

表3 各含有成分の Wilson 定数、Antoine 定数等

k成分 J成分	ウィルソン定数		アントワンの定数			分子量	比重 g/cm ³
	トルエン	MEK	A	B	C		
酢酸エチル	0.70203	0.74477	7.09808	1238.71	217	88.11	0.90657
トルエン	1.14896	0.88887	6.95464	1344.8	219.482	92.14	0.86694
MEK	1.14349	0.77945	6.97421	1209.6	216	72.11	0.8061

表4 各実験の最低、最高、平均温度の成分別液表面濃度(気相組成、無資元)

実験No 成分	実験1			実験2			実験3		
	最低 18.5℃	最高 21.5℃	平均 20.6℃	最低 17.0℃	最高 20.0℃	平均 18.8℃	最低 15.5℃	最高 20.0℃	平均 17.7℃
酢酸エチル	0.0309	0.0360	0.0344	0.0286	0.0334	0.0314	0.0264	0.0334	0.0297
トルエン	0.0091	0.0107	0.0102	0.0083	0.0098	0.0092	0.0077	0.0098	0.0087
MEK	0.0338	0.0392	0.0375	0.0313	0.0364	0.0343	0.0289	0.0364	0.0324

4.3 発生量の推算

4.3.1 使用温度の2成分相互拡散係数の推算

表5、6にエクセルで作成した任意温度の2成分相互拡散係数の推算表を示す。表の吹き出しにある通り(11)~(17)式の計算式を入力しておけば、任意温度の2成分相互拡散係数は推算できる。2成分の表を作れば、後はコピーして使用できる。表5は分子式を見て元素数等を入力すればよい。表6は2成分とも表2にある物質で、 σ 、 ε/k を表2を見て入力すればよい。2成分のうち一方の物質だけが表2にある場合は、表2にない物質は表5と同様に分子式を見て元素数等を入力して、表2にある物質は表6と同様に表2より σ 、 ε/k を入力すれば2成分相互拡散係数は求まる。相互拡散係数を推算する場合、あらかじめ表2にある物質に目を通しておく必要がある。

表5 トルエン-MEKの2成分相互拡散係数表

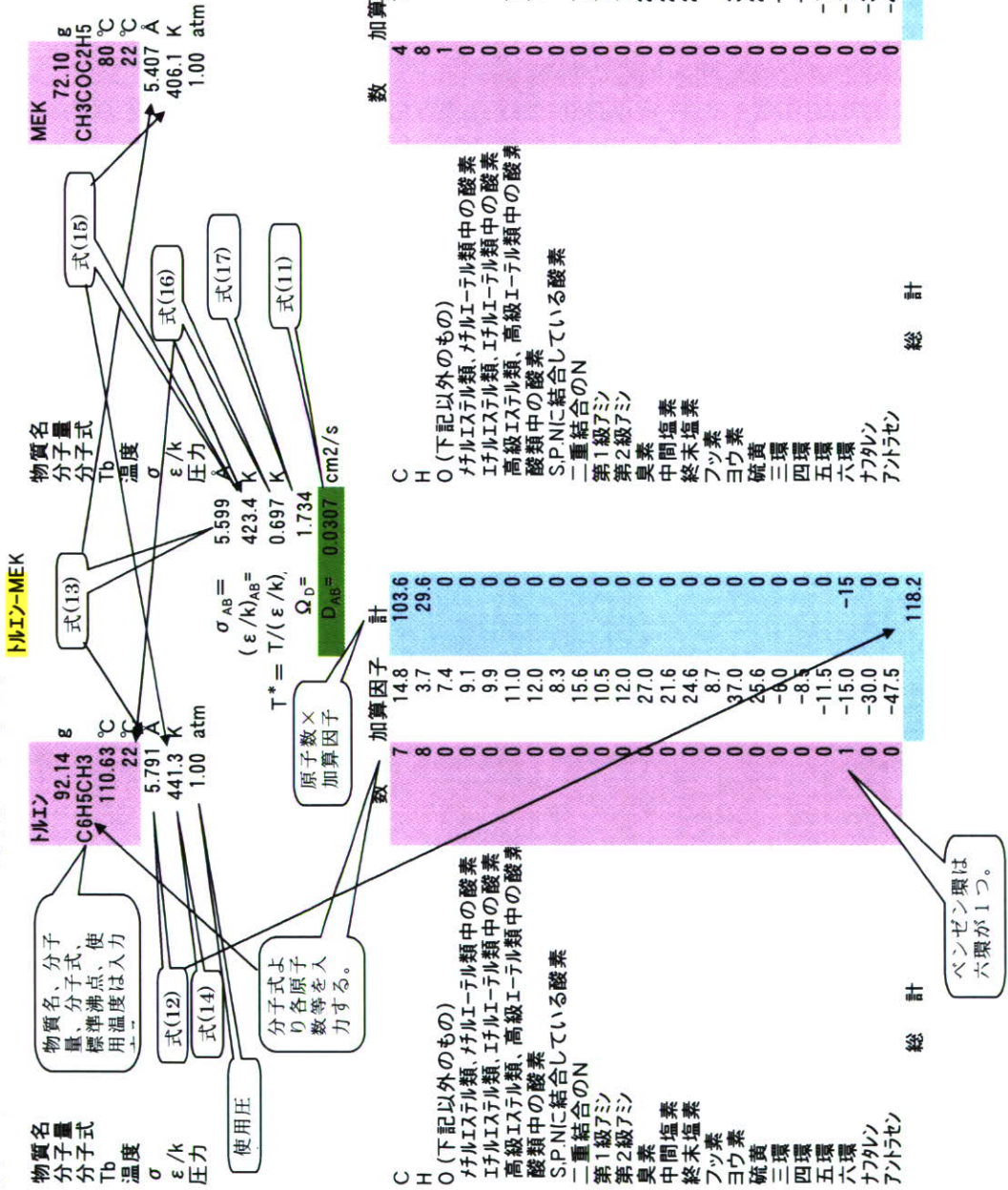


表6 酢酸エチル-空気の2成分相互拡散係数

酢酸エチル		酢酸エチル-空気	
物質名	物質名	物質名	物質名
分子式	分子式	分子式	分子式
Tb	Tb	Tb	Tb
温度	温度	温度	温度
σ	σ	σ	σ
ϵ/k	ϵ/k	ϵ/k	ϵ/k
圧力	圧力	圧力	圧力
酢酸エチル	酢酸エチル-空気	酢酸エチル	酢酸エチル-空気
88.10	88.10	88.10	88.10
CH3COOC2H5	CH3COOC2H5	CH3COOC2H5	CH3COOC2H5
77 °C	77 °C	77 °C	77 °C
5.205 Å	5.205 Å	5.205 Å	5.205 Å
521.3 K	521.3 K	521.3 K	521.3 K
1 atm	1 atm	1 atm	1 atm
空気	空気	空気	空気
28.8 °C	28.8 °C	28.8 °C	28.8 °C
3.711 Å	3.711 Å	3.711 Å	3.711 Å
78.6 K	78.6 K	78.6 K	78.6 K

使用温度、使用圧力は入力する。

両物質とも表に記載されている。σ、ε/kの数値を式(13)式(14)式(15)式(16)式(17)に代入する。

物質名	σ _{AB} (Å)	(ε/k) _{AB} (K)	T* (K)	Ω _B	D _{AB} (cm ² /s)
酢酸エチル	4.458	202.42	1.458	1.213	0.09309

物質名	加算因子	数	加算因子	数
C	14.8	0	14.8	0
H	3.7	0	3.7	0
O (下記以外のもの)	7.4	0	7.4	0
メチルエステル類、エチルエステル類中の酸素	9.1	0	9.1	0
エチルエステル類、エチルエステル類中の酸素	9.9	0	9.9	0
高級エステル類、高級エステル類中の酸素	11.0	0	11.0	0
酸類中の酸素	12.0	0	12.0	0
S.P.N.Iに結合している酸素	8.3	0	8.3	0
二重結合のN	15.6	0	15.6	0
第1級アミン	10.5	0	10.5	0
第2級アミン	12.0	0	12.0	0
臭素	27.0	0	27.0	0
中間塩素	21.6	0	21.6	0
終末塩素	24.6	0	24.6	0
フッ素	8.7	0	8.7	0
ヨウ素	37.0	0	37.0	0
硫黄	25.6	0	25.6	0
三環	-6.0	0	-6.0	0
四環	-8.5	0	-8.5	0
五環	-11.5	0	-11.5	0
六環	-15.0	0	-15.0	0
ナフタレン	-30.0	0	-30.0	0
アントラセン	-47.5	0	-47.5	0
総計		0	総計	0

表2に出ていない物質は加算因子の計算には使用しない

一例として、実験 1 における液面最低温度 18.5℃の酢酸エチル、トルエン、MEK、空気の 2 成分相互拡散係数を表 7 に示す。円筒内温度は液面温度と等しいとした。

表 7 含有成分および空気の 2 成分相互拡散係数(円筒内温度 18.5℃)

物質	酢酸エチル	トルエン	MEK	空気
酢酸エチル		0.02760	0.03221	0.09099
トルエン			0.02995	0.08247
MEK				0.09386
空気				

4.3.2 成分別拡散流束と発生量の推算

Stefan Maxwell の拡散式を変形した(8)式を溶剤 3 成分+空気として、 $n=3$ で展開すると(18)~(20)式となる。ここに、1 成分：酢酸エチル、2 成分：トルエン、3 成分：MEK(メチルエチルケトン)、4 成分：空気とする。定常状態では円筒内での空気の移動がないことから $N_4=0$ 、同類項の消去を行うと(18)~(20)式は(21)~(23)式となる。

$$\frac{dy_1}{dh} = \frac{1}{cD_{11}}(y_1N_1 - y_1N_1) + \frac{1}{cD_{12}}(y_1N_2 - y_2N_1) + \frac{1}{cD_{13}}(y_1N_3 - y_3N_1) + \frac{1}{cD_{14}}(y_1N_4 - y_4N_1) \quad (18)$$

$$\frac{dy_2}{dh} = \frac{1}{cD_{21}}(y_2N_1 - y_1N_2) + \frac{1}{cD_{22}}(y_2N_2 - y_2N_2) + \frac{1}{cD_{23}}(y_2N_3 - y_3N_2) + \frac{1}{cD_{24}}(y_2N_4 - y_4N_2) \quad (19)$$

$$\frac{dy_3}{dh} = \frac{1}{cD_{31}}(y_3N_1 - y_1N_3) + \frac{1}{cD_{32}}(y_3N_2 - y_2N_3) + \frac{1}{cD_{33}}(y_3N_3 - y_3N_3) + \frac{1}{cD_{34}}(y_3N_4 - y_4N_3) \quad (20)$$

$$\frac{dy_1}{dh} = \frac{1}{cD_{12}}(y_1N_2 - y_2N_1) + \frac{1}{cD_{13}}(y_1N_3 - y_3N_1) - \frac{1}{cD_{14}}y_4N_1 \quad (21)$$

$$\frac{dy_2}{dh} = \frac{1}{cD_{21}}(y_2N_1 - y_1N_2) + \frac{1}{cD_{23}}(y_2N_3 - y_3N_2) - \frac{1}{cD_{24}}y_4N_2 \quad (22)$$

$$\frac{dy_3}{dh} = \frac{1}{cD_{31}}(y_3N_1 - y_1N_3) + \frac{1}{cD_{32}}(y_3N_2 - y_2N_3) - \frac{1}{cD_{34}}y_4N_3 \quad (23)$$

実験 1 の液面最低温度 18.5℃について、表 4 の各成分の液表面濃度、表 7 の 2 成分相互拡散係数を使用し、(21)~(23)式を数値解析(ルンゲクッタ法)による数値計算で解いた。同様の手順で実験 1、2、3 の液面最低、最高、平均温度について(21)~(23)式を数値計算で解いた各物質の拡散流束(N_n)を表 9 に示した。開口面から液面までの深さは実験 1、実験 2、実験 3 では、それぞれ 15.0、11.7、11.8cm とした。表 8 の拡散流束に円筒容器の開口面積および分子量を乗じて求めた、各実験、各温度の成分別発生量を表 9 に示した。実験 No. の横のカッコ内の数値は平均液温時の実測値による単位時間当たりの重量減少(g/min)である。各実験の平均温度の成分別重量減少の計と重量減少実測値を比較すると推定値がやや小さいものの良く一致している。

実験で用いた酢酸エチル、トルエン、MEK の等容量混合液を拡散管に入れ、拡散管温度が実験時の液温に近い状態で排出される気流の濃度を測定した結果を表 10 に示す。表 8 の各実験、各温度条件の拡散流束の MEK を基準とした比および表 10 の濃度比を表 11 に示した。推算した拡散流束の比は有効数字 3 桁では若干変わるものの有効数字 2 桁ではこの温度条件では同じ数値となった。また、これらの比と拡散管から出る蒸気濃度の比が一致していることから、表 9 の各成分の推算した発生量は正しいことになる。

表 8 容器開口面の各成分の拡散流束

実験No	実験 1			実験 2			実験 3		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均
温度	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
成分	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
酢酸エチル	4.88	5.77	4.86	5.74	6.80	6.36	6.36	6.38	5.92
トルエン	1.31	1.57	1.31	1.53	1.84	1.71	1.71	1.72	1.58
MEK	5.48	6.47	5.48	6.46	7.63	7.15	7.15	7.16	6.66

単位: mol/(cm²・min)×10

表 9 各実験の最低、最高、平均液温の成分別発生量推定値および平均温度の実測値(カッコ内)

実験No	実験1(0.0284)			実験2(0.0345)			実験3(0.0320)		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均
温度	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
成分	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
酢酸エチル	0.01094	0.0129	0.01231	0.0129	0.0153	0.01426	0.0117	0.0151	0.0133
トルエン	0.00308	0.0037	0.00349	0.0036	0.0043	0.00401	0.0033	0.0043	0.0037
MEK	0.01006	0.0119	0.0113	0.0119	0.0140	0.01311	0.0108	0.0139	0.0122
計	0.0241	0.0285	0.0271	0.0283	0.0336	0.0314	0.0258	0.0333	0.0292

単位: g/min

表 10 拡散管の各成分濃度

成分	濃度(ppm)		
	15.0℃	24.8℃	19.9℃
酢酸エチル	27.5	44.9	33.7
トルエン	7.9	13.2	9.6
MEK	31.2	51.1	38.5

表 11 各実験の拡散流束から求めた濃度比および拡散管の濃度比(MEK 基準)

実験No	実験 1		実験 2		実験 3		拡散管		
	最低	最高	最低	最高	最低	最高	15.0℃	24.8℃	17.7℃
温度	18.5℃	21.5℃	17.0℃	20.0℃	15.5℃	20.0℃	15.0℃	24.8℃	17.7℃
成分	18.5℃	21.5℃	17.0℃	20.0℃	15.5℃	20.0℃	15.0℃	24.8℃	17.7℃
酢酸エチル	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.88	0.88	0.88
トルエン	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.26	0.25
MEK	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

5 CFD 解析結果と実測濃度との比較

モデル実験場の 3 次元形状、気流情報、気流温度、各成分の発生量を流体解析ソフト(Flow Designer (株)アドバンスド・ナレッジ研究所製)に入力し、一辺 100mm の立方体を要素体積として、定常状態の数値解析を行った。各実験の図 3 に示す①～⑩の過熱脱着分析用パッシブサンプラーの濃度実測値は実験中にチューブ開口部を開放していたので、各実験の平均液温の各成分推定発生量を用いて CFD 解析を行った。

一例として CFD 解析結果と加熱脱着分析用パッシブサンプラーの分析結果の比較は実験 1 の平均液温 20.6℃の成分別発生量を用いたものを示すこととした。

図 5 に発散源を通るモデル実験場長手方向立面図の CFD 解析で得られた気流ベクトル分布図を示した。図の左側には気流速度を濃淡で表している。右側の排気口近くはやや気流が速くなっている。発生源容器の障害物の通過後は、容器開口面高さ床上 1.2m より下の気流は上部の気流に比べて若干が遅くなっている。気流は 0.1m/s 前後でほぼ一様に流れていることが分かる。

図 6～8 に床上 1.5m 水平面の酢酸エチル、トルエン、MEK の CFD 解析で得られた濃度分布図を示した。酢酸エチル、MEK は 1ppm 弱、トルエンは 0.5ppm 弱の濃度が風下に進むに従い濃度が減衰し(分布図からは分かりにくいですが、1.5m 水平面上の解析結果は風下になるほど濃度は減衰している)、流れる範囲はやや広がっていることが分かる。また、この高さの濃度分布は、他の高さの水平面に比べて全体的に濃度が低くなっている。

図 9～11 に床上 1.2m 水平面の酢酸エチル、トルエン、MEK の濃度分布を示した。気流はモデル実験場内をほぼ一様に流れており、発生源の開口面高さが床上 1.2m であることから、この高さの水平面の濃度が最も高くなっていた。酢酸エチル、MEK は 5ppm 弱の濃度が、トルエンは 2ppm 弱の濃度が風下に向かって減衰している。風下に向かって濃度分布はやや広がりをみせているが、図 3 の⑧、⑤、②以外の測定位置までは広がっていない。

図 12～14 に床上 0.9m 水平面の酢酸エチル、トルエン、MEK の濃度分布を示した。発生源容器開口面高さより低い平面なので、発散源容器直後の風下側は濃度が低くなっている。酢酸エチル、MEK は 2ppm 弱の濃度が、トルエンは 0.5ppm 弱の風下に向かって減衰している。

図 15～17 に床上 1.5m の酢酸エチル、トルエン、MEK の実測値、図 18～20 に床上 1.2m の 3 成分実測値、図 21～23 に床上 0.9m の 3 成分実測値を示す。発生源容器風下の図 3 の測定点 No.⑧、⑤、②以外の測定点で若干検出されているものもあるが、CFD ソフトで推算した濃度分布に近い濃度であった。

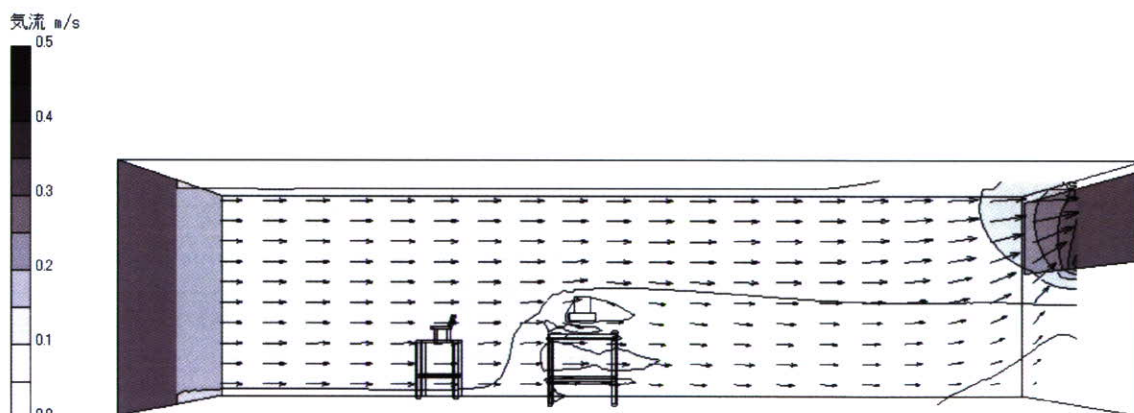


図 5 気流速度ベクトルの発散源を通るモデル実験場の長手方向立面図

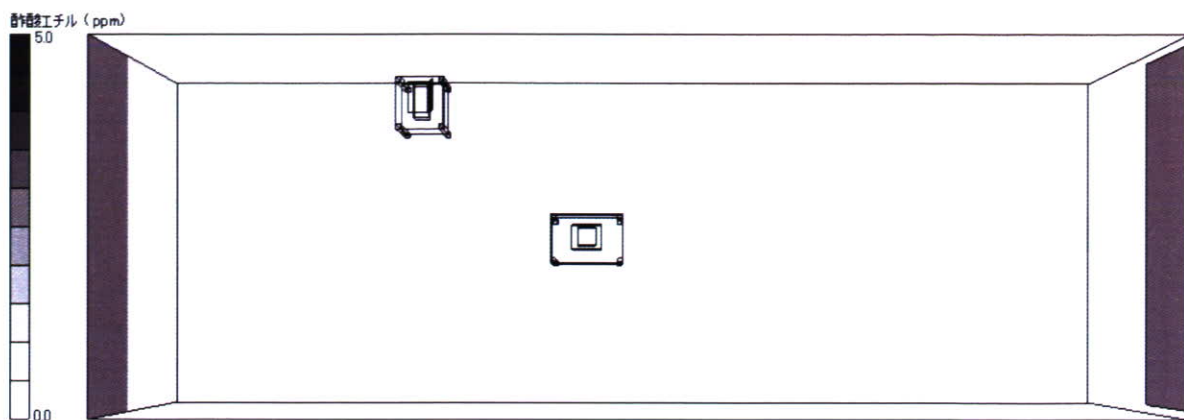


図 6 床上 1.5m 水平面の酢酸エチル濃度分布

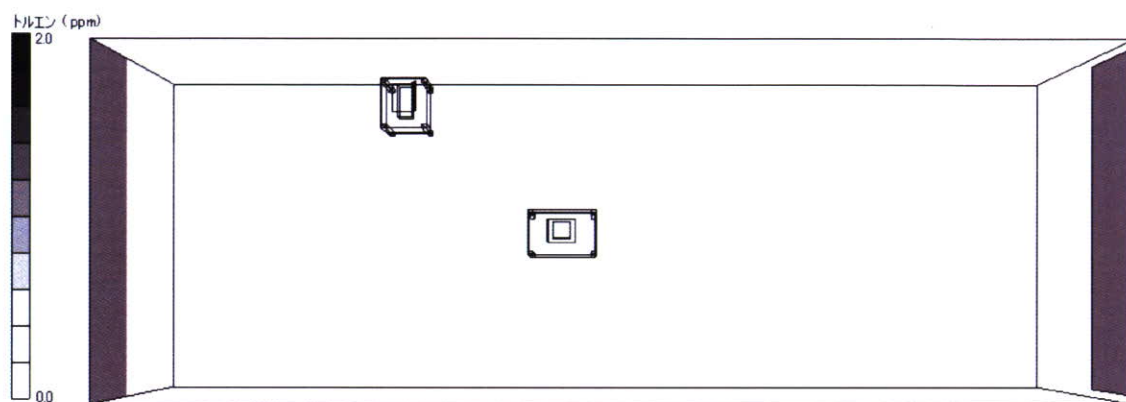


図 7 床上 1.5m 水平面のトルエン濃度分布

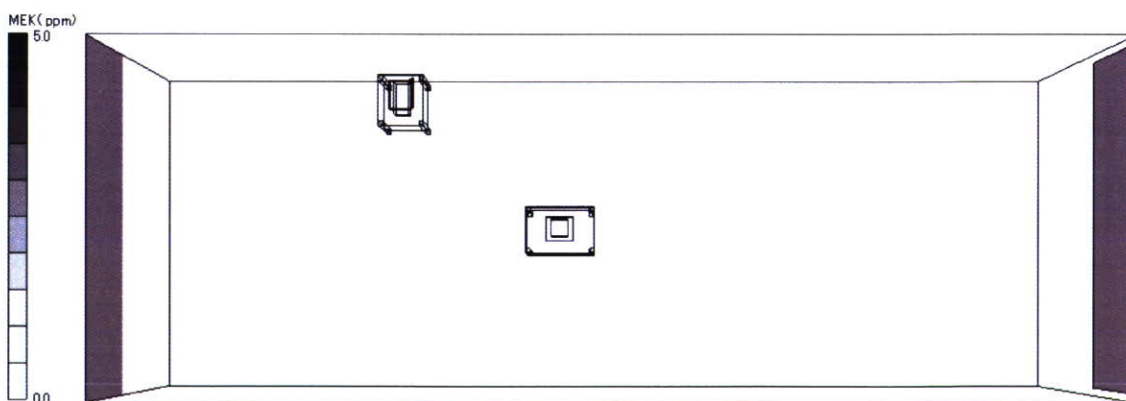


図 8 床上 1.5m 水平面の MEK 濃度分布

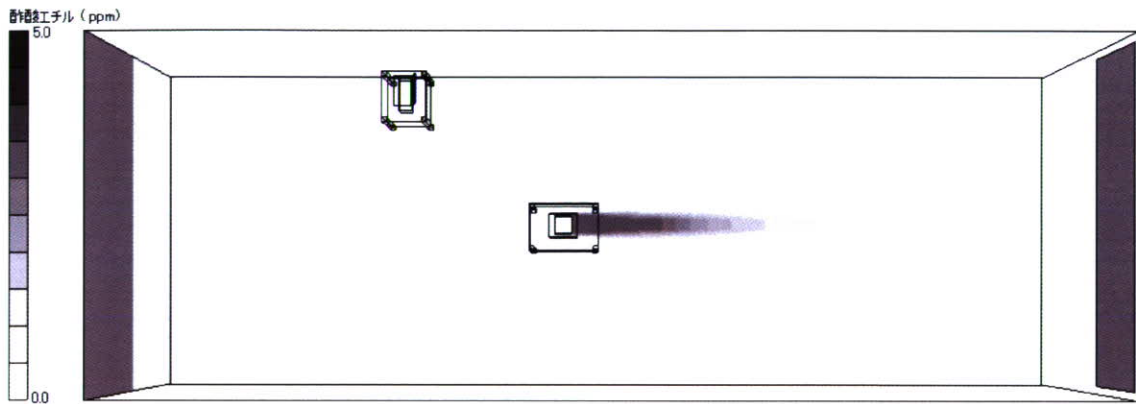


図9 床上 1.2m 水平面の酢酸エチル濃度分布

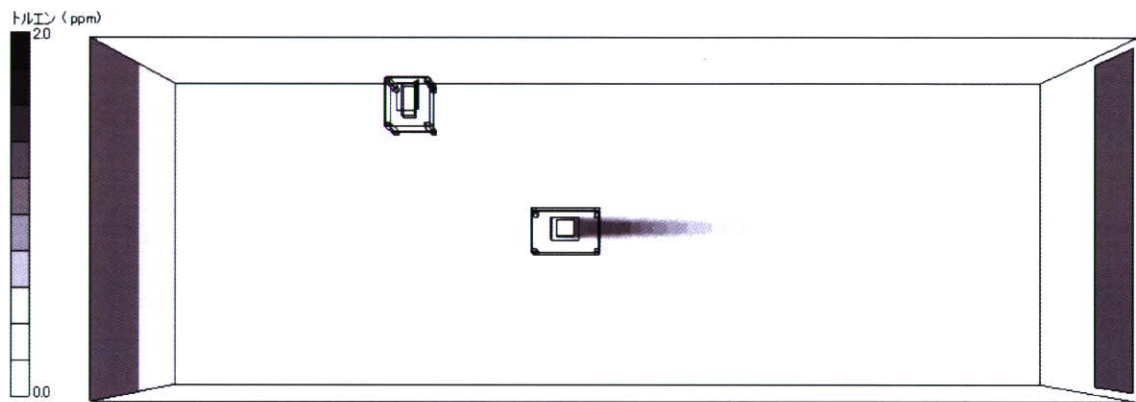


図10 床上 1.2m 水平面のトルエン濃度分布

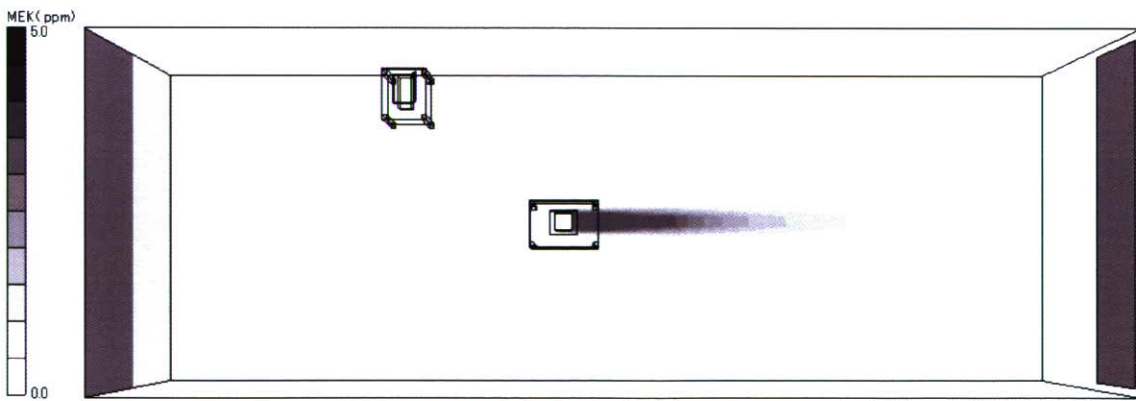


図11 床上 1.2m 水平面の MEK 濃度分布

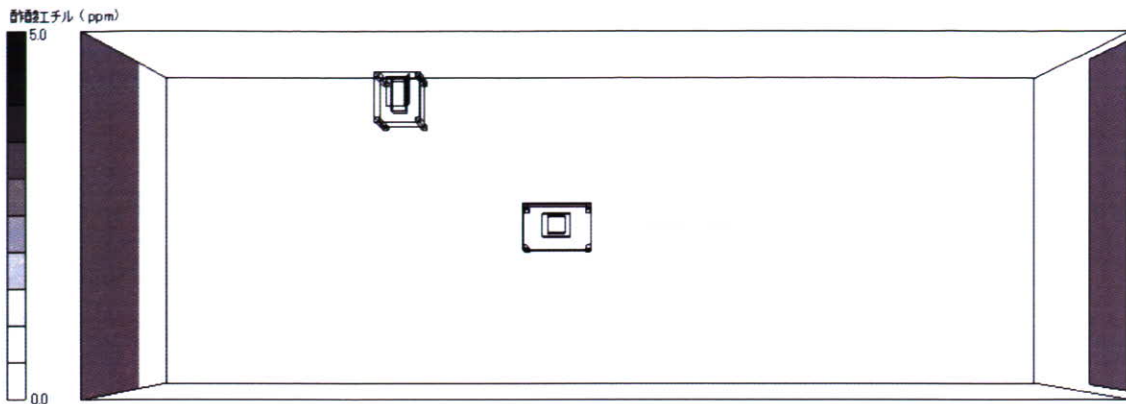


図 12 床上 0.9m 水平面の酢酸エチル濃度分布

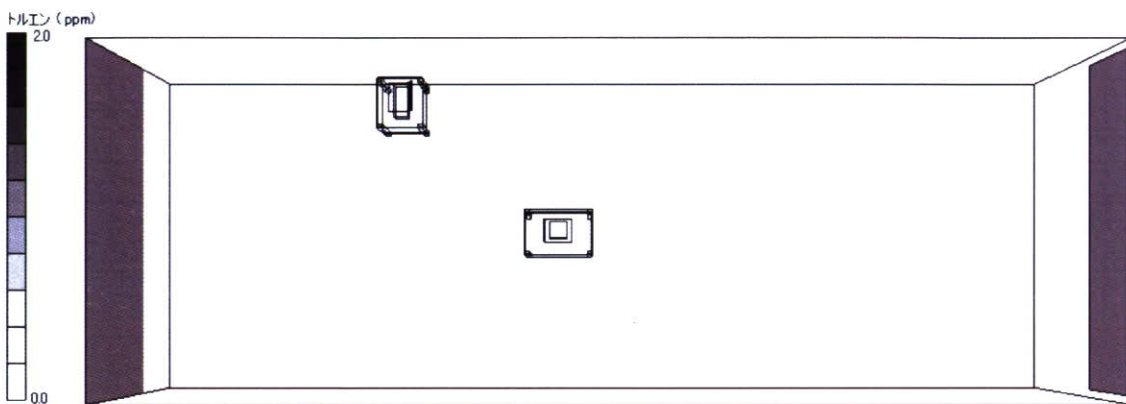


図 13 床上 0.9m 水平面のトルエン濃度分布

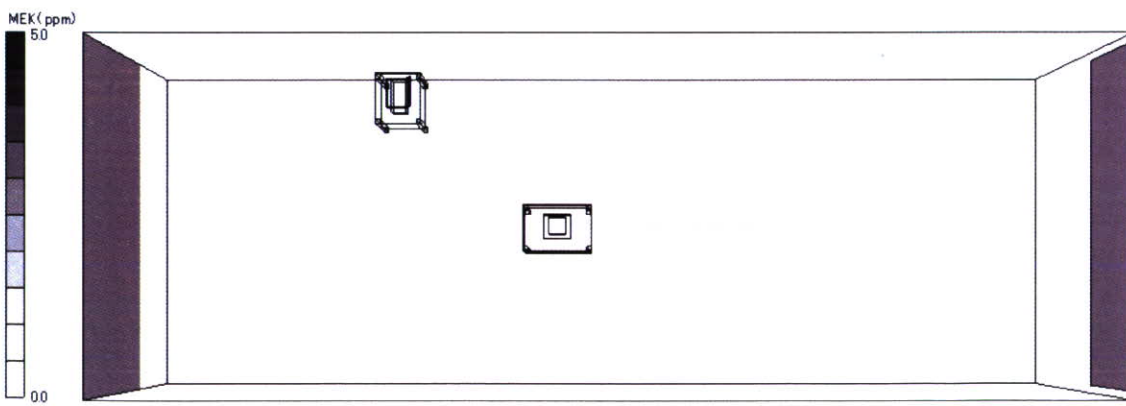


図 14 床上 0.9m 水平面の MEK 濃度分布

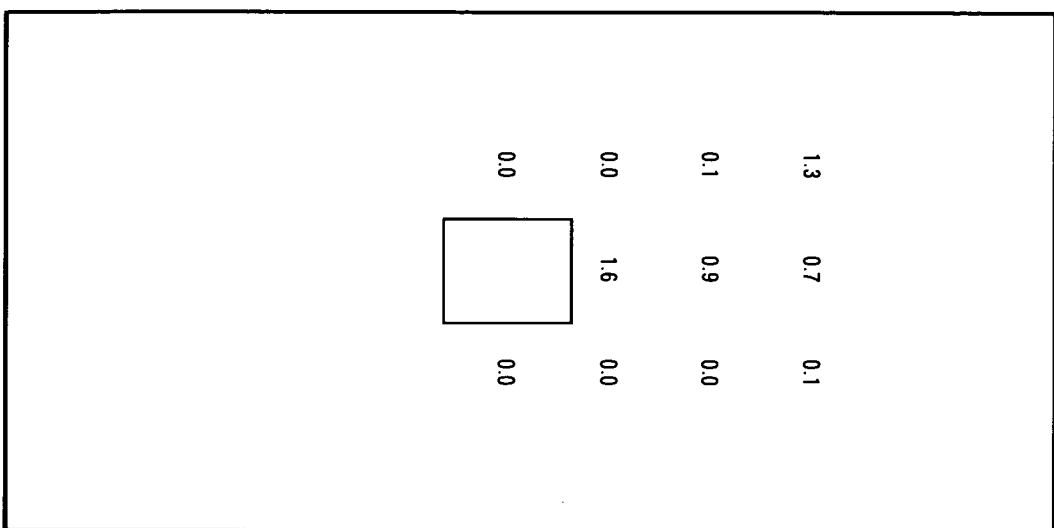


図 15 床上1.50m水平面の酢酸エチル濃度分布 (ppm)

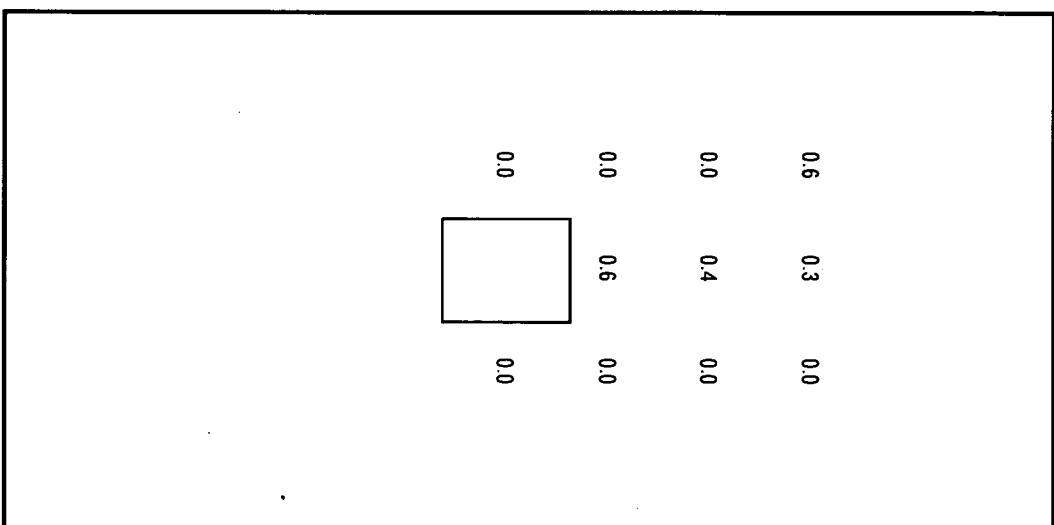


図 16 床上1.50m水平面のトルエン濃度分布 (ppm)

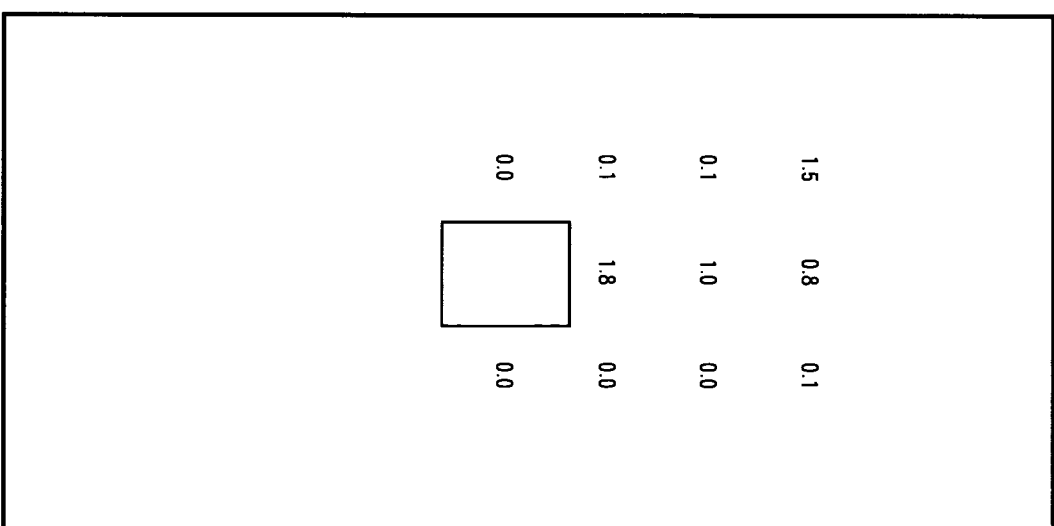


図 17 床上1.50m水平面のMEK濃度分布 (ppm)

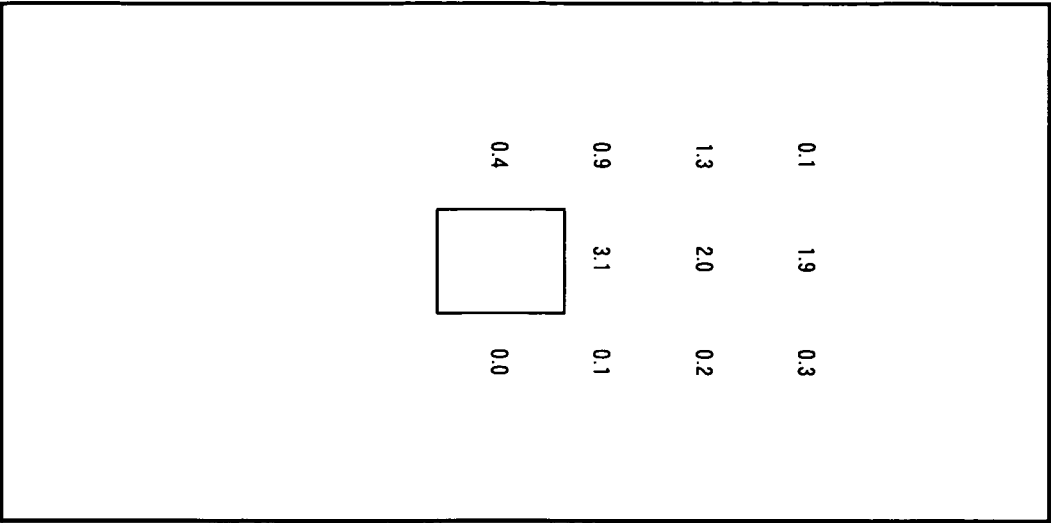


図18 床上1.20m水平面の酢酸工チル濃度分布

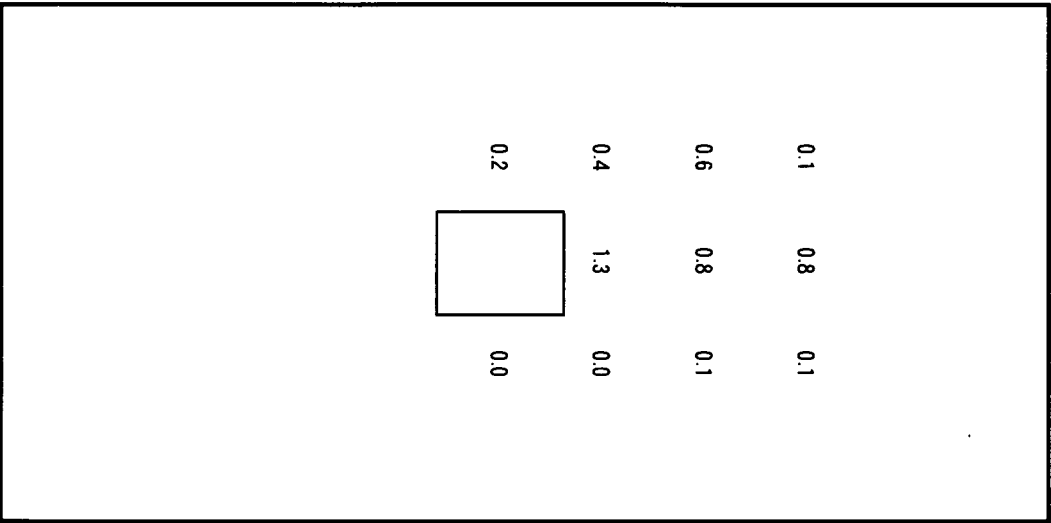


図19 床上1.20m水平面のトルエン濃度分布 (ppm)

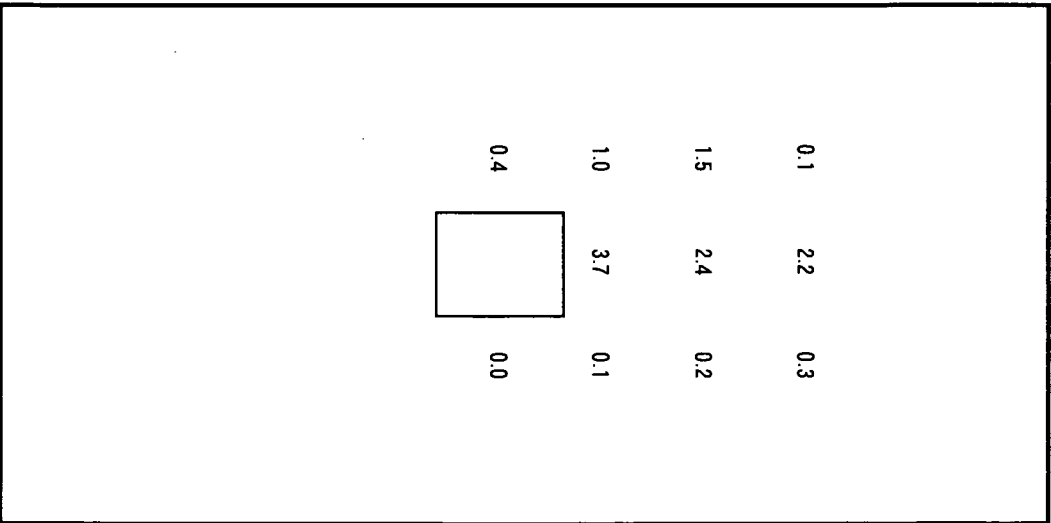


図20 床上1.20m水平面のMEK濃度分布 (ppm)

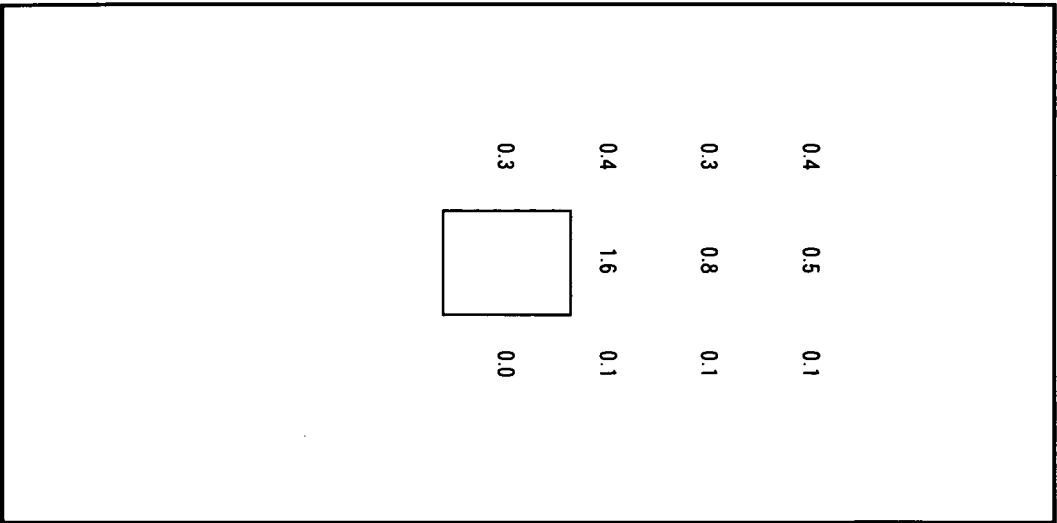


図 21 床上0.90m水平面の酢酸エチル濃度分布

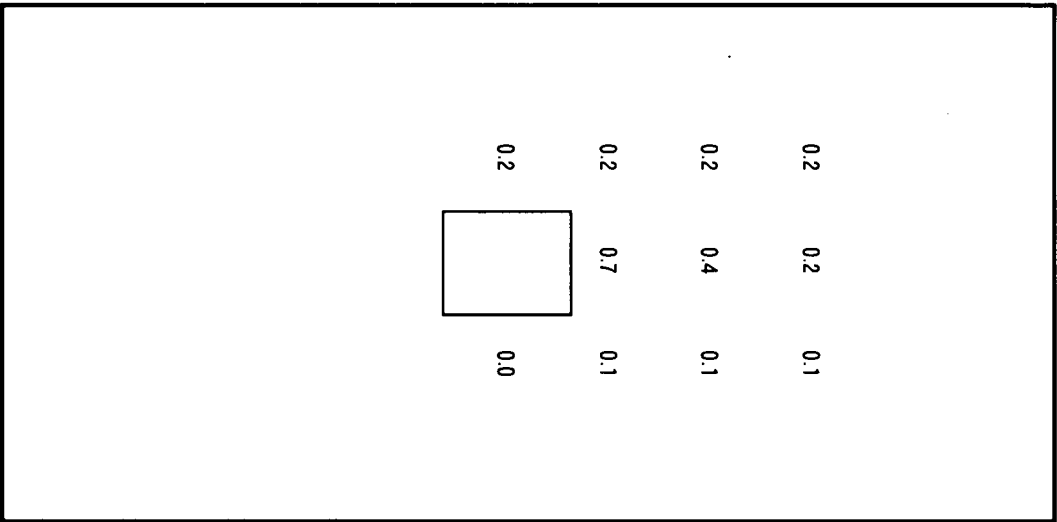


図 22 床上0.90m水平面のトルエン濃度分布 (ppm)

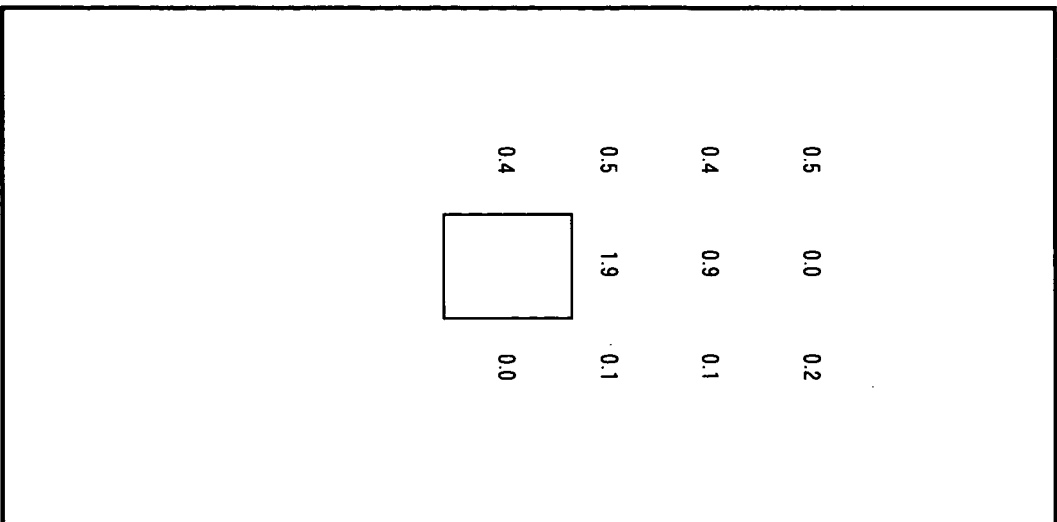


図 23 床上0.90m水平面のMEK濃度分布 (ppm)

ちなみに今回モデル実験場で使用した、直径 18.0cm の円筒容器では、気流 1.0m/s 程度の気流であれば、開口面から液面までの深さ 2~3cm で拡散律則の容器となる。発生源を特定した状況であるが、物理化学的実測値が不足している溶剤でも最小の実験を追加することにより、任意の温度で使用している混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする作業場の成分別濃度分布の推定が可能である。

図 24 に提案する混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする成分別濃度分布の推定法の流れ図と関連項目を示す。左側の四角内には実行すべき内容、右側の点線四角内には関連項目を記してある。

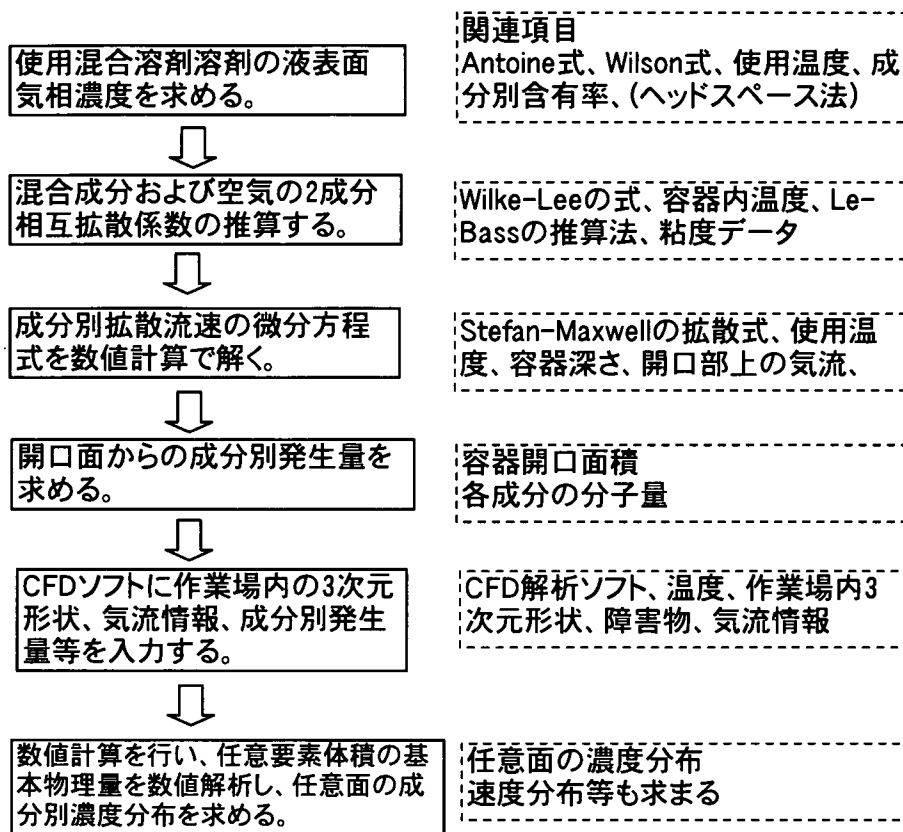


図 24 混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする作業場内の成分別濃度分布の推算法の流れ図および関連項目

E. 結論

有機溶剤職場で使用している混合溶剤の液相組成及び液温より、液表面の成分別気相組成は Antoine 式、Wilson 式を用いて、任意温度の含有成分及び空気の 2 成分相互拡散係数は容器内温度、Wilke-Lee の式、Le-Bass の推算法、粘度データ等を用いて、開口面出口の成分別拡散流束は使用温度、容器深さ、Stefan-Maxwell の多成分拡散式の微分方程式を数値解法で解くことにより、容器からの成分別発生量は推定拡散流束、容器開口面積、分子量より推算することとした。一様流が流れるモデル実験場で酢酸エチル、トルエン、MEK の等容量混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とした実験を行い、推算した成分別発生量の和と発生源重量減少はほぼ一致した。また、発生時の液温に近い温度で実験に用いた等容量混合溶液を入れ、各成分の濃度を測定し、濃度比を比較した結果、成分別拡散流束の比と良い一致を見た。成分別発生量、モデル実験場の 3 次元形状、障害物、気流情報を入力し、CFD ソフトの解析を行い成分別推定濃度分布と多成分濃度実測値はほぼ一致した。

この推算法であれば、Antoine 定数、Wilson 定数が得られていない物質であっても、混合溶

剤の配合比、使用温度が分かれば使用配合比の混合溶剤を作り使用温度でのヘッドスペース法で測定することにより、液表面気相組成は測定できるため、成分別濃度分布の推定は可能と思われる。そこで、図 24 に示した、混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする作業場内の成分別濃度分布の推算法について提案する。

F. 健康危険情報

特記事項なし

G. 研究発表

1.論文発表

なし

2.学会発表

1 小堀衛、山室堅二、菅野誠一郎、吉田哲、東久保一郎、櫻井治彦、CFD の労働衛生への活用:第 4 報 ワニス含浸職場の気中トルエン・キシレン濃度分布の推定、第 47 回日本労働衛生工学会、p.68～69、2007、名古屋

2 岡村真吾、小堀衛、澤田厚史、石塚久美、円筒形容器に入った混合有機溶剤の蒸発速度の推算、第 47 回日本労働衛生工学会、p.40～41、2007、名古屋

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

謝辞

部分的な推算法の選択等に際して、中央労働災害防止協会北海道安全衛生サービスセンターの岡村真吾氏のご協力をいただきました。ここに付記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大江修造, 「気液平衡データ集」講談社サイエンティフィック(1988)
- 2) 小堀衛、西野修、戸上善夫、工藤光弘、大江修造, 「労働衛生における気液平衡の活用(第 1 報:気液平衡データを作るための自動分析法の検討)」, 第 36 回日本労働衛生工学会学会(1996)
- 3) 平田光穂 他:「物性推算ハンドブック」マグロウヒル(1985)
- 4) 「エクセルを用いたルンゲクッタ法で微分方程式を解く」
<http://homepage1.nifty.com/gfk/rungekutta.htm>
- 5) Wilke, C. R. W., and C. Y. Lee: Ind. Eng. Chem.,47: 1253 (1955)
- 6) Le Bas, G.:”The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds,” Longmans, Green, New York,1915
- 7) Nuefeld, P., A.R.Janzen,and R. A. Aziz: J. Chem, Ohys.,57:1100 (1972)

7. 曝露推定モデルの開発

菅野誠一郎 芹田富美雄

独法労働安全衛生総合研究所 環境計測管理研究グループ

A. 研究目的

化学物質の自主管理が進められており、企業は取り扱う化学物質のリスクアセスメントを行うことが求められている。リスクアセスメントには、物質の毒性情報と曝露の程度の比較が必要であるが、適切な分析方法が無いあるいは事前にアセスメントを行うなどの場合、曝露は測定ではなく推定で求める必要がある。

本研究では、日本の作業環境に合わせたリスクアセスメント等に使用する曝露推定モデルを開発することを目的とする。

B. 研究方法

中央労働災害防止協会に蓄積された作業環境調査結果のデータベースを解析することにより作業環境測定値に基づく曝露推定モデルを作成した。3年間に行った曝露濃度測定結果を曝露推定モデルに当てはめ、モデルの検証および改良を行なった。

C. 研究結果

1. 濃度推定モデルの概要

物質の揮発性評価コード（章末表9参照）、作業の種類、濃度管理対策の有無に基づき環境濃度の推定を行うこととした。作業の種類については、有機溶剤作業の号別作業区分を用い、濃度管理については有効に働いている場合と、管理がないまたは、有効ではない場合の2種とした。揮発性評価コードは、対象物質の蒸気圧を6区分にしたものである。（ただし有機溶剤については、最も蒸気圧の低い指数1（蒸気圧<0.001kPa）に相当する物質は少ない）測定は、混合溶剤の場合が多いので、幾何平均値をそのモル分率で除して純品として使用された場合の幾何平均値（以下幾何平均値と呼ぶ）とした。また揮発性評価コードも、補正した幾何平均値について再区分した。

有機溶剤作業の号別作業区分（章末表10参照）ごと、揮発性評価コード2で第1管理区分の測定値の幾何平均値の平均を求め、同様に評価指数3, 4, 5について平均を求めると、データ数が少ない場合があり、また評価指数と濃度の逆転が見られる場合がある。これを回避するために本研究の蒸発速度の測定から得られた蒸発速度と蒸気圧の回帰式を用いて、揮発性評価コード3, 4, 5, 6の平均濃度を求め、良好に管理を行った場合の濃度の予測値とした。評価指数1については、蒸発速度は、蒸発速度と蒸気圧の回帰式から評価指数2と大きな違いがないので、評価指数2の平均値より低いとした。

揮発性評価コード別に、管理区分1と管理区分3の幾何平均値の比を求め、これを管理区分1の平均値に掛けて、管理不十分な場合の濃度平均値の推定値とした。

推定濃度の上限を見積もるために、測定値の分布を見ると、正規分布、対数正規分布とはならず、濃度が低いほうに分布が偏っており、測定下限から最頻値の3倍までにはほぼ90%の測定値が入っている。このことから推定した平均値の3倍の値を濃度上限の推定値とした。（平均値は最頻値より高いのでほぼ90%以上が含まれる）評価指数6については、蒸気圧の上限がないことから工学的対策がない場合上限なしとした。（実際には飽和蒸気圧より高濃度になることはない）なお推定値は、1, 5, 10に丸めてある。

2. 曝露濃度測定データの概要

全国7ブロックにある中災防の地区安全衛生サービスセンター及び大阪労働衛生総合センター並びに各センターで定期的に作業環境測定を実施している事業場の協力を得て、作業環境測

定実施時に代表的な作業（もっとも有機溶剤蒸気に曝露されるであろうと考えられた作業）1名に有機ガスモニタ（3M社製）を装着してもらい、作業環境濃度と曝露濃度の測定調査を行った。この3年間の調査により353単位作業場所のデータが得られた。曝露濃度を測定した作業を有機溶剤作業の号別作業区分に分類したものが表1である。

表1 有機溶剤作業の号別作業区分

	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ	ル
イ	79	0	0	0	0	2	0	15	0	2	0
ロ	0	13	9	0	0	0	0	3	0	0	0
ハ	0	9	98	0	16	9	5	30	0	1	0
ニ	0	0	0	10	0	0	0	3	0	0	0
ホ	0	0	16	0	114	13	6	11	0	43	0
ヘ	2	0	8	0	12	131	61	20	0	9	0
ト	0	0	5	0	6	60	67	14	0	0	0
チ	15	3	30	3	11	20	14	254	28	20	1
リ	0	0	0	0	0	0	0	28	278	77	0
ヌ	2	0	1	0	42	9	0	20	77	140	0
ル	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	5
専一 作業 数	56	1	42	7	44	45	2	134	184	8	4
総数	79	13	98	10	114	131	67	254	278	140	5

作業は区分ごとにその作業のみ専一に行われる場合があるが、複数の作業を重複して行う場合も多いため測定単位作業場所延べ数は1189件となる。例えば作業チでは、チの作業のみを行う専一作業で134件、他の作業と重複して行う作業場所数は全体で254件となっている。曝露濃度を測定した作業場の管理区分を有機溶剤作業の号別作業区分ごとに分類すると表2となる。

表2 有機溶剤作業の号別作業区分ごとの単位作業場所の管理区分

		イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ	ル
専一 作業	総数	56	1	42	7	44	45	2	133	179	8	4
	管理1	43	1	30	7	40	42	2	100	128	8	4
	管理2	7	0	3	0	1	1	0	21	28	0	0
	管理3	6	0	9	0	3	2	0	12	23	0	0
全延 べ 作業	総数	79	13	98	10	114	131	67	254	271	139	5
	管理1	58	10	65	10	91	101	51	187	200	119	5
	管理2	15	0	21	0	19	18	8	44	42	15	0
	管理3	6	3	12	0	4	12	8	23	29	5	0

この表では、単位作業場所に重複があるため正確ではないがおおむね第1管理区分が8割、第3管理区分は1割弱となっている。専一に行う作業場では、ロ、ニ、ト、ヌ、ルの作業はすべて第1管理区分であった。

次に有機溶剤作業の号別作業区分ごとの揮発性評価コードの分布を表3に示す。

表3 有機溶剤作業の号別作業区分ごとの揮発性評価コード（延べ作業場数）

	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ	ル	総数
1	0	0	0	0	3	0	0	0	1	2	0	6
2	42	7	32	2	56	26	15	74	127	62	0	443
3	13	2	25	3	23	22	15	49	94	29	4	279
4	20	4	39	4	22	57	28	80	42	33	0	329
5	2	0	1	1	9	15	5	18	2	5	1	59
6	2	0	1	0	1	11	4	33	5	8	0	65

揮発性評価コード1および5, 6に相当する使用例が少ない。

昨年度に作成した曝露濃度推定表は、号別作業区分および揮発性評価コードにより分類を行ったが、集積した曝露濃度測定データについて、濃度と相関があると思われるパラメータ、単位時間当たりの有機溶剤の使用量（モル/時間）、単位面積当たり単位時間当たりの有機溶剤使用量（モル/時間・m²）、蒸気圧（mmHg）と、曝露濃度、B測定濃度、幾何平均濃度、日間変動を含まない幾何平均濃度の上側95パーセンタイル（Ea1）の相関係数を表4に示した。

表4 濃度測定値と溶剤の使用量、蒸気圧との相関係数

		曝露濃度	B測定濃度	Ea1	GM
全体 992	使用量 (Mol/hr)	-0.0091	-0.0083	0.0659	0.0145
	使用量 (Mol/hr/m ²)	-0.0083	-0.0079	0.0563	0.0072
	蒸気圧 (mmHg)	0.1177	0.0882	0.0951	0.1129
管理1 752	使用量 (Mol/hr)	-0.0067	-0.0163	0.0076	-0.0030
	使用量 (Mol/hr/m ²)	0.0045	-0.0067	0.0318	0.0274
	蒸気圧 (mmHg)	0.1738	0.2399	0.2249	0.2133
管理2 146	使用量 (Mol/hr)	-0.0333	0.0020	0.2341	0.0406
	使用量 (Mol/hr/m ²)	-0.0458	0.0213	0.2258	0.0251
	蒸気圧 (mmHg)	-0.0285	0.0979	0.0605	0.0879
管理3 94	使用量 (Mol/hr)	0.0009	0.1016	0.2868	0.3782
	使用量 (Mol/hr/m ²)	-0.0042	0.0812	0.2465	0.3282
	蒸気圧 (mmHg)	0.0980	0.1057	0.1909	0.2432

*：日間変動を含まないEa1値

単位時間当たりの有機溶剤の使用量は、管理区分3を除いて曝露濃度およびB測定値との相関が低く、単位面積当たり単位時間当たりの有機溶剤使用量も同様に相関が低い。一方管理区分2, 3では、幾何平均濃度およびEa1との相関は高く、管理に不備がある場合は、有機溶剤蒸気が、作業場所に広がり、使用量と平均濃度の相関が高くなるものと推定される。全体で曝露濃度と相関が高いのは、蒸気圧であり使用量等との相関は小さいが、管理区分2, 3で、相関が無い原因は不明であるが、曝露の測定をもっとも曝露が大きくなると推定される作業者にお願いしたために、平均的な濃度よりも高い、例えば発生源近傍の作業などが多かった可能性が考えられる。

3、曝露濃度推定表と測定値の比較

17年度から19年度までの曝露濃度測定結果事例を、有機溶剤作業の号別作業区分および揮発性評価コードで分類し、それぞれのA測定値の幾何平均値の平均値、Ea1の平均値、Ea1の最大値、B測定値の最大値、曝露濃度の最大値を抽出したが、曝露濃度の推定表であるので、各区分ごとに幾何平均値平均値及びの曝露濃度の最大値を、18年度に作成した曝露推定モデルと比較した。

表5は、そのうち濃度を良好に管理した場合（管理区分1の場合）で、号別作業区分の上段は、曝露濃度推定値の平均値及び最大値、下段の数値は、平均値の欄は、管理区分1の幾何平均の平均値、上限の欄は、曝露濃度の最大値を示している。赤枠を付けた分数と不等号を含む欄は、幾何平均の平均値または、曝露濃度の最大値が、推定値よりも高い値を示した区分であり、分数は、推定値より高い測定値数と総数、不等号の右の数値はこれを除いた最大値を示している。

作業ヌを除くと、推定値の上限を超える曝露濃度を示した事例は殆どが1件で、チの揮発性評価コード6、リの揮発性評価コード2の場合もより高い濃度の例は10%以下である。ヌの揮発性評価コード3の場合は、26件中10件で、そのうち10ppm以上の値が3件あった。

表6は、管理区分2または3である作業場での比較表である。数値の意味は表5と同じである。この場合も推定値よりも高い値を示した例は殆どが1件である。但し作業ヌの揮発性評価コード3、4ともに高い値を示す例が多い。管理区分1、2、3ともに高い値を示す例が多いため、作業ヌの推定値を、管理する場合、管理をしない場合ともに高い値に修正した。

表7、8は、上記の修正を加えた推定表である。網掛けの部分の数値を変更した。紫の部分は、当初の計算に誤りがあり修正したものである。修正した推定表は、統計的に判定したわけではないが、曝露濃度測定値のほぼ90%が上限値以下となると見込まれる。揮発性評価コード1は、蒸気圧が1Pa以下であり、理論的な蒸気の最大気中濃度は、10ppmである。表7、8には、10ppmより大きい推定値があるが、蒸気圧の推定値にも誤差があり、特に混合溶剤としての使用の場合にはラウールの法則による推定値よりも高い蒸気圧を示す場合があることを考慮してこのままの値とした。

推定表の使用方法

推定対象：有機化学物質蒸気

曝露濃度の推定は、

- 1、揮発性評価コード：取扱い温度での物質の蒸気圧を求め、表9から揮発性コードを決定する。溶液の場合は、そのモル濃度からラウールの法則により蒸気圧を推定し、揮発性評価コードを決定する。
- 2、作業区分：物質の取扱いの状況を考慮し、表10の有機溶剤の号別作業区分から類似した作業区分を選択する。
- 3、濃度管理：取扱い作業場の換気装置の種類から、全体換気又は自然換気の場合濃度管理なし、局所排気装置、フード等を用いる場合濃度管理あり。
- 4、推定値：3により対応する表から、推定の上限值を曝露濃度の推定値とする。作業区分が複数ある場合は、推定値の最も大きい値を推定値とする。

注意点：曝露濃度のおおむね90%が上限値より低くなると想定されるが、これより大きい場合がありうる事、及び各区分のデータ数が異なるため、信頼性が一様ではないことに留意する必要がある。特に作業区分ロ、二、ルについては、曝露濃度を測定した作業場の数が少ないため、ほかの作業区分よりも信頼性が低い恐れがある。

D 結果と考察

初年度作成した推定表は、2万4千件のA測定データにより、曝露濃度測定値の殆どは、環境濃度の平均値からB測定値の間にあるものとの仮定に基づいて作成したものである。

上限値は、作業環境濃度と曝露濃度との関係に示されたように、A測定の上側5%値又はB測定値の大きいほうを上限としてよいと考えられるが、“曝露濃度の約40%のデータが推定下限値の1倍以下、約55%のデータが推定下限値の2倍以下、約95%データが推定下限値の15倍以下であった。曝露濃度の実測値と推定下限値との比の最大は、実測値が推定下限値の165倍であった。”従って、測定値の95%を上限値以下にするためには平均値の15倍を上限としなければならないが、現実的ではなく、揮発性評価コード及び号別作業区分ごとに、曝露測定値がほぼ90%含まれる平均値の3倍を上限値とし、濃度管理しない場合については、平均濃度の比に基づいて平均値上限値を定めた。最終的に、重複作業を含めた曝露濃度測定値の最大値と比較を行ったので各区分の上限値は重複が無い場合に比べて大きめの値となっている。比較の結果、上限値を変更することにより暴露濃度測定値のおおむね90%がこの範囲に収まる。

平均値については、各区分の幾何平均値の平均から求めたものであり、下限値ではなく平均値が推定の平均値を超えている場合があるが、曝露濃度は、作業場内をランダムに動く多数の作業者について測定した場合にはその平均は場の濃度の幾何平均で近似されるものであるため、今回は見直しを行わなかった。現実には、作業者が作業場内をランダムに動くとは考えられず、平均値より高い濃度を示す場合が多いと考えられるが、曝露濃度の推定には上限値を使用することを想定しており、平均値は目安である。

表5 作業場管理区分 1

揮発性評価コード	1		2		3		4		5		6	
	上限	平均値	上限	平均値	上限	平均値	上限	平均値	上限	平均値	上限	平均値
イ	10	10	30	10	30	20	60	60	180	80	240	
ロ	5	1.0	13.7	1.2	1/13, <6.5	2.2	1/13, <6.5	1.3	1.0	11.5	63.0	
ハ	5	5	15	5	15	10	30	30	90	40	120	
ニ	15	1.0	12.8	1/12, <5.3	1/12, <14	2.1	19.2	5.0	5.0	5.0	5.0	
ホ	5	0.5	0.5	0.9	4.8	1.6	9.2	1.0	1.0			
ヘ	10	0.8	1/49, <7.6	1.7	10.0	6.2	1/16, <16	8.7	72.7	5.0	5.0	
ト	2	1.3	3.0	1.6	5.6	2.3	33.0	1.4	165.0	4.3	37.0	
チ	5	2	6	5	15	5	15	15	45	20	60	
リ	5	1.7	3.0	1.8	5.6	3.6	1/21, <14	2.0	6.9	2.8	37.0	
ヌ	5	5	15	10	30	20	60	35	105	50	150	
ル	0.2	1.2	6.6	1.8	1/37, <26	4.4	1/53, <42	4.9	72.7	8.3	2/29, 130	
ヲ	1	0.9	3/99, <9	1.6	1/75, <19	1.5	17.0					
ヲ	0.3	1	3	1	3	5	15	10	30	10	30	
ヲ	10	0.7	1/59, <2.2	1.5	10/26, <2.8	1.6	1/27, <13	2.1	5.0	1.4	4.0	
ヲ	10	10	30	10	30	20	60	60	180	85	255	
				3.1	2/4, <1			1.0	2.3			