短 報

アンチノック剤運搬用コンテナの
気中アルキル鉛濃度Atmospheric Concentrations of Lead
Alkyls in Shipping Containers
Carrying Antiknock Compounds

四アルキル鉛入りドラムの海上輸送は通風のよい甲板に積載することと定められている。この場合航海中に時化に遭遇するとドラムが甲板上に転倒し、破損することがしばしば起きていたという。このことが原因となった最悪の事故は、1967年に8人の死亡者を出したボストン丸事件である。この事故発生後、海上輸送中の安全性を確保するため1971年頃から四アルキル鉛輸送用コンテナが使用されはじめた (Fig. 1)。コンテナ輸送に変

Fig. 1. The container carrying antiknock compound drums.

わってから四アルキル鉛液が大量に漏洩することは無くなったが、ドラムに亀裂を生じたり、ストップコックがゆるむなどのトラブルがあり四アルキル鉛液が漏出することがしばしばみられるという。コンテナが汚染されているとき、危険なのはコンテナからドラムを搬出する作業である。コンテナ輸送が開始されてから約5年を経過するが、これまでコンテナに関しての衛生学的調査はほとんど行われていないようである。今回はその危険度を評価する目的で、四アルキル鉛製造3社のコンテナについて気中四アルキル鉛量の測定を実施した。

気中四アルキル鉛測定法 大気中無機鉛をまずガラス繊維フィルターと1%硝酸溶液を通して捕集し、つぎにアルキル鉛は1%ヨウ素-ヨウ化カリ溶液中にヨウ化鉛として捕集した。この試料を25°Cで15分間加温し、アルキル鉛をヨウ化鉛とする。つぎに20%塩酸ヒドロ

キシルアミン溶液 (pH 8.) でヨウ素液を脱色した。ヨウ化鉛のメチルイソブチルケトン (MIBK) への抽出は河野の報告¹⁾に準拠し、6N-リン酸溶液8mlを添加、ヨウ化鉛をMIBKに抽出して原子吸光光度計で測定した。

四アルキル鉛専用コンテナの気中四アルキル鉛濃度 (Table 1) 1) No. 1はD社のコンテナで舳から揚陸

Table 1. Atmospheric concentrations of lead alkyls in the containers.

Container No.	Manu- facturer	Lead Alkyl (as Pb)	
		Initial	after Ventilation
		$\mu\text{g Pb/m}^3$	
1	D Co.	59.6	
2	O Co.	923 936	17.0 * 18.0
3	E Co.	1460 1740	459 ** 446
4	E Co.	2370 2540	400 ** 447
5	E Co.	428 534	4.7 *** 10.8
6	E Co.	421 359	7.8 *** 10.6
7	O Co.	14.8 12.9	
8	O Co.	30.1 6.9	

Background levels of lead alkyls (as Pb), $<0.1 \mu\text{g/m}^3$

* 11 days ** 3 days *** 1 day

作業中に一つのドラムから四アルキル鉛液の漏洩が発見された。汚染の処理はドラムの亀裂部を封鎖し、漏出した四アルキル鉛液は過マンガン酸カリ液で除毒したという。この事故発生後作業を一時中止して、コンテナ内に入った5人の作業員についてわれわれの教室で健康診断を実施した。すでに2日間自然換気されていたがコンテナの気中四アルキル鉛の測定を実施すると、まだ $59.6 \mu\text{g Pb/m}^3$ (以下鉛として) が検知された。なおこれらの作業員の検診結果には後述のごとく異常は認められなかった。2) No. 2はO社のコンテナで、本船から揚陸後に、一つのドラムのコックから四アルキル鉛液1~2lの漏洩が発見され、ただちに除毒処置がとられたという。気中四アルキル鉛の測定は約2か月後に実施したものであり $923 \sim 936 \mu\text{g Pb/m}^3$ であった。再度、除毒処置を行ない、11日後には $17 \sim 18 \mu\text{g Pb/m}^3$ に減少した。3) No. 3, No. 4は、はしけから揚陸作業前に測定した。気中四アルキル鉛濃度は $1460 \sim 2540 \mu\text{g Pb/m}^3$ で許容濃度をはるかに上まわっていた。自然換気3日後でもなお $400 \sim 459 \mu\text{g Pb/m}^3$ と高値であった。No. 5, No. 6はNo. 3, No. 4の汚染が高かったことを知らせたあとに米国を出港し1か月後横浜に到着したものである。初回測定値は $359 \sim 534 \mu\text{g Pb/m}^3$ であり、この

数値は前回よりはかなり改善されていた。なお 24 時間自然換気後は $5\sim 11\ \mu\text{g Pb/m}^3$ まで減少した。4) No. 7, No. 8 は O 社のコンテナでドラムは 3 社のうちでもっとも頑丈であるといわれ、気中四アルキル鉛濃度も 3 社のうちで最も低値を示した。

ドラム荷揚げ作業者の健診結果 さきにわれわれが経験した航空燃料タンク清掃作業者の四エチル鉛中毒例²⁾では、特徴的所見として尿中鉛の顕著な増加、血中総鉛量の軽度増加、血中三エチル鉛の検出、赤血球 ALA-D 活性の低下があり、脳波上、暴露後 2 か月まで非特異性機能不全が観察された。しかし前述の No. 1 のコンテナからドラムの搬出作業を行なった 5 人の検査結果はとくに異常はみられなかった (Table 2)。頭髮中鉛は対照よ

Table 2. Chemical and physical examinations of workers after operating in the container.

No.	Age	Pb in Urine	Pb in Blood	Pb in Hair	ALA-D activity	ALA in Urine
	yr.	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/100g}$	ppm	$\mu\text{mol PBG/ml RBC/hr}$	mg/l
1	46	11.3	13.8	3.5	0.75	1.5
2	37	14.7	12.4	-	0.88	2.3
3	41	8.5	12.1	21.7	0.68	1.8
4	42	<10	11.3	8.3	0.60	1.6
5	39	<10	12.6	18.3	0.86	1.1

EEG: normal

り高かったがこれは外部汚染と考えられる。

結 論 ラットに対する四アルキル鉛 (鉛として) の致死量は四エチル鉛 (TEL) では 11 mg Pb/kg 四メチル鉛 (TML) では 83 mg Pb/kg であり、TEL は TML より 7 倍の毒性をもつ³⁾。しかし実際の作業では TML は TEL より気化しやすいためにその危険性は同一レベルであると考えられている。Davis ら⁴⁾ はビーグル犬とラットの暴露実験およびヒトの TEL 中毒死亡例の各臓器内鉛濃度を比較し、TEL と TML 毒性の相違やイス、ラット、ヒトの動物種差ではなく、脳内鉛濃度が一定値に達すると死亡するのであろうとのべている。四アルキル鉛中毒の発症には十分な暴露の存在が必要である。すなわち濃厚液が長時間皮膚に接触していたということ、または高濃度の環境に数時間から数日間暴露されたという作業歴が存在するであろう⁵⁾。また一般に、 10 mg Pb/m^3 以上を数時間暴露すると急性中毒が生ずるとされている⁶⁾。Ethyl Corporation の Tank Cleaning Manual⁷⁾ によると、短時間暴露の許容基準として、気中濃度 $700\ \mu\text{g Pb/m}^3$ 以上は完全な保護具着用を要し、 $500\ \mu\text{g Pb/m}^3$ では 2 時間まで、 $350\ \mu\text{g Pb/}$

m^3 では 3 時間、 $280\ \mu\text{g Pb/m}^3$ では 4 時間、 $200\ \mu\text{g Pb/m}^3$ では 6 時間、 $140\ \mu\text{g Pb/m}^3$ では 8 時間までの暴露が許容されるという。Fleming⁸⁾ によれば四アルキル鉛製造工場の作業場を非暴露と暴露、危険の三つの区域に分けると、それぞれの気中鉛は $\pm 10\ \mu\text{g Pb/m}^3$ と $150\ \mu\text{g Pb/m}^3$ 以下、 $150\ \mu\text{g Pb/m}^3$ 以上であり、作業者の尿中鉛は $10\sim 60\ \mu\text{g Pb/l}$ と $10\sim 150\ \mu\text{g Pb/l}$ 、 $80\sim 400\ \mu\text{g Pb/l}$ のレベルに分類されるという。四アルキル鉛の作業環境の許容濃度は $75\ \mu\text{g Pb/m}^3$ であるが今回調査したコンテナの気中鉛量はその 30 倍以上の場合もみられた。しかし四アルキル鉛ドラムの荷揚げ作業者に異常がなかったことは、ドラムの破損に気付くのが早く、比較的暴露は少なかったと考えられる。四アルキル鉛液の海上輸送中に生ずる漏洩事故を完全に防ぐことは困難であると考えられる。今回の調査から考えて、コンテナの荷揚げ作業前には正確な方法を用いた気中四アルキル鉛測定の一必要性を強調したい。

文 献

- 1) 河野隆年: 原子吸光分析による鉛の定量, 分析化学, 19: 1032—1036, 1970.
- 2) Yamamura, Y., Takakura, J., Hirayama, F., Yamauchi, H. and Yoshida, M.: Tetraethyl lead poisoning caused by cleaning work in the aviation fuel tank, Jap. J. Ind. Health, 17: 223—235, 1975.
- 3) Schepers, G. W. H.: Tetraethyl lead and tetramethyl lead, Arch. Environ. Health, 8: 277—295, 1964.
- 4) Davis, R. K., Horton, A. W., Larson, E. E. and Stemmer, K. L.: Inhalation of tetramethyl lead and tetraethyl lead, Arch. Environ. Health, 6: 473—479, 1963.
- 5) Hernberg, S.: Lead, in Zenz, C. (Ed.) Occupational medicine, 753, Year Book Medical, Chicago, 1975.
- 6) Sanders, L. W.: Tetraethyllead intoxication, Arch. Environ. Health, 8: 270—277, 1964.
- 7) Ethyl Corporation Petroleum Chemicals Division: Tank Cleaning Manual, Section 7, Houston, 1971.
- 8) Fleming, A. J.: Industrial hygiene and medical control procedures, Arch. Environ. Health, 8: 266—270, 1964.

山村行夫, 山内 博, 吉田 稔, 平山二三夫, 大倉栄子
聖マリアンナ医科大学公衆衛生学教室

Yukio YAMAMURA, Hiroshi YAMAUCHI, Minoru YOSHIDA, Fumio HIRAYAMA and Eiko OHKURA

Department of Public Health, St. Marianna University School of Medicine, Kawasaki-shi, 213 Japan

昭和 51 年 8 月 23 日受付

通信先: 山村あて, Reprint requests to Y. Yamamura