◀ 資 料 ▶

溶 接 に よ る 空 気 の 汚 染

被覆アーク溶接における空気汚染におよぼす溶接棒の影響*

M. パントウチェク**

Influence of Fuller Materials upon Air Contamination
in Manual Electric Arc Welding*

by Miloslav Pantůček**

被覆アーク溶接棒は手動アーク溶接に用いられる充填材料の一つである。この場合の空気汚染量は使用溶接棒の種類、とくに被覆の組成によってきまる。これは溶接棒の量、すなわち溶接量にも依存しているし、また溶接棒の熔融速度にも依存している。そしてさらに電流、溶接棒の湿分およびその他の二三の因子にも依存している。被覆成分と心線の両方が、ある範囲までフュームの発生を助け、このフュームが空気を汚染する。このフュームはきわめて細かいものであって、図-1にチェコス

×20000×1/2

図-1 E 44.83 溶接棒による溶接中に発生したフュームの電子顕微鏡写真

ロバキア国の塩基性型 (低水素系) 溶接棒 E 44.83 によるフュームの電子顕微鏡写真を示す。このフュームは 0.2μ の大きさの球状粒子を含んでいる。また 0.05μ 以下のきわめて細かい粒子も含んでいる。

したがって、我々が取扱うのは呼吸器官の深部まで入り込む性質をもっている一つの aerosol (煙霧体) である。その上、低水素系溶接棒で主として問題になるフューム

ームは水に可溶である。すなわち有毒なフューム成分を容易に吸収するような条件がすべてそろっているのである。煙を吸収することだけでも、肺の自己清浄化能力が低下する。

発生が予想されるフュームの有毒成分にはつぎのものがある：

酸化鉄、酸化マンガ、フッ化物、遊離 SiO_2 、および Ti, Ni, Cr, Mo, V, W, Co, Cu, Pb および Zn の化合物。

鉄系溶接棒のフュームの主成分は酸化鉄であって、二三の著者³⁾⁻⁵⁾はこれを溶接作業者の胃の諸症状の原因と考えている。大多数の著者⁶⁾⁻⁹⁾によれば、酸化鉄の線維形成性および発癌性効果はまだ立証されていないので、一般には酸化鉄はほとんど毒性のないダストと考えられている。それにもかかわらず、最近溶接フュームを長時間呼吸すると、肺にある種の線維性変化があらわれたという論文が多く見られる¹⁰⁾⁻¹²⁾。Einbrodt¹⁰⁾¹³⁾によれば、鉄のリン酸塩 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ によってもこの変化が起り得るのであって、溶接作業者の肺の中にリン酸塩の存在が立証されている。溶接時に発生するフューム全量のうち20~40%は酸化鉄がしめている⁴⁾¹⁴⁾⁻¹⁸⁾。したがって溶接作業者の呼吸範囲では、毒性のないダストについての許容限 (チェコスロバキアでは 1m^3 の空気につき、フューム 10mg) をこえないよう注意することが必要である。

酸化マンガとフッ化物は主要な有害作用を有するようである。

酸化マンガはふつう、すべての鉄系溶接棒のフュームに見られる。各種のふつうのルチール系溶接棒および高能率型ルチール系溶接棒についてしらべたところ、フュームのマンガ含量は一般に10%をこえない (表-1)。そこで、毒性のないダストの許容限が $10\text{mg}/1\text{m}^3$

* 原稿受付 昭和45年3月16日

** プラハ大学医学部職業病科 (チェコスロバキア)

表一 各種溶接棒のフェームのマンガン含量

溶 接 棒	フ ェ ー ム の Mn %	溶 接 棒	フ ェ ー ム の Mn %
E 42.11	5.1	EV 65 W	9.6
EVR-2	5.4	E 44.83	4.6
E 44.72	9.9	E 52.33	4.9
EV-19	6.1	EVB-2	3.2
OK-Fe _{max} -I	6.2	EVB-4	6.2
Z-12-P	6.5	LBM-52	5.6

空気であるから、上記のマンガン含量は $1 \text{ mg Mn}/1 \text{ m}^3$ 空気に相当する。チェコスロバキア国の作業場でのマンガンの許容限はふつう $2 \text{ mg}/1 \text{ m}^3$ とされている。このことから空気中のダスト（フェーム）の量がその許容限をこえなければ、空気中のマンガン含量もその許容限をこえないといえることができる。中性およびルチール系溶接棒（これらの被覆にはフッ化物は含まれない）をおもに使う作業での危険性をしらべるには、作業環境の溶接フェームの全重量をふつうの方法で定量すれば良い。

しかし塩基性溶接棒で溶接する場合には、フッ化物が重大な問題となる。この溶接棒は被覆中に重要なスラグ生成成分として螢石（ CaF_2 ）を含んでいるが、これは溶接アーク中で分解して SiF_4 を生成する。 SiF_4 は湿分と反応して、少くとも少量の HF を生じる²⁾¹⁹⁾²⁰⁾ただし私自身が溶接したときには、遊離 SiF_4 も HF もともに認めなかった²¹⁾。ふつうの塩基性溶接棒および高能率型塩基性溶接棒で溶接中に発生するフッ化物の量は、フェームだけについても、フェームおよびガスについても、可溶性のフェームについても、実験誤差範囲内で同一である。この事実から、塩基性溶接棒のフェームに含まれるフッ化物は可溶性であり、人体に容易に吸収される性質のものであることがわかる。溶接アークの中、および周囲の冷たいガスおよびフェームの雰囲気では、フッ化物イオンが H, K, Na, Fe, Mn, けい酸塩、チタン酸塩、アルミン酸塩などと化合物を作る可能性が大きい。溶接棒の規格の被覆組成によってはアルカリ反応がおきるが、この反応の最終生成物は、フッ化ソーダ、フッ化カリウムおよびフッ化カルシウムのみである⁵⁾²²⁾。このことは、煙に含まれるフッ化物がすべて水溶性であること

表二 塩基性溶接棒のフェームのフッ化物量（全空気、フェームおよび可溶性フェーム成分の分析値）

溶 接 棒	全フェーム中のフッ化物%		
	ガスおよび煙霧体	煙 霧 体	可溶性煙霧体
E 44.83	16.5	16.2	16.5
E 52.33	13.0	12.5	12.6
EVB-2	11.7	13.0	12.7
EVB-4	14.4	14.6	15.5
LBM-52	9.7	9.1	9.6

表三 塩基性溶接棒中のアルカリおよびフッ化物当量の比較

溶 接 棒	フェーム 100 g 中のグラム当量	
	可溶性アルカリ	可溶性フッ化物
E 44.83	1.11	0.87
E 52.33	1.06	0.65
EVB-2	1.08	0.67
EVB-4	1.02	0.82
LBM-52	1.07	0.50

表四 フェームのフッ化物含量から算出した塩基性溶接棒のフェームの許容限の規定値（フッ化物の許容限は $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ）

溶 接 棒	フェームの F' の含量, %	許容限 TLV, mg/m^3
E 44.83	16.5	6
E 52.33	13.0	8
EVB-2	11.7	9
EVB-4	14.4	7
LBM-52	9.7	10

（表一 2）、およびそれぞれの成分の当量をみればアルカリがフッ化物よりも多いこと（表一 3）から証明される。ここでフッ化物の許容限が $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ という基準で、全フェームの許容限を算出しよう。その結果は表一 4 のように、日本の LBM-52 溶接棒以外はすべてフェーム $10 \text{ mg}/1 \text{ m}^3$ 空気以下でないといけないうことになる。すなわち塩基性溶接棒のフェームはどんな場合にも毒性のないダストと考えてはいけないうのであって、まさにフッ化物が主たる有害成分である。

溶接フェーム中の遊離 SiO_2 の存在および有害性は、さらにきわめて重要な問題になる。溶接棒の被覆はフェロシリコンおよびシリカの形で、いま一つは各種けい酸塩（カオリン、長石、雲母、タルクおよび水ガラス）の形で、多量のけい素を含んでいる。Buckup と Dessler⁶⁾ は最近この問題をさらにくわしくしらべているが、その研究成果をまとめるとつぎのようである。溶接フェームは、結晶質のシリカを含んでいないが、非晶質のシリカおよびけい酸塩を多量に含んでいる。最近認められているところでは、けい肺症は結晶質のシリカによるものとされているから、彼らは溶接作業者にけい肺症が現われることはないと考えている。

Steel と Sanderson²³⁾ はフェームの形で空気中に入るその他の成分について、衛生上の問題をしらべた。彼らは Cu と V が最も重要な物質と考えている。これらの物質の衛生上の重要性を評価するには今後注意を払う必要がある。

溶接中の空気の汚染状況を評価する上で第二の大切な点は、定量的な取扱いである。この場合は空気中のフェームの量が問題になる。溶接棒の単位重量当りのフェー

表—5 各種溶接棒の単位溶融量あたりの溶接時のフューム発生量

溶 接 棒	フューム発生量, mg/l g 溶接棒	溶 接 棒	フューム発生量, mg/l g 溶接棒
E 42.11	5.1	EV 65 W	3.9
EVR-2	4.0	E 44.83	8.3
E 44.72	5.4	E 52.33	8.8
EV-19	4.7	EVB-2	12.5
OK-Fe _{max} -I	7.3	EVB-4	9.8
Z-12-P	5.1	LBM-52	7.6

表—6 一般の酸性溶接棒の単位溶融量あたり、および単位時間あたりのフューム発生量

心 線 径 mm	E 44.72		
	フューム発生量, mg/l g 溶接棒	溶 融 速 度, g/sec	フューム発生量, mg/sec
4	4.6	0.9	4
5	6.0	1.2	7
6.3	5.3	1.8	10

備考：溶接棒は溶接前に乾燥せず。

ムの重量は一つの重要な資料になる(表—5)。また溶接棒の径がことなる場合あるいは高能率型溶接棒と比較する場合には、時間の影響も考慮しなければならない(表—6)。とくに高能率型溶接棒については、単位時間にふつうの溶接棒にくらべておよそ2倍の重量が消耗することを考慮しなければならない。すなわち高能率型溶

接棒を使うと、同じ本数のふつう溶接棒にくらべて、同一時間内の空気汚染量が2倍に達することになる(表—7)。

このような衛生の見地からも、一つ一つの溶接棒を評価しようとするれば、現在のふつうの条件のよい工場では無害なことがわかっている溶接棒と、そのフュームを基準にする必要がある。文献^{11)24)~26)}によれば、ふつう被覆の酸性溶接棒がこれに相当する。これは溶接棒 1g について 5 mg のフュームを発生するものであり、溶融速度は 2 g/sec 以下、したがって溶接棒のフューム発生量は 10 mg/sec 以上にはならない(表—6)。

溶接フュームの許容限の規定値を決めるにあたっては、有害さに対するその時代の認識によるところ大である。Voroncova と Karacarov¹⁵⁾ は 1963 年に 3~4 mg フューム/l m³ を塩基性溶接棒の許容限として規定したが、1967年に Challen²⁷⁾ は塩基性溶接棒で 10 mg/m³ 他の溶接棒で 20 mg/m³ を規定し、さらに有害成分濃度については規定の許容限をこえてはならないことを付記している。

人体におよぼす溶接の影響を衛生の面から評価する場合、溶接作業者の健康についてしるべ、溶接作業者が呼吸する範囲で空気の汚染量をしらべることの両方が必要である。この場合汚染物質にさらされる時間が問題にな

表—7 一般型および高能率型溶接棒の単位溶融量あたり、および単位時間あたりのフューム発生量

溶 接 棒 の 種 類		溶 接 棒 号	フューム発生量, mg/l g 溶接棒	溶 融 速 度, g/sec	フューム発生量, mg/sec
一 般 型	中 性	E 44.72	5.4	0.8	4.4
	ル チ ー ル	E 42.11	5.1	0.5	2.6
	塩 基 性 {	E 44.83	8.3	0.5	4.5
		E 52.33	8.8	0.6	5.7
高 能 率 型	中 性	EV-19	4.7	1.6	7.6
	ル チ ー ル	EVR-2	4.0	1.6	6.4
	塩 基 性 {	EVB-2	12.5	1.1	13.8
		EVB-4	9.8	1.1	11.2

表—8 各種溶接棒のフュームの発生量、組成および許容限ならびに溶接棒の衛生クラス

溶 接 棒	フューム発生量, mg/sec	フュームの Mn 含量, %	フュームの F' 含量, %	フュームの許 容限, mg/m ³	衛生クラス (心線径 4 mm)
E 44.72	4.4	9.9	—	10	A
EV-19	7.6	6.1	—	10	A
Z-12-P	6.8	6.5	—	10	A
OK-Fe _{max} -I	10.2	6.2	—	10	A
EV 65 W	5.7	9.6	—	10	A
E 42.11	2.6	5.1	—	10	A
EVR-2	6.4	5.4	—	10	A
E 44.83	4.5	4.6	16.5	6	B
E 52.33	5.7	4.9	13.0	8	B
EVB-2	13.8	3.2	11.7	9	C
EVB-4	11.2	6.2	14.4	7	C
LBM-52	4.4	5.6	9.7	10	A

る。使用者と製造者とが溶接棒を衛生の面から分類する要求を作っておけば、この要求は一般的な評価には役立つ。使用者はこの一般的な評価と現在の経験をもとにして、より多くの注意をはらう必要があるかどうか、判断できるであろう。そしてこの評価によって作業場の条件を簡単に管理できるだろう。一方製造者の方でも、この評価によって、衛生の面から見ても本当に良い溶接棒を作るべく努力して、正しい道を進んでいるかどうか、わかるだろう。

そこで溶接フュームの量および組成についての前述の考察をもとにし、つぎの規定にしたがって、溶接棒を使う際の健康におよぼす害を評価することを提案したい。

(1) 単位時間の溶接によって発生するフュームの量、 A (mg/sec) で作業場の悪化を定量的に表わす。

(2) フュームの許容限で、発生フュームの毒性を表わす。

フュームの許容限は次式で計算される：

$$TLV_f = \frac{TLV_{tox} \times 100}{C_{tox}}$$

TLV_f ：溶接フュームの許容限

(Threshold limit value) (計算値)

TLV_{tox} ：有毒成分の許容限

C_{tox} ：有毒成分濃度 (全フューム中の重量%)

この TLV_f の計算値は、毒性のないダストの TLV 値をこえない時のみ有効である。

多数の有毒成分が人体に作用する場合には、それらの加算的な作用も同様に考慮しなければならない。

TLV_f 値は、実際の溶接作業を現場で試験して、健康におよぼす害を評価するのに適した重要な数値である。 TLV_f の計算値が 10 mg/m^3 より大きいときは、毒性のないダストであっても、この値が健康に害をおよぼすものであることをとくに考慮しなければならない (フューム 10 mg/l m^3 はチェコスロバキアでの毒性のないダストの許容限である)。

溶接棒はつぎの3つのグループに分けて規定される：

(A) $TLV_f \geq 10 \text{ mg/m}^3$ で、 $A \leq 10 \text{ mg/sec}$ の場合。
この溶接棒は特別な注意を要せず、開放した作業場で使用できる。狭い場所では、溶接作業に応じた換気を行なう必要がある。

(B) $TLV_f < 10 \text{ mg/m}^3$ で、 $A \leq 10 \text{ mg/sec}$ または $TLV_f > 10 \text{ mg/m}^3$ で、 $A \geq 10 \text{ mg/sec}$ の場合。
この溶接棒の使用には、換気が必要である。一人一人の溶接作業者が適当な保護具を使用すればさらによい。

(C) $TLV_f < 10 \text{ mg/m}^3$ で、 $A > 10 \text{ mg/sec}$ の場合。
この溶接棒は完全な換気が行なわれ、一人一人の溶接作業者に適当な保護具を特別に用意した場合にのみ使用できる。

(A) クラスの場合は毒性のないダストを含むフュー

ムで、量的な作用のほうに重点がある。(C) クラスの場合はフューム成分の毒性と量の両方に重点がある。(B) クラスはこれらの中間的な場合で、フューム成分の量または毒性のいずれかに重点がある。

国によって、許容限の値はそれぞれことになっている。ここに示した分類では、チェコスロバキアの許容限の値を採用してある。

溶接棒の作業衛生上の分類は実際に重要な意味をもっているので、溶接棒の紙箱に大きな文字で (色分けして) 衛生クラスを明記することを提案したい。

溶接棒を分類する場合に必要な数値の決定方法は1969年の IIW 京都大会の VIII 委員会に提出した論文に述べている。

私はこの提案を溶接専門家および衛生専門家に提出して、批判を受けたい。現在の知識では、溶接棒を上記の3クラスに分けることでじゅう分だと考える。このクラス分けは、ユーザから出される数多くの質問に適切に答えることになり、同時にメーカが新しい溶接棒を開発する時の適切な指針を与えることになるものと考えている。

総 括

著者は被覆溶接棒で手動アーク溶接する際に発生するフュームを衛生的見地から評価した。従来の文献を総括し、表に示した著者自身の実験結果をもとにして、人体に対するフュームの影響について具体的な提案をした。

溶接棒の種類によって、発生するフュームの量はそれぞれことなる。発生フューム量は溶接棒の溶融量 1 g につき $3.9 \sim 12.5 \text{ mg}$ である。フュームは $3.2 \sim 9.9\%$ のマンガンを含み、塩基性溶接棒のフュームでは $9.7 \sim 16.5\%$ のフッ化物をも含んでいる。フューム中のマンガンの存在は衛生的にはあまり重要ではない。しかし塩基性溶接棒のフューム中のフッ化物の存在ははるかに重要である。

作業場を衛生的に評価し、換気量を計算するときに指針として役に立つのは、単位時間の溶接作業中に発生するフューム量である。この量は使用する溶接棒の種類によって、 2.6 から 13.8 mg/sec の程度である。

溶接棒の衛生的分類は、使用者の立場からも、製造者の立場からおおよその衛生的評価をする場合には役立つ。溶接作業場の衛生的評価には、作業場所の実際作業の状態が大切である。この状態の実際上必要な評価は、フュームによる空気汚染量 (重量) を定量し、必要に応じ、フッ化物量 (塩基性溶接棒の場合) を定量すれば、大ていの場合にはじゅう分である。

文 献

- 1) K. Kawada, K. Iwano, N. Nagai: Document IIW/IIS VIII-268-66, 1966.
- 2) A. Kleander: Přípravné materiály pro svařování. SNTL, Praha 1966.
- 3) W. Massmann: Arch. Gewerbepath, Gewerbehyg. 14, 291-310, 1956.

- 4) R. Hoschek : Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 14, 58-76, 1955.
- 5) K. Kellermann, G. Lehmann, H. Starlinger : Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 14, 558-578, 1956.
- 6) H. Backup, Dessler : Document IIW/IIS, VIII-311-67, 1967.
- 7) H.E. Harding, A.J.G. McLaughlin, A.T. Doig : Lancet 274, 394, 1958.
- 8) L. Angerwall, G. Hansson, H. Röckert : Acta Pathol. Microbiol. Scand. 49, 373-380, 1962.
- 9) V. Cířman : Pracovní lékařství 8, 45, 1956.
- 10) H.J. Einbrodt, J. Fitzek : Kongressbericht der 10. wissenschaftl. Tagung der Norddeutschen Gesell. für Tuberkulose und Lungenkrankh., 66-68, 1967.
- 11) M. Ševčík, B. Chalupa, K. Kihůřková, Č.Z. Hrazdára : Pracovní lékařství 12, 229, 1960.
- 12) L. Brückner, B. Mautner : Pracovní lékařství 11, 233-235, 1959.
- 13) H.J. Einbrodt, W. Stecker : Arbeitsmed. Socialmed. Arbeitshyg. 2, 371, 1967.
- 14) E. Thrysin, G. Gerhardtsson, S. Forssman : Arch. Industr. Hyg. Occup. Med. 8, 381-403, 1952.
- 15) E.I. Toroncova, T.S. Karačarov : Hygiene and Safety in Welding, 91-103, IIW/IIS, Com. VIII, 1963.
- 16) M. Pantůček : Pracovní lékařství 18, 269-271, 1966.
- 17) M. Pantůček, Š. Ševár : Document IIW/IIS, VIII-253-66, 1966.
- 18) K. Kawada, K. Iwano : Document IIW/IIS, VIII-197-64, 1964.
- 19) M. Barbořík, L. Hauslian, A. Charamza : Hutní průmysl 9, 290, 1959.
- 20) M. Barbořík : Dissertation, 1st Clinic of Internal Diseases, Medical Faculty of the Palacký University, Olomouc.
- 21) M. Pantůček : Zváranie 18, 58-60, 1969.
- 22) C.C. Keel : Lehrbuch der Schweisstechnik I. Lichtbogenschweißverfahren, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1961.
- 23) J. Steel, J.T. Sandersson : Document IIW/IIS, VIII-251-66, 1961.
- 24) J. Teisinger : Cas. Lék. čes. 74, 153-155, 1935.
- 25) A. Waelschová : Pracovní lékařství 3, 85, 1951.
- 26) J. Jindřichová : Praktický lékař 38, 298, 1958.
- 27) P.J.R. Challen : Document IIW/IIS, VIII-313-67, 1967.

(訳 益 本功, 玉置維昭)

トリクロロエチレン蒸気の溶接アーク被暴により 発生するフォスゲンについて*

藪 田 豊 次**

PHOSGENE—Formed by the Action of Welding Arc Radiation on Trichloroethylene Vapour*

by Toyoji Yabuta**

1. ま え が き

トリクロロエチレン ($\text{CHCl}_2 : \text{CCl}_2$ —以下トリクレンと呼ぶ) の蒸気は、紫外線の照射を受けると光反応を起し、その結果フォスゲン (COCl_2) が発生するといわれている。フォスゲンは第1次世界大戦で使用された無色窒息性の毒ガスとして知られているが、このガスはその強い毒性に比べて刺激がそれほど強くなく、選効性であるため、それだけに危険性の高いガスといえる。

トリクレンは不燃性で、脱脂能力も優れているので、アセトンとともに、溶接前処理用の脱脂液として広く使用されているが、不注意な作業を行えば、溶接時にかなりのフォスゲンが発生する可能性があり、人身事故も起りうる。特に、狭い換気の悪い場所で、トリクレンによる脱脂および溶接作業を行う場合は、その危険性が高いと思われる。幸い、現在のところ、この種の災害事例は報告されていないようであるが、今後、脱脂作業を伴う溶接はさらに増えると思われるので(例えばアルミニウムの MIG 溶接など)この種の事故が発生する可能性がある。

本稿は、この種の災害を防止するための参考資料に供

する目的で、溶接時に発生するフォスゲン、フォスゲンの有毒性、測定法、発生防止対策などについてまとめたものである。なお、ここで紹介する資料には、既に溶接法研究委員会で公表したもの^{2,3)}の他に、未公表のもの^{4,5)}も含まれている。

2. 溶接作業時に発生するフォスゲンについて

2-1 フォスゲンの光化学的生成

(i) 一酸化炭素と塩素ガスが共存する場合

一酸化炭素 (CO) と塩素 (Cl_2) が共存するところへ紫外線を照射すると、以下に示す光反応によりフォスゲン (COCl_2) が発生する¹⁾⁶⁾。

したがって、もし溶接雰囲気中に CO と Cl_2 が存在すれば溶接アークにより上の光反応が起り、フォスゲンが発生する可能性がある²⁾。

註1) この生成機構は Bodeustein の機構として知られているが、その後 W.G. Burn 等によって実験的に立証されている。

註2) ビニール塗料のついた鋼板の溶接(とくに炭酸ガス溶接)の際、フォスゲンが発生する可能性があるが、これはまだ確認されていない。

* 原稿受付 昭和45年4月17日

** 正 員 近畿車両(株)技研 Member, Technical Research Laboratory, Kinki-Sharyo, Co., Ltd.