

化学物質による健康障害を防ぐための 労働衛生保護具の研究（第2回）

十文字学園女子大学名誉教授
防衛医科大学校招聘講師 田中 茂
埼玉産業保健総合支援センター相談員

1. 自動車の整備作業士の石綿曝露による 肺がん発症に関する原因調査

（2名の自動車整備作業士のブレーキライニングに含有された石綿曝露による肺がん発症について、労災認定の基礎資料作成のために作業環境調査を実施した。作業士は防じんマスクを装着せず、タイヤを外してドラム内に堆積した石綿を含む粉じんをエアージェットで吹き飛ばす作業をしていた）

1977（昭和52）年当時、自動車のブレーキライニング材に石綿が含有されていた。自動車整備工場に30年近く勤務していた2名の作業士が肺がんになり労災認定の申請をされ、労働省の担当官が労働衛生サービスセンター久保田重孝所長へ相談にこられた。所長は申請のあった整備工場に出向き、石綿による個人曝露及び作業環境測定を行うよう指示があり、調査を実施した。

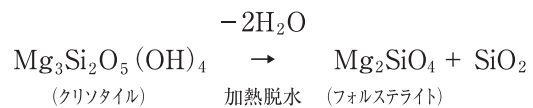
当時の環境中石綿の測定として2つの方法を用いて分析を行った。

その結果、

- ・位相差顕微鏡による測定：5 μm以上の繊維状の数を測定したが見当たらなかった。
- ・X線回折装置による測定：結晶構造のクリソタイトの回折パターンによる測定を行ったが検出されなかった。

外部からの粉じんが希釈されるにしてもブレーキライニング材が摩耗ですり減ったとしても、石綿粉じんがどこに行ってしまったのか？産業医学総合研究所の神山宣彦先生へ御相談に伺った。そこで、タイヤ内の堆積塵を示唆熱分析装置にかけて分析したところ、700℃近辺で加熱脱水が認められ、フォルステライト

（forsterite）として再結晶が生じることを確認した。石綿（クリソタイト）を同様に、示唆熱分析装置にかけて温度をかけると同様なパターンが認められた。



すなわち、自動車の運転者がブレーキを踏むことにより、ブレーキライニングがタイヤ（ドラム）と接触し、熱（温度）と圧力がかかり、石綿（クリソタイト）が非晶質に変化するとともに、石綿繊維が細かく削れてタイヤ内に粉じんとしてたまったことによると考えられた。当時、手元にフォルステライトの試薬がなかったことより、定量することが出来なかった。

作業士は自動車整備で防じんマスクを装着しないで、タイヤを外してドラム内にたまった粉じんをエアージェットで吹き飛ばす作業を、長い期間行ってきたことにより、ブレーキドラム内の非晶質で細かい粒径の石綿繊維に曝露され、肺がんを発症したものと推定された。産業医学総合研究所の興貴美子先生は、非晶質の石綿について通常の結晶構造を有する石綿より有害性が高いことを発表していた。石綿の形態の代わった形での曝露による有害性を示唆する調査結果であった。

（田中茂、今宮俊一郎、松村博、神山宣彦：自動車整備工場における石綿について。第51回日本産業衛生学会（松本）（1978（昭53））

2 セイフティダイジェスト

2. ビスコースレーヨン工場：二硫化炭素曝露防護のための有機ガス用吸収缶の破過検知に関する研究

(二硫化炭素曝露防護のために、防毒マスクを装着しているにもかかわらず、曝露の指標である尿中代謝産物 (TTCA) が検出された。その原因は防毒マスクの吸収缶の破過時間を超過して使用したため、吸収缶から脱着した二硫化炭素蒸気に曝露したことによると考えられた。そこで、各事業場で簡易的に測定出来る個人曝露濃度測定方法と、検知管を用いた防毒マスクの破過検知方法を指導した)

ビスコースレーヨン工場における作業者の二硫化炭素曝露による健康影響は、昭和の初期から労働衛生の分野では問題になっていた。1985 (昭和60) 年当時は、通常の作業ではドラフト内で密閉した状態で繊維が製造されるため、作業者の曝露が少ない状況であったが、糸が絡んでしまった際や、1日に1回程度のノズル (繊維をだす口) の交換の際には、ドラフトのドアを開けて作業を行うことになり、このようなときに作業者は二硫化炭素に曝露されることになった。



写真1 ビスコースレーヨンでノズルの交換作業 (作業者は有機ガス用防毒マスクを装着している)

作業者の健康影響については慶應大学医学部衛生学公衆衛生学教室が調査を行い、作業者の曝露濃度測定、環境改善や呼吸保護具の問題については労働衛生サービスセンターで調査研究を行った。

2.1 二硫化炭素の個人曝露濃度測定方法の検討

当時、作業者の曝露濃度測定は作業者襟元に活性炭管を、作業者の腰に吸引ポンプを装着してサンプリングを行い、溶媒脱着法によ

りガスクロマトグラフで分析する方法で行われていた。吸引ポンプを使用すると、作業者に負担となること、バッテリー (電池) を使用するため、有機溶剤による引火や爆発を発生する危険があるため、不適であることが問題となった。そのため、吸引ポンプを使用しないでサンプリング出来るような方法として、分子拡散の原理を利用してガス状物質を捕集し、作業者の曝露濃度を測定するパッシブサンプラー (拡散型サンプラー) として、スリーエム社製の有機ガスモニターや、デュポン社製Pro-Tec等が市販されていたが、価格が高かった。

1992 (平成4) 年、拡散層 (Diffusion Cap) がついた捕集管に加熱脱着用捕集剤 (Tenax-TA) を詰め、作業者の襟元に装着して環境気中二硫化炭素を捕集し、自動の加熱脱着装置 (Perkin-Elmer製 Automatic thermal Desorption System-ATD 50型) にGC-MS (Hewlett Packard製 5890+MSD検出器) を接続した分析装置を用いて連続分析を行った。加熱脱着装置は、捕集したTenax管を240℃10分間加熱脱着し、Cold Trap部で-30℃の冷却凝縮を行った後、急激に250℃に加熱して、このサンプルの1/76のスピリットをかけて、ガスクロマトグラフに導入した。分析は二硫化炭素のベースピークである76を用いてSIMモードで定量を行った。標準ガスの発生は、標準ガス発生装置 (ガステック社製 PD-1B) を使い、ディフュージョンおよびパーミエーションチューブを用いて、二硫化炭素濃度を発生させ、温度、相対湿度を変化させることが出来る曝露装置に導入した。捕集管の保管の影響 (0~7日間)、二硫化炭素による曝露濃度 (1~20 ppm)、曝露時間 (1~8時間) の変化を行って試験を行い、良好な結果を得た。そこで、ビスコースレーヨン工場において有機ガスモニターとTenax捕集管による併行測定を19カ所で行い、両者の相関は $Y=0.96X-0.43$ (相関係数0.828) と良好な結果が得られた。

更に、加熱脱着して検知管で定量することが出来るDELTA測定器 (SABRE社) がイギ

リスで開発され、有機ガスモニターGC-MS法とTenax捕集管-検知管を用いる加熱脱着法を45カ所で行い、 $Y=1.05X-0.57$ (相関係数0.897) と良好な結果を得た。低濃度の測定において、検知管の読み取りの誤差が影響したが、作業現場での作業者の曝露濃度測定が迅速に出来るようになった。

(有村智子、田中茂、関幸雄、今宮俊一郎、水口晴夫：パッシブサンプラーによる環気中二硫化炭素の加熱脱着-GC分析法に関する検討。第31回日本労働衛生学会(北九州)(1991(平3)) (北川明子、田中茂、関幸雄、今宮俊一郎、水口晴夫、久保田隆一：パッシブサンプラーによる環気中二硫化炭素の加熱脱着-検知管分析法に関する検討。第31回日本労働衛生学会(北九州)(1991(平3)) (Shigeru TANAKA, Tuneyuki YAMAUCHI, Toru TAKEBAYASHI, Kazuyuki OMAE, Yukio SEKI: A simple method for carbon disulfide monitoring using a diffusive sampler, thermal desorption and a stain tube. Ind Health 35, 474-479p (1997(平9))

2.2 二硫化炭素曝露濃度と尿中代謝産物

ビスコースレーヨン工場において作業者の個人曝露濃度測定を行うとともに、二硫化炭素の代謝産物である尿中TTCA(2-ジチオチアゾリジン-4-カルボキシル酸)濃度の測定を行ってきた。作業者は写真1より、直結式小型の有機ガス用吸収缶を装着して作業を行っていたにもかかわらず、尿中TTCAの値がBEI基準値(5mg/g・クレアチニン)を超える作業者が検出された。日本を代表する各ビスコースレーヨン工場の産業医や衛生管理者が集

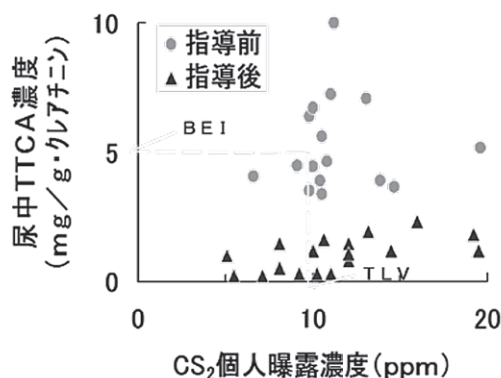


図1 二硫化炭素個人曝露濃度と尿中TTCA濃度との関係

まった会議で、作業者は防毒マスクを装着しているにもかかわらず、どうして尿中TTCAが検出されるのか理解されていなかった。

2.3 有機ガス用吸収缶の破過時間の検討

当時、各ビスコースレーヨン工場では、使用したい有機ガス用吸収缶の使用時間を、マスクメーカーから提供された破過曲線図(ガス濃度と有効時間の関係を示す。基準ガスとして当時は四塩化炭素であったが、オゾン層破壊物質に該当したため、現在はシクロヘキサンを用いている。試験は温度20℃、相対湿度50%、流量30ℓ/minで通気し、ガス濃度を変化させて5ppmの破過濃度が得られる時間の関係を示した)を参考にして、作業者の二硫化炭素による曝露濃度を推定し、およそ2~7日程度で交換していた。

二硫化炭素の沸点が46℃と有機溶剤の中では低いことより、破過時間が短いことが予想される。更に、ビスコースレーヨン製造現場における相対湿度が80%と高い条件であり、この条件で吸収缶を使用すると相対湿度50%の時の破過時間に比べ、およそ半分近く短くなる。当時は有機ガス用吸収缶の作業現場での使用状況は、二硫化炭素に対する破過時間が大変短くなること、更に高い相対湿度下で作業していることに対する配慮、認識がなかった。これらをふまえて有機ガス用吸収缶の交換時期が作業者に重要であることが認識され、作業現場で出来る簡易的な吸収缶の破過検知の研究が行われた。

2.4 簡易な有機ガス用吸収缶の破過検知

作業現場で簡便に有機ガス用吸収缶の破過を検知する方法を行った。作業で使用した吸収缶に検知管が挿入出来る穴を開けたゴム栓を吸収缶の出口側に装着させて、脱着して二硫化炭素濃度を測定した。

図3は、ビスコースレーヨン工場で使用した4つの吸収缶(AからD)を、現地で実施した検知管による破過検知結果(図3左図)と大学に持ち帰った残存能力試験結果(図3

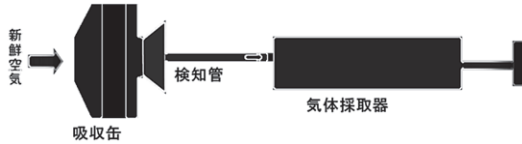


図2 作業現場で検知管を用いてに吸収缶の破過を検知する方法

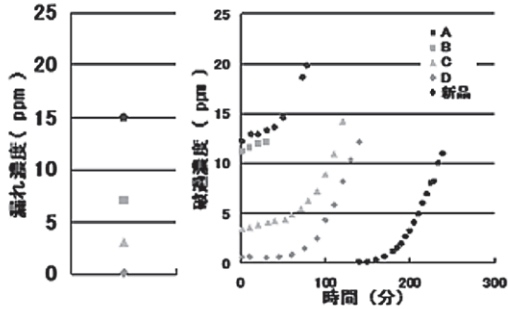


図3 工場で使用した4つの吸収缶の現地で実施した検知管による脱着濃度(左図)と大学に持ち帰った残存能力試験結果(右図)の関係

右図)を示す。現地で高い脱着が認められた吸収缶は残存試験でも最初から高い濃度を示し、残存使用時間(5 ppmになるまでの時間)が短い結果であった。

更に例数を増やして実験を行い、検知管による脱着濃度が4 ppmを超えると5 ppmが検出されるまでの捕集出来る時間(残存破過時間)がゼロであったことより、作業現場で検知管を用いて簡易破過試験を行い、4 ppmが検出されたら交換する目安に管理することを提案した。

(新井陽介、田中茂、常森和男、中野洋子：二硫化炭素蒸気に対する直結式小型吸収缶の性能試験。第33回日本労働衛生工学会(大阪)(1993(平5))

3. NN-ジメチルホルムアミド(DMF)、NN-ジメチルアセトアミド(DMAC)曝露による吸入曝露と経皮吸収曝露に関する研究

(DMF、DMACの個人曝露濃度測定方法を開発し、吸入曝露を確認するとともに、作業着からの透過による経皮吸収曝露を防護することが必要であることを確認した。)

DMF、DMACは皮膚、目、粘膜を強く刺激する物質であり、高濃度蒸気の吸入により、のどの刺激、悪心、吐き気を生じ、繰り返し曝露されることにより、胃、肝臓に障害を与える。2007年(平成19)慶應大学医学部衛生学公衆衛生学教室との共同研究によりDMF、DMACは吸入曝露とともに経皮吸収による曝露することがわかった。

3.1 DMF、DMACの個人曝露濃度測定方法の開発

DMF、DMACの曝露濃度測定法として図4に示す蒸留水を用いた拡散式サンプラー(LiPS: Liquid Passive Sampler)を開発した。そして、図5のDMF、DMACの曝露濃度と曝露時間の変化に対する捕集量において良好な相関が得られ、更に、図6の両物質に対する曝露濃度×曝露時間の捕集量の傾きより、LiPSによるDMF、DMACのサンプリング速度0.50 ml/min、0.43 ml/minが得られた。

(Shigeru TANAKA, Tetsuo NOMIYAMA, Miho NAKAZAWA, Tuneyuki YAMAUCHI, Kenichi YAMADA, Yukio SEKI: Monitoring for N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylacetamide with a diffusive sampler (LiPS) using distilled water as an absorbent. Am Ind Hyg Assoc J. 63(6), 726-731p (2002(平14))

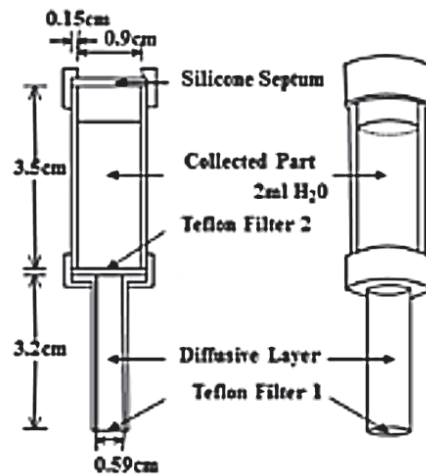


図4 拡散式サンプラー-LiPSの構造

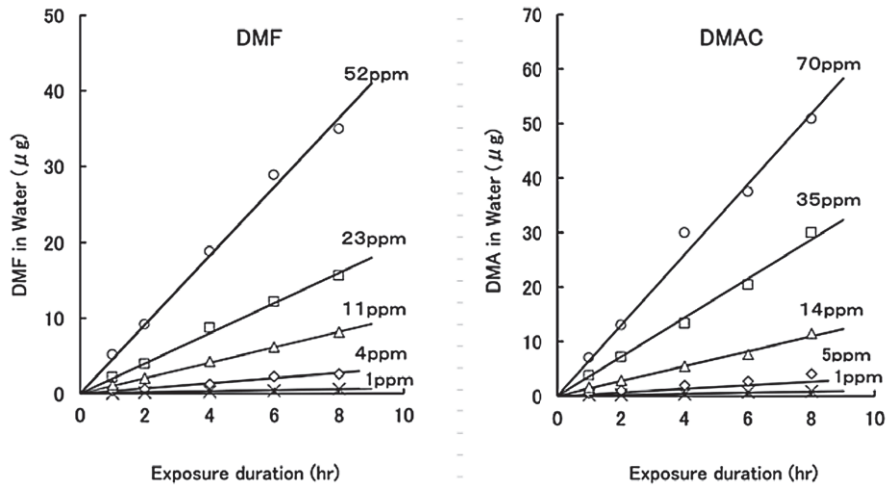


図5 LiPSを用いたDMF、DMACの曝露濃度、曝露時間の変化に対する捕集量の関係

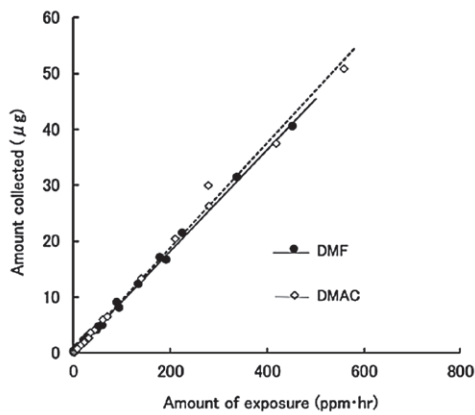


図6 LiPSを用いたDMF、DMACの曝露量 (ppm·hr) と捕集量の関係

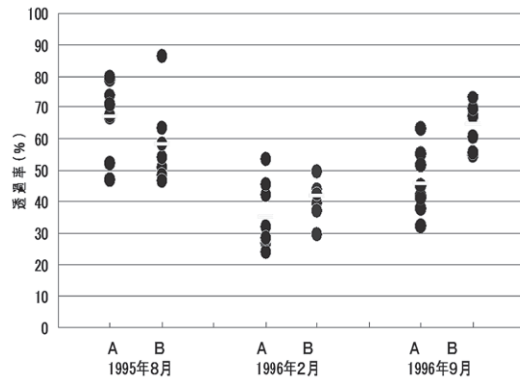


図7 一般作業服 (混紡) におけるDMFの透過率の測定

3.2 DMFの経皮吸収曝露の研究

3.2.1 作業現場における一般作業着 (混紡) のDMFの透過試験

通常使用している夏と冬の作業着 (混紡) の外側と内側に、各々直径10cmの活性炭パットを左右の胸、腕、背中、太腿の7カ所に装着して8時間作業を行い、外側のパットに捕集されたDMF量に対する内側のパットに捕集されたDMF量の比を透過率として求めた。

図7より、夏の薄手の作業着では60%近くの透過を示し、冬の厚手の作業着でも40%近く透過していることがわかった。通常の混紡

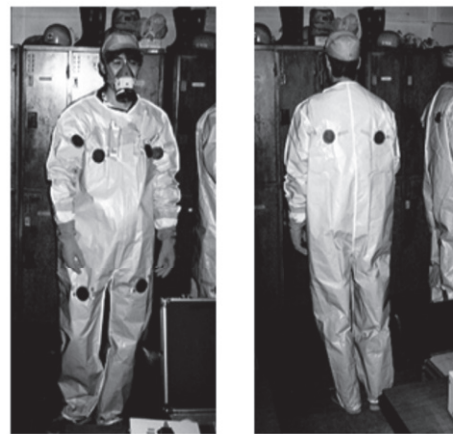


写真2 タイケムFに活性炭パットを装着

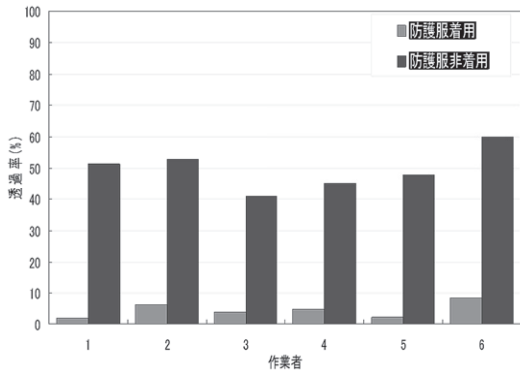


図8 6名の被験者の化学防護服（タイケムF）と一般作業着（混紡）でのDMF透過率の違い

の作業着には、有機溶剤のバリアー性はなく、まるで裸で作業しているような結果であった。

図8は6名の作業者を対象に一般の作業着と化学防護服（写真2：タイケムF）を装着した時のDMFの透過率の結果である。一般の作業着では図8と同様に、50%前後の透過率であったのに対し、タイケムFを装着したときは5%以下の透過率であることが分かった。

3.2.2 ボランティア（13名）による経皮吸収と吸入曝露の割合

図9の試験装置を試作し、13名のボランティアが、DMFの許容濃度（10ppm）の1/2に相当する5ppm前後の濃度を曝露チャンバーに送りこみ、1回目は新鮮空気を吸引し、上半身を露出して4時間チャンバーの中に滞在

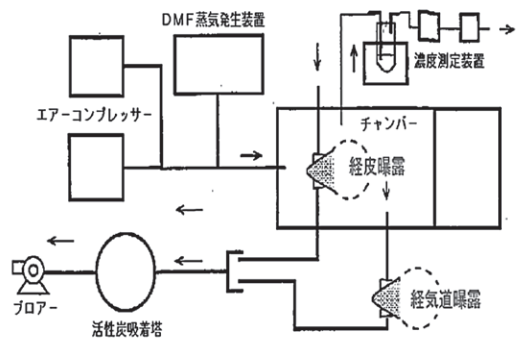


図9 DMFによる経皮吸収と吸入曝露の曝露試験装置

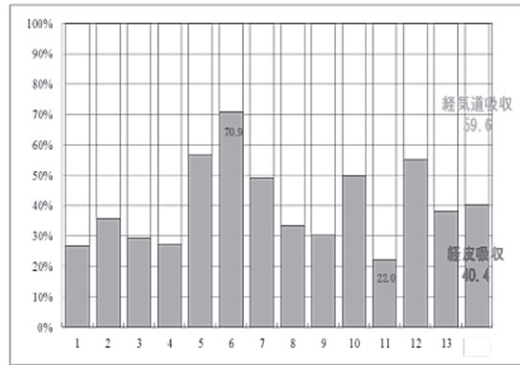


図10 13名の経皮吸収と経気道吸収の割合

（経皮吸収）し、試験終了後24時間内で排出される尿中N-メチルホルムアミド（NMF）を測定した。日を改めて、4時間チャンバー内のDMF濃度の空気を呼吸（経気道吸収）し、同様に24時間排出される尿中NMF量を測定した。

図10より経気道吸収により平均59.6%、経皮吸収により平均40.4%の摂取であった。それ故、DMFの取扱いでは、防毒マスクだけでなく、経皮吸収曝露を防護するために、必要とあれば化学防護手袋、化学防護服の装着が必要であることが示唆された。

(Tetsuo NOMIYAMA, Hiroshi NAKASHIMA, Li Ling CHEN, Shigeru TANAKA, Hiroyuki MIYAUCHI, Tsuneyuki YAMAUCHI, Haruhiko SAKURAI, Kazuyuki OMAE: N,N-dimethylformamide: significance of dermal absorption and adjustment method for urinary N-methylformamide concentration as a biological exposure item. Int Arch Occup Environ Health 74, 224-228p (2001 (平13)))

（更に続く）