

ーターを作製し、ナノ粒子を発生させ、捕集することでその捕集特性を検証した。また、捕集されたナノ粒子の同定のため、透過電子顕微鏡を使用し組成分析を行った。さらに、作業現場に実際にサーマルプレシピテーターを導入し、現場測定を行った。

## 5.2 サーマルプレシピテーター

サーマルプレシピテーターは、熱泳動という現象を利用して粉じんを捕集装置である。熱泳動とは、温度勾配がある空間に粒子が存在するとき、その粒子は温度が低下する方向に力を受けるために引き起こされる現象である。これは、粒子は低温側よりも高温側の気体分子から受ける力の方が大きいため起きる。熱泳動の概念図を図 5.1 に示す。

熱泳動はあまり大きな力ではないため、サーマルプレシピテーターの吸引流量はあまり大きくできないが、小さい粒子(10  $\mu\text{m}$  以下)であればほぼ 100%の捕集効果を持つ、といった特徴を持っている。そのため、サーマルプレシピテーターの用途は、光学あるいは電子顕微鏡で観察するような少量の粒子を捕集するのに適している。

本研究で使用した装置は、柴田科学株式会社により開発されたサーマルプレシピテーターであり、この装置の外観図を図 5.2、その仕様を表 5.1 に示す。

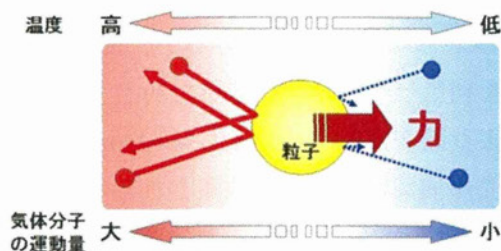


図 5.1 熱泳動の概念図



図 5.2 サーマルプレシピテーター

表 5.1 サーマルプレシピテーターの仕様

電源	交流 100[V] 約 100[W]
温度勾配	循環水との温度差：0~250 [°C]
	ヒートプレートと採じん面の間隔：可変
大きさ	約 210(D)×320(W)×330(H) [mm]
重量	10 [kg]

流量は変化させることができ、さらに温度勾配（ヒートプレートと循環水との温度差）や加熱部と採じん面（スライドガラス表面）との間隔の調整も可能となっている。サーマルプレシピテーターの捕集部の構造を図 5.3 に示す。

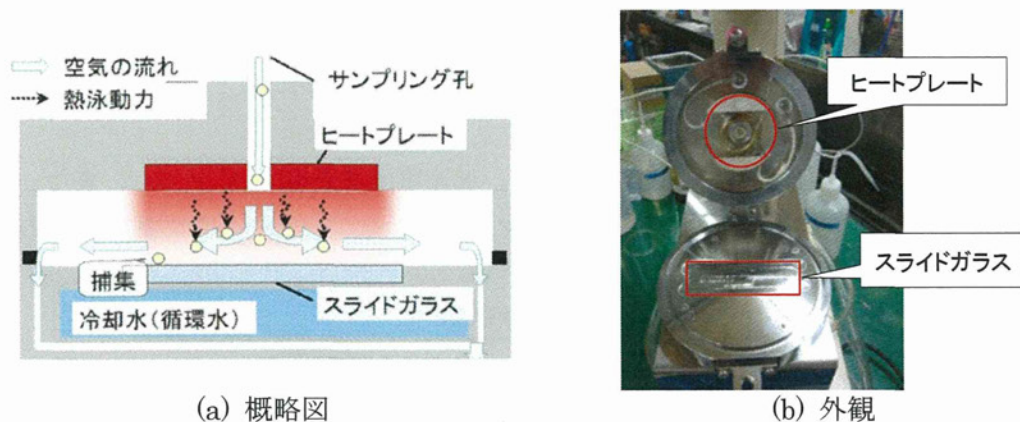


図 2.2.3 サーマルプレシピテーター捕集部

装置には平板状で円形の加熱部（ヒートプレート）があり、この加熱部と周辺温度と同じ温度の表面（スライドガラス）との間へサンプリングした空気を通す。なお、ヒートプレートによりスライドガラスが加熱されないように、下に冷却用循環水が流れるようになっている。そして、ヒートプレートとスライドガラスの間を通る時、サンプリングした粒子に、加熱部から採じん面の方向に熱泳動力が働き、スライドガラス上に粒子が沈着する。このようにして粉じんが捕集される。また、このときのヒートプレートとスライドガラスの間の間隔を、平板間隔と呼ぶ。

### 5.3 サーマルプレシピテーターのナノ粒子捕集条件の検証

前項の検討では調整された標準粒子を使用して行ったが、実際に使用されているナノ粒子に対してもこの条件で捕集が可能か、捕集特性に変化がないか検討した。

#### 5.3.1 実験方法

ナノ粒子捕集実験の実験系は、送気、発生、捕集、観察の4つの段階により構成されている。送気、発生は NANO AEROSOL GENERATOR を用いて行った。送気部分では室内大気の空気をフィルターを通して清浄空気として発生部に導入し、破裂分散にて実験対称のナノ粒子を含んだミストを発生させる。発生部では、発生させたミストは水分を加熱除湿し、目的のナノ粒子を発生させる。その後、ナノ粒子を含んだ空気を送り出し、サーマルプレシピテーターで捕集する。サーマルプレシピテーターのバックアップとして、オープンフェイスサンプラーにニュークリポフィルターを挟み、サーマルプレシピテーターで捕集し切れなかったナノ粒子を回収した。使用した試料を表 5.2 に、実験状況を図 5.4 に示す。このようにして捕集されたナノ粒子を、FE-SEM を用いて観察した。また発生粒子の粒度分布を WPS を用いて測定した。なお MWCNT については、繊維状の形状であるために WPS の装置内部を短絡させ、故障の原因となるため、粒度分布は測定しなかった。

#### 1) 捕集条件

サーマルプレシピテーターの平板間隔は 0.3cm、平板間の温度差は 200℃、流量は 0.3L/min とした。使用した捕集板は図 5.5 に示すような、表面にアルマイト処理を施した

アルミ板で、寸法は 17mm×17mm である。アルミニウム板をグリッドの上に装着し、グリッドをサーマルプレシピテーターに装着することにより固定した。

## 2) 観察方法

捕集したアルミ板を FE-SEM により観察した。加速電圧は 5~15kV とした。また、ニュークリポアフィルターも同時に観察し、サーマルプレシピテーターからの捕集漏れの確認を行った。

表 5.2 実験試料

試料名	一次粒子径	メーカー
二酸化チタン	50nm	日本エアロジル
炭化ケイ素	50nm	現場より
ヒュームドシリカ	30nm	現場より
銀	<100nm	シグマアルドリッチ
MWCNT	110-170nm	シグマアルドリッチ



図 5.4 実験状況

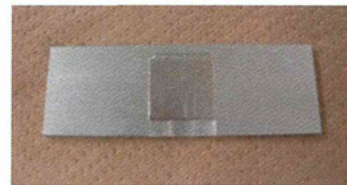


図 5.5 捕集板

### 5.3.2 実験結果

各種ナノ粒子の粒度分布及び FE-SEM 像を図 5.6~図 5.14 に示す。通常の SEM では明瞭な観察画像を得ることは困難であるが、FE-SEM を用いることにより各種ナノ粒子の観察が可能となった。この観察の結果、使用したすべての粒子で捕集が確認された。またサーマルプレシピテーターによる捕集の漏れとして、バックアップに使用したニュークリポアフィルター上に存在する粒子については、二酸化チタン、MWCNT について確認されたが、ごく少量の漏れであった。

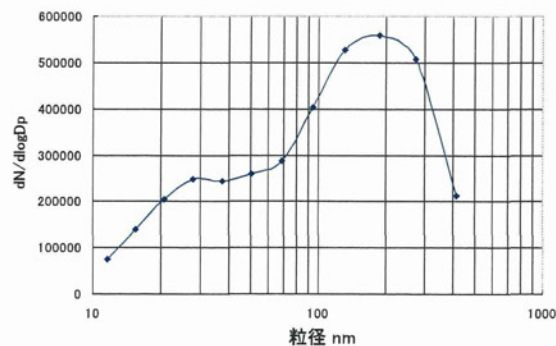


図 5.6 二酸化チタン発生粒子の粒度分布



アルミ板上(×100,000)



ニュークリポアフィルター(×50,000)

図 5.7 捕集された二酸化チタン粒子

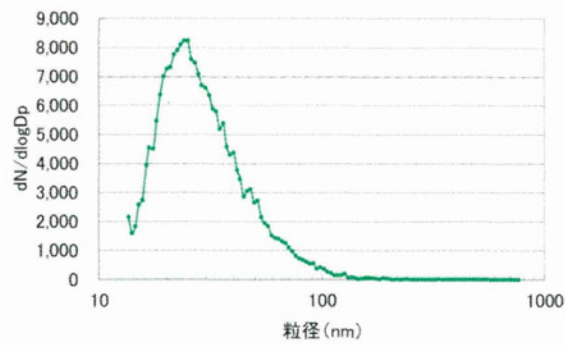
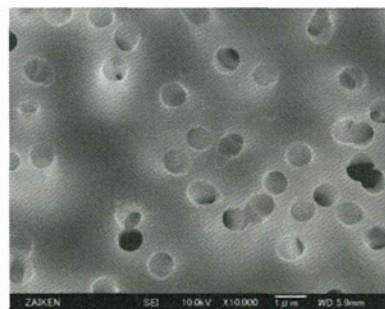


図 5.8 炭化ケイ素発生粒子の粒度分布



アルミ板上 (×100,000)



ニュークリポアフィルター (×10,000)

図 5.9 捕集された炭化ケイ素

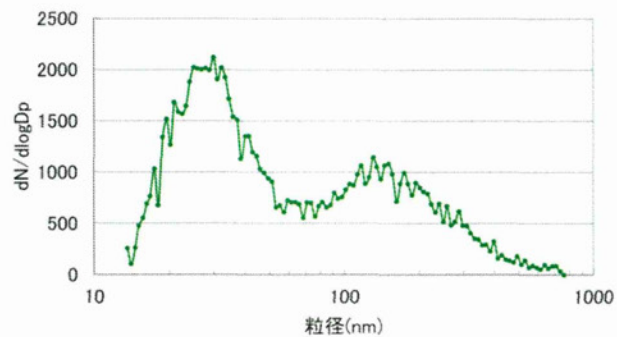
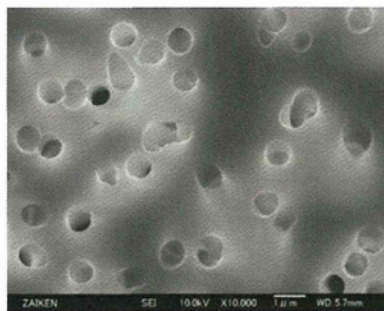


図 5.10 ヒュームドシリカ発生粒子の粒度分布



アルミ板上(×100,000)



ニュークリポアフィルター(×10,000)

図 5.11 捕集されたヒュームドシリカ粒子

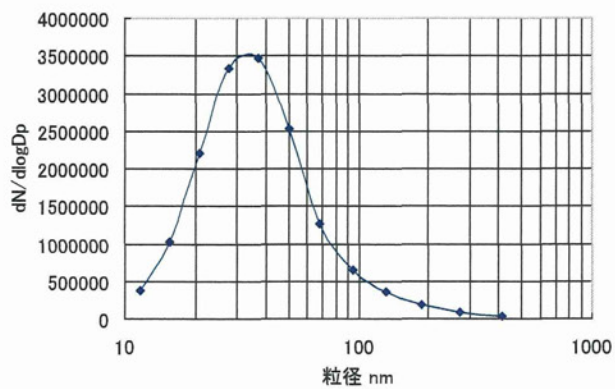
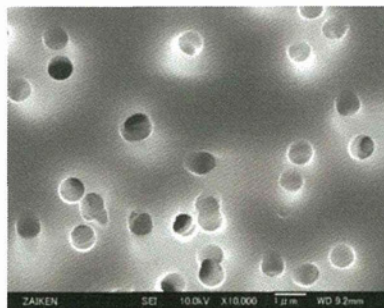


図 5.12 銀粒子の粒度分布



アルミ板上 (×100,000)

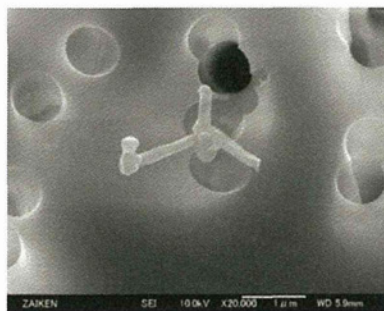


ニュークリポアフィルター(×10,000)

図 5.13 捕集された銀粒子



アルミ板上(×10,000)



ニュークリポアフィルター(×20,000)

図 5.14 捕集された MWCNT

## 5.4 考察

いくつかの粒子に対しては捕集漏れが確認されたがきわめて少量の漏れであり、使用したすべての粒子で捕集が確認されたことから、前章の結果から導いた最適捕集条件は標準粒子だけでなく、実際に使用されているナノ粒子に対しても適用できる条件であると考えられた。

## 5.5 サーマルプレシピテーター捕集特性検証実験

### 5.5.1 実験方法

サーマルプレシピテーターの利点として、ナノ粒子が凝集することにより、粗大粒子となったものと、単分散体のようなナノオーダーの粒子が同時に捕集できるという利点がある。粗大粒子は、慣性力により中央にインパクトされ、ナノオーダーの粒子は内部の気流の流れに沿って沈着する。すなわち中心にはインパクトされた凝集体が、端にはナノ粒子が捕集されることが予想される。このときの予想図を図 5.15 に示す。このことは現場で飛散している粒子の動態を解析することに大変有効である。そのため、粒子を発生させ、サーマルプレシピテーターで捕集することにより検証実験を行った。

一般大気中粒子と、NANO AEROSOL GENERATOR を用いて粒子を発生させ、グリッドを取り外し、アルミニウム板を中心から端に向かって並べ、FE-SEM で観察することにより、比較した。このとき、粒子はサーマルプレシピテーター内で同心円状に拡散していくため、片側半面のみアルミニウム板を設置することとした。使用した試料を表 5.3 に示し、実験状況を図 5.16 に示す。

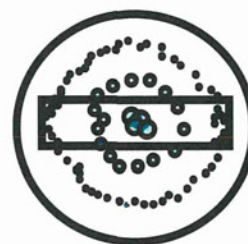


図 5.15 サーマルプレシピテーター内粒子捕集状況の予想図

表 5.3 実験試料

試料名	粒子径	メーカー
酸化チタン	50nm	日本エアロジル
銀	<100nm	シグマアルドリッチ

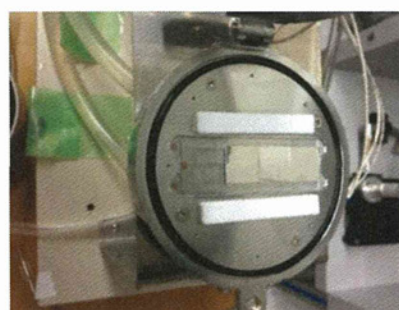


図 5.16 実験状況

### 5.5.2 実験結果

実験前の予想通り、中心付近にはナノ粒子の凝集体が、端側にはナノオーダーの粒子の捕集が確認された。実験結果を図 5.17～図 5.22 に示す。

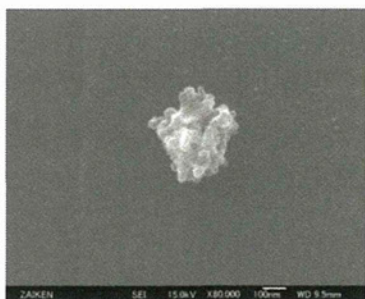


図 5.17 一般大気中粒子  
(中央) (×80,000)



図 5.18 一般大気中粒子  
(端側) (×100,000)

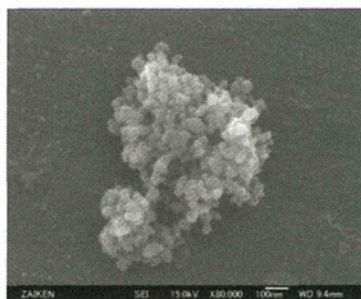


図 5.19 二酸化チタン  
(中心) (×80,000)



図 5.20 二酸化チタン  
(端側) (×80,000)



図 5.21 銀(中心)  
(×80,000)



図 5.22 銀(端側)  
(×100,000)

### 5.5.3 考察

20 視野以上観察したところ、予想していた通り、中心にはナノ粒子の凝集体が、端側にはナノオーダーの粒子が確認された。このことから、ナノ粒子の凝集体と単分散体が混在している作業現場においても、同時に捕集でき、観察が可能であると推測される。しかし、FE-SEM での観察ではナノ粒子の存在は確認できるものの、そのナノ粒子が既知でなかった場合、EDX では分析できないという欠点がある。SEM-EDX では表 5.4 のように、分析可能な粒子サイズがあり、ナノオーダーの分析には SEM-EDX が適応可能範囲外であることが分かる<sup>9)</sup>。作業環境において飛散している粒子の確認・同定のためには、TEM-EDX による分析は必須といえる。それに関しては、23 年度の報告書で TEM-EDX の定性分析が可能であることを報告してある。

表 5.4 分析の空間分解能の比較<sup>9)</sup>

装置	分析手法	分析分解能
FE-SEM	EDX	1.3 μm
FE-AES	AES	30nm
FE-TEM	EDX、EELS	1nm

## 5.6 現場測定

### 5.6.1 現場概要

測定を行った現場は、CNT 取扱い作業場である。測定は 3 回にわけて行った。N 県にある機械メーカーで、射出成形機、金型、複合材料などを製造・販売している。射出成形機

とは、熱可燃性樹脂等を原料にして製品を作る機械である。ナノ材料には、樹脂コーティングされた CNT を使用していた。測定作業項目は以下の 2 点である。

#### (1) 射出成形機試験用材料製作作業（ナノ材料切断作業）

射出成形機を試験するための材料を作製する工程で、押出機と呼ばれる機械、水槽およびカッターで構成されている。まず押出機に、CNT を導入する。導入する際、作業者が CNT にばく露する恐れがあるので、作業者は防護服を着用して作業を行っている。また、導入部はビニールで覆われている。測定を行った作業場の見取り図を図 5.23 に示す。押出機は、導入された CNT に熱を加えながら圧縮し、CNT は熱を持ったまま水槽へと押し出され、径約 2mm の紐状に引き伸ばされる。細長い金属製の水槽に水（水温:25℃）が満たされ、その中を熱いままの CNT 材料が設置されたローラーに沿って通過し、急激に冷やされて固められたのち、水槽の先端に接続されたカッターで粒径約 1mm の粒になるように切断される。この作業は、図 5.23 に示されているように、縦約 20m、横約 50m のビニールカーテンによって隔離された場所で行われていた。

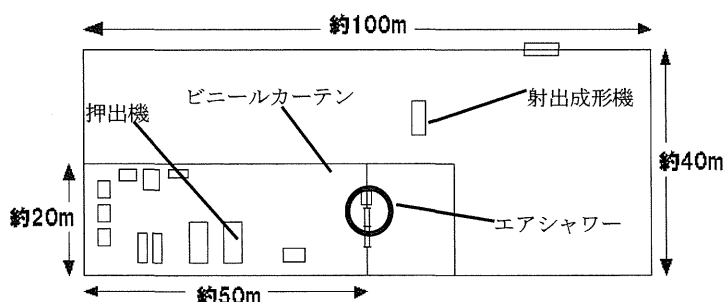


図 5.23 CNT 取扱い作業現場の見取り図

#### (2) 射出成形機試験作業（ナノ材料熱加工作業）

(1)で作製した粒状の CNT 材料を入れたホッパーから少しずつ材料が落ち、加熱されながら押し出され、金型で成型されて製品となる。加熱移動～金型充填時に、外気に露出するため飛散する可能性がある。

### 5.6.2 使用機器

測定に使用した測定機器(3章参照)は下記の通りである。

WPS、CPC、Sioutas、オープンフェイス、サーマルプレシピテーター

### 5.6.3 測定点

ナノ粒子濃度が高いと思われる点を以下のように 2 点選定し、そこをビニールで囲って、周りの影響を除去した上で、測定を行った。測定点の見取り図を図 5.24 に示す。

- ① 押出機カッター脇
- ② ホッパーローダー



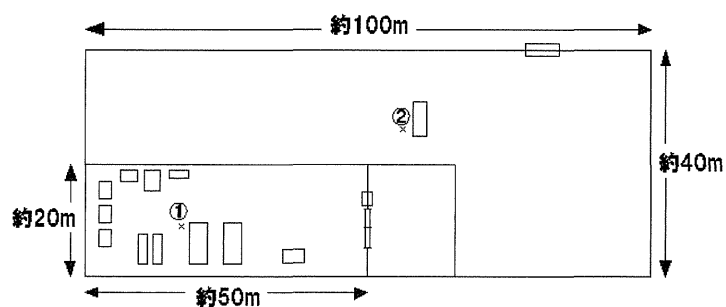


図 5.24 測定点(3回目)の見取り図

ホッパーローダーとは、CNT材料を攪拌しながら120℃で乾燥させ、押出機から射出成形機に試料を充填する工程を自動化する機器である。測定点①、②において、それぞれ押出機カッター、ホッパーローダーをビニールで覆って測定を行った。

#### 5.6.4 測定条件

測定条件を表 5.5 に示す。

表 5.5 測定条件

測定時間		各測定点で 60 分
Sioutas	流量	9L/min
	フィルター	A～D層:T60A20(25mm)、E層:T60A20(37mm)
		測定点②における総捕集量
オープンフェイス	流量	3.5L/min
	フィルター	ニュークリポアフィルター
	装置①	各測定点における総捕集量
WPS 分解能		10～500nm で 12Ch
サーマルプレシピテーター	温度差	200℃
	流量	0.3L/min
	平板間隔	0.3cm

#### 5.6.5 測定結果

##### (a) WPS による粒度分布

WPS による粒度分布を図 5.25 に示す。

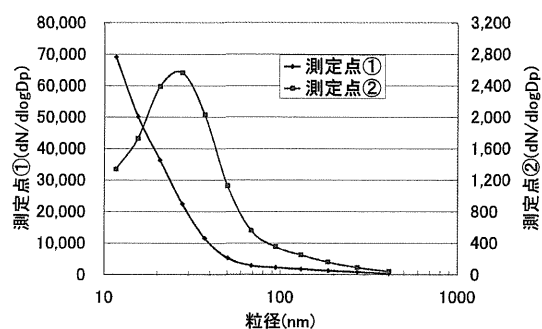


図 5.25 WPS による粒度分布(3回目)

(b) CPC による個数濃度測定

測定点①での個数濃度測定の結果を図 5.26 に示す。このとき、CPC の不具合のため、測定点②のデータを取ることができなかったため、測定点①のみ報告する。

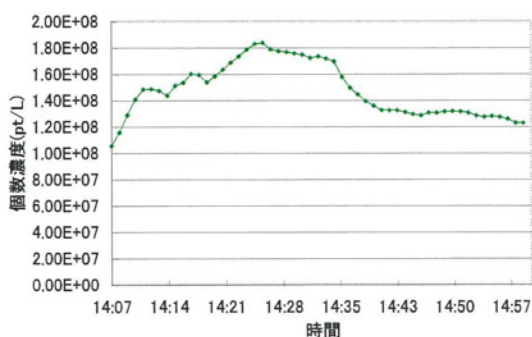


図 5.26 CPC 個数濃度(測定点①)

(c) サンプラーによる捕集結果

測定点②での Sioutas の各層における重量を表 5.6 に示す。

表 5.6 Sioutas の各層における重量(mg)

層	Sioutas①
A 層(>2.5 $\mu\text{m}$ )	0.00
B 層(2.5-1.0 $\mu\text{m}$ )	0.00
C 層(1.0-0.5 $\mu\text{m}$ )	-0.01
D 層(0.5-0.25 $\mu\text{m}$ )	-0.05
E 層(<0.25 $\mu\text{m}$ )	0.00

表 5.6 より、ナノオーダーの CNT が捕集されていると思われる 0.25  $\mu\text{m}$  以下の質量濃度は、0.25  $\mu\text{m}$  以下の粒子が捕集されていなかったため、算出していない。

測定点①および測定点②におけるオープンフェイスの FE-SEM 観察像をそれぞれ図 5.27 ~ 5.30 に示す。また、サーマルプレシピテーターの結果を図 5.31 に示す。

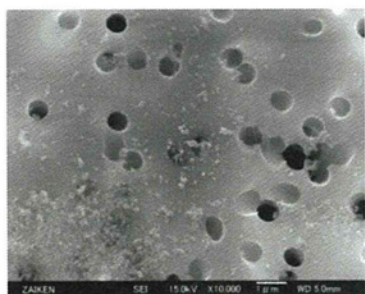


図 5.27 オープンフェイス (測定点①×10,000)

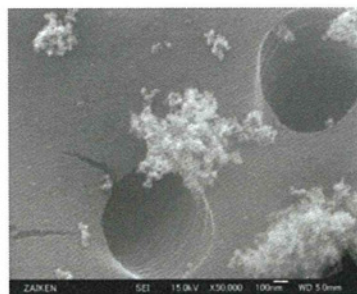


図 5.28 オープンフェイス (測定点①×50,000)

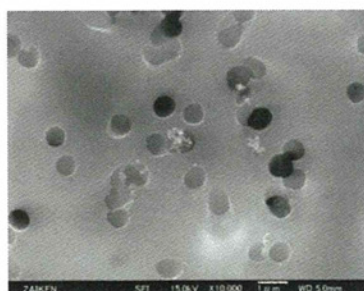


図 5.29 オープンフェイス① (測定点②×10,000)

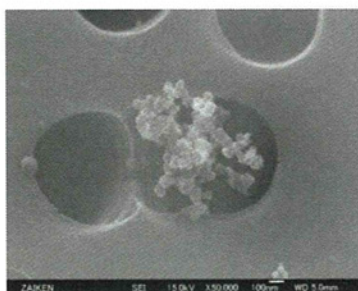


図 5.30 オープンフェイス① (測定点②×50,000)



図 5.31 サーマルプレシピテーター (測定点①×50,000)

#### 5.6.6 検証

射出成形機脇(測定点⑤、⑥)よりも押出機脇(測定点①)の方が、カウント数が大きいため、ナノマテリアル切断作業の方が、粒子が飛散していたと考えられる。

WPSによる粒度分布である図 5.25 から、測定点①の粒度分布が極端にナノ粒子に偏っている結果となった。WPSは電気移動度によって分級するDMAを使用しているが、このとき、DMAがうまく作動しておらず、正味の粒径よりも低くでていたと思われる。測定点②では、約 20nm の粒径でピークが見られ、全体的にナノ粒子が飛散していた可能性が見られた。また、CPCの結果からも、一般大気中粒子の測定結果が  $1.00 \times 10^7$  pt/L であることから、10 倍以上の粒子が発生していたことがわかる。

サンプラーの捕集結果から、表 5.6 を見ると、Sioutas の各層において、重量がまったくとれていないことがわかる。このことから、粒子数が多くても、重量として計測に寄与するような大きさの粒子が飛散していなかったと考えられる。

サーマルプレシピテーターの結果である図 5.31 を見てみると、CNT の捕集が確認された。このことから、実験系での最適捕集条件は、現場測定でも有効であることが示されたが、一方、CNT の飛散は Sioutas の結果と照らし合わせると分かるように、ごく少量であったことから、この捕集結果が直ちに現場の状態を判断できるものではないことが分かった。

本研究の主たる目的は、サーマルプレシピテーターの現場適応ということであった。今回 3 つの現場で使用することができ、すべての現場でサーマルプレシピテーターの有効性が実証できたことから、今後もサーマルプレシピテーターの現場での活用は有効であるといえる。しかしながら、課題点もいくつか存在する。1 つは取り込み風速の問題である。今回 3 つの現場すべてにおいて、外乱気流があまりない作業所であった。現場測定では、サーマルプレシピテーターの吸引流量の条件を 0.3L/min に設定していたが、外乱気流がある作業現場では、必ずしも取り込めていない可能性もあるので注意が必要である。もう 1 つは、サーマルプレシピテーターの冷却部である冷却水の部分である。サーマルプレシピテーターは、熱泳動力により粒子を捕集する機器であるので、温度勾配がなければならない。そのため、ヒートプレートで平板上面を加熱し、冷却水を流すことで、平板下面を冷やしているのであるが、冷却水部が大きくなってしまうと、装置全体が大きくなってしまう。現場適応には、小型化、軽量化が必須であるため、冷却部の小型化は非常に重要である。この問題が解決できれば、ナノ粒子使用現場中におけるサーマルプレシピテーターの有効性は格段に上昇すると考える。

## 6. ナノマテリアル取扱い作業現場測定

### 6.1 測定目的

ナノマテリアル取扱い作業現場では、その作業工程から作業環境中にナノ粒子が飛散していることが懸念される。現在ナノマテリアルリスク評価検討会では、リスク評価対象物質に酸化チタン、カーボンナノチューブ（以下 CNT）、フラーレン、銀ナノ粒子、カーボンブラックの5物質を決定している。しかし、具体的な作業環境測定方法や基準値等は未だ検討段階であるため、ナノマテリアルを取扱う作業現場においては、最適な作業環境管理の明確な判断基準が無い。

ここでは、実際のナノマテリアル取扱い作業現場にて、LD-5N 及び LD-5N2 を用いて測定を試み、吸入性粉じんの作業環境測定に使われている LD-5 と比較したとき、どのような違いが生まれるかを検証した。また、ナノマテリアル取扱い作業現場における測定事例は、最先端技術と機密保持の関係上、外部機関による立ち入りが厳しい背景があるため、未だ少ない。よって、測定事例の蓄積も本測定目的の一つである。

### 6.2 酸化チタン取扱い作業現場

#### 6.2.1 現場概要

酸化チタン取扱い現場として、A 工場での測定結果を報告する。ナノマテリアルとしてはナノ酸化チタンを使用しており、シリコンオイルに分散・混合させて UV カットの乳液（日焼け止めクリーム）を製造していた。酸化チタンの仕様を表 6.1 に示す。

表 6.1 酸化チタンの仕様

製品名	SPD-T5
結晶構造	ルチル型
平均一次粒径	約 1~100nm
製品粒径	0.15 $\mu\text{m}$
粒子形状	紡錘状
表面処理	疎水化処理

作業は屋内の定められた区画で行われていた。作業者は1人で、作業時はヘルメット、ゴーグル、防じんマスク（RL2）、使い捨て式保護手袋の着用が義務づけられていた。充填剤（酸化チタン）導入口に、局所排気装置として囲い式フードが取り付けられていた。図 6.1 及び 6.2 に作業状況を示す。



図 6.1 作業状況 1



図 6.2 作業状況 2

## 6.2.2 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箆で削りとり、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 6.3 に、測定状況を図 6.4、6.5 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 6.6 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 6.7 に測定状況を示す。

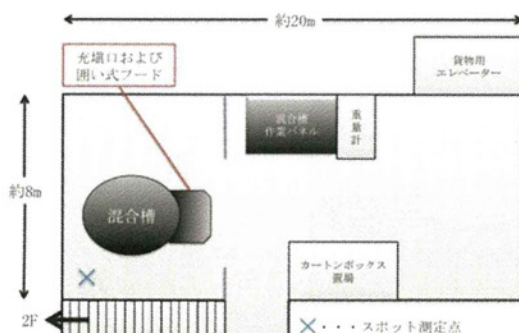


図 6.3 作業場概略図

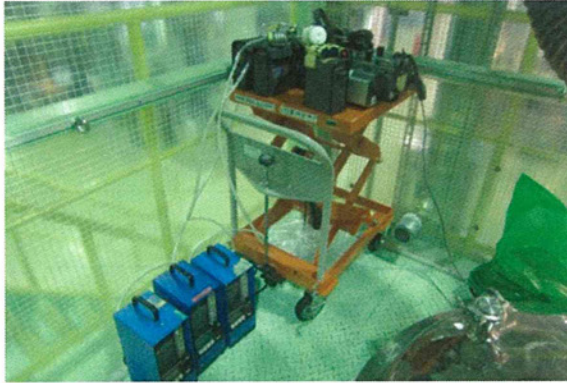


図 6.4 測定状況 1

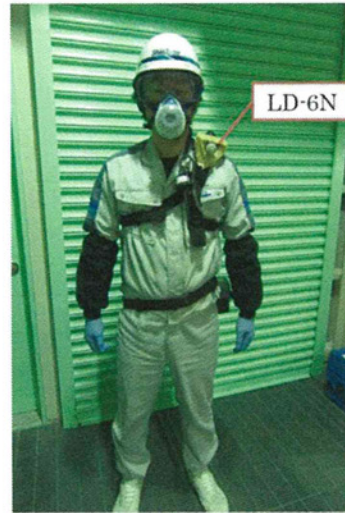


図 6.6 LD-6N 装着の様子



図 6.5 測定状況 2



図 6.7 バックグラウンド測定状況

### 6.2.3 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

### 6.2.4 測定条件

測定条件を表 6.2 に、Sioutas で使用したフィルターを表 6.3 に、ナノサンプラーで使用したフィルターを表 6.4 に示す。

表 6.2 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
LD-6N フィルター	ニュークリポアフィルター	

表 6.3 Sioutas で使用したフィルター

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

表 6.4 ナノサンプラーで使用したフィルター

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

## 6.2.5 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 6.5 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 6.6 に、Sioutas①による捕集結果及びナノ粒子に対する K 値を表 6.7 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 6.8 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 6.7 及び表 6.8 の各質量濃度を基に、算出した粒度分布をそれぞれ図 6.8 及び 6.9 に示す。

表 6.5 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 6.6 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 <sup>3</sup>	2.1
粉じん量 mg	0.15
質量濃度 mg/m <sup>3</sup>	0.07
K 値*	4.07×10 <sup>-3</sup>

\*LD-5 の総カウントと NW-354 の捕集量より算出

表 6.7 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 <sup>3</sup>	0.945		
	粉じん量 mg	質量濃度 mg/m <sup>3</sup>	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 <sup>-3</sup>		

\*LD-5N2 の総カウントと Sioutas (E 層) の捕集量より算出

表 6.8 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 <sup>3</sup>	4.2		
	粉じん量 mg	質量濃度 mg/m <sup>3</sup>	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 <sup>-4</sup>		

\*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



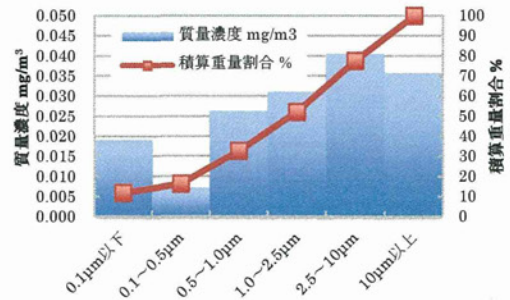
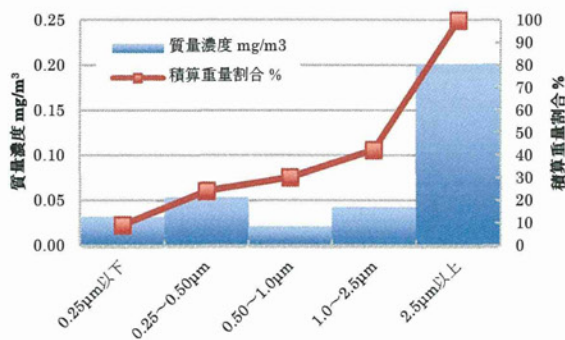


図 6.8 Sioutas①による捕集粒子の粒度分布 図 6.9 ナノサンプラー捕集粒子の粒度分布

表 6.5 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  $0.5\mu\text{m}$  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 6.8 及び 6.9 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。

## 6.2.6 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 6.10、6.11 に示す。

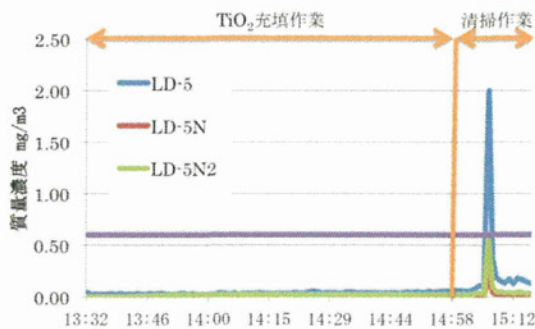


図 6.10 スポット測定における質量濃度変動

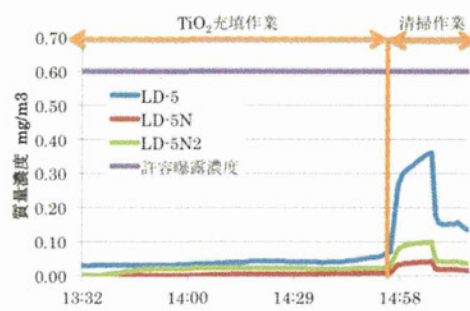


図 6.11 スポット測定における 10 分間移動平均値

図 6.10 より、TiO<sub>2</sub> 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  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  以下であった。また、NW-354 の捕集量より求めた質量濃度も  $0.07\text{mg}/\text{m}^3$  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

TiO<sub>2</sub> 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 6.12～6.14 に、Sioutas② (E 層) による捕集粒子の FE-SEM 観察結果を図 6.15～6.17 に示す。

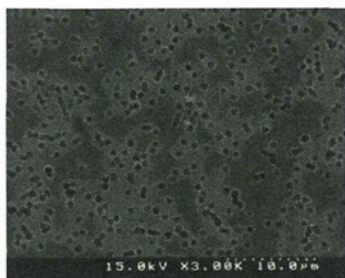


図 6.12 充填作業時のオープン①による粒子捕集例 (3000 倍)

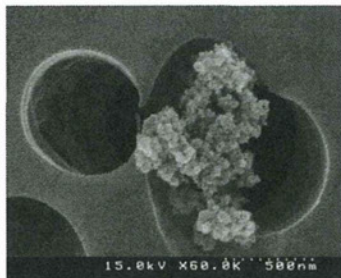


図 6.13 充填作業時のオープン①による粒子捕集例 (60000 倍)

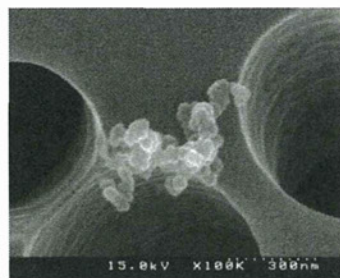


図 6.14 充填作業時のオープン①による粒子捕集例 (100000 倍)

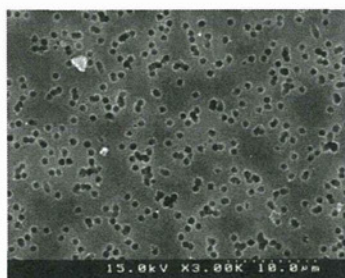


図 6.15 充填作業時の Sioutas (E 層) による粒子捕集例 (3000 倍)



図 6.16 充填作業時の Sioutas (E 層) による粒子捕集例 (60000 倍)

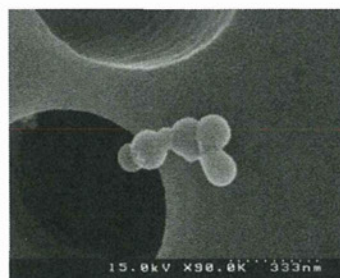


図 6.17 充填作業時の Sioutas (E 層) による粒子捕集例 (90000 倍)

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 6.18～6.20 に、Sioutas③ (E 層) による捕集粒子の FE-SEM 観察結果を図 6.21～6.23 に示す。

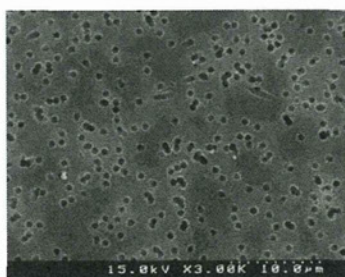


図 6.18 清掃作業時のオープン②による粒子捕集例 (3000 倍)



図 6.19 清掃作業時のオープン②による粒子捕集例 (60000 倍)



図 6.20 清掃作業時のオープン②による粒子捕集例 (100000 倍)

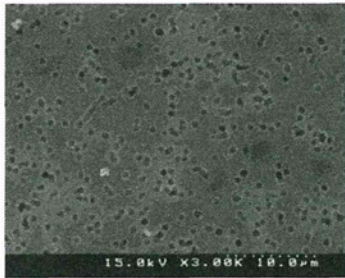


図 6.21 清掃作業時の Sioutas (E 層) による粒子捕集例 (3000 倍)



図 6.22 清掃作業時の Sioutas (E 層) による粒子捕集例 (60000 倍)

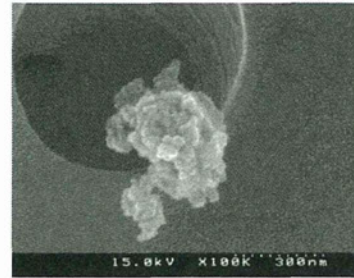


図 6.23 清掃作業時の Sioutas (E 層) による粒子捕集例 (100000 倍)

図 6.12、6.14 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 6.13 及び 6.14、6.16 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 6.17 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、TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 充填作業よりも短かったが、図 6.18 及び 6.21 のように、捕集された粒子は少ないものの、TiO<sub>2</sub> 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 6.20 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 μm 以上の凝集体が多かったことは、6.2.5 にて得られた知見と合致していると考えられる。

## 6.2.7 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 6.24 に、その 10 分間移動平均値を図 6.25 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るので、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 6.24 より、TiO<sub>2</sub> 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 6.25 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<sub>2</sub> 充填作業ではスポット測定における環境測定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<sub>2</sub> 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。

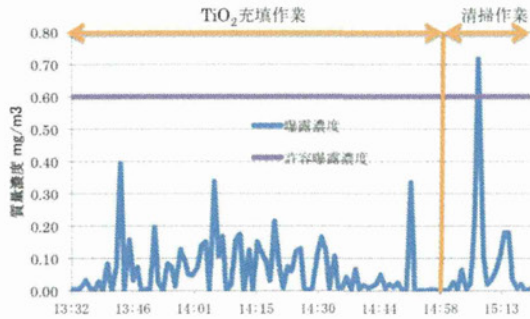


図 6.24 曝露濃度変動

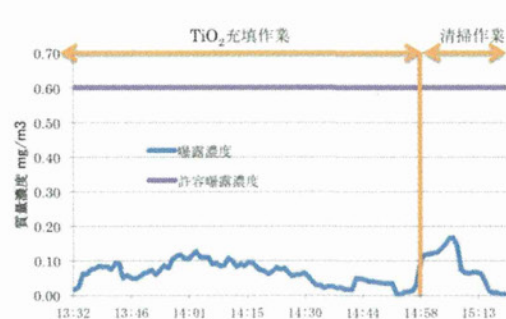


図 6.25 曝露濃度 10 分間移動平均値

(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<sub>2</sub> 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 6.26～6.28 に示す。

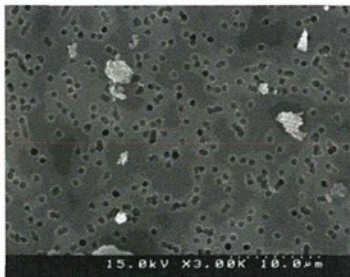


図 6.26 充填作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (3000 倍)

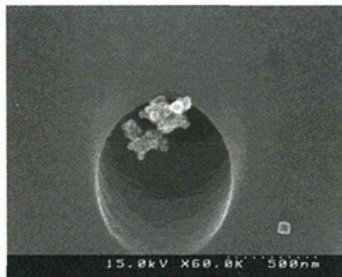


図 6.27 充填作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (60000 倍)



図 6.28 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 6.29～6.2.29 に示す。

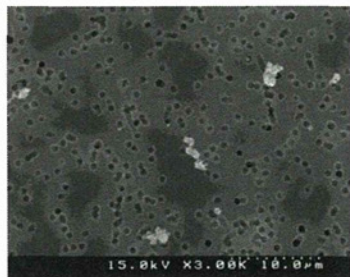


図 6.29 清掃作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (3000 倍)

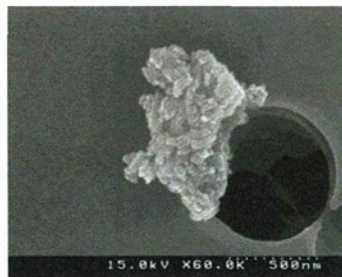


図 6.30 清掃作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (60000 倍)

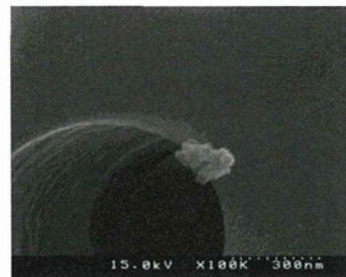


図 6.31 清掃作業時の LD-6N による呼吸器付近の粒子捕集例 (100000 倍)

図 6.26 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 6.27 及び 6.29、6.30 より、捕集