

2. 環境ナノ粒子としてのカーボンブラックの元素状炭素 (EC) の定量分析

2.1 目的

ナノ粒子が飛散する作業環境測定において、測定対象物質として検討されているカーボンブラックは、ディーゼル車やガソリン車等の移動発生源からも排出されている。そこで、カーボンブラックを取扱う作業現場において、環境ナノ粒子と工業ナノ粒子を区別するためには、バックグラウンドとしてどの程度カーボンブラックが環境ナノ粒子として存在、または発生しているのか把握する必要がある。

そこで、都内道路沿道でナノアンダーセンサンプラーを用いて測定を行い、カーボンアナライザーを用いて炭素(EC)分析を行った。なお、分析実験は埼玉県鴻巣市にある埼玉県環境国際センターにて行った。

2.2 分析方法 (IMPROVE 法)¹⁾

2.2.1 大気中の炭素成分について

環境大気中の粒子状物質の主要成分である炭素成分は、図 2.1 のように、無機炭素と有機炭素(Organic Carbon、以下 OC と略す)に大別され、無機炭素はさらに元素状炭素 (Elemental Carbon、以下 EC と略す)および炭酸塩炭素 (Carbonate Carbon、以下 CC と略す)の 3 種類に分けられる。

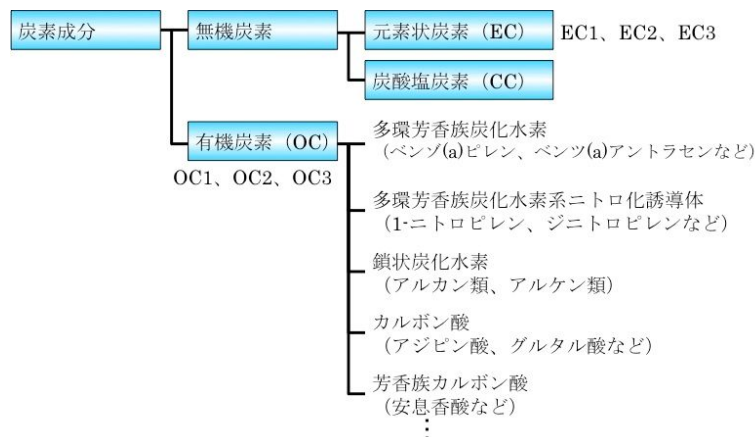


図 2.1 環境大気中の炭素成分

EC は、炭化水素が高温で不完全燃焼する際などに生成する。人間の目には黒く見え、光を吸収することから、黒色炭素 (ブラック・カーボン) と呼ばれ、主にボイラーやエンジンなどでの化石燃料の燃焼によって排出される。中でも、ディーゼル排気由来の粒子、DEP (Diesel Exhaust Particles) には、“黒煙”や“煤 (すす)”という言葉からもわかるように、元素状炭素が多く含まれている。また、CC は炭酸イオン (CO_3^{2-}) に含まれる炭素で、土壌に含まれる炭酸カルシウムなどが CC に属す。通常の大気環境では、この CC が含まれる割合は極めて小さい。

一方、OC は有機物に含まれる炭素を指す。OC の由来は様々で、発生源から直接排出さ

れる一次生成粒子だけでなく、大気中での反応などにより、気体の揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOC）が凝縮して粒子化したり、元々浮遊している粒子に吸着したりしてできる二次生成粒子もある。一次生成粒子には、EC と共存してボイラーやエンジンから排出される粒子や、森林火災やたき火の煙のような OC が主体のものなどがある。これらに含まれる代表的な物質には、多環芳香族炭化水素とそのニトロ化誘導体、半揮発性の鎖状炭化水素などがある。これに対して二次生成粒子には、自動車排ガスに含まれる炭化水素が光化学反応により粒子となるものがあり、これが光化学スモッグを構成するものの1つとなっている。このような二次生成粒子に含まれる代表的な物質には、カルボン酸や芳香族カルボン酸などがある。

2.2.2 炭素成分分析法^{2),3)}

炭素成分を OC と EC に区別して分析するには、熱二酸化マンガン酸化法（Thermal Manganese dioxide Oxidation method、以下 TMO 法と略す。）あるいは熱分離熱分解補正法（Thermal volatilization pyrolysis correction method）が一般に適用されており、後者は米国で IMPROVE（Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments）や STN（Speciation Trend Network）が採用していることから、IMPROVE 法と呼ばれる。IMPROVE 法は環境大気試料の炭素成分分析に広く適用されている。

TMO 法ではクラファイト微粒子の酸化特性に因んで、二酸化マンガンによって 525°C までは酸化されない炭素成分が EC と定義されている。一方、IMPROVE 法（熱分離熱分解補正法）では EC が光を吸収する性質に着目して、吸光に関わる炭素成分が EC とされ、ヘリウム(He)雰囲気中で分析試料を加熱して OC を揮発分離する過程で、熱分解して炭化する量を試料の吸光率変化をモニターして補正する。この補正法には、試料のレーザー光反射率または透過率によるものがあり、それぞれ TOR（Thermal Optical Reflectance）、及び TOT（Thermal Optical Transmittance）と呼ばれる。両者の結果を比較すると、TOT の方が炭化による補正量は多くなる。これは、試料フィルター内部で炭化する成分のためとされている。本実験で用いた方法は TOR 法である。

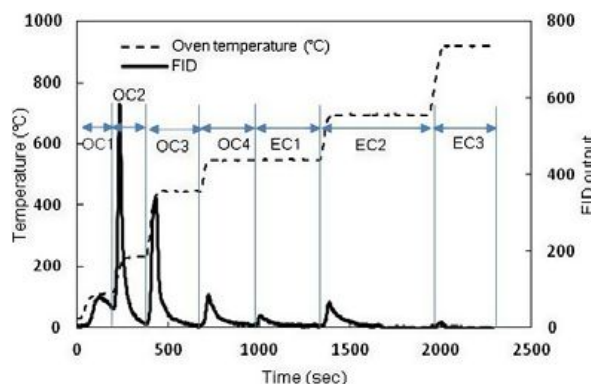
2.2.3 測定原理^{4),5),6)}

一般に熱分離法では、炭素成分を異なる温度と酸化雰囲気で粒子状物質試料から遊離させることによって OC と EC を分別して測定する。これは He 雰囲気中に置かれた試料から有機物を低温度で揮発分離でき、EC は同時に酸化も分離もされないという仮定に基づいている。実際には加熱分離の過程で有機物が熱分解炭化されるので、測定中の熱分解量を補正する必要がある。ここで示す方法では、OC と EC を異なる温度と分析雰囲気を選択的に酸化して、それぞれの炭素量を定量するとともに、レーザー光の反射率あるいは透過率の変化をモニターすることによって熱分解量を補正する。表 2.1 に炭素フラクションと測定条件を示す。

表 2.1 炭素フラクションと測定条件

| 炭素フラクション | 測定条件 | |
|----------|---------|------------------------|
| | 設定温度[] | 分析雰囲気 |
| OC1 | 120 | He |
| OC2 | 240 | He |
| OC3 | 450 | He |
| OC4 | 550 | He |
| EC1 | 550 | 98%He+2%O ₂ |
| EC2 | 700 | 98%He+2%O ₂ |
| EC3 | 800 | 98%He+2%O ₂ |

炭素フラクションは、加熱温度を変えて試料を燃焼させることにより、炭素を結晶構造に応じてだまかに分離したもので、OCはOC1~OC4、ECはEC1~EC3にそれぞれ区分される。EC1は低温での不完全燃焼成分であり、EC2、EC3は高温における不完全燃焼のカス-粒子化、凝集により生成するとされている。酸素を添加するまではOCが検出され、酸素を添加してからは550°Cで結晶化度の低い炭素(EC1)が検出され、700°Cではグラファイト構造をとる炭素が燃焼する(EC2)。更に高温で、緻密なグラファイト構造からなる炭素が燃焼する(EC3)とされている。図 2.2 にカーボンアナライザによる炭素分析チャート例を示す。



OC1~OC4はヘリウム気流下であり、揮発した有機性炭素(OC)が観察される。

一部のOCは炭化され、酸素が添加されるプログラムの後半で主にEC1として観察される。一般大気ではこの炭化生成物によりECを実際より多く見積もることを除外するために、試料にレーザー光を照射して光の透過や反射が低下した分に相当する炭素分をECの測定値から補正する。MWCNTはグラファイト構造を持ち、燃えにくいので、高温で燃えるEC、特に表 2.1のEC3を指標としてMWCNTが測定できる。繊維径が異なる(=層数の異なる)MWCNTの燃焼のパターンは図 2.3のようになる。

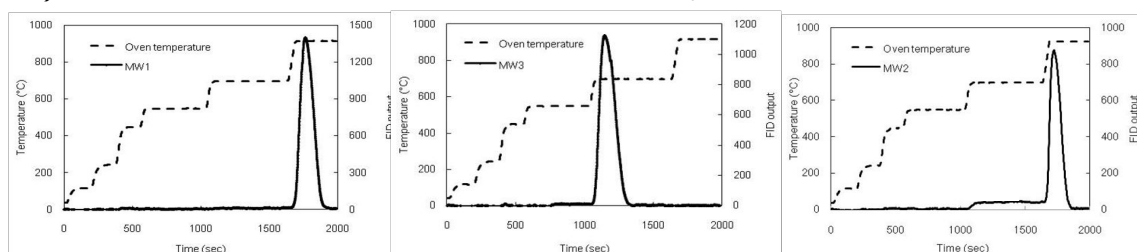


図 2.3 MWCNTの外径が燃焼温度へ与える影響
(左から 外径>100nm、 外径<20nm、 外径 20-100nm)

外径が 100 nm 以上になるような MWCNT は、その 90%以上が EC3 の温度で燃焼する(図 2.3)。それに対してグラフェン層が数層であるような外径が 20 nm 以下の MWCNT

は90%以上がEC2として観察される(図2.3)。中間の太さ(およそ20~100 nm)のMWCNTは、EC2とEC3の和として観察されるが、ピークの形は二山になることもあり、ピークの形状はCNTにより異なる(図2.3)。一方、大気中に存在する炭素成分は燃焼生成物由来であり、燃焼温度等の違いから、結晶性の異なる炭素からなると考えられている。炭素分析では、非晶質なECはEC1で検出され、結晶性のECはEC2で検出されると言われている。EC3は図2.3に示すように大気中の存在量が少ないため、MWCNT測定時にバックグラウンド炭素の影響をあまり受けないと考えられる。

更に、粒径分布で考えると、MWCNTは凝集して存在する可能性が高いため、多くの場合、ミクロンサイズにEC2あるいはEC3が検出される。一方、大気中の炭素は一般的にサブミクロンサイズ粒子に多く検出される。従って、EC2+EC3の定量と、EC2+EC3の粒度分布を考慮することで、MWCNTの存在を確認することができる。

熱分解の寄与を補正するために、分析器の光学部分(He-Neレーザーと光検出器)では、レーザー光を試料に照射し、試料からの反射及び試料を透過するレーザー光強度を連続してモニターする。反射または透過するレーザー光強度は、主に試料上のEC量によって変化する。OCの熱分解が起こりECが増加し始めると、レーザー光の吸収が増加し、反射光も透過光も減少する。逆にECが遊離し始めると、反射光も透過光も増加し始める。測定開始時の反射または透過するレーザー光強度(初期値)から、熱分解によってレーザー光強度が減少した後、分析雰囲気中に酸素が加えられると、ECの遊離に伴って増加し始め、再び初期値に戻る時点(分割時間)が見られる。この分割時間までのECの発生分をOCの熱分解量と同等と見なし、ECから差し引くとともにOCに加えて補正する。

2.3 環境ナノ粒子測定

2.3.1 測定場所

環境ナノ粒子はディーゼル車やガソリン車等の排ガス由来であると考えられていることから、測定位置は55号館S棟脇明治通り横を選定した。図2.4に測定位置の概略図を、図2.5に測定状況を示す。



図 2.4 測定位置概略図



図 2.5 測定状況

2.3.2 測定及び分析方法

ナノサンプラーに恒量済のフィルターをセットし、ポンプ(OSP 90W)で40L/minで吸引した。測定時間は24時間で、測定日は11月29日、11月30日、12月3日、12月7日、12月10日、12月11日の6日間である。測定日については、恒量値がとれなかったり、埼玉県環境国際センターでのカーボンアナライザーの使用が限られていたりといった理由により、6日間のみでの測定となった。測定日を含む11月28日～12月11日の気象情報を表2.2に示す。

測定後、フィルターを秤量して質量濃度を算出し、埼玉県環境国際センターにて、カーボンアナライザーを用いて分析を行った。

表 2.2 11月28日～12月11日の気象情報⁷⁾

| 日付 | 平均気温 | 湿度 % | 風向 | 平均風速 m/s | 天気概況 |
|--------|------|------|-------|----------|------|
| 11月28日 | 7.2 | 58 | 北西 | 1.8 | 雨のち曇 |
| 11月29日 | 10.1 | 65 | 北西 | 1.7 | 曇一時雨 |
| 11月30日 | 10.5 | 74 | 北北西 | 2.4 | 曇 |
| 12月1日 | 7.3 | 68 | 北 | 2.5 | 雨のち晴 |
| 12月2日 | 5.6 | 55 | 北北東 | 2.6 | 晴のち雨 |
| 12月3日 | 6.7 | 76 | 北北西 | 3.6 | 曇時々雨 |
| 12月4日 | 9.9 | 72 | 北北西 | 2.5 | 雨のち晴 |
| 12月5日 | 9.8 | 50 | 北西～南東 | 2.4 | 晴時々曇 |
| 12月6日 | 11.9 | 44 | 西 | 4.6 | 晴 |
| 12月7日 | 8.4 | 43 | 北西 | 2.6 | 晴 |
| 12月8日 | 9.3 | 42 | 西北西 | 3.6 | 晴 |
| 12月9日 | 6.6 | 33 | 西南西 | 4.2 | 晴 |
| 12月10日 | 5.4 | 36 | 北西 | 2.7 | 晴 |
| 12月11日 | 6.7 | 35 | 西北西 | 1.6 | 晴 |

2.3.3 測定条件

測定条件を表2.2に、ナノサンプラーで使用したフィルターを表2.3に、測定前のフィルター表面を図2.6に、測定後の粒子が捕集されたA～D層及びF層表面をそれぞれ図2.7から2.11に示す。また、E層でPM0.1を捕集したSUS繊維カートリッジの測定前後の様子を図2.12及び図2.13に示す。ナノサンプラーのA層～D層では、図5.3.3から図5.3.5のように、粒子はフィルター上にスポット状に捕集される。ここで捕集粒子の炭素分析に用いたカーボンアナライザーは、フィルター上に照射したレーザー光の反射率を用いて炭素量を補正するため、炭素粒子がフィルター上に一律に捕集されている必要がある。そこで、A層～D層はT60A20、E層にはPM0.1捕集専用カートリッジを設置して粒子全量の重量分析のみを行い、F層には粒子が一律に捕集されるので、石英繊維フィルターを設置して重量分析の他、炭素成分を分析することとした。

表 2.3 測定条件

| | |
|--------|----------|
| 測定時間 | 24 時間 |
| 流量 | 40 L/min |
| フィルター径 | 55mm |

表 2.4 ナノサンプラーで使用したフィルター

| | | |
|-----|-----------------------|-------------------|
| A 層 | 10 μm 以上 | T60A20 |
| B 層 | 10~2.5 μm | |
| C 層 | 2.5~1.0 μm | |
| D 層 | 1.0~0.5 μm | |
| E 層 | 0.5~0.1 μm | 専用カートリッジ (SUS 繊維) |
| F 層 | 0,1 μm 以下 | 石英繊維フィルター |



図 2.6 捕集フィルター
(粒子捕集前)

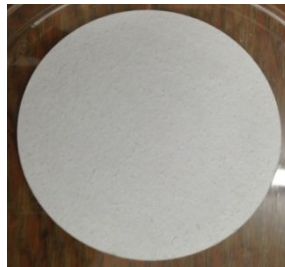


図 2.7 粒子捕集後
の A 層表面

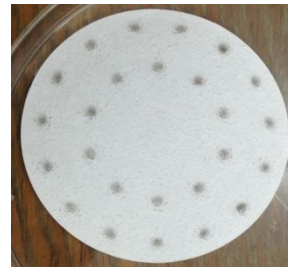


図 2.8 粒子捕集後
の B 層表面

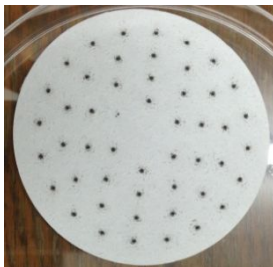


図 2.9 粒子捕集後
の C 層表面



図 2.10 粒子捕集後
の D 層表面

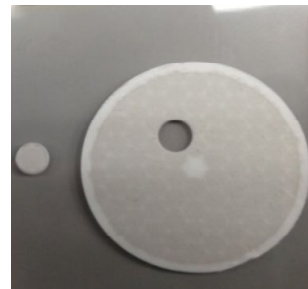


図 2.11 粒子捕集後
の F 層表面



図 2.12 粒子捕集前の
SUS 繊維カートリッジ



図 2.13 粒子捕集後の
SUS 繊維カートリッジ

2.4 分析結果

ナノサンプラーの各層において、式 2.1 を用いて捕集量を算出し、式 2.2 より質量濃度を算出した。

$$\text{捕集量}[\text{mg}] = (\text{測定後フィルター重量}[\text{mg}]) - (\text{フィルター恒量値}[\text{mg}]) \quad \dots(2.1)$$

$$\text{質量濃度}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{捕集量}[\text{mg}] \times 1000[\mu\text{g}/\text{mg}]}{40[\text{L}/\text{min}] \times 144[\text{min}] \times 10^{-3}[\text{m}^3/\text{L}]} \quad \dots(2.2)$$

また、カーボンアナライザーより検出された単位面積当たりの炭素濃度 $[\mu\text{gC}/\text{cm}^2]$ を以下の式 2.3 より炭素の質量濃度に換算した。なお、フィルター面積は $88.25[\text{cm}^2]$ 、質量濃度換算値は $1.2[\mu\text{g}/\mu\text{gC}]^8$ を使用した。

$$\text{質量濃度}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{炭素濃度}[\mu\text{gC}/\text{cm}^2] \times 88.25[\text{cm}^2]}{40[\text{L}/\text{min}] \times 144[\text{min}] \times 10^{-3}[\text{m}^3/\text{L}]} \times 1.2[\mu\text{g}/\mu\text{gC}] \quad \dots(2.3)$$

D層～F層における値の積算値をPM1.0、F層における値をPM0.1とし、算出したPM1.0の質量濃度とPM0.1の質量濃度の比較結果を図 2.14 に、またそれぞれの質量濃度及びPM0.1のPM1.0に対する含有割合を表 2.5 に示す。なお、12月7日、11日はF層の分析のみを行ったため、PM1.0の質量濃度は算出していない。

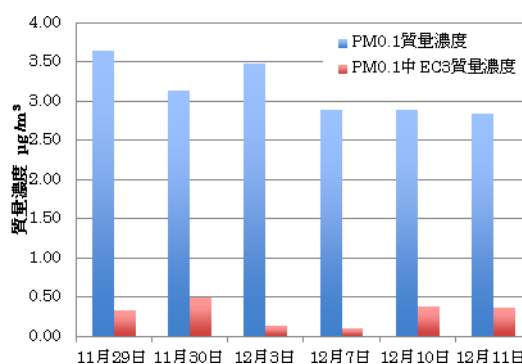


図 2.14 PM1 の質量濃度と PM0.1 の質量濃度の比較結果

表 2.5 質量濃度及び PM0.1 の PM1.0 に対する含有割合

| | PM1.0 質量濃度 $[\mu\text{g}]$ | PM0.1 質量濃度 $[\mu\text{g}]$ | 含有割合 $[\%]$ |
|--------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| 11月29日 | 33.27 | 3.65 | 10.96 |
| 11月30日 | 20.79 | 3.13 | 15.03 |
| 12月3日 | 12.50 | 3.47 | 27.78 |
| 12月7日 | | 2.89 | |
| 12月10日 | 10.40 | 2.89 | 27.83 |
| 12月11日 | | 2.85 | |

PM0.1の質量濃度とPM0.1中EC3質量濃度の比較結果を図 2.15 に、PM0.1中EC3質量濃度及びPM0.1質量濃度に対する含有割合を表 2.6 に示す。

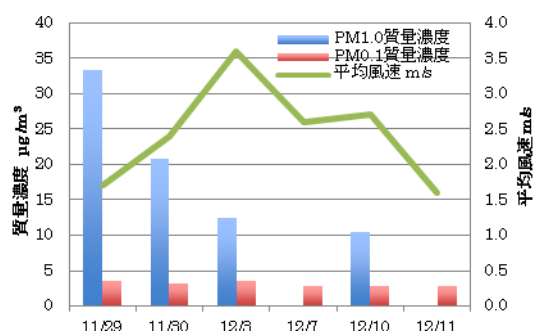


図 2.15 PM0.1 の質量濃度と EC3 質量濃度の比較結果

表 2.6 PM0.1 中 EC3 質量濃度と含有割合

| | EC3 質量濃度[µg] | 含有割合[%] |
|--------|--------------|---------|
| 11月29日 | 0.33 | 9.08 |
| 11月30日 | 0.50 | 15.88 |
| 12月3日 | 0.13 | 3.71 |
| 12月7日 | 0.09 | 3.18 |
| 12月10日 | 0.39 | 13.34 |
| 12月11日 | 0.37 | 12.92 |

PM1.0とPM0.1におけるOC1～EC3の平均炭素分布の比較結果を図2.16に示す。なお、PM1.0中のEC3質量濃度は11月29日、30日、12月10日の3日間、ナノサンプラーと併行測定させたPM1.0捕集用サイクロン型分粒装置(25mm径フィルター、流量16.7L/min)で測定したものであり、捕集機構や測定条件が異なるため、参考値とする。PM1.0及びPM0.1のOC1～EC3質量濃度及びその平均値をそれぞれ表2.7及び表2.8に示す。

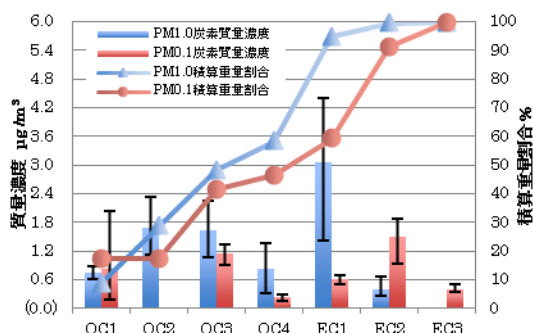


図 2.16 PM1.0 と PM0.1 における OC1～EC3 の平均炭素分布の比較結果

表 2.7 PM1.0 中の OC1～EC3 質量濃度及び平均値

| | 質量濃度[µg] | | | 平均質量濃度[µg] | 積算重量割合[%] |
|-----|----------|--------|--------|------------|-----------|
| | 11月29日 | 11月30日 | 12月10日 | | |
| OC1 | 0.87 | 0.76 | 0.60 | 0.74 | 8.86 |
| OC2 | 2.32 | 1.61 | 1.13 | 1.69 | 28.94 |
| OC3 | 2.26 | 1.59 | 1.06 | 1.64 | 48.42 |
| OC4 | 1.36 | 0.83 | 0.32 | 0.84 | 58.39 |
| EC1 | 4.40 | 3.36 | 1.43 | 3.06 | 94.86 |
| EC2 | 0.25 | 0.30 | 0.66 | 0.41 | 99.70 |
| EC3 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 100.00 |

表 2.8 PM0.1 中の OC1～EC3 質量濃度及び平均値

| | 質量濃度[μg] | | | 平均質量濃度[μg] | 積算重量割合[%] |
|-----|-----------------------|--------|--------|-------------------------|-----------|
| | 11月29日 | 11月30日 | 12月10日 | | |
| OC1 | 0.26 | 0.18 | 2.02 | 0.82 | 17.44 |
| OC2 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 17.44 |
| OC3 | 1.32 | 1.18 | 0.92 | 1.14 | 41.64 |
| OC4 | 0.29 | 0.17 | N.D. | 0.23 | 46.52 |
| EC1 | 0.70 | 0.63 | 0.50 | 0.61 | 59.40 |
| EC2 | 1.88 | 1.71 | 0.94 | 1.51 | 91.41 |
| EC3 | 0.33 | 0.50 | 0.39 | 0.40 | 100.00 |

N.D. = Not Detected

2.5 考察

測定後のフィルター表面は、図 2.7～2.11 でもわかるとおり、ナノサンプラーの捕集機構上、 $2.5\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒子は小さなスポット状に捕集される。この捕集機構から、ナノサンプラーによって捕集された $2.5\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒子は、カーボンアナライザーで炭素分析することができない。さらに、FE-SEM 観察用のニュークリポアフィルターのような極めて薄いフィルターの設置は、ろ紙台で固定することができないため、ナノサンプラーは T60A20 による重量分析用としての使用が望ましいと考える。

図 2.14 より、PM1.0 の質量濃度は 11 月 29 日～12 月 10 日にかけて減少し続ける傾向が見られたが、PM0.1 の質量濃度は終始安定していたため、PM1.0 中の PM0.1 の含有割合が大きくなったと考えられる。このことから、環境ナノ粒子の挙動は、大気中に存在する他の粗大粒子とは異なる可能性が考えられる。また、11 月 28 日～12 月 3 日の雨の影響と風速の増加に伴って、PM1.0 の質量濃度が減少している傾向がみられることから、PM1.0 の粒子は天気と空気の流れに依存しやすいと考えられる。一方、PM0.1 の粒子は空気動力学径が PM1.0 に比べ小さく、大気中を拡散しやすいため、風速の影響が少なかったと考えられる。また、特に環境ナノ粒子の多くはディーゼルエンジンの不完全燃焼やガソリン車のエンジンの燃焼等に由来するため、その日の交通量などの影響の方が大きいと考えられる。

一方、図 2.15 から PM0.1 の質量濃度と PM0.1 中の EC3 の質量濃度との間の相関は小さいようであった。表 2.6 より、12 月 3 日と 7 日を除くと、PM0.1 の中に EC3 が約 9～16% 前後で含まれていたと考えられるが、PM0.1 中にはカーボンブラック以外にも金属粒子等も含まれているため、PM0.1 の質量濃度にカーボンブラックの変動が与える影響が相対して小さくなったことが考えられる。さらに今後 PM0.1 の定性・定量分析を行なうことにより、炭素成分以外の成分の挙動の調査が必要と考える。

図 2.16 及び表 2.7 より PM1.0 中の全炭素量の 50%以上が有機炭素 OC であり、元素炭素 EC では 550 で検出される EC1 が比較的高いため、EC1 で検出される灯油ボイラー粉じんやコークス炉粉じんのよう粉じんが多く含まれていたと考えられる⁹⁾。一方、PM0.1 における炭素分布は PM1.0 の分布と異なり、EC1～EC3 が多く検出され、PM1.0 に比べ、燃焼しにくい成分が多いことが考えられる。表 5.4.4 より、EC3 は全炭素量に対し、

約 9%を占めていた。今回の測定時間は 24 時間であったことから、測定できる十分な重量が捕集できたが、実際の作業環境測定では 60 分の測定であるので作業由来のカーボンブラックもしくは同様に EC3 として検出される CNT やフラーレンが発生していても、バックグラウンドとして、測定値に影響はほぼ与えないと考えられる。

また、EC は冬期に増加し、OC は春期に増加する傾向があるという報告例¹⁰⁾もあることから、今後も環境ナノ粒子は長期的に観測し、その大気中における動態を調査していくことが必要である。

2.6 総括

大気中に存在するディーゼル車やガソリン車等による排出ガス由来のカーボンブラックの質量濃度を測定した結果、24 時間の測定で PM1.0 中の質量濃度に対し、PM0.1 は最大で 27.83%を占めたが、互いに相関性がみられず、PM1.0 の質量濃度は天気と風速に影響されるものの、PM0.1 は影響されない傾向が見られた。さらに PM0.1 は全質量濃度に対して EC3 の質量濃度も相関性が見られず、炭素成分以外の粒子濃度の変動が関わっている可能性が考えられた。

炭素成分の分布については、PM1.0 中には有機炭素 OC が多く、PM0.1 中には元素状炭素 EC が多いという結果が得られ、PM0.1 は PM1.0 よりも燃焼しにくい成分であることが考えられる。

実際の作業環境測定では、今回の測定よりも極めて短時間で行われるために、大気中に存在する環境ナノ粒子はカーボンブラックや CNT、フラーレンの炭素分析において与える影響は極めて小さいと考えられる。

3. ナノ材料に対するバグフィルター及び HEPA フィルターの捕集特性

3.1 バグフィルターについて

3.1.1 概要

バグフィルターは集塵機に取り付ける袋状のフィルターであり、このフィルターを用いた方式の集じん機を指すこともある。それぞれを図 3.1 及び図 3.2 に示す。

バグフィルターのろ過材には、ろ布と呼ばれる織布や不織布が用いられる。ろ過集塵装置に流入した粉じんは、ろ過材に捕集され、次第にろ布面に薄い粉じん膜を形成する。ろ布面に最初に形成される粉じん層は一次付着層または初層と呼ばれる。それ以降の粉じん捕集はこの第 1 次付着層のろ過作用によって行われるため、集じん率はほぼ 100%になる。



図 3.1 バグフィルター

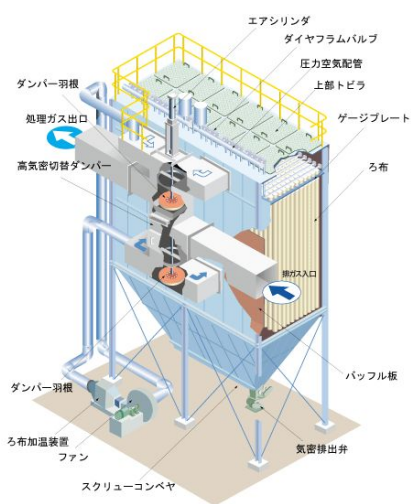


図 3.2 バグフィルター集じん機

3.1.2 種類

バグフィルターで採用されている繊維は 10 種類以上あり、それぞれ材質上の特徴がある。ポリエステルは一般に最も多く、あらゆる分野で使用されているが、高温、高湿度下での加水分解とアルカリガスに注意しなければならない。ポリプロピレンは耐酸、耐アルカリ共に優れており、90 以下の排ガス処理に適している。アクリルは高温、耐酸性に優れ、加水分解しない。耐熱ナイロンとポリイミドは 190 以下の排ガス処理に適しているが、酸性ガスに劣化する。PPS は耐薬品性に優れているが、酸化剤や臭素に劣化する。ガラスは耐熱性に優れている。PTFE は耐熱性、耐薬品性に最も優れており、ダスト剥離も良い。これらの中から使用状況に合ったものを選んで使用される。

3.1.3 捕集原理

粉じん粒子は慣性力や、さえぎり、拡散、沈降などの作用によってろ過材に捕集され、次第にろ布面に薄い粉じん膜を形成する。その後、このろ過材上に堆積した粒子間の隙間に「ふるい効果」で捕集されるため、捕集効率は粒子径によらず非常に高い。ただし気流の流通抵抗が大きくなるので、圧力損失は時間とともに増加する。そこで振動や清浄空気の吹き付け等によって粉じん層の払い落としが行われる。

ろ布表面に一次付着層が形成されると、適正なる過速度であれば粒子径やダスト負荷に影響されずほぼ 100%と高い効率で分離できるが、払い落とし直後は一次付着層の一部が剥離するため、捕集粉じんの一部が再飛散して処理空气中に混ざったり、一次付着層の一部

を失って集じん率を低下させるおそれがある。ろ過集じんにおける圧力損失は一般に、100～200mmH₂O で運転され、最高 200mmH₂O 以上にならないよう払い落としが行われる。

処理流量をろ布の有効ろ過面積で割った値を見掛ける過速度という。この速度が小さいほどより確実なダスト剥離が可能である。見掛ける過速度は処理対象となるばい煙の性状、特にダスト径、フィルター形状などによって異なるが、大体 0.3cm/s～10cm/s の範囲で、ろ布自体の空隙率の小さい織布では小さく、空隙率の大きなフェルトでは大きくとられる。しかし、大防法の排出規制の強化に伴い、低ろ過速度となる傾向にある。一般に、織布を用いる場合は、見掛ける過速度は 2cm/s 前後にとられる。また、不織布では、空隙率が大きいので 4～7cm/s にとられるが、ダストの一部がろ過材の中に捕集されるので、ダストの性状を考慮する必要がある。ろ布自体の空隙率は、織布で 30～40%、不織布では 70～80% である。このため、不織布では織布よりもろ過速度が大きくとれる。しかし、不織布ではろ布内にダストが侵入して、空隙率が小さくなる傾向がある。

3.2 HEPA フィルターについて

3.2.1 概要

HEPA フィルターとは、空気清浄が求められる分野で使用される高性能フィルターで、High Efficiency Particulate Air Filter の略である。その外観を図 3.3、内部を図 3.4(a)及び図 3.4(b)に示す。素材は直径 110μm 以下のガラス繊維のろ紙でできており、JIS 規格で「定格風量で粒径が 0.3μm の粒子に対して 99.97%以上の粒子捕集率をもち、かつ初期圧力損失が 245Pa 以下の性能を持つエアフィルター」と規定されている。

HEPA フィルターはクリーンルームやクリーンブース用の精密空調機器、製造装置の組込み用のファンユニットに使われ、クリーン度クラス 100、10,000 までに対応し、高いクリーン度を要求されるような半導体や液晶、医薬品や食品などに適している。また空気清浄機やエアコンなどの家庭の排気フィルターとしても搭載されている。HEPA フィルターより捕集率の高い ULPA フィルターもある。



図 3.3 HEPA フィルター



図 3.4(a) 上方から見た
HEPA フィルター内部



図 3.4(b) 正面から見た
HEPA フィルター内部

3.2.2 捕集原理

エアフィルターは表面だけでなく内部にある一本一本の繊維を捕集する。エアフィルターの捕集効率に関する因子としては、フィルターの構造、粒子の特徴、流入速度がある。

フィルターの構造としては、繊維の太さ、充填密度、充填状態、繊維の荷電状態などが重要となり、粒子の特徴としては、粒子の粒径、形状、荷電状態などが重要となる。

エアフィルターの粒子捕集効果としては、慣性効果、さえぎり効果、拡散効果、沈降効果がある。慣性効果では気流の流れに乗った粒子がファイバーに接近した際に、自らの慣性によって気流から外れ、ファイバーに衝突して捕集される。さえぎり効果では直進する気流と粒子をさえぎるようにしてあるファイバーに粒子が触れて捕集される。拡散効果は、粒子が空気の流れに関係なくランダムな動きをしてファイバーに触れることにより捕集される。粒子径によりそれぞれの効果の効率は変わり、粒子径の小さな粒子に対しては拡散効果が主となり捕集し、粒子径の大きな粒子に対してはさえぎり効果と慣性効果が主となって捕集する。これらの捕集効果では 0.3 μm 粒子が最も捕集しづらい粒子とされていたが、今日では 0.2~0.3 μm に最下点があるとされている。

3.3 バグフィルター捕集効率実験

3.3.1 実験目的

二酸化チタンのナノ粒子は、厚生労働省にてリスク評価対象候補物質に定められた物質の一つである。そこで、ナノ粒子に対するバグフィルターの捕集効率の情報が無い現状を踏まえて、ナノ粒子に対するバグフィルターの捕集効率を求めるため、二酸化チタンのナノ粒子を用いて捕集効率を検証することを目的として実験を行った。

3.3.2 試験試料及びバグフィルター¹⁾

本実験では、試験試料として日本エアロゾル株式会社製で平均粒径 50nm の二酸化チタンナノ粒子 TiO₂-4 を使用した。さらに、NANO AEROSOL GENERATOR を用いて実験を行う際に使用した関東化学株式会社製の二酸化チタン用分散剤であるりん酸水素二ナトリウム・12 水を使用した。

また本実験では、バグフィルターのろ過材として TS303B、TS401B という 2 種類の織布と T400g、T400TF という 2 種類の不織布の合計 4 種類を使用した。ただし記号は製品番号であり、本実験ではこの製品番号を試料名称として使用する。本実験で検討を行った各バグフィルターろ過材の仕様を表 3.1 に、外観を図 3.5 にそれぞれ示す。ここで図 3.5 の外観は、バグフィルターろ過材を実験用に直径 35mm の円形にカットしたものである。また、各バグフィルターろ過材の表面形態の FE-SEM 観察画像を図 3.6、図 3.7、図 3.8 及び図 3.9 に示す。さらに T400TF については表面と裏面の構造が異なるため、図 3.10 に T400TF の裏面形態の FE-SEM 観察画像を示す。

表 3.1 試験バグフィルターろ過材の仕様

| バグフィルターろ過材 | 種類 | 材質 | 比重(g/m ²) |
|------------|-----|--------|-----------------------|
| TS303B | 織布 | ポリエステル | 305 |
| TS401B | 織布 | ポリエステル | 670 |
| T400g | 不織布 | ポリエステル | 400 |
| T400TF* | 不織布 | ポリエステル | 400 |

*T400TF は T400g にテフロン多孔質膜を張り付けたもの。

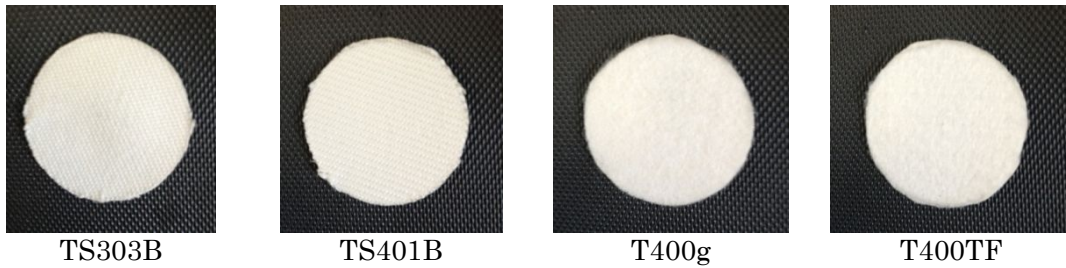


図 3.5 試験バグフィルターろ過材の外観

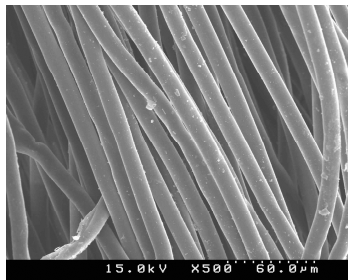


図 3.6 TS303B の表面(x500)

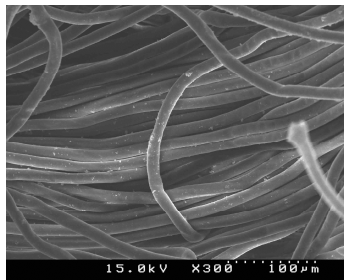


図 3.7 TS401B の表面(x300)

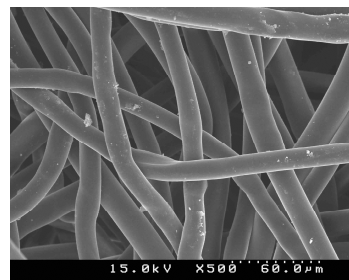


図 3.8 T400g の表面(x500)

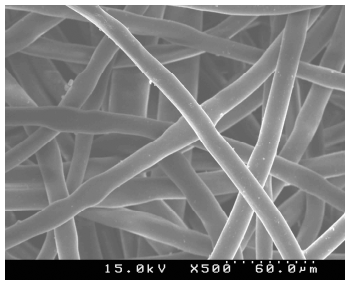


図 3.9 T400TF の表面(x500)

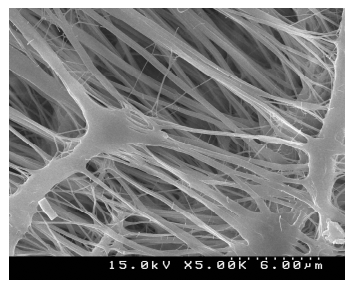


図 3.10 T400TF の裏面(x5000)

3.3.3 圧力損失について

バグフィルターは、主にろ布表面に形成される一次付着層による「ふるい効果」で粒子をろ過捕集する。そのため、実験の際に圧力損失を計ることによって粒子の積層量を知る必要がある。圧力損失はフィルターの入口の圧力と出口の圧力の差であり、圧損計の水柱が 1mm 上昇した時の圧力損失が $1\text{mmH}_2\text{O}=9.8\text{Pa}$ となる。圧力損失の説明概略図を図 3.11 に示す。

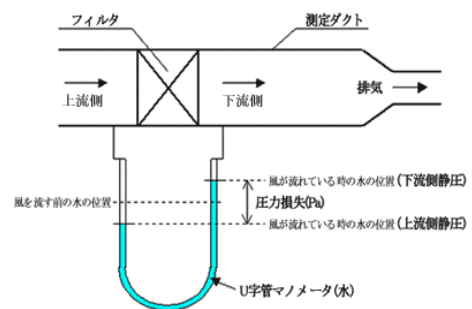


図 3.11 圧力損失の説明概略図

3.3.4 二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験

チャンバー内にオープンフェイスサンプラーをセットした後、インピンジャーで二酸化チタン粒子をチャンバー内に噴霧させ、バグフィルターろ過材上に二酸化チタンを捕集し

た。その際、時間経過とともにバグフィルターろ過材表面の粒子一次積層量が増加していくため、一定時間ごとに石英繊維フィルターのみを交換し、その石英繊維フィルターを ICP 発光分光分析することで、バグフィルターろ過材の積層量とバグフィルターろ過材を通過した粒子量の間関係を調べた。

1) 使用装置

オープンフェイスサンプラー (柴田科学株式会社)、ポンプ MP-Σ500 (柴田科学株式会社)、タイゴンチューブ (サンゴバン株式会社)、バグフィルターろ過材、石英繊維フィルター (東京ダイレック株式会社)、ICP 発光分光分析装置 IRIS-Intrepid (サーモサイエンティフィック)、インピンジャー

2) 実験方法及び実験条件

(a) 実験方法

二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験の実験方法を以下に示す。

オープンフェイスサンプラーの中段に直径 35mm の円形に切り取ったバグフィルターろ過材、下段に直径 35mm の石英繊維フィルターをセットする。この様子を図 3.12(a) 及び図 3.12(b)に示す。

オープンフェイスサンプラーをスタンドに固定し、チャンバー内に置く。その後、オープンフェイスサンプラー下段のコネクターに吸引ポンプ、中段のコネクターに圧損計を接続する。この様子を図 3.13(a)及び図 3.13(b)、図 3.13(c)に示す。

ポンプで吸引を開始し、インピンジャーでチャンバー内に二酸化チタンを 3 回程度噴霧する。

ポンプの吸引開始から 10 分後に圧損計の目盛りを記録し、ポンプを止める。

オープンフェイスサンプラーをチャンバーから取り出し、石英繊維フィルターを交換する。

から の手順をそれぞれのバグフィルターろ過材ごとに合計 3 回行う。

石英繊維フィルターを前処理し、ICP 発光分光分析を行う。



下段 中段 上段
図 3.12(a) フィルターセット時のオープンフェイスサンプラーの外観



図 3.12(b) オープンフェイスサンプラーの外観



図 3.13(a) 実験装置全体の外観



図 3.13(b) 圧損計の外観



図 3.13(c) 吸引ポンプ及び圧損計との接続時のオープンフェイスサンプラーの外観

(b) 実験条件

実験条件を表 3.2 に示す。

表 3.2 二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験条件

| | |
|------|----------|
| 吸引流量 | 5.0L/min |
| 捕集時間 | 10分×3 |

3.3.5 ICP 発光分光分析

(a) 石英繊維フィルターの前処理

石英繊維フィルターの前処理の手順を以下に示す。

テフロンビーカーにフィルターを入れる。

硫酸(1+1)を 10ml 加えて、フィルターをなじませる。

フッ化水素酸 2ml をゆっくり加える。

テフロン製の時計皿を被せ、ホットプレート上で約 1 時間 180 で溶解。

時計皿を取り、ホットプレートを 230 に上昇させフッ化水素酸を揮発。

十分にフッ化水素酸が揮発して硫酸と置換したら放冷。

テフロン製ピンセットでフィルターを取り出し、硫酸(1+9)でよく洗浄。

プラスチック製の 50ml メスフラスコに移し、硫酸(1+9)でメスアップ。

(b) 検量線の作成

ICP 発光分光分析で使用する Ti の検量線を作成した際の標準溶液の分析結果を表 3.3、その分析結果をもとに作成した検量線を図 3.14 に示す。また、この検量線の定量下限は 0.006ppm であった。

表 3.3 標準溶液の分析結果

| | blank | std1 | std2 | std3 |
|-------------|-------|--------|--------|-------|
| 濃度(ppm) | 0 | 0.5025 | 2.5125 | 5.025 |
| 発光強度(Cts/S) | 1.727 | 67.22 | 326.7 | 642.1 |

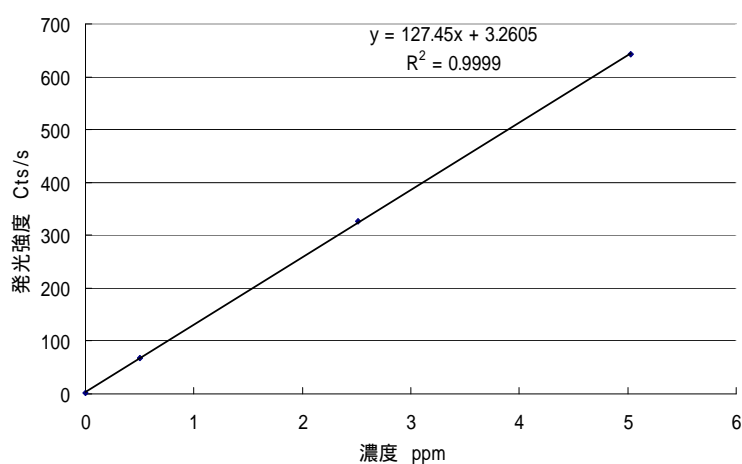


図 3.14 Ti 検量線

3.3.6 実験結果

4 種類のバグフィルターのバックアップ石英繊維フィルターの ICP 発光分光分析を行い、図 3.14 の検量線を用いて得られたそれぞれのバグフィルターの実験結果を表 3.4(a)、表 3.4(b)、表 3.4(c)及び表 3.4(d)に示す。

表 3.4(a) TS303B の二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験結果

| 時間(min) | 圧力損失(mmH ₂ O) | ICP 分析値(ppm) | 通過粒子濃度(mg/m ³) |
|---------|--------------------------|--------------|----------------------------|
| 0 ~ 10 | 184 | 3.46 | 3.46 |
| 10 ~ 20 | 226 | 0.96 | 0.96 |
| 20 ~ 25 | 300 | 0.54 | 1.08 |

表 3.4(b) TS401B の二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験結果

| 時間(min) | 圧力損失(mmH ₂ O) | ICP 分析値(ppm) | 通過粒子濃度(mg/m ³) |
|---------|--------------------------|--------------|----------------------------|
| 0 ~ 10 | 246 | 1.90 | 1.90 |
| 10 ~ 20 | 298 | 0.78 | 0.78 |

表 3.4(c) T400g の二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験結果

| 時間(min) | 圧力損失(mmH ₂ O) | ICP 分析値(ppm) | 通過粒子濃度(mg/m ³) |
|---------|--------------------------|--------------|----------------------------|
| 0 ~ 10 | 20 | 0.87 | 0.87 |
| 10 ~ 20 | 32 | 0.23 | 0.23 |
| 20 ~ 30 | 58 | 0.17 | 0.17 |

表 3.4(d) T400TF の二酸化チタン凝集粒子の捕集予備実験結果

| 時間(min) | 圧力損失(mmH ₂ O) | ICP 分析値(ppm) | 通過粒子濃度(mg/m ³) |
|---------|--------------------------|--------------|----------------------------|
| 0 ~ 10 | 146 | 0.058 | 0.058 |
| 10 ~ 20 | 212 | 0.15 | 0.15 |
| 20 ~ 25 | 300 | 0.056 | 0.11 |

3.3.7 考察

実験結果から TS303B、TS401B、T400g の 3 つについては、ほぼ時間経過つまり積層量の増加とともに通過粒子濃度が低下して、T400TF については先の 3 つと傾向が違うものの全体を通して通過粒子濃度が低いということがわかる。これは、過去の研究からわかっているバグフィルターの捕集理論と一致する結果であった。

しかし、今回の実験では、TS303B、TS401B、T400TF に関しては、事前に予定していた 10 分×3 回の実験を行う前に圧力損失が圧損計の目盛りの最高점에達してしまった。

これらのことから、この予備実験の実験方法や条件などを一部改善することにより、バグフィルターの二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験を行えると考えられる。

3.4 二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験

チャンバー内にオープンフェイスサンプラーをセットし、インピンジャーで二酸化チタン粒子をチャンバー内に噴霧させ、バグフィルターろ過材上に二酸化チタンを捕集した。その際、圧力損失の上昇とともにバグフィルターろ過材表面の粒子一次積層量が増加していくため、一定の圧力損失上昇ごとに石英繊維フィルターのみを交換し、その石英繊維フィルターを ICP 発光分光分析した。ICP 発光分光分析の結果から得られる質量濃度を用いて捕集効率を算出するため、サンプラーをもう一つチャンバー内にセットし、バグフィルターろ過材を挟まない石英繊維フィルターのみでの捕集も同時に行った。

3.4.1 使用装置

- ・オープンフェイスサンプラー：柴田科学株式会社
- ・ポンプ MP-Σ300：柴田科学株式会社
- ・ポンプ MP- 3：柴田科学株式会社
- ・タイゴンチューブ：サンゴバン株式会社
- ・バグフィルター
- ・石英繊維フィルター：東京ダイレック株式会社
- ・ICP 発光分光分析装置 IRIS-Intrepid：サーモサイエンティフィック
- ・インピンジャー

3.4.2 実験方法及び実験条件

(a) 実験方法

二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験の実験方法を以下に示す。

一つのオープンフェイスサンプラーの中段に直径 35mm のバグフィルター、下段に直径 35mm の石英繊維フィルターをセットする。

もう一方のオープンフェイスサンプラーの下段に直径 35mm の石英繊維フィルターをセットする。

オープンフェイスサンプラーを二つともスタンドに固定し、チャンバー内に置く。その後、のオープンフェイスサンプラー下段のコネクターに吸引ポンプ、中段のコネクターに圧損計を接続する。のオープンフェイスサンプラー下段のコネクターに吸引ポンプを接続する。この様子を図 3.15 に示す。

ポンプで吸引を開始する。インピンジャーでチャンバー内に二酸化チタンを噴霧し、充満させる。

圧損計の目盛りがそれぞれのバグフィルターごとの実験条件の圧力損失上昇に達したら、ポンプを止める。

オープンフェイスサンプラーを二つともチャンバーから取り出し、石英繊維フィルターを交換する。

から の手順をそれぞれのバグフィルターろ過材ごとに合計 3 回行う。

石英繊維フィルターを前処理し、ICP 発光分光分析する。

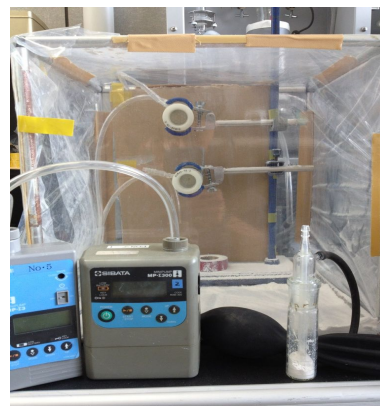


図 3.15 実験装置外観

(b) 実験条件

各バグフィルターろ過材の実験条件を表 3.5(a)、表 3.5(b)、表 3.5(c)及び表 3.5(d)に示す。また、捕集効率の計算式を式(3.1)として示す。実験条件は、予備実験や織布と不織布それぞれの適正ろ過速度などをもとにして設定した。

表 3.5(a) TS303B の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験条件

| | |
|------|----------------------------|
| 吸引流量 | 1.0L/min |
| 圧力損失 | 30、50、70mmH ₂ O |

表 3.5(b) TS401B の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験条件

| | |
|------|------------------------------|
| 吸引流量 | 1.0L/min |
| 圧力損失 | 80、140、200mmH ₂ O |

表 3.5(c) T400g の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験条件

| | |
|------|----------------------------|
| 吸引流量 | 2.0L/min |
| 圧力損失 | 10、20、30mmH ₂ O |

表 3.5(d) T400TF の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験条件

| | |
|------|----------------------------|
| 吸引流量 | 2.0L/min |
| 圧力損失 | 30、50、70mmH ₂ O |

捕集効率(%) =

$$\frac{\text{石英繊維フィルターのみ質量濃度} - \text{バックアップフィルター質量濃度}}{\text{石英繊維フィルターのみ質量濃度}} \quad (3.1)$$

3.4.3 ICP 発光分光分析

(a) 石英繊維フィルターの前処理

3.3.3(a)と同様。

(b) 検量線の作成

ICP 発光分光分析で Ti の検量線を作成した際の標準溶液の分析結果を表 3.6、検量線を図 3.16 に示す。また、この検量線の定量下限は 0.004ppm であった。

表 3.6 標準溶液の分析結果

| | blank | std1 | std2 | std3 |
|-------------|-------|--------|--------|-------|
| 濃度(ppm) | 0 | 0.5025 | 2.5125 | 5.025 |
| 発光強度(Cts/S) | 2.097 | 59.45 | 272.1 | 542.2 |

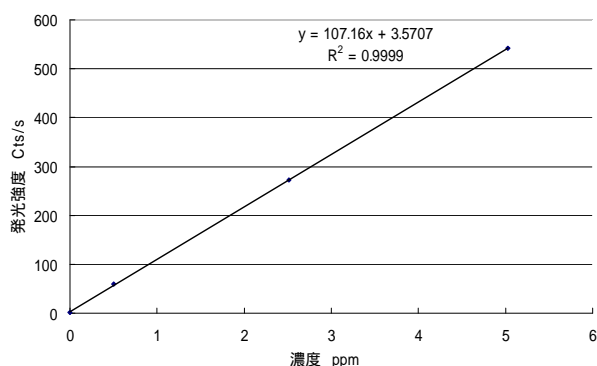


図 3.16 Ti 検量線

3.4.4 実験結果

4 種類のバグフィルターろ過材のバックアップ石英繊維フィルターともう一方の石英繊維フィルターの ICP 発光分光分析を行い、図 3.16 の検量線を用いて得られたそれぞれのバグフィルターろ過材の実験結果を表 3.7(a)、表 3.7(b)、表 3.7(c)及び表 3.7(d)に示す。ここで、3.7(a)、表 3.7(b)、表 3.7(c)及び表 3.7(d)の石英繊維フィルターのための ICP 分析値が検量線の範囲を大きく越えているが、実験時には試料溶液を 20 倍希釈し検量線の範囲内で分析し、得られた結果を 20 倍した値を示した。また、各分析結果において式(3.1)を用いて算出した捕集効率を表 3.8 に示す。

表 3.7(a) TS303B の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験結果

| バグフィルターろ過材のバックアップフィルター | | | 石英繊維フィルターのみ | |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| 圧力損失 (mmH ₂ O) | ICP 分析値 (ppm) | 通過粒子濃度 (mg/m ³) | ICP 分析値 (ppm) | 捕集粒子濃度 (mg/m ³) |
| 10 ~ 30 | 0.51 | 1.98 | 27.4 | 105 |
| 30 ~ 50 | 0.085 | 0.11 | 75.6 | 94.5 |
| 50 ~ 70 | 0.39 | 0.77 | 28.6 | 57.2 |

表 3.7(b) TS401B の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験結果

| バグフィルターろ過材のバックアップフィルター | | | 石英繊維フィルターのみ | |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| 圧力損失 (mmH ₂ O) | ICP 分析値 (ppm) | 通過粒子濃度 (mg/m ³) | ICP 分析値 (ppm) | 捕集粒子濃度 (mg/m ³) |
| 20 ~ 80 | 1.22 | 4.70 | 85.0 | 327 |
| 80 ~ 140 | 0.081 | 0.14 | 42.7 | 73.6 |
| 140 ~ 200 | 0.082 | 0.095 | 39.7 | 46.1 |

表 3.7(c) T400g の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験結果

| バグフィルターろ過材のバックアップフィルター | | | 石英繊維フィルターのみ | |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| 圧力損失 (mmH ₂ O) | ICP 分析値 (ppm) | 通過粒子濃度 (mg/m ³) | ICP 分析値 (ppm) | 捕集粒子濃度 (mg/m ³) |
| 0 ~ 10 | 0.087 | 0.090 | 76.8 | 80.0 |
| 10 ~ 20 | 0.069 | 0.12 | 56.0 | 93.3 |
| 20 ~ 30 | 0.074 | 0.15 | 43.8 | 87.5 |

表 3.7(d) T400TF の二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験結果

| バグフィルターろ過材のバックアップフィルター | | | 石英繊維フィルターのみ | |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| 圧力損失 (mmH ₂ O) | ICP 分析値 (ppm) | 通過粒子濃度 (mg/m ³) | ICP 分析値 (ppm) | 捕集粒子濃度 (mg/m ³) |
| 10 ~ 30 | 0.40 | 0.46 | 55.0 | 63.9 |
| 30 ~ 50 | 0.12 | 0.18 | 98.9 | 145 |
| 50 ~ 70 | 0.24 | 0.40 | 78.2 | 130 |

表 3.8 各バグフィルターろ過材の捕集効率

| バグフィルターろ過材 | 圧力損失(mmH ₂ O) | 捕集効率(%) |
|------------|--------------------------|---------|
| TS303B | 10 ~ 30 | 98.12 |
| | 30 ~ 50 | 99.89 |
| | 50 ~ 70 | 98.65 |
| TS401B | 20 ~ 80 | 98.56 |
| | 80 ~ 140 | 99.81 |
| | 140 ~ 200 | 99.79 |
| T400g | 0 ~ 10 | 99.89 |
| | 10 ~ 20 | 99.88 |
| | 20 ~ 30 | 99.83 |
| T400TF | 10 ~ 30 | 99.28 |
| | 30 ~ 50 | 99.88 |
| | 50 ~ 70 | 99.70 |

3.4.5 考察

織布である TS303B と TS401B は捕集効率が 98%以上、不織布である T400g と T400TF は捕集効率が 99%以上という結果から、二酸化チタンの凝集粒子に対してバグフィルターろ過材は非常に高い捕集効率を示すことがわかった。また、NEDO プロジェクト(経済産業省委託研究)の提案する二酸化チタンの許容曝露濃度が 0.6mg/m³ であるが、T400g と T400TF は全ての状態で、TS303B と TS401B については捕集効率が最高になっている状

態で通過粒子濃度を $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ 以下に抑えられているという結果であった。これらのことから、バグフィルターろ過材は二酸化チタンの凝集粒子に対して十分な捕集性能をもつと考えられる。

3.5 バグフィルターとメカニカルフィルターの比較実験

本研究室では、防じんマスクなどに用いられるメカニカルフィルターのナノ粒子に対する捕集効率を求める実験が過去に行われており、メカニカルフィルターは二酸化チタンナノ粒子に対して有効な捕集性能をもつことがわかっている。そこで、WPS で粒度分布を測定し、粒径毎の捕集効率を求め、CPC で粒子個数濃度を測定し、全粒径に対する捕集効率を求めるといった過去に行われたメカニカルフィルターの捕集実験と同様の実験をバグフィルターろ過材でも行い両者の捕集性能を比較した。

バグフィルターろ過材は、4 種類とも積層させない状態で実験を行った。また、メカニカルフィルターについては、国家検定で防じんマスク用フィルターの捕集効率によって 99.9%(RL3)、95.0%(RL2)、80.0%(RL1)の 3 段階に区分されているため、それぞれの区分から 1 種類ずつ当研究室の過去のデータを引用した。

3.5.1 使用装置

- ・ ディスポーサブルサンプラー：柴田科学株式会社
- ・ ポンプ MP-Σ300：柴田科学株式会社
- ・ タイゴンチューブ：サンゴバン株式会社
- ・ バグフィルターろ過材
- ・ WPS：MODEL 1000XP, MSI Inc.
- ・ CPC(No.1, No.2)：MODEL 3800, KANOMAX
- ・ NANO AEROSOL GENERATOR：柴田科学株式会社

3.5.2 実験方法及び実験条件

(a) 実験方法

バグフィルターとメカニカルフィルターの比較実験の実験方法を以下に示す。

TiO₂-4 薬さじ小 1/4 とりん酸水素二ナトリウム・12 水 0.05g をビーカーに入れ、超純水で 50ml メスアップする。その後、超音波振とうを 30 分行う。

で作成した試料をアトマイザーに入れ、NANO AEROSOL GENERATOR にセットする。

NANO AEROSOL GENERATOR に WPS を接続する。粒子を発生させ、粒子発生状態を測定する。

CPC(No.1)と CPC(No.2)を WPS に接続し、測定を行う。実験終了後データをまとめる際に、この測定結果から CPC(No.1)と CPC(No.2)の感度補正をする。

直径 25mm の円形に切り取ったバグフィルターをディスポーサブルサンプラーにセットする。その様子を図 3.17(a)及び図 3.17(b)に示す。

NANO AEROSOL GENERATOR に のディスポーサブルサンプラー、CPC(No.1, No.2)、WPS 及びポンプを接続する。その様子を図 3.18(a)及び図 3.18(b)に示す。

CPC(No.1, No.2)及び WPS で測定を行う。

から の手順をそれぞれのバグフィルターごとに行う。



図 3.17(a) バグフィルターセット時のディスポーサブルサンプラー外観



図 3.17(b) ディスポーサブルサンプラー外観



図 3.18(a) 実験装置外観

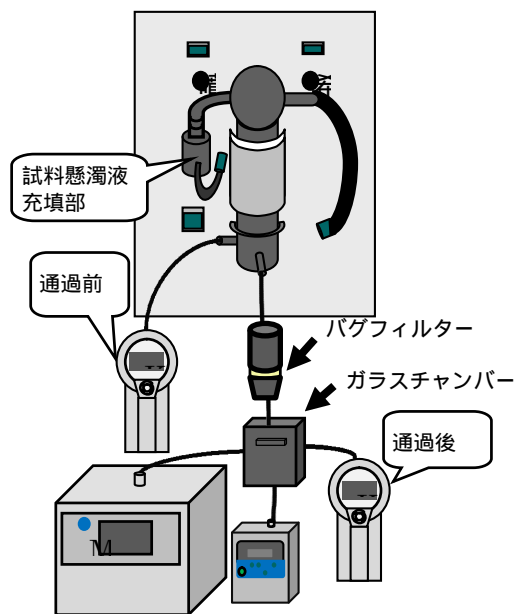


図 3.18(b) 実験装置概略図

(b) 実験条件

実験条件を表 3.9 及び表 3.10 に示し、捕集効率の計算式を式(3.3)として示す。

表 3.9 測定条件

| | | |
|----------|---|--------|
| 測定時間 | 20分 | |
| アトマイザー | 希釈流量 | 7L/min |
| | 噴霧流量 | 3L/min |
| | ヒーター温度 | 80 |
| WPS 測定範囲 | 10nm ~ 500nm で 12ch | |
| CPC 測定範囲 | 15nm ~ 1000nm (15nm ~ 50nm:カウント効率 50%以上) | |
| 吸引流量 | 2.3L/min | |

表 4.10 二酸化チタン調整条件

| | | |
|--------|---------------------|------------|
| 二酸化チタン | TiO ₂ ・4 | 1.35mg |
| 分散剤 | りん酸水素二ナトリウム・12水 | 49.35mg |
| 溶媒 | 超純水 | 50ml メスアップ |

$$\text{捕集効率 (\%)} = \frac{\text{通過前粒子個数濃度} - \text{通過後粒子個数濃度}}{\text{通過前粒子個数濃度}} \quad \dots(3.3)$$

3.5.3 実験結果

粒子の発生状態を示したグラフを図 3.19、粒径毎の捕集効率を示したグラフを図 3.20、全粒径に対する捕集効率を表 3.11 に示す。なお、NANO AEROSOL GENERATOR で粒子を発生させ、バグフィルターろ過材をセットしない状態で WPS を用いて測定した発生粒子の粒度分布と、バグフィルターをセットして測定した通過粒子の粒度分布から粒径毎の捕集効率を算出した。また、CPC(No.1)でバグフィルターろ過材通過前濃度として発生粒子の個数濃度を、CPC(No.2)でバグフィルターろ過材通過後濃度として通過粒子の個数濃度を測定し、式(3.3)より全粒径に対する捕集効率を算出した。

表 3.11 全粒径に対する捕集効率

| フィルター | 捕集効率(%) |
|----------|---------|
| TS303B | 85.5 |
| TS401B | 85.9 |
| T400g | 88.7 |
| T400TF | 95.6 |
| L(RL1) | 96.4 |
| C2(RL2) | 96.9 |
| S4N(RL3) | 99.2 |

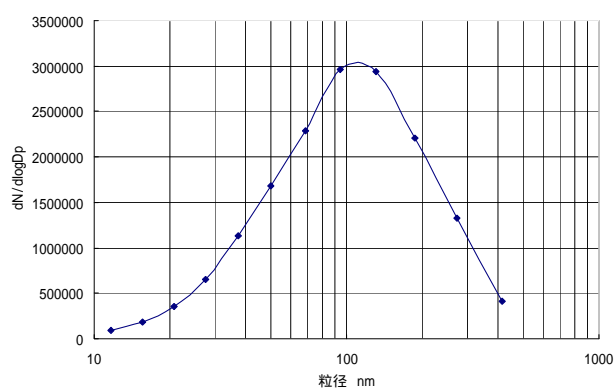


図 3.19 粒子発生状態

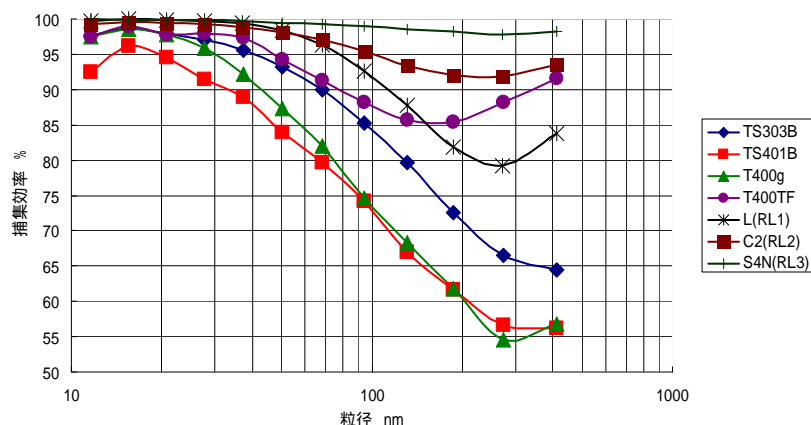


図 3.19 粒径毎の捕集効率

3.5.4 考察

図 3.20 からわかるように、メカニカルフィルターはおおよそ 200 ~ 300nm で捕集効率が最小になっている。これは、小さな粒子に対しては拡散効果が働き、逆に大きな粒子に対してはさえぎり効果や慣性効果、沈降効果が働いているためである。

一方、T400TF を除く 3 種類バグフィルターろ過材は、メカニカルフィルターと比べて粒径が大きくなるにつれて捕集効率が大きく低下していく傾向にあった。これは、バグフィルターろ過材も一次堆積層での捕集粒子量が少ない初期段階では、慣性効果、さえぎり効果、拡散効果、沈降効果などの作用によって粒子を捕集するが、主な捕集は粒子の堆積層によって行われるため、慣性効果や、さえぎり効果、拡散効果、沈降効果などの作用がメカニカルフィルターと比べて弱いためだと考えられる。しかし、T400TF に関しては、各粒径に対する捕集効率が他の 3 種類よりも非常に高く、そのグラフの挙動もメカニカルフィルターにとっても近いものであった。これは、T400TF だけテフロン多孔質膜が貼り付けてあることが原因ではないかと考えられる。本来、テフロン多孔質膜は熱や薬品による劣化を防ぐためのものであるが、今回の実験結果よナノ粒子の捕集にも影響を及ぼしている可能性があると言える。

また、全粒径に対する捕集効率はメカニカルフィルター 3 種類がすべてのバグフィルターろ過材より大きな値を示したが、これも粒径毎の捕集効率の考察と同様に捕集効果の作用の違いによるものと考えられる。

このように、メカニカルフィルターとバグフィルターは捕集原理が異なり、メカニカルフィルターの方が高い捕集性能をもつという結果が得られた。しかし、サンプル数が少ないものの T400TF のように素材や構造によっては、バグフィルターもメカニカルフィルターに近い捕集性能をもつと示唆される。

3.6 二酸化チタン分散粒子に対する捕集効率実験

二酸化チタンの凝集粒子については、バグフィルターで十分に捕集できることがわかり、メカニカルフィルターとの比較実験より、アトマイザーを用いて発生させた二酸化チタンの分散粒子に対しては、粒子の堆積層が無い状態では、十分な捕集ができていないとわかった。そこで、バグフィルターろ過材 4 種類それぞれで、圧力損失を基準として粒子堆積量が異なる 4 つの状態のものを作成し、NANO AEROSOL GENERATOR で二酸化チタンの分散粒子を発生させ、WPS で粒度分布、CPC で粒子個数濃度を測定し、粒径毎の捕集効率と全粒径に対する捕集効率を求める実験を行った。

3.6.1 使用装置

- ・ サンプラー：柴田科学株式会社
- ・ ポンプ MP-Σ300：柴田科学株式会社
- ・ タイゴンチューブ：サンゴバン株式会社
- ・ バグフィルターろ過材
- ・ WPS：MODEL 1000XP, MSI Inc.
- ・ CPC(No.1, No.2)：MODEL 3800, KANOMAX
- ・ NANO AEROSOL GENERATOR：柴田科学株式会社

3.6.2 実験方法及び実験条件

(a) バグフィルターろ過材上への粒子堆積層作成方法

バグフィルターろ過材 4 種類それぞれで、圧力損失を基準として粒子堆積量が異なる 4 つの状態のものを作成した方法を以下に示す。

オープンフェイスサンプラーの中段に直径 35mm のバグフィルターろ過材をセットする。

のオープンフェイスサンプラーをスタンドに固定し、チャンバー内に置く。その後、オープンフェイスサンプラー下段のコネクターに吸引ポンプ、中段のコネクターに圧損計を接続する。

ポンプで吸引を開始する。その後、インピンジャーでチャンバー内に二酸化チタンを噴霧し、充満させる。

圧損計の目盛りがそれぞれのバグフィルターごとの実験条件の圧力損失に達したら、ポンプを止める。

チャンバーからオープンフェイスサンプラーを取り出し、バグフィルターろ過材を交換する。

から の手順をそれぞれのバグフィルターごとに合計 3 回行う。

(b) 二酸化チタン分散粒子に対する捕集効率実験方法

二酸化チタン分散粒子に対する捕集効率実験の実験方法を以下に示す。

TiO₂-4 薬さじ小 1/4 とりん酸水素二ナトリウム・12 水 0.05g をビーカーに入れ、超純水で 50ml メスアップする。その後、超音波振とうを 30 分行う。

で作成した試料をアトマイザーに入れ、NANO AEROSOL GENERATOR にセットする。

NANO AEROSOL GENERATOR に WPS を接続する。粒子を発生させ、粒子発生状態を測定する。

CPC(No.1)と CPC(No.2)を WPS に接続し、測定を行う。実験終了後データをまとめる際に、この測定結果から CPC(No.1)と CPC(No.2)の感度補正をする。

4.7.2(a)の手順で粒子を堆積させたバグフィルターろ過材をサンプラーにセットする。その様子を図 3.20(a)及び図 3.20(b)に示す。

NANO AEROSOL GENERATOR に のサンプラー、CPC(No.1, No.2)、WPS 及びポンプを接続する。その様子を図 3.21(a)及び図 3.21(b)に示す。

CPC(No.1, No.2)及び WPS で測定を行う。

から の手順をそれぞれのバグフィルターろ過材ごとに行う。



図 3.20(a) バグフィルターろ過材セット時のサンプラーの外観



図 3.20(b) サンプラーの外観



図 3.21(a) 実験装置の外観

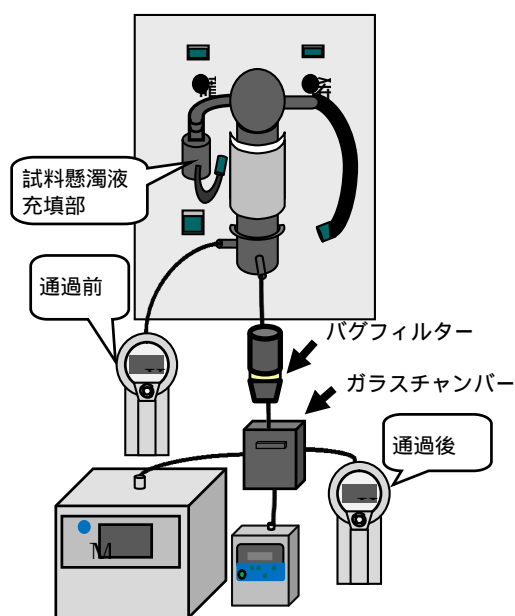


図 3.21(b) 実験装置概略図

(c) 実験条件

実験条件を表 3.12(a)、表 3.12(b)、表 3.12(c)、表 3.12(d)、表 3.13 及び表 3.14 に示す。捕集効率は式(3.3)を用いて計算した。

表 3.12(a) TS303B の粒子堆積層作成条件

| | |
|------|----------------------------|
| 吸引流量 | 1.0L/min |
| 圧力損失 | 30、50、70mmH ₂ O |

表 3.12(b) TS401B の粒子堆積層作成条件

| | |
|------|------------------------------|
| 吸引流量 | 1.0L/min |
| 圧力損失 | 80、140、200mmH ₂ O |

表 3.12(c) T400g の粒子堆積層作成条件

| | |
|------|----------------------------|
| 吸引流量 | 2.0L/min |
| 圧力損失 | 10、20、30mmH ₂ O |

表 3.12(d) T400TF の粒子堆積層作成条件

| | |
|------|----------------------------|
| 吸引流量 | 2.0L/min |
| 圧力損失 | 30、50、70mmH ₂ O |

表 3.13 測定条件

| | | |
|----------|---------------|---|
| 測定時間 | | 20 分 |
| アトマイザー | 希釈流量 | 7L/min |
| | 噴霧流量 | 3L/min |
| | ヒーター温度 | 80 |
| WPS 測定範囲 | | 10nm ~ 500nm で 12ch |
| CPC 測定範囲 | | 15nm ~ 1000nm (15nm ~ 50nm:カウント効率 50%以上) |
| 吸引流量 | TS303B、TS401B | 1.0L/min |
| | T400g、T400TF | 2.0L/min |

表 3.14 二酸化チタン調整条件

| | | |
|--------|---------------------|------------|
| 二酸化チタン | TiO ₂ ・4 | 1.20mg |
| 分散剤 | りん酸水素二ナトリウム・12 水 | 49.90mg |
| 溶媒 | 超純水 | 50ml メスアップ |

3.6.3 実験結果

各バグフィルターろ過材の積層状態の外観図を図 3.22(a)、図 3.22(b)、図 3.22(c)及び図 3.22(d)に示す。また、粒子の発生状態を示したグラフを図 2.23、粒径毎の捕集効率を示したグラフを図 3.24(a)、図 3.24(b)、図 3.24(c)及び図 3.24(d)、全粒径に対する捕集効率を表 3.15 に示す。

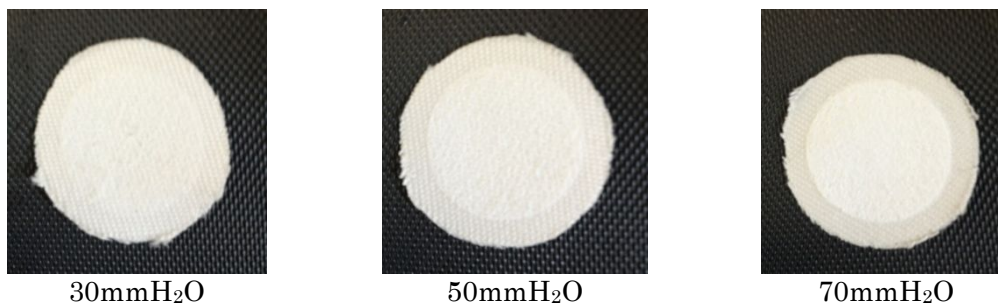


図 3.22(a) TS303B の積層状態外観



図 3.22(b) TS401B の積層状態外観

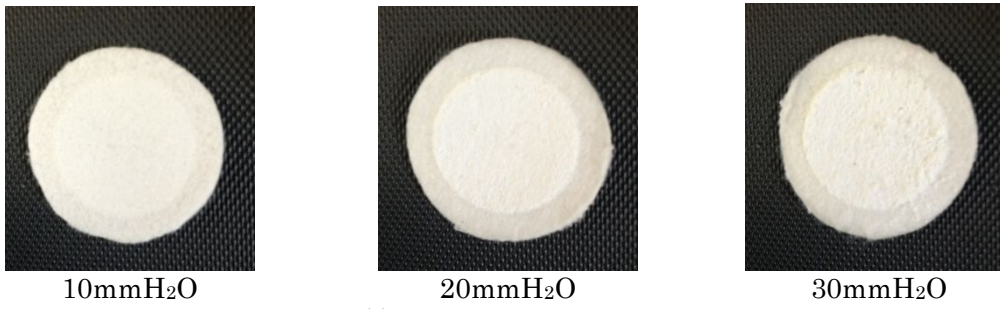


図 3.22(c) T400g の積層状態外観図

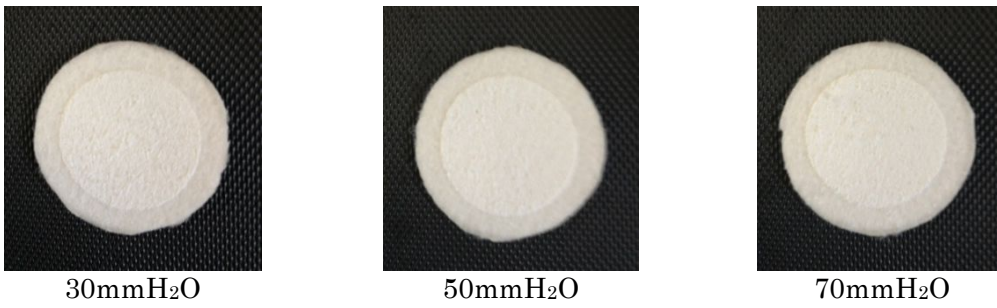


図 3.22(d) T400TF の積層状態外観図

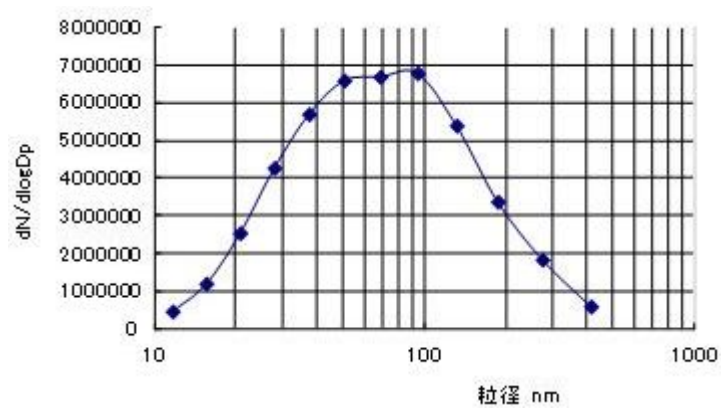


図 3.23 粒子発生状態

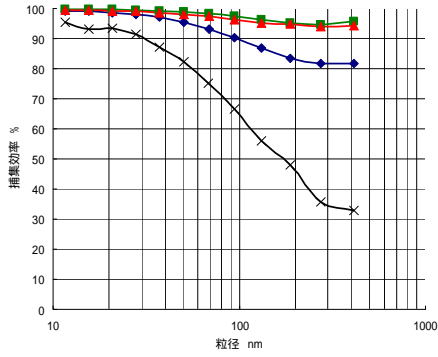


図 3.24(a) TS303B の粒径毎の捕集効率

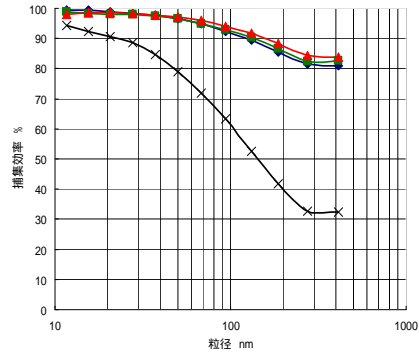


図 3.24(b) TS401B の粒径毎の捕集効率

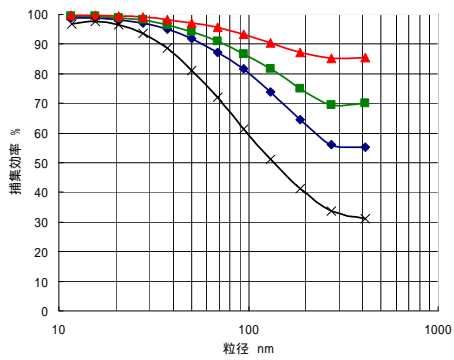


図 3.24(c) T400g の粒径毎の捕集効率

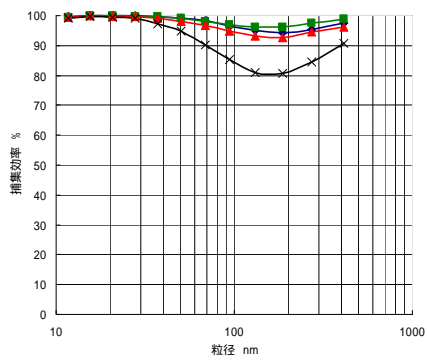


図 3.24(d) T400TF の粒径毎の捕集効率

表 3.15 全粒径に対する捕集効率

| バグフィルター | 圧力損失(mmH ₂ O) | 捕集効率(%) |
|---------|--------------------------|---------|
| TS303B | 0 | 59.6 |
| | 30 | 89.5 |
| | 50 | 98.1 |
| | 70 | 97.2 |
| TS401B | 0 | 62.5 |
| | 80 | 92.1 |
| | 140 | 92.8 |
| | 200 | 95.0 |
| T400g | 0 | 71.3 |
| | 10 | 80.6 |
| | 20 | 89.0 |
| | 30 | 94.0 |
| T400TF | 0 | 93.1 |
| | 30 | 98.5 |
| | 50 | 98.9 |
| | 70 | 97.8 |

3.6.4 考察

実験結果から、全てのバグフィルターろ過材で粒子堆積層が無い状態よりも一次堆積層

である粒子堆積層を作った状態の方が捕集効率が高くなっていることがわかる。これは、バグフィルターろ過材では、慣性効果、さえぎり効果、拡散効果、沈降効果のような捕集作用よりも粒子堆積層による目詰まりによって捕集するという作用の方が強いためこのような結果になったと考えられる。さらに、それぞれのバグフィルターろ過材の一番捕集効率が高くなっている状態の結果から、適当量の粒子堆積層を作ったバグフィルターろ過材ならば二酸化チタン分散粒子は十分に捕集可能であると言える。

それぞれ個別の結果については、織布の TS303B と TS401B は粒子堆積層を作ることに伴う捕集性能の上昇が非常に顕著であると言える。T400g については、実験を行って他の 3 種類よりも圧力損失が上昇しにくい種類であるとわかったのだが、実験結果から、さらに圧力損失が高い状態、つまり粒子堆積量を増やした状態にすればさらに捕集効率が増すのではないかと予想できる。T400TF は、粒子堆積層を作らない状態でも捕集性能が非常に高く、粒径毎の捕集効率のグラフの挙動も他の 3 種類とは違っていた。これは、バグフィルターとメカニカルフィルターの比較実験でも述べたように、他のものとフィルター自体の構造が多少違っていることによるものだと考えられる。このように、もともと高い捕集性能を持っていて粒子堆積層を作ることによってさらに捕集効率を上昇させられることと、バグフィルターが粒子堆積層の払い落としをしながら使用するということから、T400TF が実験を行った 4 種類の中で 1 番安定して二酸化チタン粒子の捕集を行えると思われる。しかし、これは実験室系における実験結果であり、実際の現場では様々な条件が加わってくるので、そのようなさらに発展的な部分については今後検討を行いたいと考えている。

3.7 総括²⁾

これまでナノ粒子に対するバグフィルターの捕集性能に関する知見がほとんどなかったため、厚生労働省は平成 21 年 3 月 31 日基発第 0331013 号「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」の通達の中で、排気における除塵装置の所で、排気口からナノマテリアル等が排出されないよう、ナノマテリアル等を捕集できるフィルターを備えた除塵装置を局所排気装置に備え付けること、使用するフィルターの選定に当たっては、発散するナノマテリアル等が凝集していることも考慮し、当該ナノマテリアル等の粒径、凝集の状態等を調査した場合、その結果に基づき当該ナノマテリアル等の捕集が可能な適切なフィルターを選定すること。また、当該調査を行わない場合においては HEPA フィルター又はこれと同等以上の性能を有するフィルターを使用することとしている。つまり、バグフィルターの捕集特性の情報を入手していないためにこうした書きぶりになっている。そのため、ナノマテリアル取り扱い作業現場においてバグフィルターは、HEPA フィルター等の交換頻度を減らすための前置きフィルターという位置づけであった。しかし、本研究で行った実験の結果から、二酸化チタンナノ粒子に関して、凝集体も分散しているものも適当な積層状態にあるバグフィルターならば十分に捕集可能であるとわかった。

つまり、HEPA フィルターと同等以上の性能をもつフィルターと組み合わせて使えば非常に効果的であるのは間違いないが、バグフィルターのみでも二酸化チタンナノ粒子の捕集ができるという新しい知見を得ることが出来たと考える。

3.8 HEPA フィルターによる酸化チタンナノ粒子の捕集効率

3.8.1 実験目的

二酸化チタンナノ粒子は、厚生労働省にてリスク評価対象候補物質に定められた物質の一つである。そこで、HEPA フィルターのナノ粒子に対する捕集効率を求めめるため、二酸化チタンのナノ粒子を用いて捕集性能を検証することを目的として実験を行った。

3.8.2 試験試料及び HEPA フィルター³⁾

本実験で使用した二酸化チタンと分散剤は、それぞれバグフィルター捕集効率実験と同様の日本エアロゾル株式会社製で平均粒径 50nm の TiO_2 -4、関東化学株式会社製のりん酸水素二ナトリウム・12 水である。また、本実験では、日本無機株式会社製の HEPA フィルターを使用した。その外観を図 3.25(a)、図 3.25(b)、仕様を表 3.16 に示す。



図 3.25(a) HEPA フィルター全体の外観

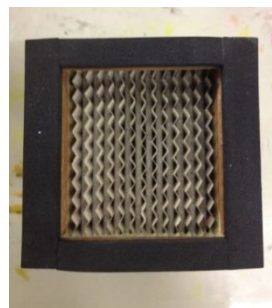


図 3.25(b) HEPA フィルター正面

表 3.16 HEPA フィルター仕様

| | | | |
|------------|---------------------|-----|-----------|
| Model | ATMC-Z-Q-AZ | | |
| S.NO. | 8104324 | | |
| Rated CMM | 0.4 | at | 30.6 mmAq |
| DOP | 0.1 ~ 0.2 | Eff | 99.97 % |
| 縦 × 横 × 奥行 | 75mm × 70mm × 150mm | | |

図 3.25(a)の HEPA フィルター木枠部分を取り外し、取り出した内部の外観を図 3.36(a)、図 3.26(b)に示す。



図 3.26(a) HEPA フィルター内の
ろ過材を上方から見た図



図 3.26(b) HEPA フィルター内の
ろ過材を正面から見た図

HEPA フィルター内部は図 3.26(a)及び図 3.26(b)のように、プリーツ様の折り目の付いた細長いシート状ろ過材が折り畳まれ、その間を仕切るように同様な折り目のついたろ過材が挟まっている。それぞれの FE-SEM 観察画像を図 3.27、図 3.28 及び図 3.29 に示す。

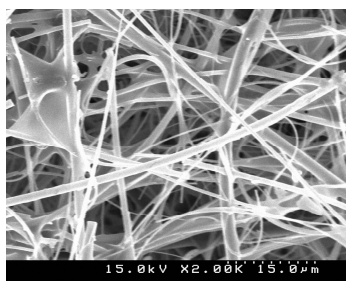


図 3.27 シート状ろ過材
表面の形態(×2000)

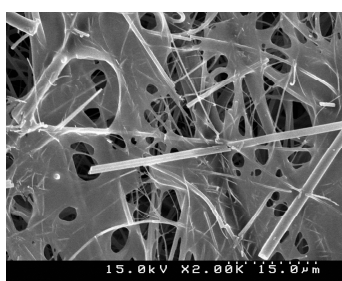


図 3.28 シート状ろ過材
裏面の形態(×2000)

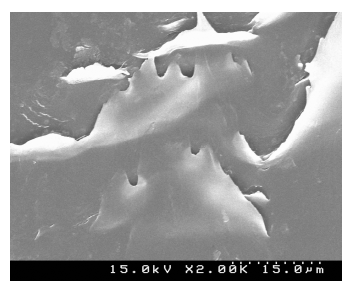


図 3.29 仕切り板ろ過材の
表面形態(×2000)

3.8.3 使用装置

- ・ サンプルホルダー：柴田科学株式会社
- ・ IP-30L 型吸引ポンプ：柴田科学株式会社
- ・ タイゴンチューブ：サンゴバン株式会社
- ・ HEPA フィルター
- ・ WPS：MODEL 1000XP, MSI Inc.
- ・ CPC(No.1, No.2)：MODEL 3800, KANOMAX
- ・ NANO AEROSOL GENERATOR：柴田科学株式会社

3.8.4 実験方法及び実験条件

バグフィルターの二酸化チタン分散粒子の捕集実験と同様の方法で実験を行ったが、HEPA フィルターはそのままの状態では、WPS や CPC、NANO AEROSOL GENERATOR への接続が困難なため、内部を別のサンプルホルダーにはめ込んで実験を行った。

a) 実験方法

HEPA フィルター捕集効率実験の実験方法を以下に示す。

TiO₂-4 薬さじ小 1/4 とりん酸水素二ナトリウム・12水 0.05g をビーカーに入れ、超純水で 50ml メスアップする。その後、超音波振とうを 30 分行う。で作成した試料をアトマイザーに入れ、NANO AEROSOL GENERATOR にセットする。NANO AEROSOL GENERATOR に WPS を接続する。粒子を発生させ、粒子発生状態を測定する。

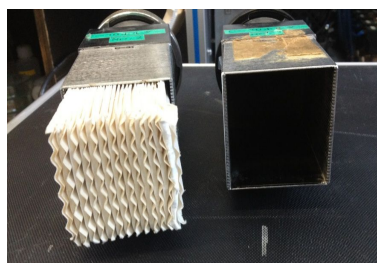


図 3.30(a) サンプルホルダーにセットした HEPA フィルター内部



図 3.30(b) HEPA フィルター捕集効率測定用ホルダー

CPC(No.1)と CPC(No.2)を WPS に接続し、測定を行う。実験終了後データをまとめる際に、この測定結果から CPC(No.1)と CPC(No.2)の感度補正をする。

HEPA フィルターの内部をサンプルホルダーにセットして、サンプルホルダーを連結させる。その様子を図 3.30(a)及び図 3.30(b)に示す。

NANO AEROSOL GENERATOR に のサンプラー、CPC(No.1, No.2)、WPS 及びポンプを接続する。その様子を図 3.31(a)及び図 3.31(b)に示す。

CPC(No.1, No.2)及び WPS で測定を行う。



図 3.31(a) 実験装置外観

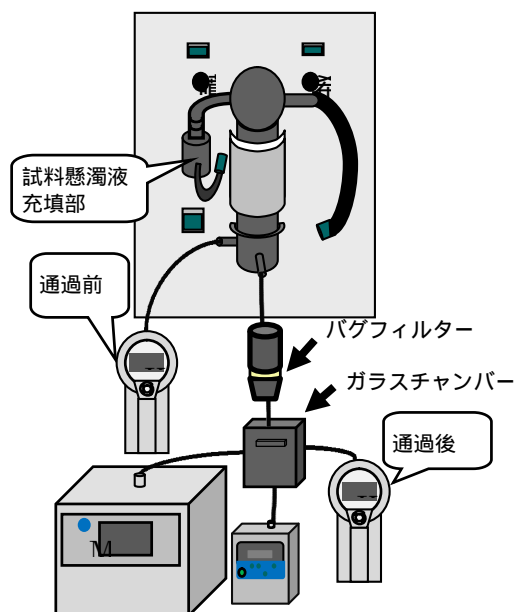


図 3.31(b) 実験装置概略図

b) 実験条件

実験条件を表 3.17 及び表 3.18 に示す。今回使用した HEPA フィルターの定格風量が不明だったため、類似した HEPA フィルターの定格風量から吸引流量を計算したが、アトマ

イザーの供給流量の 10.0L/min を超えていた。そのため、吸引流量は現段階の実験系で行える最大の値である 10.0L/min と設定した。

表 3.17 測定条件

| | | |
|----------|---|--------|
| 測定時間 | 20 分 | |
| アトマイザー | 希釈流量 | 7L/min |
| | 噴霧流量 | 3L/min |
| | ヒーター温度 | 80 |
| WPS 測定範囲 | 10nm ~ 500nm で 12ch | |
| CPC 測定範囲 | 15nm ~ 1000nm (15nm ~ 50nm:カウント効率 50%以上) | |
| 吸引流量 | 10.0L/min | |

表 3.18 二酸化チタン調整条件

| | | |
|--------|---------------------|------------|
| 二酸化チタン | TiO ₂ ·4 | 1.06mg |
| 分散剤 | りん酸水素二ナトリウム・12 水 | 49.74mg |
| 溶媒 | 超純水 | 50ml メスアップ |

3.8.5 実験結果

粒子の発生状態を示したグラフを図 3.32、粒径毎の捕集効率を示したグラフを図 3.33、全粒径に対する捕集効率を表 3.19 に示す。なお、NANO AEROSOL GENERATOR で粒子を発生させ、HEPA フィルターをセットしない状態で WPS を用いて測定した発生粒子の粒度分布と、HEPA フィルターをセットして測定した通過粒子の粒度分布から粒径毎の捕集効率を算出した。また CPC(No.1)で HEPA フィルター通過前濃度として発生粒子の個数濃度を、CPC(No.2)で HEPA フィルター通過後濃度として通過粒子の個数濃度を測定し、全粒径に対する捕集効率を算出した。

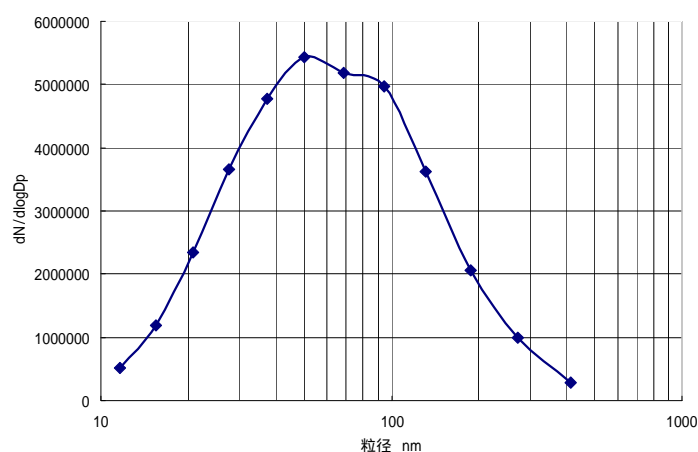


図 3.32 粒子発生状態

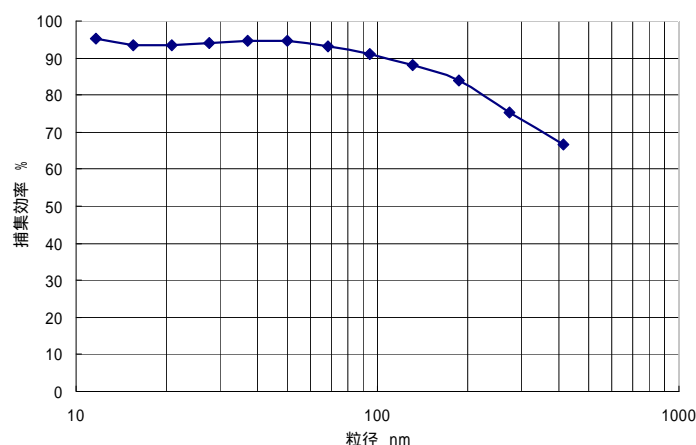


図 3.33 粒径毎の捕集効率

表 3.19 全粒径に対する捕集効率

| フィルター | 捕集効率(%) |
|------------|---------|
| HEPA フィルター | 87.5 |

3.8.6 考察

50nm 付近の粒径の粒子が最も発生していることと、100nm 以下の粒径の粒子に対する捕集効率が 90%以上という結果から、HEPA フィルターは 100nm 以下の粒径の粒子を捕集できていると考えられる。また、およそ 200nm のあたりから粒径が大きくなると捕集効率の低下が目立っていた。これらについては、非常に小さな粒径の粒子に対しては拡散効果によって捕集を行うが、約 200~300nm の粒径の粒子に対しては、拡散効果の作用が弱くなり、大きな粒子に対して作用する慣性効果やさえぎり効果、沈降効果も弱くなることから最も捕集効率が低下するというメカニカルフィルターの研究結果と同様の結果であった。

しかし、HEPA フィルターは、JIS 規格で「定格風量で粒径が 0.3 μ m の粒子に対して 99.97%以上の粒子捕集率をもち、かつ初期圧力損失が 245Pa 以下の性能を持つエアフィルター」と規定されているが、これよりも低い捕集効率値が結果として出てしまった。これは、今回行った実験方法が、ナノ粒子発生装置のナノ粒子発生能力及び HEPA フィルターを通過する粒子の面速等を JIS の規定するエアフィルターの試験方法に合わせることが出来なかったことが原因であると考えられる。また、WPS や CPC、ナノ粒子発生装置等の実験装置へ接続するために HEPA フィルターを分解してサンプルホルダーに固定したため、サンプルホルダーと HEPA フィルターとを完全に接着することが出来なかった。これによる粒子の漏洩が捕集効率を低下させた最大の要因であったと考えられる。

3.8.7 HEPA フィルターの捕集効率実験

a) 実験方法

HEPA フィルター内のろ過材の一部を切り出し、図 3.17 に示すディスポーザブルサンプ

ラーに固定した後、3.4.2の実験方法及び実験条件で実験を行った。ただし、発生させた酸化チタンの発生粒子の粒度分布を図3.34に示す。

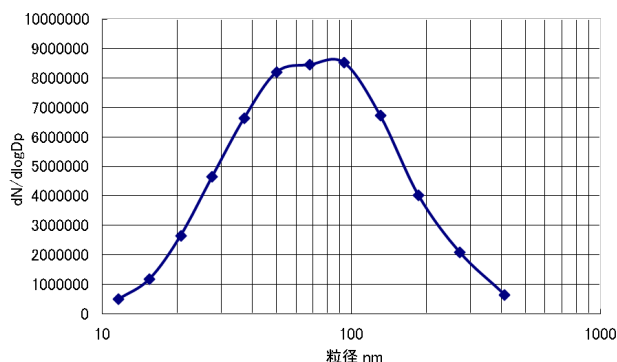


図 3.34 発生させた酸化チタンの粒度分布

b) 実験結果

捕集実験の結果を図3.35に示す。図3.35より、捕集効率は100%となり、漏洩は認められなかった。これは、HEPA フィルターそのもの酸化チタンに対する捕集効率であり、先ほどの様に漏洩が無ければ、HEPA フィルターは100%の捕集効率があることが明らかとなった。

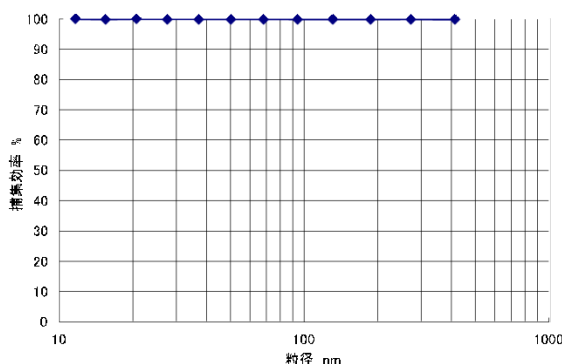


図 3.35 HEPA フィルターによる酸化チタンの捕集効率

3.8.8 総括

今回の実験より得られた捕集効率については、前述した実験方法や漏洩等が考えられることから低い値となってしまう可能性があるが、HEPA フィルターそのものによる捕集効率は100%であった。報告事例の少ないHEPA フィルターの捕集機構について、メカニカルフィルターと同様な捕集機構であることが明らかになったことを意義深いと考える。

3.9 バグフィルタを通過して排出される繊維状物質濃度の測定

3.9.1 はじめに

石綿含有製品の廃棄物処理に関して、溶融化、ロータリーキルンなどを用いる各種無害化処理工法の開発が行われているが、現在のところ認められているのは溶融処理のみであ

り、その溶融処理においても未だ実証試験の段階にある。今後、それらの無害化処理方法が確立した際に問題となるのが、無害化処理施設における作業者の石綿曝露や、施設からの石綿の漏洩、ならびに除じん装置として設置されたバグフィルターや無害化溶融炉の煙道などから石綿が排出されることによる近隣環境への飛散である。現在、曝露防止対策およびそれに関連した測定法は確立しているが、バグフィルターや無害化溶融炉の煙道を通して排出される石綿濃度測定法は定められていない。また、環境省においては、溶融化処理以上に溶融化施設からの石綿の飛散、特にバグフィルターを通して石綿が漏洩することについて懸念している⁴⁾。

そこで本研究では、石綿無害化処理施設に設置されるバグフィルターや無害化溶融炉の煙道などにおいて石綿濃度を測定する方法の検討を行った。本来であれば実際に石綿を用いて測定を行うべきであるが、現在、石綿障害予防規則により石綿の使用が禁止されており、石綿を用いた測定を行うことはできない状況にある。そこで、石綿の代わりにセラミックファイバー（以下 CF）を測定対象の繊維状物質として、バグフィルターを通して排出される繊維状物質の測定方法について、ばい煙濃度測定法として定められている JIS Z 8808⁴⁾を応用した測定の可能性について、現場測定を行い、検討を行った。また、バグフィルターの捕集特性に関して、バグフィルターによる繊維状物質の捕集に関する報告例はほとんど見受けられない。そこで、バグフィルターによる CF の捕集特性に関する検証も行ったのであわせて報告する。

3.9.2 排出セラミックファイバー繊維数濃度測定方法

バグフィルターの排出口から排出される CF 濃度測定法として、今回は JIS Z 8808「集じん装置の排ガス中のダスト濃度の測定方法」を応用し、捕集部分を繊維状粒子捕集用に改良したものを CF の測定に用いた。測定時に使用したダスト捕集部の外観を図 3.36 に示す。捕集部の構成として、メンブランフィルター（ミリポア製；ポアサイズ 0.8 μm 、直径 35 mm）を金属製クリップに固定し、それをダスト捕集部の底部に固定している。また円筒ろ紙を吸引ノズルと円筒ろ紙ホルダーの間に挟み、パッキンの役割として使用している。



図 3.36 ダスト捕集部の外観

次に、測定の概略図を図 3.37 に示す。JIS Z 8808 ではダクト径に応じたダクト内測定点の決め方が詳細に決められているが、本測定においては、実際の工場における測定であり自由にダクトに測定孔を設定することができないことと、ダクト断面積が約 0.25 m^2 と小さ

いことなどから、各ダクトにおける中心点を測定点とした。また、今回の測定では燃焼工程がないので、SO₂吸収瓶は使用しなかった。また、ばいじん濃度のように乾き質量濃度を求めるものでないので、水分補正及び温度補正は行わなかった。測定時は、ダスト捕集部を測定孔から中に差しこみ、捕集部の先端(吸引ノズルの吸引口)をダクトの中心付近に、ノズルの向きをダクト内の気流の向きに合わせ、捕集装置とダクト孔の隙間を埋めるようにふたをした後、ポンプでダクト内の空気を吸引する。吸引ノズル及び吸引流量は、求められるダクト内流速から、等速吸引になるように設定した。使用したポンプは Gilian 社製の AirCon2 である。

また、測定対象が CF 繊維であるため、捕集したサンプルは位相差顕微鏡法 (PCM 法) により計数を行った。なお、本測定において捕集される繊維状物質としては、ほとんどが CF と考えられるため、計数した繊維は全て CF として扱うこととする。使用した顕微鏡は、株式会社ニコン製の DS カメラコントロールユニット付位相差顕微鏡 ECLIPSE 80i である。

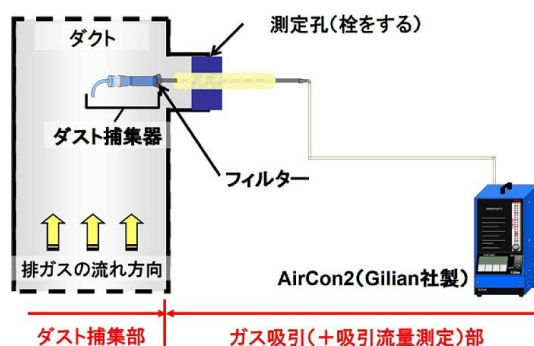


図 3.37 ダクト内濃度測定概略図

3.9.3 繊維長および繊維径分布測定方法

顕微鏡に接続された DS カメラコントロールユニットに、顕微鏡画像上の 2 点間距離の測定を行う機能があるため、この機能を用いて、フィルター上に捕集した CF 繊維についての繊維長 (長さ) および繊維径 (太さ) の測定を行い、繊維長分布および繊維径分布を調べた。測定対象としたのは、5 μm 以上かつアスペクト比 3 以上のものとした。今回は、繊維の幅について、3 μm 以上のもも測定対象とした。各バグフィルターにつき数サンプルずつ選択し、各サンプルについて 500 本以上の測定を行った。なお、500 本としたのは、一般に測長しにくい粒子について、1000 本程度計測すると相対誤差が $\pm 3\%$ 以内となり、測長しやすい粒子では、100 個程度計測すると $\pm 1\%$ 以下になることから⁵⁾、繊維形状が比較的直線的である CF については、500 本程度の計測で偏差がほとんどないデータを得ることができると考えたためである。また、サンプル No. については、捕集量が十分でなく、信頼性のあるデータにならなかったため省略した。

3.9.4 測定条件

今後、必要となる石綿含有廃棄物処理施設に設置されるバグフィルターおよび溶融炉に

おける煙道測定を想定して、今回は CF を取り扱う 2 つの工場に設置されている 4 機のバグフィルターの排出口から排出される CF 繊維数濃度測定を行った。それぞれのバグフィルターの仕様を表 3.19 に示す。なお、全てのバグフィルターについて、吸引流量は 10 L/min に設定し、吸引ノズルの吸引口面の直径 =4 mm のものを使用した。ただし、ダクト内流速が速いダクトに関しては、圧力損失等の関係から吸引流量を優先したため、等速吸引ではないダクトも存在する。

表 3.19 測定したバグフィルターの仕様

| 集じん No. | ろ過風速 [m/min] | ろ布材質 | 洗浄方式 | 取扱製品、作業内容等 |
|---------|--------------|----------|----------|-------------|
| | 2.42 | テトロンフェルト | シェーキング | バルク等、ライン |
| | 1.23 | テトロンフェルト | パルスジェット | CF ボード、研削作業 |
| | 1.73 | ポリエステル | パルスジェット | バルク等 |
| | 1.92 | シェーキング | テトロンフェルト | バルク等 |

3.9.5 結果と考察

(1) バグフィルターを通過して排出されるセラミックファイバー濃度測定

測定時間および測定結果について表 3.20 に示す。平均排出濃度については No. 1 では 27.50 f/L、No. 2 では 171.50 f/L、No. 3 では 68.63 f/L、No. 4 では 17.82 f/L となった。現在、日本において CF の許容濃度等は示されていないが、米国衛生専門家会議 (ACGIH) が示しているリフラクトリーセラミックファイバー (RCF) の許容濃度⁶⁾ (0.2 f/cm³)等を考慮しても高い濃度とはいえず、排出口から拡散・希釈していくことを含めて考えると、設置されている装置に関して、現状で対策を必要とする濃度ではないと考えられる。

表 3.20 測定時間および測定結果

| 集じん No. | 回数 | 測定時間 | CF 繊維数濃度 [f/L] | 平均値 [f/L] (変動係数 [%]) |
|---------|----|------|----------------|----------------------|
| | 1 | 30 | 24.54 | 27.50 (16.94) |
| | 2 | 30 | 34.72 | |
| | 3 | 30 | 23.61 | |
| | 4 | 20 | 25.00 | |
| | 5 | 30 | 29.63 | |
| | 1 | 30 | 147.57 | 171.50 (25.20) |
| | 2 | 30 | 135.58 | |
| | 3 | 22 | 232.64 | |
| | 4 | 20 | 170.22 | |
| | 1 | 30 | 79.63 | 68.63 (20.07) |
| | 2 | 20 | 48.61 | |
| | 3 | 15 | 71.30 | |
| | 4 | 15 | 75.00 | |
| | 1 | 60 | 15.28 | 17.82 (20.20) |
| | 2 | 30 | 20.37 | |

バグフィルターを通過して排出される CF 繊維数濃度が大きく異なることに関して、その要因としては バグフィルターに用いられているろ布の種類と性質、バグフィルターのろ過速度、発生源となる CF の量と性質などが挙げられる。

まず、⁶⁾ に関しては、ろ布の種類は把握しているが、製造会社や製品などの詳細は分かっていない。そのことを踏まえたうえで、表 3.19 をみると、集じん No. だけがポリエステル製のろ布を使用しており、その他はテトロン製のものを使用している。しかしながら、濃度および後述の繊維長・繊維径分布に関して、集じん No. とその他のバグフィルターを比較したところ、大きな違いは見られないため、捕集性能に大きな差はないと思われる。

次に⁷⁾ に関して、ろ過速度と CF 濃度の関係を図 3.38 に示す。図 3.38 から、全体的にろ過速度が上昇すると排出濃度が減少していることが分かる。バグフィルターについて、一般的にろ過速度が上昇すると捕集効率が悪くなるといわれており⁷⁾、今回の測定ではそれに反した結果となった。これは、バグフィルターの仕様や運転条件、発生源の CF などの条件が一定でないために起きたものと考えられる。

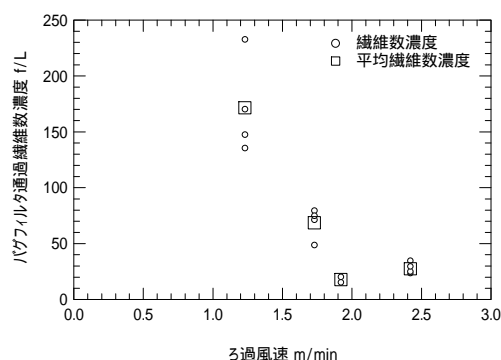


図 3.38 ろ過速度と CF 排出濃度の関係

そして⁸⁾ に関して、装置の設計上、発生源となる部分においては CF が飛散しないようになっており、発生源での CF 濃度測定は困難であった。そのため、発生源となる CF に関する詳細なデータは得られていない。取り扱っている製品および作業内容から考えると、排出濃度が一番高い集じん No. 1 では CF ボードの研削加工を行っているのに対し、その他はバルク製品などを取り扱っていることから、バルク製品等を扱っているところに比べ、研削加工作業ではより細かい粒子が発生していることが推測され、それが排出濃度が高くなった原因のひとつであると考えられる。ただし、排出源での測定が行えないため、詳細は、今後、別の方法によって解明していく必要がある。

3.9.6 バグフィルターを通過し排出されるセラミックファイバーの繊維長及び繊維径分布

バグフィルターによる繊維状物質の捕集特性に関するデータはほとんど見受けられない。そこで、今回捕集したサンプルを用いて、排出された CF の繊維長および繊維径分布をとり、バグフィルターによる CF の捕集特性について検討を行った。各バグフィルターを通過して

排出された CF 繊維の繊維長分布についてまとめて図 3.39 に、繊維径分布についてまとめて図 3.40 に示す。

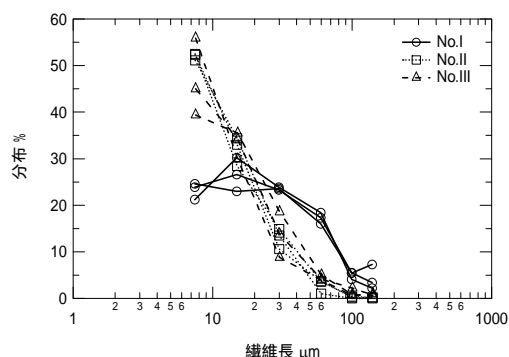


図 3.39 バグフィルターを通過して排出される CF の繊維長分布

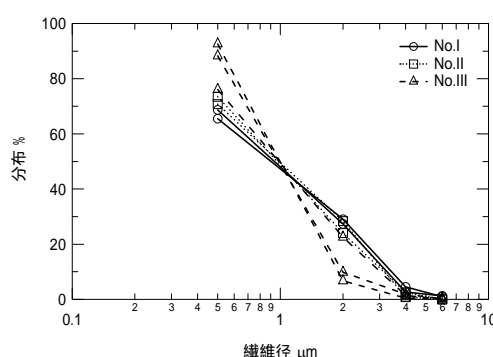


図 3.40 バグフィルターを通過して排出される CF の繊維径分布

排出された CF の繊維長および繊維径分布については、全体として、繊維長が短いほど、また繊維径が細いほど分布が多いという結果になった。ただし、集じん No. の繊維長分布では、その他のとは違い、5 ~ 10 μm、10 ~ 20 μm、20 ~ 40 μm と繊維長が増加しても分布はあまり減少していない。この理由について詳しく調べるためには、今後、各繊維長ならびに繊維径における部分捕集効率を調べる必要がある。

また、排出された CF の中には、非常に少ないものの、繊維長が 100 μm を超えるような繊維も排出していることが分かった。このように非常に長い繊維が排出してくる原因は、現在のところ詳しく分からないため、今後さらに詳しく調べていく必要がある。

3.9.7 まとめ

本研究では、JIS Z 8808 を応用し、CF 取扱作業場に設置されたバグフィルターを通過して排出される CF 繊維数濃度測定を初めて実施した。その結果、次のようなことが分かった。

- ・ 燃焼工程などがない集じん装置の場合、JIS Z 8808 を応用した簡易的な方法で測定することが可能と考える。ただし、この場合、出来るだけ等速吸引を行うが、水分補正等の補正は必要ないと考える。
- ・ 装置の仕様、取り扱う製品の種類や作業内容により、排出濃度および排出される繊維の特徴（繊維長および繊維径分布）に影響する。

バグフィルターを通過して排出される繊維のうち、繊維長が 100 μm 程度という長い繊維も存在するという新しい知見を得たことから、今まで知られていた粒子状物質に関する知見と繊維状物質とは、バグフィルターの捕集特性が異なることが考えられる。今後これについては、さらなる検討の必要があると考えられる。また、無害化処理工程においてバグフィルターを設置する場合には、どの処理工程に設置し、そこではどのような粒子が発生するのか考慮したうえで、装置の設計を行い、近隣に飛散しないよう排出濃度について注意していく必要がある。