活性炭呼吸マスクによる 作業環境二硫化炭素濃度の評価

百溪 浩*, 桜井治彦*, 外山敏夫*, 小野寺満子*

ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF CARBON DISULFIDE EXPOSURE BY MEANS OF ACTIVE CARBON MASK

Hiroshi MOMOTANI†, Haruhiko SAKURAI†
Toshio TOYAMA† and Mitsuko ONODERA†

Atmospheric carbon disulfide concentrations in the working place and the amount of carbon disulfide inhaled during the normal work were estimated so that the relation between the industrial environment and the exposure to it was assessed. The former was determined by the diethylamine copper acetate method with fritted filter glass sampling tubes, and the latter by recovering absorbed carbon disulfide from the active carbon filter of a mask which was worn by workers during their normal

work at a normal breathing flow rate. It was experimentally verified that the absorbed carbon disulfide was recovered almost hundred percent by extraction under the condition of hot water vapor pressure. In the field survey of viscose rayon factories, it was found that the recovered value well corresponded with the environmental concentration in the breathing zone and that there was the feasibility of utilization of such a mask in the industrial hygiene practice.

有害物質が空気中に気体または、微粒子として存在する場合、それらが労働中の人体に侵入する度合は、その物質の環境濃度と暴露時間の積に比例するのが通常である。しかし、人体側の種々の条件、たとえば労働強度、労働姿勢、肺換気能力など、また、生物学的個人差などにより有害物質の侵入量や生体の負荷は一樣でない。われわれは環境条件および、人体側の種々の条件の変化の如何にかかわらず、ある一定時間中に呼吸によって吸入する二硫化炭素 (CS_2) の量を個人用マスクに装着した活性炭に吸着せしめて、その CS_2 量の測定をおこない、環境濃度を評価推定することをこころみた。さらに、某化学繊維工場の CS_2 発生職場においてこれを実際に利用し、活性炭から回収された CS_2 の量と実際の環境濃度との比較検討を試みた。

実験方法

CS_2 環境中において一定時間活性炭マスク (興研式簡

易B型) を作業者に装着させ、呼吸によって吸着される CS_2 量を回収測定するのであるが、それにさきだって CS_2 の活性炭に対する吸着能、および、それからの回収率についての予備実験を行なった。

1) CS_2 活性炭に対する吸着能測定

容量約 143 l のガラス容器中に種々の既知濃度 (60~125 ppm) の CS_2 を自然蒸発によって発生させ、それを 20 l/min の流量で2分間マスク用活性炭 (直径 8.0 cm, 通過の厚さ 2.3 cm) を通過させ、通過後の空気を別の容器にあつめその中の CS_2 量を測定して、活性炭の吸着能を判定した。また、この操作ののちに活性炭ケースをのぞき、つぎの2方法によって吸着された CS_2 を回収測定し、理論値と比較し回収率を検討した (Fig. 1)。

2) 吸着 CS_2 の回収法

CS_2 の吸着した活性炭をケースからとりだし、その全重量 (W) を測定し、活性炭をよく混合したのち、おのおのその 1 gr をとり、つぎの2方法により CS_2 を回収して測定した。

(1) 試験管の中の 1 gr の活性炭に一定量の Diethylamine copper acetate 試薬^{1,2)} を加え、 CS_2 によって黄金色に発色した液を汙過し、比色定量する。

* 慶応義塾大学医学部衛生学公衆衛生学教室 (主任: 外山敏夫教授)
昭和42年6月19日受付, 普通掲載

† From the Department of Preventive Medicine and Public Health, School of Medicine, Keio University
Received for publication, June 19, 1967.

Fig. 1 Adsorption of known amount of CS₂ on the active carbon filter and decline rate of its concentration in the bottle

Fig. 2 Extraction of CS₂ from active carbon under water vapor pressure

(2) ガラス容器の中で高熱蒸気を通じて CS₂ を活性炭よりおいだし（以下蒸出という）、これをガラスフィルター付の McKee 吸尿管の中の Diethylamine copper acetate 試薬中に吸収させ、約10分間後、発色が最高度をもつようになってから比色定量する。以上の方法で各 1 gr の活性炭について各 3 サンプルをとり、3 回の測定値を平均して m をもとめ、 $m \times W$ より総吸着量を計算した (Fig. 1)。

第 2 の蒸出のさい McKee 吸尿管を 2 個シリーズに連結したが、いずれの場合も第 2 管の試薬が着色することはなかった。ただし、第 1 管の発色度が安定したのちも、しばしば、さらに新しい吸尿管に蒸出するとわずかに発色することがあったので（全 CS₂ の $1/100$

程度）、蒸出は 2 度ずつおこない、それぞれの吸着 CS₂ 量を合計した。光電比色計は日立 JEC-47 光電光度計をもちい、フィルターは干渉、 $\lambda = 430 \text{ m}\mu$ をもちいた。

また、活性炭に吸着した CS₂ を保存し、測定を後時日におこなう場合を考え、吸着した CS₂ の濃度がどのような変化をしめすかを検するため、CS₂ の吸着した活性炭をビニールの袋中に密封して室温（13°～21°C）に保存し、経日的な CS₂ 量を上記蒸出法により測定した。

予備実験の成績

1) 通気による吸着と稀釈

CS₂ の活性炭通気実験において、活性炭通過前のガラス容器 (Fig. 1) の中の CS₂ 濃度は 60～125 ppm の範囲のものをもちいたが、20 ℓ/min、2 分間の通気後の空気の中には、5 回の試験においていずれも CS₂ は検知できなかった。すなわち、以上の条件で CS₂ は 100% 活性炭に吸着されたものとみなされる。

CS₂ を貯えた容器はガラス製のため、通気（吸引）にあたって Fig. 1 のごとく新鮮空気によって置換稀釈されることになるが、その濃度変化は理論的に Fig. 1 中の図形ようになる。実際に通気吸引前後の CS₂ 濃度 C_0 および C_1 を測定した結果、 C_1 は理論値とかなりよく一致

Tab. 1 Comparison of CS₂ recovered from active carbon in vapor pressure with its direct extraction in diethylamine copper acetate reagent

	Initial concentration C ₀ (ppm)	Terminal concentration C ₁ (ppm)	$\frac{C_0+C_1}{2}$ (ppm)	CS ₂ recovered (mg)		②/①×100(%)
				① Calculated*	② Estimated	
Direct extraction in reagent	65.0	50.0	57.50	7,154	1,398	19.6
	60.0	42.0	51.00	6,560	1,412	21.5
Water vapor recovery	127.0	78.0	102.50	12,890	13,040	101.2
	71.0	34.0	52.50	6,480	5,690	87.8

* Calculated by mean environmental concentration, $\left(\frac{C_0+C_1}{2}\right)$

したので、 $\frac{C_0+C_1}{2}$ をもとめ、これをガラス容器中のCS₂平均濃度とし、理論的吸着量を逆算した。

2) 活性炭よりのCS₂吸収

4回についてのこれらの実験結果はTab. 1にしめすとおりで、上記2方法による回収量と理論値と比較してある。試薬に直接活性炭を浸漬してCS₂を回収する場合は、わずか20%の回収率しかえられないのにたいして、蒸出の場合はほぼ、100%の回収率がえられるのである。したがって以後の実験はすべて第2の方法すなわち蒸出法のみをもちいた。

3) 活性炭吸着CS₂の経時変化

2種類のことなったCS₂の吸着量を有する活性炭のビニール袋に保存した試料について、CS₂量の経時変化を測定した結果はFig. 3にしめすとおりである。いずれも日の経るにしたがって、減少の傾向をしめした。

なお、図中下方のサンプルについて、実験の終わったのちに残った試料について30サンプルをとりCS₂を測定したところ、理論値は6.480 mgとなるべきところが、平均値 $m=4.770$ mg, S. D.=1.300 mg がえられた。両者には有意の差があり ($t=7.54 > t_0=2.77$, $p=0.01$), 以上の2つの実験から経時減少の傾向はみとめられるので、実際に活性炭に吸着されたCS₂の測定は2週間以内におこなうのがぞましい。

CS₂暴露作業の応用

上記活性炭マスク法により、実際のCS₂暴露作業現場(2個所のビスコースレーヨン工業)において、作業者13人の健康正常男子被験者について実験を行なった。A工場におけるCS₂作業環境濃度は1.28~3.13 ppm (ステープルファイバー)であり、B工場の人絹糸のドフイング作業中の暴露濃度(Breathing Zone

Fig. 3 Sequential change of CS₂ amount recovered from two active carbon batches

Concentration) は11.54~20.80 ppmである。Tab. 2 にしめすとおり作業者に 0.5~2時間新しい活性炭マスクを着用させ、口の周辺から呼吸気をもれないように注意して、正常安静呼吸によって正常作業(中等作業 RMR=3~4)を行なわせ、活性炭から蒸出法によってCS₂を回収し、1時間の呼吸換気量を 1000 l として、平均のCS₂ 暴露濃度を計算した。この濃度を ppm であらわし、実際の環境 CS₂ 濃度と比較すると表 2 の右端にしめすとおり、かなり両者が一致した。とくに、ステープルファイバーのA工場の場合は作業に特別な動作が少なく実験濃度と環境濃度との間に大きなひらきがみとめられないうが、B工場は間けつ的なドフイング作業という特殊なCS₂ 暴露作業があるため両者の濃度の差にかなりのばらつきをみとめている。

Tab. 2 Comparison of actual environmental CS₂ concentrations and estimated values calculated from samples of CS₂-adsorbed to active carbon worn by viscose rayon workers.

Viscose rayon worker	Working time with carbon mask (min)	Total amount of CS ₂ adsorbed (mg)	Estimated* concentration (ppm)	Environmental CS ₂ concentration (ppm)
A	60	12.0	3.8	1.28 } 3.13
B	60	12.0	3.8	
C	60	2.5	0.8	
D	60	4.0	1.3	
E	60	6.0	1.8	
F	120	15.0	2.4	
G	60	2.0	0.7	11.54 } 20.80
H	60	43.0	13.8	
I	50	14.0	4.6	
J	60	34.0	11.1	
K	60	53.0	17.2	
L	60	23.0	7.4	
M	120	122.0	19.9	

* Mean exposure concentrations calculated on the basis of normal physiological respiration rate; 1000 liters air/hr

考 察

上述の実験成績にたいして二つの点が問題として考慮された。一つは活性炭からの CS₂ の蒸気抽出にさいして、Mckee 吸収管中に水滴が混入し、吸光度に影響をあたえることである。他は興研式簡易B型マスクの活性炭の総量は1個について 50 gr をもちいているが、実験のための試料は1サンプルについて 1 gr であって、これから CS₂ の吸着総量を測定した場合の誤差を考慮することである。

まず、CS₂ の測定法としての Diethylamine copper acetate 試薬においてその溶媒としてわれわれは純エタノールをもちいたが、エタノールへの水分の混入は比色定量にさいして誤差を生ずることが知られている³⁾。われわれの試薬量は 15 cc で、これに蒸出法を行なうと2~3 cc の増量が常にみられた。そこで、別に Sodium diethyl-dithio-carbamate (D.D.S.) から同様の吸光度をしめす 15 cc 溶液を3種つくり、これに上記の操作にしたがって蒸出したもの、その増量分だけ溜水を加えたもの、おなじく Diethylamine copper acetate 液を加えたもの、の各々について吸光度を比較してみたが、最後のものに10%の吸光度の減少がみられた。これは水分の増加によるか、または、D. D. S. 錯塩の溶媒中における不安定性のためと考えられる。

この実験で CS₂ の吸着量を算出するさい、純エタノール・ジエチルアミン醋酸銅と D. D. S. の反応による発色によって検量線をつくったが、規準液にたいしても蒸出をおこなって検量線をつくれればさらに正確さを期待できる。しかし10%程度の誤差は実用上は問題にならないであろう。

活性炭カニスターの内容 50 gr から、1回のサンプルに 1 gr をとったが、これによって Mckee 吸収管の CS₂ 吸収容量からみて適度の発色をえることができた。また30サンプルについての標準偏差は前記の通りきわめて小さいものであり、変動係数 29.8%, 1 gr のサンプルを3回とった場合の平均値の変動は17.3%である。したがってさらに、サンプル数を増加するか、一回の試料をますことによって精度を高めることができよう。

実際の工場における応用面に関しては、マスクをつけること自体による作業者にたいする呼吸抵抗、現場における活性炭からの CS₂ の回収法、使用活性炭の再生等種々の問題があるが、レーヨン工業のように作業が一定して、比較的日常が平均的な暴露をしめす場合⁴⁾ には、このような方法で平均暴露濃度を推定して労働衛生管理の資料とすることは实际的でもあり、かつ有意義なことであるとおもう。

結 論

市販の新鮮な呼吸マスク用の活性炭に実験的に CS₂ を吸着させ、その回収率を測定し、実際にこれを CS₂ 作業者にもちいて暴露濃度を算定した結果つぎの結論をえた。

興研式簡易マスク用の活性炭に実験的に通気して吸着させた CS₂ は、密閉された容器内の蒸出により100%回

収することができる。したがって正常の作業状態で一定時間マスクを装置させて CS_2 を測定し、平均的な暴露の濃度を算定評価することが可能である。また、活性炭からの CS_2 回収測定はおよそ 2 週間以内に行なうべきである。実際のビスコース・レーヨン工業の作業場においてこれを応用した結果、実測の作業環境濃度と一致した傾向の成績がえられ、労働衛生管理のための活用できることをあきらかにした。

(本論文の要旨は昭和40年第38回産業医学会で発表した)

文 献

- 1) 外山敏夫・他：デェチルアミン法による CS_2 測定法の検討, 労働科学, 31 ; 763~768, 昭30.
- 2) McKee, R. W. : A Quantitative Micro-Chemical Colorimetric Determination of Carbon Disulfide in Air, Water and Biological Fluids, J. Ind. Hyg. & Toxicol. 23 ; 151~158, 1941.
- 3) 日本化学繊維協会労働衛生研究会編：ビス コース レイヨン工業の労働衛生, 日本化繊協会, 71, 1954.
- 4) 外山敏夫, 原島 進：呼気 CS_2 濃度の労働衛生学的意義について, 産業医学, 4(2) ; 13~17, 1962.

産医協ニュース (2)

1. 第4回日本産業医協議会開催打合

協議会長秋山先生(不二越病院長)が上京され、昭和42年12月11日(月)産衛本部において、鯉沼理事長、大道の3人で、協議会の開催について、さらに詳細な打合を行なった。

(1) 産業におけるリハビリテーションの問題 昭和43

年5月4日(土)午後

司会：阿久津先生(名鉄病院長)

講師：田島先生(新潟大整形助教授)

佐々木先生(東大保健学科成人保健教室助教授)

経営者から(未定)

産業医から(未定)

(2) 特別講演 5月5日(日)午前

題未定 武見日本医師会長

(3) 産業医後継者の問題(2)に引続き

司会：大道(東電)

講師：重田先生(慶大衛生公衆衛生助教授)

大学臨床面から(未定, 信北地方会より)

産業医から(未定)

経営者(未定, 信北地方から)

勝沼先生(東大公衆衛生教授)

2. 産医協全国地方連絡幹事打合会の開催

下記により標記打合を開催したいと思います。会員とくに産業医の方で、いろいろと御意見のある向きは、幹事の先生にお伝えください。

(1) 開催日時：昭和43年1月20日(土) 13.30~

(2) 場 所：東電健保会館

(3) 試 題：

i 第4回日本産医協(新潟)について

ii 第5回日本産医協(岐阜)について

iii 産医協としてとりあげるべき調査研究課題とその実施

iv その他

なお産医協地方連絡幹事はつぎのとおりです。

北海道：佐久間先生(王子製紙), 松岡先生(日本製鋼)

東 北：鈴木先生(健保宮城第一病院)

関 東：金谷先生(川鉄)

東 海：加藤先生(日本陶器)

信 北：秋山先生(不二越)

近 畿：山崎先生(日立造船)

中 国：大塚先生(倉敷レイヨン)

四 国：未定

九 州：森先生(九州電力)

(42.12.14.大道記)