

また、前の項で 200cm 地点より遠くの粉じんの飛散はあまり変わらないことがわかっていることから、200cm 地点より遠くの場合では K 値もあまり変わらないことが予想される。しかし、100cm 地点に関しては、粉じんの飛散が極端に多くなるため K 値が変わる可能性が考えられる。100cm 地点での K 値を算出するために、500cm 地点の測定を減らし、100cm の測定点を新たに設置した。

### 3.5.3 実験結果

得られた結果の内、100cm～400cm 地点における粉じん濃度のグラフを図 3.9 示す。尚、グラフを見やすくするために 100cm を抜かしたグラフを図 3.10 に示す。

この項で得られた結果の図 3.10 と前の項で得られた結果の図 3.9 を比較すると、300cm、400cm 地点に関しては濃度の変動にほとんど違いが見られなかった。しかし 200cm 地点に関しては異なる結果が得られた。相対濃度計を用いた距離減衰測定では、200cm 地点の結果が 300cm、400 地点と異なる挙動を示していた。

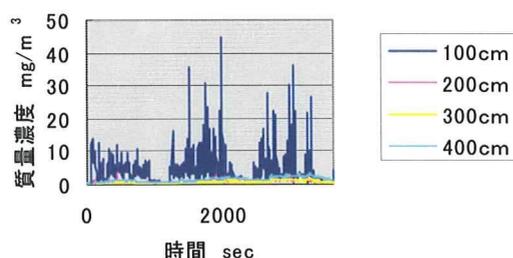


図 3.9 質量濃度の変動(100cm～400cm)

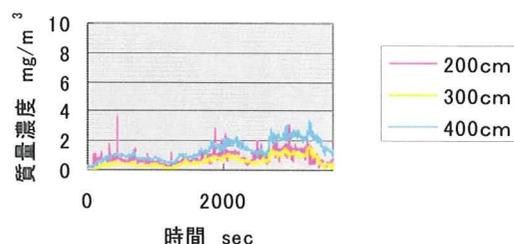


図 3.11 質量濃度の変動(200～400cm)

LD-6N を用いた距離減衰測定では 200cm 地点の結果が 300cm、400cm と同じ挙動を示している。このことから、200cm 地点において飛散している粉じんの総量は 300cm、400cm 地点より多いが、飛散している吸入性粉じんの量はほとんど変わらないということが言える。

質量濃度に関して、200cm 地点より遠くではあまり変わらないことより、今後は 200cm まで LD-6N を置いて実験を行うこととした。また、作業者の呼吸域での濃度も検討しなければならないため、以降の実験では 0cm 地点（作業者）、100cm、200cm 地点で測定を行うこととした。

### 3.6 砥石の種類による違いの検討

研削材の粒度の違いと砥材の成分の違いの両方を検討した結果、0cm、100cm、200cm 地点における粉じん濃度を表したグラフの比較から、粒度や砥材を変えても粉じん濃度に変化は無いのではないかとということが考えられる。また、各地点においてほぼ同様の濃度変動、濃度レベルということから、粒度や砥材を変えても濃度変動、濃度レベルに変化は無いということが言える。

### 3.7 グライNDERの種類による違いの検討

#### 3.7.1 グライNDERについて

砥石と同様に、グラインダーにも様々な種類がある。違いとしては、砥石径、回転数、質量、消費電力が異なり、削る量や用途に合わせて使用される。表 3.4 に今回使用したグラインダーの仕様を示す。

表 3.4 使用したグラインダー

	D6R-100 (EARTH MAN 製)	GWS20-180 (BOSCH 製)
消費電力	500W	1400W
砥石径	φ 100mm	φ 180mm
使用砥石	A/WA36P	A/WA36P
回転数	約 10,000 回転/分	約 6,500 回転 /分
周速度	約 52.3 m/s	約 61.2 m/s
質量	1.6kg	4.2kg
大きさ	長さ×幅 ×高さ 266mm× 117mm× 100mm	長さ×幅×高 さ 400mm×158mm ×150mm

### 3.7.2 目的

グラインダーの砥石径、回転数、質量、消費電力が異なることにより、粉じん濃度、及び飛散状況に影響するのではないかと考えられる。現場では BOSCH 製のグラインダーとほぼ同様の大きさのものが使用されることが多く、現場により近い条件で実験を行う必要がある。

そのため、今回は表 3.4 に示した 2 つの異なるグラインダーを用いて粉じん濃度の違いを検討した。2 つのグラインダーの外観を図 3.11 に示す。尚、上が BOSCH 製、下が EARTH MAN 製となっている。



図 3.11 使用した手持ち式グラインダー

### 3.7.3 実験方法

今回、今まで実験で使用していたグラインダーとは異なる大きなグラインダーを使用するため、粉じん発生量が普段より多くなることが予想された。100cm 地点に LD-6N を置くと、衝突板に粗大粒子が捕集されすぎてしまい、再飛散や捕集できないといった場合が考えられる。100cm 地点での過大評価を避けるために、今回は 0cm (作業者)、200cm のみで測定を行った。測定の概略を図 3.12 に示す。

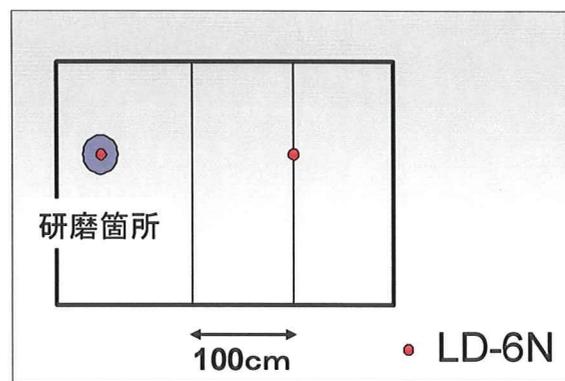


図 3.12 測定の概略

### 3.7.4 実験結果

0cm、200cm 地点で測定した結果を図 3.13 と図 3.14 にはそれぞれ示す。

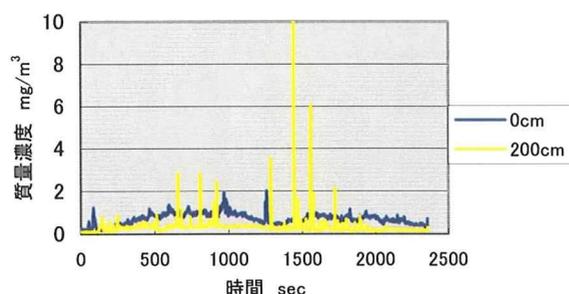


図 3.13 質量濃度の変動 (EARTH MAN 製)

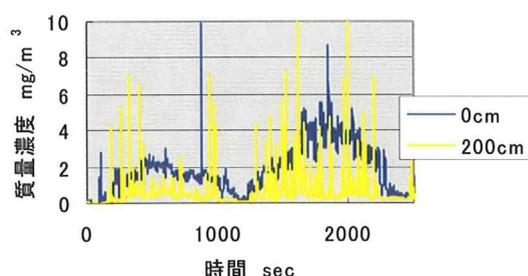


図 3.14 質量濃度の変動 (BOSCH 製)

### 3.7.5 考察

図 3.13 及び図 3.14 のグラフからわかるように、0cm 地点 (作業者の呼吸域の粉じん濃度) では EARTH MAN 製のグラインダーで行った研まよりも BOSCH 製のグラインダーで行った研まの方が高くなっていることがわかる。遊離けい酸を無いものと考えた場合の管理濃度である  $3\text{mg}/\text{m}^3$  と比較すると、BOSCH 製のグラインダーでは管理濃度を超える場合がある。しかし、グラフだけでは確実にそうなのだと判断できないため、表 4.20 から表 4.23 より比較を行う。フィルター捕集量、平均粉じん濃度を比較する

と、200cm 地点はほとんど変わらないのに対して、0cm 地点は BOSCH 製グラインダーの方がフィルター捕集量、平均粉じん濃度共に大きい値となっていることがわかる。

0cm 地点の方が粉じん濃度が高くなる理由として次のようなことが考えられる。砥石径が大きくなると、それに伴い周速度も速くなる。そのため、単位時間当たり削る量も増える。そのため、総粉じん量が多くなり、フィルターに捕集される粉じんの量も多くなることが考えられる。また、砥石が回転することによって、小さな風が作業者に向かって発生していることが作業を通じて確認できた。さらに周速度が速くなることで、発生する風も大きくなっている。この風が 0cm 地点での粉じん濃度に差を与えたのではないかとすることも考えられる。さらには、EARTH MAN 製と BOSCH 製のグラインダーでは本体の重さが約 3 倍近く異なる。グラインダー本体の重さが大きくなることで、工作物にかかる力も大きくなり、削られる量が多くなったため、粉じん濃度が高くなったのではないかと考えられる。

## 3.8 現場における研ま作業で発生する

### 粉じんの実態把握

#### 3.8.1 目的

機械によるオートメーション化が進む中、建設業や製造業の建設・製造過程では現在も手持ち式グラインダーによる研ま作業が行われており、そのような作業場所の作業環境が悪いという傾向がある。しかしながら、現場では様々な作業が混在しており、手持ち式グラインダーによる研ま作業が作業環境を悪化させているのかどうかは明らかでない。そのため、今後対策をするため

には、現場における研ま作業で発生する粉じんの実態を把握する必要がある。そこで、現場での研ま作業で発生している粉じんの実態を把握するため、現場で測定を行った。

### 3.8.2 測定概要

#### 1) 自動車工場における製造過程での研ま作業

測定対象工場は、自動車のエンジン部品の一部を製造する過程で、部品の表面を整えるために研ま作業が行われている。この作業場は2人で行われており、1人が主に研ま作業、もう1人が主に検査作業となっている。ただし、検査作業者が研ま作業を行う時間もあった。横方向での作業が多い点、また移動が多い点の2点から、研ま作業の右方向に測定器を設置する測定を行わず、作業員2人にLD-6Nを装着して測定を行った。また、研ま作業者の上部にスポットクーラーが設置されていたので、スポットクーラー周辺の風速も測定した。LD-6Nを装着し作業している様子を図3.15と図3.16に示す。

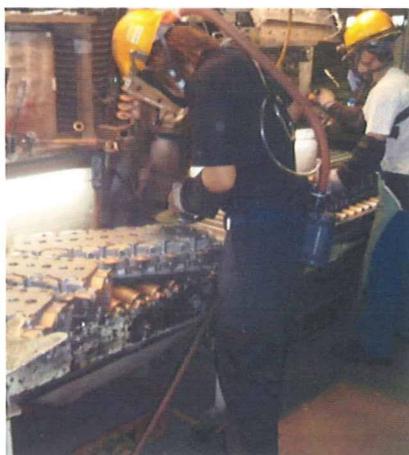


図 3.15 研ま作業者の測定外観



図 3.16 研ま作業者の測定外観

#### 2) 造船工場における製造過程での研ま作業<sup>2)</sup>

造船所の協力により測定を行った。船を造る工程では、図3.17に示すように部品と部品をつなぐために溶接が行われ、さらに溶接部分を滑らかにするため図3.18に示す様に研まを行う。溶接作業や研ま作業は移動が多い作業であるため、近くに測定器を置くことができない点から、今回は研ま作業者にLD-6Nを装着し、呼吸域の粉じん濃度を測定した。尚、ここで装着した作業者は主に研ま作業を行っているが、異なる作業を行う時間帯もある。図3.19に溶接、研ま後の接合部の様子を示す。接合部の左側は溶接後の様子、右側は溶接、研ま後の様子となっている。



図 3.17 接合部における溶接作業の様子



図 3.18 接合部における研ま作業の様子

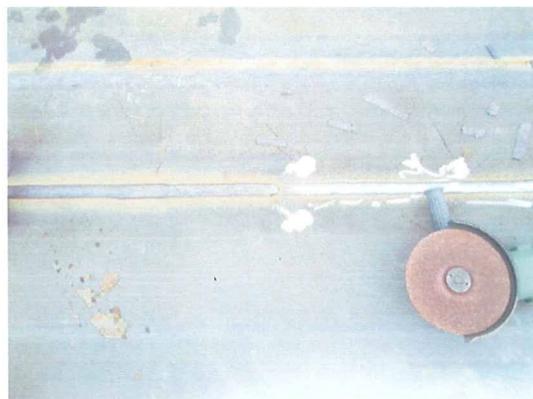


図 3.19 溶接、研ま後の様子

#### 1) 船体最上部における研ま作業

今回の測定は 16 地点で行ったが、ここでは船体の屋上で溶接された部品と部品の接合部の金属研まを行う作業者に LD-6N を装着し、測定を行った。この作業場では、天井は無く完全に屋外扱いとなる。作業内容に関しては、始めの約 60 分は金属研まのみ

を行い、後の 60 分は溶接を行いながら金属研まを行っている。

船体の屋上ということもあり、地上からは約 30~40m の高さでの作業となっている。そのため、風の影響を受けることが考えられることから、風速の測定も行った。測定場所の研ま作業の様子を図 3.20 に示す。



図 3.20 測定現場の研ま作業の様子

#### 3.8.3 粉じん濃度の検証

##### 1) 自動車工場における製造過程での研ま作業

研ま作業で発生する粉じんの質量濃度の変動状況を図 3.21、粉じん濃度を 10 分間移動平均濃度に変換したものを図 3.22 にそれぞれ示す。

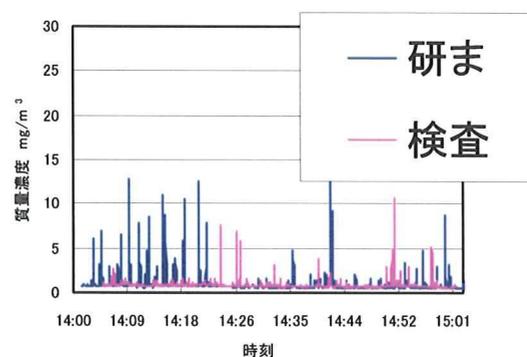


図 3.21 質量濃度の変動

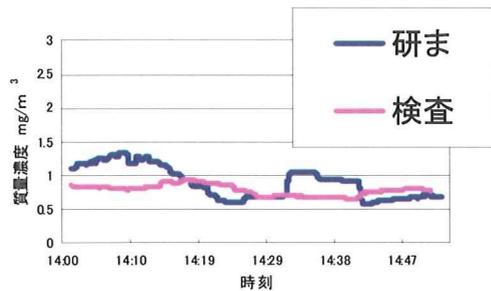


図 3.22 10 分間移動平均濃度の変動

図 3.21 からわかるように研ま作業を行っている作業の方が多くの粉じんを曝露する状態にあると言える。研ま作業、検査作業共に、1 つ 1 つのピークの上下変動が激しくなっている。これは、滞留している粉じんではなく、比較的大きい粒子をカウントしているということが言える。

開始から終了まで濃度が 0 になることは無く、現場にバックグラウンドの濃度が存在しているということが言える。現に、この作業場付近では様々な作業が行われていた。また、作業の様子をビデオカメラで撮影し、その映像とグラフを同期させて見比べることで、作業内容と粉じん濃度の比較も行った。そうすることで、作業者がどのような作業をしている時に高い粉じん濃度に曝露されたかが容易に分かる。この方法は、研ま作業者が研ましているすぐ右隣に検査作業者がいる時に、検査作業者が曝露する粉じん濃度が高くなっているという結果が出た。このことより、研ましている右方向へ粉じんが飛散しているということがわかった。

## 2) 造船工場における製造過程での研ま作業

(1) 船体最上部における研ま作業の測定結果である質量濃度の変動を図 3.22、粉じん

濃度を 10 分間移動平均濃度に変換したものを図 3.23 に、2) 地上作業場における研ま作業の測定結果である質量濃度の変動を図 3.24、粉じん濃度を 10 分間移動平均濃度に変換したものを図 3.25 にそれぞれ示す。

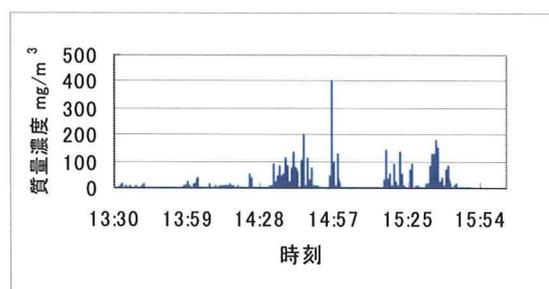


図 3.22 船体最上部における質量濃度の変動

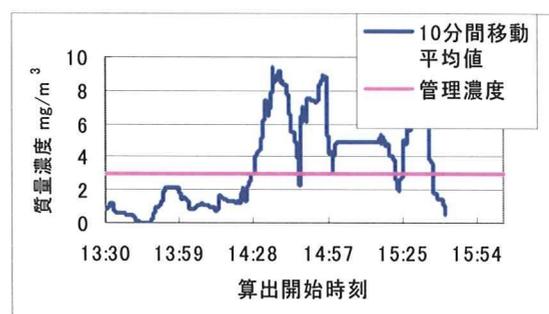


図 3.23 船体最上部における 10 分間移動平均濃度の変動

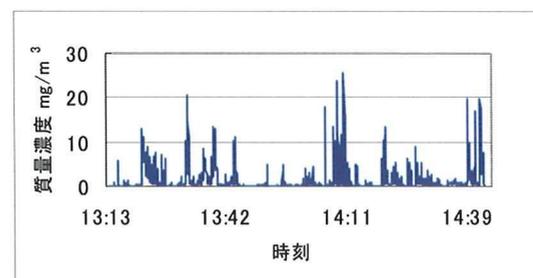


図 3.24 地上作業場における質量濃度の変動

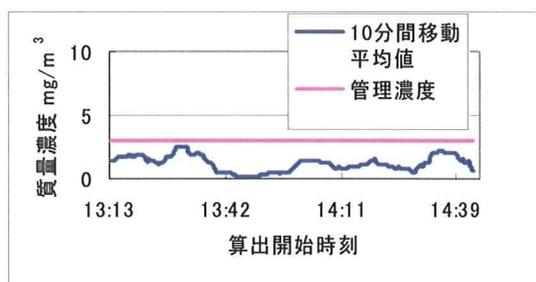


図 3.25 地上作業場における 10 分間移動平均濃度の変動

#### 1) 船体最上部における屋外での研ま作業

ここでの作業は始め約 60 分は金属研まのみ、後 60 分は金属研まと溶接が行われている。図 3.22 のグラフからわかるように、測定開始から約 60 分経過すると粉じん濃度が急激に上昇している。これは作業内容が金属研まから溶接に変わったためだと考えられ、金属研まで発生する粉じんは溶接で発生する粉じんに比べ少ないということが言える。

今回、金属研ま作業と溶接作業を一度に測定した。金属研ま作業のみを測定していないため、溶接作業の際に捕集した粒子も含めてK値を算出している。そのため、研ま作業での正確なK値が得られていない。しかし、金属研まは溶接した部分に行うものであり、現場において金属研ま作業のみを測定するという事は難しく現実的ではなくなってしまう。しかし2)で、ほとんど金属研まのみを行う作業の測定ができた。そのため、金属研まのみが行われている際の粉じん濃度の評価は2)で行う。

今回、測定現場では約 1.0m/sec の風が発生しており、作業者の呼吸域の粉じん濃度低下に影響していたことが考えられる。

#### 2) 地上作業場における研ま作業

ここでの作業割合は金属研ま 9 割、溶接 1 割となっている。図 3.24 からわかるように、遊離けい酸を 0 とした際の管理濃度である 3.0mg/m<sup>3</sup> と比較すると、作業者の呼吸域の粉じん濃度は測定開始から終了までずっと下回る値となっている。

#### 3.8.4 捕集された粉じんの検証

自動車工場における製造過程での研ま作業の際に LD-6N によって捕集した粉じんを、SEM-EDX によって観察及び分析を行った。現場で発生している粉じんの形、粒径などの特徴を把握するという目的で行った。

観察及び分析方法に関しては 3.3.3 で行った際と全く同様の方法を用いている。観察結果を図 3.26 に示す。

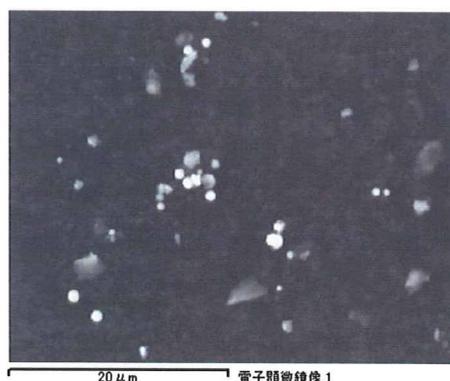


図 3.26 自動車工場の製造過程で発生している粉じん (×3000 倍)

実験室で行った際に観察できたものと同様なヒューム状の粒子を観察することができた。現場では捕集できる量が少ないため、画質に関しては 4 章で説明したものより劣っているが、特徴的であるヒューム状の粒子がいくつか確認できた。ヒューム状の粒子に対する EDX の結果に関しても、3.3.3 の

結果と同様で主成分はFeであることが確認できた。

現場での研ま作業においても、削り取られる際の熱によって鉄が溶融しヒューム状となっていることが明らかになり、ヒューム状の粒子が作業者の呼吸域でも存在していることがわかった。ヒューム状になっている粒子は、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径が多く存在し、健康への影響が大きいと考えられる。

### 3. 9 総括

研ま作業における測定方法に関しては、現場では作業者の移動が多い点、周りに測定器を置けない場合が多い点から、作業者に測定器を装着して呼吸域の粉じん濃度を測定する以外の測定法が難しい。そのため、現場における研ま作業で発生する粉じんの測定は作業者にLD-6Nのような測定器を装着して行うことが望ましい。

金属研まで発生する吸入性粉じんの量は、溶接で発生する吸入性粉じんの量に比べ低くなっており、粉じん濃度としても金属研まの方が低くなっており、管理濃度である $3.0\text{mg}/\text{m}^3$ を上回ることは少ないと考えられる。しかし、金属研ま作業で発生している粉じんには、数 $\mu\text{m}$ もしくはそれ以下の粒子も多く存在するため、健康影響へ大きく寄与することが考えられる。よって、発生する粉じんへの対策をしていかなければならない。

以上のことから、今まで明らかにされていなかった研ま作業における粉じん発生状況の一端を知ることが出来たことは大変意義のあることである。ただし測定現場が著しく少ないため、これをもって曝露濃度が低い作業と評価するのは早計である。

研ま作業の測定法としてLD-6Nを用いた測定及び10分間移動平均濃度を用いた評価法は、研ま作業の測定及び評価法として現在考えられる手法の中で最も優れた測定と考えられる。

## 4 切削作業環境におけるオイルミスト濃度測定からの知見

### 4.1 はじめに

金属加工現場において切削加工及び研削加工を行う場合、寸法精度の向上・工具寿命の延長等の目的から切削油剤が用いられる。Metalworking Fluids（以下MWFsと略す）は、潤滑作用・冷却作用・抗溶着作用等の性能を有しており、加工部に噴霧・塗布する形で用いられる。その際MWFsは、高速で回転する工具や被削材に接触してせん断を受けたり、加工部で発生する摩擦熱によって蒸発したりすることでミスト化し、作業環境中に飛散することが知られている。

MWFsは鉱油を多く含む不水溶性MWFsと、界面活性剤などを添加して水に希釈させて用いる水溶性MWFsとに大別される。水溶性MWFsは、火災などの防災上の点などから近年多く用いられている。この水溶性MWFsミストの有害性として、ミスト吸引による含有化学物質の毒性の他に、水分を含むために油剤中で細菌や真菌などの微生物が繁殖したMWFsのミストを吸引することにより、呼吸器系の障害が起こる可能性のあることが近年欧米を中心に報告されている。また、微生物が繁殖してしまうとMWFsとしての一次性能の低下、腐敗臭の発生、油剤の液分離等が生じ、金属加工現場の作業環境にも様々な悪影響を及ぼす可能性が考えられる。

このようなことから、MWFs ミストに対する作業環境管理が求められているが、我が国のMWFsに関する労働衛生上の知見は欧米に比べて極めて少なく、現在国内では許容濃度が3 mg/m<sup>3</sup>に設定されている以外、MWFsに適合した公的な測定及び評価法が存在していないというのが現状である。

そこで本研究では、我が国の作業環境に適応した、微生物による汚染も含めた総合的なMWFs ミストの健康影響防止対策の一環として、公的測定法が未決定である測定及び評価方法を確立すべく、新たなMWFs ミストの定量法の検討として、重量分析による定量法及び機器分析としての溶媒抽出ーGC/FID法の適用可能性と、その定量の適用範囲についての検討を行った。さらに本研究で開発した測定法を用い、実際に金属加工作業が行われている現場で測定を行い、その有効性を検討したので併せて報告する。

## 4.2 切削油剤の作用

### 4.2.1 切削油剤の使用目的

切削油剤とは、切削加工や研削加工などの機械加工に用いられる潤滑油のことをいう。切削油剤は、エンジン油や作動油など機械の運動機能を維持するための機械潤滑油とは区別して用いられる。

切削油剤の使用目的として、以下の2つが挙げられる。

#### 1) 切削加工

切削加工には以下のような特徴がある。

- ① 複雑な形状の加工が可能
- ② 高精度な加工が可能
- ③ 多品種少量生産でも加工単価が低い
- ④ 広範な材料の加工が可能

切削加工の目的は、付加価値の高い製品を、早く、安く、安全に製造することにある。そして、その目的を達成するためには、

- ① 加工精度と仕上げ面性状の向上
- ② 切削力の低減
- ③ 工具寿命の延長
- ④ 切りくず処理性の向上

などが不可欠の要素となる。しかし切削の過程で生じる摩擦・磨耗や発熱の問題は切削工具や工作物に大きな負担を与え、高精度な加工を損なう原因となる。これを比較的容易に、かつ経済的に解決する手段として用いられるのが切削油剤である。

切削油剤を使用する主な目的と、それを達成するために求められる働きを以下の表4.1に示す。

#### 2) 研削加工

研削加工とは、高度の高い多数の砥粒を結合剤で固めた砥石を高速で回転させて工作物を少しずつ削り取り、良好な仕上げ面と高い加工精度を得るための加工法である。研削加工は切削加工と比べて次のような特徴を有する。

- ① 高精度で良好な面性状が加工可能
- ② 形状の異なる無数の砥粒で切削を行う
- ③ 砥粒の切れ刃は通常、負のすくい角をもつ
- ④ 砥石には自生発刃作用がある
- ⑤ 切込みが小さく、切削（研削）速度が速い

研削時に砥石表面は時間とともに変化し、切りくずの目づまり、砥粒の平滑化（目つぶれ）、砥粒の脱落（目こぼれ）によって加工性能が低下する。これらを抑制するた

めに用いられるのが研削油剤である。研削油剤とは、切削油剤の中で研削加工に適した性能を有し、実際に研削加工に使用されている切削油剤を便宜的に総称する呼び名である。

表 4.1 研削油剤の働き

目的	働き	基本性能				洗浄作用
		潤滑作用	抗溶着作用	冷却作用	錆止め作用	
寸法精度の向上	工具磨耗の抑制	○	○	○		
	熱膨張の抑制			○		
仕上げ面粗さの向上	構成刃先の抑制		○	○		
切削力の低減	摩擦の抑制	○				
工具寿命の延長	工具磨耗の抑制	○	○	○		
	熱劣化の抑制			○		
作業の効率化	切りくず処理					○
	工作物の冷却			○		
品質の向上	工作物・工作機械の錆止め				○	

### 4.3 切削油剤の健康影響

#### 4.3.1 従来の切削油剤による健康影響

金属加工に関わる作業には、加工時に発生する切削油剤ミストの吸引による発がん性など呼吸器系の障害についてのリスクが、比較的大きいことが以前から知られており、その発がん性は含有化学物質によるものであることが知られている。以下の切削油剤が原因となる化学物質である。

#### 1) N-ニトロソアミン

切削油剤の安全性が著しく問われるようになった大きなきっかけが、1970年代に起こったN-ニトロソアミンの発がん性の問題である。N-ニトロソアミンとは、亜硝酸塩と2級アミンまたは3級アミンとが反応して生成する化合物である。魚類や卵類に含まれる2級アミンと、ソーセージやワインなどに酸化防止剤として多用されている亜硝酸塩とを同時に動物に投与したところ、がんが発生しうることが明らかにされ、ニトロソ化合物による発がん性が問題となった。

#### 2) 塩素系化合物

1990年に米国のNTP (National Toxicology Program : 国家毒性プログラム) が、塩素分を60%以上含むC12塩素化パラフィンに発がん性が認められたという研究結果を公表した。また、IARC (International Agency Research on Cancer : 国際がん研究機関) では、C10~C13の短鎖塩素化パラフィンを発がん性の可能性が予測されるランクBに分類している。EUでは、2004年から、短鎖塩素化パラフィンを1%以上含有する金属加工油剤 (切削油剤を含む) の使用を規制することになっている。

#### 3) 多環芳香族

1996年にEUが、PCAを3%以上含む潤滑油を発がん性有り と判定する意向を表明した。これを受けて我が国の石油元売り各社でも、鉱油からPCAを除くための対応策が図られた。現在では切削油剤に用いられている鉱油の多くはPCAが3%未満のものに置き替わっている。

#### 4.3.2 在懸念されている切削油剤の健康影響

切削油剤による発がん性は水溶性切削油剤によるものではないと言われているが、水溶性切削油剤による食道や肝臓、前立腺のがんや乳がんも報告されていることから、現在水溶性切削油剤による健康影響は未だ明らかではないと考えられる。水溶性切削油剤の有害性についてはさらに接触による皮膚炎が知られている。

切削油剤ミストやその健康障害事例の報告はほとんどが諸外国からであり、近年我が国の切削油剤に関する労働衛生上の知見は欧米に比べて少ない。しかし、近年普及している水溶性切削油剤についてはその毒性はまだ明らかとは言えないとともに、従来の切削油剤とは腐敗の進行やミスト発生の状況が諸外国と比べても異なる可能性が考えられる。

#### 4.4 分析法及び実験装置

作業環境中のMWFsミストのサンプリング方法、ならびにMWFsミストの定量を行うための分析方法として、重量分析と機器分析としての溶媒抽出-GC/FID法について概説する。

##### 4.4.1 分析方法

###### 1) 重量分析

重量分析の主な流れを以下の図4.1に示す。サンプリングはオープンフェイス型のサンプラーを用いて行う。金属加工現場においてオープンフェイス型のサンプラーを用いてサンプリングを行った場合、フィルター上にはMWFsミストの他に金属や空気中の粒子も捕集されることが予想される。したがって、あらかじめフィルターの質量を量っ

ておいて捕集後のフィルターの質量との差を求め、それを捕集量とする定量方法ではMWFsのみの量を求めることができない。そこで、重量分析ではMWFsミストを捕集した後のフィルターを加熱してミスト分のみを揮発させ、加熱前後での質量の差を求め、捕集したMWFsの定量を行う。この方法であれば加熱時に液体のMWFsは揮発するが、固体である金属や空気中の粒子は揮発せずにフィルター上に残存するため、MWFsのみの定量を行うことができる。

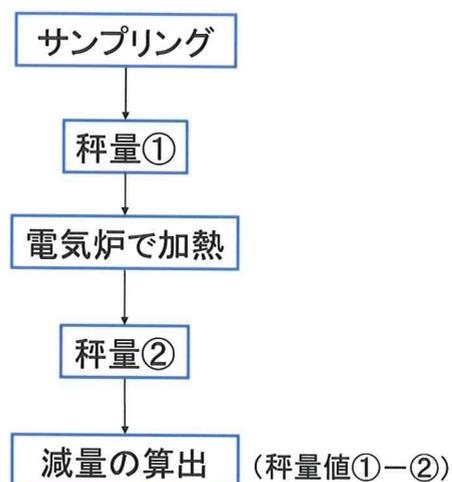


図 4.1 重量分析の手順

###### 2) 溶媒抽出-GC/FID法

溶媒抽出-GC/FID法の分析の主な流れを以下の図4.2に示す。

重量分析と同様の方法でサンプリングを行い、捕集後のフィルターを超音波抽出し、ミスト分を溶媒に溶出させる。その後サンプリング時にフィルター上に捕集された粒子を除粒し、その後溶液を濃縮する。このような前処理操作を施した後、GC/FIDで分析する。そして分析結果から検量線を作成し、検量線から捕集されたMWFsミストの定量を行う。

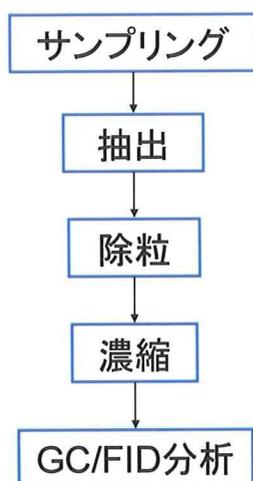


図 4.2 溶媒抽出-GC/FID 法の手順

#### 4.5 実験装置及び器具

##### 4.5.1 重量分析

重量分析に関する実験において使用した実験装置及び器具の仕様を以下に示す。

1) フィルター 重量分析において、本研究では2種類のフィルターを用いて実験を行った。以下にフィルターの種類と仕様について示す。

(1) テフロンバインダーフィルター  
T60A20 :  $\phi$  25 mm、 $\phi$  55 mm (東京ダイレック株式会社)

(2) 銀メンブランフィルター :  $\phi$  25 mm  
孔径 0.8  $\mu$ m (SKC Inc.)

純度 99.97%の銀を使用したメンブランフィルターであり、強固に金属結合しているため、メンブラン繊維が溶出することがない。

#### 4.6 重量分析による MWFs ミスト定量法

重量分析を用いた MWFs ミストの定量法を開発するため、重量分析における分析条件等を検討した。ここで重量分析とは、MWFs ミストを捕集した後のフィルターを加熱す

ることによりミスト分を揮発させ、加熱前後の減量から捕集した MWFs ミストの量を定量する。

##### 4.6.1 加熱による MWFs の状態変化の観察

###### 1) 実験目的

フィルター上に捕集した MWFs を揮発させるために最適な分析条件を検討する上で、加熱することで MWFs がどのような形状変化を起こすのかを把握するため、MWFs をステンレス板に滴下して加熱し、その際の温度や揮発状況を観察した。

###### 2) 実験方法

図 4.3 に示すステンレス板に MWFs 試料を滴下し、三脚上でアルミ箔を敷いた金網の上に乗せ、ガスバーナーで加熱する。このとき、MWFs 試料が揮発する様子を観察し、同時にその時の金網上の温度を、放射温度計を用いて測定する。

###### 3) 結果及び考察

徐々に温度を上げて加熱していくと、初めはステンレス板上で粘性を持っていたものが、約 70  $^{\circ}$ C から次第に粘性が失われていき、ステンレス板上で移動するようになった。そして 200  $^{\circ}$ C 付近で発煙し、約 300  $^{\circ}$ C でステンレス板上に液体が見られなくなった。300  $^{\circ}$ C で加熱を止めた後のステンレス板は褐色の固形物がステンレス板の表面に残った。加熱後の様子を図 4.4 に示す。



図 4.3 ステンレス板の外観



図 4.4 加熱後のステンレス板

図 4.4 のように、緑色の MWFs 試料がこのような褐色になった理由としては、高温で加熱したことによって MWFs 試料に含まれる有機物が炭化したことが考えられる。また、このような褐色の固形物が残ったのは滴下量が多すぎたことも原因であると考えられる。このように、加熱すると油分は揮発するが、跡形も無く揮発するのではなくて褐色の固形物が残るということがわかった。

本実験の結果から、MWFs 試料は 300 °C 前後で揮発するということが考えられる。

#### 4.6.2 フィルター (T60A20) 加熱温度の検討

##### 1) 実験目的

次に、実際の実験を模して、MWFs ミストのサンプリングを行う際に用いるフィルター上に MWFs 試料を滴下した場合、そ

れを十分に揮発させるために最適となる電気炉の設定温度を検討した。なお、各設定温度においてフィルターを 3 枚ずつ用いて分析することで、データの再現性を確認した。

##### 2) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① 恒量を得たフィルターを 8 枚用意し、そのうち 4 枚にはそれぞれエコクールを約 20  $\mu$ L (約 20 mg) 滴下し、秤量天秤で質量を量る。残りの 4 枚は MWFs 試料を滴下せず、そのまま空白試験用とする。
- ② 計 8 枚のフィルターを電気炉内に並べ、図 4.5 の昇温設定で加熱する。
- ③ 開始から 120、150、180、210 分毎に、MWFs 試料を滴下したもの・滴下していないもの、計 2 枚を同時に取り出し、放冷後、再び質量を量る。
- ④ ①の秤量値と③の秤量値の差から、それぞれ減量を算出する。

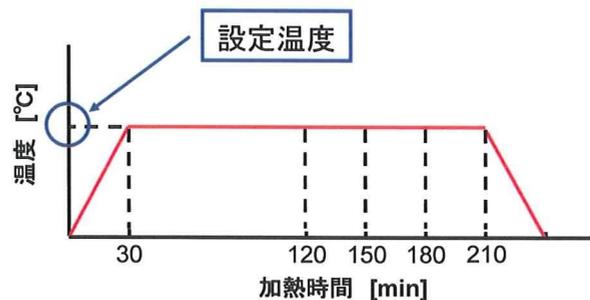


図 4.5 電気炉の昇温設定

以上の操作を、初めに 300 °C、次に 350 °C、370 °C、400 °C と設定温度を変更して分析を行う。

##### 3) 結果及び考察

300 °C、350 °C、370 °C、400 °Cそれぞれについて実験した結果の内、400°Cの実験結果まとめて、図 4.6 に示す。ただし、図 4.6 中で棒グラフは「減量割合 [%]」を表し、折れ線グラフは「ブランク減量 [mg]」を表すものとする。

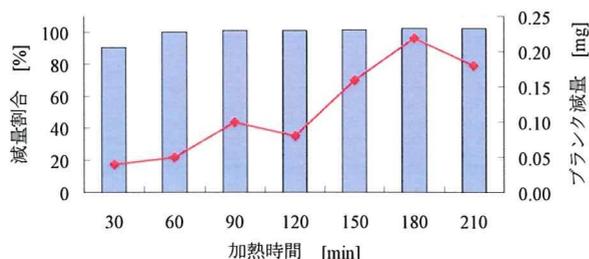


図 4.6 400 °Cの実験結果のまとめ

図 4.6 からわかる通り、加熱時間が短くなるにつれてブランク減量が小さくなっている。よって先程の仮説は正しいものであった。また、減量割合に注目すると、30分のときはまだ100%には達しないが、60分以降はほぼ安定して100%前後となっていることがわかる。

したがって、400 °Cでの60分間加熱の条件でMWFs 試料がフィルターから十分に揮発し、かつフィルターの損失量も低く抑えられるということがわかった。

これらの結果から、「30分間で400 °Cに昇温、さらに400 °Cで30分間加熱する（計60分間）」というのが、最も適切な加熱条件であると考えられる。

したがって、「30分間で400 °Cに昇温、さらに400 °Cで30分間加熱する（計60分間）」という加熱条件が、MWFs 試料を分析する上では有効であることが示された。

#### 4.6.3 フィルター (T60A20) 加熱減量法の前処理としての予備加熱

重量分析においては、ブランク試験という形で検討した通り、加熱してMWFsを揮発させる際にフィルター自体も質量が減少する。したがってこのフィルターの損失量も考慮しなければ、精度の良いMWFsの定量を行うことはできない。フィルターの損失量をなるべく抑えることができれば、その分捕集量が少なくても精度の良い分析結果が得られる。したがって、フィルターの損失をなるべく抑える工夫が必要であることから、以下の検討を行った。

##### 1) 実験目的

フィルターの加熱による損失をなるべく抑えるための方法として、前処理として1回加熱しておいたフィルターを再び加熱すれば、2回目の加熱時にはフィルターの損失量が減少するのではないかと考え、これを検討するため以下の実験を行った。

##### 2) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① フィルターに試料を滴下せずにそのまま電気炉で加熱する。昇温設定は前述の結果から導いた400°C、計60分間の加熱条件とする。
- ② 60分後、フィルターを電気炉から取り出して放冷する。その後秤量して減量を算出する。
- ③ 翌日にもう一度秤量し、恒量の取れたフィルターのみを用いてこの先の操作を行う。
- ④ 再び同じ条件で加熱を行う。
- ⑤ 放冷、秤量して減量を求める。
- ⑥ 1回目と2回目の減量を比較する。

##### 3) 結果

φ 25 mm の結果を表 4.2 に、φ 55 mm の結果を表 4.3 にそれぞれ示す。ここではフィルター径毎に各 4 枚の結果を示す。

表 4.2 1 回目と 2 回目の減量の比較  
(φ 25 mm)

1 回目の減量 [mg]	2 回目の減量 [mg]
0.04	0.00
0.06	0.02
0.04	0.03
0.05	0.03

表 4.3 1 回目と 2 回目の減量の比較 (φ 55 mm)

1 回目の減量 [mg]	2 回目の減量 [mg]
0.27	0.06
0.26	0.07
0.25	0.11
0.25	0.10

表 4.4 1 回加熱後の結果 (φ 25 mm)

試料滴下量 [mg]	加熱後の減量 [mg]	減量割合 [%]
8.73	8.17	93.59
8.79	8.44	96.02
8.28	7.92	95.65

表 4.5 1 回加熱後の結果 (φ 55 mm)

試料滴下量 [mg]	加熱後の減量 [mg]	減量割合 [%]
9.28	9.23	99.46
7.98	7.88	98.75
8.41	8.18	97.27

表 4.2 及び 4.3 のように、1 回目の加熱時よりも 2 回目の加熱時の方がどちらの径もフィルターの損失量が小さくなっている。また、絶対的な質量が大きいことから、φ 55 mm の方が加熱によるフィルターの損失量は大きくなっている。

この結果から、仮定の通り前処理としてフィルターを 1 回加熱処理しておくことで、分析時のフィルター損失量が抑えられることがわかった。また、この 1 回加熱を施したフィルターに試料を約 10 μL 滴下し、電気炉で加熱することで試料が十分に揮発するかどうかを確認した。その結果を以下に示す。

このように φ 25 mm、φ 55 mm 共に高い減量割合が得られた。また、平均値、R. S. D. は以下のようなになった。

R. S. D. の値も小さいので、再現性の高い結果であるといえる。この結果から、前処理として 1 回加熱したフィルターを用いても、MWFs 試料が揮発する割合は変わらないということがわかる。したがって、分析の前処理として同じ加熱条件で 1 回加熱を施すこ

とによって、分析時のフィルター損失量を抑えることができる。

表 4.6 1回加熱後の減量割合の平均値と R. S. D.

フィルター径 [mm]	減量割合 の平均 [%]	R. S. D. [%]
25	95.09	1.13
55	98.49	0.93

#### 4.6.4 銀メンブランフィルター加熱温度の検討

##### 1) 実験目的

新たに銀メンブランフィルターを用いてブランク試験を行い、T60A20の結果と比較する。一般に銀メンブランフィルターは熱に強いことが知られており、T60A20よりも加熱によるフィルター自体の損失量が小さくなると推測されるので、それを検討するために以下の実験を行った。

##### 2) 実験方法

- ① 恒量を得た銀メンブランフィルター3枚を用意する。
- ② 電気炉内に並べ、4.3の検討で得られた最適加熱条件(図4.7の昇温設定)で60分間加熱する。
- ③ 電気炉からフィルターを取り出して放冷し、再び質量を量る。
- ④ ①の秤量値と③の秤量値の差から、減量を算出する。

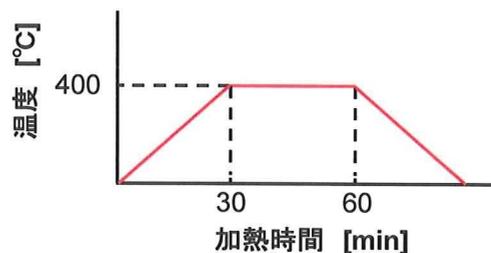


図 4.7 電気炉の昇温度設定

##### 3) 結果

得られた結果を以下の表4.7に示す。

表 4.7 銀メンブランフィルターの結果

フィルターの質量 [mg]	加熱による減量 [mg]
191.58	-0.01
171.71	0
191.81	0
177.34	0

このように、一部で加熱後にフィルターの質量が僅かに増加してしまっているが、銀メンブランフィルターにおいては加熱による減量がほとんど無いという結果が得られた。よって重量分析には大変有効であると考えられる。

##### 4) 考察

前処理としてあらかじめ1回加熱したフィルターを用いてMWFsミストをサンプリングし、その後分析を行うことで加熱時のフィルター損失量を抑えることができるということがわかった。また、一度加熱したフィルターにMWFs試料を滴下して、それを揮発させた結果から、十分な減量割合が得ら

れていることから、一度加熱していることによる分析への影響はないということがわかる。

銀メンブランフィルターは加熱によるフィルターの損失がほとんどないということがわかった。これは重量分析においては非常に有益な結果である。しかしながら、この銀メンブランフィルターは元々濾過用のメンブランフィルターであるために、孔径が大きく、デジタルマイクロスコープで表面を観察すると以下の図 4.8 のようになっている。

#### 4.7 機器分析による MWFs ミスト定量法

機器分析を用いた MWFs ミスト定量法として、溶媒抽出-GC/FID 法の適用可能性と、その定量の適用範囲についての検討、及び GC/FID の分析条件の検討等を行った。

##### 4.7.1 MWFs 試料の密度測定

###### 1) 実験目的

機器分析において最終的に検量線法で定量を行う際、分析する MWFs 試料の密度 [mg/mL] を把握している必要がある。しかし本研究で用いる MWFs 試料は、密度等の情報が一切不明なため、本章で機器分析を行うにあたってまず密度を測定する必要がある。そこで以下の実験を行った。

###### 2) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① MWFs 試料をメスピペットで 1.0 mL 量りとり、電子天秤上に乗せたシャーレに滴下する。
- ② その時の電子天秤が示す値を読み取る。
- ③ この操作を 10 回繰り返す、平均値を MWFs 試料の密度とする。

###### 3) 結果及び考察

10 回行った測定結果、質量の平均値: 864.01 mg、R. S. D. : 0.27 %であった。

このように R. S. D. の値が非常に小さくなっているため、十分に再現性の高い結果であると考えられる。よって本研究において、MWFs 試料の密度は 864.01 mg/mL であるものとする。

##### 4.7.2 GC/FID 分析による応答の確認

###### 1) 目的

成分の不明な MWFs 試料が GC/FID 分析でどのような応答を示すかが未知であるため、分析によって得られるピークや、分離状況を確認した。また、分析の結果から MWFs 試料に適した分析条件を決定することも目的とした。

###### 2) 実験装置・器具及び薬品

定量に使用した機器は、下記の通りである。

- ・ ガスクロマトグラフ: GC-2010 (株式会社島津製作所)
- ・ オートサンプラー: AOC-20i+s (株式会社島津製作所)
- ・ 検出器: FID (株式会社島津製作所)
- ・ カラム: FS (Fused Silica) : 0.25 mm × 5.0 m (Agilent J&W)

###### 3) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① 試料 0.1 mL をメスピペットで 10 mL 試験管にとり、アセトンで希釈して 10 mL に定容する。これを 100 倍希釈の試料とする。
- ② ①で作成した 100 倍希釈の試料を 1.0 mL 分取し、アセトンで希釈して 10 mL に定容する。これを 1000 倍希釈の試料とする。

る。

- ③ それぞれ 2.0 mL のバイアル瓶に移し、GC/FID で分析する。

GC/FID の分析条件を以下の表 4.8 に示す。

#### 4) 実験結果及び考察

100 倍に希釈試料の分析によって得られたクロマトグラムを以下の図 4.9 に示す。

表 4.8 GC/FID 分析条件

気化室温度 [°C]	350
導入量 [μL]	1
スプリット比	1:50
オープン [°C]	40(5 min)→10(°C/min) →300(5 min)
検出器 [°C]	300

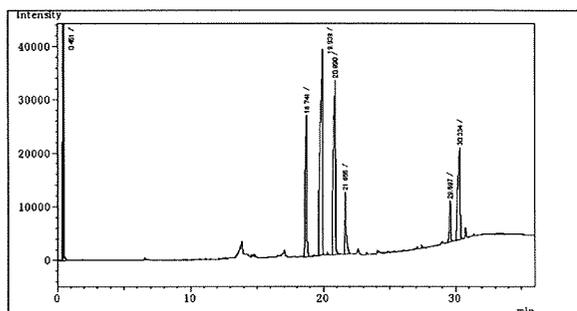


図 4.9 MWFs 試料 100 倍希釈のクロマトグラム

このようにどちらの希釈倍率においても比較的良好的な分離が行えており、全量分析ができていると考えられる。また、Retention Time (以降 R. T. と表記する) が 20 min 付近に 4 本の主要成分とみられるピークが検出された。これはカラムオープン温度の昇温速度から、180~210 °C 付近の温度で揮発する成分であると考えられる。さらに 100 倍希釈のクロマトグラム上では、

R. T. 30 min 付近に 2 本のピークが検出されている。

#### 4.7.3 GC/FID 分析における分析可能濃度範囲の把握

##### 1) 実験目的

希釈倍率が 100~1000 倍の濃度範囲に関しては良好な分離が行えることがわかったため、その濃度範囲をさらに広範囲にし、どの濃度範囲まで GC/FID で分析が可能であるかを検討した。

##### 2) 実験装置

より良好的な分離を達成するためにカラムを製膜のない粗管のガードカラムである FS から無極性のキャピラリーカラムである DB-1 MS に変更した。

- ・ ガスクロマトグラフ : GC-2010 (株式会社島津製作所)
- ・ オートサンプラー : AOC-20i+s (株式会社島津製作所)
- ・ 検出器 : FID (株式会社島津製作所)
- ・ カラム : DB-1 MS : 0.25 mm×60 m 膜厚 0.25 μm (Agilent J&W)

##### 3) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① 10000、5000、1000、500、100、50、10 倍希釈の試料を作成する。
- ② それぞれ 2.0 mL のバイアル瓶に移し、GC/FID で分析する。

GC/FID の分析条件を以下の表 4.9 に示す。なお、今回は 10000 倍希釈といった低濃度に対応するため、スプリット比を 1:50 から 1:20 に変更して分析を行った。また、装置・カラムの最高使用温度を考慮して、カラムオープン温度を 295 °C まで昇温するものとした。さらに鉱油中には高沸点の成分が含

まれていることが考えられるため、295 °C に昇温した後に 26 分間と時間を長く保持することで全ての成分が十分に検出されるように条件を変更した。

表 4.9 GC/FID 分析条件

気化室温度 [°C]	290
導入量 [μL]	1
スプリット比	1:20
オープン [°C]	40 (2 min) → 20 (°C/min) → 295 (26 min)
検出器 [°C]	300

#### 4) 結果及び考察

分析で得られた 5000、1000、500、100、50、10 倍希釈のクロマトグラムを、それぞれ結果の内、50 倍希釈の例を図 4. 10 に示す。

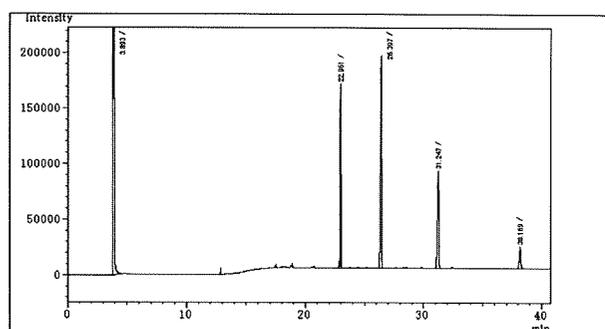


図 4. 10 MWFs 試料 50 倍希釈のクロマトグラム

全てに共通して検出されている R. T. 4 min 付近のピークは、溶媒であるアセトンのピークである。また、共通して R. T. 23、26、31、38 min 付近に 4 本の主要成分と見られるピークが検出されたが、本研究では MWFs 試料の成分が企業秘密であるため、ピーク

から成分を定性することができない状況にある。そこで定性は行わずに、4 つのピークが MWFs 試料の主要成分と考えられるので、以降各ピークの R. T. の値を用いてそれぞれ区別するものとする。

どの濃度においても試料成分の分離は良好に行うことができた。しかし検出されたピーク面積に関して、10 倍、50 倍希釈の場合は濃度が濃すぎたために FID の感度が安定せず、分析の再現性が悪かった。よって今回の分析条件では 5000~100 倍希釈の濃度範囲における分析は可能であると考えられる。

#### 5) 考察

カラムを DB-1 MS として、試料注入モードをスプリットレスにすることで 10000 倍希釈までの低濃度で分析を行うことができた。また、分析で得られたクロマトグラムから、本研究で用いている MWFs 試料に関しては本実験の分析条件で良好な成分分離や、試料の全量分析ができていると考えられる。

検量線に関して、本研究では MWFs 試料の主要成分である 4 つのピークの内、R. T. 38 のピークについてのみ R 値が 0.999 を越える検量線を作成することができた。その他 3 つのピークに関しても、溶液調製をより正確に行うことや、分析の再現性を検討すること等により、より直線性のある検量線を作成できると考えられる。

本実験では 10000~1000 倍希釈の濃度における検量線が作成できたため、検量線から、MWFs 試料の量としてはおよそ 0.09~0.86 mg の範囲での定量は行えると考えられる。

#### 4.7.4 溶媒抽出における回収率の検討

##### 1) 実験目的

溶媒抽出-GC/FID法においては、MWFsミストをフィルターに捕集した後、様々な前処理操作を施し、GC/FIDで分析した結果から検量線法によりMWFsの定量分析を行う。この際、捕集されたMWFsが前処理操作を通して損失されてしまえば、正しい定量を行うことができなくなってしまう。そこで、前処理操作におけるMWFs損失の有無を調査し、損失があった場合にはその改善方法を検討するため、前処理操作における回収率の検討を行った。

なお、実際にフィルター上に捕集されるMWFsの量を、機器分析で定量を行う場合となるよう想定して、本実験ではMWFs試料の1000倍希釈の溶液(MWFs試料の量:0.86401 mg)を標準溶液とした。

##### 2) 実験装置等

- ・ ガスクロマトグラフ：GC-2010（株式会社島津製作所）
- ・ オートサンプラー：AOC-20i+s（株式会社島津製作所）
- ・ 検出器：FID（株式会社島津製作所）
- ・ カラム：DB-1 MS：0.25 mm×60 m 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ （Agilent J&W）
- ・ 超音波洗浄機：SONO CLEANER 400Z（株式会社カイジョー）
- ・ ロータリーエバポレーター：Rotary Evaporator RE47（ヤマト科学株式会社）
- ・ 恒温槽（ADVANTECH）
- ・ 冷却装置：NEO COOL Circulator CF600（ヤマト科学株式会社）
- ・ 窒素濃縮器：6ポート Mini-Vap 濃縮/蒸発器（SUPELCO JAPAN）

##### 3) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① 5.2.3と同じ手順でMWFs試料の1000倍希釈の試料を作成し、標準溶液とする。
- ② フィルターを三角フラスコに入れ、アセトン10 mLに浸し、さらに標準溶液を1.0 mL添加する。
- ③ 三角フラスコの口をアルミ箔で覆い、超音波洗浄機で20分間超音波抽出を行い、MWFs試料をアセトンに溶出させる。
- ④ 除粒フィルターを用いて0.20  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を取り除く。
- ⑤ 除粒後の溶液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮させる。濃縮はナス型フラスコを温水で40  $^{\circ}\text{C}$ に温めながら行う。
- ⑥ 液量を2.0 mL程度まで減らした後、1.0 mL定容可能な濃縮管に移し、窒素濃縮器で溶液に $\text{N}_2$ ガスを吹き付けて窒素濃縮を行う。 $\text{N}_2$ ガスの流量は約0.6 L/minとする。
- ⑦ 液量を約1.0 mL以下まで濃縮後、アセトンを加えて液量が1.0 mLになるよう定容する。このような前処理操作を行い、以下の3サンプルを作成する。
  - (i) 標準溶液1.0 mLを用いて前処理操作を行ったもの
  - (ii) 標準溶液1.0 mL（前処理なし）
  - (iii) 標準溶液ではなくアセトン1.0 mLを加え、前処理を行ったもの
- ⑧ それぞれを2.0 mLのバイアル瓶に移し、GC/FIDで分析する。
- ⑨ 得られたピーク面積から回収率を算出する。