

3.7.3 考察

噴霧式ミストの粒度分布と加熱式ミストの粒度分布を比較した図を図 3.14 に示す。図 3.14 より、噴霧式ミストと比較すると、加熱式ミストの方が、ピークの粒径が小さくなり、100nm 以下の粒子が比較的増加しているのが分かる。このことから、測定現場で発生しているミストと加熱式ミストで発生させた粒度分布が同じ傾向を示したことから、測定対象に浮遊している粒子は、ナノ粒子を含むものであった。相対濃度計等で計測された濃度は、押出器から押し出された高温の複合材料が水槽で急冷されることにより発生したミスト粒子を計測していたことが考えられる。また、噴霧式ミストは、187.17nm にピークが存在し、100nm 以上のミストとなっていたが、GT-526 では検出できないものであること、一方で CPC にはかなりの影響を与えるということが分かった。

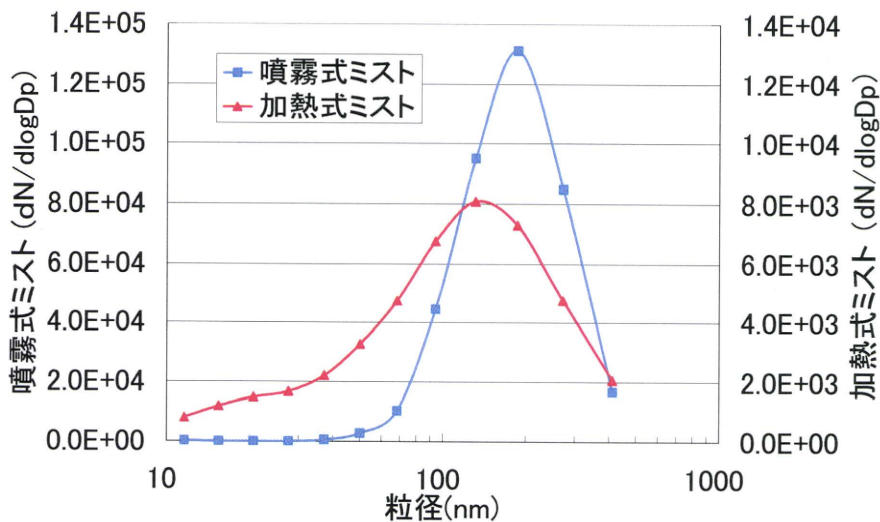


図 3.14 WPS による加熱式ミストと噴霧式ミストの粒度分布の比較

以上から、測定点①及び②での光学系測定器は、ミスト濃度を計測していた。また、測定点⑤及び⑥では、複合材料の切断による飛散粒子とミスト粒子の比率は分からないが、それらを合わせた値を濃度として表示したと考えられる。結果として、ナノマテリアルを取扱う作業現場の作業環境中には、ナノマテリアルが飛散していないことが明らかとなった。

3.8 総括

ナノマテリアルを取扱っている作業現場において、

- * 作業現場全体としては、著しく低濃度であった。光学系測定器の濃度比較では、粒子発生源と考えられる押出機近くの濃度と切断機付近の濃度が若干高い濃度を示したが、この原因は、ミストに原因することで、質量濃度としては著しく低く問題に

なるほどの濃度ではなかった。

- * 0.25 μm 以下のナノ粒子を含む質量濃度は、0.0093 (mg/m^3) で、産業技術総合研究所詳細リスク評価書の CNT の許容曝露濃度 0.21 (mg/m^3) に比べて著しく低い濃度であった。
- * 射出成形機のようにミストを発生する工程が存在する作業現場では、CPC がミストの影響を受け、測定上限を超える可能性があることが分かった。また、同様に押出機脇および射出成形機脇では、ミストの影響で GT-526 と LD-5 が同様の挙動を示した。
- * 押出機脇では WPS の粒度分布より、約 40nm の粒子が多く飛散している可能性が見られた。
- * FE-SEM による観察像より、CNT が樹脂に包まれて、凝集体を形成し、作業環境中に飛散していることが明らかとなった。

以上から、ナノマテリアル取扱い現場に於ける測定に関しては、現在市販されている相対濃度計による計測を行った後、測定結果に応じて CPC や GT-526 のようなナノ粒子が測定可能な測定器による測定を行う。最終的には、FE-SEM によるナノ粒子の存在を確認する必要がある。そうしないとナノ粒子が存在しなくても、ナノ粒子が存在していると仮定した対策を講じることが必要となり、実態に合わない過剰防護をすることになる。

そこで、ナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理フローを提案する。

各測定機器のナノマテリアル取扱い作業環境における測定結果とその成果を踏まえた基礎実験結果を総合的に検討したナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理フローを、図 3.15 のように作成した。

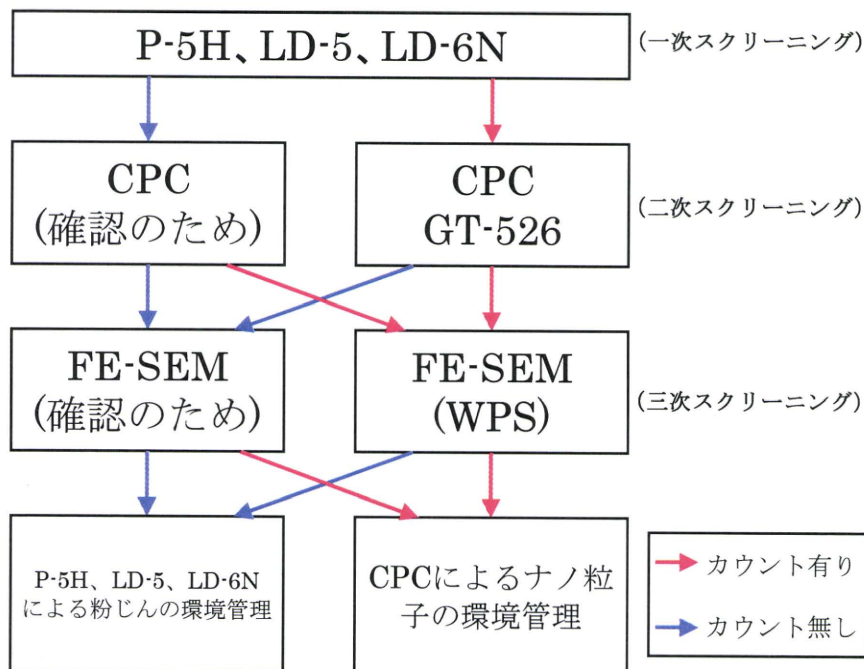


図 3.15 ナノ粒子取扱い作業環境における作業環境管理フロー

図 3.15 のフローに従って、スクリーニングを行い、作業現場を「粉じんの環境管理」と「ナノ粒子の管理」どちらの測定方法により管理した方が良いかを判断する。その後、決められた測定方法を用いて作業環境基準に従った A 測定を実施することで、ナノマテリアルを取り扱う作業現場に関する作業環境管理ができると考える。

図 3.15 において、まず、一次スクリーニングとして P-5H、LD-5、LD-6N を用いて、測定を行う。互いの相関性に関わらず、カウントが有る場合、二次スクリーニングとして CPC と GT-526 を用いて測定する。一方、カウントが無い場合は、ナノ粒子の存在の確認として CPC のみを用いて測定する。どちらにおいても、三次スクリーニングとして FE-SEM による観察を行う。二次スクリーニングでカウントが有った場合には、その粒度分布を測定するために、WPS が有効であり、FE-SEM と合わせて WPS の測定を行うことも薦める。三次スクリーニングとして、FE-SEM によってもナノ粒子が確認できない場合には、従来の作業環境測定で使用されている P-5H、LD-5、LD-6N を用いて粉じんの作業環境管理を行う。一方、ナノ粒子が確認された場合、CPC を用いて、ナノ粒子の作業環境管理を行う。ただし、FE-SEM (約 3500 万円) や WPS (約 1000 万円) と高価なため、三次スクリーニングが実施出来ない可能性があるため、その場合は、リスクを考慮して「CPC によるナノ粒子の環境管理」を行う。

1) ナノマテリアル取り扱い作業現場における作業環境測定法

(1) P-5H、LD-5 及び LD-6N による粉じんの環境管理

ナノマテリアル取り扱い作業環境に単位作業場所を設定する。いずれかの相対濃度粉じん計により A 測定を行う。現状では、LD-5 相対濃度計を勧める。NW-354 型質量濃度粉じん計の吸入性粉じん濃度と LD-5 との併行測定をおこない、LD-5 の質量濃度変換係数 K 値を求める。K 値と LD-5 の A 測定の相対濃度から、単位作業場所の質量濃度を求め環境管理を行う。ただし、FE-SEM 等による三次スクリーニング評価が出来ない場合は、下記の「(2) CPC によるナノ粒子の環境管理」の測定を行う。

(2) CPC によるナノ粒子の環境管理

ナノマテリアル取り扱い作業環境に単位作業場所を設定する。CPC により A 測定を行う。シーオタスと CPC との併行測定を行う。シーオタスの併行測定に用いる濃度は、最小捕集粒度である $0.25 \mu\text{m}$ 以下の質量濃度である。シーオタスの質量濃度と CPC の個数濃度から CPC の個数濃度変換係数 K 値を求める。K 値を CPC による A 測定の個数濃度に乗じることによって質量濃度に変換した結果から、単位作業場所の環境管理を行う。

E 結論

1. サーマルプレシピテーターの基礎実験

電子顕微鏡（特に、FE-SEM）によるナノ粒子の確認は、ナノマテリアル測定環境においては、重要なことである。そのためには、ナノマテリアルを観測対象とした専用の捕集器の必要性が増してくることが考えられる。そこで、サーマルプレシピテーターの粒子捕集特性に注目して、サーマルプレシピテーター開発のための基礎実験を行った。

その結果、サーマルプレシピテーターにより、静電噴霧式の粒子発生装置により発生させた粒径 100nm のポリスチレンラテックス標準粒子を捕集することができた。ナノ粒子は、温度差が大きく、流量も少ないほうが速く沈着することが確認された。また、実際のナノマテリアルに対してもサーマルプレシピテーターによる捕集が有効であることが確認された。

次年度以降は、現場適応を考えて、ナノマテリアル取扱い作業現場において粒子の捕集を行い、ナノ粒子の最適捕集条件の検討、及び現場適応のための改良を行い、顕微鏡観察用の捕集器としてのサーマルプレシピテーターを完成させる。

2. 各種濃度測定器のナノマテリアルに対する計測特性

ナノマテリアルに対して市販の測定器がどのような計測特性を示すかに関する研究報告例は、著しく少ないと考える。そこで、本研究において、二種の分散法によって、ナノマテリアルを発生させ、市販の測定器の計測特性把握のための基礎実験を行った。基礎実験に用いた市販の計測器は、パーティクルカウンター(GT-526)、相対濃度計であるデジタル粉じん計LD-5及び凝縮式粒子計数器(CPC) である。

基礎実験の結果、下記のことが明らかとなった。

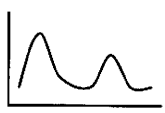
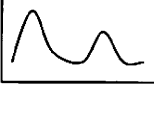
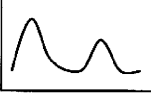
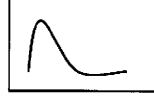

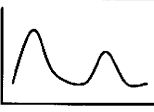
- 1) デジタル粉じん計 LD-5 とパーティクルカウンターGT-526 は、粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子に関して相関性があることが分かった。一方、CPC の測定範囲の粒径別濃度が分からないため、WPS による粒度分布で粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子以下の粒子の占める割合が多い場合は、LD-5 および GT-526 と CPC の関係性について総合的に判断するのは難しいことがわかった。
- 2) 炭化ケイ素、ヒュームドシリカ及び CNT に対する各測定器の計数（カウント）の関係性をまとめて表 1 に示す。表 1 より、3 種の試料において、バルク分散の場合、LD-5 と GT-526 の測定値に関係性があるとき、粒度分布においてナノ粒子は凝集して存在しており、逆に LD-5 がカウントせず、GT-526 にカウントが見られる場合、ナノ粒子は単分散している可能性が見られた。よって、これらの結果から、以下のようなナノ粒子を管理するための一次スクリーニングとしての測定における測定器の組み合わせを示す。
- 3) LD-5 にカウントが見られない場合、その環境におけるナノ粒子は低濃度、もしくは単分散している可能性がある。

4) LD-5、GT-526 共にカウントが見られ、互いに相関性が見られる場合、ナノ粒子は凝集して飛散している可能性がある。

5) LD-5、GT-526 共にカウントが見られ、互いに相関性が見られない場合、ナノ粒子は単分散している可能性がある。

以上のことから、一次スクリーニングとしての測定における測定器の組み合わせとして言えると考えられる。

表1 測定器のカウントの有無

	炭化ケイ素		ヒュームドシリカ		CNT
	バルク分散	超音波分散	バルク分散	超音波分散	バルク分散
GT-526	◎	○	◎	○	◎
LD-5	◎	×	◎	×	◎
CPC	○	○	○	○	◎
WPS	—	—			—
SMPS					—

※ ◎=互いに相関性あり

○=他の◎、○に対して相関性はないが、カウントはあり

×=カウントなし

WPS および SMPS の結果は粒度分布の簡略図

3. ナノ粒子取扱い作業現場測定

ナノマテリアルを取扱っている作業現場において、

- * 作業現場全体としては、著しく低濃度であった。光学系測定器の濃度比較では、粒子発生源と考えられる押出機近くの濃度と切断機付近の濃度が若干高い濃度を示したが、この原因は、ミストに原因することで、質量濃度としては著しく低く問題になるほどの濃度ではなかった。
- * 0.25 μm 以下のナノ粒子を含む質量濃度は、0.0093 (mg/m³) で、産業技術総合研究所詳細リスク評価書の CNT の許容曝露濃度 0.21 (mg/m³) に比べて著しく低い濃度であった。
- * 射出成形機のようにミストを発生する工程が存在する作業現場では、CPC がミストの

影響を受け、測定上限を超える可能性があることが分かった。また、同様に押出機脇および射出成形機脇では、ミストの影響でGT-526とLD-5が同様の挙動を示した。

- * 押出機脇ではWPSの粒度分布より、約40nmの粒子が多く飛散している可能性が見られた。
- * FE-SEMによる観察像より、CNTが樹脂に包まれて、凝集体を形成し、作業環境中に飛散していることが明らかとなった。

以上から、ナノ材料取扱い現場に於ける測定に関しては、現在市販されている相対濃度計による計測を行った後、測定結果に応じてCPCやGT-526のようなナノ粒子が測定可能な測定器による測定を行う。最終的には、FE-SEMによるナノ粒子の存在を確認する必要がある。そうしないとナノ粒子が存在しなくても、ナノ粒子が存在していると仮定した対策を講じることが必要となり、実態に合わない過剰防護をすることになる。

4. ナノ材料取扱い作業環境における作業環境管理フロー

4. 1 作業環境における作業環境管理フロー

各測定機器のナノ材料取扱い作業環境における測定結果とその成果を踏まえた基礎実験結果を総合的に検討したナノ材料取扱い作業環境における作業環境管理フローを、図1のように作成した。

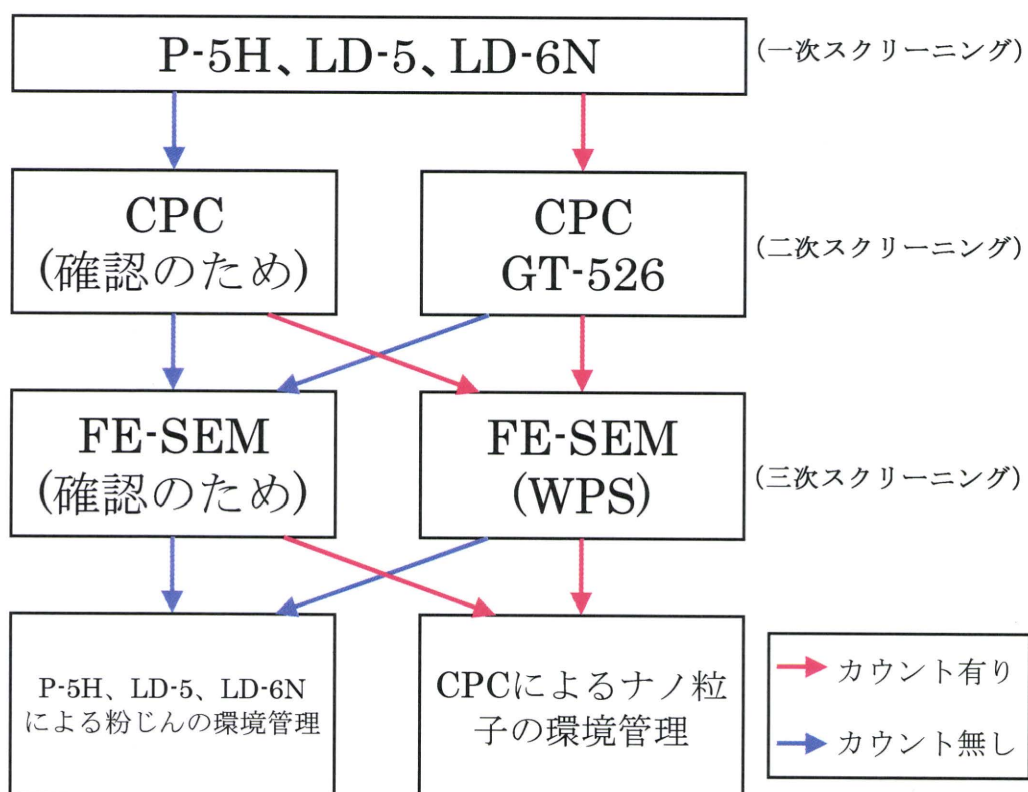


図1 ナノ粒子取扱い作業環境における作業環境管理フロー

図1のフローに従って、スクリーニングを行い、作業現場を「粉じんの環境管理」と「ナノ粒子の管理」どちらの測定方法により管理した方が良いかを判断する。その後、決められた測定方法を用いて作業環境基準に従ったA測定を実施することで、ナノマテリアルを取り扱う作業現場に関する作業環境管理ができると考える。

図1において、まず、一次スクリーニングとしてP-5H、LD-5、LD-6Nを用いて、測定を行う。互いの相関性に関わらず、カウントが有る場合、二次スクリーニングとしてCPCとGT-526を用いて測定する。一方、カウントが無い場合は、ナノ粒子の存在の確認としてCPCのみを用いて測定する。どちらにおいても、三次スクリーニングとしてFE-SEMによる観察を行う。二次スクリーニングでカウントが有った場合には、その粒度分布を測定するために、WPSが有効であり、FE-SEMと合わせてWPSの測定を行うことも薦める。三次スクリーニングとして、FE-SEMによってもナノ粒子が確認できない場合には、従来の作業環境測定で使用されているP-5H、LD-5、LD-6Nを用いて粉じんの作業環境管理を行う。一方、ナノ粒子が確認された場合、CPCを用いて、ナノ粒子の作業環境管理を行う。

ただし、FE-SEM（約3500万円）やWPS（約1000万円）と高価なため、三次スクリーニングが実施出来ない可能性があるため、その場合は、リスクを考慮して「CPCによるナノ粒子の環境管理」を行う。また、作業環境中のバックグラウンドとしての粒子をどう扱うかについては、23年度の現場測定を踏まえて検討する。

4.2 ナノマテリアル取り扱い作業現場における作業環境測定法

4.2.1 P-5H、LD-6N及びLD-5による粉じんの環境管理

ナノマテリアル取り扱い作業環境に単位作業場所を設定する。いずれかの相対濃度粉じん計によりA測定を行う。現状では、LD-5相対濃度計を勧める。NW-354型質量濃度粉じん計の吸入性粉じん濃度とLD-5との併行測定をおこない、LD-5の質量濃度変換係数K値を求める。K値とLD-5のA測定の相対濃度から、単位作業場所の質量濃度を求め環境管理を行う。

ただし、FE-SEM等による三次スクリーニング評価が出来ない場合は、下記の3.2の測定を行う。

4.2.2 CPCによるナノ粒子の環境管理

ナノマテリアル取り扱い作業環境に単位作業場所を設定する。CPCによりA測定を行う。シーオタスとCPCとの併行測定を行う。シーオタスの併行測定に用いる濃度は、最小捕集粒度である $0.25\mu\text{m}$ 以下の質量濃度である。シーオタスの質量濃度とCPCの個数濃度からCPCの個数濃度変換係数K値を求める。K値をCPCによるA測定の個数濃度に乗じることで質量濃度に変換した結果から、単位作業場所の環境管理を行う。

4.2.3 簡易測定器の開発は可能性について

現状市販されている測定器の組み合わせを考えた時、ナノマテリアルが測定対象であるのでCPCが有効と考えるが、CPCはあくまでも凝縮式粒子計数器で濃度表示が個数濃

度あること、また、CPCの計測原理（注を参考）からアルコールが必要なため長時間測定には不向きであること、CPCが約100万と高額などを考えると、現状と同じデジタル相対濃度計で、出来るだけ $0.3\mu\text{m}$ 以下の粒径を相対濃度として計測でき、且つ価格的にもCPCと相対濃度計の中間程度の価格（50～70万）となる簡易測定器の開発は必要と考える。

現在市販しているデジタル粉じん計LD-3型は、作業環境の粉じん濃度測定に適するように、 $0.67\mu\text{m}$ の粒子に質量濃度の感度ピークを持たせる設計になっている。これは、光散乱の特性を利用して、光源波長を長くして、散乱光の検出角度を小さくすることで実現した。感度ピークを微小粒子側にするにはこの逆を行えばよいことになる。メーカーに問い合わせた所、「現在入手可能なレーザーダイオードの光源波長405nm、散乱光の検出角度を 90° の条件で、粒子径と散乱光強度を計算した結果、感度ピーク粒子径 $0.25\mu\text{m}$ となった。また、 $0.1\mu\text{m}$ の粒子径におけるLD-3型粉じん計に対する感度比は約24倍となり、ナノ粒子を充分検出できることが判った。 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子に対しても検出可能な数値を示し、80nmの粒子においてピーク粒子の10%程度感度を持っている事から開発の可能性は充分ある。」との回答を得ている。現在市販されているLD系の相対濃度計は、当研究室が当時の通産省から予算を貰い柴田科学と共同で開発したLD-1Eが基礎となっており、相対濃度計の開発のノウハウは持っている。また、最新のデジタル粉じん計LD-6Nは、N（NAGOYA）が付いている良いに共同開発した相対濃度計である。23年度は、メーカーと共同で試作器を作製し、現場適用試験と作業環境測定を実施し、より現実的なナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理フローを作成する。

4.2.4 行政へのお願い

我々も努力して企業を説得し、出来るだけ測定させて貰った企業の結果を公表出来るようにしますが、ナノ研究特に作業環境における研究成果を共有し、より良い作業環境管理を実施するために、企業との機密保持契約を結ぶことなく測定結果を報告出来るように、行政からの多大なる応援を心よりお願い申し上げます。

F 健康危険情報

研究者は、基礎実験においてナノ粒子を取扱うために曝露防止を考慮して電動ファン付き呼吸用保護具を装着して実験を行っている。また、実験中のナノ粒子が実験施設の環境中に飛散しないようにナノ粒子発散装置を囲い式チャンバー内に設置して実験を行っている。現場測定に際して、測定者は、電動ファン付き呼吸用保護具を装着して測定を行っている。

G 研究発表

1. 研究論文

- 1) 名古屋俊士他：粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法による作業環境中の有機溶剤測定法の確立に関する研究、作業環境 Vol. 32、No. 3 p 34～37、作業環境測定協会 2011
- 2) 名古屋俊士他：環境負荷モニタリングの開発、作業環境 Vol. 30、No. 2 p 34～36 作業環境測定協会 2009
- 3) 名古屋俊士他：隧道等建設工事におけるエアラインマスク及び電動ファン付き呼吸用保護具の有効性の検証、呼吸保護、Vol. 22、No. 1、p 2～12、作業環境測定協会 2009
- 4) 名古屋俊士他：アーク溶接作業時の呼吸用保護具の効果と問題点、呼吸保護、Vol. 22、No. 1 p 13～22、作業環境測定協会 2009
- 5) 小林亜矢他：スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を用いるローボリウムエアサンプラーによる大気中ガス状多環芳香族炭化水素採取法と迅速前処理法の開発 分析化学 59、p 645～652 日本分析化学会 2010

2. 研究発表

- 1) 矢口禎章他：各種金属酸化物触媒を用いた代替フロンHFC—23の分解に関する研究、第50回日本労働衛生工学会、p 48～49 2010
- 2) 渡辺真理子他：TiO₂粒子状触媒を用いたエチレン分解装置の開発に関する研究、第50回日本労働衛生工学会、p 50～51 2010
- 3) 中村憲司他：分散染色法における石綿計数值減少の実態解明及び改善策の提案、第50回日本労働衛生工学会、p 128～129 2010
- 4) 森雄亮他：サーマルプレシピテーターを用いたナノ粒子最適捕集条件の検討 第50回日本労働衛生工学会、p 152～153 2010
- 5) 町田篤他：流量低下が個人サンプラーNWPS—254の分粒特性に与える影響に関する研究 第50回日本労働衛生工学会、p 146～147 2010
- 6) 薦田恒男他：活性炭管を用いた加熱脱着法による作業環境測定法の確立に関する研究（その4）、第50回日本労働衛生工学会、p 28～29 2010

- 7) 竹田翼他：金属研磨作業で発生する粉じん及び金属等の測定及びその対策に関する研究 第50回日本労働衛生工学会、p186～187 2010
- 8) 長谷川彰他：金属加工時に発生する切削油剤ミストの新測定法の開発に関する研究 第50回日本労働衛生工学会、p188～189 2010
- 9) 明星敏彦他：環境空気中のMWCNTの濃度評価に関する検討 第50回日本労働衛生工学会、p158～159 2010
- 10) 町田篤他：ずい道等建設工事における各種電動ファン付き防じんマスクの有効性の検証、2010年度ISRPアジア支部研究発表予稿集 2010

H. 知的財産権の出願・登録状況

22年度は、市販の測定器の現場適用の検討のため特許出願はありません。

発表者 氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
名古屋俊士	粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法による作業環境中の有機溶剤測定法の確立に関する研究	作業環境	Vol. 32、No. 3	34～37	2011
名古屋俊士	環境負荷モニタリングの開発	作業環境	Vol. 30、No. 2	p 34～36	2009
名古屋俊士	隧道等建設工事におけるエアラインマスク及び電動ファン付き呼吸用保護具の有効性の検証	呼吸保護	Vol. 22、No. 1	p 2～12	2009
名古屋俊士	アーク溶接作業時の呼吸用保護具の効果と問題点	呼吸保護	Vol. 22、No. 1	p 13～22	2009
名古屋俊士	スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を用いるローボリウムエアサンプラーによる大気中ガス状多環芳香族炭化水素採取法と迅速前処理法の開発	分析化学	Vol. 59	p 645～652	2010

