

某工場作業員の水銀暴露事例について

高知県公害防止センター大気科 科長 竹内青二
技師 川村速男
〃 川田常人

Iはじめに

最近、とくに生活環境汚染物質として水銀が問題視されているが、古くから工場においては、産業衛生の面から非常に重要な問題であった。水銀およびその化合物の蒸気又は粉じんの長期間吸入あるいは皮膚吸収による慢性無機水銀中毒については既に知られているところである。某工場では、作業員12名についての健康診断の資料として県公害課に調査の依頼があったので調査の一環として作業員の頭髪中、尿中および作業室内の水銀の測定を行なった。その結果、相当量の水銀の体内暴露が認められた。早急に適切な対策を講ずる必要があるものと思はれる。

II 調査方法

1.) 頭髪中の水銀量測定

イ) 頭髪の採取

w・Hは昭和48年1月採取したもの、その他女性6名の頭髪は同年8月に採取したものである。

ロ) 頭髪中水銀の分析法

頭髪約1~6gを中性洗剤で洗浄し水で充分すくいだ後アセメンアルコール(1:1)で3分間以上侵漬し脱脂したのち風乾し約80°Cの乾燥器で乾燥したのち精秤しこれをサンプルとする。各々のサンプルをAOAC法の水銀分解装置に入れSSG硝酸溶液(1:1)20mlを加えて約8~12時間加熱分解し溶液が淡いコハク色の澄明となったところで終了した。これをPH計の針をみながらSSGアンモニア水で中和した後、IN-HCl溶液となるよう試料を

調整し全量を250mlにメスアップする。このうち適量をホールピベットでとりIN-HClで100mlとしたのち塩化第一錫溶液2mlを加えて還元気化法による島津高感度水銀分析計で測定した。同様の操作をして空試験を行なった。

2.) 尿中水銀量の測定

イ) 尿採取法

作業員12名について、昭和48年6月27日の起床時から就寝時までの1日尿を各人に採取してもらい翌日、当公害防止センターに持ち込まれたものである。尿の濃淡は飲食、飲用の影響を受けるので1回尿だと測定値にばらつきが多いので1日尿を採取した。尿量、尿比重、PHは持参後直ちに測定した。

ロ) 尿中の水銀分析法

尿100mlを正確に計り、AOAC法による水銀分解装置に入れSSG硝酸20mlを入れ、約8~12時間加熱分解を行なった。ほとんど無色又は淡いコハク色澄明液となったところで終了した。あとは頭髪同様の操作によって分析を行なった。

3.) 作業室内空気中の水銀量の測定

イ) 採 気

衛生試験法、特殊室内空気試験法中の水銀分析法によりサンプリングを行なった。即ちミゼットインピングジャー(2N-硫酸溶液と0.3%過マンガン酸カリの混液(1:1)を50mlとり、これに室内空気を1l/minの流量で吸引し、1時間60lを採気した。48年8月22日10時41分より1時間毎に7検体採気した。

なお塩化第二水銀塗布作業室とワイヤーバフ作業室の2ヶ所にミゼットインピングジャーを置いて同時に採気した。

口) 分析法

III 調査結果

採気した溶液 50 ml に 10% 塩酸ヒドロキシルアミンを加えて過マンガン酸カリの色を脱色したのち IN-硫酸溶液を加えて全量 100 ml とし、島津高感度水銀分析計にかけて測定した。

表 1. 頭髪中および尿中水銀量

番号	氏名	年令	性別	尿量 (ml)	尿比重	作内業容	作業期間	頭髪中水銀量 (PPm)	尿中水銀量 ($\mu g/l$)
1	N M	25	男	1,450	1.014	研削作業	S 47 年～ 今日に至る	—	51.9
2	K H	35	男	1,070	1.016	"	47.4～	—	20.0
3	S K	46	女	1,495	1.012	ワイヤーバフ	46.2～	16.5	249.3
4	W H	40	女	778	1.024	"	37.～	36.4	280.6
5	O S	—	女	2,240	1.012	"	44.9～	41.1	231.0
6	S K	52	女	1,582	1.014	"	43.11～	28.8	235.1
7	A K	48	女	1,220	1.012	"	44.7～	51.6	296.0
8	H K	44	男	1,240	1.022	研削作業	47.11～	—	73.1
9	Y H	41	女	1,445	1.020	塩化第二水銀溶液塗布	42.11～	23.9	482.0
10	M M	46	男	1,070	1.020	研削作業	44～ 47.11	—	38.6
11	N U	44	女	1,447	1.016	ワイヤーバフ	43.11～	85.0	292.1
12	W H	35	男	1,470	1.012	研削作業	35.12～	—	77.1
平均値							男(5名)	—	52.1
							女(7名)	40.4	330.7

範囲 16.5～85.0 20.0～482.0

※作業内容：溶液（塩化第二水銀、硫酸銅、アルコール、塩化第二鉄）を銑身に塗り黒染の際の発錆をワイヤーバフにて錆を落す。

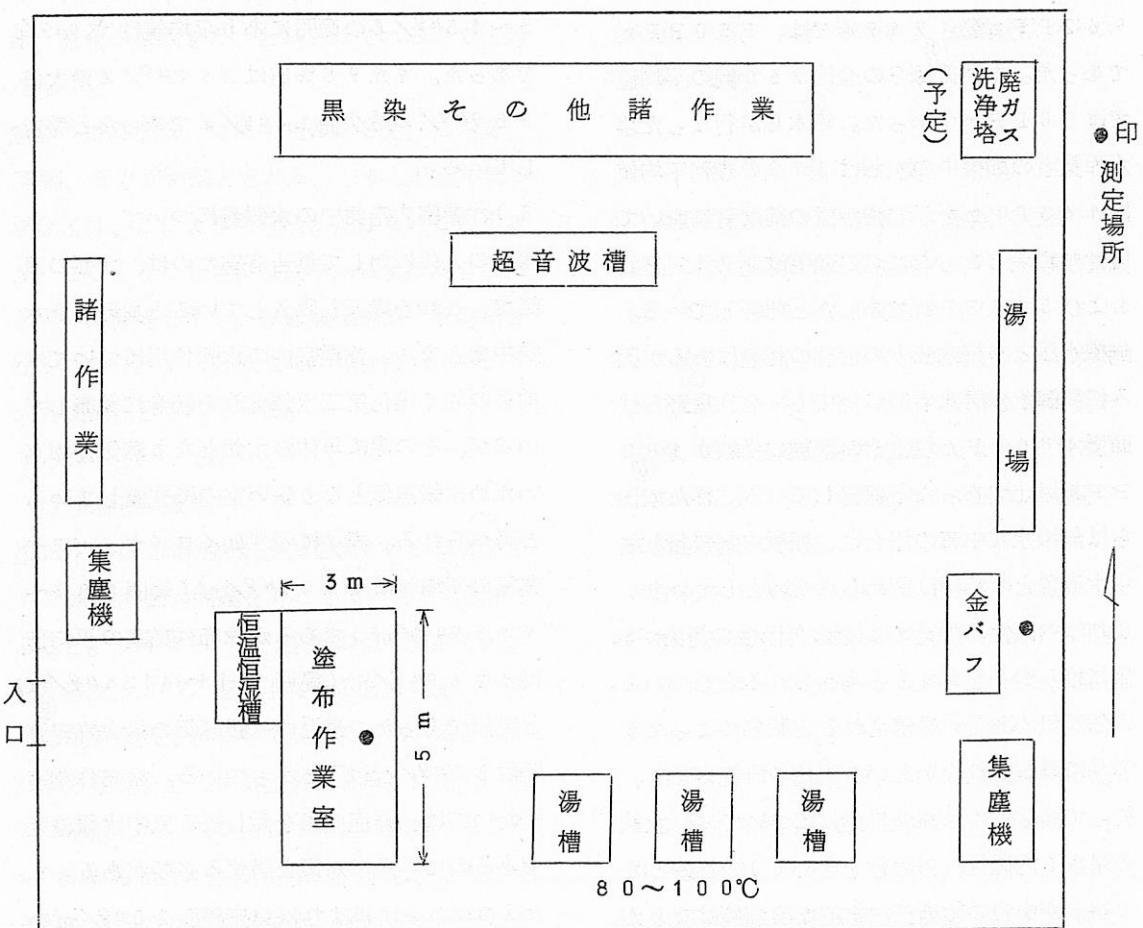
※一日の銀使用量：溶液 1,200 ml 塩化第二水銀 16.8 g

表 2 作業室内空气中水銀量

測定日時	ワイヤーバフ作業室	塗布作業室
48年8月22日		
時 分 時 分	$\mu g/m^3$	$\mu g/m^3$
10 : 41 ~ 11 : 41	8.87	225.2
11 : 41 ~ 12 : 41	10.36	412.6

測定日時	ワイヤーバフ作業室	塗布作業室
48年8月22日		
時 分 時 分	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
12:41～13:41	18.00	187.0
13:41～14:41	21.35	707.3
14:41～15:41	18.47	131.1
15:41～16:41	91.89	247.9
16:41～17:41	20.89	376.0
最低～最高値	8.87～91.89	131.1～412.6
平均値	27.05	326.9

作業場平面略図(着色部門)



IV 考 察

1.) 頭髪中の水銀量について

作業内容でとくに水銀暴露があると考へられる塗布作業員 1名とワイヤーバフ使用の女子作業員 6名計 7名について分析を行なったところ平均 4.0.4 P P m (範囲 1.6.5 ~ 8.5.0 P P m) と比較的高値を示した。

文 献 例 :

(1) 星野らの行なった国内在居者 73例にて 6.0 ± 2.88 P P m、国外在住者 30例にて 1.89 ± 1.47 P P m であり、また入鹿山らの行なった 1968年水俣市一般市民男子 25名の平均値 9.62 P P m 翌 1969年では、5.50 P P m であった。また孤塚らの全国 230例の平均値では 5.0 P P m であった。⁽³⁾ 鈴木らが行なった塩水作業者の頭髪中の水銀は 27名の幾何平均値は 16.3 P P m を示し歯治療の補助者において慢性中毒者となつた 2名の頭髪は 17.1 P P m および 5.0.8 P P m であったと報告している。⁽⁴⁾ 無機水銀と有機水銀との形態の相違はあるが因みに新潟水俣病患者について(4名)星野らは頭髪 400 P P m 以上その家族の半数が 100 P P m 以上であったと報告している。また増田らは無機水銀中毒の場合は、頭髪中水銀量と尿中水銀量との相関は認められないとしており、これは内因性に加えて頭髪の外因性の汚染が數値にばらつきを与えると考へられるとしている。⁽⁵⁾ 水銀蒸気が頭髪に吸着されると薬剤によっても容易に離脱されないという太田の研究があり、従って頭髪中の水銀量の測定については、水銀の暴露(内因性、外因性を含めて)の目安となり得るが中毒の診断に決定的な資料にはなりがたくむしろ尿中水銀量がその判定に重要であるといはれている。⁽⁶⁾

2.) 尿中の水銀量について

尿中の水銀量については、男子作業員 5名平均

値 52.1 μg/l (範囲 20.0 ~ 77.1 μg/l)

女子作業員 7名平均値 33.0.7 μg/l (範囲 23.0.1 ~ 48.2 μg/l) と女子作業員の高値が目だつ。とくに塗布作業している 1名については 48.2 μg/l と高値を示しており無機水銀中毒を疑わせる量である。その他女子職員についても十分注意しなければならない量である。男子職員についても比較的高値を示した。当公害防止センター職員 5名については 5 ~ 12 μg/l の範囲であった。

文 献 例

(8) 多田らの正常健康人の 80名の調査では殆んど 5 ~ 15 μg/l の範囲にあり平均値は 13.9 μg/l であった。また 95% 値は 29.8 μg/l 最大値 38.9 μg/l 最少値 1.4 μg/l であったと報告している。

3.) 作業室内空気中の水銀量について

水銀の人体に対して最も有害なのは、水銀の蒸気で、これを繰返し吸入していると典型的な水銀中毒となる。作業室内の水銀使用については、前述の如く塩化第二水銀溶液を銃身に塗布しているが、その際に単体の水銀となり蒸気圧が高いため水銀蒸気となり狭い室内に充満していると考へられる。表 2 に示す如くワイヤーバフ作業室の平均値は 27.0.5 μg/m³ (範囲 8.87 ~ 91.89 μg/m³) であるが塗布作業室の平均値は 326.6 μg/m³ (範囲 131.1 ~ 412.6 μg/m³) と高値であった。⁽⁹⁾ 最近の水銀蒸気の最大許容濃度は 50 μg/m³ 以下となっている。塗布作業室においては、軽症中毒を起し得る気中水銀濃度であるので早急に対策を講ずる必要がある。また Turner によれば気中濃度 20 μg/m³ を毎日吸うと、2 ~ 3ヶ月で無機水銀中毒を起すとの報告があり、ワイヤーバフ作業室においても早急に職場環境改善を行なう必要がある。尙塗布作業者 1名が尿中水銀量の異常に高い値を

示したことと相関がみられる。

文献例 :

労働衛生ハンドブック(労働化学研究所編)

水銀中毒にも急性重症、慢性軽症の別があるが、それぞれの病型と暴露環境気中の水銀量とがよく並行するとの報告がある。軽症中毒：気中濃度が低い場合($0.1 \sim 0.2 \text{ mg/m}^3$)でもたまに精神不安(怒りやすかったり、沈み勝ちであったりする)や軽い手のふるえがあることがある。水銀の気中許容濃度 0.1 mg/m^3 をこく僅か上回ったような環境で働いている場合と考へられる。なお、水銀は婦人性器にも作用し、しばしば早産、流産の原因をなすといわれているので注意を要す。

診断：神経症状、特に手指のふるえ、口内炎、下痢、などが特徴とされる。しかし軽症中毒の場合には、このような症状が揃はないこともあります、このようなときには尿中水銀量の測定成績が大いに参考となる。普通無機水銀中毒の場合は $300 \mu\text{g/l}$ 、有機水銀の場合は $150 \mu\text{g/l}$ が異状限界とされている。

V 対 策

1.) 職場環境改善

塗布作業室は局所排気設備を備え、かつ排気された水銀が公害問題をおこさないように配慮すること。ワイヤーパフ作業室の気中濃度も最大許容濃度 $50 \mu\text{g/m}^3$ 以下であるとはいえ、作業員の尿中水銀量からみて限界にきていくと思われる排気装置を工夫する必要がある。作業台、床面に飛散した水銀の回収は非常に困難であるからできるだけ作業を慎重にし、また、すき間や凹凸のない材料で床、壁などをととのえる。コンクリートや土のままの床が最も悪く、リノリウム、プラスチック張りなどがよい。室の隅に円味をつけ、掃除しやすくすることも大切な注意である。

以上改善され気中水銀濃度が充分に低い値とならない限り水銀化合物は使用すべきでなく、他の方法に変更する必要があるものと考えられる。

2.) 個人対策

1) 安全マスクの着用

汎素含有の粒状活性炭マスク等を使用する。興研KKサカイ式1050G型(G型吸収管ヤシガラ活性炭30メッシュ)

2) 衛生教育の徹底

1. 水銀は揮発しやすい危険物であるという認識
2. 裸手で水銀を扱うことを絶対避け、皮膚に付着しないよう注意する。

3. 洗面、入浴、うがいの励行、就業後はシャワーをあびる等

引用文献

- 星野乙松(東大薬学部)：健康人毛髪中水銀量の居住環境による差異について。衛生化学 12 90～93 昭和41(1966)
- 入鹿山旦郎(熊本大医学部衛生学)：水俣地方の魚貝、海底泥土などの水銀汚染状況の変遷、日本公衆衛生学雑誌 V o 1 19 (1972)
- 孤塙寛(科学警察研究所)：日本人毛髪中の微量元素の特質
衛生化学 18 No. 1 1～6 (1972)
- 鈴木幸夫(徳大医、衛生学)：某化学工業の塩水作業者の頭髪中水銀量について、四国医誌 29、3号 234～239 (1973)
- 星野乙松：放射化学分析による毛髪中水銀の定量
衛生化学 V o 1 12 94～99 (1966)
- 増田義徳：水銀作業者の尿中水銀排泄量と毛髪水銀濃度について
産業医学 8 355
- 太田庸起子：水銀の毛髪への吸着と離脱に関する研究
産業医学 11 12号 585～593 昭和

44年

8. 多田治(労働科学研究所)：正常健康人の
鉛、水銀、カドミウム、ふつ素の尿中排泄に
ついて労働科学48、1号14～18（
1972）

9. Report of an inter-

n a t i o n a l C o m i t t i e e :
M a x i m u m a l l w a b l e C o -
n c e n t r a t i o n o f m e r c -
u r y C o m p o u n d s , A r c h
E n v i r o n H e a l t h 1 9 (1 9 6 9)

追記 なお某工場では、その後水銀取扱い作業をやめ、作業員の尿中水
銀値も正常値に回復したことを付記する。