された粒子のほとんどが 200nm 以上の凝集体で、スポット測定結果における図 6.22 及び 6.23 のような過密に凝集した粒子群が多かった。TiO_2 充填作業においては混合槽導入口から、清掃作業時は箆での削り取る際に捕集されたと考えられることから、そこでの曝露が懸念されるものの、曝露濃度としては低濃度であることから、曝露濃度の管理もスポット測定同様に吸入性粉じんに対する管理で十分に対応できると考えられる。

6.2.8 バックグラウンド測定結果等及び検証

(a) バックグラウンド測定における相対濃度変動及び検証

バックグラウンドにおける LD-5、LD-5N 及び LD-5N2 による測定結果をそれぞれ図 6.32 に、その 10 分間移動平均値を図 6.33 に示す。なお、バックグラウンド測定では重量分析をしていないため、相対濃度[cpm]の変動となっている。

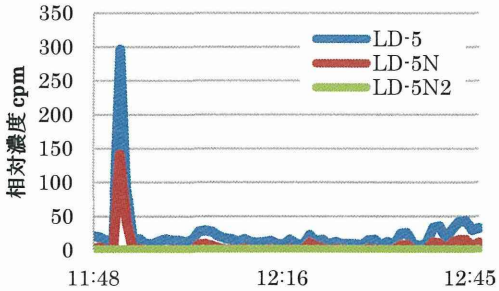

図 6.32 バックグラウンド測定における相対濃度変動

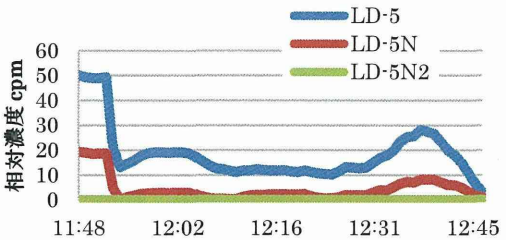

図 6.33 バックグラウンド測定における相対濃度 10 分間移動平均値

図 6.32 及び 6.33 より、60 分の測定で LD-5 が一番高いカウントを示し、次いで LD-5N がカウントし、LD-5N2 がカウントを示さなかった。粒径感度ピークの違いから、0.6μm 以上の粒子を計測していると示唆された。作業環境中では作業由来の粒子に対して LD-5N2 はカウントを示していたことから、一般大気中に酸化チタンを取扱う作業由来の粉じんは排出されていないと考えられた。

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

オープン③によって捕集したバックグラウンド測定における粒子の FE-SEM 観察結果を図 6.34～6.36 に示す。

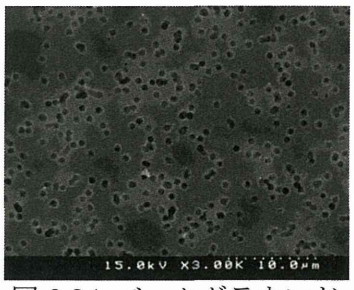

図 6.34 バックグラウンド測定におけるオープン③による粒子捕集例（3000 倍）

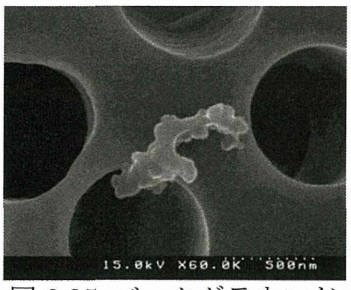

図 6.35 バックグラウンド測定におけるオープン③による粒子捕集例（60000 倍）

図 6.36 バックグラウンド測定におけるオープン③による粒子捕集例（100000 倍）

図 6.35 より、一般大気中に存在する環境ナノ粒子とは違った形態の粒子が観察された。これはおそらく、測定場所の上に取り付けられていた局所排気装置の排出口は酸化亜鉛を取扱う作業区画に直結しており、そこから排出されたものであると考えられる。また、LD-5 がカウントをしていたのは、酸化チタン-シリコーンオイル混合槽から排出されるスチーム（水蒸気）であったと思われる。

6.3 まとめ

酸化チタン取扱う実際の作業現場で、LD-5 及び LD-5N2 を用いた感度の比較実験を行った結果、D-5 及び LD-5N2 の感度比（LD-5N2/LD-5）が 2 未満という結果が得られた。1 章で述べた酸化チタンの測定実験より得られた知見から、粒径 0.5μm 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も、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 及び図 6.9 の積算重量割合においても、2.5μm 以上が約 5 割以上を占めていたことから、ナノ酸化チタンを取扱うこの作業現場では LD-5 が十分に検出できていると考えられる。

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

参考文献

1．

1) 金岡千嘉男　他、研究報告　電気移動度、拡散法による気中微粒子の測定と分級/粉体工学会誌、Vol.21 No.12、p.12 (1984)

2) 研究評価委員会「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」（事後評価）分科会議事録（2011 年 12 月 1 日）、p.15 (2011)

3) 産業衛生学雑誌/許容濃度の勧告(2011 年度)、産衛誌 53 巻、p.179

2．

1) 大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル 第 5 章炭素成分分析法(サーマルオプティカル・リフラクタンス法)、環境省　微小粒子状物質曝露影響調査報告書

2) 東京都環境科学研究所、微小粒子状物質(PM2.5)等発生源調査結果報告書(2002)

3) 小野真理子　他、炭素系ナノマテリアルのオフライン分析による環境測定-フラーレンと多層カーボンナノチューブ-、労働安全衛生総合研究所特別研究報告 JNIOSH-SRR-NO.40 (2010)
4) Han YM, Cao JJ, Lee SC, Ho KF and An ZS. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China. Atmos Chem Phys. 10, p.595-607.(2010)
5) M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, Proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration, Ind. Health 49, p.726-734. (2011)
6) M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, Characteristics of multi-walled carbon nanotubes and background aerosols by carbon analysis; particle size and oxidation temperature. Adv. Powder Technol. 24, p.263-269. (2013)
7) 気象庁　気象統計データ、http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=44&block_no=47662&year=2012&month=11&day=1&view=　(閲覧 2013/01/15 15:39)
8) R. Xiao et al. Characterization and source apportionment of submicron aerosol with aerosol mass spectrometer during the PRIDE-PRD 2006 campaign, Atmos. Chem. Phys., 11, p.6911-6929. (2011)
9) 新井久雄、サーマル法による粉じん中の有機炭素及び元素状炭素分析の検討、横浜市公害研究所報第 10 号(1985)
10) 藤川和浩 他、大気中の炭素成分(EC、OC)の挙動及び他成分との関係 -日毎のデータ解析-、福岡県保健環境研究所年報第 35 号、p.93-97 (2008)

3.

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

4.

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

5.

1) 中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター:ナノマテリアルの労働衛生対策報告書、(2008)
2) Tyndall, J. Royal Institution of Great Britain, Proceedings, 6:52. (1870)
3) Aitken, J., In Collected Papers of John Aitken. C. G. Knott (ed.), Cambridge University Press, London, p. 84., 1883-84
4) Green, H. L. and Watson, H. H., Physical Methods for the Estimation of the Dust Hazard in Industry, Medical Research Council, (1935)
5) Kethley, T. W., Gordon, M. T., Orr Jr., C., A Thermal Precipitator for Aerobacteriology, Science, 116 (3014): 368-369, (1952)
6) Creasey, J. M., Spherical Pseudomorphs in Aerosols of B. lactis aerogenes, Nature, 194, 603, (1962)
7) Paneth, F. A. and Rosenblum, C., Thermal Precipitation of Radioactive Substances, Nature, 139, 796-797, (1937)
8) Maynard, A. D., The Development of a New Thermophoretic Precipitator for Scanning Transmission Electron Microscope Analysis of Ultrafine Aerosol Particles, Aerosol Science and Technology, 23: 4, 521-533,(1995)
9) コベルコ科研、FE-TEM によるナノ領域分析技術、技術誌「こべるにくす」Vol.9 (2000)

E.結論

1. 現場対応型ナノ粒子測定用デジタル粉じん計 LD-5N2 の開発

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

提案したフローは、作業環境管理のための測定フローとリスク評価のための測定フローに分けて提案する。

1.1　酸化チタン

1.1.1　作業環境管理のための測定フロー

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

NW-354 粉じん計と LD-5N2 を用いて作業環境測定（A 測定）を行う。NW-354 粉じん計と LD-5N2 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価値としては、NEDO の 0.6（mg/m^3）と NIOSH の 0.3（mg/m^3）がある。どちらの評価値もナノ粒子を対象とした評価値であるが、最新の研究から導かれた濃度であることから、NEDO の 0.6（mg/m^3）を用いて判断することとした。作業環境管理のための測定フローを図 1 に示す。

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

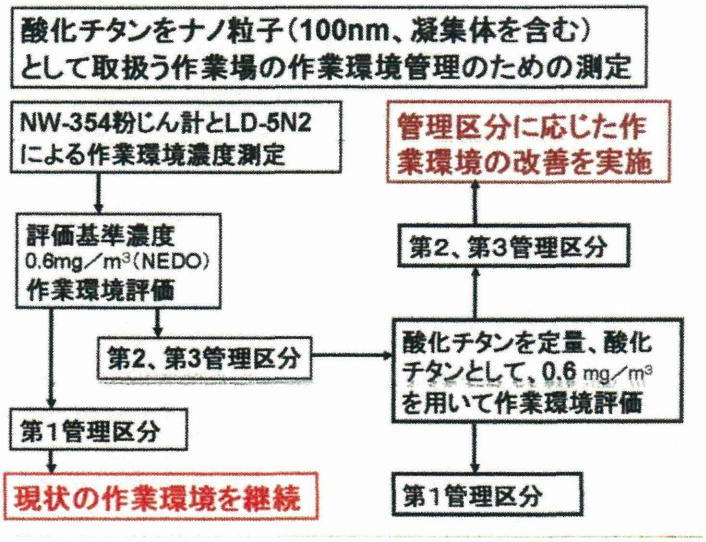

図 1　作業環境管理のための測定

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

作業環境管理のための測定

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

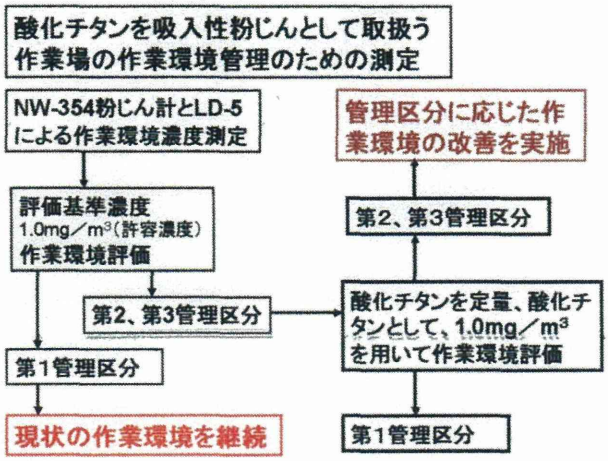

図２　作業環境管理のための測定フロー

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

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

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

理のための測定を行う。逆に、２以下の場合は、酸化チタンを吸入性粉じんとして取り扱う作業場として作業環境管理のための測定を行う。

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

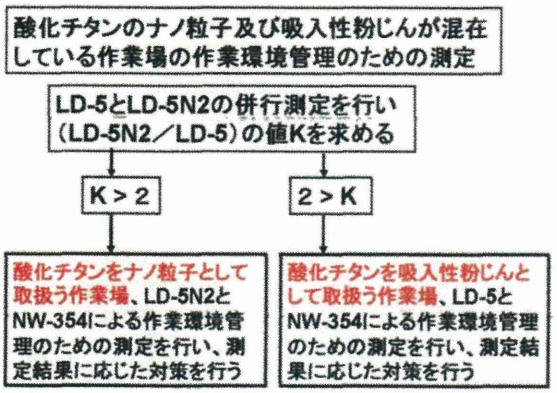

図３　作業環境管理のための測定フロー

1.1.2　リスク評価のための測定フロー

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

リスク評価のための測定フローを図４に示す。NWPS-254 型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、NEDO の 0.6（mg/m^3）と NIOSH の 0.3（mg/m^3）がある。作業環境管理と同じ理由で、NEDO の 0.6（mg/m^3）を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が 0.6（mg/m^3）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.6（mg/m^3）以上の場合、作業環境管理の時と同様に、酸化チタン中の純粋酸化チタンがどのくらい含有しているかを知るために捕集された酸化チタンの定量分析（黒鉛炉原子吸光法等）を行う。定量分析より求められた酸化チタンとしての濃度を 0.6（mg/m^3）を用いて判断することで評価を行う。酸化チタンとしての濃度が 0.6（mg/m^3）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.6（mg/m^3）以上の場合、作業環境の改善を実施しする。改善実施後は、個人サンプラーを用いた測定を行い、吸入性粉じん中の酸化チタンとしての濃度を、評価値 0.6（mg/m^3）を用いて判断する。

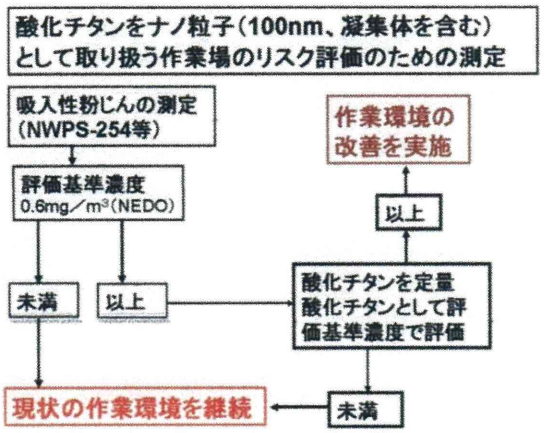

図４　リスク評価のための測定フロー

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

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

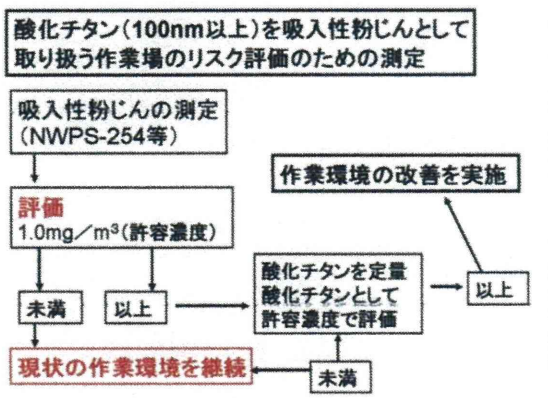

図５　リスク評価のための測定フロー

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

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

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

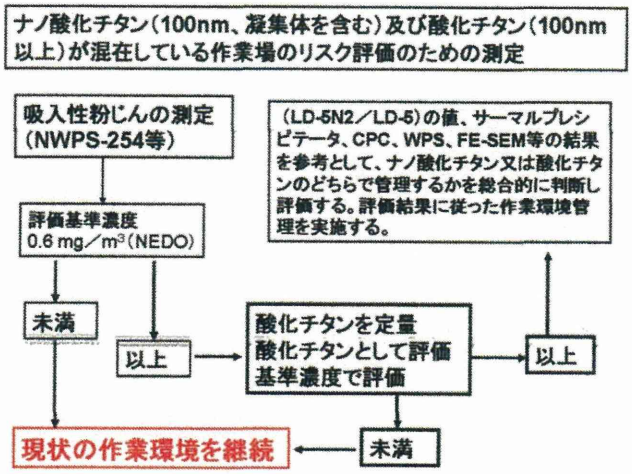

図６　リスク評価のための測定フロー

1.2　カーボンナノチューブ

（1）作業環境管理のための測定フロー

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

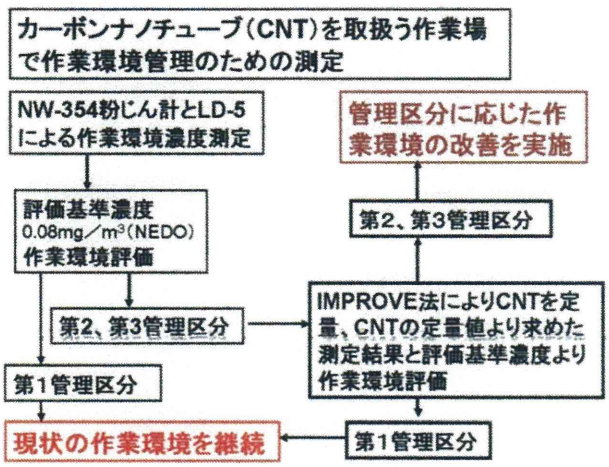

図 7　作業環境管理のための測定フロー

NW-354 粉じん計と LD-5 を用いて作業環境測定（A 測定）を行いう。NW-354 粉じん計と LD-5 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価に用いる濃度としては、NEDO の 0.01（mg/m³）を用いる。作業環境測定の結果、第 1 管理区分の場合は、現状の作業環境を継続する。一方、第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合、捕集された粉じんの中に純粋の CNT がどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを IMPROVE 法による炭素定量分析を行い CNT の正確な濃度を求める。定量分析より求められた CNT としての濃度を用いて、測定濃度の補正を行い、再度作業環境測定の評価の見直しを行って、評価をやり直す。その結果が第 1 管理区分になった場合は、現状の作業環境を継続する。一方、再評価しても第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合は、速やかに管理区分に応じた環境改善対策を実施する。

（2）リスク評価のための測定フロー

リスク評価のための測定フローを図 8 に示す。NWPS-254 型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、作業環境管理と同様 NEDO の 0.01（mg/m³）を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が 0.01（mg/m³）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値

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

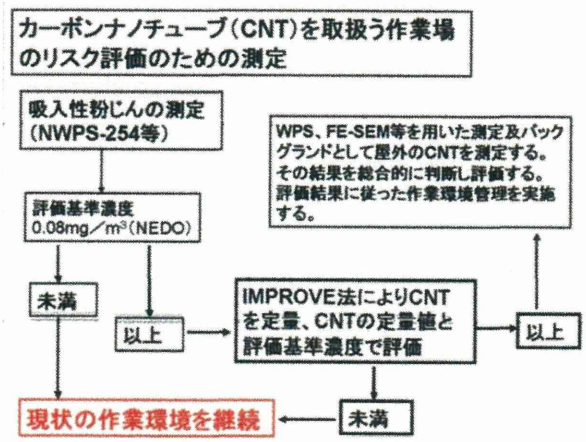

図８　リスク評価のための測定フロー

1.3　フラーレン

（１）作業環境管理のための測定フロー

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

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

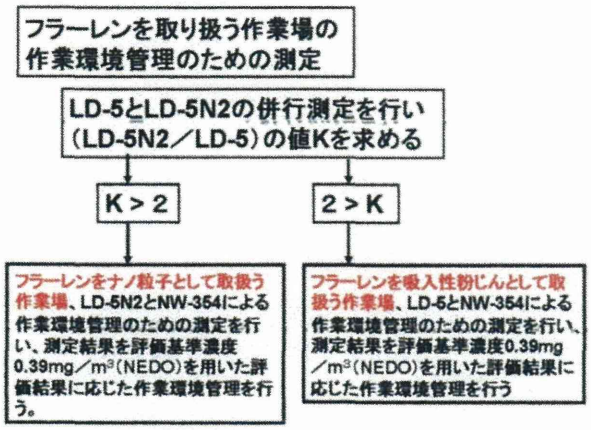

図９　作業環境管理のための測定フロー

例えば、フラーレンをナノ粒子として取り扱う作業場として作業環境管理のための測定では、NW-354 粉じん計と LD-5N2 を用いて作業環境測定（A 測定）を行いう。NW-354 粉じん計と LD-5N2 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価に用いる濃度としては、NEDO の 0.39（mg/m³）を用いる。作業環境測定の結果、第 1 管理区分の場合は、現状の作業環境を継続する。一方、第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合、捕集された粉じんの中に純粋のフラーレンがどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを IMPROVE 法による炭素定量分析を行いフラーレンの正確な濃度を求める。定量分析より求められたフラーレンとしての濃度を用いて、測定濃度の補正を行い、再度作業環境測定の評価の見直しを行って、評価をやり直す。その結果が第 1 管理区分になった場合は、現状の作業環境を継続する。一方、再評価しても第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合は、速やかに管理区分に応じた環境改善対策を実施する。また、フラーレンを吸入性粉じんとして取り扱う作業場での作業環境管理のための測定も同様にして行う。ただし、用いるデジタル粉じん計は LD-5 である、

（2）リスク評価のための測定フロー

リスク評価のための測定フローを図 10 に示す。NWPS-254 型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、作業環境管理と同様 NEDO の 0.39（mg/m³）を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が 0.39（mg/m³）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.39（mg/m³）以上の場合、作業環境管理の時と同様に、捕集された粉じんの中に純粋のフラーレンがどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを IMPROVE 法による炭素定量分析を行いフラーレンの正確な濃度を求める。定量分析より求められたフラーレンの濃度を 0.39（mg/m³）を用いて判断することで評価を行う。フラーレンとして

の濃度が 0.39（mg/m³）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.39（mg/m³）以上の場合、WPS、FE-SEM 等を用いた測定を行う。さらに、バックグランドとしてのフラーレンの濃度を知るために、屋外で NW-254 による測定を行い、それらの結果を総合的に判断して評価を行う。その結果に応じた作業環境改善を実施しする。

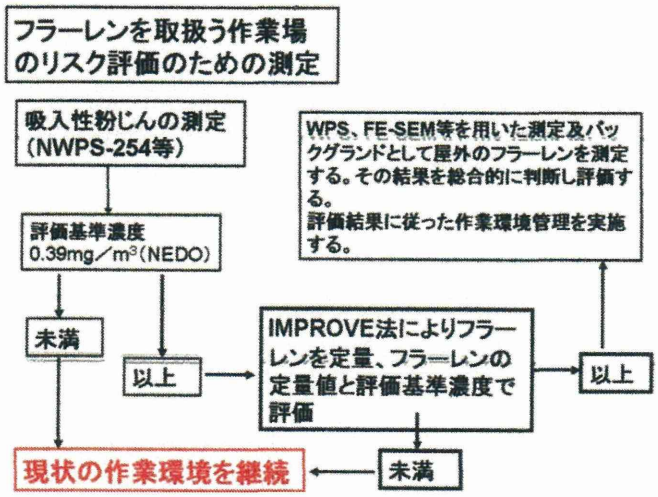

図 10　リスク評価のための測定フロー

1.4　銀ナノ粒子

（1）作業環境管理のための測定フロー

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 0.3～3.0μm 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-5N 2 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 11 に示すフローを作成した。

NW-354 粉じん計と LD-5N2 を用いて作業環境測定（A 測定）を行う。NW-354 粉じん計と LD-5N2 の併行測定から質量濃度変換係数 K 値を求める。評価値としては、ACGIH の 0.01（mg/m³）を用いて判断することとした。作業環境測定の結果、第 1 管理区分の場合は、現状の作業環境を継続する。一方、第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合、捕集された粉じんの中に純粋の銀ナノがどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを ICP-MS を用いて定量分析を行い銀ナノの正確な濃度を求める。定量分析より求められた銀ナノとしての濃度を用いて、測定濃度の補正を行い、再度作業環境測定の評価の見直しを行って、評価をやり直す。その結果が第 1 管理区分になった場合は、現状の作業環境を継続する。一方、再評価しても第 2 管理区分及び第 3 管理区分になった場合は、速やかに管理区分に応じた環境改善対策を実施する。

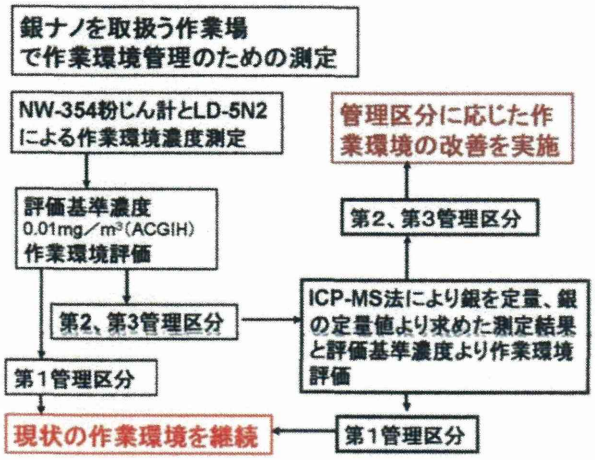

図 11　作業環境管理のための測定フロー

（2）リスク評価のための測定フロー

リスク評価のための測定フローを図 12 に示す。NWPS-254 型個人サンプラーを作業者に装着して吸入性粉じんの測定を行う。測定結果を評価値と比較して判断する。評価値としては、作業環境管理と同様 ACGIH の 0.01（mg/m³）を用いて判断することとした。吸入性粉じんの測定値が 0.01（mg/m³）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.01（mg/m³）以上の場合、作業環境管理の時と同様に、捕集された粉じんの中に純粋の銀ナノがどのくらい含有しているかを知るために捕集された粉じんを ICP-MS による定量分析を行い銀ナノの正確な濃度を求める。定量分析より求められた銀ナノの濃度を 0.01（mg/m³）を用いて判断することで評価を行う。銀ナノとしての濃度が 0.01（mg/m³）未満の場合、現状の作業環境を継続する。一方、測定値が 0.01（mg/m³）以上の場合、評価に応じた作業環境改善を実施しする。

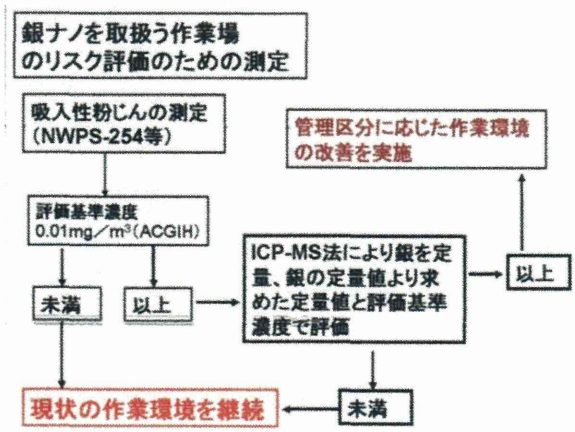

図 12　リスク評価のための測定フロー

本研究により、デジタル粉じん計 LD-5N2 が開発できたことで、従来の大型で高価で且つ現場測定用には不向きであったナノマテリアル対象測定器から解放され、本研究の目的である「ナノマテリアルの簡易測定方法」が可能となった。今後、さらに現場適用試験を実施し、提案した作業環境管理フローの検証を行う事が必要と考える。さらに、メーカーと協力し、現在市販されているデジタル粉じん計 LD-5 より少し高く、ナノマテリアル対象測定器より遙かに安い 50 万程度の価格のデジタル粉じん計 LD-5N2 を市販出来る様にすることで、ナノマテリアル取扱い現場の作業環境管理が飛躍的に前進することが期待できると考える。

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

カーブンブラックを取扱う作業現場での作業環境測定において、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、屋外から屋内に入り込んだカーボンブラックが作業環境に浮遊している可能性がある。そこで、カーボンブラックを取扱う作業現場において、取扱い作業によって作業環境中に飛散した正確なカーブンブラックの濃度を把握するために、バックグランドとしての大気由来のカーボンブラックを測定結果から除くために、大気中のカーボンブラックを測定した。

都市幹線道路脇で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排出ガス由来のカーボンブラックである 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　ナノマテリアルに対するバグフィルター及び HEPA フィルターの捕集特性

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、当時バグフィルターの捕集特性に関する研究報告がほとんど無い状況であった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。

本研究で行った実験結果から、二酸化チタンナノ粒子に関して、凝集体も分散しているナノマテリアルも一次堆積層が形成された後でのバグフィルターならば、全粒径の粒子に対して94%～98%の捕集効率を示すことが明らかとなった。さらに、バグフィルターの圧力損失を増加させることで約100%に近い捕集も可能と考える。つまり、HEPAフィルターと同等の性能を持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、適切な付着堆積層を作ることで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。

また、HEPAフィルターそのものによるナノマテリアルに対する捕集効率は、ほぼ100%であった。ただ、HEPAフィルター固定する構造物との間に隙間等がある場合は、そこからの漏洩により、HEPAフィルターとしての捕集効率は100%以下となるので、隙間のないことを確認する事が大切である。また、報告実例の少ないHEPAフィルターの捕集機構について、バグフィルターと違って、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。

4　防じんマスクのナノマテリアルに対する捕集特性及び性能

現在市販されている主だった防じんマスクフィルターで、防じんマスクの国家検定区分で、区分RL3（99.9%）を５種類、区分RL2（95.0%）を８種類、区分RL1（80.0%）を３種類、ＰＬ100(99.9%)を２種類及びDS2（98.4%）を１種類の合計19種類のフィルターについて、ナノマテリアルを連続発生させる装置を用いて、そこで発生させた各種ナノ粒子を用いて防じんマスクに使用されているメカニカルフィルターによるナノ粒子の捕集効率と捕集特性に関する実験を行った。ただし、19種類の内、2種類だけ静電フィルターである。

区分PL100、RL3のBRD-8UとRD-5Uは、検討を行った粒径や粒子形状の異なる全てのナノ粒子に対して高い捕集効率を示し、ナノ粒子に対する捕集性能は有効であった。また、区分やフィルターによって捕集効率は異なるが、全粒径に対する捕集効率は全フィルターにおいて96%以上と高い値を示した。また、図13に示す様に、約200～300nmの粒子に対する捕集効率は低下するが、約200～300nm以下のナノ粒子に関しては、拡散効果によって粒径が小さくなるほど、捕集効率が上昇することが明らかとなった。つまり、メカニカルフィルターは、300nm以上の大きい粒子に対して沈降効果、慣性効果、さえぎり

効果が働き、300nm 以下の小さな粒子に対して拡散効果が働き、4 つの効果が組み合わされて捕集されるメカニカルフィルターの捕集理論に一致する結果が得られた。

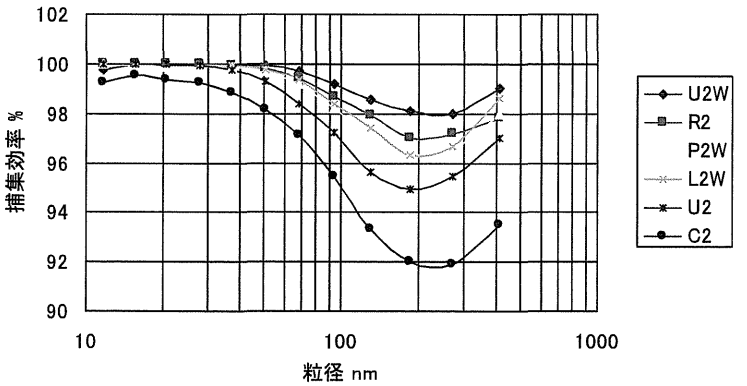

図 13　酸化チタンの各粒径における区分 RL2 防じんマスクフィルターの捕集効率

一方、静電フィルターについては、二酸化チタンの結果から約 50nm において捕集効率の低下が確認された。しかし、ポリスチレンラテックス粒子(50nm)を用いた試験では、FE-SEM 観察において MF1005、MF1010 の両フィルターにおいて粒子の通過が確認されなかった。静電フィルターは静電気力によって粒子の捕集を行う事から、粒子の帯電性の違いによって捕集性能に違いが出る事が示唆される。また、静電気力は粒子だけが帯電している状態でも働くため、メカニカルフィルターにおいても粒子の帯電性の違いによって捕集性能に違いが出ることが考えられる。今後、ポリスチレンラテックス粒子(50nm)を用いて捕集効率の算出を行い、試験粒子を増やす等して、粒子の帯電性の違いによる検討を行う予定である。また、静電フィルターは、メカニカルフィルターにおいて捕集効率の下がおこる粒径においては極めて高い捕集効率を示していた。

現在市販されている主だった防じんマスクフィルターで、国家検定区分 RL3、RL2、RL1 に属する 19 種類のフィルターについて実験を行った結果、検討を行った粒径や粒子形状の異なる全てのナノ粒子に対して高い捕集効率を示し、ナノ粒子に対する捕集性能は有効であった。

5　ナノマテリアル粒子捕集用サーマルプレシピテーターの開発

ナノ粒子が飛散している作業環境で単体粒子から凝集粒子まで同時に測定できるサーマルプレシピテーターの開発に関しては、ナノ粒子を取扱う作業環境中に浮遊しているナノ粒子の形態を電子顕微鏡で観察を行う場合、フィルター上に捕集された粒子は、作業環境中に浮遊していた状態で捕集されたのか、フィルター上で先に捕集された粒子に後から捕集された粒子が付着して凝集体状況を示す粒子になったのかが分からない。そこで、ナノ粒子をナノマテリアル連続発生装置で発生させ、サーマルプレシピテーターで捕集し、電子顕顕微鏡で 20 視野以上観察した結果、捕集面の中心にはナノ粒子の凝集体が、捕集面の

端側にはナノサイズの粒子が確認されたことから、単体粒子から凝集粒子まで同時に測定できことが検証された。

さらに、サーマルプレシピテーターの現場適応を検証する目的で、3 作業現場でサーマルプレシピテーターの有効性を検証した結果、単体粒子から凝集粒子まで同時に測定できこと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し、その 1 つは取り込み風速の問題である。つまり、3 作業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

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。しかし、具体的な作業環境測定法や測定結果を評価するための管理濃度の様な評価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のが現状である。

ここでは、基礎研究で得られた知見を実際のナノマテリアル取扱い作業現場において検証を試みた。ナノマテリアル取扱い作業現場に 3 種類のデジタル粉じん計 LD-5、LD-5N 及び LD-5N2 を持ち込み、3 機種の併行測定を行うことで、吸入性粉じんの作業環境測定に使われている LD-5 と開発した LD-5N 及び LD-5N 2 と比較したとき、どのような感度特性の違いが生じるかを検証した。

酸化チタンを取扱う実際の作業現場で、LD-5 及び LD-5N2 を用いた感度の比較実験を行った結果、D-5 及び LD-5N2 の感度比（LD-5N2/LD-5）が 2 未満という結果が得られた。基礎研究（1 章参照）で得られた酸化チタンの測定実験より、粒径 0.5 μm 以上の粒子が多いと推測された。また、LD-5 及び NW-354 の結果より算出した K 値（4.07×10^{-3}）が、Sioutas の K 値（1.04×10^{-3}）及びナノサンプラーの K 値（0.86×10^{-3}）よりも大きいことからも、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、作業環境中に浮遊している粒子の積算重量割合においても、2.5 μm 以上が約 50%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あるため、LD-5N2 の使用がより正確な情報を入手出来るが、ナノ酸化チタンの凝集体が多く存在していることが示唆さ

れるこうした作業現場では、LD-5 でも十分に検出できていると考えられる。しかし、このことは、LD-5N2 が開発されたからこそいえることであり、LD-5N 2 の無い現状では、CPC、WPS 等高価なナノ粒子対象の機器に頼らざるを得ないのが現状と考える。

以上ことから、今後さらなる検証が必要ではあるが、LD-5 及び LD-5N2 を用いた感度の比較測定を行うことで、その作業現場がナノ粒子を取り扱う作業現場としての作業環境管理が必要な作業現場なのか、あるいは、吸入性粉じんを取扱う粉じんの作業現場としての作業環境管理が必要な作業現場なのかを判断するための一つの手段として使用できることが明らかとなった。つまり、LD-5N2 の開発は、今後のナノマテリアルの簡易測定法に多いに貢献出来ると考える。

F.健康危険情報

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

G.研究発表

1．研究論文等

1) 名古屋俊士：東日本大震災と環境汚染～アースドクタの診断～、早稲田大学出版部 2012

2) 名古屋俊士：粉じんのリアルタイムモニタリング、作業環境、Vol.33, No.6、p.98-106、日本作業環境測定協会、2012

3) 名古屋俊士：粉じんと粉じん測定の歴史、作業環境、Vol.33, No.4、p.72-83、日本作業環境測定協会、2012

4) 渡辺真理子、松尾亜弓、名古屋俊士：粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID 法による作業環境中の特定化学物質測定法の確立に関する研究、作業環境、Vol.34, No.3、p.34-37、作業環境測定協会　2013

5) 長谷川彰、村田克、名古屋俊士：金属加工時に発生する切削油剤ミスト濃度の測定法の開発に関する研究、作業環境、Vol.33, No.3、p.56-57、日本作業環境測定協会、2012

6) 長谷川彰、篠崎勇太、村田克、名古屋俊士：溶剤抽出ーGC/FID 法による切削油剤ミスト濃度の測定法の開発に関する研究、作業環境、Vol.33, No.3、p.71-75、日本作業環境測定協会、2012

7) 谷口禎章、渡邊雄亮、吉田さやか、名古屋俊士：各種金属酸化物触媒を用いた代替フロンHFC-23の分解に関する研究、作業環境、Vol.33, No.2、p.69-76、日本作業環境測定

協会、2012
8) 上野広行、名古屋俊士他：誘導体化ー加熱脱着GC/MS法によるPN2.5中の極性及び非極性有機成分の簡易迅速分析、大気環境学会誌、Vol.47, No.6、p.241-251、大気環境学会、2012
9) 森雄亮、中村憲司、村田克、小山博巳、名古屋俊士：ナノマテリアル粒子捕集用サーマルプレシピテーターの開発に関する研究、作業環境、Vol.33, No.2、p.77-80、日本作業環境測定協会、2012
10) 薦田悦夫、杉本沙和美、松尾亜弓、名古屋俊士：粒状活性炭—加熱脱着—ＧＣ／ＦＩＤ法による作業環境中の有機溶剤測定法の確立に関する研究、作業環境、Vol.32, No.3、p.50-60、日本作業環境測定協会、2011
11) 明星敏彦他：防じんマスクのナノ粒子に対する捕集特性、産業医学大学雑誌、Vol.33, No.2、p.163-171、産業医科大学　2011
12) Ono-Ogasawara M, MyojoT： A proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration, Industiral Health、Vol.49, No.6 726-734 2011
13) 森雄亮、中村憲司、村田克、小山博巳、名古屋俊士：サーマルプレシピテーターを用いたナノ粒子最適捕集条件の検討、(掲載決定)、作業環境、日本作業環境測定協会、2013
14) 原田侑宣、村田克、小山博巳、名古屋俊士：ナノマテリアルを対象にした相対濃度計LD-5Nの開発に関する研究、（掲載決定）作業環境、日本作業環境測定協会、2013
15) 原田侑宣、村田克、中村憲司、小山博己、明星俊彦、名古屋俊士：ナノマテリアル取扱い作業現場における作業環境管理に関する研究：作業環境　（投稿中）

２．研究発表

１）高橋利和、名古屋俊士：繊維状光触媒を用いた有機溶剤ガスの分解装置に関する研究 第 51 回日本労働衛生工学会、 p 48～49　2012
２）田中雄太、名古屋俊士：オゾンを用いた VOC 分解装置の開発に関する研究 第 51 回日本労働衛生工学会、 p 50～51　2012
３）原田侑宣、村田克、藤井由貴、小山博己、明星俊彦、名古屋俊士：ナノ粒子を測定対象とした LD-5N2 の開発　第 51 回日本労働衛生工学会、 p 52～53　2012
４）藤井由貴、原田侑宣、村田克、明星俊彦、名古屋俊士：ナノマテリアルに対する防じんマスクのサジカルフィルターの捕集特性、24 年度 ISRP アジア支部研究発表予稿集 2012
５）奥琢哉、山田弘路、名古屋俊士：炭酸ガスアーク溶接作業時の PAPR 面体内外の CO 濃度の調査、24 年度 ISRP アジア支部研究発表予稿集　2012
６）矢口禎章他：各種金属酸化物触媒を用いた代替フロンの分解に関する研究、 第 51 回日本労働衛生工学会、 p 140～141　2011
７）森雄亮他：サーマルプレシピテーターを用いたナノ粒子最適捕集条件の検討（その２）