

作業環境測定のためのナノ粒子計測技術

明星敏彦、大藪貴子、田中勇武

産業医科大学 産業生態科学研究所 労働衛生工学研究室

福岡県北九州市八幡西区医生ヶ丘 1-1

サマリ

気中のナノ粒子の測定法については現在、研究と評価検討がなされている段階である。本文ではナノ粒子測定が可能な測定装置および関連する測定装置について、その原理や測定例を以下の順に解説する。また最後に、作業環境中のナノ粒子測定の考え方を示した。

目次

- 1 はじめに
- 2 粒子の質量濃度測定
- 3 面積基準の粒子濃度計
- 4 個数基準の粒子濃度計
- 5 電気移動度粒径分析器
- 6 減圧インパクタ
- 7 顕微鏡観察やその他の測定法
- 8 ナノ粒子の飛散する可能性のある作業環境の測定例
- 9 ナノ粒子の曝露測定の考え方
- 10 まとめ

図 10、表 1

1 はじめに

現在、作業環境測定(1)など規制に関係する気中有害物質の濃度測定においては、質量濃度または特定の成分の質量濃度を求めている。しかしながら、Oberdörsterらの研究(2)などから、ナノ粒子の生体影響を従来のミクロンサイズの粒子の生体影響と同じにみるべきか疑問が生じている。二酸化チタンやカーボンブラックなど溶解性の低い粒子状物質では、同じ物質、同じ量であっても比表面積が大きな微小粒子ほど生体影響が大きいことが指摘されている。これらの知見を基に米国の国立労働安全衛生研究所(NIOSH)から二酸化チタンについて粒径別に規制値を設定する提案(3)も発表されている。この中で、ミクロンサイズの二酸化チタン粒子の規制値として 1.5 mg/m^3 、 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 以下のナノサイズ粒子の規制値として 0.1 mg/m^3 と同じ物質で二つの規制値を持つことが提案されている。この管理方法で確定している訳ではないが、ひとつの考え方を示している。

気中に浮遊するナノ粒子を計測する装置・方法を中心に表1にまとめた。ナノ粒子のみならず、気中に浮遊する粉じん粒子(以下エアロゾル粒子)を測定する方法に関しては、表1に示すように①エアロゾル粒子の大きさ(粒径)別の濃度を直接測定する装置、②エアロゾル中の総粒子の質量や個数または表面積などを測定する装置、③エアロゾル粒子を大きさ別に分ける(粒径別に分級する)装置と大きく3種類に分類される。しかし、②と③はそれぞれ単体では粒度別の濃度測定はできない。そこで④に示すように②と③を組み合わせ、分級した後、大きさ別にその量を計測するエアロゾル粒子測定装置もある。④は組み合わせであり、表に上げた以外の装置もある。①の装置は一台でエアロゾル粒子の大きさ別の濃度をほぼリアルタイムに計測できるが、測定可能な濃度や粒径範囲が限定されるなど欠点もある。

測定する濃度には大きく分けて質量濃度(質量基準濃度)と個数濃度(個数基準濃度)がある。エアロゾル粒子の粒度分布にも質量基準と個数基準があるが、これはエアロゾル粒子を粒径別に分級した後、質量濃度と個数濃度のどちらでエアロゾル粒子の量を計測したかによる。質量基準の粒度分布は大きな粒子の重みが相対的に増し、個数基準の粒度分布は小さな粒子の重みが増すので、同じ粒子でもそれぞれの基準によって平均径は異なる。装置によ

っては測定後、計算により質量基準と個数基準の分布の両者を表示する測定装置もある。

本文では作業環境中のナノ粒子測定に関係のある装置についてその原理や測定事例を解説する。

2 粒子の質量濃度測定

作業環境中の粉じん濃度の計測は、ある大きさ以上の粒子を除去する分粒機能をもったサンプラを用い、フィルタによって粒子をろ過捕集し、捕集前後の重量から粉じん量を求め、質量濃度を求めることが基本である。分粒装置の特性については ISO 7708(4)に規定されているが、吸入性粉じんと呼ばれる粒子では空気力学径で $4\mu\text{m}$ 粒子を 50%カットすることとなっている。濃度が比較的高い場合には吸引流量が $50\text{L}/\text{min}$ 以下のロウボリウムエアサンプラを、濃度が低い場合には吸引流量が $500\text{L}/\text{min}$ 以上のハイボリウムサンプラを用いる。また作業者の襟などに取り付けて、呼吸領域の空気をサンプリングするパーソナルサンプラ (図 1) は作業者の個人曝露の評価に用いられている。図のサンプラは吸引流量が $2.5\text{L}/\text{min}$ で下部にサイクロンが取り付けられており吸入性粉じんのみをフィルタに捕集する構造となっている。気中のナノ粒子をフィルタでろ過捕集して秤量することは捕集量から考えて現実的ではない。

光散乱相対濃度計

光散乱を用いて粉じん濃度をリアルタイムに測定する装置を図 2 に示す。これらの装置は相対濃度計と総称される。前述の粉じんの質量濃度測定と同時併行に測定した相対濃度計の指示値の比である質量濃度換算係数を求めた上で作業環境計測に使用される。これは次の光散乱粒子カウンタと混同されるが、個々の粒子の計数ではなく粒子群の散乱光量 (単位は cpm : count per minute) を測定する装置であり、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度までの感度がある。本装置の測定粒子の粒径範囲は明確ではないが、例として図 3 に塩化ナトリウム粒子を用いて測定した粉じん計の感度と粒径の関係を示す。この感度は粒子の比重、形状、光学的な性質に影響されるが、粒径の影響が大きい。サブミクロンサイズの粒子に比べミクロンサイズの粒子の感度も小さいが体積も増加するため十分測定が可能である。一方ナノ粒子では感度も体積も減少するの

で、光散乱相対濃度計は100nm以下のナノ粒子の計測に有効とはいえない。

従って、現在作業環境測定などで用いられている方法は、ナノ粒子の質量濃度測定に十分とはいえない。

3 面積基準の粒子濃度計

面積基準の粒子濃度計は近年市販されており、その一機種の計測原理を図4に示す。サンプリング口から2.5L/minの流量で吸引した粒子を1L/minと1.5L/minの二つの流れに分岐する。1L/minはフィルタで粒子をろ過後、イオナイザーでイオンを加える。1.5L/minは測定対象の粒子を含んだ流れとして、イオン流と再度合流・混合し、粒子に正イオンを拡散荷電させる。イオンは粒子表面に帯電するので下流のファラデーケージ（微小電流計）で粒子表面積におよそ比例した電流を検出することができる。計測結果は内部で換算してナノ粒子の表面積（表示単位： $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ）で表示され、検出される粒子は10から1000 nm程度である。図に示す装置では肺内での沈着の割合を加味した表面積濃度であり、すべての粒子の表面積濃度ではないので注意が必要である。比較的新しい装置で、Maynardら(5,6)やFissanら(7)がその評価を行っている。

4 個数基準の粒子濃度計

光散乱式粒子カウンタ

光散乱式粒子カウンタ(以下、OPC)はエアロゾル粒子をノズルから細く測定部に導入し、これに光を照射して粒子からの散乱光を検出器で受光し、この検出器の信号を電気信号に変換することにより、粒子数と粒径を得る装置であり、広く使用されている。散乱光はパルス状で、パルスの強度は粒子の大きさに対応し、パルスの数は粒子の数に対応する。しかし、作業環境など高濃度のエアロゾル粒子を導入した場合には、検出部に同時に粒子が複数入る場合があり、粒子濃度を正確に測定できなくなる同時計数誤差が生じる。しかし、測定結果の表示はされるので、使用にあたっては測定可能な濃度を超えていないか注意が必要である。

OPCは測定した粒子の大きさを判別し、粒径別に個数を集計する機能を持っている。粒径として0.1から10 μm の範囲で多チャンネル波高分析器から1ないし2チャンネルの簡易的なOPC

まで幅広い製品が市販されている。(図5参照) 粒径分別の校正には標準粒子として単分散ポリスチレンラテックス粒子が用いられている。例外もあるが、OPCも光散乱相対濃度計と同じく $0.1\mu\text{m}$ が測定の下限であり、ナノ粒子の測定には不向きである。

凝縮核計数装置

凝縮核計数装置(以下CPC)は前述のOPCに加えて、その前に過飽和のアルコール蒸気を生成する部分と冷却部からなっている。CPCに導入されたエアロゾル粒子は、蒸発部でアルコール過飽和蒸気と混合されたのち冷却部を通過することで急冷され、粒子の表面にアルコールが凝縮成長して光散乱で計測可能な大きな粒子(アルコールの滴)となる。このためOPCでは検出できないナノ粒子も計数することができるが、粒子の大きさの情報は持っていない。測定対象粒子の大きさは $10\sim 1000\text{ nm}$ 、濃度範囲は $0\sim 100,000\text{ p/cm}^3$ である。図5に示すように持ち運び可能な小型の製品も供給されるようになってきた。製品によるが 10 nm 以下のナノ粒子では流入したすべての粒子を計測しないことが知られている。

5 電気移動度粒径分析器

微分型電気移動度分級装置

図6に示すような二重同心円型電気移動度分級装置(以下DMA)は内筒に電圧を印加し、外筒との間で電場を形成している。この空間を清浄空気が層流で流れ、エアロゾル粒子は外筒壁に沿って流入する。電極と反対の電荷をもつエアロゾル粒子は、電場の影響を受けてそれぞれの電気移動度に応じた移動速度で内筒方向に移動し、同時に軸下流方向に吸引される。内筒下端に設けられたスリットには電気移動度の等しい粒子のみが分離される。ここで取り出された粒子は粒径が同じ粒子(電気移動度が同じ粒子)であるので、粒度分布測定装置や単分散粒子発生装置として使用されている。主にDMAの電極の長さを調節することにより 1 nm から分級できるナノ粒子用DMAから $1\mu\text{m}$ 以上まで分級できる長尺DMAまでいろいろな種類のものが開発市販されている。

Whitby and Knutsen(8)の方法に従って粒子の電気移動度 Z_p は、以下のように表される。

$$Z_p = peC_m / (3\pi\mu dp) \quad (1)$$

ここで Z_p : 粒子の電気移動度(= 1.6×10^{-19} C)、 dp : 粒径、 p : 粒子の帯電数 (ここでは1)、 e : 電気素量、 μ : 媒体の粘度 (空気では 1.81×10^{-5} (Pa s))、 C_m : カニンガム補正係数である。

一方、DMA の動作条件によって分級される粒子の中心電気移動度 Z_{pc} とその分布幅 ΔZ_p は次式で表される。

$$Z_{pc} = \{Q_c + (1/2)(Q_a - Q_s)\} \ln(r_1/r_2) / (2\pi V L) \quad (2)$$

$$\Delta Z_p = (Q_a + Q_s) \ln(r_1/r_2) / (2\pi V L) \quad (3)$$

ここで Q_a : DMA へ導入されるエアロゾルの流量、 Q_c : シース流量、 Q_s : DMA から流出する分級されたエアロゾルの流量、 r_1 : 分級部の外筒の半径、 r_2 : 分級部の内筒の半径、 L : 分級部の距離、 V : 印加電圧である。DMA では(1)式と(2)式の Z_p と Z_{pc} を等しいとして粒径と電圧の関係を求める。

走査型電気移動度粒径分析器

DMA と CPC の組み合わせによりエアロゾル粒子の粒度分布を短時間で測定する方法は Adachi ら(9)により開発されたステップ法による測定法、さらに Wang and Flagan(10)による印加電圧を連続的に変化させるスキニング法による測定法が発表され、実用化されている。スキニング法は 10 から 800 nm までの粒径範囲で通常のステップ法では 30 から 60 分近く必要であった粒度分布測定時間を 1 分近くまで短縮することが可能となった。この走査型電気移動度粒径分析器 (通称 SMPS) は DMA と CPC などのエアロゾル粒子計数装置を組み合わせた測定システムの運転方法を指している。測定システムのハードウェアはステップ法も SMPS も同一である。SMPS は CPC の能力もあり、安定した分布を得るためには 3 分間ほどの測定時間が適当である。

SMPS の最近の機種では図 6 に示すように DMA と CPC をコンパクトに一つにまとめたものも市場に出ている。これらについては表 1 の分類では①の粉じんの粒径別濃度を測定する装置ともいえる。

6 減圧インパクト

インパクト

エアロゾル粒子は、気流の方向や速度が急変しても変化に追随できず、それまでの運動を継続しようとする。これを慣性効果といい、粒径の測定や捕集によく利用される。慣性効果を利用した装置としてよく知られているものにインパクトがある。インパクトは円形またはスリット形のノズルと対向する衝突板を配置した構造であり、ノズルから噴出した気流は板で曲げられるが、慣性力の働く粒子は曲りきれずに板上に衝突捕集される。インパクトの捕集効率にはノズルの形状、流速および粒径と密度により決められる無次元パラメータであるストークス数 Stk 、レイノルズ数などに依存する。

$$Stk = C_m \rho_p d_s^2 v / 9\mu W \quad (4)$$

ここで C_m は(1)式にもあるカニンガムの補正係数、 W は円形ノズルの直径、 v は流速、 ρ_p は粒子の密度である。他にもノズルと衝突板との距離、ノズルの長さなどの構造的な影響があるが、ストークス数の影響が最も大きく、特定のストークス数（円孔では約0.22）から捕集効率は急速に増加する。（図7参照）このことはインパクトの運転条件が同じであればある粒径以上の粒子のみを衝突板に捕集することを意味している。その粒径分解能の良さから捕集粒径を次第に小さくしたインパクトの列からなるカスケードインパクトが粒度分布測定装置によく用いられる。

カスケードインパクトを構成し、ナノ粒子を捕集しようとする場合、インパクトのノズルの通過速度には上限がある（音速以上にはならない）ので、(4)式からノズルを小さくするまたはインパクト内部を減圧にする（ C_m の値が大きくなる）ことで対応している。特に0.1気圧程度まで減圧にする方法はノズルを極端に細くする必要がなく、よく使用される。

電気量式減圧インパクト

電気量式減圧インパクト（通称ELPI）は図8に示すような装置で、粒子の荷電部と減圧イ

ンパクタの衝突板に微小電流計を接続した粒子計測部からなる(11)。荷電部で帯電させたエアロゾル粒子を下流の12段の各衝突板に粒径別に捕集し、その帯電量を計測することにより粒度分布と濃度をリアルタイムに計測できる。高濃度のエアロゾルを計測することに適し、ディーゼル排ガスに含まれる微粒子の計測などに用いられている。

7 顕微鏡観察やその他の測定法

ナノ粒子の計測では透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察が不可欠である。図9に2種類の二酸化チタンナノ粒子 (粉末原料) のSEM写真を示した。写真に示すように、一次粒子はナノサイズであるが、凝集体を形成している。写真の白い円はBET法で求めた比表面積から得た比表面積相当径であり、一次粒子の大きさと近い値を示していることがわかる。比表面積相当径 d_s は以下の式で表される。

$$d_s = 6 / \rho_p S_w \quad (5)$$

ここで S_w は比表面積で、BET法で測定された値を用いる。有害性評価ではBET比表面積の測定値から粒子の表面積を推定することが多いが、ナノ粒子の気中・液中での凝集状態についても関心が高まっている。

8 ナノ粒子の飛散する可能性のある作業環境の測定例

作業環境中のナノ粒子に注目した計測の研究は多くない。既報の研究では、作業環境中で溶接ヒュームなど意図せずに発生したナノ粒子を評価した報告(12-16)、カーボンナノチューブやフラーレンなどナノ材料として知られている物質を取り扱っている作業環境を評価した報告(17-21)がある。Kuhlbuschら(18, 19)は複数のカーボンブラック製造工場について、袋詰め作業工程周辺で粒子を計測した。測定装置は、個数濃度と個数基準の粒度分布を求める装置としてSMPSを中心に他にミクロンサイズの粒度分布測定装置、環境中の粒子状物質の質量濃度測定装置などを用いている。始業前、午前中、昼休み、午後、終業後について、ミクロン粒子(2500~10,000 nm)、サブミクロン粒子(200~700 nm)およびナノ粒子(15~100 nm)の

濃度の時間変化から、サブミクロン粒子とナノ粒子の個数濃度はミクロン粒子に比べかなり高いことがわかった。またミクロン粒子は始業前や昼休みには減少し生産活動に対応するが、サブミクロン粒子とナノ粒子の個数濃度は作業の有無に関係がなかった。

これらの論文ではナノ粒子の濃度や粒径分布について、その時間変化を調べるのがほとんどであるが、Petersら(15)は作業場所を作業の種類に区切って、格子で濃度を計測し、ナノ粒子の空間分布を測定している。これらは我が国の場の管理の考え方に近い。

以上、これらの論文を概括すると、環境中のナノ粒子の測定に関して、計測項目として各種の濃度、粒度分布、形態など多項目にわたること、測定装置が大きく個人曝露量測定は容易ではないこと、外気に含まれるナノ粒子（ディーゼル排ガス粒子など）の影響が大きいことがいえる。またフラレーンのようにナノ材料が必ずしもナノ粒子として作業環境中に浮遊しているわけではないこともわかる(21)。

9 ナノ粒子の曝露測定の方法

本節は私見である。ナノ粒子の曝露の測定において可能な方法を図10に掲げた。測定として、原材料、作業環境、個人曝露、より詳細な調査の4つが考えられる。これらは、それぞれ目的が異なるが、1から4の順に測定費用が嵩むと予想される。1については原材料メーカーからの情報が期待できる。少なくとも2の作業環境の測定までは行い、作業環境改善に努める。ナノ粒子に関係する粉じんの発生する場所や作業など作業環境の状態がわかれば、環境改善の選択や保護具の使用の参考にすることが可能である。3では金属元素や炭素などのナノ材料の物質を特定して、その曝露量（質量）を測定することを主にする。試験的な製造などでは実際の作業時間は短いと思われるので、作業時間の記録も必要と思われる。4については電子顕微鏡や高額なエアロゾル粒子の測定装置を必要とし、専門機関に依頼しないと困難と思われる。ナノ粒子については、管理濃度など環境評価のための値がないので、現状では測定結果を記録し、将来に備える。

10 まとめ

現在、ナノ粒子エアロゾルに対して特に指定された測定や評価の方法はない。ナノ粒子や

ナノ材料の安全な使用のためには今後、有害性情報の蓄積、環境や曝露評価方法の開発、曝露防止対策の開発と評価のような研究が必要である。

引用文献

- 1) 作業環境評価基準 2004. 平成16年厚生労働省告示第368号別表
- 2) Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J :Nano-toxicology:An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ. Health Perspect. 113: 823-840 (2005)
- 3) NIOSH CURRENT INTELLIGENCE BULLETIN: Evaluation of Health Hazard and Recommendations for Occupational Exposure to Titanium Dioxide (2005)
- 4) ISO 7708 (1995) Air quality - Particle size fraction definitions for health-related sampling.
- 5) Maynard AD: Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements. Ann Occup Hyg 47, 123-144(2003).
- 6) Ku BK, Maynard AD: Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. J. Aerosol Sci. 36:1108- 1124(2005).
- 7) Fissan H, Trampe A, Neunman S, Pui DYH, Shin WG: Rationale and principle of an instrument measuring lung deposition area, J Nanoparticle Res 9:53-59 (2006).
- 8) Knutson E O, Whitby KT (1975) Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications, J. Aerosol Sci. 6:443- 451.
- 9) Adachi M, Okuyama K, Kousaka Y, Moon SW Seinfeld JH: Facilitated aerosol sizing using the differential mobility analyzer, Aerosol Sci. and Tech., 12, 225-239(1990).
- 10) Wang SC, Flagan RC: Scanning electrical mobility spectrometer, Aerosol Sci. and Tech., 13, 230-240(1990).
- 11) Keskinen J, Pietrarinen K, Lehtimaki M: Electrical Low Pressure Impactor.J. Aerosol Sci., 23, 353-360 (1992).
- 12) Wake D, Mark D, Northage C: Ultrafine aerosols in workplace, Ann Occup Hyg 46,