

計測値を図 1.108 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.28 に、懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$ の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.109 に示す。なお、 $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$ において、LD-5 及び LD-5N のカウントが 0 であったため、感度比は算出していない。

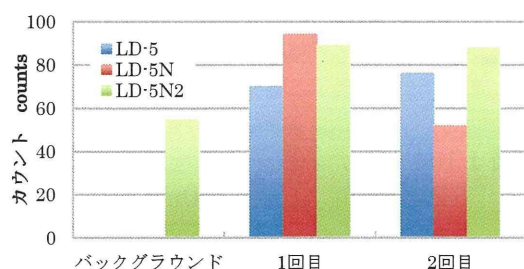


図 1.108 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ ）

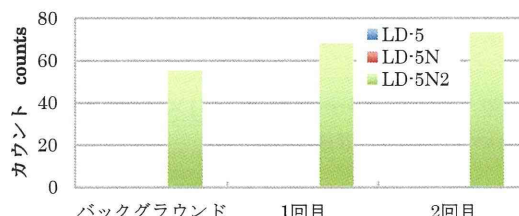


図 1.109 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$ ）

表 1.28 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比（銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ ）

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	1.34	0.49
2 回目	0.68	0.43

図 1.108 から $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ の濃度における実験 1 回目では、LD-5N、次いで LD-5N2 の順に高い値を示したが、バックグラウンドを差し引くと LD-5 の方が高い値であった。粒径 300nm 以上の凝集体が比較的多かったことから、予想通りの結果であったと考えられる。また WPS では検出されず相対濃度計に検出されたことについては、相対濃度は粉じんの粒径だけでなく比重や光学的性質の影響を受ける値であり、Ag の比重 10.51 は CNT やフラーレンのグラフアイト 2.20 等に比べて大きいことから、個数濃度が低くても相対濃度としてカウントされたためと考えられる。一方実験 2 回目では、LD-5N のカウントが減少し LD-5 のカウントが上がったことから、1 回目に比べ $0.6 \mu\text{m}$ 以上の凝集体が増えたと考えられる。

さらに低濃度の $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$ の濃度になると、バックグラウンドを差し引いても、LD-5N2 のみがカウントを示した。おそらく粒径 500nm 以下の凝集体を計測していたと考えられる。また、酸化チタンや CNT でも見られたことであるが、LD-5N は極めて低濃度な環境になると、カウントを示さないことが示唆されたが、表 1.28 より銀ナノ粒子の凝集体に対する感度比は LD-5N2 よりも高い値であった。

1.9.5 銀ナノ粒子に対する作業環境管理フローの検討

銀ナノ粒子に対する作業環境管理フローを図 1.110 に示す。

相対濃度計を使用する作業環境管理について、図 1.108 及び図 1.109 から LD-5 よりも低濃度の銀ナノ粒子の感度が良好な LD-5N2 が適していると考えられる。そこで 1 次スクリーニングとして、LD-5N2 と NW-354 で作業環境測定を行い、得られた結果を用いて作業環

境評価を行なう。その時の評価基準値は ACGIH が提案している $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ である。測定結果の評価から第 1 管理区分に該当した場合は、現状のまま銀ナノ粒子に対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。一方、第 2、3 管理区分に該当した時、作業環境中で NW-354 に捕集された試料を ICP-MS により銀の定量分析値を求める。求めた銀の定量値と評価基準値である $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ を用いて、再度、作業環境評価を行なう。その結果、第 1 管理区分であれば、現状のまま銀ナノ粒子に対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。一方、第 2、3 管理区分に該当した場合、FE-SEM 等によりナノサイズの銀ナノ粒子の存在を確認する。ナノサイズの銀ナノ粒子がある場合は、銀ナノ粒子の作業環境改善後に、ナノ粒子に対する作業環境管理を行なうことが望ましい。

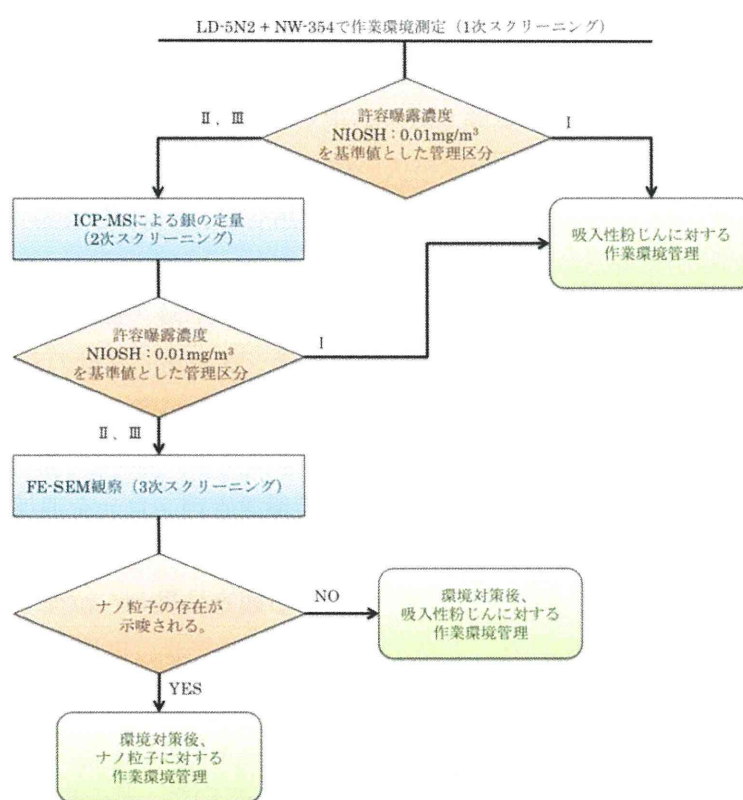


図 1.110 銀ナノ粒子取扱い作業現場における作業環境管理フロー

1.10 総括

デジタル粉じん計 LD-5、LD-5N、LD-5N2 について、PSL 及びナノマテリアルリスク評価対象物質である酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラーレン、銀ナノ粒子について、それぞれのデジタル粉じん計がどのような感度特性を示すかを把握し、その結果を各種ナノ粒子が存在していると考えられる作業現場において、作業環境測定を行なう上で有効であるか、またどのように使用するかといった作業環境管理フローを検討した。

PSL の実験では、PSL の高い分散性が示され、50nm、100nm 及び 300nm の各粒径において、デジタル粉じん計は感度特性を示し、粒径によってその感度特性が変動した。こ

のことから、ナノマテリアルのリスク評価を目的とした測定では、粒径に応じた測定のデザインが重要になると考えられる。

酸化チタンの実験では、まず予備実験として分散剤のブランク測定を行なったが、分散剤自体が粒径 100nm のナノ粒子であり、粒度分布やデジタル粉じん計のカウン트에影響を及ぼすことが示唆されたため、今回は分散剤を使用せず、酸化チタンを懸濁する濃度を変えることで、液中への単分散を試みた。粒度分布と FE-SEM 観察の結果から、粒径 50nm、100nm の酸化チタンは、それぞれ低濃度な環境でも粒径 300nm ほどに凝集体に凝集することが示唆された。そして、デジタル粉じん計による測定結果においては、酸化チタンに対して LD-5N2 が常に高い相対感度を示したが、凝集体の存在から LD-5 も相対感度カウントを示していた。その感度比や、NEDO 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ならびに個人曝露濃度測定フローを検討し、図 1.60～図 1.62 に示した。カーボンナノチューブ (CNT) の実験では、酸化チタン同様に予備実験として分散剤のブランク測定から行なったが、分散剤自体が広い粒度分布をもち、デジタル粉じん計のカウンにも影響を及ぼすことから、今回は分散剤を使用せず、CNT を懸濁する濃度を変えることで、液中への単分散を試みた。粒度分布では、WPS の測定機構が CNT のような繊維状粒子に対して適応していないと考えられた。また、FE-SEM の結果から濃度によって形成する凝集体の大きさが異なることも示唆された。デジタル粉じん計の計測値については、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 1.84 の様にフローを作成した。

フラーレンの実験では、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 1.97 に示す作業環境管理フローを作成した。

銀ナノ粒子の実験では、粒度分布では見られなかったが粒径 0.3～3.0 μm に凝集している様子が FE-SEM から確認できた。しかし、その形状が環境ナノ粒子と類似しているため、判別する手段としては SEM-EDX や ICP-MS 等による定性・定量分析が有効であると考えられた。デジタル粉じん計の測定結果から、LD-5N2 が一番良いと判断出来ることから、LD-5N2 と NW-354 で作業環境測定を行なう作業環境管理フローを検討し、図 1.110 に示すフローを作成した。

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。

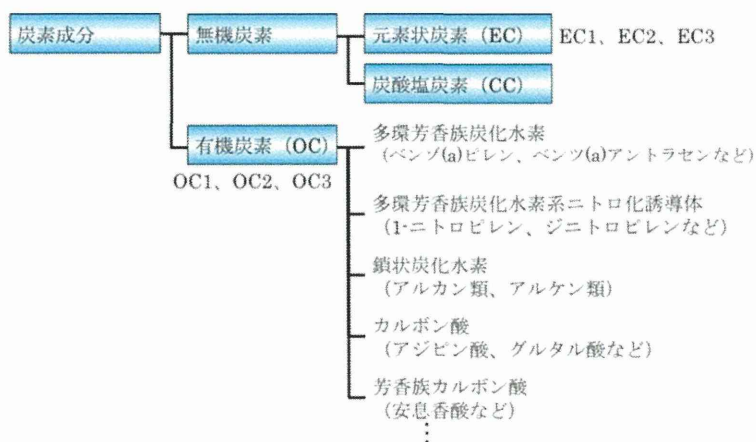


図 2.1 環境大気中の炭素成分

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）とも呼ばれ、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[°C]	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大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)と言われている。図 2.2 にカーボンアナライザーによる炭素分析チャート例を示す。

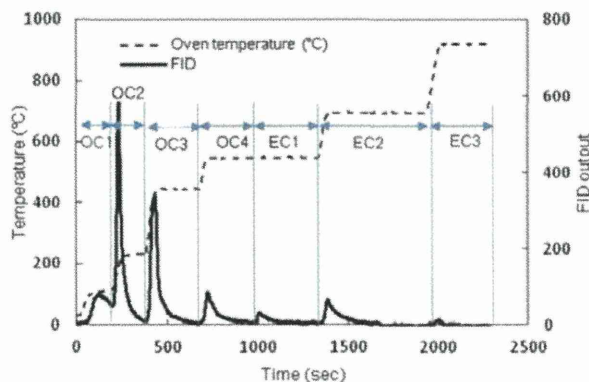


図 2.2 炭素分析チャート例

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。

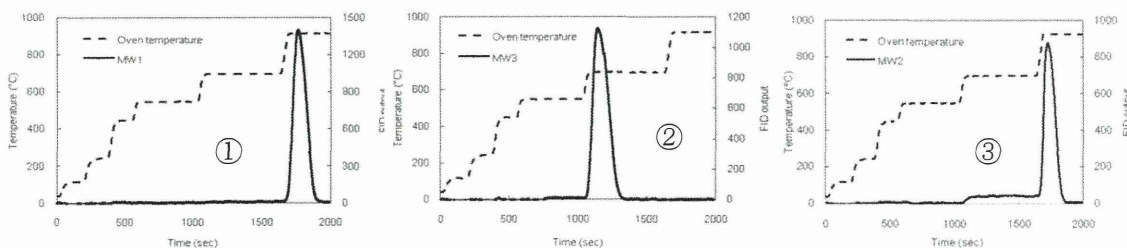


図 2.3 MWCNTの外径が燃焼温度へ与える影響
(左から①外径>100nm、②外径<20nm、③外径 20-100nm)

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 2.3①)。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 2.3②)。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 2.3③)。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 2.3③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 棟協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。

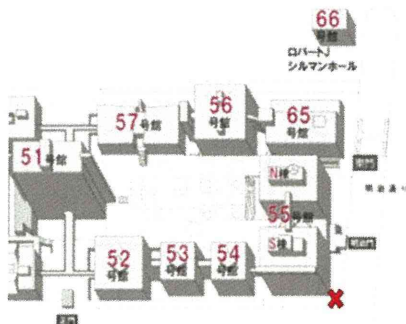


図 2.4 測定位置概略図



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

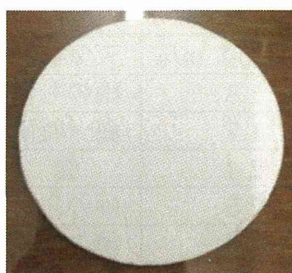


図 2.6 捕集フィルター
(粒子捕集前)



図 2.7 粒子捕集後
の A 層表面

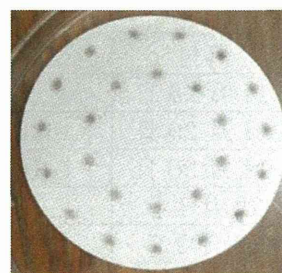


図 2.8 粒子捕集後
の B 層表面

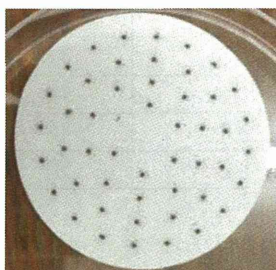


図 2.9 粒子捕集後
の C 層表面

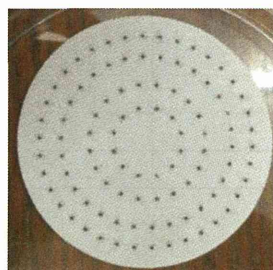


図 2.10 粒子捕集後
の D 層表面

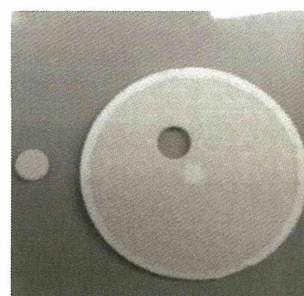


図 2.11 粒子捕集後
の F 層表面



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、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。

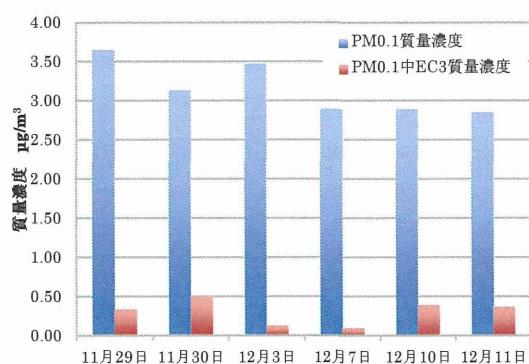


図 2.14 PM1 の質量濃度と PM0.1 の質量濃度の比較結果

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 [μg]	PM0.1 質量濃度 [μg]	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。

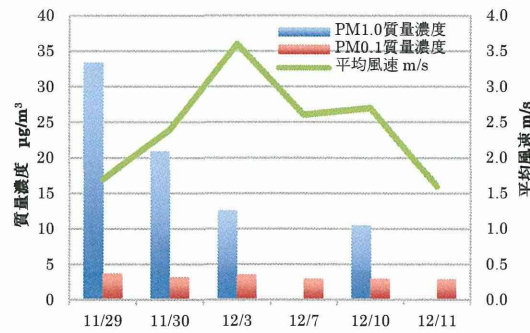


図 2.15 PM0.1 の質量濃度と EC3 質量濃度の比較結果

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 16.7 L/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。

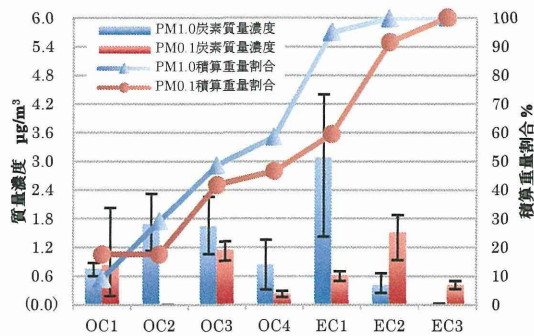


図 2.16 PM1.0 と PM0.1 における OC1～EC3 の平均炭素分布の比較結果

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°C 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な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

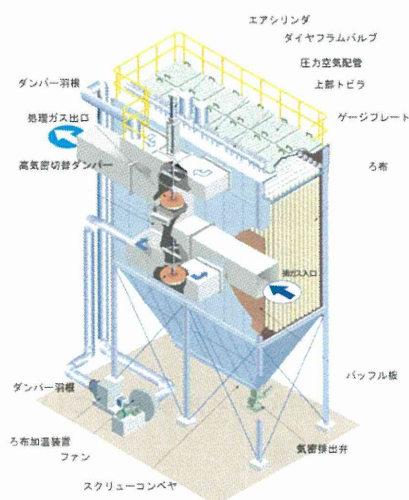


図 3.2 バグフィルター集じん機

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 110 μ m 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 0.3 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。

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、製造装置の組み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 $0.3\mu\text{m}$ 粒子が最も捕集しづらい粒子とされていたが、今日では $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 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⁾

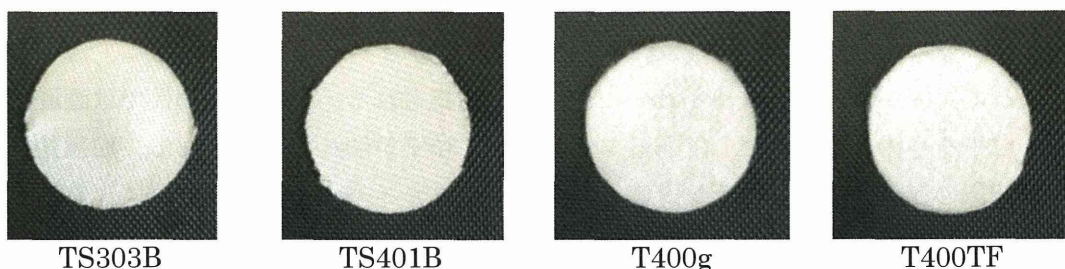
本実験では、試験試料として日本エアロゾル株式会社製で平均粒径 50nm の二酸化チタンナノ粒子 $\text{TiO}_2\text{-4}$ を使用した。さらに、NANO AEROSOL GENERATOR を用いて実験を行う際に使用した関東化学株式会社製の二酸化チタン用分散剤であるりん酸水素二ナトリウム・12水を使用した。

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。



TS303B

TS401B

T400g

T400TF

図 3.5 試験バグフィルターろ過材の外観

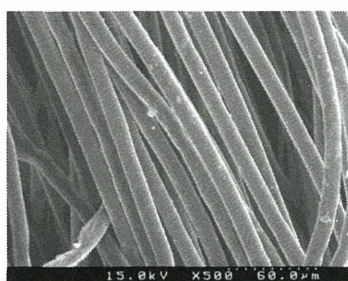


図 3.6 TS303B の表面(x500)

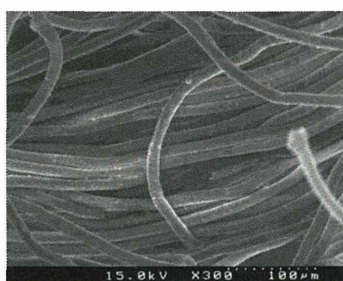


図 3.7 TS401B の表面(x300)

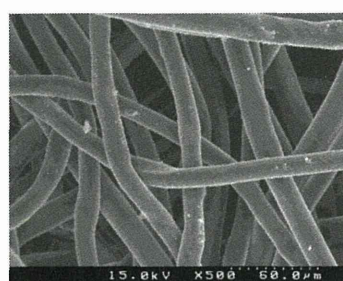


図 3.8 T400g の表面(x500)

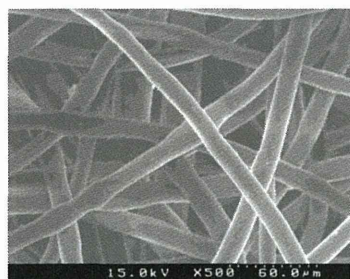


図 3.9 T400TF の表面(x500)

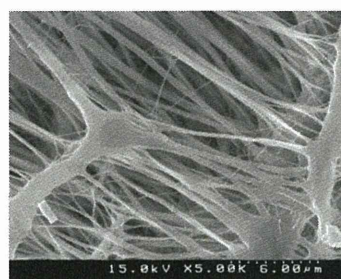


図 3.10 T400TF の裏面(x5000)

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り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。

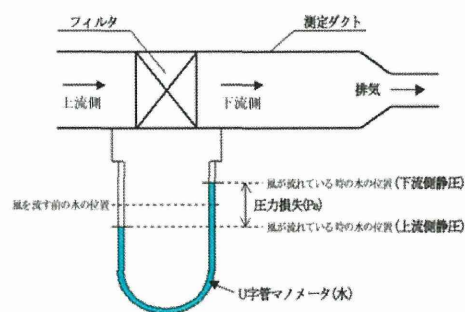


図 3.11 圧力損失の説明概略図

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との関係を調べた。

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。

- ① 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。
- ② 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。
- ③ 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。
- ④ 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。
- ⑤ 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。
- ⑥ ②から⑤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。
- ⑦ 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

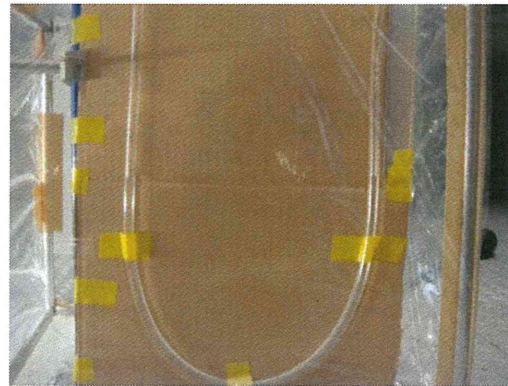


図 3.13(b) 圧損計の外観



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。

- ①テフロンビーカーにフィルターを入れる。
- ②硫酸(1+1)を 10ml 加えて、フィルターをなじませる。
- ③フッ化水素酸 2ml をゆっくり加える。
- ④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。
- ⑤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。
- ⑥十分にフッ化水素酸が揮発して硫酸と置換したら放冷。
- ⑦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。
- ⑧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

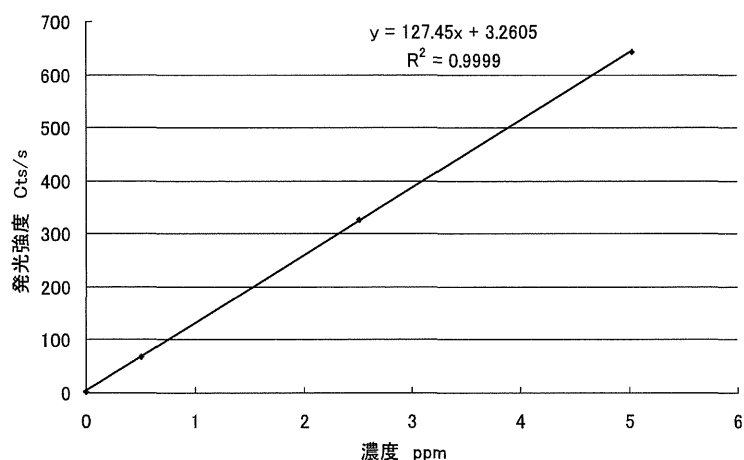


図 3.14 Ti 検量線

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