

ナノ材料取り扱い作業場の作業環境評価技術

(株)住化分析センター 技術開発センター
藤井 博史 吉田 寧子

はじめに

2009年3月に厚生労働省、環境省および経済産業省からナノ材料の取り扱いに関する報告書およびガイドラインが相次いで公表された¹⁾⁻³⁾。これらによると、ナノ材料（またはナノマテリアル）とは、工業的使用のために意図的に製造された3つの次元の1つ以上が約1~100nmの大きさの物質とその凝集物と定義されており、取り扱い事業者が自主的に管理をするよう求められている。

ナノ材料は化学的表面活性が高く、量子サイズ効果などの従来の工業用材料とは異なる物理化学的特性を示すことが知られており、医薬、食品、エネルギー、通信等の幅広い分野での実用化が期待されている。

しかし、一方では生体に対して高い活性を示す可能性があり、その有害性が懸念されている。特に製造工程や加工工程では、大量のナノ材料を取り扱う可能性が高く、作業者の暴露対策と周辺環境への拡散防止対策が急務と考えられる。

そこで、(株)住化分析センターではナノ材料を取り扱う作業場の環境測定を通じて、適切な安全対策の実施と自然環境への拡散防止を支援する取り組みを進めている。本稿ではナノ材料を取り扱う作業場の環境管理に関連する行政の動向と、環境管理の支援を目的とした主に気中のナノ材料の分析技術について紹介する。

ナノ材料の取り扱いに関する行政動向

厚生労働省労働基準局は2009年3月に「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」(基発0331013号)¹⁾を発出した。これは、2008年11月に公表された「ヒトに対する有害性が明らかでない化学物質に対する労働者ばく露の予防的対策に関する検討会(ナノマテリアルについて)報告書」²⁾の内容を反映したもので、ナノ材料を取り扱う作業者の暴露防止について記載されている。具体的な対策例としては、使用するナノ材料に関する情報収集、ナノ材料を使用する装置の密閉化、局所排気設備およびHEPAフィルターを用いた除塵装置の設置、除塵効率99.9%

以上のマスクの着用等が挙げられる。

また、作業場におけるナノ材料の飛散状況の把握と暴露防止対策の効果を確認するために、定期的な環境測定の実施を推奨している。

同様の記述は2009年3月に経済産業省から公表された「ナノマテリアル製造事業者等における安全対策のあり方検討会報告書」²⁾にも記載されており、事業者はナノ材料を取り扱う作業場の環境測定等によるリスク評価やリスク管理に積極的に取り組むよう要請されている。

この他に、2009年3月に環境省から公表された「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」³⁾では、ナノ材料の製造および加工に伴う排気および排水中のナノ材料の除去と除去効率の調査が要請されている。

2010年8月時点、国内ではナノ材料に特化した法律や規制は存在せず、ナノ材料を取り扱う作業場の管理方法も規定されていない。しかし、ナノ材料を取り扱う事業者は自主的に実施するリスク対策の一環として、作業場の管理を目的とした環境評価の実施が推奨されている。

ナノ材料取り扱い作業場の環境評価

環境評価方法については現在、国内外の研究機関において様々な取り組みが展開されているところであり、国際標準化機構(ISO: International Organization for Standardization)などでは基本的技術に関する国際規格(IS: International Standard)や作業環境測定に関連する技術報告書(TR: Technical Report)も作成されつつある。ここではナノ材料取り扱い作業場における自主的な作業環境管理の推進を支援する観点から、当社の確立した作業環境測定技術について紹介する。

環境評価を行う際は、当該作業場で取り扱う工業用ナノ材料と周辺環境に由来する様々な粒子を区別することが重要となる。従来から実施されている粉じん則による測定でも、環境中に飛散する吸入性粉じんの量

を把握することは可能だが、粒子の区別は困難である。当社ではナノ材料を取り扱う作業場の環境測定として、Table 1に示す環境中粒子の個数濃度および粒度分布計測、元素分析、形態観察といった分析手法を組み合わせ幅広い要望へ対応することが可能である。

Table 1 Combinatorial measurements of nanomaterials in working environment

Item	Instrument	Application
Particle number concentration and size distribution	SMPS, APS, OPC	10nm ~ 20 μm
Identification and determination	ICP-MS, ICP-AES	Metal based nanomaterial
	HPLC, GC-MS Carbon-Analyzer	Carbon based nanomaterial
Morphology observation	SEM-EDX, TEM	Identify industrial nanomaterial

環境中粒子の粒径別個数濃度計測

クリーンルームの清浄度管理や作業環境測定等で一般的に使用される光散乱式粒子計数器（OPC: Optical Particle Counter）は、粒子にレーザー光を照射した際の散乱光量から粒子径を求め、散乱光のパルス信号数から粒子濃度を算出する。しかし、粒子径が小さくなるとともに散乱光量とその変化率は小さくなるため、OPCで計測可能な最小粒子径は0.1μm~0.3μm程度である。

そこで、0.1μmより小さな粒子を評価する際は凝縮核計数器（CPC: Condensation Particle Counter）を使用する。CPCは試料空気とアルコールの過飽和蒸気を混合することで、粒子を凝縮核とした液滴を生成させ、その散乱光から粒子の個数を計測する。凝集粒子を計測するため、粒径情報は失われるが、3nm以上の粒子の個数濃度を計測することが可能である。

CPCと粒子を電気移動度の差で分級する微分型移動度分級装置（DMA: Differential Mobility Analyzer）と組み合わせ、走査型移動度粒径測定装置（SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer™）として使用すれば、10nm~1μmの粒子の粒径別個数濃度が計測可能となる。SMPSを用いて作業場に飛散する粒子の粒度分布を計測した例をFig. 1に示す。

さらに、2点のレーザー間を通過する粒子の速度と個数を計測することで、0.5μm~20μmの範囲の粒子

の空気力学径と個数濃度を計測する空気力学径測定装置（APS: Aerodynamic Particle Sizer®）の適用も可能であり、これらの組み合わせにより作業環境中に飛散するナノメートルサイズからマイクロメートルサイズの粒子の個数濃度が粒径別に計測可能となる。

これらの計測器は、1分程度から粒子の粒径別個数濃度が計測可能なため、ナノ材料の加工装置の稼働時や製造したナノ材料を搬送容器に封入する際など、特定の装置や作業がナノ材料の飛散に影響するか否かが評価できる。

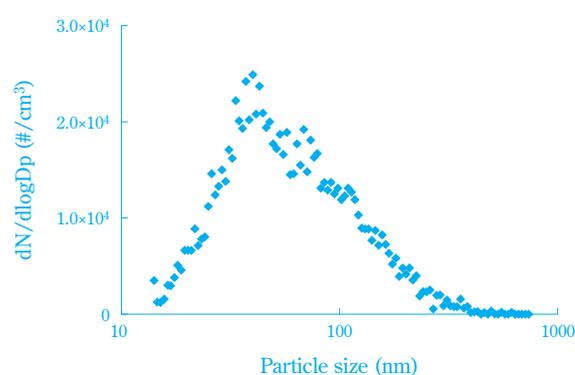


Fig. 1 Particle size distribution of working environment measured by SMPS

環境中粒子の元素分析

作業環境中には周辺環境に由来するナノサイズの粒子と工業用ナノ材料が混在するため、飛散粒子をフィルターに捕集し元素分析や形態観察による識別を行なう。

フィルターに捕集した、金属ナノ材料は誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer）または誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer）で定量し、カーボンナノ材料は高速液体クロマトグラフ（HPLC: High Performance Liquid Chromatograph）、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS: Gas Chromatograph Mass Spectrometer）、および炭素分析装置（Carbon-Analyzer）等で定量する。

元素分析用試料のサンプリングの際、カスケードインパクターを用いて粒子を捕集すると、一定の大きさのナノ材料を分級して定量することが可能となり、より多くの情報を得る事ができる。一方では、元素分析

用試料の捕集には30分から数時間程度を要するため、得られる環境濃度も一定時間の平均値となる。このためSMPSおよびAPSを用いた粒子個数の変動確認と、環境空気の捕集を並行して行うのが望ましい。

環境中粒子の形態観察

フィルターに捕集した粒子の形状、粒径、凝集の有無等を、走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscopy）や透過型電子顕微鏡（TEM: Transmission Electron Microscopy）を用いて観察する。ナノ材料の測定例を Fig. 2 に示す。エネルギー分散型X線分光装置（EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometer）と併用することで、各粒子の組成から工業用ナノ材料由来の飛散物かを確認する。ICP-MSやHPLCなどの定量的な元素分析のみでは、工業用ナノ材料と外部環境由来粒子の判別が困難な場合でも、粒径や形状が特徴的である場合は、形態観察を実施することで両者の区別が可能となる。

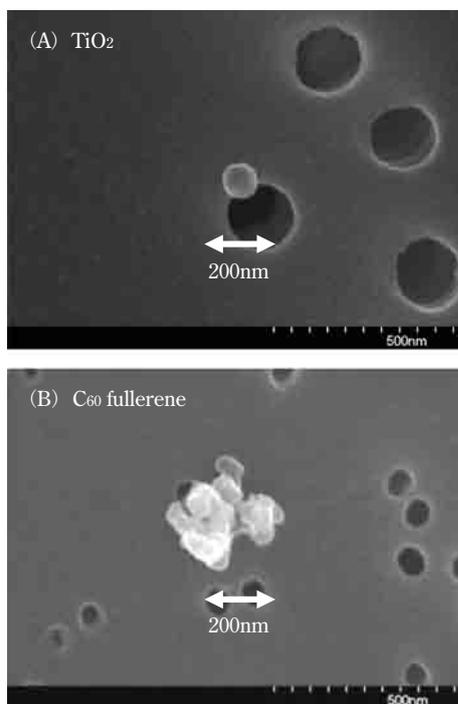


Fig. 2 SEM micrograph of (A) TiO₂ and (B) C₆₀ fullerene

噴霧式粒子発生装置を用いた評価

作業環境中に飛散した粒子の拡散防止対策を立てる際、ナノ材料の飛散挙動および凝集傾向を解析することで極めて有益な情報を得ることができる。当社では数十nm～300nm程度の粒子が散布可能な噴霧式粒子発生装置を用い、ナノ材料の仮想散布実験を実施することが可能である。また、現在は集塵フィルター用材やマスクの性能評価への適用についても検討を進めている。

おわりに

各種測定手法を組み合わせることで、作業現場におけるナノ材料の飛散状況を把握するための分析技術を確立した。また、噴霧式粒子発生装置を用いたナノ材料の仮想散布実験および集塵用フィルターの性能評価のための実験系を構築中である。これらの評価技術をもとに、ナノ材料を取り扱う作業場の作業環境管理を支援したいと考えている。

謝辞

噴霧式粒子発生装置の開発に際し、工学院大学工学部環境エネルギー化学科 並木則和准教授、大須賀裕一氏、国立保健医療科学院建築衛生部都市環境室 鍵直樹室長にご協力頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 厚生労働省労働基準局，“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” 基発0331013号 (2009).
- 2) 経済産業省製造産業局，“ナノマテリアル製造事業者等における安全対策のあり方検討会報告書” (2009).
- 3) 環境省総合環境政策局，“工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン” (2009).
- 4) 厚生労働省労働基準局，“ヒトに対する有害性が明らかでない化学物質に対する労働者ばく露の予防的対策に関する検討会（ナノマテリアルについて）報告書” (2008).