量

血液中の硝酸増加量は 1 日の作業後では $5\mu\text{g} \pm 3/\text{ml}$ 血液で、環境の Ng 濃度が 0.1~0.2p.p.m. の頃の値 $6 \pm 5\mu\text{g}/\text{ml}$ とくらべてあまり差はない。またこの値は Ng の侵入が経気道であるとしては、全く考えられないほど大きい。すなわち Ng の侵入はその大部分が経皮的であることを示唆する。作業衣、作業方法に改善のぞまれるゆえんである。

○ニトログリセリンの侵入量

血液中亜硝酸量から推定できるが、庄伸自動包装工室作業者に相当量の侵入がみられる。

○Hb の機能障害

作業者の殆んどすべてのものに機能変化が認められるが、生体にとつて障害となるほどではない。

○Ng 分解酵素活性

昭和 38~40 年頃にくらべて、大分回復しているが、対照者にくらべれば、まだ有意の低下を示す。

○寒冷昇圧試験

収縮期血圧の最高変動量が、非 Ng 作業者にくらべて低い。すなわち寒冷刺激に対する血管反応性の低下がみられる。

○血清脂質

土曜から月曜にかけて、休日を 1 日はさむと、リン脂質、コレステロールの低下が目立つ。

○尿中カテロールアミンおよびその代謝物

ノルアドレナリン, VMA, 総ノルメクネフィリンの排泄量が多い。

○尿中の中尿ステロイド

土, 月曜間の差がみとめられる。

現在までに, 実験的, あるいは現場調査から得られた知見を総合して, 調査を行つたが, Ng の経皮侵入, ニトログリセリンの侵入などが明らかにされ, また血清脂質の変動, 尿中カテコールアミン排泄の実態なども把握された。

(18) ハロゲン化炭化水素中毒の研究

長瀬千恵子・清水 純孝・河合 清之・清水 聡子・小西 紀子

昨年度にひきつづき CCl_4 慢性吸入実験の際の CCl_4 の体内蓄積および肝傷害についての研究をすすめた。吸入された CCl_4 は, 主として脂肪組織に蓄積するが, 脳にも僅かに分布することは既に報告したとおりである。

100p.p.m., 1日3時間, 週6日の吸入を続けると, 脂肪組織内の CCl_4 含有量は, 脂肪組織 gr あたり $2.2\mu\text{g}$ となり, 以後上昇を続けて, 3週間後には $4.5\mu\text{g/g}$ に達するが, その後の増加はとまり, 6週以後はむしろ減少する。50p.p.m., 1日3時間, 週6日の吸入では, 1週間後 $1.5\mu\text{g/g}$ となり, 以後著しい増加をみない。

肝トリグリセリド量は, 対照群肝重 gr あたり 4.1mg に対し, 吸入1週間後には 18.6mg/g となり, 以後3—4週まで増加し, 45.5mg/g に達するか, その後はこれ以上の蓄積をつづけることなく, 6週をすぎるとむしろ減少の傾向がみられる。この現象は 50p.p.m. 群においても, ほとんど同様にみとめられる。

病理組織学的には, それ等の生化学的所見に対応して, 小葉中心部で中心群脈周辺部の細胞群は, 脂肪化・G-6-Pase の脱落・グリコーゲン減少など, 定型的な四塩化炭素細胞傷害像を呈し, その小葉内で占める範囲の広さは, トリグセライド定量値とほぼ平行を示した。

ラットは霊長類に比し, CCl_4 に対する感受性が高いとされているが, 50p.p.m. 1日3時間の吸入で, 3週間以内に明らかなトリグリセライド蓄積をみとめ, これに対応した形態学的変化をみとめることは, 許容濃度が 10p.p.m. とされていることを考慮すれば, 重要な事実と考えられ, 10p.p.m. 水準での吸入実験を行いつつある。

又脂肪組織および脳への CCl_4 蓄積量, 肝トリグリセリド量が, 吸入の継続が3—4週を超えると, ほぼ一定の水準となり, それは曝露期間の長短よりも, むしろ吸入濃度によって決ることは, CCl_4 のごとく排泄が比較的速やかなハロゲン化炭化水素慢性中毒を考える際重要な点であろう。

10p.p.m. 吸入実験を含めての資料の整理および形態学的所見の検討は更に続行中である。

(19) 金属前処理による金属毒性の変化 (III) 養分濃度の異なる金属群 (OS)

吉川 博・河合 清之・原 登・清水 聡子・栗盛 静江

比較的少量の金属を動物に投与しておく, 引続く致死量レベルの大量投与による死亡率が金属により異なり, 耐性を示す金属群と耐性を示めさない金属群のあることをすでに報告した。今年度は更に金属の種類を増して本現象をたしかめると共に, この死亡率の変化から, 金属を次の3群に大別できることを認めた。

1. 少量の金属投与によつて, 動物がその金属に対して耐性を獲得する金属群: Ag, As, Cd, Co, Hg, In, Mn, Pb, Sn.

2. 少量の金属投与によつて, 動物がその金属に対する急性毒性に変化を示めさない金属群: Cu, Ni, Se, Tl.

3. 少量の金属投与が, その金属の急性毒性を増悪させる金属群: Ba, Cr, Fe, Zn.

なお, 1に属する金属間には Cross-tolerance が成立する。

この耐性成立機構を解明する一手段として, Cd (0.6mg/kg), Zn (2mg/kg), Ni (2.5mg/kg), Hg (0.4mg/kg), Mn (5mg/kg) 等を前処理金属とし, 24時間後に Cd (3mg/kg) を攻撃金属として投与し, 7日後のマウスの臓器重量の変化を前処理しない場合を対照として検討した。この結果, Zn と Ni の如く耐性現象を示めさない金属を前処理として使用した場合の臓器重量は, 対照群の場合と同じ態度を示すが, Hg, Mn, Cd の如く耐性現象を示す金属を前処理として使用した場合には, 腎・脾・睪丸の重量において明らかに Cd の攻撃投与による変化が緩和されていると推定される臓器重量の態度を示した。但し, 肝臓重量においては対照群と同程度に増加しており, 前処理投与による相違は認められなかつた。これらの事実は, 昨年度報告した病理学的知見とを加味して, 耐性獲得の機構が非特異的な共通な機構によるものであることを示唆している。

ついで, ラッテに 0.6mg/kg の Cd を前処理投与し, 24時間後に 3mg/kg の Cd を投与し, 臓器内の Cd 含有量を分析定量した。大量投与後7日目の肝臓, 腎臓, 脾臓, 睪丸の Cd 含有率 (投与量に対する含有量の%) はそれぞれ 44.36% , 4.12% , 0.22% , 0.07% であり, 前処理しない場合はそれぞれ 37.29% , 4.54% , 0.24% , 0.09% であつた。この結果, 肝臓における Cd 含有率は, 前処理投与群の方が無前処理群に比して統計学的に有意差 ($P < 0.05$) を示して高かつた。しかし, 他の臓器においては両群間に差異が認められなかつた。即ち, 前処理投与により肝臓における Cd の捕捉能力が著しく亢進するものと推定される。

(20) 各種重金属の組織培養細胞毒性

河合 清之・角尾 肇*・山田 正篤* (*東大生薬学)

重金属毒性に関する研究の一環として、細胞レベルでの毒性の検討に着手し、その第一段階として、組織培養株細胞をえらび、これに対する数種の重金属の毒性をしらべた。

株細胞には、HeLaS₃を用い、その logarithmic phase に対して、CdCl₂, HgCl₂, MnCl₂, ZnSO₄, CoCl₂, NiCl₂, CuSO₄ などの各種の水溶性重金属塩を24時間作用させた後、³H-ウリジンのとりこみを指標として、RNA 合成阻害を測定し、細胞毒性を判定した。

それ等の各種重金属イオンの HeLaS₃ に対する ID₅₀ (HeLaS₃ の RNA 合成を 50% 阻害するのに要する金属塩量) は培養液 ml あたり、Cd: 2.9×10^{-5} M, Hg: 1.0×10^{-4} M, Zn: 1.6×10^{-4} M, Cu: 2.0×10^{-4} M, Co: 4.3×10^{-4} M, Ni: 4.4×10^{-4} M, Ni: 6.6×10^{-4} M, の順となり、Cd, Hg などには、他の諸金属に比較して強い毒性が認められた。RNA 合成阻害のあらわれる量~100% 阻害量の範囲は、Cd: $1.7 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ M, Hg: $4 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ M, Zn: $6.6 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ M, Cu: $8.7 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-4}$ M, Co: $1.6 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$ M, Ni: $2.0 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ M にわたっており、それ等の代謝阻害・投与量曲線はかなり急なものであるといえる。

ID₅₀ 量 24 時間作用後、重金属との接触を中止すると、³H-ウリジンのとりこみは、かなりよい回復がみられた。

上にあげた重金属のうちのあるもの、例えば Cd, Co などには、所謂耐性現象の成立がみとめられる。すなわち、動物に少量の重金属を投与しておく、次に引続く大量の投与による急性毒性の発現が著しく抑制される。この現象が細胞レベルで成立するか否かは、今後の研究の進展の上で重要な分岐点となるが、上に述べた HeLaS₃ 系をモデルとして、Cd, Hg に就いて検討を行うと、Cd において対照群 ID₅₀ が 2.9×10^{-5} M であるに対し ID₅₀ 24 時間作用を前処理した場合 ID₅₀ は 4.7×10^{-5} M, Hg においては、対照 ID₅₀ 7.0×10^{-5} M に対し、前処理後は ID₅₀ 8.4×10^{-5} M であつて、その移動はわずかであり、又前処理に最低作用濃度レベル、すなわち Cd, Hg ともに 1×10^{-5} M とし、Cd 3×10^{-5} M, Hg 7×10^{-5} M で攻撃した場合には、³H-UR のとりこみ阻害でみる限り、両者ともに、前処理の有無による毒性の差はみられなかった。

以上の組織培養株細胞レベルでの検討の結果は、重金属急性中毒における耐性現象の発現には、細胞レベルでの機構よりも、むしろ他の項目に述べるように、重金属の体内分布の変更を考慮すべきではないか、という考えに傾かせるが、今後なを検討を要しよう。

組織培養細胞の中毒学への応用は、生体および臓器レベルと、分子レベルとの間に在つて、不可欠かつ重要なものであり、培養細胞および培養方法の撰択と相俟つて、今後中毒学的研究にとって非常に有用な武器となりうるものと考えられる。

(21) インジウムの毒性に関する研究 (I)

急性毒性についての予備実験

河合 清之・吉川 博・清水 聰子・栗盛 静江

インジウムおよびカドミウムを含む亜鉛合金取扱従事者にみられた全身筋肉痛を主訴とする症候群の原因検討に関連して、インジウムの毒性が討議の対象となつた。インジウムの生体傷害作用に関する現在までの知識は、比較的限られているので、動物実験による実験的検討の第1段階として、病変の分布とその性格の確認を目標として、大量1回投与実験を行つた。

SD-JCL ラット雄(体重 300~350gr) 5頭を1群とする9群のうち、2群はそれぞれエーテル屠殺およびネブタール麻酔下大動脈採血致死、対照群とし、他の7群には、InCl₃ 水溶液を動物1頭あたり 1, 3, 6, 12, 18mg を皮下に、6mg, 12mg を腹腔内に1回投与し、1週間観察後、屠殺剖検し、病理形態学的検索を行つた。

腹腔内投与においては、注射後摂食量の著しい減少と体重減少がみられ、投与後 24 時間後には鼻出血、緑色調をおびた軟便ないし下痢を呈し、投与後 72 時間までには 12mg 群全例、6mg 群 5 頭中の 3 頭が死亡した。6mg 群の 2 頭は生残し、1 週後までの間に体重の若干の回復を示した。

急性死亡例では、注射局所である腹腔には、急性腹膜炎が著明で、腹腔には血性・膿性の滲出液が貯留し、肝・腎の溷濁と腫張・重量増加が著しい。心は拡張性の停止を示し、心筋は溷濁し柔軟である。肺はうつ血を示し、重量増加、全身出血性素因が著しく、鼻粘膜・直腸粘膜・肺・胸腺・腸間膜・大網・結膜などに大小の点状出血を認める。十二指腸以下の腸粘膜は浮腫性で腸内容は緑色を帯びている。

皮下注射群は、投与後 1 週までの間には、18mg 群、12mg 群に摂食量の減少・体重の漸減・軽度の衰弱を認め、6mg 群では体重増加抑制が明らかであり、3mg 群では極く軽度の抑制、1mg 群では投与後 24 時間の軽度の抑制を経過した後は順調な増加を示した。全群を通じて投与後 1 週までの間には死亡はみられず、屠殺剖検したが、6mg 以上の各群では肝の重量減少が明らかで、1mg 群 3mg 群でも約半数は対照値以下を示した。投与量に対応した副腎重量の増加傾向が明らかである。12mg 以上では肺重量の軽度の増加が認められた。血液像(赤血球数・白血球数)には著変はみとめられず、Hb 量が 12mg 群・18mg 群で軽度の上昇を示した。

全身各所の筋肉系を含む内臓諸臓器の組織学的検索は現在進行中である。

(22) 4 エチル鉛の代謝

鶴田 寛・佐藤光男・長谷川弘道

現在、4 エチル鉛中毒の治療法は対症療法以外にない、これといった解毒の方法はまだみつからない。4 エチル鉛は生体内で4 エチル鉛→3 エチル鉛→2 エチル鉛→無機鉛という経路を通じて段階的に分解される。そして、中毒症状は暴露初期には4 エチル鉛自身、暴露後しばらくすると3 エチル鉛によるとの考えを前報において示した。従つて、この場合、3 エチル鉛がすみやかに2 エチル鉛または無機鉛にまで代謝されれば中毒症状は早期に消失するが、実際にはこの速度が極めて遅い。そこで、もし何かの物質を与えて、これと3 エチル鉛を結びつかせることが出来れば中毒症状の速やかな消失が期待されるのであるが現在までのところ、全く目安がついていない。本年度は4 エチル鉛→3 エチル鉛への代謝機構について検討した結果を報告する。

[結果] 4 エチル鉛は生体組織とインキュベートすると急速に3 エチル鉛へ分解される。この分解能力は肝が最も強く、兎で肝 1g 当り1分間に $134\mu\text{ moles}$ の3 エチル鉛を生成した。次いで、腎が肝の約 $\frac{1}{2}$ であつた。脳では全く分解はみられなかつた。そして、Schneider 法により得られた肝細胞分画について分解を検討した結果、この反応を促進する酵素系はミクロゾームに存在し、 NADPH_2 を補酵素とすることがわかつた。次いで、 NADPH_2 量と反応速度との関係から、反応速度が一定になるのに必要な NADPH_2 量は略 0.7mM であることがわかり、この条件でのミハエリス恒数は pH 7.4, 37° において 0.08mM であつた。この値から4 エチル鉛は低濃度であつても、かなりのスピードで3 エチル鉛に分解されることがわかる。また、 pH と酵素活性の関係から、この酵素系の最適 pH は7.3であつた。次に、この反応での NADPH_2 消費量と3 エチル鉛生成量との間には1.2~1.5:1 の関係がみられ、さらにこの反応には酸素が必要である。

以上の結果からこの反応にあづかる酵素系はミクロゾームの薬物代謝酵素系であることがわかつた。このことから、4 エチル鉛は NADPH_2 と酸素の存在下にミクロゾームの薬物代謝酵素系により3 エチル鉛に酸化分解されることが明らかになつた。

(23) 実験的有機錫中毒の形態学的研究

河合 清之・清水 聡子・若新 多汪*・佐々 弘*・赤塚 京治*

宮沢寿一郎**・藤波 襄二** (*東医大第2病理・**東医大公衆衛生)

昨年来、東京医大公衛及び第2病理学教室と協同の下に、有機錫特に4種のハロゲン化アルキル錫の毒性について家兎を用いて実験的研究を行つて来たが、今回は亜急性中毒の病理形態学的所見の検討を行つた。

2 塩化2メチル錫、2 塩化2ブチル錫、2 塩化2オクチル錫、及び2 塩化2ラウリル錫を、メチルは5~20mg/kg、ブチルは20~40mg/kg、オクチルとラウリルは200mg/kg をゼラチンカプセルに容れて、雄性家兎(体重2500g前後)に、週6日間、連日経口投与し、メチルは試料投与開始後22日目、ブチルは同じく42日目、オクチルとラウリルは42日目で屠殺剖検を行つた。又メチル及びブチルには比較的早期に斃死例もみられ、死亡時に剖検したが電顕的観察は行わなかつた。

病理組織学的には、試料投与例では全般的に間質性肺炎、胃以下の消化管特に胃及び十二指腸の粘膜の上皮剥離・崩壊と粘膜下組織の浮腫、肝及び精巢の萎縮、腎近位尿細管上皮の変性傾向、副腎皮質のポイドの軽度減少等の傾向が見られた。之等の変化はメチルで最も著明で、以下アルキル基の大きくなるにつれて弱かつた。この他斃死したメチル及びブチルでは全身鬱血が強く、肺の出血、脳橋等に於ける神経細胞の腫脹等変性傾向も見られた。

電顕的には、各試料を通じて、肝に於いて粗面小胞体は減少傾向を示すと共に正規の柵状配列を示す部分は減じ、大部分が拡張した小胞状となり、附着及び遊離のリボゾームも減少傾向を示した。滑面小胞体は多くが小空胞状を呈した。胆毛細管及び小胆管の拡張も見られた。腎では、主として近位尿細管に変化が著明であつて、ヘンレ係蹄、遠位尿細管では軽微で、糸球体には著変は見られなかつた。近位尿細管では上皮の水腫性腫脹が高度で、刷子縁は粗となり、消失に迄到つた。又糸粒体の腫大が著明で、Giant mitochondria の出現も見た。滑面小胞体の「糸玉様」の増加が見られた。之等及び腎に於ける変化もメチルに於いて最も著明であり、アルキル基の大きさが増すにつれて弱まる傾向が見られた。

尚引き続いて、投与中止後の回復実験を行いつつある。

(24) 耐熱性高分子化合物の熱分解生成物の毒性について

坂部 弘之・河合 清之・左右田礼典・興 貴美子

本間 克典・清水 聡子・高野 継夫

某工場において、銅線にポリイミド(商品名カプトン、ノーマックス)及びテフロンを絶縁体としてまき、高周波による銀ろう溶着を行つたところ、作業直後より作業者に咳、頭痛、悪心等の症状が出現し、更に作業1時間後から悪感戦慄が始まり、脈搏の増進、発熱を見た。作業は中止したが、その後ひどい咳があり翌日にいたつてようやく回復した。

このような症状は絶縁体として使用されている耐熱性高分子化合物の熱分解産物によつて引き起されると考えられたので、これらの物質夫々を熱分解させ、マウスに対する毒性及び熱分解生成物について若干の検討を行つた。

実験方法として、加熱には管状電気炉を用い、ステンレス燃焼管をあらかじめ 400°C , 450°C , 500°C , 650°C に加熱し1分間2ℓの速度で通気した後ステンレスボートに入れた各試料即ち、テフ

ロン、カプトン、ノーマックス、接着剤つきノーマックスの一定量(0.72g)を入れ、約5ℓのデシケータ中に熱分解産物を導き、マウス5匹を曝露させると共に、ガス状物質について、COをガスクロマトグラフで、CN、NO、NO₂についてはガス検知管で測定した。

現在までに得られた結果を総括すると、

1) テフロンでは、400°C加熱では致死作用を示さないが、450°C以上の加熱では致死率は100%であり、加熱温度の上昇と共に致死までの時間が短縮された。病理学的には肺は重量増加が著しく、うつ血、急性気腫を示し、粒子状物質の沈着に伴って肺胞壁及び気管支上皮に明らかな傷害を認める。肝の軟化、うつ血、中心性脂肪化、小壊死巣の出現、腎細尿管上皮の変性、中枢神経の浮腫などの内臓変化は、毒物の血中移行が急速であることを示している。

2) カプトンでは、全加熱温度において、致死作用を示さないが、規定量の倍量では、500°Cで⁵/₅、550°Cで⁴/₅、650°Cで¹/₅の致死率を示した。

3) ノーマックスのみの場合では、400°C⁹/₅、450°C⁵/₅、500°C⁵/₅、550°C⁴/₅、650°C⁹/₅の致死率を示し、発生ガスとして、かなり高濃度のCN、CO、NOガスがみられた。

4) 接着剤(アクリル系)つきノーマックスでは、450°C、500°C、550°Cで⁵/₅の致死率を示し、650°Cでは³/₅の致死率を示した。この物質の加熱では、前者より更に高濃度のCN、CO、NO、NO₂ガスが検出された。

これらの結果は、まだ予備実験の段階のものであるが、耐熱性高分子化合物の熱分解の問題は今後益々重要性を加えると考えられるので、尚詳細な研究を続行する予定である。

(25) ヒト・リゾチームに関する研究

木村正己

生体感染防御の一因子として考えられている溶菌酵素リゾチームはヒトの臓器、組織、分泌物に見出されている。その防御機構はまだ解明されていない。また種々毒物による影響も検討されていない。そこで、ヒトの皮膚、母乳、白血球からリゾチームを分離精製し、先づ、各リゾチームの相異同性を分子レベルで検べることを試みた。

1) ヒトの皮膚、母乳、白血球から、抽出およびクロマトグラフ法(CM-セルローズ、セファデックスG-50、バイオゲルP-2など)によりリゾチームを分離精製した。

2) 酵素としての生化学的特性(至適pH6 至適イオン濃度0.05~0.2M)を検べた。

3) 塩基性タンパク質、分子量14,500、Disc電気泳動のおよび超遠心法による沈降分析的に均一であることが確認された。

4) アミノ酸組成は次の通り：

Lys₅, His₁, Arg₁₁, Asp₁₈, Thr₆, Ser₆, Gru₈, Pro₂, Gly₁₁, Ala₁₂, Cys₃, Val₆, Met₂, Ileu₅,

Leu₇, Tyr₅, Phe₂, Try₅

各リゾチームに差異が見出されなかつた。

5) ニワトリ卵白リゾチームと比較してヒト・リゾチームは2~3倍高い酵素活性値を示した。

6) 皮膚、母乳、白血球のリゾチームの間に現在まで積極的に相異性を示す生化学的データは得られていない。

7) 抗ヒト・リゾチーム・ウサギ血清はヒト・リゾチームと抗原抗体反応による沈降反応を生ずるが、抗ニワトリ卵白リゾチーム・ウサギ血清はヒト・リゾチームと沈降反応を起さない。

8) 免疫化学的に、ヒト皮膚リゾチーム、ヒト母乳リゾチーム、ヒト白血球リゾチームは同一であることが確認された。

9) 大気汚染物オゾンにより水溶液中にてヒト・リゾチームは0.5 μ moles(約500mlオゾン)/min 3分間で50%失活した。

(26) 水溶液中に於けるPb及びCdとそれ等の化合物の溶解度

原 登

弱酸性及び中性を示す各種緩衝溶液中のPb及びCd化合物の溶解度を測定してみると、Pb化合物はその化合物や溶液の種類に余り関係なく、溶液のpHの上昇と共に溶解度が減少して中性溶液中では0.1~0.5 γ /ml程度となり、殆んど不溶に近くなる。Cd化合物の場合は、溶解度は溶液のpHの上昇と共に減少するが、減少率はPb化合物のそれに比べて遙に小さく中性液中でも相当に高い溶解度を示す。又Cd化合物の溶解度は緩衝溶液の種類によつては溶液のpHの僅かな変動によつても大きく変動する場合もある事が合った。

緩衝溶液のpH域を弱アルカリ性にまで拡大してCd化合物の溶解度をみると、やはり同一種溶液中ではどの化合物も溶液のpH上昇と共に減少しているが、依然として相当に大きくなっている。然し化合物の種類によつても溶解度に大差があり、同一条件下ではCdOが大きくCdSが小さかつた。pH9に於てはCdOが1000 γ /ml、CdSが10 γ /ml程度であり、pH12でCdOが100 γ /ml、CdSが1 γ /ml程度であつた。金属カドミウムやCdCO₃の溶解度も小さくなかつた。又、同一pHであつても緩衝溶液の種類によつても可成りの差があつた。然しPb化合物の溶解度が中性の時よりアルカリ性液中で更に減少するに比べると、Cd化合物の溶解度は頗る大きいと言えよう。

Cdは製錬所やハンダ溶接作業場に於てフェームとなつて大気中に揮揚して人体に害をなす事があり、この様な場合には主としてCdOとなつて飛散浮遊する。CdOの溶解度が高い事が毒性を現す一因であろう。

Cdは天然に鉱石として存在するものは主としてCdS(時にはCdCO₃)の形をとつている。河水等に溶けたCdOがH₂Sや(NH₄)₂Sの作用で容易にCdS変化する場合もあろう。同一条件下では

CdS の溶解度は CdO のその約 $1/100$ であつた。CdS の眞の溶解度はこの様に小さいものであるが、CdS は中性及び弱アルカリ性溶液中ではコロイド状となつて大量に溶出する場合があります、この傾向は溶液の pH が 10 付近で最も著しかつた。この CdS の溶解した液は始め澄明であつたが数日静置しておくと、Cd は略完全に凝析して沈澱して了つた。この故に河水等に含まれている Cd の量を測定する場合には、採集液を同一条件下で測定するか、或は Cd が沈降しない状態に保つておいてから処置する事が必要と思われる。

然しどの Cd 化合物も、何れの緩衝溶液を用いても溶液の pH が上昇して 13 に近接すると、その溶解度は急激に低下して殆んど不溶となる。

(27) 塩化第二水銀の溶血作用に対する塩化アルキル水銀の阻止作用

鈴木康友・吉川博・松下秀鶴

アルキル水銀および塩化第二水銀と生体膜との相互作用を知るため、赤血球膜を生体膜のモデルと考へて、これに対するアルキル水銀および塩化第二水銀の作用を、溶血度を指標として調べてきた。昨年度は、長いアルキル基を持つアルキル水銀は短いアルキル基を持つものより溶血作用が強いこと、また前者は後者よりリン脂質単分子膜に対して大きな変化を与えること等から、アルキル水銀の溶血作用における赤血球膜脂質とアルキル水銀との相互作用について検討を加えた。本年度は、溶血をおこさない程度の低い濃度の塩化アルキル水銀水溶液で前処置した赤血球に対する塩化第二水銀の溶血性を調べた。その結果、この前処置をした赤血球は塩化第二水銀による溶血をおこしにくいことがわかつた。

家兎赤血球を種々の濃度 ($5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4} M$) の塩化 n-プロピル水銀あるいは塩化 n-ブチル水銀水溶液 (0.09% NaCl) 中に 10 分間懸濁させた後、遠心分離して赤血球を分取して、これらの赤血球に対する塩化第二水銀水溶液 (0.9% NaCl) の溶血作用を調べた。塩化第二水銀水溶液の濃度は $10^{-5} M$ とした。同時に、塩化アルキル水銀水溶液で前処置をしない赤血球に対する塩化第二水銀水溶液の溶血作用を調べ、両者の溶血度を比較した。インキュベーションの温度はすべて $30^\circ C$ とした。塩化 n-プロピル水銀水溶液で前処置したものでは、その濃度が $10^{-4} M$ のとき、塩化第二水銀溶液による溶血は最も少く、また、塩化 n-ブチル水銀水溶液の場合、その濃度が $5 \times 10^{-5} M$ のとき溶血は最も少かつた。インキュベーションを 80 分間行つたときのそれぞれの溶血度は、前処置をしなかつたものの 40% および 24% であつた。

昨年報告したように、塩化アルキル水銀水溶液は、それが高濃度 ($4 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} M$) の場合には、著しい溶血作用をもつが、今回の実験では、低濃度の塩化アルキル水銀水溶液で処置した赤血球は、塩化第二水銀による溶血を阻止しようとする性質があることがわかつた。また、ここで実験に用いた二種の塩化アルキル水銀については、溶血作用の強いものは溶血阻止作用も強いことがわかつ

た。この溶血阻止作用は、アルキル水銀が何らかの結合力により赤血球表面に付着し、水銀イオンが膜内に侵入するのを阻止しようとするに起因すると思われるが、詳細は今後の課題である。

(28) ハロゲン化メタン分子中の $\cdot CCl_3$ の解離エネルギーと溶血性との関係

鈴木康友

四塩化炭素 (CCl_4) による肝障害の機序として、 CCl_4 の代謝生成物であるトリクロロメチルラジカル ($\cdot CCl_3$) が肝小胞体の主要構成成分であるリン脂質の脂肪酸残基中の不飽和部分の過酸化を促進するという説がある。この説において、 $\cdot CCl_3$ の存在が確認されたという報告はない。しかし、この説から推論すると、種々のハロゲン化メタンのうち、 $\cdot CCl_3$ を生じやすいものは生じにくいものに比して、より速かに脂質を過酸化すると考えられる。すなわち、リン脂質の過酸化の速度とハロゲン化メタン分子から $\cdot CCl_3$ を生ずるに要する解離エネルギーの大きさは相反する関係にあると推論される。このように物質のもつある物性と生体物質に対する作用との関連々係を知ることは、種々の物質、特に未知の物質の生体に対する毒作用の機序を知るうえで有効であると思われる。そこで次のような実験を行つた。

リン脂質は肝細胞ばかりでなく赤血球膜においても重要な構成成分である。したがつて、赤血球膜中に $\cdot CCl_3$ が生じたとすれば、リン脂質の過酸化、さらには溶血が起こるのであろう。in vitro でフリーラジカルをつくる方法は種々あるが、ここでは水銀灯 (東芝 SHL-100UV-2) を用いた。ハロゲン化メタンは $BrCCl_3$ 、 CCl_4 および $HCCl_3$ を使用した。これらのハロゲン化メタンを 0.9% NaCl 溶液にそれぞれ一定量 (0.45mg/ml) 溶かし、これを石英ガラス製の三角フラスコにとり、2% (v/v) の家兎赤血球を懸濁した。これらの三角フラスコの底から紫外線を 30 分間照射した。三角フラスコの底と水銀灯との間隔は 15cm とした。このときの溶血度は $BrCCl_3$ の場合 83% で最も大きく、ついで CCl_4 、 $HCCl_3$ の順に小さくなり、溶血度はそれぞれ 50% および 19% であつた。なお、ハロゲン化メタンだけの場合には溶血は見られず、紫外線照射だけの場合は約 8% の溶血がおきた。

一方、 $BrCCl_3 \rightarrow \cdot Br + \cdot CCl_3$ 、 $CCl_4 \rightarrow \cdot Cl + \cdot CCl_3$ および $HCCl_3 \rightarrow \cdot H + \cdot CCl_3$ の反応における解離エネルギーはそれぞれ 49Kcal/モル、68Kcal/モル および 90Kcal/モルであることが知られている。したがつて、これらのハロゲン化メタンからは $BrCCl_3 > CCl_4 > HCCl_3$ の順で $\cdot CCl_3$ が生じやすいことになる。この順序は上記の溶血作用の順序と一致した。

この実験において、溶血に関係する因子としてハロゲン化メタンの水に対する溶解度等も考慮する必要があるが、少なくとも上記の事実はこの溶血には $\cdot CCl_3$ が何らかのかたちで関与していることを示唆しているであろう。また肝細胞に対する障害の大きさは $CCl_4 >> CHCl_3$ であり、この両者に関しては溶血作用あるいは $\cdot CCl_3$ の生成の容易さとも一致した。 $BrCCl_3$ の肝障害は不明である。これについては他の種々のハロゲン化メタンの毒性とともに、その物性の面から考察を進めていく予定である。

(29) 四塩化炭素および紫外線照射による溶血における赤血球膜脂質の変化

鈴木 康友

前報に記したように、ハロゲン化メタン水溶液 (0.9% NaCl) 中に赤血球を懸濁させ、これに紫外線を照射すると溶血が起こる。この溶血にはハロゲン化メタンが解離して生じたトリクロロメチルラジカル ($\cdot\text{CCl}_3$) が関与していると思われる。そこで、このラジカルが赤血球膜に及ぼす作用を、赤血球膜脂質の変化に焦点を合わせて研究した。

家兎赤血球 2% 懸濁液 (0.9% NaCl 溶液中) 6ml をガラス容器 (10×5×1cm) にとり、これに対して CCl_4 (約 1000ppm) 暴露および紫外線照射 (東芝 SHL-100UV-2 水銀灯を赤血球懸濁液面上 20cm の距離で点灯) を行つた。 CCl_4 暴露および紫外線照射をそれぞれ単独に 1 時間行つた場合は有意の溶血は見られなかつたが、両者を同時に行つた場合には、1 時間で約 65% の溶血がおきた。溶血液からはマロンアルデヒドが検出され、脂質の不飽和部分の過酸化がおきていることがわかつた。一方、赤血球ゴーストから抽出された脂質および合成リン脂質 (L- α -dipalmitoyl phosphatidylethanolamine=DPE) 単分子膜に対して、赤血球懸濁液に対して行つたのと同一条件で CCl_4 と紫外線を同時に作用させたときの表面圧の時間的変化を調べた。この表面圧の変化からは、これらのリン脂質はその分子中の脂肪酸残基の不飽和部分の過酸化だけでは説明できない化学変化を受けていることがわかつた。そこで、 CCl_4 と紫外線の両作用を同時に受けた DPE を薄層クロマトグラフィーで分離した結果、そのクロマトグラムには脂肪酸エステル結合部が切断されたか、あるいはこの部分に何らかの化学変化を受けたことを示す新しいスポットが見られた。このようなエステル結合部分の化学変化はオゾンによる酸化では見られないという報告があるが、これが $\cdot\text{CCl}_3$ による特異的な反応であるか否かは不明である。なを、この反応にはフリーラジカルが関与していることが ESR 分析により確認されたが、それがいかなるラジカルであるかは今後引き続き検討されるべき問題である。

(30) コールタール中の発がん性炭化水素類の分析

松下 秀鶴・江角 凱夫*・鈴木 彰* (*東京理大理)

前年度にひきつづき、コールタール中の発がん性炭化水素の分析をおこなつた。前年度はおもに分析手法の開発に主点を置いたが、本年度は、この手法の定量性について詳細な検討を加えるとともに、コールタール中にふくまれる発がん性炭化水素の同定と定量につとめた。えられた結果のうち、おもなものは次の通りである。

1) 液相分配法による抽出→2層2次元薄層クロマトグラフィーによる分離→蛍光分光法による同定または定量の分析手法について検討を加えた結果、その定量性は安定していることがわかつた。

たとえば液相分配によるコールタール中の発がん性炭化水素類の抽出操作は、DMSO—Cyclohexane, Cyclohexane—(DMSO + 20% HCl aq. soln), Cyclohexane—5% NaOH aq. soln. および Cyclohexane— H_2O の4段階より成立しているにもかかわらず、Benzo(a)pyrene の抽出率は $97 \pm 2\%$ と高率で誤差も小さい。

2) コールタールの液相分配抽出物を2層2次元薄層クロマトグラフィーで分離した結果、70種以上の多環芳香族炭化水素類の存在をみとめた。

3) 上記クロマトグラフィーにより単離されたスポットのうち、強い蛍光を発するものを蛍光分光法により同定した。その結果、Fluoranthene, Pyrene, Benzo(b)fluorene, Dibenzo(a, c)-naphthacene, Peropyrene 等 25 種の多環芳香族炭化水素の存在を確認した。このなかには、Chrysene, Benz(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(e)pyrene, Benzo(ghi)perylene, Dibenzo(a, h)pyrene および Dibenzo(a, i)-pyrene の8種の発がん性物質がふくまれていることをみとめた。

4) コールタール中の発がん性炭化水素の含量はきわめて大きい。たとえば、コールタール 1g 中にふくまれる Benzo(a)pyrene 含量は $7800 \mu\text{g/g}$ であつた。比較のため鉱油中の Benzo(a)pyrene 含量をしるすと、C重油で $9.4 \mu\text{g/g}$ 、灯油で $0.00027 \mu\text{g/g}$ である。コールタール中にふくまれるその他の発がん性炭化水素の含量は次の通りであつた。Chrysene $9100 \mu\text{g/g}$ 、Benzo(b)fluoranthene $4200 \mu\text{g/g}$ 、Dibenzo(a, h)pyrene $120 \mu\text{g/g}$ 。

(31) 大気汚染物中の発がん性炭化水素の同定

松下 秀鶴・江角 凱夫* (*東京理大・理)

大気汚染物中には数百種の多環芳香族化合物等がふくまれていると推定されているが、現在までに同定しえた化合物の種類は少なく、依然として大多数のものは未同定のままである。汚染物中から、すでにいく種もの発がん性物質が検出されていることから推測すると、これら未同定物質中にも発がん性物質があると考えられる。筆者らは真空昇華抽出→2層2次元薄層クロマトグラフィー→蛍光分析からなる大気汚染物分析法により 19 種の多環芳香族炭化水素を同定したことをすでに本報(昭和 41 年度)に報告した。本年度は上記分析法中、分光学的手法に特に力をそそぎ、薄層クロマトグラフィーにより分けられた大気汚染物の各成分の同定につとめた。現在までにえられたおもな結果は次の通りである。

1) 多環芳香族炭化水素 30 種とアザヘテロ環式炭化水素 1 種の同定に成功した。同定しえた物質名は次の通りである。5,12-Dihydro tetracene, 3-Methylpyrene, 7H-Benzo(c)fluorene, Pyrene, Fluoranthene, Benzo(m n o)fluoranthene, Benz(a)anthracene, Chrysene, 13H-Naphtho(2, 3-b)fluorene, Benzo(e)pyrene, Perylene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(j)fluoranthene, Benzo-

(b)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Benzo(ghi)perylene, 11H-Naphtho(2,1-a)fluorene, Indeno-(1,2,3-cd)-pyrene, Anthanthrene, Coronene, Picene, Tetracene, Benzo(b)chrysene, Tribenzo(a,c,j)tetracene, Tribenzo(a,e,i)pyrene, Dibenzo(a,i)pyrene, Dibenzo(a,h)pyrene, Benzo(g)chrysene, 1,2,3,5,6,7-Hexahydrotriangulene, Naphtho(2,3-k)fluoranthene, Benz-(c)acridine.

2) 大気汚染物中からはじめて検出されたものは次の14種である。

5,12-Dihydrotetracene, 13H-Naphtho(2,3-b)fluorene, 11H-Naphtho(2,1-a)fluorene, Indeno-(1,2,3-cd)pyrene, Picene, Tetracene, Benzo(b)chrysene, Tribenzo(a,c,j)tetracene, Tribenzo-(a,e,i)pyrene, Dibenzo(a,i)pyrene, Dibenzo(a,h)pyrene, Benzo(g)chrysene, 1,2,3,5,6,7-Hexahydrotriangulene, Naphtho-(2,3-k)fluoranthene

3) 実験動物に対して強い発がん性を示すか、発がん性の疑いがもたれている次の12種が大気汚染物中に存在することが判明した。

Benz(a)anthracene, Chrysene, Benzo(e)pyrene, Benzo(j)fluoranthene, Benzo(b)-fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Benzo(ghi)perylene, Benz(c)-acridine, Indeno(1,2,3-cd)-pyrene, Picene, Dibenzo(a,i)pyrene, Dibenzo(a,h)pyrene, Benzo(g)chrysene.

(32) 2層1次元薄層クロマトグラフィーによるトリプトファン代謝物の分離

松下秀鶴・嵐谷奎一*(*東京理大・理)

トリプトファン代謝物のなかには発がん性を有するものがある。それ故、この代謝物の分析は膀胱がん発生に関する研究との関連において重要である。従来一般に使用されている薄層クロマトグラフィーで尿中トリプトファン代謝物を分離しようとする時、塗布スポットが大きくなりやすく、したがって分離能の低下をきたしやすいく、そこでこの欠点を補いかつ分離操作を簡易にする方法の開発にとめた。その結果、試料塗布層と分離層の2薄層をもつ2層1次元薄層クロマトグラフィーがこの目的にかなっていることを見出した。この方法の概要は次の通りである。

塩酸処理により脱活性化したキーゼルグールG薄層(4×20cm)とシリカゲルH薄層(16×20cm)とを有する薄層プレート(20×20cm)を作成する。ここで前者は試料塗布層、後者は試料分離層として使用される。このプレートを加熱活性化処理し、室温で放置冷却後、試料塗布層に試料を塗布する。この操作はかなり無造作にやつてよい。塗布スポットが塗布層内にとどまりさえすればどのような大きさでもかまわない。展開は酢酸メチルイソプロパノール28%アンモニア(45:35:20, v/v)を用いて2薄層境界から10cmおこなう。展開時間は約70分である。検出は紫外線照射下の蛍光によつておこなう。

この方法は分離能がよく、従来の方法(1層1次元薄層クロマトグラフィー)では、塗布スポット

が大きいと、分離しない3-Hydroxy-anthranilic acidとQuinaldic acidは明瞭に分離することをみとめた。本法はこのように分離能がよければかりでなく、スポットのまとまりがよいので、検出感度も大きいなどの利点をもっていることをみとめた。

(33) 重油燃焼生成物吸入動物実験

重油燃焼生成物を長期にわたつて吸入するために生ずる生体傷害に関する研究は、従来主として個々の有害ガス成分に就ての分析的研究を中心として行われ、粒子状物質を含めて数多い有害要素の総合的な作用を検討する方向では、比較的限られた範囲にとどまっている。われわれはこうした観点から動物実験を行う準備をすすめ、本年度は、重油燃焼ボイラー煙道からの煙採取系を試作すると共に、昨年度中から試作中の多用途粒子状物質吸入装置の一部を使用して、重油燃焼生成物による汚染環境を実験的につくり出し、その環境条件の検討を行うと共に、これと平行して短期間曝露による予備的動物実験を行つた。

煙採取装置および多用途粒子状物質吸入装置の構造と特性については、別項に述べる。

I 実験的汚染環境の予備的調査

河合 清之・野崎 亘右・松村 芳美・松下 秀鶴

福田 一男・江角 凱夫*(*東京理大理)

重油燃焼生成物として、2基の暖房用ボイラーおよび1基の中圧ボイラーによつて、市販B重油(比重0.9115, 硫黄分2.04%)を燃焼した結果排出される煙を用いた。それ等のボイラー群は年間を通じて稼働するが、この重油燃焼生成物源の撰択は、予定される長期の実験期間を通じて、相当量の燃焼生成物を、¹「持続的に確保する必要と、それを可能とする人員および経済上の制約を考慮した結果生じたものである。

煙は煙道途中から、別項にのべる煙採取系によつて第1第2貯蔵槽内にとり入れられ、多用途粒子状物質吸入装置を経て、あるいは直接に、吸入箱に導かれ、実験的汚染環境をつくり出す。

汚染環境の諸環境条件の予備的調査は、次の実験段階である長期吸入実験の実施条件を定めるため、上に述べた方法で実際に吸入箱内につくり出しうる環境の諸条件、とくにその変動範囲を知ることが第1の目標であつて、煙を貯蔵室から直接吸入室へ導入する条件下で、吸入室内環境を中心とし、粒子状物質の濃度および物理化学的性質、主なガス成分濃度、温度・湿度・酸素分圧などに就いて、予備的な検討を行つた。

吸入室内粒子状物質濃度(光散乱方式・常時連続測定記録)の日内変動パターンは、ごくゆるやかな起伏を示す基調濃度の上に、比較的短時間(30分ないし2時間)の持続を示す²「高まり」が加わる

ものとして把握出来る。基調濃度レベルは主として外界気候条件によつて左右されるが、冬期3ヶ月間では5—20mg/m³の間にあり、^ニ高まり^ニの最高値は40—50mg/m³が多く、稀に50mg/m³を超えた。測定とデーターの集計は現在も続行中である。粒子状物質は、加湿部を外した労研式塵埃計で捕集したとき、0.001—0.01 μ の1次微細粒子が連鎖状ないし環状に集合し、全体として0.1—0.3 μ 程度に達したことが多い。

グラスファイバー・フィルター上に捕集された粒子状物質からは、2層2次元クロマトグラフィーにより数種の芳香族炭化水素が同定され、そのうちBenzo(a)pyreneは2層1次元クロマトグラフィーによつて定量され、 2.57×10^{-3} gr/kgであつた。

亜硫酸ガス濃度(北川式検知管・ロザニン法)は随時に測定したが、40—80p.p.m.が多く、変動範囲は20—100p.p.m.にわたつた。一酸化炭素濃度(北川式検知管)は50—80p.p.m.が多く、30—130p.p.m.の範囲、窒素化合物(ナフテル・エチレンジアミン法)はNO₂ 2—6p.p.m. NO₂₈—132p.p.m.が記録された。それ等のガス成分、とくにSO₂ COなどに関しては連続測定がのぞましい。吸入箱内の温度は、23±1°Cの範囲にあり、酸素分圧(ガスクロマトグラフィーおよびBeckmann Oxymeter)は、別項に述べるように、^ニ汚過^ニされた実験室空気の供給をうける対照群吸入箱内では、Beckmann酸素分圧計によつても19%以下には下らないが、^ニ汚染環境^ニ吸入箱内では、18—20%の範囲を動揺することが多く、記録された最低値は17.7%であつた。

II 予 備 的 動 物 実 験

河合 清之・野崎 亘右・福田 一男・清水 聡子・戸谷 忠雄・宮田 信明

鈴木梅四郎・若新 多汪*・山中 晃** (東医大第2病理・**国際聖ロカ病院病理)

重油燃焼生成物の長期にわたる連続吸入実験の実施に際しての技術的な諸問題を検討し、併せて、比較的高濃度水準で変動する汚染環境中での動物の健康傷害の程度をチェックする目的で、I項にのべた環境条件検討と並行して、予備的な動物実験を行つた。

動物は、市販S.P.FラットSD-JCLで、入舎後は専従要員によつて、Semi-S.P.F方式で飼育される。間歇曝露実験は、成熟雌(体重300—350gr)11頭を用いて、1日6時間曝露、曝露中は食餌および水を与えず、曝露終了後は飼育室に戻し、次の曝露までの間は、餌・水を自由に摂取させた。実験期間は約1ヶ月、その間最高17回の曝露を行つた。給餌・給水の停止下での6時間の吸入室内飼育は、吸入の前後で1—3%程度の体重減少を記録し、次の曝露までにはほぼ回復ないし増加を示すが、^ニ汚染環境曝露群^ニでの減少は、対照群に比べて常に大きく、回復も弱く、1ヶ月後の体重は、実験開始時と同じ水準に止つた。しかし、曝露中止後は、対照群と同じ増加を示した。

連続曝露予備実験は、成長期ラットの雄(80—107gr)雌(81—97gr)の各5頭、計10頭を1群とし、給餌時間を除き、1ヶ月間の連続曝露を行い休日設けない。水は曝露中を含めて常時自由に摂取させ、給餌は第1週は1日1回(1.30—3.00 P.M.)第2週以降は1日2回(9.30—11.30 A.M.

3.00—5.00 P.M.)実験室大気中で行つた。したがつて実験群のうち、1)汚染環境曝露群、2)汚過実験室空気吸入対照群は吸入箱中で、3)給餌制限対照群は飼育室で飼育される。なお飼育室中で餌も自由に摂る、全く通常の飼育群の発育も参照した。

汚染環境曝露群の摂食量および体重増加は、対照群のそれを常に下廻るが、その差異は第3週の終りまでは著しいものではなく、飼料効率は全く変わらない。しかし、第4週に入ると体重増加が停滞し、飼料摂取量の減退は左程著しくないで、飼料効率が低下する。同じ頃から時折咳がみとめられ、1頭は持続的な呼吸困難発作を起し、数日後の剖検に際しては太い気管支に粘液栓がみられた。対照群を含めて全実験動物は実験開始後1ヶ月で剖検。曝露群の肺は軽度の重量の増加を示し、初期の炭粉症・部分的拡張不全・大気管支線毛上皮の粘液細胞化などが認められた。肝・脾の萎縮傾向がみられ、副腎重量増加が雌で明らかであつた。P.P.L.Oを含む細菌感染の検討・組織学的所見・電顕的検索は現在進行中である。

(34) Controlled intestinal flora をもつ実験動物に関する研究

福田 一男・河合 清之・宮田 信明・戸谷 忠雄

有害物質の慢性実験を進める場合、常に懸念されることは、実験途中での潜在感染の誘発であるが、この誘発因子としては種々の環境条件の変動、薬物負荷等がその一つとして挙げられることが少なくない。潜在感染のないとされる動物には、既に無菌動物から出発したSPF動物があり、ある程度実用化されつつあり、種々の利点(例えば個体差の少いこと、体重・臓器重量の均一性、病像のバラツキの少いこと、他の感染症の併発がないこと等)が認められている。しかしSPF動物は外来感染防止のための維持・運用の面では技術的・経済的ないくつかの問題を残している。

そこで我々には、外来毒物や環境変化による誘発感染が少なく、且外来感染に抵抗性のある動物が得られれば慢性実験を行う上に有利であると考え、この種の動物を得る試みを或種細菌の腸管内定着による腸内細菌叢の統御という形で昨年につづいて行つた。

マウス糞便由来 Bifidobacterium pseudolongum (B.p) と Streptococcus faecalis (S.f) をマウスに約10⁸ヶ1週1回3週連続経口投与し、且飼料に B.p 10⁷/kg, S.f 10⁹/kg 添加することにより糞便中 Bifidobacterium (B) の検出例数が増加し、Bの定着が認められた(10⁸⁻⁹/g)。又世代を重ねるとBの検出率は高くなつた。このことは10週以上毎週連続投与でもみられた。腸管各部位(胃、小腸上部、小腸下部、盲腸、直腸)の菌叢の分布をみると、乳酸桿菌は10⁹⁻¹⁰で全腸管に定着してをり、腸内細菌(10³⁻⁷)、ブドウ球菌(10⁴⁻⁵)、レンサ球菌(10⁵⁻⁷)は腸管を下降するに伴い増加する。Bacteroidesは10⁸⁻⁹で盲腸、直腸に定着している。Bは胃、直腸に多く(10⁶⁻⁷)、小腸上部、小腸下部、盲腸ではこれよりやや少い(10⁴⁻⁵)。肺其他の内臓諸器管は肉眼的には異常が認められなかつた。臓器重量は連続投与群で胸腺、副腎が体重比で対照群の約2倍の値を示した他は、心、肺、肝、

腎, 脾には差を認めなかつた。又 B の定着と腸管内 pH 値との関係はない様に思はれた。この種の動物の生理的特性並びに外来有害物(菌)への態度については更に検討を行う予定である。

(35) 拡散セル型低濃度ガス混合気流発生装置の性能の検討 (III)

有 藤 平 八 郎 ・ 高 野 継 夫 ・ 左 右 田 礼 典

拡散セル型低濃度ガス混合気流発生装置は円筒状拡散管を通る蒸気の拡散現象を利用した装置である。本装置は拡散管のサイズ, 断面積(A)/長さ(L)あるいは温度によつて蒸気拡散速度を変化させ, または拡散した蒸気を希釈する空気流量を変化させることによつて PPM (v/v) 以下の濃度から数百 PPM に至る広い範囲の濃度の連続蒸気混合気流を供給し得る。さらに拡散管を通る蒸気の拡散速度は Stefan の式によつて与えられるので, この式と希釈用空気流量とから濃度を計算することができる。一方本装置を実用化するにあつたの問題点は混合気流濃度の安定性(変動), 発生させた濃度と計算濃度との一致, 濃度の再現性である。そこで濃度可変因子——A/L, 温度, 希釈用空気流量——が濃度の安定性, 計算濃度との一致におよぼす影響を調べ, さらにこれらの三因子の同一条件下で発生させた気流濃度の再現性を検討した。

拡散セルより発生させたベンゼン蒸気混合気流を2~4時間にわたり5分毎に一定量採取し, ガスクロマトグラフで濃度を決定した。定常状態における十数個~40個の測定濃度から対数濃度の標準偏差 $S_{\log C}$ と幾何平均濃度 C_{obs} を求めた。前者は濃度の安定性の目安, 後者は計算濃度 C_{calc} との比較に用いた。

(1) 拡散管のサイズ A/L の影響: 管径が 2mm より大きい場合, $S_{\log C}$ は 2×10^{-2} 以下で, $C_{\text{obs}}/C_{\text{calc}}$ は 1.0~0.9 であつた。2mm 以下になると $S_{\log C}$ は著しく増加し, $C_{\text{obs}}/C_{\text{calc}}$ も 1 からずれる場合も多くなつた。 $S_{\log C}$ は管径が小さくなるにつれて増加する傾向を示した。

(2) 温度の影響: 5°C から 50°C までの範囲では $S_{\log C}$ は一定であり, $C_{\text{obs}}/C_{\text{calc}}$ も 0.9~1.1 であつた。

(3) 希釈用空気流量の影響: 空気流量のみを 500ml/min~1,800ml/min させたが, 一定の拡散速度の条件下では, $S_{\log C}$ は空気流量の影響を受けず, 一定の値を示した。 $C_{\text{obs}}/C_{\text{calc}}$ はすべて 1.0 であつた。

(4) 再現性: C_{obs} の再現性は 5% 以内で, $S_{\log C}$ はほとんど等しい値を与えた。

以上の結果から気流濃度の変動は拡散管のサイズだけに依存し, 温度や希釈用空気流量には独立であることがわかつた。したがつて拡散管の径が 2mm 以上の条件では $S_{\log C}$ が小さく, 安定した濃度の混合気流を供給し得るので, 温度と希釈用空気流量を適当に選択することにより非常に広い濃度範囲の混合気流を得ることができる。さらに, 安定した濃度を与える条件では気流濃度は計算濃度とよく一致するので, 厳密な濃度が要求される用途をのぞいて, 本装置は濃度の検量を必要ないと考

えられる。

(36) 噴霧加熱式単分散エアロゾル発生装置の試作

本 間 克 典 ・ 鈴 木 正 樹 (東京理大)

単分散エアロゾルの発生装置として, Sinclair-LaMer によつて完成された蒸気凝縮式の発生装置が広く用いられている。

この方法で生成されるエアロゾルの粒径は, 蒸気濃度に依存するので, 一定の粒径のエアロゾルを長時間にわたつて発生し続けるためには蒸発量を一定に保つ必要がある。ところが一定の蒸発をさせるための加熱器の温度調節を精度高く行うことが, Sinclair-LaMer 発生装置では容易でないこと, また長時間の使用では, 加熱による物質の酸化変質が加わり, 更に発生量の変動を大きくさせてしまう欠点がある。

そこで, 蒸気発生器のかわりに噴霧器を用いた新しい形の噴霧加熱式単分散エアロゾル発生装置を試作し, 良好な結果を得たので, この装置の特性について説明する。

一般に噴霧方式で発生させた液体のエアロゾルは多分散状態を示す。そこで, 生成したエアロゾルを十分に加熱してやれば容易に蒸発し, 均一な蒸気となり, これを冷却すれば Sinclair-LaMer 発生装置と同様に粒径の揃つた単分散エアロゾルを生成させることが可能であろうと考えた。

ところで, この考えをもとにして作られた装置は次のような構成となつている。すなわち一定濃度の微細な液滴を発生させる噴霧器, それに接続して発生させた液滴の中で大きな液滴をキャリアーガス流から分離する沈降器, 次いで液滴を完全に蒸気化させる蒸発器そして最後に蒸気を徐冷して粒子化させる冷却器から成つている。

さて, この装置を用いて, Dioctyl phthalate (D. O. P.) エアロゾルを生成させた実験結果を次に記す。

本装置での噴霧器は噴霧ガス量が 2~5 l/min の間で大きく変つても, 生成粒子濃度を殆んど変動させない。従つて, 他の条件, 例えば噴霧する D. O. P. の液温や蒸発器の温度を一定に保つてやりさえすれば, 長時間にわたつて一定粒径の D. O. P. エアロゾルを発生させることができる。ところで蒸発器の温度についてみると, 室温より 90°C 程度までは整粒効果がなく噴霧されたままの多分散状態であつた。しかし 130°C , 160°C , 190°C と変えると σ_g が 1.30, 1.27, 1.24 と次第に分散が小さくなり整粒作用がはつきりと現われて来る。なお, この蒸発器の温度は平均粒径をも変化させる効果を合せ有することがわかつた。

しかし蒸発器の温度を高くすればよいというものではなく, 200°C を越えると逆に分散が大きくなり再び粒子が不揃いになつてしまう。

これは, D. O. P. の熱分解点と一致する。

以上の実験結果から試作した噴霧加熱式エアロゾル発生装置にて対数正規型の任意の粒径の単分散エアロゾルを発生させることが可能であることが認められた。

(37) 多用途粒子状物質吸入装置の試作 (2)

濃度調節槽の作動特性

野崎 亘 右・河合 清 之・杉本 正 光

昨年に引続き粒子状物質吸入装置の試作を進めるとともに、動物の吸入飼育条件を負荷して系の特性を検討した。

本装置は各種エアロゾル、たとえばあらかじめ磨砕、調整された鉱物又は金属粒子、高周波誘導加熱その他の方法によつて生成した金属フェーム、各種の燃焼生成物たとえば重油燃焼生成物、などを単体又は一定の混合比で一定濃度に調節し、実験動物に供給し得るよう、いわば多用途の使用が可能であるように計画され、現在試作中のものである。特に低濃度の吸入実験が可能であるように考慮され、最小 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ までの濃度が任意に撰択供給可能である。

装置は上記種々の粒子発生装置の後に (1) フィーダー、(2) 貯蔵槽、(3) 濃度調節槽、(4) 動物吸入箱、(5) 汚物処理濾層、(6) 流量計、(7) 吸引圧力分割器兼水滴トラップ、(8) エアフィルター、(9) 圧力計、(10) アスピレーター、などを直列に接続して成立っている。(4)、(5)、(6)、が吸入の1単位となり動物の飼育条件あるいは飼育数に応じてこれを増設し、(3)、と(7)、の間に並列に接続可能である。これらのうち(2)、(3)、及び濃度調節器の機構については昨年一部を報告したが、本年度は濃度調節器を2段階制御 system に改造して更に高性能にするとともにその作動特性を全吸入系作動下に於て検討した。

長期吸入を高効率に可能ならしめるためには貯蔵槽に1回 charge した目的吸入物が、可能な限り長時間に亘つて保たれつつ一定条件で実験動物に供給されることが望ましく、このような観点から試験粒子としては比較的比重の大きな金属粒子例えばカドミウムフェームを用いた。

先づ貯蔵槽に $1200\text{mg}/\text{m}^3$ の濃度のフェームを貯蔵し、自然沈降などによつて生ずる濃度の経時変化を測定し、本条件下に於ける粒子濃度の減衰定数として $e^{-0.176}$ (時間率) を得た。

次に吸入系の作動状態下で、濃度調節器検出部の設定位置および濃度制御設定値を検討し、同時に制御効果を確認するために、貯蔵槽の charge を $1200\text{mg}/\text{m}^3$ 、吸引流量を $81/\text{min}$ の条件下で実験した。

検出端子を貯蔵槽におき制御設定値を $42.5\sim 51\text{mg}/\text{m}^3$ すなわち (allowance $8.5\text{mg}/\text{m}^3$) に設定した場合、吸入箱内濃度を6時間にわたつて $40\pm 2\text{mg}/\text{m}^3$ の範囲に保つことが可能であつた。一方検出端子を吸入箱内に置いた場合は吸入箱内濃度は30~50分の周期でゆるやかではあるが濃度は大きく振動し、制御効果は悪く、貯蔵槽内粒子は浪費され、粒子濃度の低下は急激であつた。

カドミウムのように比重が大きく濃度低下の著しい粒子状物質を用いた場合においても本装置は長期に亘つて吸入実験に必要な濃度保持能力と持続時間をもつものとして一応満足できるものと考えられる。したがつて更に比重の小さな粒子状物質を低濃度で使用する場合には1回の charge によつて一定の粒子濃度を保持し得る時間は更に延長するものと考えられる。

吸入箱内のフェームの粒径及び形状は電子顕微鏡によつて確めた。粒子は粒径 $0.01\sim 0.1\mu$ 前後の1次粒子とそれらが凝集して $0.05\sim 0.5\mu$ 前後になつた2次粒子の混合系として観察されたが全体としては凝集粒子は少なかつた。粒子状物質 (cd フェーム) を貯蔵槽に charge した後吸入箱への供給直後、30分後、3時間後、6時間後の粒子の粒径の変化を吸入箱内でチェックしたが、本濃度では凝集状態の変化は殆んど認められなかつた。

これらの実験により粒子状物質の長期吸入装置として一応目的を果し、吸入実験が可能である見通しを得た。

(38) 多用途粒子状物質吸入装置の試作 (3)

動物吸入箱の試作及び吸入条件の検討

野崎 亘 右・河合 清 之・杉本 正 光

動物吸入飼育箱は長期に亘る吸入実験の使用を考慮して、堅牢であること、容易な動物の出し入れ及びその際の気密の維持の確保、供給する粒子状物質の浮遊分布が一様であり特に dead space を生じないこと、動物の挙動が容易に観察可能であること、などのことがらについて特に留意して設計した。

先づ縮尺モデルを試作し、粒子の供給方法あるいは浮遊分布等を長期間の模型実験によつて確かめたのちこれらの資料を基にして吸入箱を試作した。

材質は透明塩ビ接着加工で片側上蓋取外し、圧着気密維持式でラット標準金網飼育籠2ヶを収納し、気積 200l 、内部環境測定用6定点の測定孔を備えている。

粒子はアスピレーターによつて得られる内部陰圧によつて上縁3方側に設けられた導管から一様に拡散供給され、ファン等による強制攪拌を行うことなく均一濃度分布が得られる。これは線香の煙、煙草の煙、フェーム等を用いて実験的に確かめた。6定点の観測では最大5%前後の濃度分布差におさまつた。

汚染物処理用濾層が吸引回路に入っていないときは、アスピレーターからの pulse 音が吸入箱内に伝わるが、接続状態ではこの pulse 音は除去されることを録音実験により確かめた。

吸入箱への粒子の吸入条件は粒子濃度の矩型波応答実験により求めた。2, 4, 6, $81/\text{min}$ の吸引速度に於ける吸入箱内粒子濃度のレスポンスを測定した。 $21/\text{min}$, $41/\text{min}$ ではそれぞれ約80%, 20%の大きなオフセットが現われたが、オフセットをなくし且 time lag を5分以内におさえるには

8 l/min 以上の吸引量が必要であることを認めた。

一方動物の吸入飼育環境条件保持に必要な流量については、その評価のための環境衛生学的な指標、特に換気回数については現在定説がない。われわれはとりあえず吸入箱内の温度、湿度、酸素濃度の測定を行い、吸引空気量に対する上記3者の変化を調べた。成熟ラット10頭を負荷し、それぞれ、密閉、2, 4, 5, 7, 9 l/min の空気吸引条件下で検討した。密閉状態で30分経過したとき酸素濃度は19.3%迄低下し、また室温に対して箱内温度は約3°C上昇したが動物の受入れられる環境を、温度上昇2°C、酸素低下1%の最少範囲にとどめるためには凡そ5 l/min以上の吸引があればよいであろうと云う結果を得た。

以上の data 及び先の粒子濃度 response の実験で得た条件等を基にして実際の吸入実験にあつては流量の変動などその他の要因も考慮して13 l/minを基準吸引流量に撰んだ。尚この場合の理論的換気回数は約4回/hrである。

(39) 重油燃焼生成物吸入装置の試作 (1)

—重油燃焼生成物採取系の試作—

野崎 亘 右・河合 清 之・杉本 光 正

本装置は長期に亘つて実験動物に重油燃焼生成物が供給可能であるよう計画したものであり、重油燃焼生成物採取系、フィダー、貯蔵槽、濃度調節槽、動物吸入箱、汚染物処理炉層、流量計、吸引圧力分割器兼水滴トラップ、エアフィルター、圧力計、アスピレーター等で構成されている。このうち貯蔵槽以下の各部分は別項で報告した多用途粒子状物質吸入装置の利用である。

重油燃焼生成物採取系は採取物輸送管、第1, 第2貯蔵槽、粒子状物質処理炉層、ガス状物質処理炉層、アスピレーター、第2のガス状物質処理炉層等を組合わせた系である。煙道より採取した重油燃焼生成物は、順次第1, 第2貯蔵槽を満たしたのち3つの汚染物処理炉層を経て排出される。第1貯蔵槽と煙道採取口とを結ぶ採取物輸送管は内径約50mmφのステンレスで作られ、延長約15m、配管途中には点検或いは清掃のための2個のトラップおよび2つの開閉器を設けてある。また煙の急冷を防ぐための保温外装を施した。

第1貯蔵槽に到達した煙の温度はボイラーの稼動状態や気温の変動等によつて一定しないが室温に対して凡そ0.5~2.5°C高い。しかし動物吸入箱に供給されるまでには室温に等しくなる。

貯蔵槽内の静圧は煙道のドラフトの影響を受けて2~20mmH₂Oの範囲で変動し、更にアスピレーターによつて作られる圧力が加えられる結果、最終的には大気圧に対して25~40mmH₂O前後減圧している。したがつてこの槽からの粒子状物質取出しは、圧力変換器によつて、まず大気圧に変換し、これをフィダーによつて多用途吸入装置の貯蔵槽内にchargeすることが必要であるように設計した。

アスピレーターは50~300 l/minの範囲で連続可変の吸引量をもつ2台のポンプからなり、それ等は約30分間隔の自動切換によつて交互に作動し、長時間の連続吸引を可能とする。常用採取流量は110~130 l/minで約150cm/secの流速が得られ、所謂 respirable particle の効率的な採取には充分なものと考えられる。

粒子濃度の連続測定には光散乱式デジタル濃度計を用い濃度を自動記録した。記録計は高速記録用のものであり、長時間の記録には不適當であるので210秒のtime intervalを持たせて2秒間だけ記録紙を送る方法をとつた。このように間歇記録ではあるが記録紙送りの休止中に変動した粒子状物質の濃度はその間の極大、極小濃度として一応記録される。

尚年間を通じた重油燃焼生成物の排出濃度の高低に関連して、常時より高濃度の煙を貯蔵槽にchargeするための効率的な方法など今後解決せねばならない問題が残されているが、一応現段階で使用し得る装置及び方法を用いて実験動物による予備的な連続吸入実験が現在進行中である。

(40) 有害紫外線の測定

興 重 治

昭和43年度に眼に対して有害な紫外線を測定するための紫外計の試作を報告した。この紫外計は眼に対する紫外線の分光作用特性としてFisher等の研究報告によるものを用い、Mg光電管と紫外部のカットフィルターUV 25を組ませてこの分光作用特性に近い分光感度特性をもたせるように設計したものである。

この紫外計を用い主として電気溶接時に放出される紫外線の強度を測定した。

測定時使用した溶接棒の種類はLBM-52, B-17, B-14, LB-52V, S-04などで、夫々径4, 5, 6 mmのものである。測定は造船における通常の作業を行つている条件下のものである。溶接時間、この間に使用された溶接棒の重量、溶接電流、放出紫外線積算量を測定した。線源から2 mの距離における溶接時における平均照度は、溶接電流や溶接時間には殆んど無関係であつて使用した溶接棒の消費速度にもつとも強い関係をもつていて、1 grの溶接棒が消費される間の紫外線照度は線源から2 mの距離で3.4~6.3 μw/cm²の間にあつた。測定値をもとに溶接作業時に放出される紫外線の強度を推定すると、4 mm棒では493 μw/sr, 5 mm棒では672 μw/srで6 mmの棒のときは712 μw/srとなる。

電光性眼炎を起すのに必要であると考えられている被曝紫外線量は0.15×10⁶erg/cm²であるので溶接作業における紫外線の放射源からの距離と許容される被曝時間を計算することができる。溶接作業では放射源から1 mでは約20秒, 5 mで約10分の被曝が0.15×10⁶erg/cm²に相当する。又殺菌灯の場合には、1 mで約2分, 5 mでは約1時間半が許容被曝時間に相当する。

以上の計算はFisher等の作用曲線が正しいこと、および許容被曝量が0.15×10⁶erg/cm²である

ことを仮定している。最近もつと長い波長の紫外線で明らかに電光性眼炎の発光を認めたので 250 mm から 400mm の範囲の紫外線を測定できるような方法を研究している。

(41) 酸素欠乏をおこす地質環境に関する研究 (8)

モンモリロナイト格子中の Fe^{+2} の酸化

林 久人・神山 宣彦 (東京教育大)

昨年度に引き続き大谷石採掘場でおこる可能性のある酸素欠乏の原因の追究のために、大谷石中の「みそ」について研究した。

大谷石中の「みそ」による酸素消費量を 3 試料について測定した結果、10g 当り 37, 86, 105ml であり、東京地方の地下に分布する沖積粘土の 10g 当りの酸素消費量は約 1 ml, 所謂東京礫層中の礫 10g 当りの約 3 ml に比較すると非常に大きいことがわかった。この「みそ」による酸素吸収がモンモリロナイト格子中に存在する Fe によるのか、格子外の Fe にするのかを明らかにするために、次のような試料と実験方法により酸素吸収の機構を追究した。

大谷石中の「みそ」は地下深所では暗青色であるが、それを空气中に放置すると黒色を経て褐色化させたもの、および採集時に既に褐色化していた試料について、モンモリロナイトの [00 ℓ] の強度測定、b 軸値の精密測定、化学分析、メスバウアー効果測定、褐色化した試料について塩酸処理による Fe_2O_3 , MgO などの溶出量の測定、塩酸処理物の X 線分析、赤外線分析を行った。

新鮮な試料の化学分析では H_2O (-) (33.28%) が多く FeO (7.61%) が Fe_2O_3 (0.90%) より極端に多い。これを空气中に放置し褐色化した試料は H_2O (-) (16.00%) が減少し、 Fe_2O_3 (10.88%) が増加する。天然で褐色化した試料はこの傾向が更に顕著となり、 Fe_2O_3 が 15.65% になる。褐色化した試料を塩酸処理すると、30分～1時間で Fe が急激に溶出した後に処理時間が経過するに従って徐々に溶出する。この様子はノントロナイトの酸処理によく類似する。

大谷石中の「みそ」は鉄質モンモリロナイトであると報告されているように、「みそ」の X 線粉末回折像および D.T.A. 曲線は典型的なモンモリロナイトであり、それ以外の不純物の存在は認められない。その [00 ℓ] 反射の精密な強度測定の結果モンモリロナイトの八面体層中に Al を含むモンモリロナイトよりは Fe を含むモンモリロナイトに類似する。また、いずれの試料も [060] 反射を 2 つもち、それらの値は新鮮な試料から褐色化するに従って次第に減少する。褐色化した試料の 2 つの [060] 反射の中の 1 つは Al 質モンモリロナイトの [060] 反射の値とよく一致し、他の 1 つは Fe 質モンモリロナイトの [060] 反射とよくする。塩酸処理を行うと Al 質モンモリロナイトの [060] 反射のみが残存する。

新鮮な試料および褐色化した試料のメスバウアースペクトルから Fe^{+2} と Fe^{+3} はモンモリロナイトの八面体層中に存在することがわかった。

上述のことから大谷石の「みそ」は Fe 質モンモリロナイトと Al 質モンモリロナイトの混合物であり、モンモリロナイト構造中の鉄が地下深所の還元状態におかれたために、結晶構造的には不安定な形であるモンモリロナイトの八面体層中に Fe^{+2} で存在していたものが、採掘により空気にふれると構造的に安定な dioctahedral 型に急変する折に周辺の空気中の酸素を吸収するために、流通の悪い場所では酸素欠乏がおこる可能性がある。

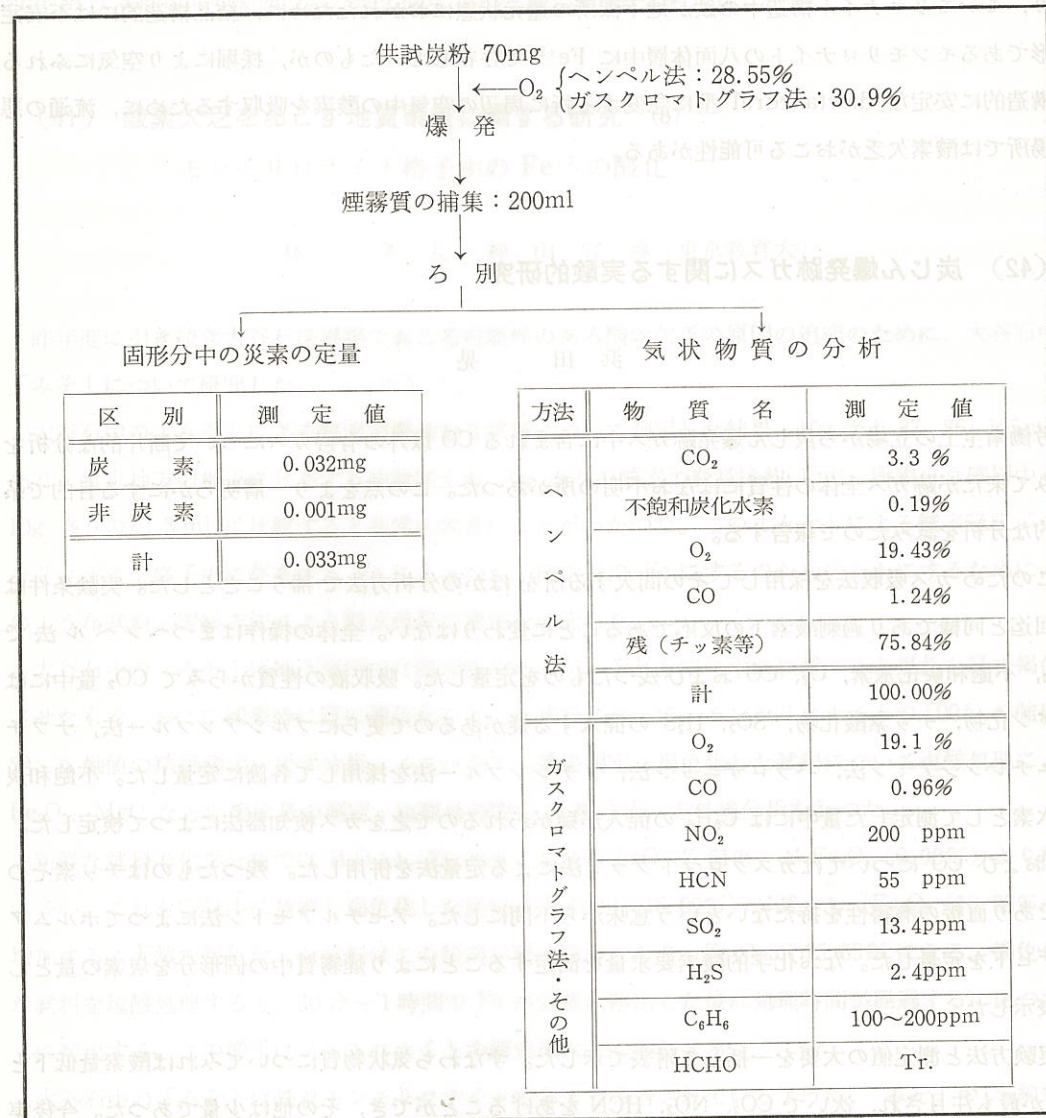
(42) 炭じん爆発跡ガスに関する実験的研究

浜田 晃

労働衛生上の立場から炭じん爆発跡ガス中に含まれる CO 以外の有害ガスについて断片的な分析を試みて来たが跡ガス全体の性質にはなお不明の所があつた。この点をより一層明らかにする目的で系統的な分析を試みたので報告する。

このためガス吸収法を採用してその間欠する所をほかの分析方法で補うこととした。実験条件は前回と同様であり過剰酸素下の反応であることに変わりはない。全体の操作はまづヘンベル法で CO_2 , 不飽和炭化水素, O_2 , CO および残つたものを定量した。吸収液の性質からみて CO_2 量中にはシアン化物, チッ素酸化物, SO_2 , H_2S の混入する疑があるので更にプルシアンブルー法, ナフチルエチレンジアミン法, パラロザニリン法, メチレンブルー法を採用して各箇に定量した。不飽和炭化水素として測定した量中には C_6H_6 の混入が疑がわれるので之をガス検知器法によつて検定した。 O_2 および CO についてはガスクロマトグラフ法による定量法を併用した。残つたものはチッ素その他であり直接の有害性を持たないという意味から不問にした。アセチルアセトン法によつてホルムアルデヒドを定量した。なお化学的酸素要求量を測定することにより煙霧質中の固形分を炭素の量として表示した。

実験方法と測定値の概要を一括して附表で示した。すなわち気状物質についてみれば酸素量低下と CO が最も注目され、次いで CO_2 , NO_2 , HCN をあげることができ、その他は少量であつた。今後実験条件を変えてなお検討する予定である。



(43) エアロゾルのサンプリングに用いられる補助導管の影響について

興 重 治・本 間 克 典・杉 本 光 正

環境中の粉じん等所謂エアロゾルの濃度を測定する目的で空気をサンプリングする際にエアロゾルの捕集装置や濃度検出器が測定を必要とする場所とはなれているとき、しばしばビニール管などが補助導管として用いられる。空気中に浮遊している粒子は夫々大きさ、形、比重等をパラメーターとして異なった挙動を示す。このため用いた補助導管内に一部の粒子が捕捉されてしまうために大きな誤りを犯すことがある。

を犯すことがある。補助導管等を用いる際の適正な条件をみいだすための実験を行った。

実験の方法はS型デジタル粉じん計の二つの検出器の間を補助導管でつなぎ、高周波炉より発生した0.7及び0.3μの鉛粒子を検出器I、試験用導管、検出器II、流量計、ポンプの系路に流し、検出器IとIIの測定値より導管の透過率を求める方法を用いた。

最初の実験として内径10.5mm、5.8mm、の塩化ビニール管を用い、流量21/minから35l/minの間で実験を行った。

試験用導管は実際の使用時における屈曲部を考慮し直径23cmの筒に10回巻いて用いた。したがって管の長さは7.24mである。

10.5mmの管では流速が10l/min以下になると透過率は急激に低下し、5.8mmの管では10l/min程度が最も透過率が高く流量がこれより高くても低くても透過率は低下する。又0.7μの粒子は0.3μに比し常に低い透過率を示した。

更に現象を管内流速との関係からみると何れの場合でも透過率の最大値は管内平均流速が4~7m/secの間にあり、これより流速が大きくても小さくても透過率は急激に低下し、例えば0.5m/sec又は20m/secにおいては0.7μの粒子の透過率は共に30%程度にまで低下してしまうことがわかった。高流速領域では粒子の慣性衝突が又低流速領域では粒子の沈降がこの現象の主な原因と考えられる。

測定時における補助導管の適正な使用方法を確立するために更に種々の条件のもとでの実験、ならびに理論的考察をすすめている。

(44) 重金属を沱紙を用いて簡易に定量する方法

原 登・松 村 芳 美

重金属化合物の中で水溶性である物質は、水に溶けている状態にある時には金属はイオンに解離しており、この溶液を普通のセルローズ沱紙上に滴下すれば、金属は沱紙によつて選択吸収を受けて金属イオンのみ沱紙に吸着されつつ拡がる。この原理を応用すれば水溶液中の金属の量は、沱紙上に拡った金属の面積から求めたり、或は細片状の沱紙に滴下して拡った部分の長さより求める事が出来る。

然しこの手段が可能なのは試料が中性であつて金属がイオンに解離していなければならない。重金属化合物の中で中性の水に可溶性のものもあるが、不溶性物質の方が遙に多く、又工場等で発生する金属フェームや粉塵の大半は不溶性物質である。一般にこのような状態にある金属を定量する場合には、酸類で処理して液状となしてから分析にかかる。ところが酸性溶液としてから前記のように普通の沱紙で展開すると、金属の沱紙による選択吸収は全く起らない。

そこでこの様な物質を沱紙上で定量するには、固形物質を弱酸性で且重金属化合物に対して溶解度

が比較的高い緩衝溶液を用いて溶解し、試料液の酸性を一定とし且金属をイオンに解離させておく事と、使用する濾紙にはこの酸性度に於て十分に働くカチオン交換性を与えておく必要がある。微量(1mg以下)の重金属を定量するには、市販されているカチオン交換紙のイオン交換性は強大に過ぎるので、この力を適度に弱めて所定量のカチオン交換基を持つ薄層を作成して分析を行った。

この二つの処置によつて巾2~4mmの細巾薄層を用いて重金属1~500 μ gの測定は容易に行い得るようになった。尚、定量に当つては展開した金属部分を見るためにジフェニルカルバジドのエタノール溶液を吹付けて着色させた。この発色方法は各種重金属の着色に利用出来るが、混合金属中の一種金属のみを測定する時には却つて欠点となるので、今後隠蔽剤等の研究を行う必要がある。又極微量(1 μ g以下)の定量にはジフェニルカルバジドよりも更に高い発色感度を有する試薬を用いねばならないので、この方面の研究も検討を続ける予定である。

(45) 空気流中一酸化炭素濃度のガスクロマトグラフによる分析法について

左右田礼典・高野 継夫

昨年度、一酸化炭素用防毒マスク吸引缶の性能試験法を確立した際、試験空気流中の一酸化炭素の濃度をガスクロマトグラフ法によつて測定することを試みた折、しばしば低濃度標準試料の測定値が、高濃度特に100%の一酸化炭素試料の測定値から計算された予想値よりかなり低くなる事を観測した。今年度はこの原因を見つけるため、種々の条件で測定を行なつて、実用的に大体利用出来る方法を検討して来た。

測定に使用したカラムはモレキュラーシーブ5Aの内径、4mm、長さ75cmのもので80°C前後に保つた。キャリアガスはヘリウム(30乃至50ml/分)、検出器は熱伝導度型のを100°C位にして用いた。試料気体は1mlの恒温(60°C)自動ガスサンプラーによつて装置に注入され、大体5分以内でクロマトグラムが完了するような条件を選んだ。純粋の一酸化炭素(100%)はボンベから直接サンプラーに導いて分析された。それ以外の試料は、ロータメーターを用いて、空気流と一酸化炭素の流量比を適当にセットして、0.5%位迄の容積比濃度の気流を作製することによつて得られた。大部分はそのまま流出させ、一部分をパイロエアポンプ(ダイヤフラム式)により吸い込んでからガスサンプラーに導いた。100%の試料のクロマトグラムのピークは巾が広く、低濃度になると巾がせまくなつてくるので、ピークの高さと半値巾の積を求めてピーク面積として濃度との関係を観測した。この際、ポンプ、ロータメーター、ガスサンプラーの相互位置をいろいろ変えた所、それによつて分析値が、変動することを見出した。その結果ポンプのあとにサンプラーをつなぎ最後にロータメーターをつないでサンプラーの所が陽圧になる方が、一番よい結果を与えた。又ロータメーターの補正が必要であること、及び使用するロータメーターの流量の測定域が大きく異なるものを組合せる時は測定値が低くなる傾向があることが観測されたがこの原因はよくわからない。その他装置の感

度の補正、キャリアガスの流量、カラム温度及び検出器の温度の安定性と再現性などについて充分な注意を払うことにより、高濃度標準試料を用いて作製した検量線を用いて10%以内で濃度測定が出来るようになった。

(46) 微量気体のガスクロマトグラフ分析に及ぼす空気の影響

左右田礼典・高野 継夫

環境中に存在する微量の有害気体をガスクロマトグラフ法によつて分析する場合、従来何らかの方法で濃縮する必要が多かつた。しかし最近よく利用されるようになった高感度検知器の附属したガスクロマトグラフを用いると、空気1mlを直接装置に注入して、ppm程度の気体成分を測定出来るようになった。たとえばベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素化合物は水素焰イオン化検出器により、四塩化炭素、トリクレンなどのハロゲン化炭化水素化合物は電子捕獲型検出器によつてかなり低濃度迄検知される。自動採取の出来るガスサンプラーをつければ、このような成分を長時間連続して測定出来るから、モニターとして利用出来る。

ガスクロマトグラフのこのような利用の際、もう一つの問題点はカラムの選択である。即ち、試料中の測定成分を、空気などの多量成分とよく分離出来るような固定相を選ぶ必要がある。この目的に適する固定相の一つはポーラパックと呼ばれるポリマービーズである。これを利用すると、窒素、酸素等の空気主成分のみならず、水、アルコールなどの極性化合物は、炭化水素化合物などよりかなり早く溶出するからである。しかし実際の分析に当つては、測定成分を可能な限り早く溶出させる方がのぞましいので、150°C以上のカラム温度以上で使用する場合が多い。このような条件で空気を採取して分析する場合、しばしば巾の広い成分未知のピークが重なつて観測された。高感度に於て微量成分を測定する時、このような現象のため、ベースラインが、もとにもどらないのみか、どんどん上昇するよになつて、測定がかなり困難な場合もあつた。

この現象の原因を明らかにする目的で、空気、水蒸気、酸素、窒素など種々の気体を種々の温度で1ml前後注入してクロマトグラムを観測した所、150°C位から高いカラム温度に於て、ポーラパックと酸素との間に何らかの相互作用が起りはじめると推定されるに至つた。ポーラパックは大体230°C位迄は支障なく使用出来ることになつているが酸素含む試料、たとえば空気(微量成分検出のため)の分析を行なう場合には、以上のような異常現象に注意を払う必要がある。

(47) 有機溶剤蒸気の赤外吸収スペクトルの利用 (I)

蒸気のスペクトルを利用した有機溶剤の成分分析法

左右田 礼典

接着剤や塗料、油取りや汚れ落し用の洗剤などに含まれる有機溶剤の大部分は混合物である。このような有機溶剤を使用する作業場の環境のそれらによる汚染の状況は複雑で、簡単に推定する事は困難な場合が多い。従つて環境中の汚染物の濃度分布を測定する必要がある。その際、環境を汚染し易い成分を使用する溶剤の種類やその使用状況から推定する事が出来れば、濃度測定するための分析対象を選ぶのに便利である。実際使用される市販品に含まれる溶剤は、その成分の不明確なものも多く、上記の目的を果すため、溶剤成分の分析を必要とする場合が多い。全成分の分析を行なうためには注意深い分溜やガスクロマトグラフ分析或いは分光分析法との組合せなどが必要である。昨年度に報告した方法もその一つである。しかし不揮発性成分があつたり、揮発成分を手早く知りたい場合などにおいてはこのような方法は適されないこともある。このような目的に対しては、有機化合物蒸気の赤外吸収スペクトルが特徴的な吸収を示すという事実を利用するのが適していると考えられる。

一端を封じた短いガラス管に試料を容積で大体3分の2程度入れ、赤外分光用ガスセルに連結し、セル内を適当に排気した後、試料留めを通じ気化させつつ、ガスセルに蒸気を導き、空気を入れて常圧にしたのち、蒸気の赤外スペクトルを測定する。沸点の低い気化し易い化合物は一般にかなり高い濃度となり、明瞭な特性吸収帯を観測することが出来る。又このような化合物の気体は特に特徴的な吸収帯をいくつか示すので、混合状態であっても容易に成分の同定をすることが出来る。実際数種の接着剤や溶剤などについてこの方法でスペクトルを測定した所、ベンゼン、トルエン、メタノール、アセトン或いは酢酸エチルなどは殆ど誤りなく同定することに成功した。勿論これらが0.1%以下しか含まれていないような混合物の場合はスペクトルが弱く確認が困難なこともあつた。しかし、沸点の低い物など、ガスクロマトグラフ法に於て、早く溶出するものはピークの分離が悪かつたり、同定しにくかつたりするが、このような化合物は、スペクトルによる方法で容易に同定出来ることもわかつた。

(48) 有機溶剤蒸気の赤外吸収スペクトルの利用 (II)

有機溶剤の蒸発の速さの測定

左右田 礼典

環境汚染の状況を表わす一つの因子は、汚染物の濃度分布の時間変化である。汚染成分の一つである有機溶剤はその使用目的から、蒸発し易い化合物を多く含み、且大部分は混合物である。それ故環

境濃度を推定するには、混合有機溶剤からの各成分の蒸発の速さを知る事が必要である。単一成分の溶剤の蒸発速度については多くの報告が古くからあり、実験式も呈案されているが混合物に関する資料は殆ど見当たらない。

蒸気の赤外吸収スペクトルは特徴的な所謂特性吸収帯を示し、且濃度が余り高くない時には、各吸収帯の裾の間の相互干渉が極めて少ないので、混合状態についての各吸収帯の吸光度測定から充分よい精度で濃度を求める事が出来る。蒸発させるためにいろいろの方法でセルを減圧排気して、溶剤蒸気を測定セルに導くと、混合系の成分の蒸発の早さの比及びそれらの時間変化を比較的容易に求めることが出来る。具体的な方法は(I)の項で述べたものと同じである。蒸発させる時の真空度や排気方法などを変えて、各一定時間毎の成分の濃度とその時間変化を求めることによつて相対的な蒸発の早さについての情報が簡単に求められた。たとえばトルエンとメタノールの混合系について実験した結果によると、常圧或いは僅かの減圧の条件ではその蒸気圧から予想されるようにメタノールがトルエンに比してかなり早く蒸発することがわかる。しかし水銀柱数 mmHg で瞬間的に蒸発させるとトルエンがメタノールよりかなり早く気化してくることがわかつた。蒸発による温度降下、拡散速度などの要因からはこの現象は説明出来ない。酢酸エチルとトルエンの混合系についても実験結果から類似の傾向があることがわかつたが、メタノールとトルエンの場合程著しい差がないようである。トルエンと酢酸エチル及びヘキサンを溶剤の主成分とする接着剤について行なつた実験結果はやはり似たような傾向があつた。これらの事実は混合溶剤の蒸発の速さ(相対的な)を、赤外スペクトルを測定するこの方法によつて求め得ることを示すものと考えられる。

(49) 振動の評価法

三輪 俊輔・米川 善晴

前年度迄に正弦振動、衝撃振動の評価法を実験的に求めた。更に進んでランダム振動の評価法として、オクターブバンド分析値に対する評価法について研討を加えた。坐位、立位の全身振動と手の振動に就て取扱つている。

本年度はランダム振動の $\frac{1}{3}$ オクターブバンド分析値についての評価法及び臥位正弦振動の評価法に就て研討を加えた。

(i) $\frac{1}{3}$ オクターブ分析値の評価法に対する研討

$\frac{1}{3}$ オクターブバンドフィルターを使用して実際の振動を分析した場合、その評価法は如何にすべきかの点に関する信頼し得る方法は未だ求められていない。そこで吾々は、 $\frac{1}{3}$ オクターブバンドのランダム振動の等感度曲線をまず測定した。10人の被検者に依り、20Hzの正弦振動と $\frac{1}{3}$ オクターブランダム振動との一対比較で実測を行つた。2~250Hzの各オクターブごとに測定した結果、オクターブランダム振動の等感度曲線とその周波数特性は全く一致している事が解つた。20Hzと比較し

たのでは 1 と $\frac{1}{3}$ オクターブランダム振動の間のレベルの相違による同等感度曲線上の相対的なレベルの差は認められなかつた。

次に任意の周波数幅のランダム振動を振動台で発生せしめ、20Hz と比較して、その等価値（振動の大きさのレベル、VGL 値）を求め、これを振動の大きさ（VG 値）に変換した。VG_{T, ob} とする。次にこのランダム振動加速度値を $\frac{1}{3}$ オクターブフィルターで分析し、各バンドの振動加速度レベル（VAL 値、 $VAL = 20 \log_{10} \frac{a}{a_{ref}}$ 、a, rms 振動加速度値 (cm/s²)、 a_{ref} ; 1 cm/s²), を求めた。オクターブバンドランダム振動の等感度曲線よりそれを VGL 値に変換し、更にこれを VG 値にした。これ等の VAL→VGL→VG の変換はすべて前回までの実験より求めた値を用い、今回これ等の計算表を作製した。

これ等の $\frac{1}{3}$ オクターブバンドの各 VG 値 (VG_i) を次の式で荷重加算した。

$$VG_T = VG_M + 0.13(\sum VG_i - VG_M)$$

即ち唯 VG_i 値を加算したのみでは overestimate するためである。この場合の VG_T 値を VG_{T, cal} とする。VG_{T, ob} と VG_{T, cal} とを比較すると、VGL 値にしてほぼ ±3 dB 以内で一致する事を知つた。故にこの荷重加算法は $\frac{1}{3}$ オクターブ分析値の評価法に使用しうる事が解つた。

(ii) 臥位正弦振動の評価法

前年度までの結果は、坐位、立位の姿勢での各種の振動波形についての実験であつた。次に臥位正弦振動に考察を進めた。これは船舶、車輛、公害に関連して重要な問題である。

吾々は先きに求めた評価法を如何に臥位振動に応用するかと云う観点から次の実験を行つた。その際、最も重要な点は臥位振動用の振動台である。臥位振動用の 0.5~300Hz 以内で使用出来る振動台を作る事は技術的、経済的にむづかしい点があるので、吾々は周波数により方法を 2 分割した。低周波では両側をアングルで固定した 25mm 厚さの等身大木材合板を振動台にボルト締めして実験した。垂直振動は 6 Hz 以下、水平振動は 60Hz 以下で行つた。次にこれより高い周波数では閾値の最低となる臥位での全身の部分を代表点にえらび全身の代りとした。垂直振動では頭部と背部、水平振動では、下肢部及び頭背部を実測した。

臥位正弦振動感覚の坐位振動感覚への等価変換をまず求めた。即ち臥位、坐位間で振動感覚の相関を求めると共に、臥位振動の等感度曲線をも推定しようと考えた。臥位の振動感覚を 15 秒、2 回被検者に振動を印加して記憶せしめ、次に坐位で同じ感覚となるまでその振動レベルを変化せしめた。比較した振動周波数は同じとした。被検者 10 名で実施した。

この結果垂直振動で 80Hz 附近で臥位振動感覚は、坐位の感覚より 12dB 程強くなる事を見出した。これは頭骨の共振現象による。他の垂直振動の周波数 (0.5~50, 100~300Hz), 水平振動の全周波数 (0.5~300Hz) では坐位と臥位では同じ振動レベルで等価する事を知つた。

この事実を基にして坐位の等感度曲線より、臥位の等感度曲線を推定し得た。

この正当性をしらべるために、10名の被検者で、臥位正弦振動の等感度曲線を、以前と同じ方法で

直接測定した。即ち 20Hz の正弦振動と他の周波数の正弦振動を感覚的に比較する方法である。結果は上述の推定等感度曲線とよく一致していた。

即ち既述の坐位振動での種々の振動の評価法は上述の修正した臥位振動の等感度曲線を使えば、そのまま適用出来る事を知つた。

(50) 防じんマスク用樹脂処理浣材の金属フェームに対する捕集率 (I)

単分散金属フェームの粒度別捕集率

本 間 克 典

防じんマスクに使用されている「ミクロン・フィルター」も「エレクトロ・フィルター」も、それぞれ羊毛フェルトに樹脂加工を施して作られた浣材で、ともに鉱物性粉じんに対しては極めて高い捕集率を有することが、国家検定での結果が証明しており、この方面では安心して使用されている。ところが、金属フェームに対する成績が殆んど報告されていないところから、鉛をはじめとする有害金属フェームを発生している作業環境での使用では、危惧の念が除かれていないのが実状である。

そこで、金属フェームに対してどの程度の捕集率を有するものであるかをしらべるために、次のような実験を行つた。

単分散フェーム発生装置より、鉛をはじめ亜鉛、アンチモン等比重の異なる金属の単分散フェームを発生させ、これらを前記樹脂処理浣材で浣過捕集し、粒度別の捕集率を測定した。

被験金属フェームの粒径範囲は 0.05 μ より 0.5 μ とした。

樹脂処理浣材は直径 9.0cm の円形に切り抜きそれを有効浣過面積 50cm² となるようなフィルターホルダーに固定した。

浣過風速は防じんマスクの国家検定での標準風量である 30 l/min から算出した 5 cm/sec の風速を中心とし、1.7~10cm/sec の範囲をとつた。

捕集率測定のための浣過前および浣過後の金属フェーム濃度はデジタル粉じん計 S-633 型によつた。

「ミクロン・フィルター」も「エレクトロ・フィルター」も、鉛、亜鉛、アンチモンの 3 者のフェームに対し、ほぼ同じ浣過捕集率を示し、また粒度別捕集率をみると、粒径が大きいほど高い値が得られている。ところで、浣過風速 5 cm/sec での粒子透過率と対象粒径とを、それぞれ対数尺で目盛ると、両者の間には直線関係が認められ、この粒径範囲では捕集率の極少が見出されなかつたことは静電浣材なるが故とも考えられる。なお、実測値は、0.05 μ では、ミクロン・フィルター 97%、エレクトロ・フィルター 99% と測定粒径範囲の最低捕集率で、それより粒径が大きくなると捕集率もよくなり、0.5 μ ではミクロン・フィルター 99.6%、エレクトロ・フィルター 99.8% であつた。このように、両者の捕集率をみると、エレクトロ・フィルターが若干すぐれているようであるが、この差は

濾材の厚さによるものと考えられる。
濾過風速については遅いほど捕集率が高いが、しかし 5 cm/sec とその倍の 10cm/sec とでその捕集率の低下する割合をみてみると、0.05 μ で 2.5%、0.3 μ で 1.2%、0.5 μ で 0.5% に過ぎず、憂慮するほどの値ではない。

以上の実験結果から、樹脂処理濾材は金属フェームに対しても、礫物性粉じんと同様、高い捕集性能を有することが認められた。

(51) 防じんマスク用樹脂処理濾材の金属フェームに対する捕集率 (II)

多分散鉛フェームに対する捕集率

本間克典・杉本光正

金属溶解に関する作業で発生する金属フェームは一般に一次粒子の凝集した多分散状態のものが多い。これら金属フェームを樹脂処理濾材で捕集する場合、粒度分布がわかれば、第1報での実験結果から、捕集率を推定する事ができるのである。ところが多分散状態の金属フェームの粒度分布を簡単に知ることができないのでその捕集率がどの程度であるかわからない。そこで、とにかく、現場で発生している金属フェームに対して樹脂処理濾材がどの程度の捕集率をもつか実測してみようと考えた様な実験を行った。

まず、金属フェームとしては鉛をアセチレンバーナーで溶解した際に発生する鉛フェームをとりあげることとした。

ところで、多分散粒子を濾過すれば、濾過前と濾過後とで粒度分布が異なると考えられる。この様な系に対する捕集率算出のための濃度測定に取扱が簡単でしかも迅速に結果が求められるデジタル粉じん計を適用し得るものであるかをしらべる必要があつた。

そこで実験装置を次の様に構成した。

まず、鉛フェームを 27m³ の粉じん室内に発生させ、これを吸引ポンプにて、デジタル粉じん計 S-633 型の第1検出部 (濾過前の濃度測定用)、被験樹脂処理濾材 (有効濾過面積が 50cm² になるようなフィルターホルダーに固定)、第二検出部 (濾過後の濃度測定用)、さらにメンブランフィルター (ミリポア HAtype) の順に通気した。

そこで、デジタル粉じん計により、算出された捕集率と、樹脂処理濾材およびメンブランフィルターに捕集された鉛フェームを硝酸に溶解した後、原子吸光法にて求めた捕集率とを対比した。

この結果、デジタル粉じん計法と原子吸光分析法との間には有意の差がないことが明らかとなり、デジタル粉じん計はエアロゾルが単分散であれ多分散であれ、捕集率測定に適用できることがわかつた。

この様にして樹脂処理濾材「ミクロン・フィルター」の多分散鉛フェ

ームに対する捕集率を測定した結果、防じんマスクでの標準風量 (30 l/min) をもとにした濾過風速 5 cm/sec では、両者とも 99% 以上の高い捕集率を有することが認められた。

なお、濾過風速と捕集率の関係は、単分散鉛フェームの平均粒径 0.1 μ で得られた結果とほぼ一致した。このことから、本実験でのアセチレンバーナーで鉛を溶解した際に発生した鉛フェームの濾過機構上からみた相対粒径は 0.1 μ と云える。

(52) 呼吸保護具の呼気弁の研究 (3)

—呼気弁の作動中の空気の漏洩—

野崎 亘 右・杉本 光 正

前年度に於ては面体モデルに試料弁を取付け、静的空気流動下で呼気弁の特性を測定し、呼気弁は装着の方向によつて特性に差が現われること。小型の弁は一般に圧力応答が速いこと。呼気弁の閉鎖は弁と弁座との関係が重要であること等を報告した。この実験方法に改良を加え、実際のマスクに試料弁を取付け、これを人頭モデルに装着し、mechanical lung によつて呼吸させながら空気の漏洩を測定した。試料弁はフラップ型、マッシュルーム型、及びポペット型等 15 種のものである。使用マスクは高性能濾層の使われている呼吸抵抗の比較的低いものを用いた。すなわち 1 つ弁付のものは 30 l/min の空気流速に対して 1.7mmH₂O、2 つ弁付のものは同条件で 2 mmH₂O のものである。弁座は合性樹脂、金属、ゴム等 8 種のものが使われた。各試料弁に組合わせる弁座は指定のものを用いるとともに、指定のないものに対しては、幾何学的な大きさに於て両者が合うものは総て適合する弁座であるものと見做して実験した。

方法は一定濃度のエアロゾルを呼気弁に曝露させ、呼気弁を付けたときと外したとき、更に呼気弁を外して弁座を密栓し、エアロゾルとの関係を断つた状態でそれぞれ呼吸させ、面体内に侵入したエアロゾル濃度を測定記録し、下式によつて漏洩率を求めた。

$$L = \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} \times 100$$

但し L : 空気の漏洩率 (%)

C : 面体内に侵入したエアロゾル濃度

C₁ : エアロゾル曝露濃度

C₀ : 濃度計のブランク

呼吸の条件は 20RPM として 1 回の呼吸量を 659cc, 1119cc, 1674cc, の 3 通りについて実験した。

結果は小型 1 つ弁付のマスクは漏洩が少なく、漏洩率は 0 ~ 1 % 前後の範囲であつた。しかし 2 つ弁付のマスクでは漏洩がやや大きく測定され、漏洩率は一般に上昇し、10% 前後のものも現われた。これは 2 つの弁の作動不一致によるものであると思われ、面体内部の構造等の影響で呼気弁の性能が

充分に發揮出来なくなるのではないかと考えられる。

また漏洩率が呼吸量に比例する弁はフラップ型にみられたが他の大部分のものは呼吸量に逆比例の傾向を示した。これは弁の構造から考えて前者は弁と弁座との密着性に、後者は弁の圧力応答能力に密接な関係があるものと思われる。

本実験方法は実際のマスク使用状態に比較してやや厳しい条件であると考えられるので、一般には漏洩率が1~3%以下の呼吸弁であれば、高性能層の使われている呼吸抵抗の低いマスクに取付けても国家検定で規定するマスクの性能を十分に保証し得るものと思われる。

(53) 活性炭の液相酸化生成物の表面性質

松村 芳美

前年度の活性炭その他のガス吸着剤の吸着特性の測定結果から、活性炭を液相酸化するとそのガス吸着特性が変化することを見出した。本年度は、この液相酸化の酸化条件と生成物である酸化活性炭の性質の関係を、酸化活性炭の比表面積、表面酸性、ガス吸着、陽イオン交換性について測定した。

実験材料として椰子殻破砕炭でバインダーを含まないものを60メッシュ粒子として用いた。液相酸化の酸化剤としては、硝酸、過マンガン酸カリ、重クロム酸ナトリウムを用いた。反応条件は酸化剤の量または反応時間によつて変化させ、夫々の生成物について表面性質を測定した。

測定結果は次の様であつた。

原料活性炭の性質は、比表面積 1980m²/g、表面酸性 0.013meq/g、水溶液中での Ca⁺⁺ イオン交換は殆んど認められなかつた。ガス吸着は、アンモニア、水蒸気の吸着は殆んど無く、亜硫酸ガスは 10mmHg で 3.1mmole/g 吸着し、n-ヘキサンは 10mmHg で 20.1mmole/g 吸着する。

活性炭を液相酸化すると酸化の程度が進むにつれて比表面積が減少した。硝酸酸化の場合には、250ml、150°C の硝酸中で活性炭を1時間煮沸すると 1245m²/g、2時間で 738m²/g、5時間以上では殆んど比表面積は測定されなくなる。

表面酸性は酢酸アンモニウム溶液中でのカチオン交換法、アルカリによる滴定曲線測定、アンモニアガス吸着の三方法で測定した。活性炭は酸化によつて表面酸性を増大し、アルカリ滴定曲線の結果から酸強度の強い酸性基が生成することが分る。硝酸酸化によつて酸性基の数は 2.9meq/g 迄達した。

陽イオン交換も本質的には表面酸性を示す活性基に於て行なわれるものと思われる。塩化カルシウム水溶液 (0.1M) 中に於てカチオン交換を測定した結果、硝酸酸化活性炭に於て 0.55meq/g 迄の Ca⁺⁺ 交換を示した。

この酸化活性炭は表面性質の変化に伴つてガス吸着特性も活性炭そのものと異なつて来る。即ち、活性炭に殆んど吸着しないアンモニア、水蒸気の吸着が非常に強く起ること、同時に亜硫酸ガスの吸

着が活性炭に於ける吸着の約 2.2 倍に増大すること、一方、n-ヘキサンの吸着は約 20% に減少することである。この様なガス吸着特性の変化は活性炭の比表面積の減少、表面極性基と酸性基の増大に基づくものである。用いる酸化剤の種類によつて生成する酸化活性炭の性質がいくらか異なつて来るという知見も得られた。

これらの実験から椰子殻炭についての酸化条件を最適に選ぶことは可能である。しかし実際に用いられている多種類の活性炭に対しては酸化条件が異なることが予測される。この点について更に検討する。

(54) 活性炭の液相酸化による構造変化

松村 芳美

活性炭を液相酸化すると、その表面が部分的に酸化されて酸性の化学的活性基を生じ、表面の性質が変化することを研究して来たが、活性炭の炭素骨格の構造も液相酸化によつて変化することを X 線回析と ESR スペクトルによつて測定した。

材料として用いた活性炭は椰子殻炭の 60 メッシュ粒子で、酸化方法としては加熱濃硝酸によつた。酸化生成物は水洗、凍結乾燥した後、測定を行つた。ESR スペクトルは酸化活性炭試料を石英粒子 (20 メッシュ) で稀釈して 5 mm 径の石英試料管中で脱ガス、窒素封入のものについて X-Band で測定した。X 線回析は酸化活性炭を手で粉碎したものを X 線ディフラクトメーターで測定した。

原料活性炭及び活性炭を室温で濃硝酸中に浸漬した後水洗、乾燥したものは ESR 吸収を示さないが、熱濃硝酸中で 2 時間以上加熱した活性炭について $g=2.0$ 附近にブロードなシグナルを観測した。このシグナルは微分曲線がほぼローレンツ型で酸化時間の延長に伴つて最大傾斜角間距離が減少し、炭素中のフリーラジカルが構造的に均一になることを示した。これらのフリーラジカルは生成後は安定に存在する。

X 線回析に現われる酸化による活性炭の変化は、グラファイト様結晶ミセルの含有量及びミセルの大きさ $L_c(002)$ が僅かに増大することとミセル内の面間隔 $d(002)$ が 3.77 \AA 附近で一定であり、グラファイト結晶の $d(002)=3.354 \text{ \AA}$ に近づくことであつた。

この様な液相酸化による活性炭の炭素構造の変化は、活性炭の酸化の進行に伴う比表面積の減少、水中への可溶化部分の増大等と関連して考えると、炭素中の非晶質部分がより早く破壊されるらしいこと、ESR を示すフリーラジカルがグラファイト様構造中に存在していることを示唆する。これらの性質の研究は活性炭の性質そのものについて炭素の結合形態、細孔を形成している構造の化学的安定性についての情報を提供している点に於て、また液相酸化によつて活性炭表面にフリーラジカルが生成し、これが表面での反応に関与し得ることを示す点に於ても意味がある。

(55) 繊維充填層濾材に対する重金属フェームの濾過捕集

本間 克典

エアフィルターの捕集率のチェックには、 0.3μ のジオクチルフタレート（以下 D.O.P. と略す）エアロゾルが用いられているが、現実にエアフィルターの対象としているエアロゾルには D.O.P. のような粘度の高い液体はまれである。特に、放射性重金属エアロゾルの除去に多く用いられている高性能フィルターの場合、D.O.P. で評価された結果が安全の面で十分に適用可能なものであるか問題となつている。

そこで、ウランやプルトニウムのモデルとして鉛を選び、その単分散フェームを発生させ、各種繊維充填層濾材について捕集率を測定し、 0.3μ D.O.P. がエアフィルターの捕集率測定用標準エアロゾルとして妥当であるかを検討した。

実験に用いた鉛の単分散フェームは、高周波誘導加熱式のフェーム発生装置により、窒素ガスをキャリアーとして、 0.05μ より 0.7μ の範囲内で数段階を選んで発生させた。

被験濾材には、ガラス、黒鉛および羊毛の繊維で作られた充填層をとりあげ、繊維の質、繊維径、充填密度、厚さ等の異なる濾過材に対して鉛フェームがどのような捕集率を示すかを測った。

その際の濾過風速は、一般に採用されているエアフィルターの濾過風速を参照し、 $1.7\sim 10\text{cm/sec}$ とし、濾過前及び濾過後のフェーム濃度はデジタル粉塵計 S-633 型を用いた。

尚、測定時間はフェームを含んだ空気を濾過材を通して吸引開始して 1 分後より 5 分間とした。

実験結果をまとめて次に記す。

① エアロゾルの比重の効果については、 10cm/sec 以下という低風速域ではあつても、 0.3μ 程度の粒径では、鉛と D.O.P. の間にかかなりの差が認められるようになる。しかし、その捕集率は、比重が大きければ大きい程、高くなるので、D.O.P. で測定された結果は、重金属エアロゾルに対してみると、それだけ安全率を大きく見込むことになるので、問題がないということが明らかとなつた。

② 捕集率の極少値を示す粒径を鉛フェームについて測定した結果、一般に云われているような 0.3μ と固定した値ではなく、繊維径や濾過風速によつて変るものであることがわかつた。その場合、繊維径が細いほど、風速が速いほど 0.3μ より小さな粒径へと移行することを実験結果が示した。ところで、D.O.P. エアロゾルと鉛フェームとではどれ程の差異があるものかは D.O.P. の 0.3μ 以下の粒径での濾過捕集実験が行われるか、さもなければ濾過捕集理論が実証されないかぎり簡単に知ることができない。従つて、D.O.P. の 0.3μ が標準エアロゾルとして妥当であるかを結論づけることは、以上の実験からできなかつた。

(56) フレキシブルダクトの圧力損失（第三報）

（直線ダクトの圧力損失）

橋 爪 稔・岩 崎 毅・清 水 治 男（東京理大・工）

昭和 43 年度（第二報）に引き続いてフレキシブルダクトの空気流動特性を研究し、直線状態に置かれたフレキシブルダクトの圧力損失を、中程度および比較的大きい直径、即ち、 $6''$ ($151.4\text{mm}\phi$)、 $7''$ ($176.6\text{mm}\phi$)、 $8''$ ($205.0\text{mm}\phi$)、 $10''$ ($252.1\text{mm}\phi$) [比較的小さい直径、 $3''$ ($76.5\text{mm}\phi$)、 $4''$ ($103.0\text{mm}\phi$)、 $5''$ ($127.3\text{mm}\phi$) については第二報で報告] の 4 種類のダクトを選定し、ピッチまたは管内面粗さと管内流速を変化させて測定し、これから求められた流体抵抗係数とレイノルズ数、およびピッチまたは管内面粗さとの相関性を解明し、数学的解析により、この相関式を系統的に総括した。[なお、この相関性の解明および数学的解析は、第二報で既に報告された $3''$ ($76.5\text{mm}\phi$)、 $4''$ ($103.0\text{mm}\phi$)、 $5''$ ($127.3\text{mm}\phi$) の直径のフレキシブルダクトを含んでなされた。]

実験装置および方法は第一報および第二報に述べた通りであるが、流体抵抗係数とピッチまたは管内粗度との相関性の解明をより精度高く行うために、ピッチの変化を 9~10 通りに増して測定された。

前報の比較的小さい直径の場合と同様に、本実験の比較的大きな直径のフレキシブルダクトの場合にも、それがたとえ直線状態に置かれていても、他の一般管またはダクトには見られない旋回流がその内壁層のみにそしてその壁に沿つて、惹起流動していることが観察され、その結果、本実験の直線状態におかれたフレキシブルダクトの圧力損失は流体と管壁との摩擦と旋回流とに起因し、従つてその圧力損失係数は流体摩擦係数 λ_1 と旋回流抵抗係数 λ_2 とで表示される筈であり、これらを総括して流体抵抗係数 λ とした。

各直径に対して流体抵抗係数 λ と Re 数との関係を両対数にプロットすると、Re 数の中間領域において、流体抵抗係数 λ はピッチまたは管内面のあらさの影響を受けながら Re 数によつて変化し、さらに Re 数が大きくなるにつれて、 λ は平滑管の時の λ -Re 数曲線から離れて行き、Re 数がある程度以上に大きくなると、即ち、直径 $6''$ ($151.4\text{mm}\phi$) では $\text{Re}=3.00\sim 5.00\times 10^4$ ($2.97\sim 4.96\text{m/sec}$)、 $7''$ ($176.6\text{mm}\phi$) では $\text{Re}=4.21\sim 6.01\times 10^4$ ($3.08\sim 4.40\text{m/sec}$)、 $8''$ ($205.0\text{mm}\phi$) では $\text{Re}=3.50\sim 4.67\times 10^4$ ($2.97\sim 4.67\text{m/sec}$)、 $10''$ ($252.1\text{mm}\phi$) では $\text{Re}=6.72\times 10^4$ (4.00m/sec) 以上になると、 λ は Re 数に無関係にほぼ一定値をとるようになる。このとき λ が一定するときの Re 数の下限界値は、ダクト内径、ピッチまたは相対粗度によつて変化し、一定となる λ の値は、ピッチまたは相対粗度によつて決定され、即ち P または ϵ の函数であることが認められ、この現象は前報の比較的小さい直径のフレキシブルダクトの場合と同じように、Nikuradse の人工粗雑面管をはじめとする多くの一般管に関する研究結果と一致する。

ピッチを含む管内面粗度を $\epsilon=e\cdot p/d^2$ で表わし、この相対粗度が等しくても、管内径が異なると、

λ -Re 数との関係曲線は、中間領域でも乱流領域でも同一曲線にならないということが観察され、この現象は Nikuradse をはじめ他の一般管に関する多くの研究結果と一致しないことが判つた。この原因はフレキシブルダクトの場合には先述のように、摩擦による流動抵抗の他に、旋回流による流動抵抗が生じ、かつ、その旋回流による流動抵抗が、管内壁の凹凸の大きさ e や間隙 P のみの函数とはなり得ないためではないかと推察される。

ϵ と λ との相関性を数式化するために、 $1/\sqrt{\lambda}$ と $1/\epsilon = d^2/e \cdot p$ との関係を片対数にプロットすると、直線となり、直径 3'', 4'', 5'', 6'', 7'', 8'', 10'' に対して、各々 $\lambda = \frac{0.08651}{1.00035^{2/\epsilon}}, \frac{0.09183}{1.00035^{2/\epsilon}}, \frac{0.09766}{1.00035^{2/\epsilon}}, \frac{0.11111}{1.00035^{2/\epsilon}}, \frac{0.11891}{1.00035^{2/\epsilon}}, \frac{0.12755}{1.00035^{2/\epsilon}}, \frac{0.15379}{1.00035^{2/\epsilon}}$ が得られた。一般式 $\lambda = \frac{K}{1.00035^{2/\epsilon}}$ を考えるとき、 K はダクト直径 d によつて定まる定数で、数学的処理により $K = 0.00037 \cdot d + 0.055$ が得られた。従つて、 $\lambda = \frac{0.00037d + 0.055}{1.00035^{2/\epsilon}}$ 、但し、 $\epsilon = \frac{e \cdot p}{d^2}$ 、なる一般式を出すことが出来た。

(57) 噴霧充填装置における硫化水素ガスの化学吸収除去の研究

橋 爪 稔・四 本 久 郎・市 川 誠 (横浜国大)

昭和 43 年度 (第四報) に引き続いて、硫化水素の苛性ソーダ水溶液への反応吸収に関して、吸収効率と気相側の反応吸収状態を規定する因子、及び液相側の反応吸収状態を規定する因子との間の相関性を実験的に求め、反応機構を解明すると同時に、数学的に解析してその相関性に関する実験式を算出した。また装置を設計する際に重要な因子である塔の圧力損失に関して塔内速度 (即ち処理風量)、及び噴霧液下流量と圧力損失との相関性を実験的に求め実験式を算出した。これらは最終的には、苛性ソーダ水溶液による H_2S ガスの反応吸収における物質移動に関する一般式、および吸収装置の圧力損失に関する一般式を求め、実際の工業的吸収装置の設計の際の指針とすることを目的としている。

実験装置及び方法は第四報のものと同じである。
 H_2S ガスの NaOH soln. への化学吸収による物質移動において、気液両相間の反応状態を規定する諸因子間の相関性を実験的に求めるに当り、 H_2S ガスの温度を $20^\circ C$ 、その圧力を一気圧、と一定に保ち、供給ガス濃度 C_g^0 ($=750, 250, 100, 50\text{ppm}$)、処理風量 Q ($=1.07, 2.14, 4.28, 5.35, 6.41, 8.55, 10.69, 13.36, 16.04\text{m}^3/\text{min}$) あるいは塔内速度 U_t ($=0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5\text{m}/\text{sec}$) 及び苛性ソーダの流下流量 V ($=7.85, 12.29, 17.05, 24.45, 36.99\ell/\text{min}$) をパラメーターとし、苛性ソーダ溶液濃度 N を 10^{-4} から 10^0 規定まで変化させて、未吸収 H_2S 濃度 C_g^1 を測定した。

噴霧充填装置における H_2S NaOH soln. ととの反応は次の 2 段逐次反応に従つて進行するものと考えられる。

$H_2S + OH^- = HS^- + H_2O$ -(i), $HS^- + OH^- = S^{2-} + H_2O$ -(ii) 本研究に用いられた濃度範囲に対して、(i) の反応の平衡定数は約 10^7 で極めて大きい値であるのに対して、(ii) の反応のそれは 10^{-1} 程度の値十分小さいことから工学的な取扱いとしては (ii) の反応を無視し (i) の反応のみが不可逆的に起るとして差支えないと思われる。更に (i) の反応はプロトンの交換によるイオン反応で、その反応速度は極めて迅速であるから本実験の気液接触時間の範囲内ではこの反応は瞬間的に起るとして差支えないと考える。従つて本研においては、(i) の反応による不可逆瞬間反応によつて化学吸収が行われるものとした。

供給 H_2S 濃度 C_g^0 に対して、縦軸に NaOH soln. 濃度 N をプロットすると U_t 及び V が変化してもすべて逆 S 字曲線になる。これらの曲線から夫々の V に対して $C_g^1 = 25, 100, 350, 500, 700$ ppm になるときの N を求め、夫々の C_g^1 に対して N と V との関係を両対数にプロットすると直線関係が得られ、その直線の勾配は C_g^1 のみによつて、その直線の縦軸の切片値は C_g^1 と U_t によつて決定されることから、夫々の C_g^0 に対して次の実験式が得られた。

$$N = \alpha C_g^1 V^\beta U_t \quad \alpha, \beta \text{ は定数}$$

次に、装置の圧力損失に関して、圧力損失を縦軸に、 U_t を横軸にとると、乾燥状態では両対数グラフ上で一本の直線になつたが、噴霧液流下状態では噴霧量によつて切片が変化し、かつ U_t のある値のところ直線の勾配が噴霧量に関係なく変化することが認められた。この装置において、流下流量を一定にしてガス流量即ち塔内速度を増加させるとはじめは、圧力損失は U_t の 1.5 乗に比例して増加するだけで液滞留量は増加しない。 $U_t \div 0.3\text{m}/\text{sec}$ を境にしてさらに U_t を増加してゆくと液滞留量の増加とともに圧損が急増することから、このときの速度がローディング速度と考えられる。更に U_t を増加させ $U_t = 1.75\text{m}/\text{sec}$ になると下降する液を押しあげて、向流流動が維持できない状態になつたので、この塔内速度が溢流速度と考えられる。

(58) 塗料と有機溶剤の秤量—攪拌混合—輸送プロセスの機械化および

局所排気装置

橋 爪 稔・岩 崎 毅・四 本 久 郎

計測器用の特殊記録紙、ビデオまたはオーディオテープ、粘着テープ等の製造工程において、エンドレスの加工原紙、布、またはテープの表裏面上に、薄く均一にかつ連続的に塗布乾燥される塗料を、各々の製品に応じて秤量—攪拌混合した後塗布機まで搬送するプロセスがあり、一般にこのプロセスにおいては、多量の各種有機溶剤が原料塗料の稀釈剤として用いられ、かつこれら溶剤あるいは溶剤で稀釈された塗料が手作業で処理されているため、有機溶剤中毒を引き起している。

そこで我々は、まず回転速度計に用いられている感圧記録紙や心電計に用いられている感熱記録紙

の製造工場におけるセルローズ誘導体塗料（白インク）及び特殊グラビヤインク（黒インク）、とトルオール、ケトン類、アルコール類、アセトン、および酢酸エチル等の有機溶剤との秤量一攪拌混合輸送のプロセスを対象に、労働衛生および生産の両方の立場から、そのプロセスの機械化がなされ、さらに局所排気装置が設計され、実際に施工されて満足すべき結果が得られたのでここに報告する。

固体微粒子を多量に含み、600~800c・pの高粘度をもち、かつ空気酸化により固化する白インクまたは黒インク、逆に0.3~0.6c・pの低粘度の有機溶剤の処理に対して、ポンプが過去不可能とされていたが、各種ポンプを用いてこれらの処理に関する予備実験の結果、各々の物質の流動物性に依りて流量と静圧との関係を較正すればギヤーポンプの使用が可能であり、パイプ出入口に三方コックとヨネカップリングを用いることにより系内への空気の混入、その結果起る配管内での原料の固化を防止することが可能であり、さらに歯車式指示積算流量計の使用により原料を連続的に秤量することが可能であることがわかつたので、現在手動でバッチ式に、あるいは開放で運転されている。各プロセスを密閉連続機械化して、溶剤蒸気の作業室内への発生による作業者の有機溶剤中毒を防止すると同時に人件費の節減並びに生産能率の著しい増加を得た。

前述のように各プロセスが密閉連続機械化されても、処理物質の蒸気圧が常温でも非常に高く、各装置や機器の継手部やタンクの粉体供給部等の各個所から溶剤蒸気がエスケープし、さらに製品の品種を変える場合に、各プロセスの装置、機器およびそれらの配管を溶剤によつて洗滌するが、機械式ではどうしても完全に洗滌され得ない部分を手動により洗滌しなければならない場合があり、この手動洗滌の際に溶剤蒸気が発生し、特に溶剤の液そのものが床面をはじめあちこちにこぼれちりその結果非常に多量の溶剤蒸気が室内に発生する。そこで、このような有害物の発生機構と各プロセスの作業方法とから、有害物の制御方法として、屋外空気による稀釈換気法と建築構造物的ブース型、または一面開口ブース型のフードによる局所排気法とが考えられるが、各々に対する必要排気風量と圧力損失を算出した結果、洗滌作業で床面にこぼれる溶剤からの多量の蒸気を有効に排気するために、その上で人間が作業し得る強度、巾3600×長さ1880mmの大きさおよび開口率80%をもつ排気グレイテンググリルをその底部にもつ、巾3600×高さ1600mmの開口で奥行1800mmの一面開口ブース型排気フード内に、各プロセスの装置および機器を設置し、一面開口面およびグリル面に各々150fpmの吸込み捕捉制御速度を与えることにより、最小の風量で有害物を効果的に処理し得ることが判つた。なお、実際に全装置の施工設置後その性能を測定した結果、殆んど100%に近い排気効果を得た。150fpmの捕捉速度が最も適正な値であるかどうかなお現在検討中である。

II 保護具検定

44年度防じんマスク国家検定 (44.~45.3)

型 式	判 定
サカキ式 1005 C型 (直結式)	2級不合格
T S式 No. DR-31 (乾 式)	2級不合格

Ⅲ 庶 務 課

(1) 職 員

昭和45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	4	15	20	6	46	1	2	5	6	14	60

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	労働環境部長	医 博	興 重 治
			主任研究官		本 間 克 典
庶務課長		町 田 正 之	主任研究官		松 村 芳 美
庶務係長		森 谷 聖	第一課長		浜 田 晃
会計係長		大 山 文 男	第二課長		原 登
			第三課長		橋 爪 稔
職業病部長	医 博	吉 川 博	第四課長	理 博	左 右 田 礼 典
主任研究官	理 博	林 久 人			
第一課長	理 博	松 下 秀 鶴	労働生理部長	医 博	坂 部 弘 之
第二課長	理 博	長 谷 川 弘 道	主任研究官	理 博	佐 藤 光 男
第三課長	医 博	興 貴 美 子	主任研究官		加 藤 寿 一
			第一課長	工 博	三 輪 俊 輔
			第二課長	理 博	守 和 子
			実験中毒部長	医 博	河 合 清 之
			第一課長	理 博	木 村 正 己

(2) 予 算

昭和44年度予算額は、一般会計（科学技術庁関係予算を含む）及び労災保険特別会計の两会計総額で142,123千円となり、前年度に比較して13,892千円の増（10.8%）となった。この主な内訳は人件費で8,751千円（14.2%）、研究費（機器整備費を含む）で5,142千円（8.5%）の増、その他で1千円の減によるものである。

なお、科学技術庁関係予算についてみると、原子力予算では、機器整備のために2,682千円（165.5

%）の増額がなされたが、特別研究促進調整費の悪臭防止に関する研究（43年度から45年度まで3ヶ年の継続研究）では前年度における研究装置の整備状況を勘案されて1,625千円（△20.0%）の減となった。

区 分	昭 和 4 3 年 度 予 算 額 (千円)	昭 和 4 4 年 度 予 算 額 (千円)	前 年 度 対 比	
			増 △ 減 額 (千円)	増 減 率 %
一 般 会 計	35,990	40,588	4,598	12.8
人 件 費	478	478	0	0
一 般 運 営 費	1,621	2,295	674	41.6
研 究 費	14,121	15,598	1,477	10.5
研 究 費 衛 生 保 護 費	1,134	1,134	0	0
小 計	53,344	60,093	6,749	12.7
労 特 災 別 保 險 計	25,643	29,796	4,153	16.2
人 業 務 取 扱 費 (人件費を除く)	2,500	1,500	△ 1,000	△40.0
研 究 費	35,073	37,681	2,608	7.4
災 害 医 学 研 究 費	1,534	1,534	0	0
施 設 費	380	705	325	85.5
小 計	65,130	71,216	6,086	9.3
科 学 技 術 予 算	1,621	4,303	2,682	165.5
原 子 力 予 算	8,136	6,511	△ 1,625	△20.0
特 別 研 究 促 進 調 整 費	9,757	10,814	1,057	10.8
小 計	128,231	142,123	13,892	10.8
総 計				

(3) 日 誌

44. 4. 1 本日次の人事が発令された。
 庶務係長（事）山口義孝は労働基準局庶務課経理係長へ転出した。
 労働基準局安全衛生部労働衛生課より（事）森谷 聖が庶務課庶務係長に転入した。
 新規採用 庶務課庶務係 （事）馬場美江子
 労働生理部第一課（技）半田 五郎
44. 4. 7 本日次の人事が発令された。
 庶務課庶務係（事）八幡泰彦は労働基準局補償課へ転出した。
 東京労働基準局労災業務課より（事）水流 猛が庶務課に転入した。
44. 4. 8 労働大臣官房会計課の係官により物品の定時検査が実施された。
44. 4. 18 科学技術週間（科学技術庁主催）行事の一環として、当研究所内を一般公開した。
44. 4. 22 群馬労働基準局藤岡労働基準監督署より係官2名が来所し、見学した。
44. 4. 28 建設省関東地方建設局横浜営繕工事事務所より係官が来所し、国有財産（土地、建物）の実態調査を行なった。

44. 4. 30 本日次の人事が発令された。
 辞 職 (技)小西 紀子
44. 5. 1 本日次の人事が発令された。
 新規採用 実験中毒部第二課(技)宮田 信明
44. 5. 13 労働省労働基準局渡辺庶務課長が来所し視察した。
44. 5. 15 本日次の人事が発令された。
 新規採用 庶務課(雇)中上 雅夫
44. 6. 6 琉球より平川労働基準部長が来所し、視察した。
44. 6. 7 研究所開所 12 周年記念日に当り所長の挨拶があつた。
44. 6. 15 本日次の人事が発令された。
 辞 職 (技)半田 五郎
44. 6. 26 昭和 45 年度主要事業計画及び原子力予算要求を労働基準局安全衛生部計画課長に説明した。
44. 7. 1 昭和 45 年度概算要求編成打合せ会議が労働大臣官房会計課長室で行なわれた。
44. 7. 8 昭和 45 年度原子力予算要求について、原子力委員会で説明を行なつた。
44. 7. 10 昭和 45 年度当研究所組織及び増員要求事項について労働基準局安全衛生部計画課長に説明した。
44. 7. 11 中華民国台湾省検査院余標榜氏外 1 名が来所し視察した。
44. 7. 15 本日次の人事が発令された。
 辞 職 (庁務員)北岡 房雄
44. 7. 15 大韓民国労働庁次長禹基度氏と同国駐日大使館付労務官沈崗燮氏が来所し視察した。
44. 7. 17 昭和 45 年度概算要求構想について科学技術庁に説明を行なつた。
44. 7. 17 日本国有鉄道労働科学研究所労働衛生研究室より研究員 7 名が来所し、見学した。
44. 7. 21 昭和 45 年度概算要求について労働基準局安全衛生部計画課長に説明を行なつた。
44. 7. 24 昭和 45 年度概算要求の労働基準局庶務課長調整が行なわれた。
44. 7. 28 昭和 45 年度増員要求の労働基準局庶務課長調整が行なわれた。
44. 7. 31 大蔵省主計局より係官が来所し視察した。
44. 8. 5 昭和 45 年度概算要求の労働大臣官房会計課長調整が行なわれた。
44. 8. 7 原労働大臣、保谷秘書官、野中計画課長が来所し視察した。
44. 8. 12 昭和 45 年度増員要求の労働大臣官房秘書課長調整が行なわれた。
44. 8. 20 本日次の人事が発令された。
 新規採用 実験中毒部第 2 課(庁務員)鈴木梅四郎
44. 8. 28 山口所長は第 20 回国際結核会議に出席のため米国(ニューヨーク)へ出発した。
44. 8. 31 本日次の人事が発令された。

- 辞 職 (技)清水 純孝
44. 9. 1 労働省設立 22 周年記念日に当り労働生理部長 坂部弘之は労働行政永年勤続(30 年)で表彰された。
44. 9. 3 行政管理庁より関管理官、野村副管理官が来所し視察した。
44. 9. 4 昭和 45 年度概算要求を科学技術庁に説明した。
44. 9. 5 昭和 45 年度概算要求を大蔵省に説明した。
44. 9. 5 都立衛生試験所環境衛生監視員 59 名が来所し見学した。
44. 9. 8 昭和 45 年度等級改定要求を人事院に説明した。
44. 9. 10 山口所長が米国(ニューヨーク)より帰国した。
44. 9. 11 中華民国台湾省衛生処技正、南部工業衛生中心主任王麟瑞氏が来所し見学した。
44. 9. 16 会計検査院石井副長、綱川調査官、島田主任事務官により会計実地検査が行なわれた。
44. 9. 17 昭和 45 年度増員要求等を大蔵省に説明した。
44. 9. 25~26 第 16 回国際労働衛生会議出席者のうち、延べ 72 名が来所し視察した。
44. 9. 26 英国大気汚染研究所長ローザ博士が来所し視察した。
44. 9. 29 イスラエル国よりワッセルマン博士が来所し視察した。
44. 9. 30 スウェーデン国よりリッドストローム博士夫妻が来所し視察した。
44. 10. 2 英国よりクラーク博士が来所し視察した。
44. 10. 3 タイ国よりウドン博士、I. L. O. アジア地方局産業衛生専門官等々力氏が来所し視察した。
44. 10. 6 インド国よりタッカー博士が来所し視察した。
44. 10. 7 昭和 45 年度増員要求及び組織改正を行政管理庁に説明した。
44. 10. 9 王子労働基準協会々員 51 名が来所し見学した。
44. 10. 16 第 6 次医学協会訪日視察団大韓医学協会副会長金星煥氏外 6 名が来所し視察した。
44. 10. 20 国立栄養研究所より係官 2 名が来所し見学した。
44. 11. 1 鉱業労働災害防止協会々員 37 名が来所し見学した。
44. 11. 10 東邦大学医学部学生 46 名が来所し見学した。
44. 11. 14 科学技術庁係官及び公衆衛生協会職員が来所し見学した。
44. 11. 17 昭和 45 年度等級改定復活要求を人事院に説明した。
44. 11. 26 国立公衆衛生院特別課程公害衛生学科生 6 名が来所し見学した。
44. 12. 12 労働科学研究所栄養研究室より研究員 7 名が来所し見学した。
44. 12. 16 東洋レーヨン(株)開発研究所研究室 12 名に防振手袋評価試験の研修を行なつた。
45. 2. 2 中華民国台湾省台中市衛生局検査室主任頼鎮溪氏が労働衛生研修のため来所した。(W. H. O)
45. 2. 3 三井金属鉱業(株)保安部職員 13 名が来所し見学した。

- 45. 2. 4 近畿電気工事(株)安全衛生課職員3名が来所し見学した。
- 45. 2. 5 鹿児島労働基準局清家労働衛生専門官が来所し見学した。
- 45. 2.16 本日次の人事が発令された。
新規採用 労働生理部第1課(技)水本 和明
- 45. 2.18 フィリピン大学助教授フランシスト・ジョー氏が研修のため来所した。(W. H. O)
- 45. 3.31 労働基準局労災管理課係官により、資金前渡官吏定時検査が実施された。

(4) 図書および刊行物

1. 図 書

昭和44年度においては、単行書合計141冊、雑誌合計303種類を受け入れ、224冊の雑誌製本を行なった。

(イ)	取 集	和・洋	購 入	寄贈・交換	合 計
単 行 書	和		85 冊	1 冊	86 冊
	洋		52 冊	3 冊	55 冊
雑 誌	和		2 種	170 種	172 種
	洋		76 種	55 種	131 種

(ロ) 製 本

製本冊数 224冊

2. 刊 行 物

- (1) INDUSTRIAL HEALTH Vol. 7. No. 1—2
" No. 3—4
INDEX TO Vols. 5—6
- (2) Contents of the Bulletin of the National Institute of Industrial Health and Industrial Health
- (3) National Institute of Industrial Health 1969
- (4) 労働省労働衛生研究所年報 昭和43年度版

昭和45年6月10日 印刷
昭和45年6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(044)㊶2185(代表)

印刷所 神田印刷株式会社