

- 22) Seaton A, Jellinek EH, Kennedy P. Major neurological disease and occupational exposure to organic solvents. *Q J Med* 1992;84:707-12.
- 23) Mitran E, Callender T, Orha B, Dragnea P, Botezatu G. Neurotoxicity associated with occupational exposure to acetone, methyl ethyl ketone, and cyclohexanone. *Environ Res* 1997;73:181-8.
- 24) Altenkirch H, Mager J, Stoltenburg G, Helmbrecht J. Toxic polyneuropathies after sniffing a glue thinner. *J Neurol* 1977;214:137-52.
- 25) U.S. Environmental Protection Agency. Methyl ethyl ketone (MEK) (CASRN 78-93-3). Integrated Risk Information System (IRIS). [online]. 2003 [cited 2024 Jan 26]; Available from: URL: https://iris.epa.gov/static/pdfs/0071_summary.pdf
- 26) Cavender FL, Casey HW, Salem H, Swenberg JA, Gralla EJ. A 90-day vapor inhalation toxicity study of methyl ethyl ketone. *Fundam Appl Toxicol* 1983;3:264-70.
- 27) Saida K, Mendell JR, Weiss HS. Peripheral nerve changes induced by methyl n-butyl ketone and potentiation by methyl ethyl ketone. *J Neuropathol Exp Neurol* 1976;35:207-25.
- 28) Takeuchi Y, Ono Y, Hisanaga N, et al. An experimental study of the combined effects of n-hexane and methyl ethyl ketone. *Br J Ind Med* 1983;40:199-203.
- 29) U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological review of methyl ethyl ketone (CAS No. 78-93-3). 2003.
- 30) O'Donoghue JL, Haworth SR, Curren RD, et al. Mutagenicity studies on ketone solvents: methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and isophorone. *Mutat Res* 1988;206:149-61.
- 31) Basler A. Aneuploidy-inducing chemicals in yeast evaluated by the micronucleus test. *Mutat Res* 1986;174:11-3.
- 32) Gad SC, Dunn BJ, Dobbs DW, Reilly C, Walsh RD. Development and validation of an alternative dermal sensitization test: the mouse ear swelling test (MEST). *Toxicol Appl Pharmacol* 1986;84:93-114.
- 33) Saillenfait AM, Gallissot F, Sabaté JP, et al. Developmental toxicity of combined ethylbenzene and methylethylketone administered by inhalation to rats. *Food Chem Toxicol* 2006;44:1287-98.
- 34) Deacon MM, Pilny MD, John JA, et al. Embryo- and fetotoxicity of inhaled methyl ethyl ketone in rats. *Toxicol Appl Pharmacol* 1981;59:620-2.
- 35) Schwetz BA, Mast TJ, Weigel RJ, Dill JA, Morrissey RE. Developmental toxicity of inhaled methyl ethyl ketone in Swiss mice. *Fundam Appl Toxicol* 1991;16:742-8.
- 36) 許容濃度等委員会. 許容濃度等の解説 (提案理由). *産業医学* 1972;14:53.

ろう石・葉ろう石 (結晶質シリカを含まず)



(主成分の葉ろう石)

[CAS No. 12284-46-7 (ろう石) /
12269-78-2 (葉ろう石)]

第1種粉じん

1. 物理化学的性質ならびに用途

ろう石 (アガマトライト) は、ロウソクのような質感・光沢をもった軟質岩であるが、いくつかの鉱物の集合体の名称であり、葉ろう石のほか、カオリンやセリサイト (絹雲母) などの硬度の低い粘土鉱物、結晶質シリカなどから構成されているが、採掘される地域により、ろう石の粘土鉱物の割合は異なっている¹⁻³⁾。ろう石の主成分のひとつである葉ろう石 (パイロフィライト) ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) は、アルミノケイ酸塩鉱物の一種であり、ろう石鉱床に存在するが、単一の葉ろう石の状態では自然界に存在することはほとんどないとされている⁴⁾。

ろう石の主成分である葉ろう石の分子量は360.31、固体 (20°C, 1気圧) だが⁵⁾、非常に柔らかく (モース硬度スケール1~2)、水に不溶である。沸点・融点データはないが、1,200°C以上では、ケイ酸アルミニウム的一种であるムライト ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$) や結晶質シリカの結晶多形のひとつであるクリストバライトに変性する⁶⁾。密度2.65~2.90 g/cm³、外観は、酸化鉄などの不純物の含有量に応じて、葉ろう石の色は白から茶緑色まで変化する⁶⁾。

ろう石は日本では広島県や岡山県東備地区などの限られた地域でしか採掘されておらず、現在は、輸入が大半を占めており、耐火煉瓦の原料や衛生陶器用粘土として使用されている。ろう石鉱山およびろう石粉体加工工場では、以下の3つの工程で構成される^{3,7)}。

①ろう石を採掘し、数 cm の大きさに破碎する。

②水槽内でろう石を1~数十 μm の微粒子に破碎し、漂白して、珪灰石を除いて取り出す。

③水槽から取り出したろう石粘土を乾燥し、梱包する。

2. 吸収, 代謝, 分布, 蓄積, 排泄

ろう石の主成分である葉ろう石に関して、急性毒性、代謝や体内分布、蓄積、排泄のデータは調べた限りでは見当たらない。

3. ヒトに対する影響

ろう石、葉ろう石を取り扱う労働者のじん肺症例の報告はいくつか見られる^{3,8-10)}。ろう石肺症例に対して各種肺機能検査を実施し、胸部X線分類別、工程別に検討した報告はあるが^{8,9)}、ばく露濃度についての詳細な記載は

ない。

ばく露濃度まで記された報告は、ろう石の主成分の葉ろう石を取り扱う労働者の2報告であった^{11,12)}。Zhangらは、中国の浙江省青田県の葉ろう石の採掘作業（PM）（男性322人）と葉ろう石の加工作業者（PCM）（男性320人、女性137人）について1954年から1986年までの調査し、最大許容濃度について報告している¹¹⁾。計781名の調査登録者のうち、5名の採掘作業者と12名の加工作業者はフォローアップから除外され、登録率は98%であった。じん肺レントゲンの読影は3名で行われ、1963年の中国のじん肺診断基準で実施された。葉ろう石の採掘作業、加工作業における粉じんの鉱物組成解析では、11.38%から37.86%までの結晶質シリカが含まれていた。採掘作業では、総粉塵濃度が5.72–9.20 mg/m³で調査期間中の有病率は、43.46%である一方、加工作業では、総粉塵濃度が3.26–10.62 mg/m³で有病率は、1954年～1975年で23.44%、1976年～1986年の間で12.4%であった。男性の喫煙率は、採掘作業で、63.6%（201/322）、加工作業者で65.7%（209/318）で、8名（採掘6名、加工2名）は喫煙歴が不明であった。生命表解析法を用いて、作業から35年後の作業者の5%でレントゲン所見が発症・増悪する、葉ろう石のばく露濃度を推定し、採掘作業で2.48 mg/m³、加工作業者では5.01 mg/m³、作業を区別しない葉ろう石の粉じんばく露濃度としては、3.46 mg/m³と推定している。

Songらは、2つの葉ろう石鉱床の労働者のじん肺の疫学調査（1986年12月の横断調査）を行い、葉ろう石を取り扱う作業に1年以上従事した労働者を対象とし、葉ろう石鉱床（甲）では、283名、葉ろう石鉱床（乙）では、38名を対象とされた¹²⁾。調査時に実施された粉じん濃度測定では、葉ろう石鉱床（甲）では、平均ばく露濃度が2.9 mg/m³（88.9～96.5%以上が5 μm未満の粉じん、遊離ケイ酸含有率40.1%）、葉ろう石鉱床（乙）では、平均ばく露濃度が1.6 mg/m³（90.2～99.4%以上が5 μm未満の粉じん、遊離ケイ酸含有率27.3%）であり、過去の記録（1982–1986年の5年間）からの年平均ばく露濃度は、それぞれ5.8 mg/m³、2.4 mg/m³であった。葉ろう石鉱床（甲）では、じん肺有病率が43.46%（123/283名：ばく露期間を調査された作業者のうち、1年以上が94名、10年以上が78名、20年以上が68名）であったが、葉ろう石鉱床（乙）では、じん肺発症者は認められなかった（ばく露期間を調査された作業者のうち、1年以上が17名、10年以上が13名、20年以上が8名）と報告されている。これらは、じん肺の診断基準等は明記されておらず、詳細不明である。

4. 動物に対する影響

許容濃度設定の根拠となる動物実験の報告はみられない。

い。Songらは、2つの葉ろう石鉱床（甲、乙）から採取した粉じんをWistarラット（体重200 g前後）に、ラットあたり50 mgをそれぞれ気管内注入し、各群5–7匹とし、6か月後に解剖を実施し、肺病理所見の観察を実施している¹²⁾。葉ろう石鉱床（甲）、葉ろう石鉱床（乙）のばく露群で肺重量の増加、肺病理所見では、2種類の粉塵による肺病変に差は認められず、さまざまなサイズの境界明瞭な結節性病変が多数認められた。これらの結節内では粉塵の沈着とマクロファージの食食像がみられ、さらに粉塵沈着の周囲ではマクロファージ、リンパ球、線維芽細胞の集簇が観察された。

5. 許容濃度の提案

現行のろう石の総粉塵の許容濃度は、第1種粉じんとして2 mg/m³と設定している。ろう石は、葉ろう石を含む複数の鉱石群であり、主なヒトや動物試験の報告は、葉ろう石による報告であることから、提案はろう石・葉ろう石とする。Songらの報告では、葉ろう石鉱床で従事する労働者では、じん肺の発症を認めることや認めないことが報告されており¹²⁾、見解の一致をみていないかつ、詳細が不明である。以上より、ヒトのばく露の影響の報告はあるが、許容濃度を変更できる新しい報告は認められないことから、現行の第1種粉じんの分類で変更しないことを提案する。なお、ろう石・葉ろう石はいくつかの鉱物の集合体であり、特に結晶質シリカも含有していることから、許容濃度の算出には、含有する結晶質シリカ（クリストバライト等も含む）の濃度を加味し、結晶質シリカとの混合物質として対応することとする。

6. 他機関の提案値

ACGIH：TLV-TWA 設定なし
 DFG：MAK Value 設定なし
 NIOSH：REL TWA 設定なし
 OSHA：PEL TWA 設定なし

7. 勧告の履歴

2023年度（改定案）	ろう石 第1種粉じん（変更なし）
1981年度（新設）	ろう石 第1種粉じん

文献

- 1) 湊 秀雄. 粘土, 沸石資源とその利用. 粘土科学 1967;6:20–8.
- 2) 須藤定久. 篆刻用印材（ろう石・滑石など）の話. 地質ニュース 2008;646:39–48.
- 3) Kishimoto T, Yamamoto H, Morinaga K, et al. Clinical, autopsy pathological and mineralogical features in two cases of workers exposed to agalmatolite dust, *Ind Health* 1999;37:432–9
- 4) Hida T, Kitagawa R. Pyrophyllite. *Industrial Minerals & Rocks:*

Commodities, Markets, and Uses. In: Kogel JE, Trivedi NC, Barker JM, Krukowski ST. eds. Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses. Colorado, USA. SME, 2006;44:755–67

- 5) Pyrophyllite Mineral Data. [Online] [cited 2023 Nov 22]; Available from: URL: <http://www.webmineral.com/data/Pyrophyllite.shtml>
- 6) Ali MA, Ahmed HAM, Ahmed HM, Hefni M. Pyrophyllite: An economic mineral for different industrial applications, Appl Sci 2021;11:11357
- 7) 有田健一, 西本幸男, 西田修実, 蠟石肺の肺機能成績. 呼吸 1988;7:70–5
- 8) Yoshimi S. An autopsy case of pyrophyllitosis, Pathol Int, 1956;6:613–23.
- 9) 粟井和夫, 山根浩介, 西岡康二, ほか. ろう石肺の高分解能CTによる解析. 日本医学放射線学会雑誌 1991;51:656–62
- 10) Arita K, Nishida O, Kobayakawa T, et al. Chest x-ray findings on pyrophyllitosis. Hiroshima J Med Sci 1981;30:203–13.
- 11) Zhang WC, Zhang QF, Song ZF. Studies on the hazardous effects and the maximum allowable concentration of pyrophyllite dust, Biomed Environ Sci 1997;10:377–86
- 12) Song ZF. [Comparative study of harmful effect of pyrophyllite dust in two mines]. Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi 1991;25: 225–7. [in Chinese]

生物学的許容値 (2024) の提案理由

2024年 5月22日
日本産業衛生学会
許容濃度等に関する委員会

**鉛および鉛化合物
(アルキル鉛化合物を除く)
Pb
[CAS No. 7439-92-1]
尿中デルタアミノレブリン酸
2 mg/g·Cr
試料採取時期：特定せず**

日本産業衛生学会の許容濃度は、2016年に 0.03 mg/m³ に改定され¹⁾、生物学的許容値 (血液) は、2013年に 15 µg/100 ml が提案されている²⁾。しかし生物学的許容値の尿中デルタアミノレブリン酸 (ALA-U) は1994年以降見直されておらず³⁾、近年、測定法も改良され、測定精度も高まっていることから見直しを検討した。

1. 物理化学的性質ならびに用途

鉛は、原子番号82, 原子量207.2, 融点327.5℃, 沸点1,749℃, 比重11.34 (20℃) を示す青灰色または銀灰色を呈する柔らかい金属である。4種の安定な自然同位元素 (質量数204, 206, 207, 208) があり、主に硫化物である方鉛鉱として産出する。鉛の化合物には2価と4価があり、2価の化合物 (第一鉛化合物) の方が安定で、第一鉛化合物が酸化されると4価の第二鉛化合物が得られる。無機の鉛塩、硫化鉛及び酸化物は水に対する溶解度が低いですが、硝酸塩と塩酸鉛塩は例外的に易溶性である。鉛の有機酸塩のうち酢酸鉛は易溶性であるが、シュウ酸鉛は不溶性である^{4,5)}。

鉛は低融点で柔らかく加工しやすいこと、また高比重で水中でも腐食されにくく、採鉱・精錬も簡単であることから、古代より陶磁器の釉薬、料理器具、塗料、化粧品、水道管などに幅広く用いられてきた。国内でも昭和の後半まで水道配管やガソリンのオクタン価改質剤として使用されてきたが、徐々に無鉛化が進められ、現代では鉛蓄電池の電極、合金、光学レンズやクリスタルガラスの鉛ガラス、車錆止顔料 (鉛丹, 亜鉛化鉛, クロム酸鉛), 銃弾, 防音・制振シート, 放射線遮断材, 美術工芸品などに用いられている。現在の年間の鉛消費量は28.5万t (2020年, 非鉄金属等需給動態統計) で、蓄電池用がそのほとんどである。

特殊健康診断受診者数は、47,726名 (2022年) であり、近年減少傾向にある。血中鉛 (Pb-B) 検査結果の濃度分布は、分布 1 (20 µg/100 ml 以下) が95.9%、分布 2