

労働衛生管理のための塩素系有機溶剤の測定

田口豊郁

川崎医療福祉大学 医療福祉学部 医療福祉学科

(平成4年10月21日受理)

Measurement of Chlorinated Organic Solvents for Industrial Health Control

Toyohiro TAGUCHI

*Department of Medical Social Work
Faculty of Medical Welfare
Kawasaki University of Medical Welfare
Kurashiki, 701-01, Japan
(Accepted Oct. 21, 1992)*

Key words : work environment measurement, urinary metabolites,
urinary organic solvents, chlorinated organic solvents, trichloroethylene

Abstract

In the industrial health field, the measurement of chlorinated organic solvents (for example trichloroethylene, tetrachloroethylene, etc.) can be sorted into two ways according to purpose. One is the measurement of work environmental air (working environment measurement) and the other is the measurement of workers' urine (measurement of urinary metabolites). Both measurements are very important information sources for industrial health control. The gaschromatography (GC) with packed column has been used as usual for the working environment measurement. But recently the GC with capillary column has been taking the place of GC with packed column from the viewpoints of an efficiency of separation and a reliability of quantitative analysis. For trichloroacetic acid and trichloroethanol (urinary metabolites of trichloroethylene, tetrachloroethylene, etc.), the GC with capillary column also has been taking the place of the spectrophotometry. In this paper, the GC with capillary column on the working environmental measurement and the measurement of urinary metabolites for the chlorinated organic solvents are described. And the new high performance liquid chromatography for the urinary metabolites of chlorobenzene is described, too. These metabolites are new biological exposure indices (BEI) recommended (1990-1991) by the American Conference of Governmental and Industrial Hygienists (ACGIH) for chlorobenzene that is one of the chlorinated organic solvents.

要 約

労働衛生の分野でのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤の測定は、目的別に、作業環境空気の測定（作業環境測定）と作業者の尿の測定（尿中代謝物等の測定）とに分けられる。作業環境測定および尿中代謝物等の測定は、ともに労働衛生管理のための重要な情報源である。作業環境測定では、測定機器として、従来、充填型カラムを用いたガスクロマトグラフが使用されてきたが、分離性能および定量性の点からキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフに置き代わりつつある。また、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の尿中代謝物であるトリクロロ酢酸およびトリクロロエタノールについても従来の吸光光度法からキャピラリーガスクロマトグラフに代わってきた。キャピラリーガスクロマトグラフによる塩素系有機溶剤の作業環境測定および尿中代謝物等の測定法について概説する。さらに、塩素系有機溶剤の1つであるクロロベンゼンに対して、米国労働衛生専門家会議（ACGIH）が、新たに生物学的暴露指標（BEI）に採用（1990-1991）した尿中の代謝物の測定方法（HPLC法）について概説する。

はじめに

産業現場では、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンをはじめ、種々の塩素系有機溶剤が使用されている。これらの塩素系有機溶剤は、電子機器、自動車等の部品の脱脂・洗浄および塗装に、あるいは、ドライクリーニングの溶剤として広く利用されている。塩素系有機溶剤の毒性として、麻酔作用と肝毒性があげられる。これらの有機溶剤を使用する職場では、継続した労働衛生管理が重要である。

労働衛生の分野での塩素系有機溶剤の測定は、目的別に、作業環境空気の測定（作業環境測定）と作業者の尿の測定（尿中代謝物等の測定）とに分けられる。作業環境測定および尿中代謝物等の測定は、ともに労働衛生管理のための重要な情報源である。また、尿中代謝物測定を補完するものとして、尿中の未変化の有機溶剤そのものを測定することにより、有機溶剤の暴露を推定することも試みられている。

作業環境測定では、測定機器としては、従来、充填型カラムを用いたガスクロマトグラフが汎用されてきたが、最近では、分離性能および定量性の点から、キャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ（キャピラリーガスクロマトグラフ）に置き代わりつつある。キャピラリーガスクロマトグラフの使用によって、多成分を

同時に分離・定量できるようになった。一方、作業環境測定ガイドブック¹⁾には、その際の標準ガスの調製法として、①拡散セル法および②希釈袋法が採用されているが、これらの方法では、多成分の有機溶剤の標準ガスを同時に調製することは難しい。有機溶剤の標準ガスの多成分同時調製方法としては、真空ビン希釈法（標準液希釈）が簡便で精度が高い²⁾。

塩素系有機溶剤の中で、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンは、有機溶剤中毒予防規則³⁾で第1種あるいは第2種有機溶剤に指定されており、定期的な作業環境測定と、健康診断時に尿中のこれらの有機溶剤の代謝物であるトリクロロ酢酸（TCA）およびトリクロロエタノール（TCE）の測定が義務づけられている。TCA、TCEの測定法についても、従来の吸光光度法からキャピラリーガスクロマトグラフに代わってきた。

キャピラリーガスクロマトグラフを用いた塩素系有機溶剤に係る作業環境測定および尿中代謝物の測定法について概説する。さらに、塩素系有機溶剤の1つであるクロロベンゼンに対して、米国労働衛生専門家会議（ACGIH）が生物学的暴露指標（BEI）に採用⁴⁾（1990）した尿中の代謝物の測定方法（HPLC法）について概説する。

表1 作業環境測定——測定物質一覧表（塩素系有機溶剤）

	塩素系有機溶剤	捕集方法		労働省の	産衛の	ACGIHの	DFGの
		固体	直接	管理濃度	許容濃度	T L V	M A K
第1種 有機溶剤 (7物質)	クロロホルム	○	○	50	10*	10	10
	四塩化炭素	○		10	10*	5	10
	1,2-ジクロルエタン	○	○	10	10	10	—
	1,2-ジクロルエチレン	○	○	150	150	200	200
	1,1,2,2-テトラクロルエタン	○	○	1	1	1	1
	トリクロルエチレン	○	○	50	50	50	50
第2種 有機溶剤 (40物質)	o-ジクロルベンゼン	○	○	25	50	50	50
	クロルベンゼン	○	○	75	75	10	50
	ジクロルメタン	○	○	100	50	50	100
	テトラクロルエチレン	○	○	50	50	50	50
	1,1,1-トリクロルエタン	○	○	200	200	350	200

管理濃度：労働省告示 作業環境評価基準別表

許容濃度：日本産業衛生学会の許容濃度の勧告（1991），*：暫定値

T L V：ACGIHのTLVの勧告（1991—1992），M A K：DFGのMAKの勧告（1990）

作業環境測定

労働安全衛生法および有機溶剤中毒予防規則³⁾により測定義務のある塩素系有機溶剤を表1に示す。作業環境測定基準⁵⁾では、液体捕集による吸光度法、固体または直接捕集によるガスクロマトグラフ法（GC）が定められているが、前者の吸光度法は、現在では実際上使用されていない。GCで分析することがほとんどであり、検出器としてFIDまたはECDが用いられている。塩素系有機溶剤の検出器としては、ECDの方が選択的かつ高感度である（ただし、ECDの設置・使用に当たっては、科学技術庁の許可がある）。

ガスクロマトグラフィ（気液クロマトグラフィ）は、気液2相間の分配の違いによる物質の分離を基礎としている。試料成分は、固定した液相とキャリアガスである気相の2相間に、分配されながら分離していく。従来の充填型ガスクロマトグラフィでは、固体の担体粒子に液体をコーティングしたものを充填したカラムを用いる。一方、キャピラリーガスクロマトグラフィでは、中空カラムの内壁に液体を薄膜状にコーティングしたものをを用いる。カラムは中空で

あるので、オープンチューブカラムとも呼ばれている。オープンチューブカラムは、M. J. E. Golayにより1957年に紹介された。

1. キャピラリーガスクロマトグラフ

最近で、従来の充填型カラム（充填カラム； $\phi 3\text{mm} \times L 2 \sim 4\text{m}$ 程度）に代わって、キャピラリーカラム（中空カラム； $\phi 0.2 \sim 0.53\text{mm} \times L 5 \sim 100\text{m}$ 程度）が主流となりつつある。中でも $\phi 0.53\text{mm} \times L 10 \sim 30\text{m}$ のワイドポアキャピラリーカラム（メガポアカラム[®]ともいう）が作業環境測定には適している⁶⁾。ワイドポアキャピラリーカラムの特長を表2に示す。充填型カラムでは目的物質によってカラム（固定相と液相）を選択する必要があるが、ワイドポアキャピラリーカラムでは、表3に示す5種類の固定相液体でほとんどの高分離分析をまかなうことができる。ワイドポアキャピラリーによる塩素系有機溶剤の分析条件と保持時間の例を表4に示す。

2. 標準ガスの調製法（標準液真空ビン希釈法）^{2,6)}

標準ガスの調製法として、作業環境測定ガイドブック³⁾では、①拡散セル法、②希釈袋法——が記載されている（作業環境測定ガイドブック3、第1版⁵⁾では、真空ビン法も記載されていた

が、第2版以降では、なぜか記載されていない。①は、設備と煩雑な操作が必要であり、同時に2種以上の多成分の有機溶剤標準ガスは作れない。一方、②は、①に比べて操作は簡便であるが、多成分の標準ガスを同時に作る場合、せいぜい、4～5種類程度であるので、実用的でないと考える。

一方、「JIS K 0088 排ガス中のベンゼン分析法⁸⁾」では、標準ガスの調製法として真空ビン希釈法が採用されている。すなわち、ベンゼンをヘキサンで希釈して標準液を調製し、この標準液の一定量を真空ビンで希釈する方法である。

表2 ワイドボアキャピラリーカラムの特長

- ①充填カラムに匹敵するサンプル量を負荷できる。
- ②充填カラムと同等あるいは、より微量分析ができる。
- ③カラムは極めて不活性であるので極性成分の分析にも有効である。
- ④高い分離能を持つ。
- ⑤カラムは極めて不活性、水のような極性の高い溶媒を注入してもカラムは劣化しない

充填カラムとキャピラリーカラムの双方の長所を生かすことができる。

表3 カラムの基本的な固定相液体
(キャピラリーガスクロマトグラフィ)

固 定 相 液 体	代表的な商品名	極性
メチルシリコン	OV-1, SE-30	無極性
フェニルメチルシリコン	SE-54, OV-17	無極性
シアノプロピルメチルシリコン	OV-225, OV-275	中極性
トリフロロプロピルメチルシリコン	OV-210	中極性
ポリエチレングリコール	Carbowax 20M	強極性

上記の5種類でほとんどの高分離成分分析をまかなうことができる。

【標準有機溶剤10 μ l】



図1 標準液-真空びん希釈法による標準ガスの調製

各標準有機溶剤10 μ lを二硫化炭素に溶かして10mlとする(これを標準液と呼ぶ)。ただし、二硫化炭素に溶けにくい有機溶剤、たとえば、メタノールは蒸留水に溶かす。予め真空にした11真空ビンに標準液10～100 μ l注入して完全に気化させる。

多成分の標準ガスを調製するには、JIS K 0088による真空ビン希釈法を改良した方法が便利である。すなわち、各有機溶剤10 μ lを溶媒(たとえば二硫化炭素)10mlに溶かす(これを標準液と呼ぶ)。あらかじめ真空にした1L真空ビンに標準液10～100 μ l注入して完全に気化させる(図1)。この方法によって、真空ビンによる1回の希釈で作業環境測定の目的濃度範囲(数ppm～数10ppm)となる。標準液の濃度と真空ビンに注入する標準液の量を調整することによって、真空ビンによる1回の希釈で、広い濃度範囲の標準ガスを調製することができる。この方法は簡便で再現性がよい方法である^{2,6)}。

ちなみに、作業環境測定ガイドブック3(第1版)による真空ビン法は、有機溶剤の原液を直接真空ビンで希釈し、さらに、この真空ビンの中の空気を別の真空ビンで希釈して目的濃度にするという方法である(目的濃度範囲にするには通常、真空ビンによる2～3回希釈が必要である)。

表4 塩素系有機溶剤のGC条件と保持時間

カラム:ワイドボアキャピラリーカラム、①DB-1(df=5 μ m)、②DB-WAX(df=1 μ m)、 ϕ 0.53mm \times L30m、J&W社製
10 $^{\circ}$ C/分

カラム温度:40 $^{\circ}$ C(2分) \rightarrow 180 $^{\circ}$ C(3分)

注入口温度:180 $^{\circ}$ C、検出器温度:230 $^{\circ}$ C

キャリアガス:He、15ml/分、make-upガス:20ml/分

	塩素系有機溶剤	①DB-1		②DB-WAX	
		保持時間 [分]	相対時間 [-]	保持時間 [分]	相対時間 [-]
第1種 有機溶剤 (7物質)	クロロホルム	4.150	0.558	6.493	0.946
	四塩化炭素	5.353	0.720	4.460	0.650
	1,2-ジクロロエタン	4.720	0.635	7.243	1.055
	1,2-ジクロロエチレン	4.759	0.640	6.008	0.875
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	9.746	1.311	13.580	1.978
第2種 有機溶剤 (40物質)	トリクロロエチレン	6.003	0.807	6.073	0.885
	o-ジクロロベンゼン	12.456	1.675	13.580	1.978
	クロロベンゼン	8.990	1.209	9.646	1.405
	ジクロロメタン	2.656	0.357	5.100	0.743
	テトラクロロエチレン	8.396	1.129	6.573	0.957
1,1,1-トリクロロエタン	4.913	0.661	4.460	0.650	

相対時間はトルエンの保持時間(DB-1:7.436, DB-WAX:6.886分)を1とした。

表5 有機健康診断による塩素系有機溶剤の尿中代謝物とその測定値の分布区分

有機溶剤の名称	測定物質 (尿中代謝物)					
	トリクロロ酢酸 (mg/l)			総三塩化物 (mg/l)		
	分布1	分布2	分布3	分布1	分布2	分布3
トリクロロエチレン	30以下	30~100	100超	100以下	100~300	300超
テトラクロロエチレン	3以下	3~10	10超	3以下	3~10	10超
1,1,1-トリクロロエタン	3以下	3~10	10超	10以下	10~40	40超

有機溶剤中毒予防規則様式第3号の2 別表から抜粋

尿中代謝物および有機溶剤の測定

現在、塩素系有機溶剤の中でトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび、1,1,1-トリクロロエタンについて、尿中代謝物(トリクロロ酢酸；TCA，総三塩化物；TTC)の測定が有機健康診断^{9),10)}に採用されている(表5)。TTCは、TCAとトリクロロエタノール(TCE)をあわせたものである(濃度はmgTCA/lで表す)。TCAおよびTTCの測定法について述べる。

1. 吸光光度法の限界

TCAの測定には、従来、藤原反応に基づくアルカリ・ピリジン法^{11),12)}が用いられていた。トリクロロエチレンのように尿に代謝物(TCA+TCE)として排泄される割合が大きい場合(取込み量の約50%¹³⁾)は、アルカリ・ピリジン法で感度的に十分であるが、一方、テトラクロロエチレン(排泄割合が1~3%¹⁴⁾)および1,1,1-トリクロロエタン(3~7%¹⁵⁾)では、感度的に不十分である(アルカリ・ピリジン法でのTCAの定量下限はせいぜい5mg/l程度である)。したがって、トリクロロエチレン以外は、表5に示した尿中代謝物の測定結果を分類するための分布区分³⁾を吸光光度法によって決定することは困難である。さらに、アルカリ・ピリジン法では、分析試薬として、六価クロムを大量に使用する。六価クロムは、人体に対して猛毒であり、さらに、水質汚濁防止法¹⁶⁾で有害物質(排水基準：0.05mg/l，環境基準：0.005mg/l)に指定されているので、厳重な廃液処理を必要とする。したがって、多検体を扱うルーチン分析には採用すべきでないと考ええる。これらのことから、現在では、簡便で高感度なヘッドスペースキャピラ

リーGC(ECD)法¹⁷⁾がTCAの測定法として定着しつつある。この方法は、TCAを硫酸とメタノールによりメチルエステル化し、揮発性物質とし、元々揮発性のTCEと同時に測定する方法である。多検体を簡便に処理するために、自動ヘッドスペースサンプラーとキャピラリーガスクロマトグラフを組み合わせた自動化システムが利用されている。

2. 尿中有機溶剤の測定

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等について、暴露濃度と尿中の未変化の有機溶剤濃度との間に相関関係があることが認められている^{18,19,20)}。また、トルエン等のように水に溶けにくい有機溶剤でも微量の未変化の有機溶剤が尿中に排泄され、暴露濃度と相関関係を有することが報告されている²¹⁾。これらの微量の有機溶剤の測定は、暴露の有無の確認に役立つだけでなく、定量的な暴露の推定を可能にすると考える²²⁾。一方、尿中有機溶剤測定の欠点は、尿中に未変化の有機溶剤として排泄される割合が少なく、有機溶剤が揮発性であることである。したがって、採尿、運搬、保存に当たっては、尿中代謝物測定の場合よりも注意が必要である²³⁾。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンの場合は、尿中代謝物が同じ(TCAおよびTCE)で、暴露濃度に対して尿中に代謝物として排泄される割合が、トリクロロエチレンに比べて、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンでは、極めて少ない^{13,14,15)}。したがって、これらの溶剤の混合暴露(特にトリクロロエチレンを含む)の場合、尿中代謝物濃度から各々の有機

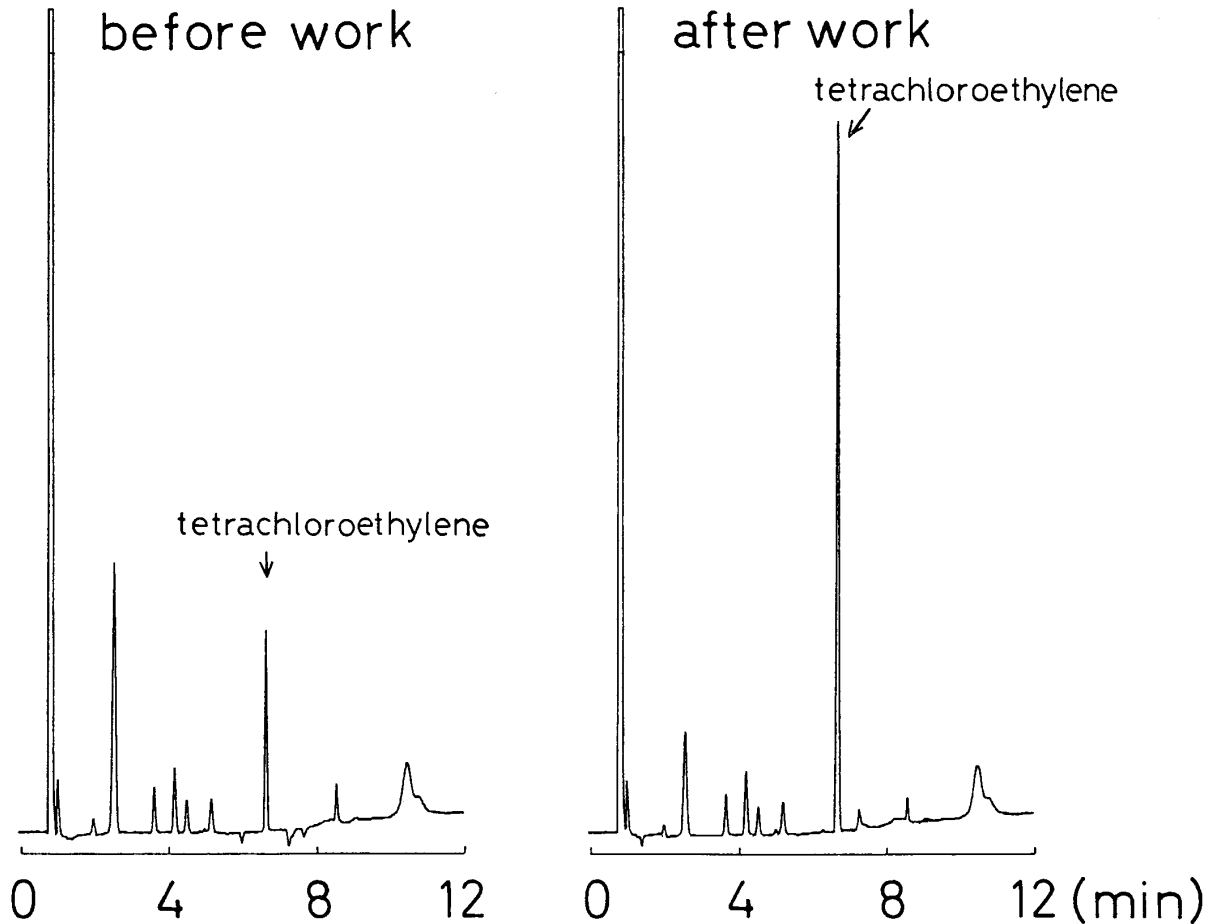


図2 テトラクロロエチレン暴露者の尿中テトラクロロエチレンの測定例
 ドライクリーニング作業者の作業開始前および作業終了直後の尿
 暴露濃度 (TWA-8 h) : テトラクロロエチレン4.3ppm
 テトラクロロエチレンの尿中濃度 : 作業前35 μ g/l, 作業後125 μ g/l

溶剤の暴露濃度を推定することは困難である。このような場合、尿中有機溶剤濃度から有機溶剤の暴露状況を推定するという手法は有用と考える。テトラクロロエチレン暴露による尿中テトラクロロエチレンの例²²⁾を図2に示す。

クロロベンゼンの生物学的暴露指標

1. クロロベンゼンの BEI¹⁷⁾

ACGIH は、1984年から、重金属、有機溶剤、特定化学物質等の多くの物質について生物学的暴露指標 (BEI) を勧告してきた¹³⁾。塩素系有機物質としては、すでに、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、ペンタクロロフェノールが勧告されている。我国でも、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1, 1, 1-トリクロロエタン

については、有機溶剤特殊健康診断の中で尿中代謝物の測定が採用されている (平成元年10月1日施行)³⁾。

ACGIH はクロロベンゼンの尿中代謝物である4-クロロカテコールと p-クロロフェノールを BEI に追加した (1990)⁴⁾。クロロベンゼンの BEI を表6に示す。

2. 4-クロロカテコールおよび p-クロロフェノールの測定法²⁴⁾

4-クロロカテコールおよび p-クロロフェノールは、ベンゼン環の水酸基がグルクロン酸または硫酸抱合されて尿中に排泄される。分析に当たっては、これらの抱合を切る必要がある。尿に塩酸を加えて加熱、または、グルクロニダーゼを加えることによって、抱合を加水分解することができる。4-クロロカテコールおよび

表6 クロロベンゼンの BEI

尿中物質	採取時期	BEI	備考
4-クロロカテコール	end of shift	150mg/g·creat	Ns
p-クロロフェノール	end of shift	25mg/g·creat	Ns

Ns : nonspecific

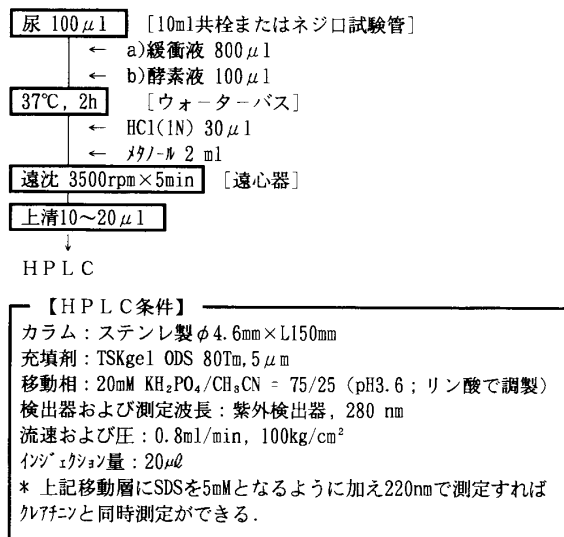


図3 尿中4-クロロカテコールおよびクロロフェノール分析法

- a) 緩衝液：0.1M 酢酸ナトリウム-塩酸 (pH5.0), $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 681mg を水にとかし, HCl (1 N) で pH5.0 (37°C) に調製し, 水で50ml とした。
- b) 酵素液： β -グルクロニダーゼ (siguma, H-2) を a) 液で 5 倍に希釈した (26000units Glucuronidase/ml, 800units Sulfatase/ml 含有)。

p-クロロフェノールは、紫外外部吸収を持つので、HPLC 法 (UV 検出器) で選択的に感度良く測定できる。測定操作のフローチャートと HPLC 条件, およびクロマトグラム例を図3および図4に示す。

労働衛生管理

有害物質使用事業場では、有害物質が体内に取り込まれることによって起こる健康障害を防止するために労働衛生管理を行なっている。有害物質の侵入経路として、①呼吸による経気道吸入、②皮膚、粘膜を通しての経皮吸収、③口を通しての経口摂取——の3経路がある。しかし、産業現場では、有害物質の侵入経路は、主

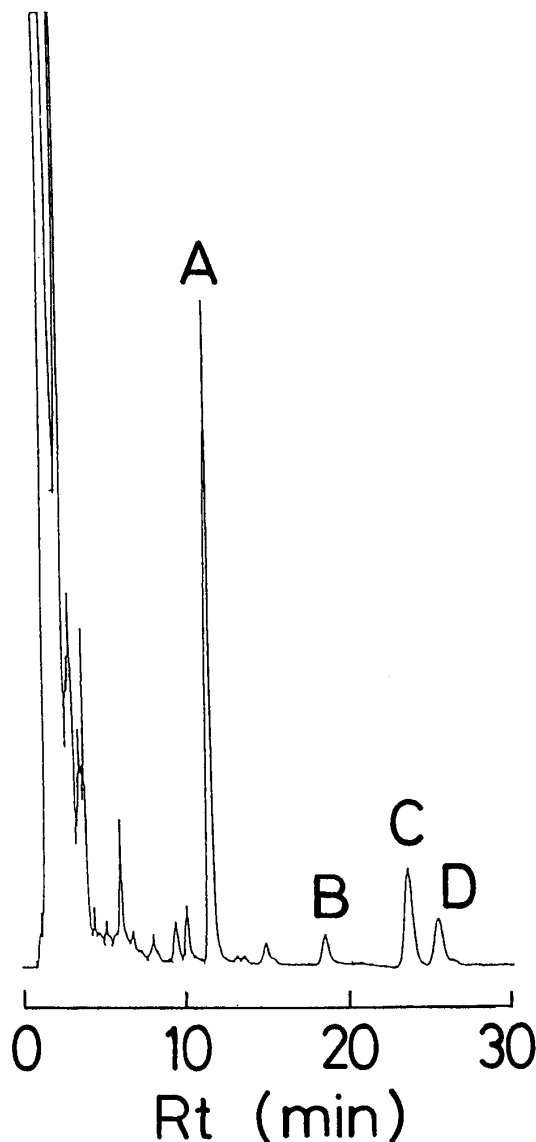


図4 クロロベンゼン暴露者尿の HPLC クロマトグラム

AUFS : 0.032

クロロベンゼン暴露濃度 \times 時間 : 60ppm \times 7時間

A : 4-クロロカテコール(450mg/l), B : o-クロロフェノール(20mg/l), C : p-クロロフェノール(75mg/l), D : m-クロロフェノール(53mg/l)

として①であり、物質によっては②も重要な侵入経路となるが、③は通常考えられない。したがって、環境空気中の有害物濃度を下げることができれば、作業者の有害物質取り込み量を減らすことができる。このような考えで、環境空気中の有害物質の排除、有害物質使用量の軽減、密閉、遠隔操作、さらに、局所排気および全体換気装置による有効な換気対策等の工学的な管

理——を計画, 実行, 評価することを作業環境管理 (Working Environmental Control²⁵⁾) と呼んでいる。一方, 作業環境管理によって, 空気中有害物質濃度を完全にコントロールできれば良いが, 実際には, 有害物質の種類, 技術水準, 生産工程, 経済効果等, 種々の要因によって, 作業環境管理だけでは, 作業者の健康を確保するとは困難な場合が多い。したがって, 作業環境管理と同時に, 有害物質取扱い時間の短縮, 適正な作業方法および作業姿勢, 防毒マスク・防塵マスク・保護手袋等の保護具の使用等, によって, 作業者自身の有害物質暴露を減らす処置をすることが重要である。これらの対策を計画・実行・評価することを作業管理 (Work Practice Management²⁵⁾) と呼んでいる。このように産業現場では, 作業環境管理および作業管理によって, 作業者の有害物質取り込み量を減らすための種々の対策が実施されているが, 快適な作業環境を形成するのは容易ではない。また, 有害物質に対するヒトの感受性には個人差が大きく, すべての作業者にとって, 安全というレベルの決定は困難である。したがって, 健康診断等によって, 有害物質による影響や障害を受けた作業者の早期発見や, 特にその有害物質に対して感受性の強い人を発見して, 配置

転換させる等, 作業者個人を医学的に管理することが不可欠である。このような医学的管理を健康管理 (Health Care または Health Management²⁵⁾) と呼んでいる。作業環境管理, 作業管理および健康管理をうまく連携させることが労働生管理 (Industrial Health Control²⁵⁾) にとって重要である。

作業環境測定は, 作業環境管理の実状および改善効果を知るための重要な測定である。一方, 尿中代謝物等の測定は作業管理と健康管理のための重要な情報源である。

以上, 労働衛生分野での塩素系有機溶剤測定について概説した。分析方法は, 機器の進歩とともに絶えず発展している。新しい分析方法の開発によって, 新しい事実の発見につながるのではないかと考える。また, 尿中有機溶剤測定については, 労働衛生管理に役立たせるために, 今後さらに, データを蓄積していく必要があろう。

本論文の一部は, 日本産業衛生学会第20回有機溶剤中毒研究会全国集会でのシンポジウム——塩素系有機溶剤中毒——(1991), で発表した。

文 献

- 1) 労働安全衛生部環境改善室編 (1990) 作業環境測定ガイドブック3——有機溶剤関係——, 新訂第1版. (社) 作業環境測定協会, 東京, pp 75—92.
- 2) 堀家徳士, 岸本里美, 西出忠司, 田口豊郁 (1991) ガスクロマトグラフのための標準ガス多成分同時調製法. 作業環境, 特集号18, 60—63.
- 3) 労働省令第36号 (1972) 有機溶剤中毒予防規則 (1988改正).
- 4) American Conference of Governmental Industrial Hygienists (1990) Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. ACGIH, Cincinnati, OH.
- 5) 労働省告示第46号 (1976) 作業環境測定基準 (1989改正).
- 6) 堀家徳士, 岸本里見, 田口豊郁 (1991) キャピラリーガスクロマトグラフによる環気中有機溶剤の分析. *Hitachi Scientific Instrument News*, 34 (2), 3288—3293.
- 7) 労働省安全衛生部労働衛生課編 (1976) 作業環境測定ガイドブック3——有機溶剤関係——, 第1版. (財) 作業環境測定士試験協会, 東京, pp 76, pp 83, pp 93, pp 102—103, pp 113.
- 8) 日本規格協会 (1983) JIS K 0088排ガス中のベンゼン分析方法.
- 9) 労働省令第23号 (1989) 有機溶剤中毒予防規則の一部改正.
- 10) 労働省基発第463号 (1989) 有機溶剤中毒予防規則第29条及び鉛中毒予防規則第53条に規定する検査のため

の血液又は尿の採取時期及び保存方法並びに健康診断項目の省略について。

- 11) Ogata M, Takatsuka Y and Tomokuni K (1971) Excretion of organic chlorine compounds in the urine of persons exposed to vapours of trichloroethylene and tetrachloroethylene. *British Journal of Industrial Medicine*, **28**, 386—391.
- 12) Ikeda M, Ohtsuji H, Imamura T and Komoike Y (1972) Urinary excretion of total trichloro-compounds, trichloroethanol and trichloroacetic acid as a measure of exposure to trichloroethylene and tetrachloroethylene. *British Journal of Industrial Medicine*, **29**, 328—333.
- 13) ACGIH 編, 緒方正名訳 (1987) 生物学的暴露指標. 第1版, トリクロロエチレン, 同文書院, 東京, pp 78—84.
- 14) ACGIH 編, 緒方正名訳 (1989) 生物学的暴露指標. パークロロエチレン, 産業医学振興財団, 東京, pp 64—70.
- 15) ACGIH 編, 緒方正名訳 (1989) 生物学的暴露指標. メチルクロロホルム (1, 1, 1-トリクロロエタン), 産業医学振興財団, 東京, pp 47—54.
- 16) 法律第138号 (1970) 水質汚濁防止法 (1990年改正).
- 17) 大原昭夫, 道辻広美, 城山 康, 山口恭平, 藤木幸夫 (1991) ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ (HS・GC) 法による尿中トリクロロ酢酸とトリクロロエタノールの分離定量. *産業医学*, **33**, 94—103.
- 18) Miyasaka M, Kumai M, Koizumi A and Ikeda M (1982) Biological monitoring of occupational exposure to methyl ethyl ketone by means of urinalysis for methyl ethyl ketone itself. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **50**, 131—137.
- 19) 廣田直敷 (1991) Methyl isobutyl ketone の代謝と生物学的モニタリング第1編 Methyl isobutyl ketone 腹腔内投与ラットの呼気・尿中 methyl isobutyl ketone の排泄及び尿中代謝物. *岡山医学会雑誌*, **103** (4), 315—325.
- 20) 廣田直敷 (1991) Methyl isobutyl ketone の代謝と生物学的モニタリング第2編 Methyl isobutyl ketone 暴露作業者の尿中代謝物. *岡山医学会雑誌*, **103** (4), 327—335.
- 21) Ghittori S, Imbriani M, Pezzagno G and Capodaglio E (1987) The urinary concentration of solvents as a biological indicator of exposure : Proposal for the biological equivalent exposure limit for nine solvents. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **48**, 786—790.
- 22) 原 義人, 西出忠司, 堀家徳土, 緒方正名, 目黒忠道, 田口豊郁, 河合俊夫 (1990) 作業環境及び尿中混合有機溶剤の測定及び評価. (財)産業医学振興財団 平成元年産業医学に関する調査研究助成報告書, pp 99—131.
- 23) 田口豊郁 (1990) 有機溶剤の生物学的モニタリングのための尿試料の保存と尿中濃度の補正について. *岡山医学会雑誌*, **102** (1, 2), 99—111.
- 24) Ogata M, Taguchi T, Shimada Y, Hirota N and Nakae S (1991) Quantitation of urinary chlorobenzene metabolites by HPLC : concentration of 4-chlorocatechol and chlorophenols in urine and of in biological specimens of subjects exposed to chlorobenzene. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **63**, 121—128.
- 25) Industrial Health Division Industrial Safety and Health Department Labour Standards Bureau Ministry of Labour (1986) Working Environment Measurement System in Japan. Japan Association for Working Environment, Tokyo, pp 1—12.