



図 5.1 作業状況 1



図 5.2 作業状況 2

5.2.2 測定内容及び測定点

作業工程は、以下の通りである。

- 1) シリコンオイルを混合槽に充填。
- 2) 混合槽に酸化チタンを充填。(90分)
- 3) 全充填剤の投入後、作業機周りの清掃(15分)
- 4) 所定時間混合しながら混合槽とビーズミルとの間を循環させ、対象物質をシリコンオイルに分散させる。スラリー状となった製剤をペール缶に充填。

上記の作業工程 1)～4)において曝露の可能性が考えられる作業は 2)及び 3)の工程で、酸化チタンの混合槽への充填作業は、カートンボックス内のビニール袋に入った酸化チタン(10kg)を混合槽に投入する作業で、導入口には囲い式フードが取り付けられているものの、手作業で酸化チタン 400kg を約 90 分で仕込むことから、この作業時に酸化チタンの吸入曝露の可能性が考えられる。また、作業機周りの清掃では、混合槽に乾燥して張り付いた酸化チタンとシリコンオイルの混合物を篋で削りとり、トルエンに浸けたウエスで混合槽を拭き取る作業で、囲い式フードを取り外してからの作業であるので、この作業時にも酸化チタンの吸入曝露の可能性が考えられる。

よって、測定内容及び測定点は以下の通りである。

(1) スポット測定

清掃時、作業者が混合槽の周りを動くことから、それを妨害しない点として、作業区画の隅に定め、酸化チタンの曝露が考えられる全作業時間 105 分の粉じん濃度測定を行なった。作業場の概略図を図 5.3 に、測定状況を図 5.4、5.5 に示す。

(2) 曝露濃度測定

酸化チタンの仕込みを行なう作業員 1 人に対し、図 5.6 のように作業員に LD-6N を肩に装着してもらい、作業中の曝露濃度を測定した。

(3) バックグラウンド測定

工場外の局所排気装置の排出口付近で、粒子濃度の変動を調査するとともに、環境ナノ粒子を捕集し、その飛散状況を FE-SEM により観察した。図 5.7 に測定状況を示す。

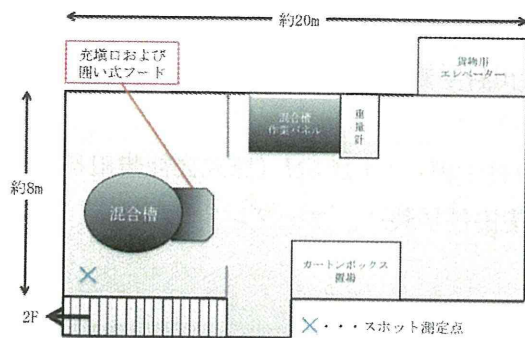


図 6.3 作業場概略図



図 5.4 測定状況 1

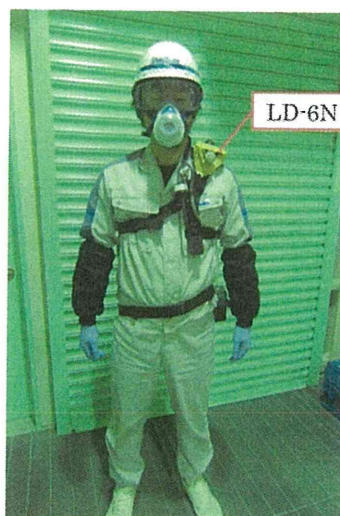


図 5.6 LD-6N 装着の様子



図 5.5 測定状況 2



図 5.7 バックグラウンド測定状況

5.2.3 使用機器

各測定において、使用した機器は以下の通りである。

(1) スポット測定

LD-5 (株式会社柴田科学製)、LD-5N (株式会社柴田科学製)、
 LD-5N2 (株式会社柴田科学製)、Sioutas Cascade Impactor(以下、Sioutas)、
 オープンフェイスサンプラー(以下、オープン)、
 ナノサンプラー MODEL3180(株式会社 KANOMAX 製、以下ナノサンプラー)

(2) 曝露濃度測定

LD-6N (株式会社柴田科学製)

(3) バックグラウンド測定

LD-5 (株式会社柴田科学製)、LD-5N (株式会社柴田科学製)、

LD-5N2 (株式会社柴田科学製)、オープン

5.2.4 測定条件

測定条件を表 5.2 に、Sioutas で使用したフィルターを表 5.3 に、ナノサンプラーで使用したフィルターを表 5.4 に示す。

表 5.2 測定条件

測定時間	スポット測定：I.充填作業 90min、II.清掃作業 15min、バックグラウンド測定：60min、曝露濃度測定：105min(I+II)	
Sioutas	流量	9L/min
	測定対象①	スポット測定における総粉じん
	測定対象②	充填作業時の粉じん
	測定対象③	清掃作業時の粉じん
ナノサンプラー	流量	40L/min
	測定対象	スポット測定における総粉じん
NW-354	流量	20L/min
	測定対象	スポット測定における総粉じん
	フィルター	T60A20(35mm)
オープン	流量	1.7L/min
	測定対象①	充填作業時の粉じん
	測定対象②	清掃作業時の粉じん
	測定対象③	バックグラウンド
	フィルター	ニュークリポアフィルター(25mm)
LD-6N フィルター	ニュークリポアフィルター	

表 5.3 Sioutas で使用したフィルター

	対象粒径	①	②	③
A層	2.5 μ m 以上	T60A20 (25mm)	ニュークリポアフィルター (25mm)	
B層	1.0~2.5 μ m			
C層	0.50~1.0 μ m			
D層	0.25~0.50 μ m			
E層	0.25 μ m 以下	T60A20 (37mm)	ニュークリポアフィルター (37mm)	

表 5.4 ナノサンプラーで使用したフィルター

A層	10 μ m 以上	T60A20(55mm)
B層	2.5~10 μ m	
C層	1.0~2.5 μ m	
D層	0.5~1.0 μ m	
E層	0.1~0.5 μ m	専用カートリッジ (SUS 繊維)
F層	0.1 μ m 以下	T60A20(55mm)

5.2.5 デジタル粉じん計及びサンプラーの測定結果及び検証

デジタル粉じん計 LD-5、LD-5N、LD-5N2 のスポット測定における計測値を表 5.5 に、NW-354 による捕集結果及び吸入性粉じんに対する K 値（LD-5 の計測値より算出）を表 5.6 に、Sioutas①による捕集結果及びナノ粒子に対する K 値を表 5.7 に、参考値としてナノサンプラーによる捕集結果及びナノ粒子に対する K 値を表 5.8 に示す。なお、Sioutas の K 値は Sioutas（E 層）の捕集量と LD-5N2 の計測値、ナノサンプラーの K 値はナノサンプラー（E、F 層）の捕集量合算値と LD-5N2 の計測値より算出している。また、表 5.7 及び表 5.8 の各質量濃度を基に、算出した粒度分布をそれぞれ図 5.8 及び 5.9 に示す。

表 5.5 LD-5、LD-5N、LD-5 のスポット測定における計測値

	LD-5	LD-5N	LD-5N2
測定時間 min	105		
計測値 count	1844	769	3210
相対濃度 cpm	18	7	31

表 5.6 NW-354 による捕集結果

測定時間 min	105
吸引流量 L/min	20
吸引量 m ³	2.1
粉じん量 mg	0.15
質量濃度 mg/m ³	0.07
K 値*	4.07×10^{-3}

*LD-5 の総カウントと NW-354 の捕集量より算出

表 5.7 Sioutas①による捕集結果

測定時間 min	105		
吸引流量 L/min	9		
吸引量 m ³	0.945		
	粉じん量 mg	質量濃度 mg/m ³	積算重量割合
A 層	0.19	0.20	100%
B 層	0.04	0.04	42.42%
C 層	0.02	0.02	30.30%
D 層	0.05	0.05	24.24%
E 層	0.03	0.03	9.09%
K 値*	1.04×10^{-3}		

*LD-5N2 の総カウントと Sioutas（E 層）の捕集量より算出

表 5.8 ナノサンプラーによる捕集結果

測定時間 min	105		
吸引流量 L/min	40		
吸引量 m ³	4.2		
	粉じん量 mg	質量濃度 mg/m ³	積算重量割合
A 層	0.15	0.04	100%
B 層	0.17	0.04	77.61%
C 層	0.13	0.03	52.24%
D 層	0.11	0.03	32.84%
E 層	0.03	0.01	16.42%
F 層	0.08	0.02	11.94%
K 値*	8.57×10 ⁻⁴		

*LD-5N2 の総カウントとナノサンプラー (E、F 層) の捕集量合算値より算出

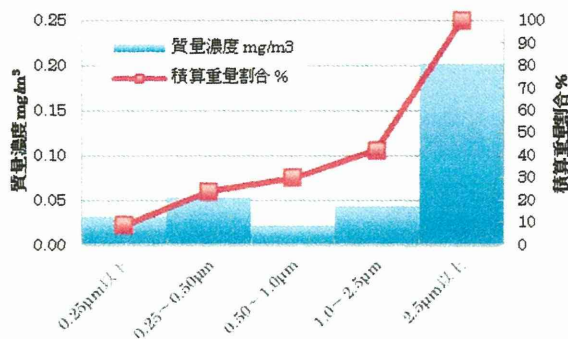


図 5.8 Sioutas①による捕集粒子の粒度分布 図 5.9 ナノサンプラー捕集粒子の粒度分布

表 5.5 より、LD-5 及び LD-5N2 の感度比 (LD-5N2/LD-5) が 2 未満であるため、1 章で述べた酸化チタンの測定実験より得られた知見から、粒径 0.5 µm 以上の粒子が多いと推測された。また、LD-5 及び NW-354 の結果より算出した K 値が、Sioutas 及びナノサンプラーの K 値よりも高いことから、マイクロオーダーの粒子が比較的多く飛散していることが示唆された。さらに図 5.8 及び 5.9 の積算重量割合においても、2.5 µm 以上が約 5 割以上を占めていたことから、ナノ酸化チタンを取扱うこの作業現場では LD-5 が十分に検出できていると考えられる。

5.2.6 スポット測定結果等及び検証

(a) 作業現場の質量濃度について

LD-5、LD-5N 及び LD-5N2 による測定で得られた質量濃度とその 10 分間移動平均値をそれぞれ図 5.10、5.11 に示す。

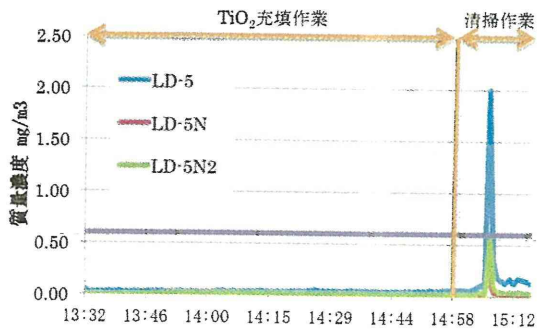


図 5.10 スポット測定における質量濃度変動

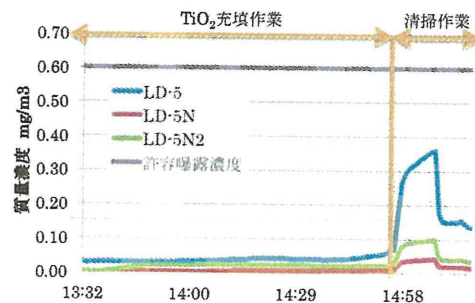


図 5.11 スポット測定における
10 分間移動平均値

図 5.10 より、TiO₂ 充填作業において、いずれの相対濃度計より求めた環境中の質量濃度は 0.1mg/m³ 以下であった。また、NW-354 の捕集量より求めた質量濃度も 0.07mg/m³ であり、許容曝露濃度に比べ、極めて低かった。このことから、導入口に設置された囲い式フードが有効に機能していると考えられる。一方、15:58 からの清掃作業では質量濃度の上昇がみられ、一時的に許容曝露濃度を上回った。清掃作業は囲い式フードを取り外し、混合槽の蓋を開けて、その内部の汚れも除去する作業である。作業区画天井に別の局所排気装置があるものの、蓋の内側に付着した酸化チタンとシリコンオイルの混合物を削り落とす際に、それ由来の粉じんが広範囲に拡散したと考えられる。

(b) サンプラーによって捕集した粒子の FE-SEM 観察結果について

TiO₂ 充填作業時の、オープン①による捕集粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.12～5.14 に、Sioutas② (E 層) による捕集粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.15～5.17 に示す。

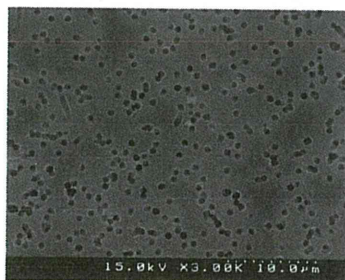


図 5.12 充填作業時の
オープン①による
粒子捕集例 (3000 倍)

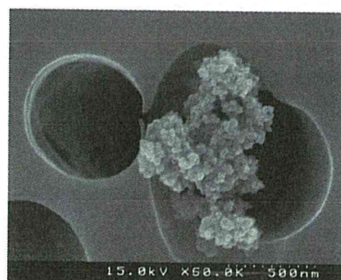


図 5.13 充填作業時の
オープン①による
粒子捕集例 (60000 倍)



図 5.14 充填作業時の
オープン①による
粒子捕集例 (100000 倍)

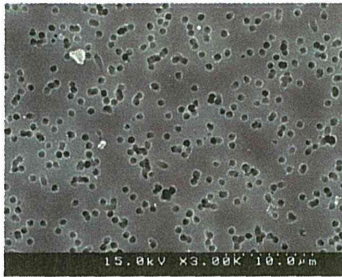


図 5.15 充填作業時の
Sioutas (E層) による
粒子捕集例 (3000倍)

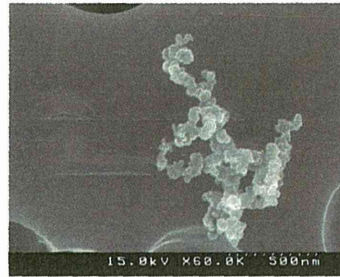


図 5.16 充填作業時の
Sioutas (E層) による
粒子捕集例 (60000倍)

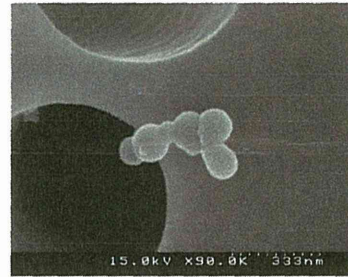


図 5.17 充填作業時の
Sioutas (E層) による
粒子捕集例 (90000倍)

混合槽周り清掃作業時の、オープン②による捕集粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.18～5.20 に、Sioutas③ (E層) による捕集粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.21～5.23 に示す。

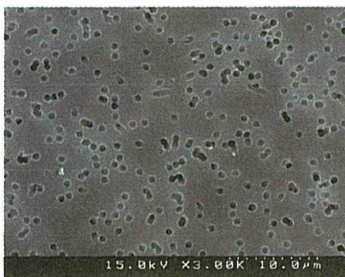


図 5.18 清掃作業時の
オープン②による
粒子捕集例 (3000倍)



図 5.19 清掃作業時の
オープン②による
粒子捕集例 (60000倍)



図 5.20 清掃作業時の
オープン②による
粒子捕集例 (100000倍)



図 5.21 清掃作業時の
Sioutas (E層) による
粒子捕集例 (3000倍)



図 5.22 清掃作業時の
Sioutas (E層) による
粒子捕集例 (60000倍)

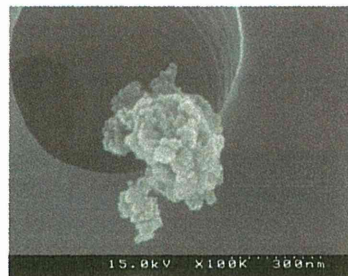


図 5.23 清掃作業時の
Sioutas (E層) による
粒子捕集例 (100000倍)

図 5.12、5.14 より 85 分の充填作業で捕集された粒子は極めて少なく、作業環境の粉じん濃度が低く、クリーンな環境であったと考えられる。また、3000 倍でも確認できるマイクロオーダー粒子が多くみられた。図 5.13 及び 5.14、5.16 より、それら粒子は粒径 50～70nm の粒状粒子の凝集体であることがわかる。一方、図 5.17 のような、液体が固化したような粒子もみられた。おそらく、TiO₂ を投入する際、既に混合槽に充填されているシリコンオイルがミスト化し、極微量に飛散したと考えられる。

混合槽周りの清掃作業は 20 分と TiO₂ 充填作業よりも短かったが、図 5.18 及び 5.21 のように、捕集された粒子は少ないものの、TiO₂ 充填作業と同じような個数であった。しか

し、充填作業と凝集形態が異なり、より過密に凝集したように見られ、おそらくシリコンオイルと混合後に乾燥して固化したと考えられる。よってそういった凝集体は、混合槽の蓋の内側を清掃する際に飛散した粉じんであると考えられる。また、図 5.20 のような単分散体も確認できたが、凝集体の個数の比べ、極めて少なかったことから、凝集体の質量濃度を管理することで、ナノ酸化チタンの濃度も抑制可能であると考えられる。

さらに、FE-SEM 観察結果において $0.5 \mu\text{m}$ 以上の凝集体が多かったことは、5.2.5 にて得られた知見と合致していると考えられる。

5.2.7 曝露濃度測定結果等及び検証

(a) 曝露濃度測定結果及び検証

全作業 105 分の LD-6N による曝露濃度を図 5.24 に、その 10 分間移動平均値を図 5.25 に示す。なお、フィルターホルダーには FE-SEM 観察用のニュークリポアフィルターを使用し、質量濃度を求めていないので、K 値は NW-354 によって求めた K 値を用いて LD-6N の相対濃度から、曝露濃度を求めた。

図 5.24 より、 TiO_2 充填作業では、許容曝露濃度よりも低かったが、清掃作業では一時的に上回った。また、図 5.25 より、10 分間移動平均は全作業時間 105 分において許容曝露濃度よりも極めて低かった。 TiO_2 充填作業ではスポット測定における環境測定の値よりも少し高い値で増減していた。これは、粉じん発生源と考えられる混合槽導入口にスポット測定点よりも近い位置に作業者が常にいたからであると考えられる。清掃作業では、スポット測定同様、 TiO_2 充填作業よりも一時的に高い値となったが、この時はスポット測定時の環境濃度の値よりも下回った。この時粉じん発生源と考えられるのは、高さ 150cm に位置する混合槽の蓋の内側で、スポット測定は高さ 100cm の位置、作業者は 180cm と長身で、LD-6N の装着位置はおおよそ 160cm の位置である。

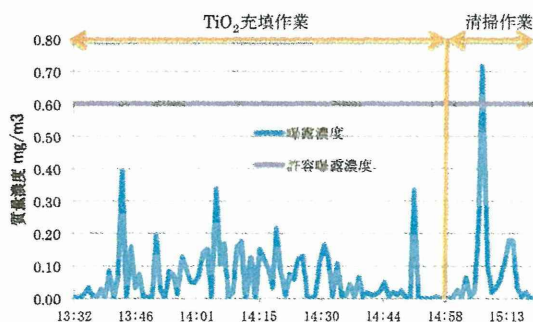


図 5.24 曝露濃度変動

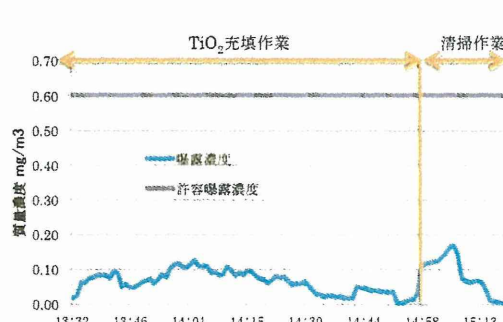


図 5.25 曝露濃度 10 分間移動平均値

(b) LD-6N によって捕集した呼吸器付近の粒子の FE-SEM 観察結果及び検証

TiO_2 充填作業時の LD-6N によって捕集した呼吸器付近の粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.26～5.28 に示す。

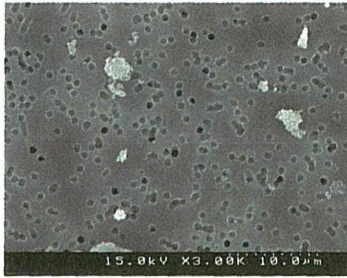


図 5.26 充填作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (3000 倍)

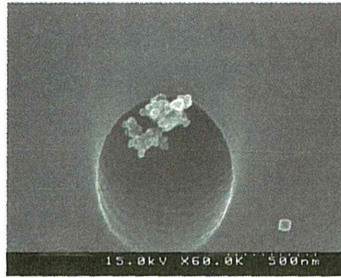


図 5.27 充填作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (60000 倍)

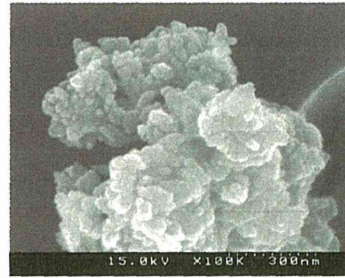


図 5.28 充填作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (100000 倍)

混合槽周り清掃作業時の LD-6N によって捕集した呼吸器付近の粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.2.27~5.2.29 に示す。



図 5.29 清掃作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (3000 倍)

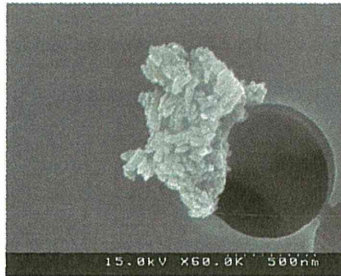


図 5.30 清掃作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (60000 倍)



図 5.31 清掃作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (100000 倍)

図 5.26 より、マイクロオーダーの凝集体が見られることから、沈降していく粉じんを LD-5 は検知していたため、高くなったと考えられる。図 5.27 及び 5.29、5.30 より、捕集された粒子のほとんどが 200nm 以上の凝集体で、スポット測定結果における図 5.22 及び 5.23 のような過密に凝集した粒子群が多かった。TiO₂ 充填作業においては混合槽導入口から、清掃作業時は篋での削り取る際に捕集されたと考えられることから、そこでの曝露が懸念されるものの、曝露濃度としては低濃度であることから、曝露濃度の管理もスポット測定同様に吸入性粉じんに対する管理で十分に対応できると考えられる。

5.2.8 バックグラウンド測定結果等及び検証

(a) バックグラウンド測定における相対濃度変動及び検証

バックグラウンドにおける LD-5、LD-5N 及び LD-5N2 による測定結果をそれぞれ図 5.32 に、その 10 分間移動平均値を図 5.33 に示す。なお、バックグラウンド測定では重量分析をしていないため、相対濃度 [cpm] の変動となっている。

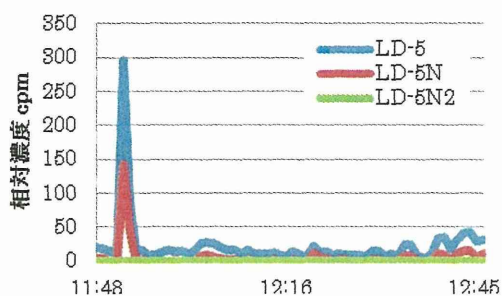


図 5.32 バックグラウンド測定における相対濃度変動

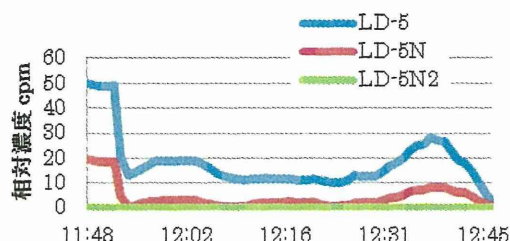


図 5.33 バックグラウンド測定における相対濃度 10 分間移動平均値

図 5.32 及び 5.33 より、60 分の測定で LD-5 が一番高いカウントを示し、次いで LD-5N がカウントし、LD-5N2 がカウントを示さなかった。粒径感度ピークの違いから、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上の粒子を計測していると示唆された。作業環境中では作業由来の粒子に対して LD-5N2 はカウントを示していたことから、一般大気中に酸化チタンを取扱う作業由来の粉じんは排出されていないと考えられた。

(b) バックグラウンド測定で捕集した粒子の FE-SEM 観察結果及び検証

オープン③によって捕集したバックグラウンド測定における粒子の FE-SEM 観察結果を図 5.34～5.36 に示す。

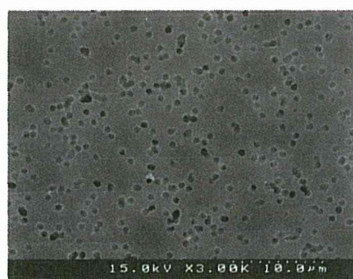


図 5.34 バックグラウンド測定におけるオープン③による粒子捕集例 (3000 倍)

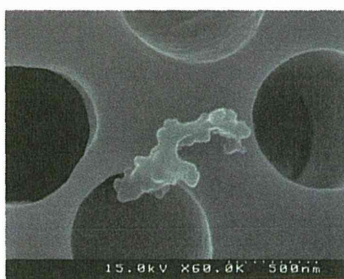


図 5.35 バックグラウンド測定におけるオープン③による粒子捕集例 (60000 倍)



図 5.36 バックグラウンド測定におけるオープン③による粒子捕集例 (100000 倍)

図 5.35 より、一般大気中に存在する環境ナノ粒子とは違った形態の粒子が観察された。これはおそらく、測定場所の上に取り付けられていた局所排気装置の排出口は酸化亜鉛を取扱う作業区画に直結しており、そこから排出されたものであると考えられる。また、LD-5 がカウントをしていたのは、酸化チタン・シリコンオイル混合槽から排出されるスチーム（水蒸気）であったと思われる。

5.3 まとめ

酸化チタン取扱う実際の作業現場で、LD-5 及び LD-5N2 を用いた感度の比較実験を行った結果、D-5 及び LD-5N2 の感度比 (LD-5N2/LD-5) が 2 未満という結果が得られた。1 章で述べた酸化チタンの測定実験より得られた知見から、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子が多いと

推測された。また、LD-5 及び NW-354 の結果より算出した K 値が、Sioutas 及びナノサンプラーの K 値よりも高いことから、マイクロオーダーの粒子が比較的多く飛散していることが示唆された。さらに、図 5.8 及び図 5.9 の積算重量割合においても、 $2.5\mu\text{m}$ 以上が約 5 割以上を占めていたことから、ナノ酸化チタンを取扱うこの作業現場では LD-5 が十分に検出できていると考えられる。

以上ことから、今後さらなる検証が必要ではあるが、LD-5 及び LD-5N2 を用いた感度の比較測定を行うことで、その作業現場がナノ粒子を取り扱う作業現場としての作業環境管理が必要な作業現場なのか、あるいは、吸入性粉じんを取扱う粉じんの作業現場としての作業環境管理が必要な作業現場なのかを判断するための一つの手段として使用できることが明らかとなった。

参考文献

1.
 - 1) 金岡千嘉男 他、研究報告 電気移動度、拡散法による気中微粒子の測定と分級/粉体工学会誌、Vol.21 No.12、p.12 (1984)
 - 2) 研究評価委員会「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」(事後評価)分科会議事録(2011年12月1日)、p.15 (2011)
 - 3) 産業衛生学雑誌/許容濃度の勧告(2011年度)、産衛誌 53 卷、p.179
2.
 - 1) 大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル 第5章炭素成分分析法(サーマルオプティカル・リフラクタンス法)、環境省 微小粒子状物質曝露影響調査報告書
 - 2) 東京都環境科学研究所、微小粒子状物質(PM2.5)等発生源調査結果報告書(2002)
 - 3) 小野真理子 他、炭素系ナノマテリアルのオフライン分析による環境測定・フラーレンと多層カーボンナノチューブ、労働安全衛生総合研究所特別研究報告 JNIOH-SRR-NO.40 (2010)
 - 4) Han YM, Cao JJ, Lee SC, Ho KF and An ZS. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China. Atmos Chem Phys. 10, p.595-607.(2010)
 - 5) M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, Proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration, Ind. Health 49, p.726-734. (2011)
 - 6) M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, Characteristics of multi-walled carbon nanotubes and background aerosols by carbon analysis; particle size and oxidation temperature. Adv. Powder Technol. 24, p.263-269. (2013)

- 7) 気象庁 気象統計データ、
http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=44&block_no=47662&year=2012&month=11&day=1&view= (閲覧 2013/01/15 15:39)
- 8) R. Xiao et al. Characterization and source apportionment of submicron aerosol with aerosol mass spectrometer during the PRIDE-PRD 2006 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, p.6911-6929. (2011)
- 9) 新井久雄、サーマル法による粉じん中の有機炭素及び元素状炭素分析の検討、横浜市公害研究所報第 10 号(1985)
- 10) 藤川和浩 他、大気中の炭素成分(EC、OC)の挙動及び 他成分との関係 -日毎のデータ解析-、福岡県保健環境研究所年報第 35 号、p.93-97 (2008)

3.

- 1) 株式会社エイ・エム・シィ、問い合わせ日 2012 年 9 月
- 2) 厚生労働省、ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について、(2009)
- 3) 日本無機株式会社、HEPA フィルター説明書
- 4) 日本工業標準化調査会、JIS Z 8808 排ガス中のダスト濃度の測定方法、日本規格協会。(2006)
- 5) 本間克典、実用エアロゾルの計測と評価、技報堂出版、p118 (1990)
- 6) American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2001) Threshold Limit Values for chemical substances and Physical Agents-Biological Exposure Indices, Cincinnati. (2001)
- 7) 社団法人日本粉体工業技術協会編集塵の技術と装置、日刊工業新聞社、p21 (1997)

4.

- 1) 明星敏彦、防じんマスクのナノ粒子に対する捕集性能、J UOEH(産業医科大学雑誌) 33 (2):163-171、(2011)

5.

- 1) 中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター：ナノマテリアルの労働衛生対策報告書、(2008)
- 2) Tyndall, J. Royal Institution of Great Britain, *Proceedings*, 6:52. (1870)
- 3) Aitken, J., In *Collected Papers of John Aitken*. C. G. Knott (ed.), Cambridge University Press, London, p. 84., 1883-84
- 4) Green, H. L. and Watson, H. H., *Physical Methods for the Estimation of the Dust Hazard in Industry*, Medical Research Council, (1935)

- 5) Kethley, T. W., Gordon, M. T., Orr Jr., C., A Thermal Precipitator for Aerobacteriology, Science, 116 (3014): 368-369, (1952)
- 6) Creasey, J. M., Spherical Pseudomorphs in Aerosols of B. lactis aerogenes, Nature, 194, 603, (1962)
- 7) Paneth, F. A. and Rosenblum, C., Thermal Precipitation of Radioactive Substances, Nature, 139, 796-797, (1937)
- 8) Maynard, A. D., The Development of a New Thermophoretic Precipitator for Scanning Transmission Electron Microscope Analysis of Ultrafine Aerosol Particles, Aerosol Science and Technology, 23: 4, 521-533, (1995)
- 9) コベルコ科研、FE-TEMによるナノ領域分析技術、技術誌「こべるにくす」Vol.9 (2000)

E.結論

1. 現場対応型ナノ粒子測定用デジタル粉じん計 LD-5N2 の開発

23年度にデジタル粉じん計 LD-5 を改良してナノマテリアル測定用の測定器として作製したデジタル粉じん計 LD-5N をさらにナノマテリアル測定用に改良したデジタル粉じん計 LD-5N2 を作製し、行政がリスク評価検討会で決めたナノマテリアル規制対象物質である酸化チタン、ナノカーボンチューブ、カーボンブラック、フラーレン及び銀粒子の5種類の内、カーボンブラックを除いた4種類について、ナノマテリアル連続発生装置を用いて、各ナノ粒子に対する感度特性の基礎研究を行い、ナノマテリアルの測定が可能であることが確認されたデジタル粉じん計 LD-5N2 を開発した。そのデジタル粉じん計 LD-5N2 を用い、現在限られた専門機関でしか対応できないナノマテリアルの測定から脱却し、労働環境の管理レベルに応じた測定法及び評価法を確立するための、過去2年間の研究で得た知見と本年度の研究で得た成果を総合的に判断して、4種類のナノマテリアルについて「ナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理のためのフロー」を提案する。ただし、提案したフローは、作業環境管理のための測定フローとリスク評価のための測定フローに分けて提案する。

1.1 酸化チタン

1.1.1 作業環境管理のための測定フロー

- (1) 酸化チタンをナノ粒子（100nm、凝集体を含む）として取り扱う作業場の作業環境管理のための測定

NW-354 粉じん計と LD-5N2 を用いて作業環境測定（A 測定）を行う。NW-354 粉じん計と LD-5N2 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価値としては、NEDO の 0.6 (mg/m³) と NIOSH の 0.3 (mg/m³) がある。どちらの評価値もナノ粒子を対象とした

評価値であるが、最新の研究から導かれた濃度であることから、NEDO の 0.6 (mg/m³) を用いて判断することとした。作業環境管理のための測定フローを図 1 に示す。

作業環境測定の結果、第 1 管理区分の場合は、現状の作業環境を継続する。一方、第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合、酸化チタンは、その製造工程で使用目的に応じてシリコンやステアリン酸アルミニウムなどの表面処理が行われるため、酸化チタンといっても 100%酸化チタンではないので、酸化チタン中の純粋酸化チタンがどのくらい含有しているかを知るために捕集された酸化チタンの定量分析（黒鉛炉原子吸光法等）を行う。定量分析より求められた酸化チタンとしての濃度を用いて、測定濃度の補正を行い、再度作業環境測定の評価の見直しを行って、評価をやり直す。その結果が第 1 管理区分になった場合は、現状の作業環境を継続する。一方、再評価しても第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合は、速やかに管理区分に応じた環境改善対策を実施する。

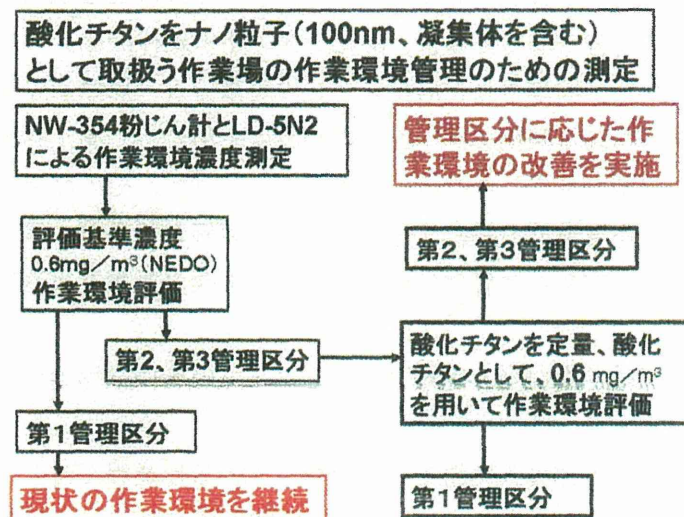


図 1 作業環境管理のための測定

(2) 酸化チタンを吸入性粉じんとして取り扱う作業場の作業環境管理のための測定
作業環境管理のための測定

NW-354 粉じん計と LD-5 を用いて作業環境測定 (A 測定) を行いう。NW-354 粉じん計と LD-5 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価値としては、ACGIH の 2.4 (mg/m³) と許容濃度の 1.0 (mg/m³) があるが、評価に用いる濃度として小さい方の濃度である許容濃度の 1.0 (mg/m³) を用いる。作業環境管理のための測定フローを図 2 に示す。

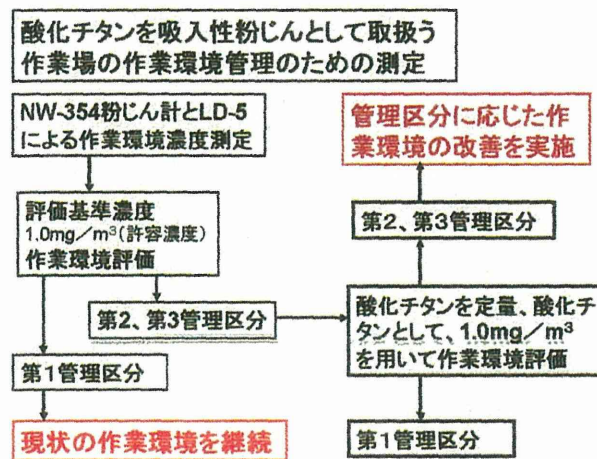


図2 作業環境管理のための測定フロー

作業環境測定の結果、第1管理区分の場合は、現状の作業環境を継続する。一方、第2管理区分及び第3管理区分になった場合、酸化チタン中の純粋酸化チタンがどのくらい含有しているかを知るために捕集された酸化チタンの定量分析（黒鉛炉原子吸光法等）を行う。定量分析より求められた酸化チタンとしての濃度を用いて、測定濃度の補正を行い、再度作業環境測定の評価の見直しを行って、評価のやり直す。その結果が第1管理区分になった場合は、現状の作業環境を継続する。一方、再評価しても第2管理区分及び第3管理区分になった場合は、速やかに管理区分に応じた環境改善対策を実施する。

3) 酸化チタンのナノ粒子及び吸入性粉じんが混在している作業場の作業環境管理のための測定

酸化チタンのナノ粒子及び吸入性粉じんが混在している作業場では、どちらを対象として測定をしたら良いかは、WPS等のナノ測定用に機器等を駆使して判断する必要があり、その判断を専門家に委ねることになる。そうしたことを避けるために、図3に示す様な作業環境管理のためのフローを提案した。図3に示す様に、そうした作業現場に、LD-5とLD-5N2を持ち込み、まず最初に併行測定を行う。併行測定を行った結果、(LD-5N2/LD-5)の値が、2以上の場合は、酸化チタンをナノ粒子として取り扱う作業場として作業環境管理のための測定を行う。逆に、2以下の場合は、酸化チタンを吸入性粉じんとして取り扱う作業場として作業環境管理のための測定を行う。

どちらかの作業場に決まった後は、決まった作業場の作業環境管理のフローに従った測定を行う。

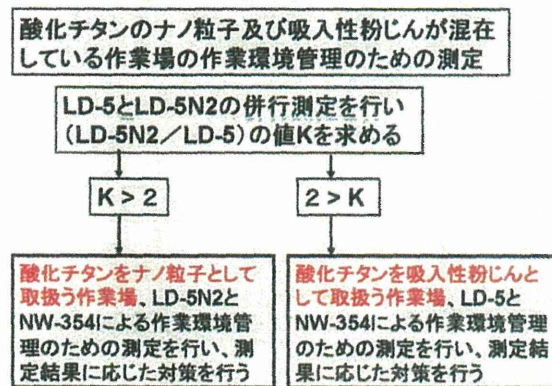


図3 作業環境管理のための測定フロー

1.1.2 リスク評価のための測定フロー

- (1) 酸化チタンをナノ粒子（100nm、凝集体を含む）として取り扱う作業場の
リスク評価のための測定

リスク評価のための測定フローを図4に示す。NWPS-254型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、NEDOの0.6 (mg/m³)とNIOSHの0.3 (mg/m³)がある。作業環境管理と同じ理由で、NEDOの0.6 (mg/m³)を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が0.6 (mg/m³)未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が0.6 (mg/m³)以上の場合、作業環境管理の時と同様に、酸化チタン中の純粋酸化チタンがどのくらい含有しているかを知るために捕集された酸化チタンの定量分析（黒鉛炉原子吸光法等）を行う。定量分析より求められた酸化チタンとしての濃度を0.6 (mg/m³)を用いて判断することで評価を行う。酸化チタンとしての濃度が0.6 (mg/m³)未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が0.6 (mg/m³)以上の場合、作業環境の改善を実施する。改善実施後は、個人サンプラーを用いた測定を行い、吸入性粉じん中の酸化チタンとしての濃度を、評価値0.6 (mg/m³)を用いて判断する。

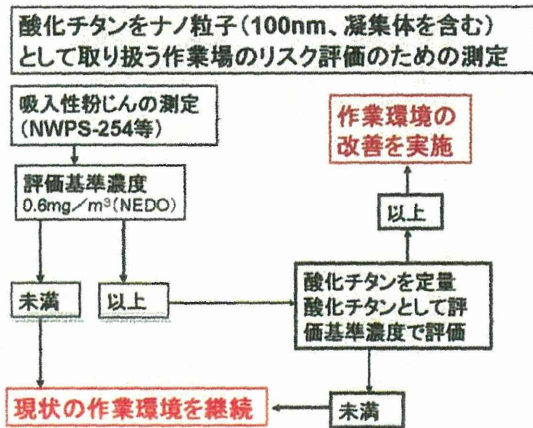


図4 リスク評価のための測定フロー

(2) 酸化チタン (100nm 以上) を吸入性粉じんとして取り扱う作業場のリスク評価のための測定

リスク評価のための測定フローを図5に示す。NWPS-254 型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と評価値と比較して判断する。評価値としては、許容濃度の 1.0 (mg/m³) と NIOSH の 2.4 (mg/m³) がある。作業環境管理の場合と同じ理由で、許容濃度の 1.0 (mg/m³) を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が 1.0 (mg/m³) 未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 1.0 (mg/m³) 以上の場合、酸化チタンをナノ粒子 (100nm、凝集体を含む) の場合と同様、捕集された酸化チタン中の純粋酸化チタンがどのくらい含有しているかを知るための定量分析を行う。定量分析より求められた酸化チタンとしての濃度を 1.0 (mg/m³) を用いて判断することで評価を行う。酸化チタンとしての濃度が 1.0 (mg/m³) 未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 1.0 (mg/m³) 以上の場合、作業環境の改善を実施する。改善実施後は、測定を行い、吸入性粉じん中の酸化チタンとしての濃度を、評価値 1.0 (mg/m³) を用いて判断する。

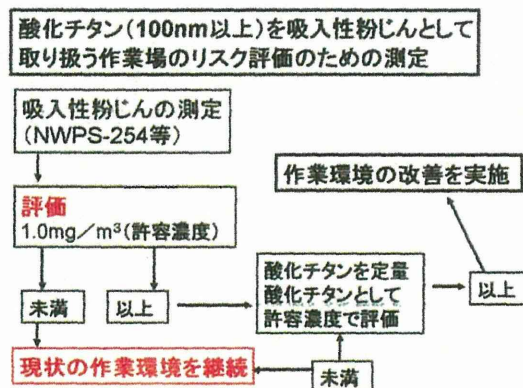


図5 リスク評価のための測定フロー

(3) ナノ酸化チタン (100nm、凝集体を含む) 及び酸化チタン (100nm 以上)
 が混在している作業場のリスク評価のための測定

リスク評価のための測定フローを図6に示す。NWPS-254型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、ナノ酸化チタン (100nm、凝集体を含む) として評価する場合と酸化チタン (100nm 以上) として評価する場合が考えられるが、リスクを考慮して、ナノ酸化チタン (100nm、凝集体を含む) として評価することとした。また、評価値としてNEDOの0.6 (mg/m³) とNIOSHの0.3 (mg/m³) があるが、ナノ酸化チタン測定との整合性を考慮して、NEDOの0.6 (mg/m³) を用いて判断することとした。

吸入性粉じんの測定値が0.6 (mg/m³) 未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が0.6 (mg/m³) 以上の場合、酸化チタンをナノ粒子 (100nm、凝集体を含む) の場合と同様、捕集された酸化チタン中の純粋な酸化チタンがどのくらい含有しているかを知るための定量分析を行う。定量分析より求められた酸化チタンとしての濃度を0.6 (mg/m³) を用いて評価を行う。酸化チタンとしての濃度が0.6 (mg/m³) 未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、酸化チタンとしての濃度が0.6 (mg/m³) 以上の場合、ナノ酸化チタン (100nm、凝集体を含む) が存在する作業環境か、酸化チタン (100nm 以上) が存在する作業環境かを判断するために、凝集式粒子計測器 (CPC)、走査型移動度粒径測定器 (WPS 等)、ナノサンプラー及びサーマルプレシピテーター等を用いて測定を行う。また、オープンフェースで捕集した粒子をFE-SEM等を用いて粒子の観察を行う。それらの測定結果を総合的に検討して、どちらの作業環境として作業環境管理を行うかを判断する。判断に関しては、今後、酸化チタンが混在する作業環境で、現在市販されている各種測定機を用いて測定を実施し、それらの結果を総合的に判断して、どの様な測定器を用いて測定し、その測定結果をどの評価値を用いて評価するか等について検討することとする。

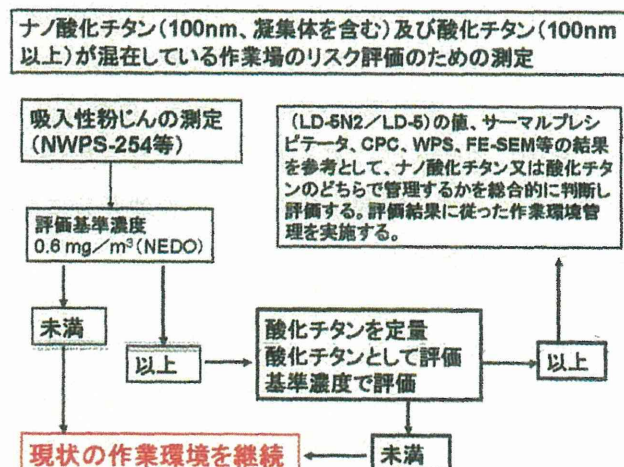


図6 リスク評価のための測定フロー

1.2 カーボンナノチューブ

(1) 作業環境管理のための測定フロー

カーボンナノチューブ (CNT) の実験では、デジタル粉じん計の計測値について、スリット中を通過する角度によって、計測値が異なる可能性が考えられ、デジタル粉じん計の計測値が安定的に検知しないことが示唆されたことから、CNT の濃度を正確に定量するために IMPROVE 法による炭素分析を行なう作業環境管理フローを追加し図7の様にフローを作成した。

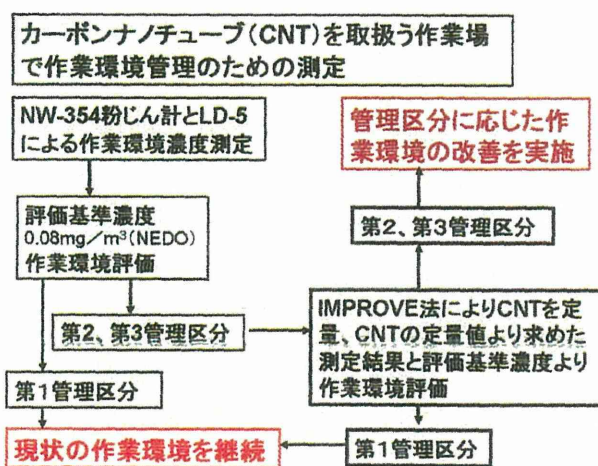


図7 作業環境管理のための測定フロー

NW-354 粉じん計と LD-5 を用いて作業環境測定 (A 測定) を行い、NW-354 粉じん計と LD-5 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価に用いる濃度としては、NEDO の 0.01 (mg/m^3) を用いる。作業環境測定の結果、第 1 管理区分の場合は、現状の作業環境を継続する。一方、第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合、捕集された粉じんの中に純粋の CNT がどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを IMPROVE 法による炭素定量分析を行い CNT の正確な濃度を求める。定量分析より求められた CNT としての濃度を用いて、測定濃度の補正を行い、再度作業環境測定の評価の見直しを行って、評価をやり直す。その結果が第 1 管理区分になった場合は、現状の作業環境を継続する。一方、再評価しても第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合は、速やかに管理区分に応じた環境改善対策を実施する。

(2) リスク評価のための測定フロー

リスク評価のための測定フローを図 8 に示す。NWPS-254 型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、作業環境管理と同様 NEDO の 0.01 (mg/m^3) を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が 0.01 (mg/m^3) 未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値

が 0.01 (mg/m³) 以上の場合、作業環境管理の時と同様に、捕集された粉じんの中に純粋の CNT がどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを IMPROVE 法による炭素定量分析を行い CNT の正確な濃度を求める。定量分析より求められた CNT の濃度を 0.01 (mg/m³) を用いて判断することで評価を行う。CNT としての濃度が 0.01 (mg/m³) 未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.01 (mg/m³) 以上の場合、WPS、FE-SEM 等を用いた測定を行う。さらに、バックグラウンドとしての CNT の濃度を知るために、屋外で NW-254 による測定を行い、それらの結果を総合的に判断して評価を行う。その結果に応じた作業環境改善を実施する。

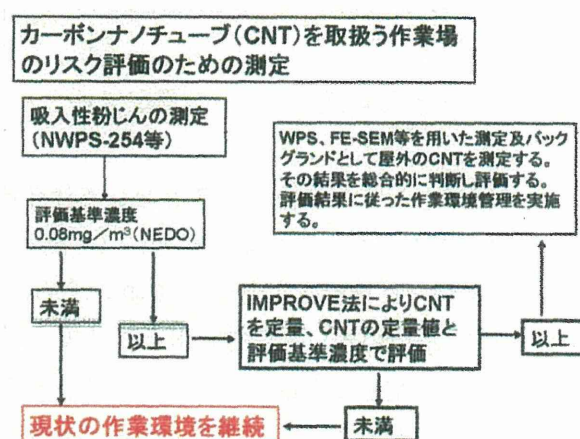


図8 リスク評価のための測定フロー

1.3 フラーレン

(1) 作業環境管理のための測定フロー

フルーレンの実験では、粒度分布と FE-SEM による観察結果から粒径 0.05~3.00 μm の広い範囲で粒度分布が広がっていたことが示唆され、その形状は環境ナノ粒子に類似していることなどから、CNT 同様、IMPROVE 法による炭素分析がバックグラウンドとの判別に有効であると考えられた。一方でデジタル粉じん計の計測値では、LD-5N2 が常に高い値となったが、凝集体の存在から LD-5 もカウントを示していた。その感度比や、NIOSH によって提案されている許容曝露濃度の値から作業環境管理フローを検討し、図9に示す作業環境管理フローを作成した。

図9に示す様に、LD-5 と LD-5N2 を持ち込み、まず最初に併行測定を行う。併行測定を行った結果、(LD-5N2/LD-5) の値が、2 以上の場合には、フルーレンをナノ粒子として取り扱う作業場として作業環境管理のための測定を行う。逆に、2 以下の場合には、フルーレンをフルーレンの凝集体を多く含んだ吸入性粉じんとして取り扱う作業場として作業環境管理のための測定を行う。どちらかの作業場に決まった後は、決まった作業場の作業環境管理のフローに従った測定を行う。