

ナノマテリアル等の高機能化工業材料を使用する作業環境中粒子状物質の捕集・分析方法の研究

Study on collection and analysis procedures of airborne particulate matters in nanomaterial handling workplaces.

鷹屋 光俊, 小野真理子, 篠原也寸志, 中村憲司, 山田丸

環境計測管理研究グループ

■ TAKAYA Mitsutoshi, ONO-OGASAWARA Mariko, SHINOHARA Yasushi, NAKAMURA Kenji, YAMADA Maromaru
Research group of Working Environment

ナノテクノロジー産業の伸長に伴い、工業用ナノ材料の労働衛生問題が注目され、厚生労働省は、予防的にナノマテリアルに対するばく露防止対策をとることを求めている。当研究所においても平成 19 年度よりプロジェクト研究、政府受託研究などを実施しナノ材料製造職場でのばく露リスク評価に関する研究を行ってきているが、複数のナノ材料や、他の物質も存在するナノ材料を利用した製品の製造工程でのばく露アセスメント方法等の課題について、本プロジェクト研究を実施し問題の解決に向けた研究を実施した。本プロジェクトの実施内容は、粒子計測によるばく露リスク・作業場の環境評価、測定方法の評価およびコントロールバンディングに必要な粉じんの発生しやすさ（ダスティネス）の評価などに使用するためのナノマテリアルの気中粉じん発生法および、粒径表面加工等が様々な状態の材料が使用されているナノ二酸化チタンの分析、樹脂などに混練されて使用されているカーボンナノチューブの分析法である。

粒子計測については、ナノマテリアル凝集粒子の発生法を確立したうえで、近年製品化がすすむポータブル型粒径別測定装置を、ナノマテリアル凝集粒子測定に使用する場合の問題点を見出した。

粒子発生について、より現場の発生条件に近い落下式の発生を表面状態が異なる各種二酸化チタンナノマテリアルを被験試料とした実験を行い、表面状態の違いによる粒子発生量、粒径分布の違いなどのデータを収集した。このデータは、コントロールバンディングによるリスク管理に広く使用可能だと考えられる。

二酸化チタンの分析について、気中粒子捕集サンプルに対する一次粒子粒径の推定を、X線回折、可視-紫外吸収スペクトル測定などの方法で試みたが、いずれも困難であるという結果が得られた。一方、酸分解が困難となる疎水化処理などを行ったナノ二酸化チタン材料でも簡易に分析できる蛍光 X線分析による気中チタン濃度測定を試み、学会等が提案しているナノ二酸化チタンの許容濃度を超えているかどうかを簡易に判定する方法を開発した。

カーボンナノチューブについては、カーボンナノチューブをプラスチックに混練し、導電性プラスチックを製造している工場での現場調査を実施した。測定・分析方法として粒子計測による気中濃度測定と、捕集した粒子の炭素分析による分析を試みた。粒子計測は、共存する他の粒子状物質との分離が困難であったが、炭素分析については、樹脂材料由来の粉じんが共存する状態で、カーボンナノチューブの定量分析は可能であった。

1 研究の背景

今から約 10 年前の 2000 年代中頃、産業界では物質の微細構造を制御することにより新たな機能を持たせるナノテクノロジーの利用について大きな関心もたれ、100nm 以下のサイズの構造を持つナノマテリアルの利用が拡大すると考えられた。一方でナノマテリアルが、今までにない新しい生体影響をもたらすのではないかと

注) 研究グループ名は、研究の終了年度である平成 27 年度の名称である。

との懸念もたれた。そのため、ナノマテリアルを扱う労働者のばく露を予防的に防止することが厚生労働省から要請された。労働安全衛生総合研究所では、ナノマテリアルのばく露予防並びに生体影響について、平成 19 年度よりプロジェクト研究、厚生労働省からの受託研究、基盤研究などを継続して実施している。その結果、ばく露防止については、粒子測定装置による簡易的なばく露リスク評価法、表面処理などの加工を施したナノマテリアルの測定・分析、ナノマテリアルとそれ以外の材料を同時に使用している職場での測定・分析などの未解決の課題があり、本プロジェクト研究において、これらの課題について研究を行うこととした。

2 研究の全体像

本プロジェクト研究は、平成 25 年度から 3 年間に亘り行った。研究体制としては、職場の有害物質の環境管理、作業者のばく露評価等の研究を担当している作業環境計測管理研究グループの 5 名が担当した。また、ナノマテリアルのリスク評価について多数の知見を有する産業技術総合研究所の小倉勇博士の協力を得た。

研究の実施内容は、各種気中粒子濃度測定装置が現場で使用可能か否かを判定するための研究と、ナノマテリアルの代表的なものとして金属系の材料として二酸化チタン、炭素系の材料としてカーボンナノチューブの分析方法を検討した。

二酸化チタンは、使用量の多さに加え、疎水性処理などの各種表面処理を施した多種のナノマテリアルが使用されていること、ナノマテリアルではない二酸化チタンと併用されている場合があり、単純な粒子測定あるいは、金属チタン分析では、評価できないことから選択した。

カーボンナノチューブは、ナノマテリアルの代表的なものとして、今後も様々な分野への使用が予想されること、分散剤などを併用して懸濁液としたり樹脂に混練するなど、他の材料と併せて使用する場合が多く、その場合の評価方法がまだ確立されていないことから選択した。

3 ポータブル型粒径別測定装置の評価

ナノマテリアルのばく露リスクを評価するために、作業環境空気中のナノマテリアル濃度を知る必要がある。ナノマテリアルが作業環境中に放出された場合、多くは 1 μ m 以下のサブミクロンスケールの凝集粒子として存在すると考えられる。100nm 以下のナノ粒子のまま作業環境中に存在する時間は短いと考えられているが、通常の作業環境では、一般環境に多数（数千～数万個/cc）のナノ粒子が共存する。従って、作業環境中のナノマテリアル由来粒子の挙動を把握するには、ナノマテリアル粒子の濃度に加え、正確な粒径分布の情報が欠かせない。気中粒子の粒径分布をモニターできる装置のひとつとして走査型電気移動度粒径測定器（SMPS）が有用であるが、これまでは持ち運びが困難な大型のものしかなく、研究以外の用途で使用されることは少なかったが、最近、バッテリー駆動で現場にも容易に持ち込めるポータブルタイプの SMPS が 2 機種市販された。そこで、本研究ではそれらポータブル SMPS でナノマテリアル粒子を測定した際の性能評価を、従来の設置型 SMPS と比較する形で行った。二酸化チタンを使用して、作業環境中のナノマテリアル由来粒子を模した粒子試料について、測定を行った結果、装置保護および測定精度確保のために SMPS にとり付けられている粗大粒子除去用の吸引口（インレット）が粒子に対して外力を

加え、凝集粒子の一部を壊し、粒径分布および濃度測定に影響を与える可能性があることが確認された。

4 ナノマテリアル気中粒子発生

実際の粉体取り扱い時の粉じん飛散量を評価する目的でナノマテリアル取扱職場の空気中に存在する粒子を模した試験粒子発生方法を検討した。発生の方法として、ボルテックスシューカーにより試験管内のテスト試料を振動攪拌して試料の飛散性を評価する方法を多分散ナノマテリアルの連続発生システムとして用いることが可能か検討した。同程度の一次粒径を持つ 4 種類のナノ二酸化チタン粉末を用いてその挙動を測定した結果、いずれの試料も 100 nm 以上の凝集体を主とした幅広い粒径分布のエアロゾルの発生が確認された。一方、長時間発生の試みにおいては、各粉末試料で顕著に異なる挙動を示すことも明らかになった。その解決法として、試験管内に被験試料と共にビーズを加えることを試みて良好な結果を得た。

5 ナノ二酸化チタンの分析

二酸化チタンはナノマテリアルの一つとして広い分野で使用され、その使用目的により、粒径が異なる二酸化チタンを併用する場合がある。また目的により分散媒との親和性をあげるために、疎水性を持たせたり、電荷の制御を行うなど様々な表面加工が施された材料が使用されている。このような多種にわたるナノマテリアル二酸化チタンのばく露リスクを把握するため、①ナノマテリアル二酸化チタンとナノマテリアルでない二酸化チタンの粒子が混合している場合にナノマテリアル二酸化チタン濃度を把握する方法。②表面加工などにより、酸分解などの溶液化処理が困難な二酸化チタン材料由来の気中粉じんを蛍光 X 線分析により測定する方法の 2 種類の測定を検討した。

粒子径別測定については、電子顕微鏡観察を行えば可能であるが、手間がかかり多数の試料を測定することは困難であるため、粉末 X 線回折（XRD）の回折パターンの線幅より粒子径を推定する方法と、紫外-可視吸収（UV-VIS）スペクトル測定による方法を試みた。このうち、XRD では、現場の試料を想定した濃度（フィルター上試料量）の試料を作成し測定を試みたが、明確な回折パターンを得ることが出来なかった。また UV-VIS スペクトルについては、一次粒子径だけではなく凝集粒子径の影響もあり、明確に一次粒子径を推定することは困難であった。

蛍光 X 線分析によるフィルター試料中のチタン分析については、塩化ビニールメンブランフィルター上で、6 μ g のチタンを測定可能であった。これは、現在提案されているナノ二酸化チタンの日本産業衛生学会の許容濃度 0.3mg/m³ の 1/10 の 0.03 mg/m³ を 200L の空気捕集で測定可能であることを示しており、定点測定用の 2 0

L/min で 10 分，ばく露濃度測定用の 2 L/min で 100 分の捕集時間であり，ハンドヘルド XRF による測定で作業環境管理が十分可能であるという結論が得られた。

6 カーボンナノチューブ (CNT) 取り扱い工場の気中粒子測定 (現場調査)

CNT を使用する導電性樹脂の合成現場について現場調査を実施した。大気を HEPA フィルターを通過させて清浄化してから取り入れているような作業場ではバックグラウンドの数値が低減され安定化するので，リアルタイム測定装置が有効な場合もあったが，定量的な評価は難しかった。これは，CNT 取扱作業に限ったことではなく，他のナノマテリアル取扱職場と同様の結果であった。一方，気中粒子を捕集した場合に，測定対象であるカーボンナノチューブの他に混練する対象の樹脂やそ

の他の補助材料由来の有機化合物などの粒子も併せて捕集されることになるが，それらの材料をあらかじめ入手したうえで，分析条件を定める必要性はあったものの，材料が混在する現場に於いても炭素分析による CNT の濃度測定は可能であった。

7 まとめ

以上のような研究を実施し，別途リストに示すように，原著論文 3 編の他，学会発表を行った。また実践的応用として，中央災害防止協会が厚生労働省より受託した事業における現場調査に参加し，本研究での成果を実際に活用してナノマテリアル取扱い事業場での気中粒子測定を行った。

研究業績リスト

課題名: ナノマテリアル等の高機能化工業材料を使用する作業環境空气中粒子状物質の捕集・分析方法の研究

平成27年度(2015年)		
1	原著論文	屋光俊, 山田 丸, 篠原也寸志(2015) ハンドヘルド蛍光X線分析計の作業環境管理への応用－補助金属板FP法による二酸化チタン測定－, 労働安全衛生研究8巻, 9号
2	原著論文	Maromu Yamada, Mitsutoshi Takaya and Isamu Ogura(2015), Performance evaluation of newly developed portable aerosol sizers used for nanomaterial aerosol measurements. Industrial Health vol. 53, pp 511-516
3	国内外の研究集会発表	Mariko Ono-Ogasawara, Mitsutoshi Takaya and Maromu Yamada (2015) Exposure Assessment of MWCNTs in Their Life Cycle. 4th International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials (Nanosafe2014), Journal of Physics: Conference Series, vol.617, p.012009
4	国内外の研究集会発表	Toshihiko Myojo, Maromu Yamada, Mitsutoshi Takaya, H. Kitamura, T. Oyabu, A. Ogami (2015) Validation of a dust indicator for nanoparticle aerosols at workplaces. 7th Asia Aerosol Conference.
5	国内外の研究集会発表	Mariko Ono-Ogasawara (2015) Case study: CNTs in Composites. In Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues, Ed by Patricia Dolez, pp.673-690.
6	国内外の研究集会発表	山田 丸, 鷹屋光俊(2015)ナノ凝集体を測定する際のインレットの重要性. 第55回日本労働衛生工学会 抄録集, 30-31.
平成26年度(2014年)		
1	原著論文	山田 丸, 鷹屋光俊, 小倉勇(2014)ナノマテリアルの作業環境測定評価のための簡易な他分散粒子連続発生法の検討. 労働安全衛生研究, Vol.7, No.1, p31-38
2	国内外の研究集会発表	Maromu Yamada, Mitsutoshi Takaya, Isamu Ogura (2014) Performance evaluation of portable aerosol measuring instruments used for nanomaterial aerosol measurements. WISH 2014. Proceedings. 9 pages
3	国内外の研究集会発表	Mariko Ono-Ogasawara, Mitsutoshi Takaya, Maromu Yamada (2014) Exposure Assessment of MWCNTs in Their Life Cycle, NANOSAFE2014, Book of Abstracts, P2-8
4	国内外の研究集会発表	Maromu Yamada, Mitsutoshi Takaya, Isamu Ogura (2014) Performance on the vortex shaker dustiness test method as a continuous aerosol generator: Time variations in particle number concentration and size distribution of aerosolized nano-TiO2. NANOSAFE2014. Book of Abstracts, P3c-3.
5	国内外の研究集会発表	山田丸, 鷹屋光俊, 小倉勇 (2014) ナノ二酸化チタンエアロゾル計測に関するNanoScan SMPSおよびOPSの性能評価. 第87回日本産業衛生学会, 産業衛生学会誌, 56, p.446.
6	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊, 山田 丸(2014)ハンドヘルド蛍光X線測定装置による気中金属元素分析の基礎的検討. 第54回日本労働衛生工学会抄録集, 88-89.
7	国内外の研究集会発表	明星敏彦, 山田 丸, 鷹屋光俊, 喜多村絃子, 大藪貴子, 大神明(2014)微小粒子用粉じん計LD-5Nの感度特性. 第54回日本労働衛生工学会抄録集, 24-25.
8	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊, 国際粉体工業展 東京 2014, 「ナノ物質の安全な取扱いに関するセミナー」(一般向け講演)
平成25年度(2013年)		
1	国内外の研究集会発表	Mitsutoshi Takaya and Toshihiko Myojo(2013) Exposure assessment and Worker Protection, 6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Continuing Education Courses A3
2	国内外の研究集会発表	Maromu Yamada, Mitsutoshi Takaya, and Isamu Ogura(2013) Evaluating of vortex shaker method as nanomaterial aerosol generatoe for long hours, 6th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, p110
3	国内外の研究集会発表	山田丸, 鷹屋光俊, 小倉勇 (2013) ナノマテリアル取扱い現場におけるばく露評価を目的としたボルテックスミキサーを用いたナノ粒子凝集体の簡易発生装置の検証. 第86回日本産業衛生学会, 産業衛生学会誌, 55, p.522.
4	国内外の研究集会発表	山田丸, 鷹屋光俊, 小倉勇(2013) ナノ粒子凝集体測定における測定装置付属の粗大粒子除去用インレットの影響, 第30回エアロゾル科学・技術研究討論会, 第30回エアロゾル科学・技術研究討論会論文集, p167-168.
5	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊, 山田丸, 篠原也寸志(2013)拡散反射UVスペクトル測定によるナノ/サブミクロン二酸化チタン粒子の一次粒径別測定を試み, 第53回日本労働衛生工学会
6	国内外の研究集会発表	山田丸, 鷹屋光俊, 小倉勇(2013)ダスティネス評価(ボルテックスシェーカー法)により発生させた各種二酸化チタン粒子の発生濃度及び粒径分布と時間変動, 第53回日本労働衛生工学会抄録集, p34-35
7	報告書	鷹屋光俊, 山田丸「ナノマテリアル測定手法等検討分科会」報告書(分担執筆)