

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。日本で取り扱われている RCF の繊維径は一般的に 2~4 μm である。RCF は非結晶性であるため、アスベストのように、繊維が更なる細くなるような繊維方向の割れ方はせず、繊維が短くなるように折れる、と言われている。しかしながら、RCF エアロゾルでは繊維が細い方向にシフトするデータも得られている (Greim, 2014)。一般に繊維状物質は、繊維径が 3 μm 以下では吸入性粉じんとなり、肺深部に到達するとされているが、RCF も飛散する粒子の一部は吸入性の粒子となる。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されるグループ 2B に分類されている (IARC)。アスベストを始めとして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、一般的に繊維状物質の発がん性については、繊維径、繊維長、曝露量、生体中における安定(不溶)性(形状・性質)から推測される。

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。また、使用した炉については内壁の補修や解体作業がある。製造工場においてはいわゆる作業環境測定が可能であるが、炉の補修や解体については作業員や作業場所を特定することが難しい。

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、作業環境測定にはメンブランフィルターに粒子を捕集して位相差顕微鏡 (PCM) を用いて繊維数を計数する米国 NIOSH、

英国 HSE 等で採用されている方法が提案されている。炉の内張作業や補修作業や、解体工事など過去の国内外での測定事例では、製造現場よりも曝露濃度が高いとの報告例がある。作業環境測定が適さない職場では個人曝露測定を実施することが推奨され、粒子を捕集して PCM で測定する方法を実施することになる。しかしながら、このような方法では短時間作業について発じん対策の有効性等を評価するには、結果が出るのに時間がかかるため、実際的ではない、という意見もある。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、装置が大きく高価で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た。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。

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、可搬型のリアルタイムモニター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、モニターの応答について情報を得て、繊維状物質に対するリアルタイムモニターの有効性を確認し、実際の現場での応用法を確立することを目的とする。RCF は有害性が高いため、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。今年度(最終年度)は、昨年度開発した繊維状物質エアロゾルの安定発生法を用いて発生したグラスウールのエアロゾルによりリアルタイムモニターの応答を確認した。SEM 観察では、画像解析ソフトによる自動処理を行い、粒子形状とリアルタイムモニターの応答に関する情報から、RCF 測定へのリアルタイムモニターの活用の可能性を検討した。

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鉱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,) 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/cm^3 の状態であった。繊維径は RCF に比べて半分程度である。

2 発生方法

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空气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過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。

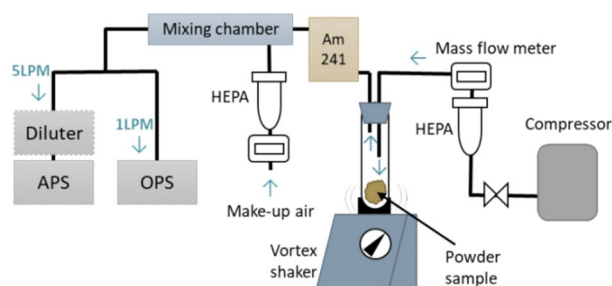


図 1 繊維状粒子発生システムと粒子測定システムの概略図
図中の矢印は空気の流れの方向を示す

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 cm^3	なし
ケース B	5 L/min	1 cm^3	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 cm^3	なし

3 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: Model3302A, TSI 社）を用いた。なお、本報告書において特に断りのない限り、濃度は個数濃度のこととする。

4 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。

SEM によって観察した粒子像は、画像解析ソフトウェア（WinRoof2018, 三谷商事）を用いて、粒子の面積、円相当径、アスペクト比等の形状情報を取得した。

C. 研究結果

1 APS と OPS による測定値の比較

初年度の繊維状粒子の発生濃度の時間変動の結果から、APS と OPS の両装置による測定値比較のための並行測定において、濃度の変動が比較的穏やかで、可測範囲内の濃度を供給することを考慮し、エアロゾル発生条件を試料量 0.5cm³、試験管通気流量 1.5 L/min（表 1 のケース C）とした。

図 2 は、APS と OPS の粒子数濃度を比較した結果である。どちらも発生開始直後に、濃度のピークがあり、その後徐々に濃度が減少した。濃度に関しては、0.3 μm 以上と 0.56 μm 以上の 2 粒径について比較している。APS で空気力学径を測定する場合は 0.56 μm 以下の粒子は測定できないが、本装置は光散乱による検出器を備えているため、それにより 0.3 μm 以上の粒子の個数濃度を測定できる。よって、図中の APS Total Conc. は光散乱による 0.3 μm 以上の粒子を、APS 0.56 μm 以上は空気力学径で 0.56 μm 以上の粒子のことである。並行測定を行っていた OPS は、APS の約 2 倍の濃度を示した。一つの可能性として APS で測定する際に使用した希釈装置（Model3302A）の補正係数（オレイン酸粒子（油滴状の粒子）を校正粒子として算出）が、繊維状粒子を測定する場合に影響が出たかもしれない。その他、両装置とも検出部の較正はポリスチレンラテックス粒子（PSL 粒子、球体で比重が約 1.06、屈折率が約 1.59）で校正されており、形状が球体から離れた繊維状粒子を測定する場合には、光散乱や空気力学的なずれが生じ、装置の感度に影響を及ぼす可能性がある。現時点では機種間での濃度差の原因を特定できなかった。

図 2 には、個数中央径（CMD: Count median diameter）を併せて示している。濃度は時間の経過に伴って変動しているが、CMD はほぼ一定であった。APS で測定した CMD は約 1.2 μm で、OPS では約 0.85 μm であった。この違いに関しては後で考察する。なお、図 2 の測定条件は表 1 のケース C と同じである。

図 3 は、APS と OPS で繊維状粒子の粒径分布を測定した際の時間変動である。APS は 1.2 μm あたりにモードを有する単峰性分布であり、分布形状を保ったまま時間とともに緩やかに濃度が減少していった。前年度に実施した試験と同様の分布と変動を示しており、再現性があることも確認された。一方で、OPS で測定した粒径分布は、0.5、

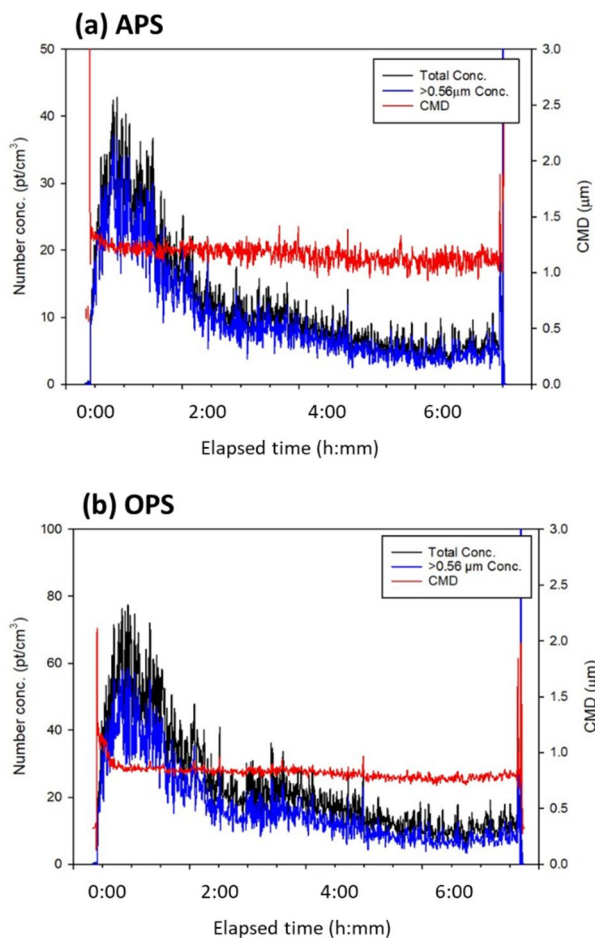


図 2 . 繊維状粒子の発生濃度および粒子中位径の時間変動。(a) APS と(b) OPS によって並行測定を行った。

0.9, 2.0 μm あたりにモードをもつ多峰性の分布を示し、濃度は粒径分布の形状を保ったまま時間とともに緩やかに減少していった。

2 SEM による粒子形状の確認

図 4 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 100 L の試料空気を吸引した試料である（実際には図 2, 3 の OPS, APS の並行測定後に同一試料、同一条件で粒子を捕集。APS で並行測定を行っており粒子数濃度は約 10 個/ cm^3 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

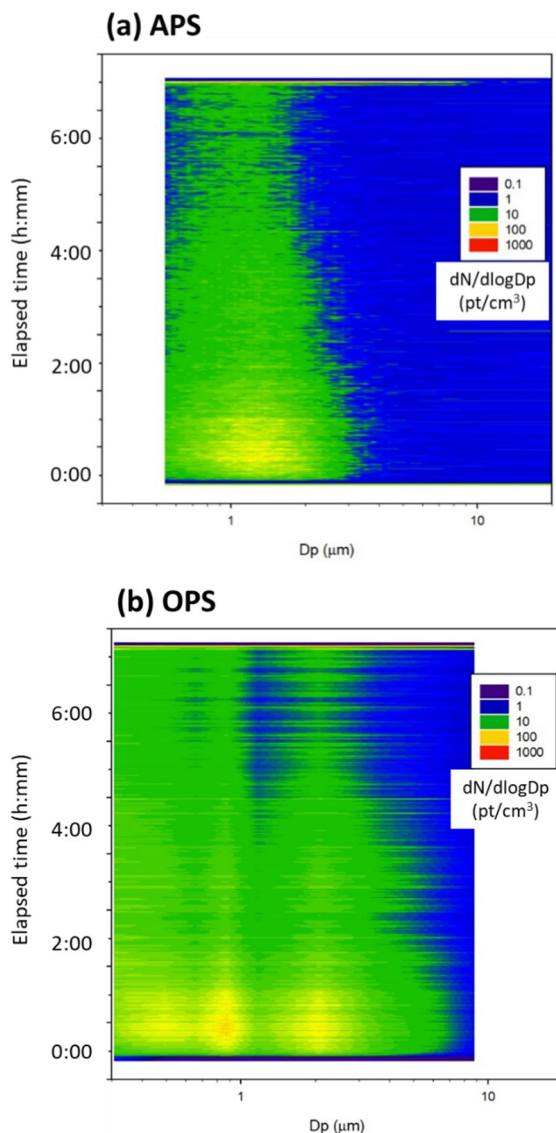


図 3 発生させた繊維状粒子の粒径分布の時間変動。(a) APS と(b) OPS で測定。

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。

粒子の形状を定量的に記述するために、画像の二値化処理を行い（図 7）、578 この粒子に対しての形状特徴を把握した。図 8 は粒径（円相当径、粒子の面積と同面積の円の直径）に対するアスペクト比である。円相当径が 1 μm 以上の粒子でアスペクト比が大きい傾向が見られた。アスペクト比毎に見ると 2 未満が 340 個（全体の 59%）、2

以上 3 未満が 88 個 (15%)、3 以上 5 未満が 63 個 (11%)、5 以上 10 未満が 58 個 (10%)、10 以上 30 未満が 29 個 (5%) であった。

画像解析によって求めた個々の粒子の円相当径から粒径分布を求め、APS および OPS と比較した (図 6)。円相当径と空気力学径は似た分布を示したが、光散乱計は前述したとおり多峰性の分布を示した。

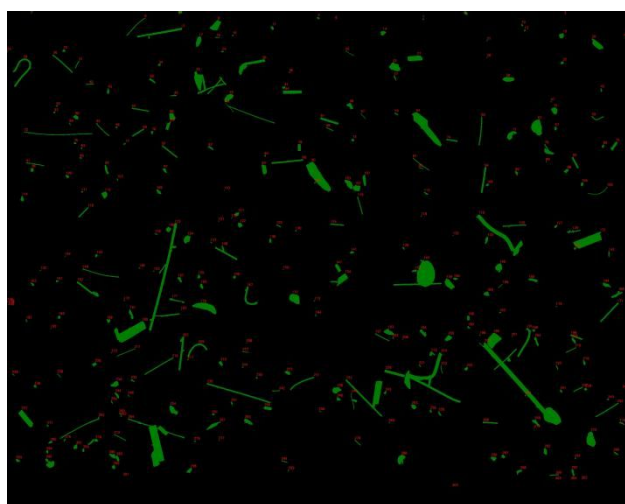
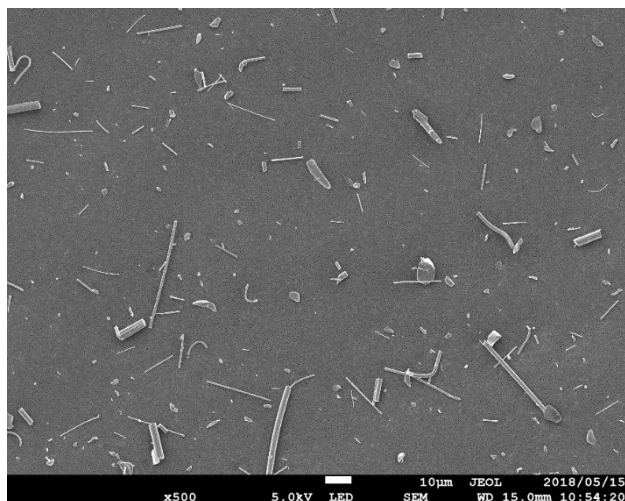


図 4 SEM による繊維状試料 GW1 の観察例および画像解析ソフトウェアによる二値化像

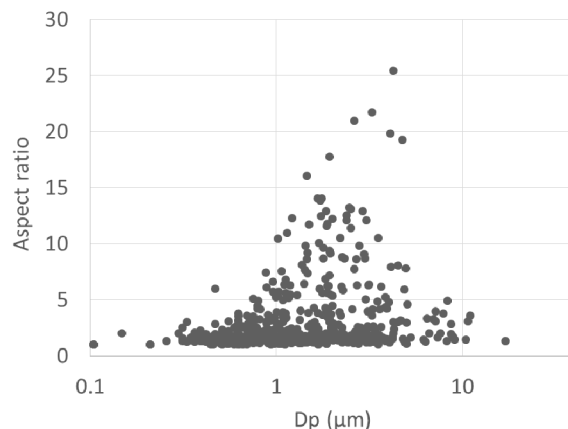


図 5 粒径 (円相当径) に対するアスペクト比

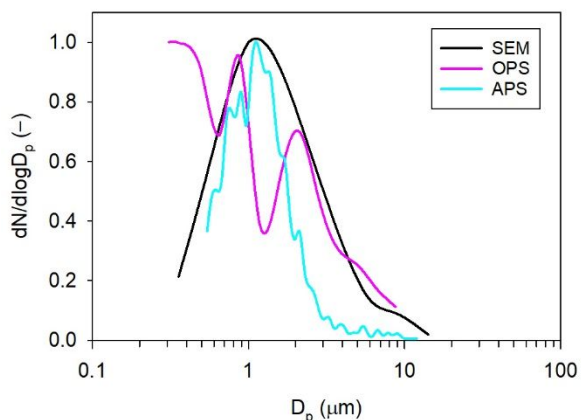


図 6 円相当径 (SEM 観察)、光散乱径 (OPS 測定)、空気力学径 (APS 測定) による繊維状粒子の粒径分布比較

D. 考察

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。ポ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、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し、粒径分布が変わらずに安定した濃度のエアロゾルが得られた。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、リアルタイムモニターの評価を行った。

測定により得られた全粒径での個数濃度では OPS と APS での測定値に大きな差は見られなかった。しかしながら、詳細に粒径を観察し、SEM 画像から得られる粒子の形状、投影面積等を考慮して見ると、OPS と APS の応答には違いがある用であった。図 6 に示すように 3 種の測定法を比較すると、SEM 観察から求めた円相当径と APS で求めた空気力学径にはある程度の一致が見られた。光散乱径では違いが見られたが、その理由については明確ではない。リアルタイムモニターは、繊維状物質自動計測装置と同様に標準粒子を元に校正して装置内のプログラムにより測定値を示す。ユーザーが繊維状物質で校正することは難しいため、現場に持ち込めるサイズのリアルタイムモニターで校正が容易な装置があるならば、RCF の現場測定に使用できるが、更なる検討が必要な可能性が示された。

E. 結論

本研究ではボルテックスシェーカー法を用いて安定した繊維状粒子グラスウールのエアロゾルを発生し、そのエアロゾルを使用して、OPS, APS 及び SEM 観察による粒径分布を評価した。更なる検証が必要であるが、迅速に SEM 画像を評価できれば、繊維状物質をリアルタイムモニターで測定する際の粒子分別を可能にすることができる可能性が示唆された。非定常作業等で使用可能な簡便な曝露測定への可能性も示唆された。また、SEM を用いた自動計数が可能になると、PCM で取りこぼす細かい繊維についても十分な計測が可能になり、RCF の製品の歴史の短さから来るばく露情報の少なさを新しい手法でデータを増やすことができる可能性がある。

参考資料

Baron, P., et. al., NIOSH DART 02-01(2003)
IARC, IARC Monographs, volume 81(2002)
Greim, H., Utell, M.J., et al., Inhal. Tox. 26(13),

789 (2014)
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)

F . 健康危険情報

無し

G . 研究発表

無し

H . 知的財産権の出願・登録状況

無し

