《資 料》

金属および金属塩の毒性と効用(2)

Toxic and Medicative Properties of Metals and Their Salts (Part II)

小坂 治 男*

Haruo Kosaka

金属および金属塩類の毒性と効果についてさまざまな角度からとりあげる。今回は、日常表面処理と関係のあるクロムについて紹介する。

6. ク ロ ム

クロムは人間の健康障害に対して有害物質としては最も大きな比重をしめると一般の人達から認識されているが、現在の文明社会を支えている産業用機器類、我々の日常生活で使用されている食器をはじめとしての生活用品・機器類に使用され、更には人間の生態内での健康維持のための重要な微量成分であることなどの有効性に対する認識に欠けているのではないかと考えられる。

日本における産業衛生に関しては、大正6年7月に、衛生工学協会が設立され、金属中毒の予防に関する研究が、この頃から始められ、大正8年12月に当時の農商務省工務局から、中毒予防注意書(その一)がだされ、金属中毒予防注意として鉛、リン、ヒ素、水銀とともに格魯謨(クロム)などの中毒の予防と鉄、銅、亜鉛、ニッケル、マンガンなどの健康障害上注意すべきことがらが述べられており、更に昭和2年8月5日付けの東京朝日新聞などにニュースとして、“ク

ロムめっき工場に奇病流行、従業員がぞくぞく倒れて悲惨な状態をあらわす”という見出しで、「東京、大阪などの数十ヶ所にクロムめっき工場ができて、さかんに時計、眼鏡その他の器具類にめっきし、これを市場にだしているが、従業員のみならず、工場の主人や家族の乳飲児までもクロム中毒にかかり、鼻の障子が破れ、重態におちいりつつある。そして、この状態はいずれの工場でも遭遇しているところ、なお、人間のみならず、この付近の草木までクロム中毒で枯死する有様である」との記事がでている。当時は、薬品類、特に無水クロム酸に対する衛生上での取扱いの知識も低く、めっき設備などの点で衛生上での障害を起こすのが当然の状態にあった。しかし当時の知識に人は、6価クロムが有毒であることから金属クロムも有毒であるとして、更にクロムの合金類のステンレス鋼やニッケル-クロム合金(サンブラチナ)までもが毒性があるように考えられていた。現在もクロムに対する誤った過剰有害意識がある人たちに残っているように見受けられるが、当時の資料としては、昭和13年2月19日付の東

* 日本大学・生産工学部管理工学科、助教授、技術士
〒257 千葉県習志野市泉町1-2-1 ☎0474(73)1211

* Nihon University College of Industrial
Technology
2-1, Izumi-cho 1-chome, Narashino-shi, Chiba 275

京朝日新聞に“入歯に使う合金。悪い物は中毒や炎症を起こす、では何がよいか？”の記事の中に、白色系のニッケルやクロムを主体にしたものは、クロムめっき工場の職工などがクロム中毒にかかるなどの実例を見ますと、これを金の代用として使用することは口腔衛生上感心しません”と東京衛生試験所内にある歯科材料科規格調査委員長、衣笠豊博士談としての記事が出ている新聞のコピーが納められていることからうかがえる。

現在では、医療用のメス、鉗、鍼子など直接に傷口に触れる器具をはじめとして殆んど医療器具類はクロムめっきされているが、この時代にはクロム酸の毒性が金属クロムに転嫁誤解され、医療用器具には、クロムめっきは行なわれずニッケルめっきだけだったことは、金属の化学的性質の知識と衛生医学との結びつきのおくれと考えられ、更にまたこのようなことのないことを願うものである。

大防の硬質クロムめっき工場の草分けともいわれる特殊機化工業株式会社、古市修次会長は、86才になられますが、デンバーでAMF大会に参加され強行スケジュールの工場見学をされ、更に韓国、ソ連などの工場見学をされておりますが、その年今を感じさせない若々しさで、工場視察等では私達よりも多く工場を歩かれ、若い人以上に元気に行動されておりましたが、当時のクロムめっきによる鼻粘膜穿孔をおこされている一人であり、それと健康長寿との因果関係を調べる必要があると考えられる位である。

われわれ日常接しているクロムめっき製品や、歯科用金属材料などの他に、間接的に、クロム塩類としては、ヒドロキシ硫酸クロムや重クロム酸ナトリウムを皮なめし剤として使用し製品化された、靴、鞆などの皮製品があり、また一般用耐久消費材としての製品の部品にはクロメート処理部品や、塗装下塗り防錆塗料としてのクロメート顔料など数多

くあり、生活とは切り離せない現状にある。

クロムは、自然界では美しい色彩を与えており、宝石の中でも珍重されている美しい綺麗なエメラルドやヒスイの緑色は、鉄系鉱物での緑色ではだすことができず、クロムの含有されたものでなければならぬとされ、貴重な真紅のルビーは、クロムが酸化アルミニウムのコランダムの中に入り込んだ色で、コランダムに緑色が見られないのは、コランダムと結びつくと緑色の酸化クロムは紅色を呈するようとなるからだといわれている。

環境中に存在するクロム

クロムのクラーク数（地球の地殻を構成する元素の存在比の推定値）は金属ではAl、Fe、Mg、Crの順で4番目に多い金属で、地殻には80～200ppmの範囲で存在している。

土壌中には酸化物の形で存在し、流紋岩類の分布する田・畑は低く、粘板岩の分布する地域は高く平均値で12～832ppmの存在分布を示すとされ⁹⁾、表1に示されたように、燐灰岩には特に含有量が多いが、これが肥料として用いられているので田畑には広範にクロムが拡散分布することになる。

河川水中のクロムは我が国の各河川の調査では0～8.5ppmの範囲で含有されている報告（環境庁、昭和47年8月7日）があり、大半の河川は0～0.1ppmであった。河川水中のクロム濃度は流域の長さや、河川床の違いにより変動し、土砂中に沈殿するものが多い。海水中の濃度は、河川水、地下水よりも低く、1ppb以下であり、3個、6個の両方のクロムが存在しており、 $6.7 \times 10^6 \text{ kg}$ のクロムが毎年海洋に流出されると推定され、その大半は海底に沈殿物として堆積されている。

植物中のクロム

植物組織中の多くにクロムが見いだされ、火成岩から形成された土壌に育った植物が、

表1 各物質中クロム濃度

物 質	クロム濃度 (ppm)	
	濃 度 範 囲	平 均
大 陸 地 殻	80～ 200	125
超苦鉄質火成岩	1,000～3,400	1,800
玄武岩性火成岩	40～ 600	220
花崗岩性火成岩	2～ 90	20
頁 岩 と 粘 土	30～ 590	120
石 灰 石	—	20
砂 岩	—	35
土 壤	10～ 150	40
燐 灰 岩	30～3,000	300
石 炭	10～1,000	20
石 油	—	0.3
海 水	0.00004～0.0005	—
海 中 植 物	—	1
海 中 動 物	0.2～1.0	—
陸 上 植 物	—	0.2
昆 虫	痕 跡	—
哺 乳 動 物	—	0.3
淡 水	0.0001～0.08	0.00018

Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, National Research Council: Chromium, National Academy of Sciences, 1974, p.9.

珪土や石灰岩系の土壤に育った植物よりもクロムの含有量が多いとされている、表2は各種の植物中のクロム含有量を示したものである。

空気中のクロム

日本各地の大気中クロム濃度を昭和47年に簡易定研究会が放射化分析法を用いて測定した結果、0.0024～0.062 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内の濃度で、平均濃度は0.014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で大部分は0.01～0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。クロム発生源は、クロム製造及び使用工場からの発散と、石炭や木材などの燃焼からの発散によるものが主役をなすだろう²⁾と述べられている。

食料品中のクロム

表2 植物中クロム濃度

植 物 種 類	クロム濃度 ppm (乾燥重量)
海 中 植 物	1
陸 上 植 物	0.23
プ ラ ン ク ト ン	3.5
褐 藻 植 物	1.3
蘚 苔 植 物	2
羊 歯 植 物	0.8
裸 子 植 物	0.23
真 菌 類	1.5

Bowen, H. J. M.: Trace Elements in Biochemistry. New York, Academic Press, 1966.

多くの食料品中にはクロムが含有されており、各食品の種類によって濃度を異にしている。表3は外国文献例で、表4は日本の生の調理された材料を村上、山県らが調査したものである⁶⁾。人間の毎日のクロム摂取量は、生活地域、環境により変動が大きく5 μg から数100 μg に及んでおり⁴⁾、表5に示されているように Schroeder は食物、水、空気中からの毎日の摂取量を推定している⁵⁾。また日本人の毎日のクロムの摂取量について、栄養調査から

都市成人……723 $\mu\text{g}/\text{日}/\text{人}$ (平均)

田舎の成人…943 " "

田舎の子供…760 " "

と報告されている⁶⁾。

人間の摂取量、吸収量と排泄

クロムの人間の毎日の摂取量と吸収量との関係について、村上らの日本におけるデータより吉川は平均値を求め表6の推定量を述べられており、吸収量はクロム化合物種類及び消化管の吸収率もその値について大きな差があり、今後の研究が必要としている²⁾。クロムの毎日の摂取量は約8 $\mu\text{g}/\text{日}$ と計算され、吸収されたクロムの主排泄経路は尿で、その約80%が尿中で排泄され、大半は低分子量の

表3 食品中のクロム含有量

食 品	例数	クロム濃度 ($\mu\text{g/g}$ ・生重量)	
		平均	濃度範囲
薬 味	6	2.71	0.01~10
肉 類	9	0.13	0.03~0.27
魚 類	2	0.02	0.01~0.22
海 産 物	9	0.15	0 ~ 0.44
野 菜	36	0.18	0 ~ 3.62
穀 物	15	0.13	0 ~ 0.52
穀 物 製 品	10	0.22	0.05~0.23
植 物 油	12	0.02	0.03~0.23
果 実	9	0.01	0 ~ 0.2
砂糖と糖みつ	65	0.10	0 ~ 1.1
冷凍TV食品	3	0.09	0.05~0.13

Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, National Research Council: Chromium, National Academy of Sciences, 1947, p.12.

表4 食品中クロム濃度

食 品	クロム濃度 (ppm)	
	濃度範囲	平均
穀 物	0.017~0.16	0.07
豆・木ノ実・果物	0.078~0.60	0.38
葉 菜	0.065~0.182	0.12
根 菜	0.098~0.277	0.16
海 草	1.1 ~ 3.4	2.0
魚 貝	0.202~0.393	0.31
肉・卵・乳製品	0.058~0.208	0.14

Murakami, Y., Suzuki, Y., Yamagata, T. and Yamagata, N.: Chromium and Manganese in Japanese Diet. J. Radiat. Res., 6: 105-110, 1965.

複塩の形で存在して蛋白、結合したクロムは少なく、血中のクロムは糸球体を透過し、63%以上が尿細管から再吸収されるとされている²⁾。

クロムの過剰摂取

哺乳動物における6価クロムの飲料水含有

表5 クロム・毎日平均摂取量の推定

原 因	クロム摂取量 (μg)	
	病 院 食	家 庭 食
食 品	100 (5~500)	280
水	1 (0~84)	4
空 気	0.04 (0~0.8)	0.28

Schroeder, H. A.: Chromium. Air Quality Monograph #70-15. Washington, D. C., American Petroleum Institute, 1970.

表6 クロムの1日摂取量と吸収量の推定

	クロム摂取量	吸収率	吸収量
食 物	800 μg *	1%	8 μg
大 気	0.014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (吸入量20 m^3)	40%	0.112 μg
水	0.5 ppb (消費量1kg)	1%	0.005 μg
合 計	800.78 μg		8.117 μg

による慢性中毒は、5 mg Cr/l 以上の濃度でないとおこらないようであるとされ、この濃度でラットでは体内蓄積がおこるが、発育・食餌摂取量・血液所見には変化がみられない⁷⁾。25mg/l の飲料水でも、6ヶ月間はこれらの検査や病理組織学的所見に変化が生じない。犬での実験では、11.2mg/l までの飲料水を4年間飲ませても病的変化はみられていない⁸⁾。人間におけるクロム過剰摂取による影響は知られておらず、知られている状態は空気中クロムの曝露と皮膚に接触した場合であるとされている²⁾。また人間の場合に、井戸水中に1.0~25.0mg/l の6価クロムを含有した水を飲料に使用した場合で症状が認められないとの報告⁹⁾がある。

クロム欠乏

生体内での微量のクロムの存在は健康維持の上から必要であり、ラットでの実験ではクロム欠乏の場合、血中のコレステロールが増加し、成長率、生存率が下り、クロム投与の

場合と明らかな差があると報告され¹⁰⁾、クロム欠乏の最初におこる症状として糖耐性の障害が動物実験にみられるとされ、人間の場合でも糖耐性の低下が多くみられるとされている²⁾。

クロムの人体内分布、生体反応、健康障害などと環境汚染とのことなどにつき、有意義な内容の文献が労働衛生研究所職業病部長吉川博先生により、「クロム化合物—(クロムの環境汚染と生体影響)」²⁾執筆され、財団法人 日本公衆衛生協会より出版されており、その中からの引用をさせて頂いた箇所が多く、もし詳しい内容を望まれるならば、是非お読み頂きたいと思います。これには、クロム公害に対するこれまでのアプローチに対して再考させられるものであり、引用させて頂いたことと共に、その御見識に深い敬意を表するものであります。

(1) 金属クロム

毒性物質としての文献なし

(2) 3価クロムイオン (Cr^{+3})

動物に対しての急性毒性の文献が現在見当らず、慢性毒性実験として、マウスに対し生存中 5mg/l (1日 $0.50 \sim 0.73\text{mg/kg}$) 投与で、発育顕著に促進、生存率、寿命顕著に上昇した。またラットにクロム欠乏食を与えた場合、精管硬化 (antheros/erosis) をおこす血中コレステロール濃度やや高く成長につれ上昇す、糖濃度は適度、大動脈斑が多発する¹⁰⁾ というクロム欠乏は障害をおこすことが報告されている。

(3) 6価クロムイオン (Cr^{+6})

動物に対して急性毒性として、ラットの場合、無中毒最大量は 500mg/kg とされ、慢性毒性実験として、ラットに対し飲水中に 0.005mg/kg の6ヶ月で条件反射に異常なく、飲水中 25mg/l (1日 3.6mg/kg) 投与後6ヶ月

で、血中血色素が微減し、腎臓、肝臓、骨組織にクロムが多量に蓄積されたが組織学的変化がなかった⁹⁾ とされ、人間に対し、井戸水中 $1.0 \sim 25\text{mg/l}$ の水質使用で症状が認められなかった⁹⁾ とされ、また別の文献で人間に対し 25mg/l 含有の水を3年間 (1日 $< 0.9\text{mg/kg}$) 摂取して、有害効果が認められなかった例¹¹⁾ もあり、また、ラットに対して 5mg/l (10.50mg/kg) の投与で発育速度が顕著に上昇したが、生存率、寿命が低下した例¹⁰⁾ も報告されている。

(4) クロム酸カリウム

慢性毒性として、人間の場合、 $153 \sim 191\text{mg/kg}$ で神経系統及び腎臓に影響を与える。兎にて飲水中 500mg/l を1日に 62.5mg/kg を与え摂食量に変化なし。ラットに対し 11mg/l 、1年間 (1.6mg/kg) を与え、体重、摂食量、摂水量、血液分析値などともに著しい変化がなかったなどの実験値が発表されている。

(5) 重クロム酸カリウム

重クロム酸塩類は酸化力が強いので毒性としての作用力も強く、急性毒性として、ラットに対し飲水中 500mg/l で中毒症状を示し、犬に対しは、 $2,829\text{mg/kg}$ で致死に至るとの実験報告があり、慢性毒性として人間の場合、飲水中 10mg/l 15日間で、むかつきの症状があり、また別の報告として飲水中 10mg/l を3週間 (1日 0.35mg/kg) の摂取で、3回の嘔吐のほか異常がなかったとの報告がある。

クロム塩類は、その毒性として6価クロムのような原子価の変化するもの、特に無水クロム酸、重クロム酸塩類など酸化力の強いものが毒性として作用する力が大きく、その場合も衛生上では量の問題がある。6価クロムは有機物などに接触した場合3価クロムになり、3価クロムは毒性が非常に低く、むしろ人間の生態内では有効な働きをしており、そ

の場合でも可溶性塩類に限られ、不溶性クロム塩は、人体内の生理に影響せず、体内に摂取された場合でも、そのまま排泄されるということがわかっているので取扱いに慎重を期すならば不必要に恐怖感にとらわれる必要はない塩類と考えられる。

文 献

- 1) 山本洋一著；日本と世界における防錆防食の歴史，第2巻，21世紀社
- 2) 吉川博著；クロム化合物（クロムの環境汚染と生体影響），日本公衆衛生協会
- 3) 東野徳夫；鉱床地域における土壤中の微量元素の含有量について，鉱山地質，5，19—24，1973
- 4) Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, National Research Council: Chromium, National Academy of Sciences, 1974. p. 11.
- 5) Schroeder, H. A.; Chromium. Air Quality Monograph. #70—15, Washinton, D.C.; American Petroleum Institute, 1970, 28pp.
- 6) Murakami, Y., Suzuki, Y., Yamagata, T. and Yamagata, N.; Chromium and Manganese in Japan Diet, J. Radiat. Res., 6 : 105—110, 1965

- 7) Mackenzie, R.D., et al.; Chronic toxicity studies. II. Hexavalent and trivalent chromium administered in drinking water torat. Arch. Ind. Health, 18 : 232—234, 1958
- 8) Anwar, R.A., et al.; Chronic toxicity studies, IV. Chronic toxicity of cadmium and chromium in dogs. Arch. Environ. in dogs. Arch. Environ. Health, 3 : 456—460, 1961
- 9) Mckee, J.E. and W.B. Keighton; Water quality criteria. The Resources Agency of California, State Water Quality Control Bord, No.3—A, 548pp., 1963
- 10) Schroeder, H. A.; Metallic micronutrients and intermediary metabolism. U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD708581, 22pp., 1970
- 11) Zehnpfennig, R.G.; Possible toxic effects of cyanates, thiocyanates, ferricyanides, ferrocyanides, and chromates discharged to surface water. In: Proc. 22nd Ind. Waste Conf.(2) : 879—883, 1967. Purdue Univ., Eng. Ext. Ser. 129.

叩 * 4,000台突破 *
めっき厚の品質管理に!!

金めっきまで測れます。

● 電解式めっき 厚さ測定器

株式会社 **中央製作所**

本社・工場
営業所

NEW MODEL

(カタログ進呈)

名古屋市瑞穂区内浜町2丁目75番地
〒467 ☎ (052) 821-6111(大代表)
東京 (03) 432-1571
大阪 (06) 762-1901
福岡 (092) 522-1785
新潟 (02563) 4-8394