

総括研究報告書

研究代表者

小野 真理子

研究要旨

本研究では、リフラクトリーセラミックファイバー(RCF)エアロゾルを様々な現場において曝露評価するために、自動測定装置や他のリアルタイム測定装置を利用する方法を検証する。そのために、繊維状物質のエアロゾルを安定して連続発生して、自動測定装置の応答について情報を得るとともに、ポータブル型の粉じん計や粒子物質測定用オプティカルセンサーの応答を確認し、実際の現場での応用法を確立することを目的とする。RCFは有害であるため、基本的な実験は有害性の低い繊維状物質を用いて実施する。初年度は繊維状物質エアロゾルの安定発生法のプロトコルを、低有害性の繊維状物質であるグラスウールを用いて確立することを目的とする。

グラスウールエアロゾルをボルテックスシェーカー法により発生する方法を検討した。発生条件を調整することで、一定粒径で一定濃度のエアロゾルを発生できることを確認した。粒径分布はシャープではなかったが、これは製品繊維のサイズ分布に依存して、繊維径や繊維長に分布が見られることが電子顕微鏡観察から明らかであった。安定して発生した粒子の個数濃度は100個/cm³程度であり、検証時に要求される低濃度にするためには、更に希釈法を検討する必要がある。

次年度は発生エアロゾル濃度の低減及びRCFを含む他のエアロゾル発生について今年度同様の検討を行った上で、自動測定装置の検証を行う。更に粉じん計などの一般的なエアロゾル計測装置で同様の連続測定が可能であるか検証する。以上の結果を基に、非定常的な作業において連続測定装置を使用する簡便なばく露評価手順についてまとめる。

研究協力者

鷹屋 光俊、山田 丸、中村 憲司、加藤 伸之

A. 研究目的

リフラクトリーセラミックファイバー(**RCF**)は非結晶性の合成ガラス繊維の一種で、類似のものとして、グラスウール、スラグウール、ロックウールなどがある。繊維状物質には発がん性物質に分類されるものがあるが、**RCF**は国際がん研究機関(**IARC**)によって人への発がん性の可能性があると考えられるグループ**2B**に分類されている(**IARC**,)。一般的に繊維状物質の発がん性については、曝露量、吸入性、生体中における安定性(形状・性質)から解釈される。日本で取り扱われている**RCF**の繊維径は**2~4 μm**の吸入性粉じんとなり得るものが多い。

RCFはアルミナとシリカを混合して**1925**程度までの高温で溶融して繊維を製造する。更に、追加の工程を経て布状、フェルト状、板状に整形したり、ペースト状に加工したりする。加工の作業が実施されるのは、**RCF**の製造工場や、下流の中間品の製造工場、あるいは**RCF**を用いて施工する炉や高温設備である場合があり、製造工場を除いては作業員や作業場所を特定することが難しい場合がある。

厚生労働省は**RCF**の有害性に関する情報や使用状況、曝露濃度等を検討し、平成**28**年度に特定化学物質に指定した。従って、**RCF**は作業環境測定の対象物質となり、作業環境測定には位相差顕微鏡(**PCM**)を用いた米国**NIOSH**、英国**HSE**等で採用されている方法が提案されている。しかしながら、**RCF**の使用現場は、**RCF**繊維や成形品の製造を行う工場ばかりでなく、炉の内張作業や補修作業や、解体工事などがあり、いわゆる作業環境測定が適さないことがしばしばある。また、過去の国内外での測定事例では、製造現場よりも使用現場での曝露濃度が高いとの報告例がある。一般的な粉じんでは、粉じん計によりリアルタイムに粉じんのばく露状況を知ることができるが、繊維状物質については自動繊維状物質測定装置があるが一般に普及しているとは言い難い。自動測定

装置は、例えば、東日本大震災後の各種解体工事の際にアスベストの測定に使用できるものとして紹介されている。しかしながら、これらの自動測定装置が**RCF**について**PCM**と同程度の性能を示すのか、**RCF**の種類や形状が異なった場合に安定した結果が出るのか、評価は確立していない。また、本装置は大型であるため作業現場に持ち込みにくい。

そこで、本研究では、**RCF**エアロゾルを様々な現場において曝露評価するために、自動測定装置と他のリアルタイム測定装置を利用して測定する方法を評価する。それにより、**RCF**取扱い作業のばく露をより簡単に短時間で評価する方法を探索する。そのためには、安定して繊維状物質のエアロゾルを連続発生して、自動測定装置の応答について情報を得るとともに、ポータブル型の粉じん計や粒子物質測定用オプティカルセンサーを応用することが可能であるのかを検証する。**RCF**は有害であるため、基本的な実験は有害性の低い繊維状物質を用いて実施することとした。初年度は繊維状物質エアロゾルの安定発生法のプロトコルを、グラスウールを用いて確立することを目的とする。

B. 研究方法

1 試料

繊維状物質のエアロゾルを安定して連続発生するための検討用試料として、グラスウール粉体(品名**GW1**、日本繊維状物質研究協議会)を用いた。本繊維状物質は人造鉍物繊維の標準試料として日本繊維状物質研究協議会が提供したものの一つである。**GW1**の物性等は**Kohyama et al. (1997, Industrial Health)**に詳述されており、繊維長及び繊維径の平均はそれぞれ約**20 μm**及び**0.9 μm**である。なお、今回実験で使用した**GW1**粉体は、かさ密度がおおよそ**400 mg/cm³**の状態であった。繊維径は**RCF**に比べて半分程度である。

1 . 発生方法の検討

繊維状物質をエアロゾルとして連続発生させる方法として、粉体材料のダスティネス試験にも用いられているボルテックスシェーカー法 (**Baron et al., 2003**, 小倉ら, **2011**, 山田ら **2014**) による乾式発生法を採用し、発生濃度と粒径分布の長時間変動を評価した。ボルテックスシェーカー法は、粉体を封入した試験管をボルテックスシェーカーで振動撹拌することにより粉体を浮遊させ、そこに **HEPA** フィルターでろ過した清浄空気を通気することで浮遊した粒子を配管下流の気中に分散させる方法である (図 1)。試験管から排出されたエアロゾルは中和器 (**Am241**) を通過することで帯電した粒子が中和され、そして調整用空気との混合チャンバーを通して試験用エアロゾルとなる。ボルテックスシェーカー法の発生システムにおけるコントロール可能なパラメーターは、試験管内の通気流量、封入する粉体試料の量、ボルテックスシェーカーの撹拌回転数、及び粉体試料にビーズを入れることによる撹拌改善措置である。本研究では、その内の通気流量、粉体試料量及び撹拌改善措置を変えた **3** つの条件 (表 1) における繊維状粒子の発生濃度および粒径分布の時間変動を測定した。なお、試験管内の粉体試料は、実験の途中で追加や入れ替えはせずに最初に封入した粉体を撹拌し続けることとした。また、粉体試料及び試験管は未使用のものとし、再利用しないこととした。

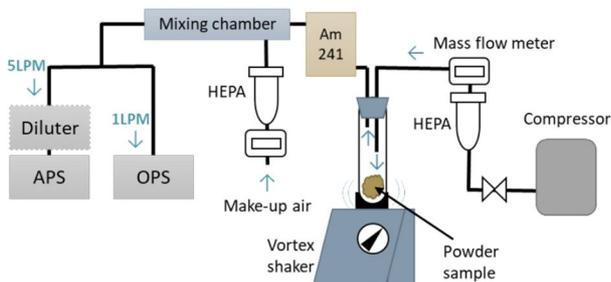


図 1 繊維状粒子発生システムと粒子測定システムの概略図
 図中の矢印は空気の流れの方向を示す

2. 繊維状粒子の発生濃度および粒径分布

ボルテックスシェーカー法によるエアロゾル発生 of 安定性を確認するために、**2** 種類のエアロゾル測定装置により濃度および粒径分布の時間変動を測定した。一つは、光散乱式エアロゾル粒子カウンター (**OPS: Model 3330, TSI 社**) であり、装置内に吸引したエアロゾルへレーザー照射することにより個々の粒子が発する散乱光シグナル及びその強度から、個数濃度及び光散乱径にもとづく粒径分布 (粒径範囲 **0.3~10 μm**、分級能 **16** チャンネル) を計測する装置である。他方は、エアロダイナミック粒子サイザー (**APS: Model 3321, TSI 社**) であり、装置内に吸引した個々の粒子が **2** 点間のレーザーを通過する時間を求めることで粒径を算出して空気力学径にもとづく粒径分布 (粒径範囲 **0.5~20 μm**、分級能 **52** チャンネル) を測定する装置である。こちらにも粒径分布に加えて粒子数濃度の測定が可能である。なお、測定対象が高濃度である際に生じる測定装置のコインシデントロスの影響を低減するため、必要な場合には希釈装置 (**Diluter: Model 3302A, TSI 社**) を用いた。

表 1 エアロゾルの発生条件

	試験管 通気流量	試料量	撹拌改善措置
ケース A	5 L/min	1 cm³	なし
ケース B	5 L/min	1 cm³	ステンレスビーズを混合 (1/16 インチ、 5 個)
ケース C	1.5 L/min	0.5 cm³	なし

3. 繊維状粒子の形状観察

発生したエアロゾル粒子の形状確認のために、走査電子顕微鏡 (**SEM: JMS-7900F, JEOL Ltd.**) による粒子の観察を行った。**SEM** 観察用粒子は、インハラブルサンプラー (**Zefon International Inc.**) にセットした **Nuclepore** フィルター (孔径

0.2 μm , 25 mm , Whatman) 上に捕集した。粒子の発生条件は表 1 のケース C であり、図 1 の OPS を取り外し、同じ個所に上記サンプラーをインラインで繋ぎ、流量 1 L/min で 100 分間ポンプで吸引した。

SEM 観察の前処理として、粒子捕集後のフィルター中心部から数 mm 角の観察部位を切り抜き、SEM 観察用試料載台にカーボン両面テープで固定し、厚さ 4 nm の Pt コーティングを施した。

C. 結果

1. 繊維状粒子の発生濃度の時間変動

図 2 は、各発生条件における繊維状粒子の発生濃度の時間変動を示す。ここで発生濃度は、OPS で測定した 0.3 μm 以上の粒子数濃度に調整空気による希釈の影響を補正した値である。いずれの条件においても、撹拌を開始して 10~20 分後に最大濃度を示し、その後は減少した。最大値は、ケース A, B, C でそれぞれ約 1000, 600, 250 個/cm³ であった。数時間経つと、時折散発的な高濃度イベントが見られるものの(例えばケース A の 4 時間後、4 時間 40 分後) 濃度減少率が緩やかになり、ケース A では 10~30 個/cm³、ケース C では 80~100 個/cm³ となり安定して発生した。ケース B では、ステンレスビーズによる撹拌改善により初期の発生濃度は高い値となったが、1 時間

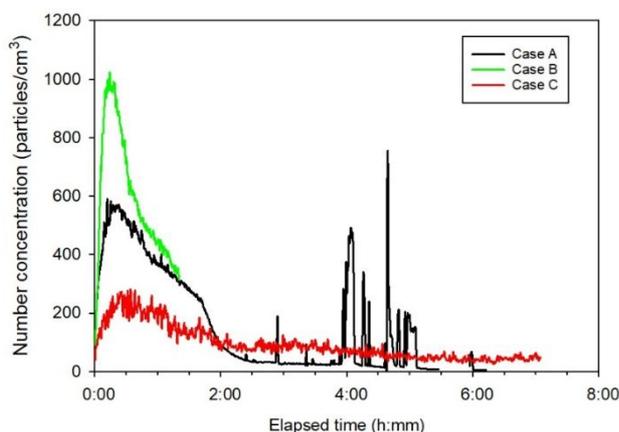


図 2 繊維状粒子の発生濃度および時間変動
図中の Case A, B, C は表 1 のケース A, B, C を指す

後にはビーズなしの条件と同程度まで減少した(なお、2 時間半経過後から測定器のエラーのためデータ未取得)。ケース A と C の条件の違いは通気流量と試料量である。一般に通気流量が大きくや試料量が多いほど発生濃度が高くなると考えられ、初期ではそのような傾向を示したが、2 時間経過後には通気流量が小さく試料量が少ないケース C の方が高い濃度で安定して発生していた。

ボルテックスシェーカー法に関しては、これまでに様々な発生条件において、また多様な粉体材料に関して事例が報告されているが、粉体の性状によって発生の挙動が複雑に変化するため、粉体材料ごとに発生条件を検討・調整する必要がある。また、ケース A の後半で見られるように、散発的な濃度上昇イベントが頻繁にみられる場合があり、時間の経過に伴う発生状況の変化については再現性の確認や繊維形状の違いによる検証が必要である。

2. 粒形分布の変動

図 3 はケース A, B, C の 10~20 分経過後における発生濃度が高かった時点の粒径分布である。粒径分布は APS の測定による空気力学径にもとづいている。濃度は発生条件によって異なるが、分布のモードはケース A, B, C でそれぞれ約 1.6, 1.5, 1.3 μm であり、単峰性分布で分布形状もよく似て

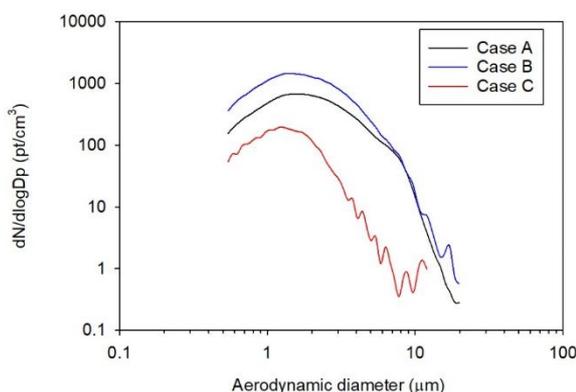


図 3 各発生条件における 10~20 分経過後の粒径分布
粒径分布は APS の測定による空気力学径

いた。

図4は長時間測定したケースAとCにおける粒径分布(空気力学径)の時間変化を示す。粒径分布は、高濃度ピーク時の10~20分後と、濃度の減少率が緩やかになり安定していた3時間後及び6時間後である。ケースAの3時間および6時間経過した粒径分布と濃度ピーク時とを比較すると、長時間経過後はモードが1.1~1.3 μmに小さくなり、分布形状も7~8 μmのところ傾きの角度が異なっていたが、時間変化による分布形状への影響は小さいといえる。ケースCは時間が経過に伴って、わずかにモード値が小さくなっているが、分布形状は変わらずに長時間保たれていた。

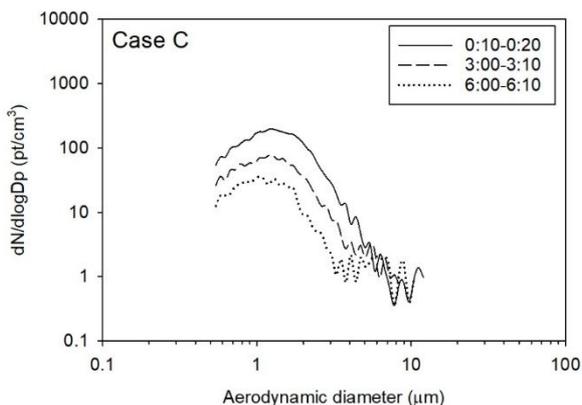
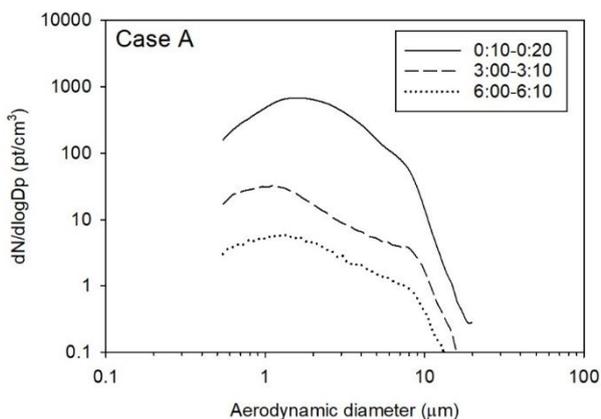


図4 粒径分布の時間変化(上図)ケースA、(下図)ケースC
粒径分布はAPSの測定による空気力学径

3. SEMによる粒子形状の確認

図5はボルテックスシェーカー法で気中分散し

たGW1粒子のSEM観察像であり、表1ケースCの条件で濃度が安定した状態において100Lの試料空気を吸引した試料である(APSで並行測定を行っており粒子数濃度は約10個/cm³であった)。繊維の直径は0.2 μmから10 μmまで広範囲であった。粒子のアスペクト比は、比の大きな細い糸のようなものから1に近いものまでまんべんなく見られた。また、繊維直径が大きくなり10 μmに近づくとアスペクト比の大きなものはほとんど見られなかった。

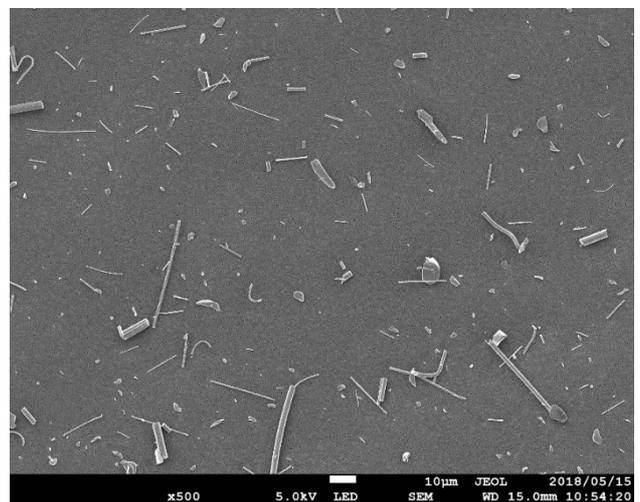


図5 SEMによる繊維状試料GW1の観察例

D. 考察

ボルテックスシェーカー法によるエアロゾルの安定発生に関しては、本実験で用いたGW1粉体だけでなく、ナノTiO₂粉体においても数時間経過すると濃度が安定するという傾向が確認されている。ただし、ナノTiO₂粉体の多くは一定時間経過後の粒径分布は初期とは異なり、大きいサイズにシフトした粒径分布を示し、この原因は長時間攪拌に伴う凝集体の成長の影響と示唆された。一方で、本研究で使用した繊維状物質GW1は繊維径がサブミクロン以上と太く、また、直線性が高く枝分かれが少なかった。絡まるような形状ではないため、長時間攪拌しても粒子の凝集は顕著でな

く、単体の粒子として発生するため粒径分布が変わらずに保たれたと考えられる。

このようにして発生した繊維状物質エアロゾルを用いて、自動計測装置の評価を進める予定である。これまでに繊維状粒子の自動計測装置は四種類が市販されている。ただし装置毎に原理や仕様が異なるため、測定可能な対象範囲も変わる。例えば、繊維状粒子の検出最小長さは装置によって **2 μm**、**5 μm** または直径 **0.1 μm** × 長さ **1 μm** であり、装置による感度が異なることは容易に推測される。例えば当該方法で発生させた **GW1** を使って装置の性能を評価する場合、**SEM** 観察像が示すように、発生粒子の粒径や粒子形状がさまざまであるため、粒径や形状を絞ったうえで自動計測装置の性能を検討することが望ましい。混合物での評価をするだけでなく、ある程度形状を絞った形での評価が必要であると考えられる。

また、自動測定装置の最大繊維数濃度は **1 ~ 10 個/cm³** である。実際の作業環境では管理濃度以下の範囲で測定の正確さが求められる。海外の測定例では、**TLV-TWA** 値として **0.5 f/cm³** に収束して

来ており、作業環境対策としては限界に達しているとの報告がある (**Maxim, 2018**)。従って、**0.1 ~ 10 f/cm³** 程度の範囲で装置の検証を行うことになる。現在のエアロゾル発生方法では **100 個/cm³** 以上の濃度で発生可能であるが、今後は低濃度側の供給という点において、適切な希釈方法を検討して、要求される濃度でのエアロゾルにより自動計測装置の評価をする必要がある。特に **RCF** を用いて実験する場合には、その有害性を考慮して、希釈前でも低い濃度となる発生法を検討する必要がある。

参考資料

Baron, P. et. al., NIOSH DART 02-01(2003)

IARC, IARC Monographs, volume 81(2002)

Kohyama, N. et. al., Ind Health, 35, 415(1997)

Maxim, L.D. and Utell, M.J., Inhal. Tox. 30, 49(2018)

中西編、ナノ材料リスク評価書最終報告版、小倉 **p.55(2011)**

山田ら、労働安全衛生研究. **7, 31(2014)**

