

勞 働 省  
勞 働 衛 生 研 究 所 年 報

— 昭 和 40 年 度 —

勞 働 省 勞 働 衛 生 研 究 所

目 次

I 研究調査..... 1頁

II 保護具検定.....30頁

III 庶 務.....31頁

I. 研究調査

総 括

〔ストレス示標〕

従来、一般にストレス示標として考えられた尿中 17 KGS, 及びカテコールアミンの動態について、ここ数年研究を進めてきたが、本年度は、精神的負担度を異にする種々の軽作業に従事する労働者について、これら物質の尿中排出量をしらべた。労働者が作業に適応し、円滑に作業の遂行されている状態では、作業の種類によるストレス差は見出されなかった。然し、定常化された作業が乱れるとか、他に負担の加はる時は、これら物質の個人排出量の変動中が拡大することが判った。一方こうした物質のオートアナライザーによる自動測定の研究も進めると共に、5-ヒドロキシインドール-3-酢酸の尿中排出の意義についても検討を始めた。

〔じん肺〕

けい肺病因について引き続き研究を進め、前年度見出した石英によるアミノ酸の細胞内蛋白への取りこみの阻害の原因について検討し、本年度新たに、石英を加えられた食細胞の酸性フォスファターゼ活性の急速な増加が見出され、従来の研究とこれらの知見とを総合して、けい肺発生の第一段階即ち石英による食細胞障害の機序は、まづ、石英と接触した細胞膜の透過性の変化にあるように考えられるに至った。

〔産業中毒〕

前年度に引き続き、ニトログリコール中毒の研究を進め、ニトログリコールの脳に及ぼす影響については、ニトログリコールにより神経細胞の刺激感受性が低下することを見出した。筋に及ぼす影響については、筋肉の収縮力はニトログリコールとの接触初期には低下するが、時間がたつと逆に正常よりも増強されることが判った。ニトログリコール中毒に対する銅の効果については、あらかじめ銅を投与しておく、ニトログリコールの連続投与後に見られるアドレナリンに対する感受性の阻止されることが判った。又血液中の硝酸塩の定量法についても新しい方法が開発された。

カドミウム中毒については、この中毒の特徴の一つである蛋白尿のほか、糖尿が認められること且つこれが腎機能障害によるものと考えられるに至った。

フタロジニトリル中毒については、フタロジニトリル及びテトラクロロフタロジニトリルの異性体の LD<sub>50</sub> をしらべたが、異性体間には、毒性に著しい相違はなかった。又本物質の他の薬物との拮抗についても研究された。

ブチルピロリジン中毒については、某工場、誤って本物質を浴び、死亡した例が発生したので、その毒性について検討したが本物質はたやすく経皮侵入し、且つ急性毒性の強いことが明らかとなった。

ハロゲン化炭化水素類中毒は、主して四塩化炭素にみられる肝障害の病因についての研究を引き続き行い、四塩化炭素による脂肪肝形成は脊髄切断ラットでは抑制されるに拘らず、中性脂肪分泌低下は脊髄切断の有無に関せずおこされるので、血中の遊離脂酸濃度が意義をもつと考えられるに至った。一方、低体温は、肝の Ca 蓄積、細胞壊死は抑制するが、脂肪肝生成には無影響であることが判った。四塩化炭素中毒病変の形態学的研究からは、病変は第一期と第二期に分けて考えられるべきであり、中枢神経系障害等は第一期病変の性質として、把握され、特徴的な肝臓死又は肝硬変は、第二期病変として理解されるべきであることが判った。このことは、四塩化炭素以外のハロゲン化炭化水素類の病変の理解に役立つであろう。

産業中毒の基礎理論研究として、産業中毒におけるメトヘモグロン生成機構に関する研究を前年度に引き続き行い、酸化剤によるヘモグロビンのヘム鉄酸化機序を明らかにした。又生体膜の産業中毒における役割を究明するため、通過する物質と生体膜構成物質との間の水素結合に関する研究を進めると共に、脂質構成と金属との相互作用についても研究を始めた。

〔測定器の開発〕

既に研究所で開発された特殊な定量積分回路を用いる粉じん測定法は現在広く利用されているが、更に研究を進めて、デジタル粉じん計での測定量から、環境中の粉じん濃度、5ミクロン以下の粒子濃度、及び大体の粒子の大きさがもとまるようになった。



放射性粉じんのサンプリング用に一般に使用されている濾過法にかわって、熱沈着方式を利用するサンプリング装置を完成した。この方法では、粉じんは硝子板上に捕集され、そのまま放射線が計測出来る。尚、本法はX線回折も容易に出来る利点がある。

労働衛生の現場調査のためには、現在市販されている光電比色計は大型のため、運搬が容易でない。この点を解決するため研究し、デジタル粉じん計に用いた光電測定回路を利用して、小型軽量で、且つ大型のものと同等の精度をもつ携帯用小型光電比色計を開発した。

振動計については、現在市販されているものは、大きさ、測定範囲、レベル表示が労働衛生の目的には適しない。このためは、簡易振動計を作製したが、本器は、dB表示により振動加速度が測定され、大きさも簡易騒音計程度のものとなった。

#### 〔労働環境測定法〕

労働環境中の微量有害ガス測定、有害ガス動物吸入実験、防毒マスク検定等のための低濃度ガス混合気流発生装置の研究を本年も引き続き行い、実用に供し得るようになった。

フタロジニトリル中毒対策として、環気中のフタロジニトリル濃度ををはかることが必要であり、このため、測定法を研究し、フタル酸の定量法を利用し、測定条件を吟味することにより本物質の定量を可能とした。

前年度に引き続き、発癌性炭化水素類の分離定量に関する研究を進め、2相クロマトペレートを用いて、従来の単相薄層クロマトの場合の煩雑な資料塗布操作を改良し、更に、2相2次元薄層クロマト法を開発し、煤煙等に含まれる極めて多数の発癌性炭化水素類の分離を可能にした。又、こうした薄層クロマトによる分離時の展開槽内湿度についても研究した。一方、発癌性炭化水素類のガスクロマトグラフ法による定量についても研究を始めた。

浮遊粉じん、肺内粉じん等の中の鉱物性粉じんの同定、定量について研究し、X線分析、示差熱分析のほか、赤外分析が極めて有用であり、資料が少量の場合は、しばしば不可欠のものであることが混合粘土鉱物の分析において示された。

#### 〔エアロゾル〕

エアロゾルの肺内沈着に関する研究を引き続き行い、吸入粒子の粒度を昨年より更に下げ、 $0.05\mu\sim 1\mu$ の鉛粒子を用いて実験し、粒度別肺内沈着の谷は、粒子密度及び呼吸数により大きく影響されることを示した。

重油燃焼によって生ずる大気中の粒子状汚染物質については、その研究方法として開発した金属薄膜一電子顕微鏡法により四日市において調査すると共にモデル実験装置を開発した。

#### 〔悪臭〕

悪臭問題は労働衛生においても、公害においても、その対策の困難な問題である。悪臭研究の第一歩として、本年度はまず嗅覚テスト法の検討を行い、臭の感知濃度と、臭物質の溶液濃度の対数は直線関係にあることを見出し、又若干の物質について population perception threshold を決定した。

#### 〔地下作業環境〕

前年度にひきつづいて、土木建設工事において、潜函、井筒、シールド工法等の際発生する酸素欠乏の原因について研究したがその主因としてはこれらの工法により地下水が低下され、地下水中の $Fe^{2+}$ が水酸化第一鉄を晶出し、この水酸化第一鉄の存在する地層に空気の送られる時、第一鉄は第二鉄となり、そのため酸素が消費されて、酸素欠乏がひきおこされるものであることが判った。

従来、発破用爆薬としては、ダイナマイトが使用されてきたが、最近では、ANFOが併用されるようになった。ANFOはその化学組成よりして後ガス中の $NO_2$ が問題となるので、鉱山保安局と共同で坑内における発破後ガス、殊にCOと $NO_2$ の問題を研究した。又、坑内において発生した粉じんの表面物性を変化さすことによる防じん対策も検討された。

#### 〔振動〕

全身振動については、坐居及び手の振動の等感度曲線を測定したが、これにより、振動工具の振動の感覚的評価が可能となった。又、都市公害にみられるような弱い振動の生体に及ぼす影響を副腎の皮質、髄質機能からしらべたが、いちじるしい影響は認められなかった。

振動工具の振動については、新たに開発した振動計測器により、15種のチェーンソー、18種のサク岩機の振動特性

を明らかにした。

振動のダイビングについては、材料の静的特性と動的特性の比較を行い、複雑な動的特性を簡単な静的特性から評価する実験式を導いた。チェーンソーの防振については、200 c/s以上は簡単に減衰出来たが120 c/sの主振動対策については尚研究を進めている。

#### 〔防毒マスク〕

防毒マスク吸収缶の除毒能力試験装置の研究を進め、従来のものの欠点を取除いた新しい装置の作製に成功した。防毒マスクの臭化メチルに対する吸着能力については、前年度にひきつづき研究を進め、有機ガス用防毒マスクでは本ガスに対し、四塩化炭素に対する1/5の効力しか期待出来ないことが判った。

活性炭の吸着特性についても研究を進め、活性炭の有害ガス吸着の際の水蒸気の影響をしらべるとともに活性炭の脱ガス再生問題についても研究を進めた。又最近開発された形状の異なる活性炭の吸着性炭の吸着特性についても検討を行なった。

#### 〔工学的対策〕

エアフィルターについては、汙過効率試験法を吟味するため、原子力研究所に共同し固体及び液体の単分散球形エアロゾルによる高能率フィルター汙過効率を研究した。

ロール機による物質の混合又は粉碎操作に伴って発生する有害ガスの発生機構については昭和38年に定性的にとりあげたが、本年度ガス発生機構、並びに有害ガスの排気フードによる処理について研究した。

ガスクラバーに関して、スベレー法と充填法の両機能をもち、且つ構造の簡単なスクラバーを開発したが、更に化学反応を基礎とする硫化水素ガスの除去法を研究し、その実用化を可能とした。

又銀粉吹き付け作業及び有機洗剤洗滌作業に対する排気フード・ダクト系についても研究した。

### 電話交換機配線作業者の17-KGS, カテコールアミンおよび5-ヒドロキシインドール-3-酢酸の排泄について I

坂部 弘之, 守 和子, 小島 綾子  
柿崎 敏雄, 加藤 寿一, 鷺田 昌久

これまで、身体的あるいは精神的ストレス状態において生体にどのような生理的变化がおこるかを副腎皮質及び髄質ホルモンを中心に検討し、これらの排泄量及び血中濃度がストレスによってかなり敏感に変化することを認めた。そこで、これらの stress indicator を用い、実際に現場ではどのようなことがストレスとして作用しているかを解

明すべく次のような調査を行なった。

対象は某通信機製造会社で電話交換機の配線に従事している女子工員で、被検者数はA groupが14名、B groupが12名である。測定は2日間行なった。第1日目はA groupは通常の作業を行なったがB groupはほとんど通常の作業を離れて事務その他慣れない作業の手伝いをした。第2日目の作業は第1日目と同じだが、午後はストライキで一日中ざわざわして仕事に気が入らなかったという。午前8時から12時までの尿について、17-KGS, アドレナリン, ノルアドレナリン及び5-HIAA排泄量を測定した。

その結果、平均値そのものはいずれの項目についても、第1日目と第2日目の間及び、各グループの間にさしたる差は認められなかった。しかし、そのばらつきを示す変動係数をみると次のようなことがわかった。即ち、測定したほとんどすべての項目の変動係数は第1日目はB group(他作業の手伝い)の方がA group(通常の作業)より大きく、また各グループとも第2日目(ストライキの日)の方が第1日目(作業のみをした日)よりも大きい。

このように、通常の作業に従事している時は、各人が精神的、身体的にみて大体同じ状態にあるが、いったん作業が変わったりまたストライキなど正常でない状態におかれたりすると、精神的に興奮したり不安になったりまた逆に解放感を味わう人がでて、そのレベルが変わることを示すと思われる。

今後、更にこれらの stress indicator がどのような要因によって変動するかを検討する予定である。



## 電話交換機配線作業者の 17-KGS, カテコールアミンおよび 5-ヒドロキシインドール-3-酢酸の排泄について II

坂部 弘之, 守 和子, 小島 綾子  
柿崎 敏雄, 鷺田 昌久

て覚えてしまえば, その都度図面を見る必要がなく機械的に線付け出来る仕組みになっている。他方は一人一台の請負いによるもので線付けは複雑となり一つ一つ図面と照らし合わせながら線付けして行く必要がある。

両職場の女子作業より既婚者, 年齢26才以上のもの, 極端な遠距離通勤者および検査日に採尿不可能なものを除き乱数表により各々20名選んだ。しかし, 連続3日間(火曜-木曜)採尿出来たものは単純配線作業者19名(年齢16-24才), 複雑配線作業者15名(16-25才)であった。朝10時から12時までの2時間尿中の17-KGS, アドレナリン, ノルアドレナリンおよび5-ヒドロキシインドール-3-酢酸(5-HIAA)の排泄量を測定した。尚, 4日目, 5日目に各個人の面接を行なった。

四測定項目いずれも両職場で有意の差を認める事は出来なかった。上記のような指標ではこのような職場差はむしろ個人差の方が上まわるため出てこない。面接により単純配線においても, まとまった思考をする事は難しく, 断片的に雑多な事が頭に浮んで来る程度である事を知った。両グループ共高値を示すものがあるがこれは作業差によるよりは個人差によるものと推察される。

次に四測定項目のいずれかに高値を示す4名と平均的な値(高値又は低値を持たないもの)を示す6名について1ヶ月後連続2日間(水曜-木曜)同様の実験を行なった。

初回に高値を示した17-KGSの2例, ノルアドレナリンの1例, 5-HIAAの2例は2回目も高値を示した。アドレナリンについては, 初回3日間変動の比較的少なかったものに対してはその値を大体維持していた, 高値を示した2例は変動が大きかったが, 5日間ではその変動巾を更にひろげた。アドレナリンの高値は時々高値を示しているものと, 変動巾はひろいが, 常に高値を示しているものがあるように思われる。尚, 2種以上に高値を与えるものの中にはクレアチニン値の高いものもあり, 体格がその一つの因子になっているかも知れない。しかし, クレアチニン値で割っても尚高値を常時示すものについてはストレス等他の原因によるものと思われる。個人差については更に例数を増して検討したい。

## オートアナライザーによるカテコールアミンの定量について

小島 綾子, 守 和子

条件を常に厳密にしなければならぬ場合は, 自動的に試薬を混合し蛍光強度を記録するオートアナライザーが有用と思われる。

すでに Merrills はオートアナライザーで組織中のCAを定量しようと試みているが, 尿中CAの定量についての記載はない。著者も尿中CAをアルミナで精製後 Merrills の方法で測定してみたが, いくつかの難点があり routine work として使用することはできなかった。そこでそれらの点を検討し次の点を改良した結果, 大体使用にたえるようになった。

その一つは, CAをアルミナに吸着させた後酢酸で溶出するとCAと共に  $Al^{3+}$  がとけだす。この  $Al^{3+}$  が中性付近で徐々に  $Al(OH)_3$  を生成し, dialyzer の membrane につまり, 測定値の再現性を悪くする。しかし,  $Al^{3+}$  は, オキシン酸の存在下では中性付近でも水酸化物を生じないので, 酢酸溶出液にクエン酸を少量加えたところ, 再現性もよくなり, また, クエン酸を加えたことによって支障をきたすようなこともなかった。

次に, Merrills はアドレナリン(Aと略す)とノルアドレナリン(NAと略す)とを分別定量するために, 2種の還元剤—アスコルビン酸とチオグリコール酸—を用いているが, これを尿中CAの定量に用いるとAがマイナスの値となる場合があり, 少なくとも還元剤としてチオグリコール酸を用いる場合には内部基準を用いないと正確な値が得られないようである。そこで, NAとAとは励起スペクトル及び蛍光スペクトルがわずかに異なるので, 還元剤はアスコルビン酸のみとし, 2種のフィルター(励起: 405 m $\mu$ , 蛍光: 490 m $\mu$ , と, 励起: 436 m $\mu$ , 蛍光: 520 m $\mu$ )を用

単純作業が徐々に機械化されつつある現在, より多く知能を必要とし, 機械化しにくい作業の問題がクローズアップしてきた。

某通信機製造会社ではクロスバー電話交換機配線作業を二つの方法によって行なっている。一つは流れ作業の一種で個人の受持ちはごく限られた部分であり, 最初図面を見

いたところ, 値がマイナスになるようなことはなく, 内部基準を用いる必要もなかった。

以上のように改良した方法と, 従来一番よく用いられている Euler-Lishajks 法とを比較すると, 蛍光強度のよみそのものの再現性は両方法とも同じ位であるが, 同一試料を測定すると, そのNA値, A値は厳密には一致しない。これは, 2つの方法が原理的には同じでありながら, なお微細な点で異なるため, 厳密には同じ物質を測定していないことによると推察される。しかし, NAもAもともに, 両方法の測定値は有意な相関関係があり, 約60試料を両方法で測定したところ, 回帰線は,  $NA : y = 1.14x + 1.8$ ,  $A : y' = 0.91x' + 8.9$  ( $y, y'$ : オートアナライザーによる測定値,  $x, x'$ : Euler-Lishajko 法による測定値, いずれも10~100 ng/mlの範囲内)であった。なお, この2つの方法のいずれが真の値に近いかについては, まだ検討の余地があると思われる。

## 振動の人体生理機能に及ぼす影響について

(第2報)

守 和子, 加藤 寿一, 小島 綾子  
柿崎 敏雄, 鷺田 昌久

都市公害に見られるような弱い振動の生体に及ぼす影響を, 特に副腎髄質及び皮質機能の変化から調べた。

男子被験者(平均年齢, 24才)29名を用い椅坐位の restrained および relaxed posture で振動周波数20 cps, 片振巾0.1 mm (最大加速度約0.16 g)の正弦波垂直振動を全身に1時間負荷し, その前後の安静期と比較した。また, 同じ姿勢で振動を負荷しなかった対照群との比較も行なった。生体反応の parameter としては前報の中より血中及び尿中副腎皮質ホルモン, 尿中カテコールアミン, 心拍数及び心拍間隔時間を選んだ。

restrained posture で加振した場合, 尿中アドレナリン, ノルアドレナリン, 血中11-OHCSは有意に増加し, 尿中17-KGSはやや増加の傾向を示した。しかし, 副腎髄質および皮質ホルモンの増加は対照群についても同様に観察された。relaxed posture で加振した場合はアドレナリンのみ有意の増加が見られた。ノルアドレナリン, 11-OHCS, 17-KGSも増加の傾向にあるが顕著ではない。しかし, これらも対照群との差は認められなかった。心拍数は振動により影響を受けるが restrained posture の時, 特に著しい。restrained posture において心拍リズムをあらゆる変動係数の振動負荷直後の減少, また, 一定時間経過後の回復は有意である。relaxed posture では変化は顕著ではない。

relaxed posture で振動を負荷しない対照群にも尿中アドレナリンの増加が認められたという事実は被験者の keyed up された被験者意識を反映したものである。実験の安静時レベルが実験第二, 第三日目に比して第一日目の高い事からもこのことは裏付けられる。尿中ノルアドレナリン及び血中11-OHCSは keyed up に対応してわずかに増加するが, 更に, restrained posture の影響によってかなり増加する事がわかった。

このように keyed up された被験者では, この実験のような弱い振動負荷による副腎髄質及び皮質の機能の昂進は著しいものではないと推察される。

restrained posture で振動負荷時に, 同時に85フォンのwhite noiseを負荷してみたが, 特に騒音の影響を分離することは出来なかった。

## 石英粒子による貪食細胞の障害機作について

1.  $C^{14}$ -ロイシン,  $C^{14}$ -パルミチン酸の取込みを中心として

興 貴美子, 安川美恵子, 播磨 勝子

をすすめた。

先年度の研究によって, ラッチ腹腔内単核細胞蛋白に対する  $C^{14}$ -グリシン又は  $C^{14}$ -ロイシンの取込みは, 石英によって他の細胞機能即ち, 解糖, 呼吸系の障害より著しく早く障害作用を現わすことを証明したが, この障害作用が, 石英の細胞への貪食の以前におこるかどうかという点と, 蛋白合成系に特異的な障害であるかという点について考察

第一の点を解明するためには, 細胞への石英の貪食状態を位相差顕微鏡でかんさつすると, 粒子の細胞への貪食は, 石英添加後5分頃から認められ, 15~20分後で最高に達する事が認められるので, この時間までにおこる  $C^{14}$ -ロイシンの取込みの低下について検討した。結果は,  $C^{14}$ -ロイシンの取込みの低下は, 石英添加後, 3分, 5分というような短時間の作用ですでに明瞭にみられる事が判った。そして貪食が最高に達する20分後においても, 石英添加群と対照群との取込みの比率は略等しかった。石英添加後60分以後においては,  $C^{14}$ -ロイシンの取込みは殆ど進行しないので, 対照群との比率は低下してくるが, 少なくとも3分とか, 5分というような作用時間で抑制作用がみられる事, 又石英の貪食の進行に伴って取込みの割合が低下しない事から考えて, 石英は細胞膜に接する事によって, すで



に何らかの障害作用をのこすものであろうと考えられる。

又、この $C^{14}$ -ロイシンの取込み阻害が特異的であるかどうかを検討するために、 $C^{14}$ -パルミチン酸ソーダの細胞脂質への取込みについて検討した。結果は $C^{14}$ -パルミチン酸ソーダの細胞への取込み量は少ないが、呼吸、解糖系の障害に先立って明らかに低下を示す事が確められ、又 $C^{14}$ -グルコースの細胞内取込みも極めて早期に障害されている事が判明した。

即ち、石英は単核細胞の蛋白合成系自身を特異的に障害するとは考えにくく、石英と細胞が接触すると細胞膜に何らかの障害をひきおこし、この事が $C^{14}$ -アミノ酸、 $C^{14}$ -脂肪酸、 $C^{14}$ -グルコースの細胞内取込みを抑制するものと考えられ、又、石英は細胞に対して非常に早い時期に障害作用を及ぼす事が確められた。

## 石英粒子による貪食細胞の障害機作について

### 2. 酸性フォスファターゼ活性の石英による増強について

興 貴美子, 播磨 勝子, 坂部 弘之

この事、又、free の酵素活性に変化がなくても、細胞内酵素の局在に差のある可能性を考えて、フェニールリン酸ソーダを基質とする測定方法 (King & Armstrong 法) 及び、ニトロフェニールリン酸ソーダを基質とする測定法 (Bessey-Lowry-Brock 法) を用いて、石英添加による細胞の酸性フォスファターゼ活性の変動について検討を加えた。

得られた結果を総括すると、

- 1) 貪食細胞の acid-Pase 活性は、アルカリ処理石英の添加と共に、強い酵素活性の増強が見出された。この現象は、100 時間磨砕石英の添加ではおこらない。
- 2) アルカリ処理石英による acid-Pase 活性の増強は、添加粉末量と共に直線的に増強し、TTC 還元能の低下を強くおこす $0.5 \mu$ 以下の粉末の方が、 $0.5 \sim 2 \mu$ の粉末の添加より強い活性の増強をおこす。
- 3) 石英の他、クリストバライト、手すり石英、溶ゆう石英、微斜長石、らん晶石、電気石、タルク、トパツ、陽起石、絹雲母、アルミニウムの添加による acid-Pase 活性の増強度をみると TTC 還元能の低下からえられた毒性のつよいものほど、acid-Pase 活性の増強がおこっており、TTC 還元能からえられた毒性と acid-Pase 活性の増強の間には相関がある。
- 4) acid-Pase 活性が石英によって増強される時間は、きわめて短いと考えられ、増強は石英添加後3分後という測定時間においても明瞭にとらえられる。この時の pH は、4.9 である事、石英添加後短時間であることから考えて、石英の細胞への貪食は考えにくく本酵素も細胞と石英の接触によって増強化がおこると考えられる。
- 5) 他の lysosomal enzyme であるところの $\beta$ -グルクロニターゼ、カテプシンは石英添加によって acid-Pase 活性のような強い増強をおこさない。アルカリ性フォスファターゼは若干増強を示す。
- 6) これら石英による acid-Pase 活性の増強は、polyvinylpyridine-N-oxide の添加によって、完全に阻止される。石英と細胞を作用させて30分後に PVO を添加しても増強は殆ど阻止される。
- 7) 肝及び血清の acid-Pase 及び小麦より精製した acid-Pase は、石英によって変化をうけない。

尚、本酵素の増強の機序については種々検討を試みているが、 $C^{14}$ -ロイシンの取込阻止と共に、石英は細胞に作用後、きわめて短時間に変化を与える事が確認された。従来の研究からえられた成績、即ち、酸溶性ヌクレオチドの減少、TTC 還元能の低下が、呼吸解糖系の障害に先立って比較的早期におこる事からも、石英は接触により、細胞膜に何らかの変化を与え、その透過性を変化すると考えるならば、酸性フォスファターゼ活性の増強は基質の透過のためと考えられ従来の結果も統一的に理解しうると考える。

## ニトログリコール中毒

長谷川弘道, 鶴田 寛, 佐藤 光男

昨年度の研究において、基質を $\beta$ -グリセロリン酸ソーダとする酸性フォスファターゼ活性について検討し、酸性フォスファターゼ活性を marker とする細胞の lysosome は、石英によって一次的な変化は受けないであろうという事を示唆した。しかし、 $\beta$ -グリセロリン酸ソーダに基質特異性をもつ酸性フォスファターゼは、前立腺以外には少ない

という事、又、free の酵素活性に変化がなくても、細胞内酵素の局在に差のある可能性を考えて、フェニールリン酸ソーダを基質とする測定方法 (King & Armstrong 法) 及び、ニトロフェニールリン酸ソーダを基質とする測定法 (Bessey-Lowry-Brock 法) を用いて、石英添加による細胞の酸性フォスファターゼ活性の変動について検討を加えた。

得られた結果を総括すると、

- 1) 貪食細胞の acid-Pase 活性は、アルカリ処理石英の添加と共に、強い酵素活性の増強が見出された。この現象は、100 時間磨砕石英の添加ではおこらない。
- 2) アルカリ処理石英による acid-Pase 活性の増強は、添加粉末量と共に直線的に増強し、TTC 還元能の低下を強くおこす $0.5 \mu$ 以下の粉末の方が、 $0.5 \sim 2 \mu$ の粉末の添加より強い活性の増強をおこす。
- 3) 石英の他、クリストバライト、手すり石英、溶ゆう石英、微斜長石、らん晶石、電気石、タルク、トパツ、陽起石、絹雲母、アルミニウムの添加による acid-Pase 活性の増強度をみると TTC 還元能の低下からえられた毒性のつよいものほど、acid-Pase 活性の増強がおこっており、TTC 還元能からえられた毒性と acid-Pase 活性の増強の間には相関がある。
- 4) acid-Pase 活性が石英によって増強される時間は、きわめて短いと考えられ、増強は石英添加後3分後という測定時間においても明瞭にとらえられる。この時の pH は、4.9 である事、石英添加後短時間であることから考えて、石英の細胞への貪食は考えにくく本酵素も細胞と石英の接触によって増強化がおこると考えられる。
- 5) 他の lysosomal enzyme であるところの $\beta$ -グルクロニターゼ、カテプシンは石英添加によって acid-Pase 活性のような強い増強をおこさない。アルカリ性フォスファターゼは若干増強を示す。
- 6) これら石英による acid-Pase 活性の増強は、polyvinylpyridine-N-oxide の添加によって、完全に阻止される。石英と細胞を作用させて30分後に PVO を添加しても増強は殆ど阻止される。
- 7) 肝及び血清の acid-Pase 及び小麦より精製した acid-Pase は、石英によって変化をうけない。

尚、本酵素の増強の機序については種々検討を試みているが、 $C^{14}$ -ロイシンの取込阻止と共に、石英は細胞に作用後、きわめて短時間に変化を与える事が確認された。従来の研究からえられた成績、即ち、酸溶性ヌクレオチドの減少、TTC 還元能の低下が、呼吸解糖系の障害に先立って比較的早期におこる事からも、石英は接触により、細胞膜に何らかの変化を与え、その透過性を変化すると考えるならば、酸性フォスファターゼ活性の増強は基質の透過のためと考えられ従来の結果も統一的に理解しうると考える。

研究目標 コトログリコールによる中毒機作を実験および調査により解明する。

研究方法 筋、脳ならびに神経筋接合部におよぼすニトログリコール (N/g) の作用を、解体した系についてしらべ、これを再構成し、N/g の生体に及ぼす作用を推定し、

この推定を更に生体系について確める方法をとった。

研究経過 ヘモグロビンと N/g との反応、あるいは新しく見出された N/g 分解酵素の性質、あるいはこれらの結果を適用して得られた N/g 製造、取扱いに従事する作業者の調査結果などはすでに一部は発表した。本年度は脳に及ぼす影響を研究し、脳皮質切片を用いて電気刺激時の酸素吸収量の変化をしらべ、N/g によって神経細胞の刺激感受性が低下せしめられることがわかった。この原因として、N/g が神経細胞膜を攻撃して、その静止膜電位を増大せしめるか、または刺激時の $Na^+$ 、 $K^+$ 透過性に抵抗するかのいずれかが考えられる。生体の脳にもこうした現象が起っているのではないか。N/g 中毒モルモット脳中の ATP 量の増大はこの1つの傍証であろう。この点は目下研究中である。

一方、筋に及ぼす N/g の影響は、もちろん筋線維を使って考究することが望ましいが、しかしこの方法では20%程度の変化を見付けることがむずかしい。そこで抽出したアクトミオシンについて、試験管内での筋肉収縮の現象と考えられている ATP による超沈澱および反応初期の ATP の爆発的分解 (薬剤によりこれを抑えると超沈澱は起らない) に及ぼす N/g の影響をしらべ、その結果、筋肉の収縮力は N/g と接触初期には低下するが、数時間触れ合っていると、逆に正常よりも20%近く増強されるものと推察した。もちろん更に筋の小胞体の $Ca^{++}$ 結合能におよぼす $NO_3^-$ の作用も考慮中である。現在は神経筋接合部に及ぼす N/g の作用を研究中である。

## ニトログリコール中毒に対する銅の効果

吉川 博, 栗盛 静江

銅の投与量を0.1, 0.5, 及び1.0 mg/kg の3つにわけ、各群10匹宛のマウスに600 mg/kg の Ng とともに連日皮下注射し、銅の延命効果を銅の投与量から検討した。Ng 単独投与群では9日間投与で全部死亡したが、銅の0.1 mg/kg 併用群も大体 Ng 単独投与群と同じ死亡曲線を示し、銅の効果はみられなかった。銅の0.5 mg/kg 投与群では同期間に6匹が生残り、1.0 mg/kg 併用群では8匹が生残り、0.5 mg/kg 以上の銅投与では有効であることを認めた。又、銅蛋白であるセルロプラスミンにも銅と同じ効果があるか否かを検討したが、セルロプラスミン併用群にやや致死時間の延長を認めたが、銅に比して効果はかなり弱い。

Ng の100 mg/kg を2週間毎日マウスの皮下投与した後、2日間 Ng の投与を止めておくと、アドレナリンに対する感受性が著しく亢進することは前年度に報告したが、100 mg/kg の Ng と同時に1 mg/kg の銅を連日併用投与しておくと、このアドレナリンに対する感受性の亢進は認められず、Ng によって引起される生体内でのアドレナリンに対する感受性亢進の状態は、銅の併用によって抑制されるものと考えられる。なお、この銅のアドレナリンに対する感受性亢進の抑制作用は、1回の1 mg/kg 銅の投与ではみられず、少なくとも4日間連日銅を併用投与しなければこの抑制作用は引き起されない。

以上の事実から、Ng 中毒に対する銅の作用機序の解明は、そのまま Ng 中毒発生機構の解明に役立ち、又、Ng 中毒の医学的予防方法の糸口を引出すものとする。これらの点については目下検討中である。

## 血液中の硝酸塩の定量法について

鶴田 寛, 佐藤 光男, 長谷川弘道

研究目的—ダイナマイト製造工場の従業員において、血液中に侵入した N/g は血球中の酵素、及びヘモグロビンによって分解され、 $NO_3^-$ を生成する。したがって、血液中に増加した $NO_3^-$ 量を定量することにより、N/g の体内侵入量を推定することができる。

研究経過—溶液中の硝酸塩の比色量法には $NO_3^-$ を直接

測定する方法と $NO_3^-$ を還元し、生じた $NO_2^-$ を測定する方法の2つが考えられる。

(1)  $NO_3^-$ を直接比色定量する方法

Diphenylbenzene 法, 2,4-Xylenol 法, Brucine 法, Chromotropic acid 法, 1-Aminopyrene 法等がすでに報告されているが、蛋白を含まない水溶液についてのものであり、ただちに生体には適用できない。

私共が開発した方法は3% TCA を除タンパク剤として使用する Brucine 法であるが、偶然の事から、3% TCA



の代りに4% HClO<sub>4</sub>を除タンパク剤として使用することにより、測定感度が2倍に上昇することがわかった。

#### 改良 Brucine 法

0.5 ml 血液

↓ 6.1 ml 脱イオン水

↓ 0.4 ml 70% HClO<sub>4</sub>

↓ 遠心 15,000 r.p.m. 5分

上澄 5 ml

↓ 2 ml 5% Brucine

↓ 氷冷

↓ 5 ml 冷 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

↓ 85°C, 25分

↓ 室温

405 m $\mu$  にて比色定量

#### (2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を NO<sub>2</sub><sup>-</sup> に還元する方法

亜鉛, Hydrazine, Cadmium Amalgam 等の還元剤を用いる方法と、細菌に含まれる硝酸還元酵素を用いる方法とがある。

最近、A. Henriksen が Hydrazine を還元剤に利用して、Auto-analyzer を用いて多数のサンプルを処理する方法を発表したが、水または海水に適用されるものであり、生体にはすぐ適用出来なかった。そこで私共は種々の反応条件を検討した結果、次の方法により血液中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を定量する改良法をみつけた。

0.2 ml 血液

↓ 4 ml 脱イオン水

↓ 0.1 ml 70% HClO<sub>4</sub>

(1滴づつ攪拌しながら滴下)

↓ 遠心 15,000 r.p.m. 5分

上澄 3 ml

↓ 30% NaOH で pH を約 11.0 にする

↓ 0.5 ml 0.1 M phenol 水溶液

↓ NaOH と HClO<sub>4</sub> にて pH 9.4 にする

↓ 0.5 ml Hydrazine 溶液

(1.0 g Hydrazine + 0.122 g CuSO<sub>4</sub>/lit H<sub>2</sub>O)

↓ 70°C, 30分

↓ 0.5 ml 24% アセトン水溶液

↓ 70°C, 5分後水冷

↓ 0.5 ml スルファニル酸水溶液

(1.2 g スルファニル酸 + 55.5 ml HCl/lit H<sub>2</sub>O)

↓ 0.5 ml  $\alpha$ -ナフチルアミン水溶液

(0.9 g  $\alpha$ -ナフチルアミン + 2.4 ml HCl/lit H<sub>2</sub>O)

↓ 0.5 ml 酢酸ソーダ水溶液

(86 g 酢酸ソーダ/lit H<sub>2</sub>O)

↓ 70°C, 5分後水冷

520 m $\mu$  にて比色定量

なお NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は血球中にその大部分が含まれ、血清中には極く僅かである。そして、血球中に存在する NO<sub>3</sub><sup>-</sup> はその殆んどが、ヘモグロビンと結合して存在する。

## カドミウム中毒と糖尿

カドミウム中毒の一つの特徴は蛋白尿であるが、糖尿を認めている報告もある。私共はカドミウム中毒の実験中に蛋白尿と同時に糖尿をも認めたので、カドミウム中毒時の尿中の蛋白と糖の出現を経時的に追及し、その関係を検討した。

吉川 博, 栗盛 静江

実験には塩化カドミウム (CdCl<sub>2</sub>)、ステアリン酸カドミウム (Cd St)、カドミウム EDTA (Cd EDTA) の3カドミウム化合物を用い、カドミウムとして 2 mg/kg を毎日

ICR 雄マウスの皮下に注射し、35日間観察した。尿中蛋白と糖の検出は、マウスを清浄なガラス板の上に放尿させ、ウリスティックを用いて測定した。

各 Cd 化合物投与によるマウスの体重は、CdCl<sub>2</sub> と CdSt、投与群では対照群に比し体重の増加はおそく、20日目頃からは減少の傾向を示す。Cd EDTA 投与群は対照群と大体同じ体重の増加を示している。貧血は CdCl<sub>2</sub> と CdSt 群においては投与20日間ですでに著明にみられるが、Cd EDTA 投与群では20日間では正常の血液像を示しているが、35日間投与で貧血を認めた。臓器重量では CdCl<sub>2</sub> 投与群は肺、肝、腎、脾、の重量増加と睪丸重量の減少を認め、CdSt 投与群では睪丸重量は正常と同じであるが、他臓器重量は CdCl<sub>2</sub> と大体同じ傾向を示す。Cd EDTA 投与群では前2者に比しその程度は弱いが肝、腎、脾の重量増加が認められた。

尿中蛋白と糖の出現は、両者ともに CdCl<sub>2</sub>、CdSt 投与群ともに14日目頃から陽性にみられ、両者は大体同時期に出現し、その陽性程度も同じようである。Cd EDTA 投与群でも28日目頃から陽性になり、蛋白と糖の出現程度も大体平行する。なお、中毒マウスにおいて蛋白尿のみを認める場合はあるが、糖尿を示して蛋白尿を認めないものはみられなかった。又蛋白尿と糖尿は Cd 投与によって経時的に増強するものではなく、日によって変動を示すが、蛋白尿と糖尿の出現時期は一致している。

以上の結果から、Cd 中毒では明らかに蛋白尿を認めたが、同時に糖尿を認め、その排泄強度も大体平行することが認められた。なお Cd 中毒時の糖尿の出現は、Cd 中毒家兎の蛋白、糖尿出現時に血糖を測定したが、血糖の増加が認められない点から考えて、腎臓機能障害によるものと考えられる。又 Cd EDTA でも長期投与においては蛋白尿、糖尿が認められ、且つ貧血が伴う点から見て、Cd 中毒に Cd EDTA を治療剤として長期に使用することはさけるべきであろうと考える。

## Phthalodinitrile と Tetrachlorophthalodinitrile の各異性体の LD<sub>50</sub> の比較

前年度において o-Phthalodinitrile (o-PDN) と o-Tetrachlorophthalodinitrile (o-TCPN) の毒性について検討したが、これらの異性体である m-PDN が合成樹脂に、m-TCPN が農薬として利用されてきており、これら PDN と TCPN の産業上の用途が開発されてきている。そこで PDN と TCPN の各異性体の急性毒性を LD<sub>50</sub> から比較

吉川 博, 河合 清之, 栗盛 静江  
清水 聰子, 小西 紀子

検討した。

マウスを用いた腹腔内投与による LD<sub>50</sub> は、

	LD <sub>50</sub>		LD <sub>50</sub>
o-PDN	34.5 mg/kg	o-TCPN	66.4 mg/kg
m-PDN	481.3 mg/kg	m-TCPN	2.5 mg/kg
p-PDN	698.6 mg/kg	p-TCPN	1581.3 mg/kg

で、異性体間の LD<sub>50</sub> に著しい差異が認められた。

なお、マウスの中毒時の症状は、o-PDN では投与後5~30分で突然尾を立て、鳴きながら全身痙攣を起し、鎮静時期を置きこの特異な症状を数度繰返し、死亡するものは数時間以内で死亡する。m-PDN では o-PDN の場合と同じ全身痙攣を起すが、その程度は弱く、挙尾反応は認められない。p-PDN では全身痙攣その他の特異な症状は全く示めさず、鎮静状態のまま衰弱してゆく。TCPN 投与マウスでは各異性体とも投与後鎮静状態を呈しているが、m-TCPN では鎮静状態に入る前5~10分間位腹部を陥凹させ後肢を時々伸ばしている。p-TCPN では投与後3~4日目頃から著明な腹水の貯溜が認められる。

以上の結果から、PDN と TCPN の異性体間には、毒性に著しい相違のあることが認められた。



## o-Phthalodinitrile 中毒の発生機構に 対する 2, 3 の検討

吉川 博, 栗盛 静江

れないので, o-PDN の毒作用は o-PDN 自身又はその代謝産物によるものと考えられる。

そこで, マウスをフェノバルビタールで前処置し, 肝臓ミクロゾームの薬物代謝酵素の生合成を亢進させた状態にしておいて, o-PDN 投与による死亡状況を観察した。未処置のマウスに 60 mg/kg の o-PDN を皮下注射すると, 10匹中 2匹は 1 時間以内, 4匹が 2 時間, 2匹が 4 時間, 2匹が 5 時間で死亡するが, 一方, フェノバルビタール前処置マウスでは, 10匹中 7匹が 30分以内に死亡し, 2 時間で全部が死亡する。即ち, フェノバルビタール前処置マウスでは, o-PDN の毒性が未処置マウスの場合より増強されることを示している。この現象を誘導現象として考えると, o-PDN が肝ミクロゾームの薬物代謝酵素によって代謝され, o-PDN よりも更に毒性の強い物質が生じている可能性を示している。

o-PDN は中枢神経毒と考えられるが, 中毒発生機構を病理像から解明することは今日必ずしも容易ではない。そこで, o-PDN の作用と拮抗作用をもつ薬剤を検討し, この薬剤の薬効の面から o-PDN の中毒作用を考察することでも, 中毒発生機構の解明の一つの方法と考え, 各種薬剤との拮抗作用を検討した。使用した薬剤はカテコールアミン, アセチルコリン, メタコリン, アセタゾールアミド, 及びピリドキシンである。実験方法は薬剤を投与した後, o-PDN を投与して死亡率を観察した。その結果, o-PDN による死亡を阻止する作用をもつ薬剤はアセチルコリン, メタコリン, 及びアセタゾールアミドであった。この原因については目下検討中である。

## n-Butylpyrrolidine 中毒の研究 (1)

吉川 博, 河合 清之, 栗盛 静江  
清水 聡子, 小西 紀子

で, n-BP は比較的毒性の強い物質である。又, マウスの背部に n-BP の原液を塗布すると, 0.03 cc で全例が死亡し, 0.015 cc でも死亡例がみられる。即ち, 経皮浸入も容易に起りうる物質であると共に, これを 60 kg の体重の人間で換算すると 45~60 cc の n-BP が皮膚に附着した場合に死亡が起りうる計算になる。これらの結果から, n-BP は生体の如何なる部位からも容易に吸収され, 且つ, 急性毒性の強い物質であると云える。

n-BP の蓄積作用及び連日曝露による影響を検討するために, n-BP の 4, 8, 及び 20 mg/kg をそれぞれ 10匹宛のマウスに約 30日間毎日腹腔内投与を行った。これらのマウスは何等の異常症状も認められず, 体重も正常マウスと同じ増加を示し, 貧血も認められず, 病理組織学的検索においても中毒を思わせる異常所見は認められなかった。即ち, n-BP には蓄積作用はなく, 慢性中毒は比較的起りにくい物質と考えられる。

以上の結果から, 産業現場での中毒防止対策としては, 慢性曝露の防止対策と共に, とくに急性大量曝露阻止に対して十分な予防対策がとられるべきであると考えられる。

n-BP の中毒発生機構や代謝過程は全く不明であるので, この点について 2, 3 の検討を行った。フェノバルビタールで前処置したマウスは, 未処置のマウスに比較して, n-BP 投与による死亡率が著しく低下する。このことは n-BP が肝ミクロゾームの薬物代謝酵素によって代謝され解毒されることと, n-BP の毒性は n-BP それ自身によって引き起こされることを示唆している。

急性 n-BP 中毒に対する薬剤の効果については, アセタゾールアミド又はピリドキシンを併用することにより, n-BP による死亡率を低下させうることを認めた。即ち, これらの薬剤は n-BP の有害作用を抑制する効果がある。

o-Phthalodinitrile (o-PDN) は, この化合物の製造に従事する労働者にテンカン様発作を起させる物質である。しかし, 中毒発生機構も, 体内での代謝経路も不明であるので, これらの点について検討した。

o-PDN が生体内で CN<sup>-</sup> を放出するか否かについては前年度年報にて報告した如く, CN<sup>-</sup> の放出は殆んどみられないので, o-PDN の毒作用は o-PDN 自身又はその代謝産物によるものと考えられる。

某工場でドラムカン入りの n-Butylpyrrolidine (n-BP) を小容器にうつしかえる作業中に, 誤って半身に n-BP を浴び, 意識喪失とケイレンを起して 30分後に死亡した事故が発生した。しかし, n-BP の毒性については全く知られていないので, この毒性を検討した。

マウスを用いた LD<sub>50</sub> は,  
腹腔内注入 37.3 mg/kg  
皮下注射 56.8 mg/kg  
経口投与 51.1 mg/kg

## ハロゲン化炭化水素中毒の研究

### 四塩化炭素による肝細胞の壊死と 肝の脂肪化の機構について

#### A. 脊髓切断が四塩化炭素中毒肝の代謝及び 微細構造に与える影響—生化学的側面から—

清水 純孝, 長瀬千恵子

肝灌流法は肝に出入する体液の諸因子, すなわち血液量, 血液構成成分を一定としうる, 内分泌その他肝以外の諸要因の影響を除外できる, 経時的に採血できる等の利点があり肝臓の代謝実験に最近数年間ひろく用いられるようになった。ただ実験に多量の血液が必要とされること, 手術手技がやや複雑なこと等の制約がある。実験はラットに四塩化炭素を投与して 3 時間後灌流を開始し, 1-C<sup>14</sup>-palmitate-アルブミン複合を灌流液中に加えて, その血清及び肝脂質へのとりこみをみるのである。脂質は抽出後薄層クロマトグラフィーを用いて分離抽出し, ガスフローカウンターで放射能を測定する。薄層プレートからの脂質の回収率を上昇させるために種々検討し, 現在再現性の高い方法を用いることができるようになった。現在までにえられた結果では前年度の実験より推定されたように非手術, 脊髓切断ラットいづれをとわず四塩化炭素投与によって肝よりの中性脂肪分泌が低下することが示された。これは脂肪肝生成について血中脂酸濃度の高低が重要な意義をもっていることを意味している。

なお, 肝脂質中, 磷脂質への 1-C<sup>14</sup>-palmitate のとりこみと, 肝の微細構造の変化との間に関連があると思われる結果がえられており, この面を更に追究する予定である。

#### B. 副腎摘除及び低体温が四塩化炭素肝傷害に 与える影響

清水 純孝, 長瀬千恵子, 河合 清之  
清水 聡子, 小西 紀子

等の影響を検討した。

ラットの両側副腎を摘除したのちにレセルピン 2 mg/kg を隔日 3 回注射し, カテコールアミンをはらいだし, ついで四塩化炭素を投与, 20 時間後肝の組織像, 中性脂肪量, Ca 量を測定した。しかし, いづれも一定の傾向を示さずカテコールアミン分泌が肝傷害と密接な関係をもっているとは考えにくいと思われた。

低体温の実験は長時間低体温に保つための技術が未だ確立されていないが, 現在はフェノバルビタール注射, 又はエーテル麻醉後水中にて体温を 20°C 位迄低下させその後外気温 20°C に放置する方法を用いている。

四塩化炭素投与 20 時間後の肝組織像, 中性脂肪量, Ca 量の測定を行ったところ, Ca 蓄積, 肝細胞壊死は著明に抑制されるが, 脂肪肝生成には明らかな影響がなく脊髓切断実験と同様, 肝細胞傷害の解離がおこっていると考えられる。

今後, 脊髓切断と低体温法を組み合わせ四塩化炭素の肝細胞傷害作用の機構を毒素の代謝産物, 細胞内 free radical, lipid peroxide 産生等を指標として検索してゆく予定である。

#### C. 四塩化炭素中毒肝病変の形態学

河合 清之, 清水 純孝, 清水 聡子  
長瀬千恵子, 小西 紀子

前年度報告および本年度報告 A 項・B 項に記したごとき実験条件の下で, 四塩化炭素投与後 15 分から 44 時間までの間, 肝の急性病変の進展期を, 時間を追って検討した。

形態学的所見の細部にわたる記述は省略するが, 四塩化炭素投与によって惹起される肝細胞病変は, 投与直後から直に起ってくる第 1 期病変と, 投与後 4 時間前後から加わってくる第 2 期の病変とに分けて把握されるという結論に

前年度は主として肝の酵素活性, 蛋白合成, 肝及び血清脂質を検討し, 脊髓切断ラットでは肝細胞の壊死はおこらないが肝細胞小胞体の機能は無処置動物と同程度に低下することを明らかにした。この点に関連して, 小胞体機能が抑制されるのに何故肝に脂肪が蓄積しないのかという疑問が残ったので本年度は肝灌流法を用いて肝の脂肪代謝を追った。

四塩化炭素肝傷害がカテコールアミン過剰分泌を通じてひきおこされるという説については最近では否定的見解をとるものが多くなったようであり, 代りに Plaa らは脊髓切断等による肝傷害抑制はむしろそれによってもたらされる低体温によるものであるとしている。

我々はこの点を明らかにするために, 副腎摘除, 低体温

A 項, B 項に記した生化学的検索および抑制実験の成績を背景として, 四塩化炭素急性中毒における細胞性病変に就いて細胞病理形態学的な理解を深めるための検索を進めた。その第一歩として肝臓をえらび, 形態学的検索の方法としては電子顕微鏡による細胞微細構造の変化に重点を置いた。



達した。第1期病変の形態学的内容と第2次病変のそれとの間には明らかな差異がみとめられ、脊髓切断あるいは低温等の操作による抑制効果が著明に認められるのは、第2次病変に対してである。

第1期病変は細胞内小器官の分布配列の混乱、細胞基質の暗調あるいは明調化、滑面および粗面小胞体系の多彩な変化、ミトコンドリアの早期変化、ゴルジ装置の変化などとして把握されるが、これ等の第1次病変は四塩化炭素投与直後から急に発現し、4時間までの間に完成し、その後進展は停止するかあるいは軽快を示すかみえる。しかし一方病変がつよ時は、4時間前後の時限において既に細胞壊死を起しうるもので小索中間帯を中心として、散発的にみとめられる single cell necrosis としてみとめられる。

第2期病変は第1期病変を基盤として、細胞基質内への脂肪滴の出現、micro body の増加、ミトコンドリアの晚期変化、細胞基質の均質化と濃縮あるいは空胞化などが加わる。肝小葉周辺部の細胞群はその途中で病変の進行がとまり恢復にむかうが、小葉中心部の細胞群ではそのまま進行して壊死に陥り、定型的小葉中心性壊死を結果する。この第2期病変の進展速度はかなりゆるやかで、細胞の壊死が明らかとなるためには、少くとも20時間前後以上の時間が必要である。

以上のように、第1期病変と第2期病変を分けて考えることは、四塩化炭素急性中毒の病理を考える際に重要な観点で、急性死の直接死因である中枢神経系傷害を考える時は、中枢神経細胞における第1期病変の性質と特徴を検討することが最も重要であり、それは更に進んで四塩化炭素以外のハロゲン化炭化水素の中枢神経系病変を理解する手がかりを与えるものと考えられる。又一方急性四塩化炭素中毒の肝臓死あるいは亜急性中毒後の後遺症としての肝硬変を理解し処置するためには第2次病変の進展の検討に重点をおかねばならず、一旦急性中毒が起ってしまったあとの処理を考える時実際問題としては最も重要な観点となろう。

又詳細は省略するが、病変の内容を分析すれば、その中には四塩化炭素あるいはハロゲン化炭化水素に必ずしも特異的な病変ばかりでなく、広く他の種々の肝臓毒による急性肝傷害と共通した多くの病変を含んでおり、又一部にはアドレナリン等の生理的物質の過剰量投与の際にみられる肝変化と共通した病変も含まれている。こうした事実から示唆されることは、「各種の肝臓毒が、肝細胞を侵襲するメカニズムの中には、それ等諸物質に特有の作用機転のほかに、何等かの共通した要素があり、特に肝細胞を死に到らしめる主要機構に関連して重視されるべきである」という考えである。

以上の観点から更にそれ等の病変の発生のメカニズムを更に深く追求し、検索の範囲をひろげる予定である。

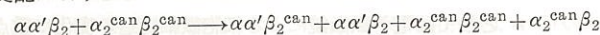
### 産業中毒におけるメトヘモグロビン生成機構

長谷川弘道、佐藤 光男、鶴田 寛

研究目標—ある種の産業中毒物質によるメトヘモグロビン (met Hb) の性質およびその生成機構を解明し、中毒機作の解明に資する。

研究方法—met Hb 生成の機構は大別して、ある物質が直接ヘム部に作用する場合と、タン白部分に作用して二次的にヘムの酸化を促す場合とがある。ここでは前者について速度論的に、また構造論的にしらべた。

研究経過—オキシヘモグロビン (HbO<sub>2</sub>) が赤血塩によって酸化されるとき、Hb 1分子に含まれる4個のヘムの酸化は段階的に起り、酸素飽和曲線のシグモイドの次数は逐次低下する。かつ、その構造は4個のヘムの酸化が進むにつれて段階的に変化することは、すでに吸収スペクトルの変化から推察した。しかも生成した met Hb は met Hb 含量50%のとき、すべての分子について Fe<sup>++</sup>ヘムと Fe<sup>+++</sup>ヘムの比は2:2であり、4:0, 3:1, 2:2……などのHb分子の混合物ではないことが、沔紙電気泳動実験から確かめられた。ヒトHb分子はそのペプチド鎖構成から、一般に α<sub>2</sub>β<sub>2</sub> と表現されるが、では最初に攻撃を受けてメト型ヘムに変るのは、α鎖に付いているヘムか、またはβ鎖に付いているヘムであるか。この点を確かめるために、イヌ血液 α<sub>2</sub><sup>can</sup>β<sub>2</sub><sup>can</sup> との交配法を用いた。もし最初に攻撃されるのがα鎖のヘムであるならば、ヒトHbは αα'β<sub>2</sub> (ただし α' はメトヘムを持つα鎖を示す) となり、α<sub>2</sub><sup>can</sup>β<sub>2</sub><sup>can</sup> との交配により



という4種のHbができる筈で、これを電気泳動法で分別すれば、最初に攻撃されるのが、α鎖か、またはβ鎖か決定できる筈である。実験の結果は、α鎖ヘムが最初に酸化されることがわかった。なほメト型ヘムの増加に伴うHb分子の構造変化をヘリックス含量の変化から調べると、メト型ヘムが形成するにつれてヘリックス含量は減少する。

### ガスクロマトグラフ法による水素結合の強さの測定 (その二)

左右田礼典

ガスクロマトグラフ法で得られる保持容量から水素結合の安定度常数を求めその温度変化から熱力学量を求める方法については昨年の年報に述べた通りであるが、今年度は固定相液体成分をノルマルヘキサデカンに陽子受容体化合物を溶解したものをを用いて実験を行なった。ノルマルヘキサデカンの沸点は充分高く固定相主成分として使用出来る。又構造が単純で水素結合をつくる能力は有していないから、これのみを固定相液体として測定した保持容量と、それに陽子受容体を一定量加えた液体で得られた保持容量との差は陽子供与体 (メタノール) と受容体との間の水素結合にもとづくものと考えられる。又今回の測定から、前回用いたベンジルジフェニルヤジオクチルフタレート固定相はそれ自身メタノールとの間に水素結合を弱いながら作っていることが示された。従って、これら両化合物を固定相溶媒として求めた保持容量の差と水素結合の強さの間に一次の関係を求めることは無理がある。今回は前の場合と同じく陽子受容体としてアセトフェノン、ベンゾフェノン、N, N ジメチルアニリン、N, N-ジメチルベンジルアミン、及び N, N ジメチルベンズアミドを用いた。更にベンジルジフェニル及びジオクチルフタレートもノルマンヘキサデカンに溶解した固定相も用いた。ノルマンヘキサデカンを約5%ダイアソリッドMに均一にさせたものを多量につくり、これに陽子受容体一定量を加えて充分乾燥したものを秤量してカラムに充填した。カラムはステンレス製、内径3mm、長さ1m、でキャリアーガスはヘリウム、これにメタノール飽和空気6μlを注入してクロマトグラムを得た。保持容量と安定度常数との間の関係は次の式で表わされた。

$$K = [(V_R \rho_0 / V_{R_0} \rho) - 1] / [A]$$

$$K_0' = K / \gamma_D$$

K は見かけの安定度常数、[A] は固定相液体中陽子受容体のモル分率、V<sub>R</sub>、V<sub>R0</sub> はその温度における保持容量、ρ、ρ<sub>0</sub> は固定相の密度である。V<sub>R0</sub>、ρ<sub>0</sub> はノルマルヘキサデカンのみの時の値を示す。又γ<sub>D</sub> は固定相中のメタノールの活量係数である。これは保持容量から計算された。このK<sub>0</sub>'の温度変化から熱力学量ΔH、ΔF、ΔSを求めた。ΔHはベンジルジフェニルの場合よりノルマルヘキサデカンの方が大きく得られた。又固定相の製法上の差、カラムエージング等による再現性の劣化等検討を要する点が残されたが、この方法は従来の分光学的方法で測定しにくかった弱い水素結合等の相互作用による錯体の安定度常数を求めるのによい方法と考えられる。以上詳細は昭和40年及び41年の2回日本化学会年會に報告した。

### カドミウムとギ酸の錯塩の安定度常数の測定

大島 茂、左右田礼典

産業中毒は生体における反応という点から中毒学の一つと考えられる。中毒物質は外界から生体構成膜を通して生体内に入り、生体物質と相互作用を行い、中毒の基点となることが多い。従って膜面透過は中毒学の一断面として重要な問題である。さて生体膜構成の主成分の一つは脂質である。脂質と種々の化合物との間の反応の研究は、膜透過の物理化学的機構を知る上で必要な手がかりである。この場合、脂質の構造とその反応性、又化合物の物理化学的特性との関連性を見出すことが系統的な研究で考えられる。そこでそのはじめとして、脂質構成単位にカルボキシル基を仮定し、それと金属との相互作用を、錯塩の安定度で代表し、両物質の構造との関連性から系統的に安定度を測定してゆくことにした。金属錯塩に関する研究は古くから多くの報告があるにもかかわらず、上記の目的からの要求を満足させ得るような系統的な報告が少なく、特にそれから求められるべき熱力学値が殆ど求められていない。今回は手をはじめとして、実験し易く、中毒物質との関連が付き、しかも構造が簡単という考え方から、カドミウムとギ酸との間の錯塩の安定度をポラログラフ法によって求めた。

試料は塩化カドミウム、ギ酸ナトリウム、これらを一定濃度にした混合水溶液のポラログラムを、pH及び温度一定で測定カドミウムの還元波の半波電位と拡散電流を求め、錯塩の安定度常数を計算した。支持電解質として塩化アンモンを約1Nの濃度で被検水溶液に加え、苛性ソーダでpHを調節した。得られた半波電位はpH≒8で(I) Cd<sup>++</sup> = 10<sup>-4</sup>M のみの場合 (II) それに7.5×10<sup>-3</sup>Mのギ酸ナトリウムが入っている場合につき温度25°Cから45°Cの範囲内で5°Cおきに測定された。(I)と(II)の同一温度での値から、Deford & Humeの導いた式を用いて1:1の錯塩の安定度を求めた。各温度での値を示すと、

$$K_1 = 88 (25^\circ); 45 (30^\circ); 28 (35^\circ); 21 (40^\circ); 12 (45^\circ) \text{ となった。}$$

Cd:HCoo が1:2, 1:3, 1:4の錯塩は今回の実験では濃度がうすく、1:1の錯塩に比してかなり濃度が低い



考えられ、これを計算に入れるとかえって誤差が大きいと推定されたので、求めなかった。K<sub>1</sub>の温度変化から求めた熱力学的量は以下のようであった。

$$\Delta H = -3.19 \text{ kcal/mol}, \Delta F = -2.65 \text{ kcal/mol} \text{ 及び } \Delta S = -1.81 \text{ e. u.}$$

今後更に系統的に実験を進め、脂肪酸の分子構造、金属の構造との関連性を求める予定である。

### 携帯用デジタル粉じん計の改良及びその特性について

興 重治, 鈴木 正一

前報でのべたようにA, S型の受光器では毎分当りの計数値Rと粉じん濃度Cとの間には

$$R = K\sigma \frac{C}{P} e^{-\theta \frac{C}{P}} \dots \dots \dots (1)$$

と云う関係があることをみいだした。P II型の受光器はA, S型のそれと幾何学的な構造が異っている。またP II型は特に労働環境中の粉じんを労働衛生の立場から測定するために設計されてあるので粉じん濃度を考える場合、粒径5μ以下の粒子についての較正を行った。粒子の色調, 比重, 分布の型等の異った粒子約10種類について測定をした結果計数率Rと濃度の間には(1)式とは異った型の式

$$R = KC_2 e^{-AP'} \dots \dots \dots (2)$$

を得た。ここにC<sub>2</sub>は粉じん濃度である。P'はA, S型の場合の(1)式中のPと同じものである。更に粒子の比重がわかっているときには次式により5μ以下の粒子の粉じん濃度C<sub>1</sub>を計算することができる。

$$C_1 = \frac{C_2}{1 + KP'\rho} \dots \dots \dots (3)$$

Kは常数であってこの値は器械によっては変らない。このようにしてデジタル粉じん計を用いて行った測定値Rから環境中の粉じん濃度, 5μ以下の粒子の濃度及び大凡の粒子の大きさが求められる。更に(2)式には(1)式にみられるσ(粉じんの光散乱係数)が入っていない。これはP II型の受光器では粉じんの色は殆んど感度に無関係なことを示している。

P II型の新しい改良点は以下の通りである。

- 1) 従来電源としてVM-1 (1.5V) 4本, 4AA (6V) 2本であった電池をVM-1, 6本とした。
- 2) 光源の自動調節回路を使用し, 測定の際光量を合わせる必要がないようにした。
- 3) P II型では計数器と計数率計を同時に使うことができなかったがこの点は同時測定ができるようにした。
- 4) 重量はP II型の1/2に又大きさは98程度まで小さくした。

### 放射性粉塵のサンプリング装置に関する研究

本間 克典

空気中の放射性粉塵をサンプリングする装置としては、現在、アスベスト・セルローズ製の濾紙が広く使用されている。

しかし、この濾紙は、放射性粉塵の測定について不都合な点を多く有している。即ち第一に粉塵の捕集率があまり高くないこと、第二に濾紙の繊維間にもぐり込んでしまった粉塵のため放射能が見かけ上低くなる等である。これら欠点を解するため、熱沈着方式を利用して新しい放射性粉塵用のサンプラーを試作した。

試作した装置の特徴は、熱沈着方式に加えて、慣性衝突効果により粉塵を金属板上又はガラス板上に捕集しようというため、加熱体と冷却体とを水平に設置したことである。

又、加熱体には新たな加熱方式を採用した。即ち発熱体そのまま加熱体となるガラスヒーターを用いたので、熱伝導による熱効率の低下も極めて少く、わずかな電力消費で充分高い効果を上げ得たと共に、直接加熱方式であるため、装置を小さくまとめることが出来た。又、一般に熱沈着方式では長時間、大容量のサンプリングが出来なかったが、

吸引口を四分割にして空気の流動抵抗を小さくしたため容易に空気を吸引出来るようにしたこと、更に、冷却装置を組込んだので、長時間動かしても、加熱体と冷却体の温度差が小さくなるという現象もなくなった。

この試作したサンプラーの粉塵捕集率は、吸引空気量が、1ℓ/min, 加熱体の温度300°C, 冷却体の温度40°Cの条件で、99.3±0.2%である。但し、捕集効率はデジタル粉塵計により、0.3μのカーボンブラック粒子を用いて測定された結果である。

捕集された粒子は、ガラス板上に直径30mm程の円形状に付着した。

従って、この新しいサンプラーを用いて放射性粉塵を捕集すれば、アスベスト・セルローズ濾紙での問題は解決される。

尚、粉塵はガラス板上に捕集されたままの状態、放射能計測ばかりでなく、X線解析法での試料にも使用することが出来るので、粉塵の結晶構造より物質組成をも知ることが出来るのである。

### 携帯用光電比色計の試作

興 重治

労働衛生では職業病や労働生理の研究の際しばしば現場で使用できる分光分析器を必要とすることがある。そしてこの目的のためには小型軽量で且つ大型のものと同等の精度をもっているものが望ましいのであるが従事このような目的のために充分満足されるような計器は開発されていない。このため現場で採取した試料は殆んどの場合研究室に

持帰って分析を行っていた。

このような計器の開発が遅れていることは主として受光器の性能によるもので感度の高い光電子増倍管等では高電圧を必要とするために、又セレン光電池では感度が低いために光源の電力使用量が大きくなるため小型の装置は設計できない。又小型で比較的感度の高いCdSセルでは広い範囲での直線性が保障されない。

デジタル粉じん計に用いられた光量測定回路はそのまま光電比色計に応用することができる。この方法では光電子増倍管の見掛けの感度を2~3桁高めることができるので、それだけ光量を小さくすることができるので光電子増倍管を用いた小型の光電比色計を設計することができる。

光電子増倍管を用いて小型光電比色計を試作した。主要な性能は以下の通りである。

1. 大きさは20cm×16cm×7cmである。
2. 電源は交流100V又はVM-2 6本で所要電力は、0.5Wである。
3. 使用キュベットは厚さ5mmから20mmまでのものが使用できる。
4. 通常的光電比色計ではフルスケールで吸光度0, スケール0で吸光度∞でこの間が対数目盛で目盛りされているため濃度が高くなると精度が悪くなる。これを改良するためにフルスケールを吸光度0.5にすることができるようにした。
5. CdSを用いた光量自動調節回路を用いたため0点のドリフトは殆んど認められない。
6. 測定波長範囲は350mμから650mμまでである。

### 低濃度ガス混合気流発生装置の検討

有藤平八郎, 左右田礼典

低濃度ガス混合気流発生装置は労働環境中の微量有害ガス測定の検量線作成, 有害ガスの動物実験あるいは防毒マスクの検定等にとって必要である。近年特にp.p.m.範囲の低濃度ガス混合気流発生装置が要求される様になった。そこでMc Kelvey, Hoelsherによって報告された低濃度ガス混合気流発生装置を作製し、この装置の検討を行なった。

装置は上方の混合フラスコ, キャピラリー, 下方の液体を入れるフラスコの三つの部分から成る。下方のフラスコ中で液体試料の飽和蒸気は拡散によってキャピラリーを通り、上方の混合フラスコへ導かれ、そこで一定流量の空気と混合される。蒸気がキャピラリーを通る拡散速度はつぎの式によって与えられる。

$$r \text{ (拡散速度)} = \frac{DPMA}{PTL} \ln \frac{P}{P-p} \dots \dots \dots (1)$$

但しD: 拡散係数, P: 全圧, M: 蒸気の分子量, R: 気体常数, T: 系の温度, AとL: キャピラリーの長さと同径, p: 試料の蒸気圧である。したがって所望する濃度は系の温度, キャピラリー特性(長さと同径), 稀釈用空気流量によって決定される。この装置の利点は長時間一定濃度の混合ガス気流を発生させ得ることにある。作製した低



濃度ガス混合気流発生装置の検量はガスクロマトグラフ法と分光光度法によって行なった。試料としてベンゼン、トルエンを用いた。静的方法で調製した既知濃度（5～40 p.p.m.）の標準試料で検量線を作り、本装置で得られた微量ガス混合空気の試料濃度（これは(1)式から計算で求めた）に対する検出装置の記録計の応答量と比較した。ガスクロマトグラフ法による検量結果では低濃度ガス混合気流装置から発生させた濃度は静的方法による濃度よりも約10%低い、しかし測定の精度、誤差を考慮に入れると、ほぼ等しいと言い得る。分光光度法による検量結果では前者は後者の約半分である。更に低濃度の空気流の調整、種々装置の改良を行なう予定である。

## フタロジニトリルの定量法

### 原 登

分析には比較的口径の大きな共栓試験管を用い、この中に粉末状の検体及びハイドロキノンを  $\text{con H}_2\text{SO}_4$  と共に置き、時々振盪しつつ  $145^\circ\text{C}$  に保持すればキニザリンが合成される。生成物は水を用いて分液漏斗に移し、ベンゼンでキニザリンを抽出する。水層とベンゼン層を分離するには遠心操作が必要である。キニザリンのベンゼン溶液は黄色を呈する。この溶液を  $\text{NaOH}$  水溶液で抽出すると、キニザリンはナトリウム塩となって水層に移り、層を紫色とする。黄色のベンゼン溶液も紫色の  $\text{NaOH}$  溶液も共にフタロジニトリルの比色定量に用いる事が出来、後者を用いた方が定量の感度は稍高い。

この分析方法は簡単であるが、反応条件によってキニザリンの収率が鋭敏に影響を受けるので、合成条件は厳しく規制する必要がある。試薬の配合率や反応時間等につき最良の条件を得るように実験を進めた。

反応は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  による縮合であるから、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の存在は不可欠であるが、多過ぎると却って収率は下る。ハイドロキノンのについても最適量が存在する。反応時間が少ないと合成は未完了であり、長過ぎるとハイドロキノンのスルホン化が進み過ぎてやはり収率が下る。ハイドロキノンはトリスルホン酸以上になると反応に与れなくなり、熱分解を受け、分解物はベンゼン抽出の時の妨害になったり、キニザリンと共沈澱を起したりして収率を低下させる。反応時間が大となったり、反応温度が更に高温となると、反応液は次第に粘調で発泡性を帯び、操作は困難となってくる。

結論として下の条件で行なったものが、収率が最も高く（約60%）、且安定である。

検体（フタロジニトリル含有）	0.1g以下
ハイドロキノロン	1.2g
$\text{con H}_2\text{SO}_4$	2.0 ml
反応時間	2.5 時間

$\text{NaOH}$  水溶液によるキニザリン抽出能力は、0.2～0.5 N が最大で、この範囲内では略一定しているから、操作には0.2 N 溶液を用いるのが好都合である。 $\text{NaOH}$  液の濃度が更に高くなると、キニザリンの沈澱が起って抽出は不可能となる。

この分析法によるフタロジニトリルの定量限界は略  $10\mu\text{g}$  である。

## 薄層クロマトグラフィーによる発癌性炭化水素の分離法の改良

### ——2相クロマトプレートの使用による試料塗布帯の縮小法の開発

鈴木 康友, 松下 秀鶴

工場および大気中の煤塵に含まれる発癌性炭化水素の分離定量を真空昇華抽出法——微量溶解法——薄層クロマトグラフィー——蛍光定量法の組合せにより、迅速かつ正確に行なう方法については既に報告した。このうち薄層クロマトグラフィーは従来行なわれていたカラムあるいはペーパークロマトグラフィーと比較して、分離能、検出感度および所要時間等の点で非常にすぐれている。ところで、薄層クロマトグラフィーでは原点における試料塗布面積が展開後の分離像の大きさに大きな影響を与える。それゆえ、良好な分離を得るためには試料塗布面積を小さくすることが不可欠な一因子であることは良く知られている。このことは煤塵からの抽出物のように多種の極微量の炭化水素を含む溶液を塗布する場合には、特に重要である。このため通常は少量ずつの溶液を塗布し乾燥した後また塗布するとい

最近フタロジニトリルを扱う工場の従業員に、これによる健康障害が屢々起っているのが、これに対処する第一段階として、純粋なフタロジニトリルの形で存在する場合の定量方法を考えてみた。合成塗装剤に含まれるフタル酸塩の定量は既に Swann 氏等によって研究されているが、その方法を殆んどそのまま利用出来る事が分った。

う煩雑な反復塗布操作を行ない、試料塗布面積の拡大を防いでいる。この操作を慎重に行なっても、1スポットに対し2～3  $\mu\text{l}$  の試料溶液を塗布すると、その大きさを直径3 mm 以下にするのは非常に困難である。この煩雑さを除去し、よりよい分離能を得るため、次の展開法（2相1次元展開法）を開発し、良好な結果を得た。

クロマトプレートとして、同一ガラス板上に性質の異なった2つの薄層（分薄層、試料塗布層）をコーティングする。これは筆者らが考案した2相用アプリケーションを用いて容易に行なえる。分離層には Silica Gel WOELM を、試料塗布層にはセルローズ粉末をコーティングした。厚さはどちらも  $300\mu$  とした。

活性化したクロマトプレートはデシケーター中で冷却した後、大気中に取り出し、速かに試料溶液を塗布した。試料としては、5種の炭化水素（アントラセン、ピレン、1,2-ベンツアントラセン、3,4-ベンツピレンおよび1,12-ベンツペリレン）の混合ベンゼン溶液を用いた。試料は CHROMATOCHARGER (CAMAG 製) により、長さ約7 cm の帯状に塗布された。その量は30  $\mu\text{l}$ 、帯の中は約12 mm であった。次に展開は、展開剤：n-ヘキサン——o-ジクロロベンゼン——ピリジン（10：1：0.5）を用いて上昇法により行なわれた。展開開始直後、塗布層上での物質は展開剤の先端とともに急速に上昇し、その帯巾は急激に細くなり、分離層へ巾1～2 mm の細い線状帯として移動した。その後分離層上での物質の移動は急に遅くなり、混合試料は次第に分離され、最後に細い帯状に分離された。この分離された各物質の帯の中を、試料塗布層を用いずに直接調整を分離層へ塗布し、展開、分離した各物質の帯の中と比較すると前者は後者の1/2～1/3に縮小された。

さらに、この2相1次元展開法を Sawicki らの分離法（吸着剤：Aluminium Oxide G, 展開剤：n-ペンタノーエーテル, 19：1）および Wieland らならびに Badger らの方法（吸着剤：アセチル化セルローズ, 展開剤：メタノール——エーテル——水, 4：4：1）に対して応用した結果、どちらも良好な成果が得られた。又試料塗布相にはセルローズ粉末あるいはギプス等の吸着力の弱いものが良い、なお筆者らおよび Sawicki らの方法では展開槽内の湿度が約20%（ $20^\circ\text{C}$ ）の下で展開を行なった。

結論として、2相1次元展開法では、試料塗布層上に塗布された試料はその面積あるいは帯の中とは殆んど無関係に細い線状となり分離層へ移動するため展開後分離された各物質のまとまりが良く、良好な分離を与えた。また、従来の煩雑な試料塗布操作を行なうことなく、多量の試料溶液を短時間に塗布できる。したがって、試料塗布時における活性化プレートの吸湿等の分離に悪影響を与える要因を少なくできる等多くの利点があることがわかった。

## 二相二次元薄層クロマトグラフィーの開発ならびにこれによる発癌性炭化水素の分離

松下 秀鶴, 鈴木 康友

筆者らはさきに発癌性炭化水素の分離法としてシリカゲル・ウェルム——（n-ヘキサン+o-ジクロロベンゼン+ピリジン）系を用いる薄層クロマトグラフ法を開発した。この方法は現在までに提出された各種薄層分離法のなかでもすぐれた部類に属するが、それでもなお、多種の発癌性炭化水素を同時に分離するには不完全性をまぬがれない。われわれはこの不完全性を取除き、極めて多種の化合物混合系を一時に完全に分離する方法について検討をすすめた結果、新しく二相二次元薄層クロマトグラフィーを開発することに成功した。

この方法は環空中浮遊煤塵等に含まれる極めて多種の発癌性炭化水素類の分離に威力を発揮することが分った。この方法の概略は次の通りである。

この方法の概略は次の通りである。

1) 薄層プレート；同一ガラスプレート（ $20\times 20\text{ cm}$ ）にアセチル化セルローズ層（ $16\times 20\text{ cm}$ ）とアルミナG層（ $4\times 20\text{ cm}$ ）の2薄層を約  $300\mu$  の厚さにコートする。この為、アプリケーションを新しく試作した。

2) 活性化と試料塗布；上記プレートは  $110^\circ\text{C}$ 、1時間加熱活性化後、相対湿度約20%に調整された試料塗布函に入れ、冷却後、試料を塗布する。塗布はアルミナG層に行なう。

3) 1次元展開；相対湿度約20%に調節された展開槽内で n-ヘキサン+エーテル（19：1 V/V）を用いて展開する。展開距離15 cm、時間約40分。展開終了後、プレートを取り出し、室温に2分間放置し、展開溶媒を蒸発させ、次の2次元展開槽に入れる。

4) 2次元展開；メタノール+エーテル+水（4：4：1 V/V）を展開溶媒とし、アセチル化セルローズ層上での分離を行なわせる。一次展開でアルミナ層上に分離した各スポットは上記展開溶媒により容易にアセチル化セルローズ層に小さなスポットとなつてうつされ、そこから分離をはじめる。展開距離は10 cm、これに要する時間は約60分であった。

5) 分離スポットの検出は  $366\text{ m}\mu$  光および  $253\text{ m}\mu$  光の両紫外線下の蛍光で行なう。通常  $366\text{ m}\mu$  光を用い、 $253\text{ m}\mu$  光は光分解を防ぐため短時間照射してクリセン等の検出にあてる。



以上の操作の結果、従来どの種の薄層クロマトグラフィーでも分離しなかった炭化水素混合物——アントラセン、フェナンスレン、ピレン、1,2-ベンツアントラセン、クリセン、1,2-ベンツピレン、3,4-ベンツピレン、ペリレン、3,4-ベンツフルオランセン、アンスアントレン、1,12-ベンツペリレン、1,2,5,6-ジベンツアントラセン、コローネンおよび3,4,9,10-ジベンツピレンの混合物——を極めて容易に分離しうようになった。

また、この方法を大気汚染物を真空昇華にかけて得た試料に適用した結果、約70種の物質群に分れることがわかった。現在までの所、これらの物質中にはまだ何であるか分っていないものが非常に多数ある。勿論、未発見の発癌性炭化水素が入っている可能性は非常に大きい。そこでわれわれはこの方法で分離された各物質の同定、定量を行ない新発癌性炭化水素の発見に力を注ぐべく努力している。

### 発癌性炭化水素の薄層クロマトグラフィーによる各種分離法の検討——展開槽内の湿度が分離におよぼす影響について

鈴木 康友, 松下 秀鶴

工場および大気中の煤塵等に含まれる発癌性炭化水素の分離定量法として、薄層クロマトグラフィーは近年大きな関心を寄せられるようになった。

現在、薄層クロマトグラフィーによる分離法は、既に筆者らが提案したものを含め数例報告されているが、分離におよぼす湿度の影響については筆者ら以外には言及していない。そこで、既報の各分離法に対する検討を展開槽内湿度との関連において行なった。

とりあげた分離法は Sawicki らの方法 (吸着媒: Aluminium Oxide G, 展開剤: n-ペンタン——エーテル, 19:1), Wettig の方法 (吸着媒: Silica Gel G, 展開剤: シクロヘキサン——ベンゼン, 4:1), Kucharczyk らの方法 (吸着媒: Silica Gel G, 展開剤: n-ヘキサン), Wieland らならびに Badger らの方法 (吸着媒: アセチル化セルローズ, 展開剤: メタノール——エーテル——水, 4:4:1) および筆者らの方法 (吸着媒: Silica Gel WOELM, 展開剤: n-ヘキサン——o-ジクロルベンゼン——ピリジン, 10:1:0.5) である。

展開は、上記の提案者が規定した条件で活性化したクロマトプレートをしリカゲルで除湿したスポッティングボックス中で冷却、試料溶液をスポッティングした後、湿度を調節した展開槽内で行なわれた。試料としては、6種の炭化水素 (アントラセン、ピレン、1,2-ベンツアントラセン、3,4-ベンツピレン、ペリレンおよび1,12-ベンツペリレン) の混合ベンゼン溶液を用いた。湿度の調節は塩 ( $\text{LiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の飽和溶液をあらかじめ槽内に放置することにより行なわれた。これらの塩の飽和溶液の与える平衡湿度は室温で 15, 20, 35, 44, 56 および 76% (相対湿度) であった。

吸着媒としてアセチル化セルローズを用いる Wieland らならびに Badger らの方法以外では、高湿度範囲では、各物質の Rf 値は大きく、分離は悪かった。又、低湿度範囲では、Rf 値は小さく、その差も少なく分離は好ましくなかった。これらの傾向は筆者ら以外の3方法では特に顕著であった。

Sawicki らの方法では、湿度 40 ないし 50% 以上の範囲では、各物質の Rf 値は互に接近し各スポットは連って分離されなかった。低湿度の範囲では、3,4-ベンツピレン、ペリレンおよび1,12-ベンツペリレン等の Rf 値の小さいものは分離は不良であった。各物質の Rf 値の差が比較的大なのは 20~35% の湿度範囲で展開したものであった。しかし、この間の Rf 値は略直線的に湿度の増加とともに上昇した。一方、Rf 値の上昇に伴って、展開後の各スポットの面積も著しく拡大した。この面積の拡大は主に展開方向への物質の拡がりとなって現われるため分離を一層悪化させた。要するにこの方法は湿度の変化に対し Rf 値および面積が著しく変化し、その結果分離を不安定にしているといえる。以上のことから、正確な展開を行なうには、必ず展開槽内の湿度を調節する必要がある。この湿度は 20% 付近である。しかし、この条件下でも、3,4-ベンツピレンはペリレンと分離せず、プレート上で両者を見わけることができない。工場および大気中の煤塵からの抽出物のようにさらに多種の炭化水素を含むものから 3,4-ベンツピレンを分離するためには、この方法はやや困難を伴うと思われる。

Wettig および Kucharczyk らの方法でも、同様に湿度により Rf 値の変化が見られた。これらの方法ではすべての湿度範囲で、各物質の分離は不良であり、実用に供するにはさらに多くの改良を加える必要がある。

筆者らの方法でも湿度の増加により Rf 値およびスポット面積の増大は見られたが、前記の3方法に比較してはるかに小さい。50~60% の高湿度範囲でもすべての炭化水素を分離することが可能である。しかし、20~35% の湿度範囲での展開が最も良好な分離を与えた。この湿度では Rf および面積の変化は殆んど見られなかった。特に Sawicki らの方法と比較して、3,4-ベンツピレンとペリレンが分離できること、同一量の物質のスポットの面積が  $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$  であるということは実用という立場から大きな利点であると思われる。

Wieland らならびに Badger らの方法については、薄層の吸湿度と分離度との関係を調べた。吸湿度の増加と

もに Rf 値はやや低下、分離は不良となった。この方法では、3,4-ベンツピレンは最も小さい Rf 値を示し、他の5種の炭化水素とは容易に分離されたが、アントラセン——1,12-ベンツペリレンおよびピレン——ペリレン——1,2-ベンツアントラセンの各グループは分離不可能であった。

以上、検討を行なった分離法のうち、実用に耐えるものとしては Sawicki ら、Wieland らならびに Bager らおよび筆者らの分離法である。Wieland らならびに Badger らの方法は 3,4-ベンツピレンのみの分離には適しているが、全般的に見ると筆者らの方法は多くの長所を有していることがわかった。

### ガスクロマトグラフ法による発癌性炭化水素の定量法

左右田礼典, 松下 秀鶴, 有藤平八郎

発癌性炭化水素の分析には種々の方法がある。そのうちガスクロマトグラフ法による分析は他の分析法と比較して分析に要する時間が著しく短縮されるという利点を持つので環気中浮遊煤塵に含まれる 3,4-ベンツピレンを含む多環芳香族炭化水素の分析をガスクロマトグラフによって行なう方法を検討した。これらの発癌性炭化水素は大気汚染物中に微量存在し、高沸点であるので、微量成分を検出できる水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (島津製 GC-1B 型) を使用し、また高温に耐え得る充填剤 SE-52, 8% w/diasolid H 525, 60~80 mesh を長さ 75 cm 内径 3 mm および長さ 150 cm 内径 3 mm のステンレススチール製U字管カラムに充填した分離カラムを使用し、キャリアーガスとして窒素を用いた。既知量のアントラセン、ピレン、クリセン、3,4-ベンツピレン、ペリレンを含むニトロメタン溶液を調整し、この溶液 1~3  $\mu\text{l}$  をマイクロシリンジでガスクロマトグラフに注入し分析した。その結果、保持時間はアントラセン、ピレン、クリセン、3,4-ベンツピレン、ペリレンの順に大きくなり、アントラセン、ピレン、クリセンのピークは完全に分離したが、あとの二つのピークは非常に近接した。最小検出量はクリセン、3,4-ベンツピレン、ペリレンで 0.5  $\mu\text{g}$ 、アントラセン、ピレンでは約 0.05  $\mu\text{g}$  であった。これらの値は現在までに報告された最小検出量よりかなり低いことが分った。以上の結果をもとにして分離理論段数をさらに増大させたカラムを用い、検出部に電子捕獲型検出器を用いるなどして、3,4-ベンツピレン等発癌性炭化水素の分離、検出能を増大させる方法を見いだすとともに、煩雑で時間のかかる大気汚染物中の発癌性炭化水素の分析前処理を真空昇華法等を用いて簡易化すべく研究を行なっている。これらの研究を総合すれば、ガスクロマトグラフ法による大気汚染物中の発癌性炭化水素の迅速定量法が確定されるであろう。

### 赤外線吸収スペクトルによる鉱物性粉塵の研究 (4)

混合層粘土鉱物について

林 久人, 生沼 郁 (東洋大)

鉱物性粉塵の定性定量をおこなう場合に、X線分析、示差熱分析とともに赤外線分析が有効であることが前年度の研究で明らかになった。前年度にひきつづき粘土鉱物の赤外線吸収スペクトルを測定し鉱物の定性定量の研究を行なった。現在まで化学組成の明らかな純粋な鉱物の赤外線吸収スペクトルの確実なデータは不足している。特に粘土鉱物は一つの鉱物種でも化学組成の変化により赤外線吸収スペクトルに変化があらわれる。また、二つの鉱物種の間種が多く存在する。この中間種に分類される混合層粘土鉱物の赤外線吸収スペクトルのデータが全くなかったので研究を行なった。

主要な粘土鉱物の大部分は層構造をもち、その層格子層内の原子配列の様式は近似している。それ故、2種またはそれ以上の層格子が平行に積み重なった配列構成が生じる。その層格子の重なり方により regular mixed layer, non regular mixed layer が出来る。混合層粘土の結晶構造は上述の通りであるが、その他の性質は構成する2種の粘土の層格子の何れとも一致しない。

我々はX線、示差熱、化学分析などの方法で詳素な研究がなされ、鉱物学的データの完全にそろった次の混合層粘土鉱物について研究した。illite-montmorillonite, pyrophyllite-montmorillonite, aluminian chlorite-montmorillonite kaolin-montmorillonite.

これらの混合層粘土鉱物の赤外線吸収スペクトルは各々の構成層格子の赤外線吸収スペクトルの重複したものである。特に aluminian chlorite (須藤石)-montmorillonite (tosudite) の赤外線吸収スペクトルは 700  $\text{cm}^{-1}$  付近に吸収があり、この tosudite の構成鉱物である緑泥石が須藤石であることを示し、X線、化学分析などの方法で推定していたことを確認した。また kaolin-montmorillonite, illite-montmorillonite ではX線分析では同定出来な



った構成鉱物の特性を明らかにした。

このように、これまで全く発表されていなかった混合層粘土鉱物の確実なデータが得られ、X線分析、化学分析で明らかに出来なかった構成層格子の詳細な性質を同定することが出来た。(American Mineralogist Vol. 50, No. 9, 1213—1227 に発表) このように赤外線分析はX線分析の結果と相補なって、少量の試料により比較的容易に鉱物性粉塵の定性定量をすることができる。

### エアロゾルの肺内沈着率に関する研究

野崎 互石, 坂部 弘之

光散乱式粒子濃度計の検出器はS/N比の許容出来るぎりぎりのところ迄感度を上げ10 mg/m<sup>3</sup>程度の粒子濃度で吸入実験が可能であるようにした。

吸入粒子の粒度を一桁下げ0.05ミクロンより1ミクロンまでの粒度を用い、この領域を研究の対象にした。

沈着率の算出は下記の通り、

$$(a) \text{ 全沈着率; } D(\%) = \left(1 - \frac{E_{con}}{I_{con}}\right) \times 100$$

(b) 部位別沈着率;

(i) nasal deposition; D<sub>nose</sub>-D<sub>mouth</sub>

(ii) upper respiratory deposition; 呼吸曲線初期の値より算出

(iii) pulmonary deposition; 呼吸曲線1周期の終端部を用いて算出

但 D; 沈着率 (%)

I<sub>con</sub>; 吸気中粒子濃度

E<sub>con</sub>; 呼気中粒子濃度

全沈着率は呼吸回数の遅い場合1ミクロン粒度で最も大きく60%以上を示し、0.1ミクロン粒度で最も少なく、それ以下の粒度では上昇の傾向がある。しかし呼吸回数の速い場合はこの傾向はみられず0.05ミクロンで最少値を示した。

部位別沈着率は鼻、気道、気腔の三つの部分に大きく分け、刻々吐出される呼気中炭酸ガス濃度と呼吸曲線、呼気中粒子濃度とを対照させて測定した。

鼻の沈着率は1ミクロン粒度の場合5~10%認められた。

また咽喉より終末気管支に至る8つの部分に於ける沈着を気道内沈着として扱った。これは呼気が始まってから炭酸ガスが吐出される迄の時間内に吐出された呼気中の粒子濃度より求めた。気道の沈着率は毎分10回呼吸の場合1ミクロン粒度で28%, 0.1ミクロン粒度で26%, 0.05ミクロン粒度で6%であった。気道の解剖学的容積は約250 cc, その管径は0.1 mmより30 mm迄の間に分布し、終末細気管支を除いては分岐が少ない。したがって管内の流速は非常に速く、われわれがこの実験に適用した呼吸状態では10 cm/secより200 cm/secの範囲内にあるものと推定される。この領域では完全に慣性による影響を受けているものと思われる。

呼吸細気管支より肺胞までの5つの領域を気腔内の沈着として扱った。ここの沈着率は全沈着率から鼻および気道の沈着率を差引いたものとして示される。気腔の沈着率は毎分10回呼吸の場合1ミクロン, 0.1ミクロン, 0.05ミクロンでそれぞれ36%, 25%, 37%であった。全肺容積の80%以上を占める気腔内の管径は非常に細く且つ分岐されている。管径は150ミクロンより500ミクロンの範囲に分布しており、管内の流速は2 cm/sec以下で大部分は静止しているとみてよい。この領域での粒子の沈着は拡散の影響を受けるため0.2 μm 粒度を沈着の最低値とし、それ以下の粒度では沈着率が上昇するはずであるが、われわれの実験では呼吸回数が遅い場合を除いては、この傾向は明確に示されず、この部値に於ても粒子の mass motion による影響を受けているものと思われる。

### 重油等の燃焼により発生する粒子状汚染物質に関する研究

坂部 弘之, 左右田礼典, 本間 克典

かにしようとするものである。

重油及び残渣油燃焼に際し、発生する大気汚染物質による健康障害は、四日市石油コンビナートに於いて、典型的に現われていると考えられる。

そこで、四日市磯津地区において、コンビナートより排出される汚染物質をカスケード・インパクトを用いて、金属薄膜上に捕集し電子顕微鏡にて調べた。

薄膜に用いた金属としては、Au, Ag, Cu, Cd, Zn, Fe, Al 及び C である。

その結果、多くの粒子状汚染物質が認められ、しかも、これ等の金属薄膜と反応し、極めて多様な形態をとるものと、影響を与えない炭素類粒子より成っていた。

しかし、C膜上に捕集された汚染粒子は、何ら、形態上での変化を示さなかった。

ところが、Cu膜上に捕集された粒子は、殊にCuの膜を形成する微細粒子と反応して、種々の形態をとり、しばしば同心円状に排列され、2・3層からなる異物質によって形成されていることを示した。

又、Ag, Fe 及び Al 等の薄膜は、汚染粒子の多くと反応し、特異な結晶学的変化を示した。更に、C膜上に採取された粒子に、電子顕微鏡内の真空状態で電子ビームを照射すると、核を残して蒸発する現象が認められた。

以上の電子顕微鏡的な形態変化より、重油燃焼にて発生した汚染粒子は、炭素粒子と固体及び液体状の有機硫黄化合物とからなると考えられるに至った。

更に、これ等の汚染粒子状物質の化学組成を同定する研究を進めるため、汚染物中の有機硫黄化合物をガスクロマトグラフで分析する方法を検討し、n-Hexane による抽出法が適当である事を認めた。

尚、実験室的な重油燃焼炉を作り、重油中に含まれる硫黄化合物の燃焼に際しての挙動を、燃焼条件をいろいろと変えたモデル実験によって調べる目的での研究を目下進めている。

### 産業における臭の研究 (1)

——各種嗅覚テスト法の検討——

松下 秀鶴, 有藤平八郎, 鈴木 康友  
左右田礼典

我々は臭の問題を各方面より究明する予定であるが、その第一歩として、嗅覚テストの簡易化について検討を加えた。

嗅覚テスト法として、Triangle 法, Series 法および鼻腔内臭気注入法の3法をとりあげ、20~23才の女性15人を被験者としてテストした。試験臭気としては d-カンファー, m-クレゾール, フェノール, アセトフェノン, n-ドデシルメルカプタン, シクロヘキサノール, スカトール, 四塩化炭素, リナリルアセテート, n-ヘプチルアルコールの10種である。試料の選定にあたっては臭の立体化学説に立脚した Amoore の臭分類法を考慮に入れた。臭気濃度の調節は流動パラフィンを用いる溶液希釈法を用いた。検査は臭感知の有無, 臭感知強度および臭の種類についてしらべた。

その結果、1) Triangle 法と Sgries 法との結果はかなりよい一致を示すことが分った。このことは労働者の嗅覚テストにもっとも簡便な Series テスト法が使用出来ることを意味する。2) 臭の感知強度と臭物質の溶液濃度の対数とはよい直線関係が成立することをすべての臭物質について見出した。3) 臭物質濃度と臭感知の頻度との関係を解析し、各物質に対し、PPT 50 (population perception threshold) を決定した。4) 臭の種類に対する感受性は個人によりかなりことなることを見出した。従って臭の種類は被験者を訓練しないかぎり一定の解答は得られないことが分った。5) 鼻腔内臭気注入法は Triangle 法や Series 法よりもっと厳密な嗅覚テスト法と考えられている。しかしながらこの方法で一定した結果をうるためには注入速度の一定化等の装置の改良をすすめると共に、被験者に心理的負担をあたえないなどの測定条件の確立が必要であることがわかった。今後、これらの面をさらに検討し、新しい鼻腔内臭気注入検査法を開発すると共に、連続流動型の極微量臭気濃度発生装置を用いた嗅覚テストの研



究および赤外分光法等を用いた臭物質の物性と嗅覚作用との関係の研究をすすめる予定である。

### 酸素欠乏をおこす地質環境に関する研究 (1)

新荒川大橋の例について

林 久人, 石井 求 (東京都土木技術研究所)

新荒川大橋橋梁基礎工事(圧気井筒工法)の現場からボーリングのデータ及び多くの試料を採集し、酸素欠乏の機構を検討した。現場は川の中央で地質構造が異なり、川の右岸では上位より下位に、砂層(0~5m)、粘土層(5~20m)、砂礫層(-20~-25m)、砂層(-25~-50m)の順に地層が重なっている。川の左岸では上位より下位に砂層(0~8m)、粘土層(-8~-25m)、粘土砂礫互層(-25~-29m)、粘土層(-29~-43m)、砂礫層(-43~-50m)の順に重なっている。左岸の-25~-29mの粘土砂礫互層中には厚さ数mmの鉄鉱物が不規則な層状をなして存在する。X線、示差熱分析の結果、この鉄鉱物は結晶度の悪いgoethite(針鉄鉱 $\alpha$ -FeO·OH)であることがわかった。このようなgoethiteは、地表付近で上位に透水層があり下位に不透水層がある場合に、不透水層の上に必ず存在する。これは地下水中の鉄分が不透水層に達して沈澱した陸上風化の産物である。goethiteの存在した点より下位の-36m付近よりVivianite(藍鉄鉱 $Fe^{2+}_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ )が発見された。vivianiteは地層中では白色を呈するが、空気にさらすと $Fe^{2+}$ が酸化されて $Fe^{3+}$ に容易に変わり青色を呈するようになる。vivianite付近の地層の構成鉱物は石英、長石、illite, chlorite, kaolin, montmorilloniteである。このvivianiteの存在は地層の堆積環境が還元性であることを示す。砂礫層は現地では青灰色を呈するが空気にふれると礫の表面に褐色の皮膜におおわれるようになる。この褐色の皮膜の同定のために、砂礫を150°Cに加熱し、X線分析を行なうと原試料には存在しない4.2Åの反射が現われ、更にこれを250°Cに加熱すると消滅する。これはgel状の物質がgoethiteに変化するすことを示す。この砂礫のtotal  $Fe_2O_3$ は9.14%、可溶性鉄分は4.65%であった。またこの砂礫層と、その下位の粘土層の粒度分析を行ない、20~80メッシュの鉱物を反射偏光顕微鏡観察、X線分析の結果は次の通りである。

	20~80メッシュ	含チタン磁鉄鉱	石英 長石 角閃石	角閃石, 雲母の風化物
砂 礫	52%	1.64%	41.39%	8.95%
粘 土	20%	0.57%	8.25%	10.16%

この結果、砂礫層及び粘土層中に黄鉄鉱は全く見出せなかった。砂礫表面の褐色の皮膜として存在する物質、天然の酸化帯に存在するgoethiteなどの事実より酸素欠乏の主要原因は地層中の黄鉄鉱と考えるより、地下水に含まれる鉄の晶出と考える方が妥当である。

### 酸素欠乏をおこす地質環境に関する研究 (2)

東京下町低地の地質の特色について

林 久人, 石井 求 (東京都土木技術研究所)

総合的におこないつつある。

東京下町低地は武蔵野台地をとりまく海岸沖積平野であり、これを構成する沖積層とその下位にある洪積層との境界は複雑な起伏を示している。即ち、沖積層の下には二つの埋没台地(-10m以浅の平坦面と-20~-40mの平坦面)とそれらをきざむ谷地形との組合せである。地下-10m以浅の埋没台地は洪積層からなり、いくつかの埋没谷によりきざまれている。主な埋没谷は古石神井川による不忍池から月島の方に向う「昭和通り谷」、古神田川による神保町から丸の内、日比谷を通り浜松町に至る「丸の内谷」や古渋谷川、古目黒川による埋没谷である。

酸素欠乏による事故の発生した場所の多くはこの埋没谷(旧河道)付近にあり、沖積層下底に堆積した礫層が分布し、また東京層が比較的浅く分布する地帯である。これらの地帯は洪積世、沖積世を通じて、古東京湾という内湾の中でも更に奥深く入り込んだ狭湾または入江であり、水の流通が悪く湿地性堆積環境に由来する地層が堆積した。このような三角洲の地下水は堆積物と接する時間がながく、物を溶かしこむ機会が多く、大気と遮断されているので、

土木建設工事では潜函、井筒およびシールド工法が多く用いられ、しばしば酸素欠乏による事故が発生している。酸素欠乏の原因は地層中のFeS,  $FeS_2$ が空気中の酸素を消費するためと考えられているが、地層中の黄鉄鉱、磁硫鉄鉱の分布状態を検討した結果は非常に微量であり、これが酸素欠乏の主要原因とは考えにくい。

東京の下町低地の地層に関する地質学的な知識はボーリングによる調査が行なわれて地層の広がり、厚さなどが大略明らかになり、層位学、地史的解釈をめぐるいろいろな議論がおこなわれてきたが、地層の鉱物学及び地球化学的研究は全くおこなわれていないので酸素欠乏の原因及び対策の追求のために地質学鉱物学並びに地球化学的研究を

雨水に溶けこんでいた酸素ガスが失われると還元性となる。

潜函、井筒およびシールド工法は人工的に地下水水面を低下させる工法であるから、大量の空気が還元状態の地層を酸化させる。この時に地下水中に含まれるが水酸化第一鉄を晶出し、更に酸化状態では不溶性の水酸化第二鉄となり酸素を消費するものと考えられる。

酸素欠乏の原因の解明のために、沖積層、洪積層の構成鉱物、間隙水、地下水の詳細な研究を広範囲にわたり研究中である。

### 坑内における発破後ガスについて

坂部 弘之, 本間 克典, 有藤平八郎  
松村 芳美, 原 登, 左右田礼典

発破には、従来、ダイナマイトが使用されて来たが、最近ではANFOも使用されるようになり、ANFOの組成から、発破後の窒素酸化物が問題となって来た。この問題を検討するため、鉱山保安局と共同し、同和鉱業、柵原鉱山、日本鉱業日立鉱山の2箇所、発破後のCOとNO<sub>2</sub>の濃度を測定した。発破は換気のないくぼみ坑道で、ダイナマイトとANFOの両者を併用した。発破後直ちに、自動呼吸器を装置して発破現場にゆきCOとNO<sub>2</sub>の濃度を約1.5時間にわたって追跡した。発破10分後ではCOは0.10%以上、NO<sub>2</sub>は200 p.p.m.、90分後にはCOは0.03%、NO<sub>2</sub>は10 p.p.m.で、COに比べてNO<sub>2</sub>は早く減少する。この原因としてNO<sub>2</sub>が発破後の浮遊粉じんに着着される可能性が考えられるので、NO<sub>2</sub>の岩粉への吸着を実験的にしらべたが、乾燥した岩粉の場合はNO<sub>2</sub>の吸着は見られなかった。しかし、湿度のきわめて高い、現場の浮遊粉じんを濾紙上に捕集したものには、NO+NO<sub>2</sub>が可成り見られる。更にCu薄膜上に捕集したこれらの粒子は電子顕微鏡的には金属を犯している。即ち発破後発生したNO<sub>2</sub>の濃度低下は拡散によるほか、少量ではあるが湿潤した岩盤又は粒子に吸着されるのではないかと考えられる。

### 防じん法の一案

浜田 晃

磨砕石英粒子は光学的被膜を持ちメチレン青で染まるが破砕粒子は持たない。これは剪断に由来する2色性の粒子配列が磨砕で変形したものである。破砕粒子に対して同一効果を与えるために分極性のビニール水溶液を使用すればよいことがわかった。狙いとする所はサブミクロン粒子に被膜をかけてする表面遮断と機械的凝集による除じん効果を作り出すことにある。この処理の長所は履歴作用を持つことで1回処理で出来る被膜はきわめて薄く陰微晶質であるが、回を重ねるに従い厚くなり強度が増加する。たとえば<0.5μサイズの石英粉末を2回処理した後で未処理のものと比較した所、なすり付けプレバート上で6~12μの凝集塊が約22%増加していた。またまた無煙炭掘さく微粉は<0.5μサイズが約44%減と変化し、タフェネル型の装置を使用して火焰長を測定した結果約22%の消焰を見た。いずれも被膜のために粉じん物性が変わった事を示すものである。

濃厚発じん作業場では湿式化を採用しているが粉じん物性の変換を考慮していない。発生した有害粉じんは長期にわたって特有の表面状態と粒度を保持しつつ切羽坑道の別なく存在した作業時に吸入される危険があり、又微粉が存在する程激烈となる炭じん爆発に伴う後ガスが死の転起となり得ることを思いあわせると、発生粉じんを生のままに放置しておく事は適当でない。

以上の事を考慮に入れて今後更に被膜を迫試する予定である。

### 振 動

三輪 俊輔, 米川 善晴

1. 振動の感覚実験  
科学技術庁より振動公害の問題の依託を受け、本年度は、座位及び手の振動感覚について測定を行なった。即ち座位に於ては閾値並びに等感度曲線(20%のあるレベルの振動と他の周波数のどの程度の振動が等感覚になるかをしらべる)をしらべた。周波数範囲は10~150%, 振幅は1g以下、5レベル、(閾値、0.2g, 0.4g, 0.6g, 0.8g)の垂直正弦波振動を動電式振動台で被験者に加えて実



験を行なった。本振動台は、感覚実験用に特に設計して、40年度に試作したものである。此の結果、此の周波数範囲ではほぼ人間の感覚は速度型である事を知った。

次に手についても同じ目的の実験を行なった。即ち振動台の板バネにストレンゲージをはって、手の圧着力を一定にした状態で実験を遂行した。周波数範囲は、10~500%, 振幅は10g以下8レベル(閾値 0.1g, 0.2g, 0.5g, 0.8g, 1g, 3g, 5g)の20%と他の周波数とを比較した。振動台は坐位用のものの板バネを二枚はらずして、よりフレキシブルにしたものを使用した。結果は10~100%が速度型, 100%以上変位型である事を知った。在来手の振動感覚は測定せられていなかった為に、振動のデーターの評価はまったく出来なかった訳であるが、本実験の成果によって、手持振動工具の振動評価の問題に一つの進展を与えたものと考えられる。

## 2. 振動工具の計測

林野庁の依頼によりチェンソーの振動計測を労働省の依頼によりサクガン機のそれを併せ行なった。在来振動計測は、労働衛生の分野では、殆んど学問的に計測がなされていなかった。即ち振動振幅は0.5~1000gにわたり、周波数範囲は1~20,000%におよび、しかも衝撃的である為に正しい計測法は非常に困難であった。我々は此の点を考慮し、4年程以前より振動工具用の振動計測器を種々試作していたので、本目的には正に時宜を得たものがあつた。そこでチェンソー15種、さくがん機18種にわたり、チタン酸バリウム磁器を用いた、振動 Pickup を用い、且つ、ホースバンドを加工したアタッチメントによって対象に取付けて実測を行なった。更に振動出力はデーターレコーダーに記録しオクターブバンドフィルターによって分析して、周波数スペクトルに対する知見を得た。

## 3. 簡易振動計の試作

最近振動計が種々市販されているが、我々労働衛生の分野での使用に於ては、大きさ、測定レンジ、レベル表示等の点で、市販品を直ちに使用する事は出来ないのが現状である。

そこで、最近市販せられた電界効果型トランジスターを初段に用いて、オールドランジスターで回路を作る事とし、pickup としては振幅、周波数レンジの点で、チタバリ型加速度計を用いる事として試作を行なった。此の結果非常に満足なものが作り得た。またマイクロモーターを片時梁に取付けて、メカニカルな振動発生機を作り、現場用に振動校正器として使用するのに便利なものとした。本器の振動加速度表示は dB 表示とし、大きさは簡易騒音計程度となった。

## 5. 高分子粘弾性の測定

防振手袋用の高分子発泡材に対する力学的性質の測定データーは未だ得られていない。そこで我々は、グレードの異なる、発泡ポリウレタン、発泡塩化ビニール等 20 種のラバーについて密度、比重、多孔度、静的弾性率、クリープと、動的粘弾性が如何なる関係になっているかを実験した。その結果、動的弾性率の実部と静的弾性率が比較的よく対応していた。また虚部とクリープより求めた粘性率が対応する事がわかった。以上の実験より簡単な実験によって求められる静的データーから複雑な方法で求めねばならぬ動的弾性率を類推出来る事がわかった。

## 6. チェンソーの防振法

チェンソーの振動が手に伝達されない様にするには、種々方法があると思われるが、我々はまず防振ゴムを用いて防振支持をする事に着目した。即ち、チェンソーのエンジン並びに回転ソーの振動がどの様に手に伝えられているかの問題を実験的にたしかめ、次にエンジン部を種々の防振ゴムでうかせ、その伝達函数を求めて効果を判定した。本実験により、300%以上の振動は容易に20dB以上の減衰が得られるが、エンジンのメインの振動(120%程度)は6dB程度しか減衰しなかった。ゆえに更に実験を続けている。

## 7. 防振手袋の閾値法による簡易判定法

防振手袋の効果の判定法としてはメカニカルインピーダンス法がもっとも合理的である。これは我々が数年前に開発したわけであるが本法は甚だ複雑で多くの時間を要し不便であった。そこで我々は簡易法として振動感覚閾値の手袋によるシフトを利用する判定法を考案した。そしてインピーダンス法と比較した所、可成りよく対応がつく事がわかったので、本測定法を15種の手袋について行なった。被験者10人の平均値を以て結果としている。

### 防毒マスク吸収缶の除毒能力試験装置の製作

大島 茂, 左右田礼典

防毒マスク吸収缶の除毒能力試験方法は日本工業規格 JIS No. 9903 に定められている。それによれば被験ガスの一定濃度の空気流を吸収缶に通じ、漏洩ガス濃度が或値に達する迄に空気流を通した時間一破過時間の測定から、吸収缶の除毒能力の判定を行なう。一酸化炭素の場合を除き、試験空気流は 20°C 相対湿度50%, 流量30 l/min である。

この空気流を調製する恒温槽は検定用ガスの種類が増加するにつれて1台で不足であるため、今回新たに装置を増加した。

既存の装置は不銹鋼で内面を張ったが、塩素に対しては著しく腐蝕された。また加温槽と吸収缶取付口がはなれて外気温の影響が季節によりかなり大きく調節がやや厄介であった。更に吸収缶を一箇装置出来るだけであるため連続して同一種吸収缶を試験する際、吸収缶の取替えが面倒であった。今回作製した装置は以上の難点を改善するよう考慮し、検定能力も向上出来るように心がけた。原理的には特別に変わった方法は採取せず、両装置を取扱う場合操作の上では出来る限り異ならぬようにした。

装置の概略は前回同様空気源からの空気流は 9.3°C のシャワー水中を通り、8.77 mmHg の水蒸気で飽和され(20°C で50%の湿度となる)加温槽で20°C にしてから流量計を通り、混合フラスコで被験ガスと混合され、白金抵抗体で温度を検出、ガラス管を経て吸収缶取付口に達する。吸収缶取付口は二つとしてガラスコックで切替えて使用出来るようにした。また腐蝕などで性能が落ちた場合、成るべく簡単に各部分を交換出来るようにした。試験吸収缶取付試験槽と加温槽の保温は水浴槽をやめて、乾式恒温槽にしたため、恒温水槽を必要としなくなった。その代り、ヒーターとフロン冷却器をつけて、加温冷却が自由に出来るようにした。何れも白金抵抗体により必要な箇所の温度を検出、自動的に加温冷却方式を働かせて、9.3°C 及び20°C を保持出来るようにした。本装置の電気調節部分は一つのパネルにおさめ、冷却用フロン圧縮機と冷却シャワー水循環ポンプもそこに収めた。装置全体を小さくすることにつとめたため、吸収缶の取付がやや難しくなった欠点が出たが、その他は大体所期の目的を満足させることが出来た。

### 有機用防毒マスク吸収缶の臭化メチルに対する除毒能力

左右田礼典, 有藤平八郎, 大島 茂

有機用防毒マスク吸収缶は名前の示す通り多くの有機ガスに対して用いられる。低沸点物質など吸収缶吸着剤による除毒作用の悪いものも有機物質にかなりある。殺菌、衣類等の殺虫剤として用いられる臭化メチルもこの吸収缶で除毒されにくい物質の一つである。有機用吸収缶の除毒能力は四塩化炭素を試験ガスとして検定されるが、臭化メチルはそれよりかなり沸点が低く、また毒性もかなり強い。消毒殺菌業務は密閉した室内で行なわれ、作業者は有機用防毒マスクを装着しているが、それでも中毒になった事例もあり、吸収缶の臭化メチルに対する除毒能力を早急に調べる必要を生じたので、某社製有機用隔離式吸収缶について試験を行なった。くん蒸用臭化メチルタンクをガス源として、コックをつけ変え、一定流量の臭化メチルガス流を得た。試験空気流は温度20°C, 相対湿度50%, 流量30 l/min でこれに臭化メチルガス流を混合フラスコ内で混合、容積比で0.5%の濃度になるようにして吸収缶に通じた。吸収缶を通過した空気流中の洩漏臭化メチル濃度は北川式検知管を用いて数分おきに測定された。洩漏濃度の対数と空気流を通じた時間とは直線関係となった。この直線関係を利用して洩漏濃度 5 p.p.m の時の時間を求めた。使用した吸収缶は16箇で、その平均値は32分であった。また標準偏差は約2分であった。この吸収缶に対しては製造会社における試験成績から、四塩化炭素 0.5% 濃度の空気流 30 l/min で洩漏濃度 5 p.p.m に達する時間は150分以上とされている。その値をもとに考えると、臭化メチルに対する除毒能力は四塩化炭素に対するその約5分の1となる。臭化メチルと四塩化炭素の蒸発熱から温度20°Cにおける吸収缶吸着剤に吸着された両物質の逃げ易さの比は12分の1となり、これはかなり測定値より小さい値である。吸着剤に対する有機ガスの吸着及び反応の分子論的機構は明らかでないことと、各化合物によりその機構が異なることから簡単に吸着能力の差を定量化することは困難であるが、吸着能力はその機構の類似な物質に対してはその沸点が低い方が吸着されにくい、即ち除毒能力が低いという予想は正しいように思われる。この実験で洩漏濃度 5 p.p.m に達する迄の時間32分の間に約18gの臭化メチルが吸着除去されたことになるが、本実験に於てはその変化は実測しなかった。この値は臭化メチルのみについてで、湿度により、また他の物質が混在する場合、それらの吸着によって目方は大きく変化する可能性があり目方の増加を破過検知の方法とするには疑問が大きい。

### 活性炭の吸着特性(IV) 有機、無機ガス及び水の吸着等温線

松村 芳美

形態の異なる2種の市販ガス吸着用活性炭について、各種ガスの60°C於けるに吸着等温線と、吸着ガスを脱着した後に活性炭上に残る残留吸着量について測定を行なった。測定したガスは、有機ガスとして、アセトン、メチルエチルケトン、四塩化炭素、臭化メチル、二硫化炭素、トリメチルアミン、及びn-ヘキサンであり、無機ガスとして



は、亜硫酸ガス、過酸化窒素、硫化水素、一酸化炭素及び水を用いた。

これらのガスのうち、吸着等温線がラングミュア式に一致するものは、メチルエチルケトン、四塩化炭素、n-ヘキサン、トリメチルアミン、過酸化窒素であり、ガス圧の低い範囲でラングミュア式からはずれずるものは、アセトン、二硫化炭素、臭化メチル、硫化水素、亜硫酸ガスであった。これら後者のガスは圧力の低い範囲でラングミュア式に相当するより大きい吸着量を示した。この傾向は、活性炭の細孔構造と表面不均一性の影響であろうと思われる。一酸化炭素は全く吸着が見られなかった。

水はラングミュア式よりも BET 式によく一致し、しかも第一吸着層の形成に於ては、親水性の吸着活性点は極くわずかであり、活性炭表面の大部分が疎水性であることを示している。そして蒸気圧10 mmHg 位から急に吸着量の増大が見られるのが特徴である。このことから、環境中の有害ガスの吸着に於て、共存する水蒸気の影響は特に湿度の高い環境でない限り、それ程大きくないものと思われる。

残留吸着の大きいものは、n-ヘキサン、トリメチルアミン、過酸化窒素、四塩化炭素、硫化水素であった。これらのガスに対しては、活性炭の脱ガス再生は適当でない。

測定された活性炭の一つについて、吸着等温線からラングミュア式により求めた単分子層形成分子数は次の様である。ただし、ラングミュア式に一致しないガスに対しては、この式が一致する範囲から計算した。

吸着ガス	単分子層形成分子数	吸着ガス	単分子層形成分子数
アセトン	$2.94 \times 10^{-3}$ モル	トリメチルアミン	$2.04 \times 10^{-3}$ モル
メチルエチルケトン	3.45 //	n-ヘキサン	2.22 //
四塩化炭素	3.33 //	亜硫酸ガス	1.74 //
臭化メチル	1.12 //	過酸化窒素	3.73 //
二硫化炭素	2.70 //	硫化水素	1.29 //

### 活性炭の吸着特性 (V)

形状の異なる活性炭上への臭化メチルの吸着速度

松村 芳美

市販の三種のガス吸着用活性炭について、臭化メチルの吸着速度を、活性炭の形状との関係に於て測定した。用いた活性炭は、I (粒状、径約 5 mm、表面積 1,360 m<sup>2</sup>/g)、II (粒状、径約 0.4 mm、表面積 980 m<sup>2</sup>/g)、III (繊維状、径約 10 μ、表面積 980 m<sup>2</sup>/g) のものであった。

測定方法は石英コイルのマイクロバランスによる重量法と水銀マンオメーターによる圧力減少の測定を併用した。即ち、活性炭をマイクロバランスの釣籠中に入れ、一定量の臭化メチルと接触させて、その圧力減少と石英コイルの伸びの時間経過を測定した。その測定結果を一次反応の速度式により解析して、吸着の速度定数 k を求めた。

その結果、速度定数の値は  $k_{III} > k_I > k_{II}$  の順となった。活性炭繊維は、その単位表面積が小さいにもかかわらず、吸着速度定数が最大であったことは、その形状の由であると思われる。

以上の結果から、ガスの活性炭上への吸着速度は、吸着ガスの粒子内部での拡散速度に影響されること、吸着ガスと直接接触する外部表面積が大きい方が有利なことが考えられる。この結果は、“活性炭の吸着特性 (I)” の報告の中の、流動吸着の破過時間と粒度との関係と一致している。

### 高能率エアフィルターに関する研究 (8)

固体及び液体の単分散球形エアロゾルによる高能率フィルターの沝過効率測定について

本間 克典, 木谷 進 (原研)

求める方法があるが、この方法には多くの欠陥があり、改める必要がある。

諸外国での試験法とは、米国においては 0.3 μ の D. O. P. を用い計数法で試験が行なわれているが、液体のエアロゾルを用いることや計数測定器に問題がある。英国では NaCl エアロゾルを用いた焰光法が採られているが、被験エアロゾルの粒度が大きいうえに、焰光法の精度が高くない等で、いずれも多かれ少なかれ欠陥が認められる。

そこで、新たな沝過効率試験法の開発を目的とし、更に、エアロゾルが固体と液体とではフィルターの捕集効率に差を生じないものであるかを検討すべく、先ず、単分散状態の固体及び液体の球形エアロゾルの発生装置を試作した。

固体の単分散球形エアロゾル発生装置は二段加熱式均一核生長法で、液体単分散球形エアロゾル発生装置は La Mer-Sinclears 法を改良した装置である。

この装置より標準エアロゾルを発生させ、現在広く使用されている Cambridge 社の “Absolute Filter” と Flanders 社の “Airpure Filter” の沝材について粒度別捕集効率を判定した。

尚、沝過捕集効率測定器としては、種々検討した結果、柴田化学機械製の “デジタル粉塵計” を用いることにした。

この測定法では、沝過捕集効率が  $99.999 \pm 0.001\%$  の精度が認められる。

測定に当って採用した条件としては、先ず、固体のエアロゾルに NaCl を、液体のエアロゾルには D. O. P. を用いた。それぞれのエアロゾルは 0.2~0.8 μ の間に 4 点づつ発生させ、各点に於ける粒度分布は極めて狭く、標準偏差が 0.10~0.16 の範囲に全て入るような、単分散状態の粒子である。この粒子分布の測定は光散乱偏光度法によるものである。

被験エアロゾルの濃度は 1 立方メートル当り 1 mg 前後の値で、沝過風速は 1.7 cm/sec で測定を行なった。(1.7 cm/sec は通常の使用状態での風速である。)

効率測定の手順としては、フィルターの上流側での捕集されない前のエアロゾル濃度と下流側の沝過後で捕集されずにフィルターを通り抜けたエアロゾル濃度とを、各々独立した測定器で求め、それに、あらかじめ調べた両測定器間の特性係数 (f) が入って、次式により算出されるのである。

$$\eta = \left(1 - \frac{Ca}{fCi}\right) \times 100$$

但し、Ca: 沝過後の濃度, Ci: 沝過前の濃度

以上の条件及び方法によって求めた高能率フィルター 2 種についての結果は次のようである。

- (i) 沝材の不均質性にもとづく捕集効率の値の分散がかなり大きく、粒径が小さい程著しい。
- (ii) 粒径が小さい程捕集効率は低くなっている。
- (iii) NaCl と D. O. P. との差はあまり認められない。

### ロール機による物質の混合または粉碎操作に伴って発生する有害ガスの発生機構について (第 2 報)

橋爪 稔, 岩崎 毅

ロール機による物質の混合または粉碎操作に伴って発生する有害ガスの発生機構に関して、先に (昭和 38 年度) 定性的な報告をしたが、本報では、1 ケのロール及び 3 ケの組合せロールに関して、更にかき落し用ナイフが附いた実際的な場合に関して、そのガス発生機構を定量的に解析した。

実験に用いられたロール機は、巾 1,000 m/m、直径 300 m/mφ の大きさで、12, 89 及び 200 r.p.m. の回転数をもった 3 段ロールであり、ロールによる空気流動の流線を SnCl<sub>2</sub> と空気中の H<sub>2</sub>O との反応によるエアロゾルにより、その流速を Anemotherm air meter によって測定した。

この結果、(1) ロール回転によってロール表面に惹起される空気流動を妨害する原料ホッパーや、かき落し用ナイフ等がなく、且つロール 1 本の場合には、ロールの回転によって惹起されるロール表面空気層の流動 (表面回転流) と、この表面回転流によって 2 次的に引き起こされる空気流動 (表面層流) が存在し、共に層流状態であることが判り、且つ夫々の空気流動ベクトルの大きさと厚さは、ロールの直径と回転数、即ち、周線速度によって支配され、有機溶剤ガスの物性や濃度には殆んど影響を受けないことが判った。同様に、空気流動を妨害するものがなく、且つ 3 本ロールの場合には、夫々個々のロールに依って惹起される空気流動ベクトルが、互に、ぶつかりあって、表面回転流と表面層流の他に、渦波流動の誘導空気流が発生することが認められ、これらの現象は夫々のロール表面からの距離と速度との関係図において、その速度勾配の変化点からも実証される。尚、この図において、ロール表面からの距離 D、ロールの周線速度を u、空気密度及び粘度を ρ、μ、として、レイ、ルズ数  $NR_0 = Du\rho/\mu$  を用いると、速度曲線の一般化がなされるのではないかと考えられる。

(2) ところが、実際の 3 段ロールの使用に当っては、供給用ホッパーとかかき落し用ナイフがロールに取付けられるため、これらによって、前述のロール表面の空気流動状態の様相が大分変化するが、このとき、供給用ホッパーによる影響は差程でないが、ナイフによる影響は極めて著しく、且つ第 3 ロールによって惹起される表面回転流、表面



層流及び誘導過渡気流の大部分はナイフ表面に沿って流出されその流出平均速度は 0.35 m/sec であることが判った。

### ロール機による物質の混合または粉碎に伴って発生する有害ガスの排気フードについて (第2報)

橋爪 稔, 岩崎 毅

し得ず, 更にロールは常に水冷されているためこのロールプロセスは Hot process でなく, 従って熱上昇ベクトルは存在しないということである。従ってこの作業条件による制約と発生機構から見て, ロール上部に発生する有害ガス (A部分) を左右両側へ排気し, ロール前部 (B部分) 及び下部 (C部分) に発生する有害ガスを下部後方へ排気するように, 且つその捕捉速度を 0.35 m/sec 以上になるように, 排気フードの型式, 構造, 設置及び排気風量を決定した。(寸法, 構造に関しては既に報告されている)

(2) このマルチスロット型排気フードの吸込み流動特性が実測され, その特徴は, 矩形開口や単一スロットフードに比してその開口前面における流速分布が極めて均一であり且つ軸上速度の距離に対する変化度がやや小さくなっていることである。マルチスロット型式の流入圧損失が 0.434 Vp (ダクト速度圧) であり, スロット部では vena contracta 現象を起し, 縮脈部速度  $V_c = (1.18 \sim 1.19) \times$  開口速度  $V_o$  となることが判った。

(3) 実際に用いられている有機溶剤の主成分が methyl ethyl keton であることから, MEK の濃度を北川式検知管を用いて, 作業者の鼻の位置で測定することにより, この排気フードの排気効果を求めた結果, 約 3,500 p.p.m. から 70 p.p.m. に減少させることが出来, 更に, その適正排気総風量が 110.7 m<sup>3</sup>/min であることが判った。

### ガススクラバーによる硫化水素ガスの捕集機構 (第1報)

橋爪 稔, 四本 久郎, 岩崎 毅  
室崎 功 (東京電気化学)

硫化水素の濃度は, その多くの調査から得られた結果から, 160 p.p.m. と 240 p.p.m. とし, 吸収液とし, 冷却水, 硫酸銅液及び苛性ソーダ溶液を選び冷却水に関してはその冷却温度を変化させ, その他の溶液では濃度を変化させて, 気-液間の物質移動効率を測定した。充填法における気体速度の経済的な一般値が 0.5 m/sec であることからスクラバー内気体流速が 0.5 m/sec 及び 0.25 m/sec の場合, 従って処理気体流量が 6.0 m<sup>3</sup>/min, 及び 3.0 m<sup>3</sup>/min の場合に対して実験を行なった。

その結果, 先づ冷却水に関してはその静的実験即ち物質溶解平衡から 10°C, 5°C, 0°C, について気液間物質の移動を求めたが, H<sub>2</sub>S の濃度, ガス速度の大小に関係なく殆んどその移動が認められなかった。

硫酸銅溶液の場合に, 気体速度が 0.25 m/sec, H<sub>2</sub>S が 160 p.p.m. のときは 10<sup>-2</sup> mol 濃度で H<sub>2</sub>S が 45 p.p.m. で気体移動は殆んど平衡状態となり, 0.25 m/sec, 240 p.p.m. では 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-1</sup> mol 濃度で夫々 H<sub>2</sub>S 濃度が 170, 110, 60 と, その減少度が小さく且つ平衡状態に達しない。更に, 0.5 m/sec, 160 p.p.m. では 10<sup>-3</sup> × 2 mol で, 約 100 p.p.m. で平衡状態になってしまい, 0.5 m/sec, 240 p.p.m. では 2 × 10<sup>-2</sup> mol で, 110 p.p.m. で平衡状態になることが認められた。従って CuSO<sub>4</sub> 溶液と H<sub>2</sub>S との気液移動に関しては, その移動度を決定する要素は溶液濃度よりむしろ気体速度であること, 即ち化学反応条件よりもむしろ流動条件であることが判った。

苛性ソーダ溶液の場合に, 気体速度が 0.25 m/sec, H<sub>2</sub>S が 250 p.p.m. のときは 4 × 10<sup>-3</sup> mol で H<sub>2</sub>S が, 4 p.p.m. 更に 2 × 10<sup>-2</sup> mol で H<sub>2</sub>S が 0 p.p.m. で平衡となるのに対して気体速度が 0.5 m/sec, H<sub>2</sub>S が 250 p.p.m. のとき 4 × 10<sup>-3</sup> mol で H<sub>2</sub>S が 125 p.p.m. 更に 3 × 10<sup>-2</sup> mol で H<sub>2</sub>S が 4 p.p.m. で平衡状態になることが認められた。

気体速度が 1/2, 溶液濃度が約 1/3 になると, 気液移動度が同じで且つ平衡になることから, NaOH 溶液の場合にその気液移動度を決定する要素は気体速度と溶液速度であり且つそれらのしめる割合は半々であると考えられるが, 気体速度を初めとする流動状態を変化させることは極めて経済的であるゆえ, 流動状態が気液移動を決定する第一義的なものと考えられる。

(1) 発生機構に関する報文 (第2報) で述べられた実際上の発生機構と次に示す作業条件に応じて, 新しい型及び構造をもった排気フードが設置された。即ちその作業条件は, 原料処理のためロール機の前後に吸込み開口を設置し得ず, 大量の原料を処理するため, ロール機の上部にクレーンが設けられているためロール上部に吸込み開口を設置し得ず, 更にロールは常に水冷されているためこのロールプロセスは Hot process でなく, 従って熱上昇ベクトルは存在しないということである。従ってこの作業条件による制約と発生機構から見て, ロール上部に発生する有害ガス (A部分) を左右両側へ排気し, ロール前部 (B部分) 及び下部 (C部分) に発生する有害ガスを下部後方へ排気するように, 且つその捕捉速度を 0.35 m/sec 以上になるように, 排気フードの型式, 構造, 設置及び排気風量を決定した。(寸法, 構造に関しては既に報告されている)

サブミクロン粒子や水に対する溶解度の高い有害ガスの除去のために, 著者等によって試作されたスプレイ法と充填法の両機能を有し, 構造の極めて簡単なスクラバーによる, 化学反応を基礎とする硫化水素ガスと吸収液間の物質移動に関してその実用化の研究を進めたので報告する。

硫化水素の濃度は, その多くの調査から得られた結果から,

### 銀粉吹き付け作業及び有機溶剤洗滌作業に対する排気フードダクト系について

橋爪 稔, 岩崎 毅  
室崎 功 (東京電気化学工業)

#### (1) 適正フードの設計

特殊コンデンサーの製造工程中に微粉末銀 (酸化銀, 平均粒径約 0.3 μ) を, トルオールを主とする有機溶剤中にサスペンションさせたコロイド溶液をスプレイガンによって吹き付ける作業と, その吹き付け用棒等の道具を有機溶剤で洗滌する作業があり, この有機溶剤による吹き付けまた

は洗滌作業は脱脂工程, 金属表面処理前工程等非常に多くの工程に含まれており, 且つその有機溶剤蒸気として作業環境を高濃度に汚染している。このような吹き付け作業と洗滌作業に対する局所排気法の適用に当り, 排気効果が高く且つ局所排気の宿命である外気流に乱され難い排気フード及びダクトの設計及び流動特性を求めた。

この銀粉吹き付け作業では, スプレイガンにより銀粉やトルオールがかなり大きい速度で, その作業者の前面や, 付近に飛散してその空気を汚染しておる。このような作業条件及び窓を開けたときに外からの風で生じる室内乱れ気流を考慮して, 一面開口ブース型フードを適用しこの一面開口から汚染物が室外に escape するベクトルの大きさを測定したところ, 平均 300 f.p.m. であり, 更に銀粉は重いゆえ ( $d = 7.1$  gr/cc), それに 10~20% の安全率を見て, このブース型フードの制御速度を 350 f.p.m., 必要排気風量を 24.26 m<sup>3</sup>/min とした。また念のため, フード内で, 単位時間内に発生するトルオール蒸発量がこの排気風量に比して極めて小さく無視し得るものであることを確認した。

有機溶剤による洗滌作業では, トルオール等の入った 300 × 300 × 300 mm の角容器を 5~6 個作業台の上に並べて, 吹き付け後の棒とか小道具を, メッキ前の金属製品をあるいは脱脂製品を, 洗滌しており, このときその容器から蒸発する有機溶剤蒸気は勿論のこと, 洗滌作業により作業台面及び床面に落下した溶剤からの蒸気 (これが非常に多い) がかなりの高濃度で作業場の空気を汚染している。このような作業条件及び室内の乱れ気流を考慮して, 一面ブース型フードと下方排気作業台とを合成した排気フードを適用し, 洗滌中に容器中の溶剤から発生するトルオール蒸気をブース型フードによって, 作業によってこぼれるトルオールを下方排気によって, 系外に排気するようにした。この合成フードの一面開口ブース型の開口に, 200 f.p.m. の吸込み速度を与え, その結果必要排気風量が 66.30 m<sup>3</sup>/min となり, この吸込み速度分布が開口面で均一になるようにブース後面に 1,000 f.p.m. 以上の速度をもつ 4 ケのスロット (マルチスロット) を設け, 更にこの 4 ケのマルチスロットの速度分布が均一になるように, また流動抵抗によるエネルギー損失が小さくなるように Splitter Vane を設けた。一方下方排気グリルにおいては, その必要排気量は, 下部 Box にこぼれ落ちたトルオールの蒸発量で決定されるものであるが, その値は工程によってまちまちゆえ, 当設計では, 一般グリル下方排気のグリル面制御速度 250 f.p.m. を採用し, その結果必要排気風量は 40.28 m<sup>3</sup>/min となった。

(2) 排気フードの流動特性は, ピトー管を用いて, 図示された位置で, 同円心等面積法  $n = 3$  で実測され, その結果, 一面開口ブース型フードでは, 流入圧損失  $\alpha = 0.23$  Vp (ダクト速度圧), 流入係数  $C_e = 0.90$  となり, この値は AC GIH の推せん値ともよく一致している。また洗滌用合成フードにおいて, スロット部では左右の  $\alpha = 2.13$  Vp, 2.12 Vp (ダクト速度圧),  $C_e = 0.57, 0.57$  となり, 左右一致しており, グリル部では左右の  $\alpha = 0.30$  Vp, 0.30 Vp,  $C_e = 0.88, 0.88$  となり, 左右よく一致している。

#### (3) 排気効果

両作業ともその作業者の鼻の位置で, トルオール蒸気を排気効果測定用パラメーターとして, 北川式検知管を用いて, 排気効果を測定した結果, 銀粉吹き付け作業では平均 350 p.p.m., 洗滌作業では平均 250 p.p.m. の濃度を 1 p.p.m. 以下 (痕跡程度) にまで減少せしめることが出来た。



Ⅱ. 保護具検定

40年度防じんマスク国家検定 (40.4~41.3)

型式	判定
サカキ式 118	2 級
TS式 No. DR-16	2 級
TS式 No. DR-X-3	不合格
TS式 No. DR-80	1 級
サカキ式 2,001	特 級
サカキ式 1,021	特 級

防 毒 マ ス ク 検 定

成 績 検 査

区 分	種 類	型 式	商 品 名
有機ガス用	防毒マスク	直結式小型	直結式B型・覆マスク 合格
"	"	隔離式	サカキ式 A-2型 合格
アンモニヤ用	吸収缶	直結式	直結式I型 合格
亜硫酸硫黄用	吸収缶	直結式小型	サカキ式R型 不合格
"	"	隔離式	日化式F型 不合格

Ⅲ. 庶 務

(1) 職 員

昭和41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	13	19	10	46	1	2	5	4	12	58

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 坂部弘之
		主任研究官	橋爪 稔
庶務課長	町田正之		
庶務係長	小林尚夫	第一課長	医博 輿重治
会計係長	林 景一	第二課長	原 登
		第三課長	浜田 晃
職業病部長	" 河合清之	第四課長	理博 左右田礼典
主任研究官	理博 松下秀鶴		
第一課長	医博 吉川 博	労働生理部長(兼)	医博 山口正義
第二課長	理博 長谷川弘道	第一課長	三輪俊輔
第三課長	医博 輿貴美子	第二課長(兼)	"
第四課長	" 清水純孝		

(2) 予 算

昭和40年度予算額135,578千円で前年度に比し44% (41,242千円) の上昇を示している。これは、人件費のベースアップ増、人当研究費、人当経費の単価増のほか特別会計においては新研究棟の新設 (S. P. F. 動物実験及び飼育等) 拡張及び 科学技術庁関係予算の内人間科学、振動関係並びに大気汚染関係が大幅に認められたものである。

会計別	区 分	昭和39年度予算 (千円)	昭和40年度予算額 (千円)	前年度対比増 △減額 (千円)	昭和41年度予算 (千円)
一 般 会 計	人 件 費	20,923	24,393	3,470	29,593
	人 当 経 費	377	468	91	468
	一 般 運 営 費	2,258	1,559	△ 699	1,646
	研 究 費	8,517	9,556	1,039	13,287
	労働衛生保護具審査費	1,183	1,219	36	1,219
	小 計	33,258	37,195	3,937	46,213
特 別 会 計	人 件 費	13,437	17,935	4,498	21,714
	人 当 経 費	568	689	121	750
	一 般 運 営 費	638	650	12	737
	研 究 費	19,293	22,161	2,868	28,196
	災害防止対策緊急経費	1,500	1,650	150	1,650
	施 設 費	16,176	40,437	24,261	65,635
小 計	51,612	83,522	31,910	118,682	



原子力算	試験研究費	2,547	1,145	△1,402	5,017
		2,547	1,145	△1,402	5,017
特促進調 研究費	試験研究費	6,919	13,716	6,797	
		6,919	13,716	6,797	
総計		94,336	135,578	41,242	

(2) 日誌

40. 4. 1 本日次の人事が発令された。  
 新規採用 労働環境部第二課へ (技) 有藤平八郎  
 " " 第一課へ (技) 米川喜晴  
 " " 第三課へ (技) 四本久郎  
 労働生理部第二課長新山喜昭、徳島大学(文部省)に出向する。
4. 7 大臣官房会計課並びに労災補償部管理課より係官が来所し、一般会計及び特別会計の資金前渡官吏の定時検査が実施された。
4. 12 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。
4. 16 本日次の人事が発令された。  
 職業病部第三課研究員安川美恵子、放射線総合研究所(科学技術庁)に出向する。  
 研究所庶務課(事)池端修、労働基準局庶務課へ  
 労災補償部管理課より(事)八幡泰彦、研究所庶務課へ
4. 26 全国労働基準局長会議が開催され、当研究所から山口所長が出席し挨拶を行なった。
5. 1 本日次の人事が発令された。  
 新規採用 職業病部第三課へ  
 (技) 播磨勝子
5. 10 西独の労働関係視察団員(3名)が日本における労働衛生行政視察のため当研究所に来所した。
5. 13 昭和40年度採用(上級職試験合格者)職員27名の研修を行なった。
5. 14 全国安全衛生主務課長会議が開催され当研究所から山口所長が出席しその席上で挨拶を行なった。
5. 22 横浜国立大学生40名が当研究所施設の見学を行なった。
5. 24 本日次の人事が発令された。  
 新規採用 庶務課へ  
 (庁務員) 喜多敏夫
6. 7 当研究所創立8周年記念式を行ない所長の挨拶があった。
6. 11 新任労働基準監督官45名の研修を行なった。
6. 18 当研究所創立8周年記念行事の一環として当講堂において第4回労働衛生討論会を開催した。
6. 23 労働大臣官房会計課小笠原調度班長並びに小川管理係長が所内視察のため来所した。
7. 2 昭和41年度予算概算要求編成の第1回打合せ会議が労働大臣官房会計課長室において行なわれた。
7. 5 同上第2回打合せ会議が労働基準局長室で行なわれた。  
 本日次の人事が発令された。  
 山梨労働基準局庶務課長より当研究所庶務課長へ(事)町田正之  
 当所庶務課長より山梨労働基準局庶務課長へ(事)川田浩司  
 当所庶務課庶務係長より同会計係長へ(事)林景一  
 新規採用(労働福祉事業団より)庶務課庶務係長(事)小林尚夫  
 当所庶務課会計係長より労災補償部補償課長期給付資料係長へ(事)古俣昭三
7. 8 WHOフェローのため中華民国台北公衆衛生教育センターのチャン氏が来所見学した。
7. 12 昭和41年度予算概算要求の編成第3回打合せ会議が労働基準局長室で行なわれた。

7. 13 昭和41年度主要事業計画について労働基準局庶務課長調整が山の上ホテルにて行なわれた。
7. 16 昭和41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った。
7. 19 昭和41年度予算概算要求の説明を大蔵省主計官に対して行なった。
7. 23 昭和41年度予算概算要求の庶務課長調整が本省第一会議室において行なわれた。
8. 3 昭和41年度予算概算要求の会計課長調整が労働大臣官房会計課長室において行なわれた。
8. 5 WHOフェローのため、中華民国台湾省より、スウ博士が来所見学した。  
 昭和41年度当研究所部課(含人員)増設関係の秘書課長調整が行なわれた。
8. 25 当研究所国有財産(土地、建物)についての監査が大蔵省関東財務局係官によって実施された。
8. 30 米国ローチェスター大学教授アドルフ博士及び米国ルイビル大学教授ノーフェル博士が来所見学した。
8. 31 米国カリフォルニア州大気汚染課長ゴールド・スミス氏が来所見学した。
9. 1 労働省設立18周年記念式典が労働省本館で行なわれた。
9. 2 昭和41年度予算概算要求説明を大蔵省に対して行なった。
9. 3 労働環境部長坂部弘之がソ連、印度より帰国した。
9. 7 動物実験棟建設予定地視察に、労働基準局労災補償部遠藤管理課長が来所した。
9. 16 昭和41年度予算概算要求の説明を科学技術庁に対して行なった。
9. 17 会計検査院労働検査課柳沢副長外2名により会計実地検査が実施された。
9. 18 昭和41年度予算概算要求の説明を科学技術庁に対して行なった。
9. 29 昭和41年度増員要求の説明を行政管理庁係官に対して行なった。
9. 30 各省直轄研究所長連絡協議会総会が気象庁会議室で行なわれた。
10. 1 山口所長は第18回国際結核会議に出席のため西ドイツに出発した。
10. 2 労働省運動会が豊島園で開催された。
10. 12 山口所長が西ドイツより帰国した。
10. 27 } 日本労働衛生工学会第5回学会が開催された。  
 10. 28 }
11. 1 } 全国労働衛生担当職員56名に対し研修を行なった。  
 11. 2 }
11. 5 職業病部第二課(技)木村正己が米国より帰国した。
11. 6 動物実験棟建設の基礎調査がはじまった。
11. 8 山口所長はWHO顧問として、労働衛生業務指導のため中華民国へ出発した。
11. 16 } 大阪において第12回全国労働衛生大会が開催され関係職員が出席した。  
 11. 17 }  
 11. 18 }
12. 10 全国労災保険担当職員50名に対し研修を行なった。
12. 17 動物実験棟建築工事に関して関東地方建設局係官より参加業者10社に対して現地説明が行なわれた。
12. 18 山口所長が中華民国より一時帰国した。
12. 24 動物実験棟建築工事の入札が行なわれ岩田建設株式会社東京支店が落札した。
12. 27 動物実験棟建築工事の地鎮祭を行なった。
12. 28 御用納め。
41. 1. 4 御用始め。
1. 6 昭和41年度予算概算要求に対し、大蔵省より第1次内示があった。
1. 7 同上内示に対して復活要求の会計課長調整が行なわれた。  
 同上内示に対して復活要求の説明を大蔵省主計官に行なった。  
 動物実験棟特殊設備関係について前田技官より参集業者に対し現地説明が行なわれた。
1. 8 昭和41年度予算復活折衝開始。
1. 9 昭和41年度予算復活折衝
1. 10 //  
 動物実験棟建築工事が開始した。
1. 11 昭和41年度予算復活折衝。  
 動物実験棟特殊設備工事の入札が行なわれ、太洋冷機工業株式会社が落札した。



- 1, 12 }  
1, 13 } 昭和41年度予算復活折衝  
1, 14 }  
1. 15 山口所長はWHO顧問として、労働衛生業務指導のため中華民国に再度出発した。(昭和41年4月初旬帰国予定)  
1. 20 琉球政府厚生局保険庁労災補償課長宜寿次政文氏が来所見学した。  
1. 24 }  
1, 25 } 全国労働基準局長会議が開催され、当研究所から坂部所長代理が出席し、挨拶を行なった。  
2. 3 労働基準局労災防止対策部岩田企画調整官が所内視察のため来所した。  
3. 18 渋谷労働基準協会々員80名が来所見学した。  
3. 23 北大衛生工学科学学生23名が来所見学した。  
3. 31 昭和40年度契約の動物実験棟関係工事が完了した。

昭和41年4月10日 印刷  
昭和41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 誠之印刷株式会社