

労災疾病臨床研究事業費補助金

酸化チタン（ナノ粒子を含む）の
二次発じんと作業者個人ばく露の調査
金属酸化物の二次発じんに関する調査
（190602）

令和3年度 総括研究報告書

研究代表者 古内 正美

令和4年3月

目 次

I. 総括研究報告書	
酸化チタン（ナノ粒子を含む）の二次発じんと作業者個人ばく露の調査	
古内正美	----- 1
II. 研究成果の刊行に関する一覧表	----- 9

労災疾病臨床研究事業費補助金
令和3年度総括研究報告書

酸化チタン（ナノ粒子を含む）の二次発じんと作業者個人ばく露の調査
金属酸化物の二次発じんに関する調査（190602）

研究代表者 古内正美（金沢大学 理工研究域地球社会基盤学系 教授）

本研究では、化学物質による健康障害の解明の一環として、金属酸化物の二次発じんの実態把握のための調査と発じん条件を明確にするためのラボ実験を実施して、「酸化チタンなどの金属酸化物粒子の二次発じんリスク」を現状と特性を明らかにすることを目的とし、「ばく露実態調査」とそれに基づく「ラボ実験」を計画していた。コロナ禍の状況のため、事業所の調査は1ヶ所にとどまったが、調査結果から二次発じんの影響を検討した。

研究分担者

畑 光彦・金沢大学 理工研究域地球社会基盤学系
准教授

鳥羽 陽・長崎大学 大学院医歯薬学総合研究科薬
学系 教授

そこで本研究では、化学物質による健康障害の解明の一環として、金属酸化物の二次発じんの実態把握のための調査および発じん条件を明確にするためのラボ実験を実施して、「酸化チタンなどの金属酸化物粒子の二次発じんリスク」の現状と特性を明らかにすることを目的とする。

A. 研究目的

金属酸化物（酸化チタン、三酸化ニアンチモン等）は主に粉体として生産され、プラスチック製品や化粧品の性能の高機能化等に使用されるが、粉じんとして吸入すると重度の健康障害を生じる恐れがあるため、法令でじん肺等疾病防止義務が定められている。

これら金属酸化物を樹脂に混合した様々な製品が製造されており、製造中のばく露防止を目的とした湿潤化、液体状の樹脂等との混合（スラリー状、ペースト状のものを含む。）又は固化化などを行った上で切断や切削などの加工が行われている。しかし、樹脂成形体などの二次加工時に発じんの発生が懸念される製品とその製造プロセスは多様であるが、発じんの可能性があるプロセスで発生する二次発じんについては調査事例がほとんどなく、作業環境管理上の扱いが定まっていない。

B. 研究方法

本研究の計画項目は、1) 二次加工製品の種類と工程の実態調査、2) 樹脂混練等でマトリックスに粒子が固定された後の乾燥・切削・破碎等の二次加工時の発じんが推定されるプロセスの選定と当該金属酸化物の粉じんの気中濃度測定による発じん評価、3) 電子顕微鏡観察等による当該粉じんの性状（粒径や形状、表面状態等）に関する事例の蓄積、4) 発じんが確認されたプロセスや調査困難なプロセスに関する試験用混練供試体を用いたラボ実験（加工条件と発じん量に関する検討）である。研究は、1年目の二次発じん実態調査（1～3）、2年目の二次発じんが想定される行程での実態調査およびラボ実験（4）で構成され、これら事例調査およびラボ実験を総合して「酸化チタンなどの金属酸化物粒子の二次発じんリス

ク」を検討する。

1年目は、コロナ禍の影響のため、1)の一部と2)－4)の項目が実施できず、2年目に繰り越した。なお、工程実態調査とばく露調査の実施に備えて、粉じんばく露評価機器の改良を目的として前年度から開発を継続し、完成した試作ポンプについてテストを実施した。

2年目は、コロナ禍の影響が継続し、1)および2)の項目が2021年11月の1回目予備および本調査まで実施できなかった。また、2022年1－2月に計3箇所の事業所の調査に向けて調整中であったが、オミクロン株の感染状況が急激に悪化してまん延防止処置が実施されるなど、調査を実施する環境になくなった。このためやむなく予定していた調査を断念した。3)についても、本年1月以降のコロナ禍の影響の悪化のため実施が遅れており、状況が改善した現在、チタン分析・顕微鏡観察の実施途中である。このため、分析・観察結果は報告書提出後に得られる予定である。4)は1)－2)で得られる現場情報にもとづいて実施する計画としてあるが、唯一調査実施できた化成品製造現場の発じん状況が、マスターバッチ加工時の二次発じんがほとんど認められない現場で、粉体投入する際の一次発じんの影響が卓越する状況であり、二次発じんの寄与を明確に議論するのは非常に難しいケースと判断された。これをより厳密に結論付けるには、チタン分析等の化学分析と顕微鏡観察の結果を待つべきであるが、後述するように、構成されるプロセスと作業内容、目視される発じん状況からは、この結論はほぼ正しいと考えられた。このため、本年1～2月に調整を予定していた別事業所での調査実施を待つ判断をしていたが、前述したように、明確な二次発じんが予想される現場での予定調整を含めて調査が一切実施できなかった。このため、研究予定期間内に現象を単純化したモデル実験を構成し、実施するに至らなかった。

(倫理面への配慮について)ばく露調査実施時

には、個人ばく露測定が作業者の作業性に多少の影響があり、負担が生ずる。事前・事後に事業所の担当者および作業者に説明と質疑の時間を取って調査の意義への理解を求め、得られた結果は、その意味や活用などとともに事業所および作業者と共有する方針である。

C. 研究結果と考察

前述のように、今年度は引き続いたコロナ禍の影響のため1)と2)について1事業所のみ実施した。以下には、主に粉じん濃度の観点で作業現場の状況を評価した結果をまとめた。

C.1 事業所1の調査概要

- 1 予備調査実施日：2021年10月25日
- 2 本調査実施日：2021年11月25日、11月26日
- 3 調査対象：酸化チタンを含有するプラスチック製品（マスターバッチ）の製造作業

4 調査目的

予備調査では、対象となる化成品製造プロセス見学と作業内容の調査を実施し、本調査対象プロセスを決定した上で調査日程を調整した。本調査では、以下の項目を目的とした。

- 各種作業中の作業空間粒子濃度および粒子個人ばく露状況の把握
- 適切な評価条件設定のための基礎データの獲得
- 試作ナノ粒子個人ばく露評価用サンプラの設計・操作条件の妥当性の確認、改良方針の検討

5 調査対象とする作業

酸化チタンを顔料粒子とするマスターバッチ製造プロセス中の以下の作業を調査対象とした。

- ① 作業所内 (1F)：圧縮空気を使用し乾燥機内外の粒子を落として掃除機をかける清掃作業（清掃）と、押出機を操作して酸化チタンを練り込んだマスターバッチを押出・冷却する

作業（押出）。近傍で乾燥したマスターバッチのペレットを自動で紙袋へ梱包する設備が稼働していた。

- ② 作業所内 (2F)：紙袋詰め酸化チタン粉体を開封し、混練用ホッパー（局所排気装置付）へ仕込む作業（仕込み）。電動フォークリフト操作を伴う。

6 本調査スケジュール

調査対象とする項目、各サンプリング、測定機器の使用スケジュールを表1（1日目）と表2（2日目）にそれぞれ示す。ここでは、調査対象としていない作業や、調査にかかる準備や作業員への説明、打合せ等を除いている。

7 使用器材と設置状況

- ①ナノ粒子個人ばく露評価用サンプラ（PNS、金沢大学開発装置）

使用目的：作業員個人ばく露評価用

仕様：

- 1) 粗粒子分級用 2 段構造インパクト（空気力学基準推定分級径 $4\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ ）と 2 段構造慣性フィルタ（空気力学基準評価済み分級径 $0.5\mu\text{m}$ および $0.1\mu\text{m}$ ），
- 2) 携帯型バッテリーポンプ（流量 $4\text{L}/\text{min}$ ）

使用方法：

- 1) $\text{PM}_{0.1}$ 粒子を $\phi 47\text{mm}$ PTFE フィルタ（ADVANTEC, PF-020）に捕集して濃度評価、成分分析、電顕観察等が可能。フィルタは使用前後に $21.5\pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35\pm 5\%$ の雰囲気中で 48 時間保持し、静電気中和装置で除電したのち電子天秤（ザルトリウス社製 MSA6.6S-000-DF）で秤量
- 2) 分級径 $4\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ のインパクト衝突板に真空グリースを一定厚みで塗布して粒子捕集
- 3) 捕集板についても同様の条件で捕集前後に保持・除電したのち秤量

- 4) 作業員の呼吸域付近に PNS 空気吸引口が来るように作業員衣服に取り付け

測定対象：

- 1) 1 日目：フォークリフト操作、製造機械の操作、乾燥機、作業書清掃を実施する作業員（1 名・交代）
- 2) 2 日目：2F の仕込み作業場所近傍に設置（② 2F(2)近傍）。

- ②定点用粒子径別エアサンプラ（ANS、金沢大学開発装置）

使用目的：作業空間定点での粒子径別質量濃度の評価

仕様：粒子径別（ $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_1/\text{PM}_{0.5}/\text{PM}_{0.1}$ ）に粒子をフィルタ上に分級捕集（流量： $40\text{L}/\text{min}$ ）

使用方法：

- 1) $\phi 55\text{mm}$ テフロンバイндаガラス繊維フィルタ（東京ダイレック, TX40HI20-WW）（粒子濃度用）および PTFE フィルタ（PF-020, ADVANTEC Corp.）（粒子濃度および炭素分析計による分析用）に捕集。ただし $\text{PM}_{0.1-0.5}$ は慣性フィルタ（金属繊維層フィルタ）に捕集。
- 2) ガラス繊維, PTFE フィルタ, 慣性フィルタとも使用前後に $21.5\pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35\pm 5\%$ の雰囲気中で 48 時間保持し、静電気中和装置で除電したのち電子天秤で秤量した。
- 3) 作業空間内の設置場所：全作業に共通して、作業空間のほぼ中央、壁から約 1.5m 離れた地点に設置した架台上
- 4) 外気観測の設置場所：作業空間の外側、 20m 以上離れた橋脚下。周辺の交通量は少ない。
- 5) 設置した ANS の吸引口高さ：三脚上約 1.2m 、架台上約 1.5m

- ③光散乱式粒子径別粒子濃度測定器（Optical Particle Counter, OPC、市販品）（2 台）

- 1) 仕様： $0.3-20\mu\text{m}$ 範囲の粒子径別粒子個数濃度をリアルタイム測定（機種により粒子径分画

チャンネル数は異なる。)

- 2) 使用方法および設置場所:作業空間内定点(架台上)および外気観測点(三脚上)に1台ずつ設置。吸引口高さは三脚上で約1m, 架台上で約1.3m。

③ナノ粒子濃度測定器(Nanoparticle monitor, 市販品)(1台)

- 1) Testo DiSCmini を使用
- 2) 仕様:0.01-0.3 μm 程度の粒子の個数濃度をリアルタイム測定(機種により粒子径分画チャンネル数は異なる。)
- 3) 使用方法および設置場所:作業空間内定点に1台設置。吸引口高さは架台上で約1.3m。

8 粒子発生状況

- ① 作業所内(1F):清掃作業からは明らかな粉じんの飛散が目視されたが、押出工程は密封・湿式であり、粒子の飛散は確認されなかった。
- ② 作業所内(2F):仕込み作業からは、開封した袋とホッパーの口から若干の粒子発生が観察された。
- ③ 外気(BG):当該事業場は道路交通量が多い幹線道路を含む複数の道路が交差する地域に位置する。工場内の道路交通は少なく、周辺の工場建屋からの発じんも観察されず、目視される大気の清浄度は良好であった。

9 結果

①粒子質量濃度

粒子径範囲別およびカテゴリー別(ナノ粒子(空気力学径基準0.1 μm 以下の粒子, $\text{PM}_{0.1}$), 吸入性粉じん(空気力学径基準4 μm 以下の粒子, PM_4), 総浮遊粒子(全ての粒子径範囲で捕集された粒子の総和, TSP))の作業時間内平均粒子濃度値を、①1F(押出・袋詰作業場所)、②2F(仕込作業場所)、③BG(屋外)について表3と表4に示した。ここで、ANSには4 μm の分級段がないため、ANSで

評価される PM_4 濃度は2.5と10 μm の各分級径に対応する濃度の推定内挿値である。積算粒子質量濃度と粒子径別粒子質量濃度を図1と図2にそれぞれ示した。また、1分毎に計測された0.3 μm 以上(>300nm, 2日間1Fと2Fで同時測定)と0.3 μm 以下(<300nm, 1日目に2F, 2日目に1Fで測定)との定点粒子個数濃度を図3と図4に示した。

表3に示すように、吸入性粉じん(PM_4)濃度は最も高い作業員個人ばく露(736.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)でも1 mg/m^3 を下回っている。また、ナノ粒子濃度も100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、作業環境として特に注意を要すべき状況ではないと考えられる。二次発じんが推測される①1Fでは、仕込み作業が行われる②2Fと比較すると、いずれの粒子径区分でも濃度は低くなっているが、BG値より明瞭に高くなっている。この理由として、後述するように、仕込み作業のような1次発じん源を含む複数の発じん源が工場建屋に分布し、工場内の気流状況によって1Fにも拡散している可能性は排除できないが、二次発じんの影響が出ている可能性はある。二次発じんの発生の有無に関しては、チタン分析と顕微鏡観察の結果を待つ必要がある。

いずれの粒子径カテゴリーでも、質量濃度が最も高いのは作業員の個人ばく露であるが、これに次いで仕込作業員の近傍定点(2日目)、2F作業空間定点(2日目)の順となっている。二次発じんの可能性のある1F(1日目)は総じて低濃度であったことから、評価された個人ばく露濃度には仕込作業が大きく影響していると考えられる。ここで、個人ばく露の約半分(55%)を4 μm 以上の粗大粒子が占めており、主に凝集粒子として発じんしていることが分かる。これに対し、ナノ粒子の占める割合は6%以下であり、酸化チタン一次粒子に近いものの飛散は多くないと考えられる。

②粒子個数濃度

図3に示すように、1日目午前9時前後は清掃作業に伴い1F, 2Fともに粒子個数濃度が高くなり、作業終了後から作業再開(10:30)までの間は

濃度が低下している。その後作業再開に伴って1F、2Fでほぼ同時に濃度が上昇している。このことから、清掃作業による発じんが顕著であり、建屋の一定の範囲に影響していることが分かる。

また、1Fの濃度は2Fよりも低いですが、両者の間に連動があることが認められることから、建屋内の空調等による気流のため、仕込み作業時に発塵した粒子が拡散・輸送され、2Fから1Fにも到達していることが推察される。このため、清掃時の発じん粒子を乾燥機内側に付着したマスターバッチの磨砕粒子のみと限定するのは難しく、乾燥機開口部周辺の外壁面等に沈着・堆積していた酸化チタン粒子の飛散の影響も考慮されるべきと考えられる。

13:30ごろから1F、2Fの両方で濃度が下がっているが、このタイミングで空調(冷房)を起動させており、その換気効果によるものと考えられる。図4に示した2日目も、1Fと2Fの関係は同様であったが、1Fと2Fの違いは1日目より大きかった。

D. 結論

作業者は一次発じんの影響が顕著な仕込作業と二次発じんが予想された清掃・押出等の作業を両方行っていた。個人ばく露測定から得られた粒子質量濃度と粒子径分布は、仕込作業空間内の定点観測値に近く、マスターバッチ磨砕粒子など二次発じん粒子を含むと考えられる乾燥機清掃時の影響は小さかった。粒子個数濃度および粒子径分布から、ナノ粒子の発生が確認できたが、濃度は低かった。本事業所では、マスターバッチの切断工程が密封・湿式のため切断加工時の発じんは無く、乾燥機の清掃作業が唯一の二次発じん源と推定される状況では、粒子質量濃度の観点からは、堆積酸化チタン粒子の影響を考慮したとしても二次発

じんの影響は小さいと言える。しかし、二次発じんの発生の有無については、チタン分析、樹脂分析等の化学分析と顕微鏡観察による裏付けが必要と考えられる。また、コロナ禍の状況や行動制限に改善がある際には、本事業所での調査を踏まえて、今回2箇所目以降に実施を計画していた、より二次発じんが明確となる事業所・作業現場での調査が望まれる。さらに、事業所により事情は異なると考えられるが、各プロセスラインで処理する顔料粒子が随時変更されるため、必ずしも酸化チタンと明確な二次発じんプロセスの組み合わせが常時あるとは限らないため、その点も含めた綿密な調整の上で調査実施することが必要と考えられる。

E. 補足

ラボ実験については、調査が困難な場合、二次発じんが予想されるプロセスから製品試料の提供を受けた上で、限定された条件で実験を実施すること検討することの必要性も考慮されたが、実際の現場で調査を実施した経験から、特に今回のような特殊な発じん状況については、製造状況と条件を十分把握できない状況での実験が適切でないと判断し、実施しなかった。

F. 健康危険情報

昨年度から新たに追加された情報はない。

G. 研究発表

発表可能な成果が得られなかったため、研究成果の発表は行っていない。

H. 知的財産権の出願・登録状況

本調査研究では、装置の改良を行っているが、当初から知的財産権の申請を予定していない。

表1 調査項目およびスケジュール概要（1日目）

項目	作業員個人ばく露(PNS)	定点(ANS, 個数濃度)		
		①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	③外気観測(BG)
時刻	作業員1名(交代)	①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	③外気観測(BG)
8:00	作業&捕集開始, 休憩	①観測開始	②観測開始	③観測開始
9:00	1F清掃	↓	↓	↓
10:00	1F押出, 休憩	↓	↓	↓
11:00	1F押出, 休憩	↓	↓	↓
12:00	1F, 2F/押出, 仕込	↓	↓	↓
13:00	↓	↓	↓	↓
14:00	交代	↓	↓	↓
15:00	↓	↓	↓	↓
16:00	作業&捕集終了	①観測終了	②観測終了	③観測終了

表2 調査項目およびスケジュール概要（2日目）

項目	定点(2日目)			
	①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	②作業員近傍(2F)	③外気観測(BG)
時刻	①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	②作業員近傍(2F)	③外気観測(BG)
8:00	①観測開始	②観測開始	②観測開始	③観測開始
9:00	↓	↓	↓	↓
10:00	↓	↓	↓	↓
11:00	↓	↓	↓	↓
12:00	①観測終了	②観測終了	②観測終了	③観測終了

表3 各定点および呼吸域での粒子径別作業時間平均濃度（1日目）単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

項目	個人ばく露(1日目)	定点(1日目)		
		①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	③外気観測(BG)
粒子径	作業員1名	①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	③外気観測(BG)
<0.1 μm	82.4	10.7	12.1	8.4
0.1-0.5	113.0	12.5	1.5	2.2
0.5-1.0	208.6	13.3	15.3	5.0
1.0-4.0	332.3	84.0	139.3	26.1
>4.0 μm	882.5	52.2	102.9	47.6
ナノ粒子	82.4	10.7	12.1	8.4
吸入性粉じん	736.4	120.5	168.3	41.7
総浮遊粒子	1618.9	172.7	271.2	89.3

表4 各定点および呼吸域での粒子径別作業時間平均濃度（2日目）単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

項目	定点（2日目）			
	①作業空間(1F)	②作業空間(2F)	②作業者近傍(2F)	③外気観測(BG)
<0.1 μm	6.1	24.3	48.8	1.7
0.1-0.5	4.1	29.8	81.4	4.2
0.5-1.0	6.5	82.6	99.1	38.1
1.0-4.0	77.4	269.1	233.4	65.9
>4.0 μm	45.3	423.7	983.7	82.4
ナノ粒子	6.1	24.3	48.8	1.7
吸入性粉じん	94.1	405.9	462.7	110.0
総浮遊粒子	139.4	829.6	1446.4	192.4

図1 積算粒子質量濃度

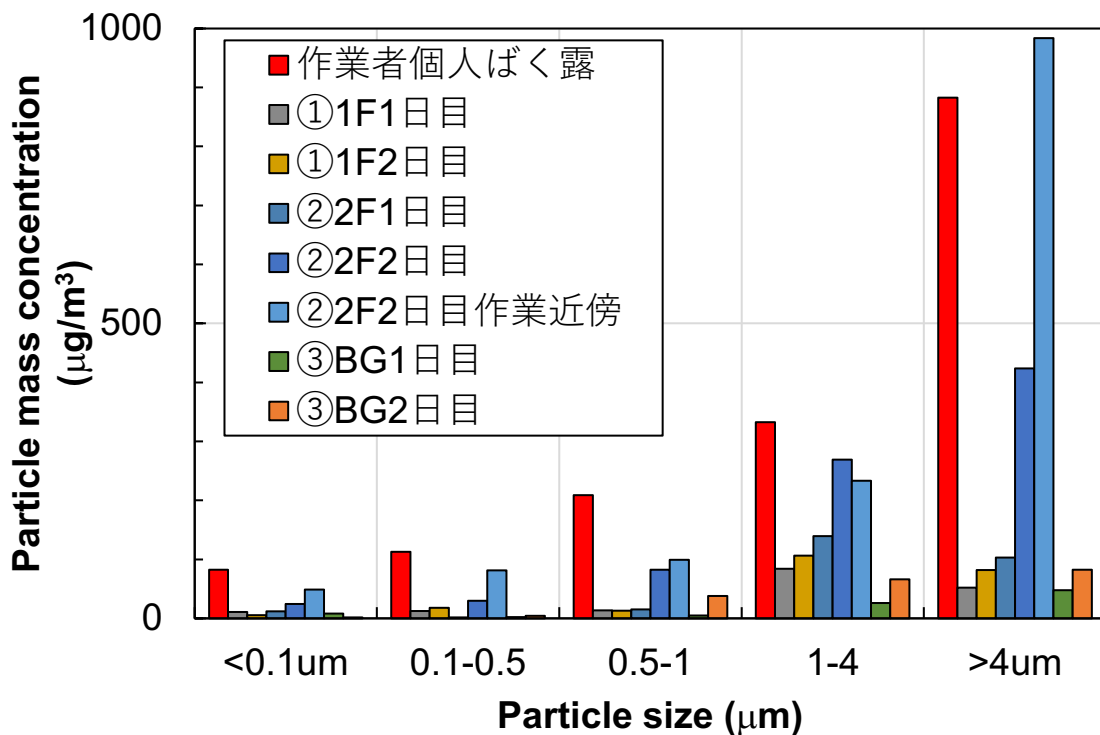


図2 粒子径別粒子質量濃度

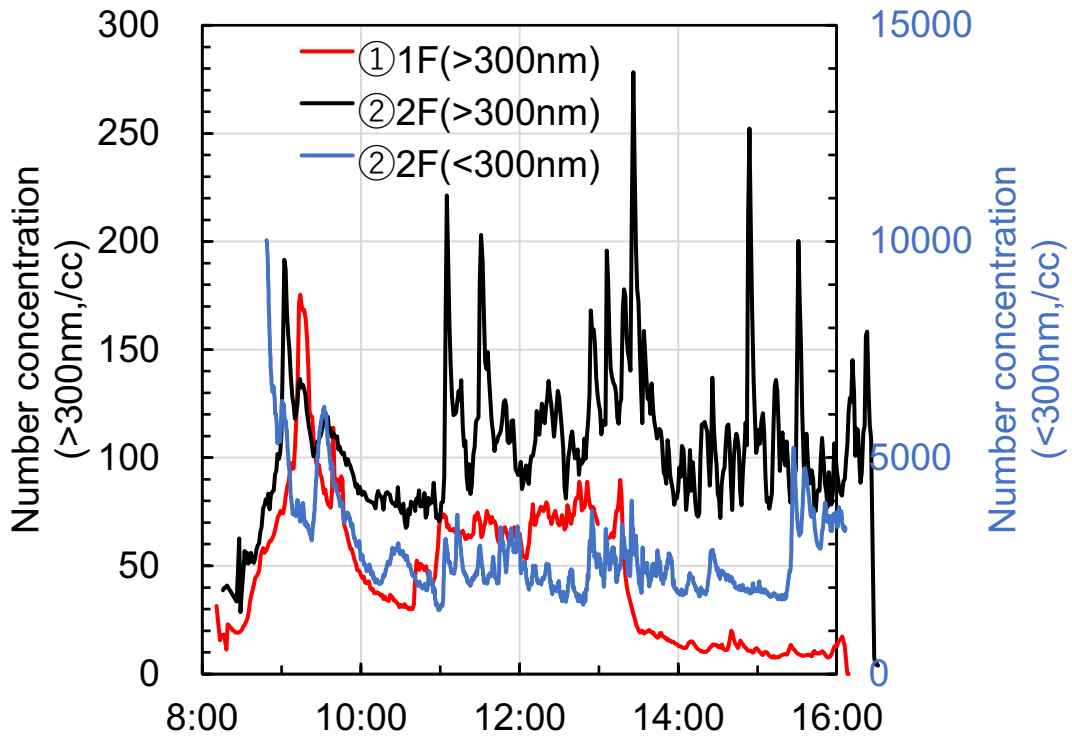


図3 粒子個数濃度の経時変化（1日目）

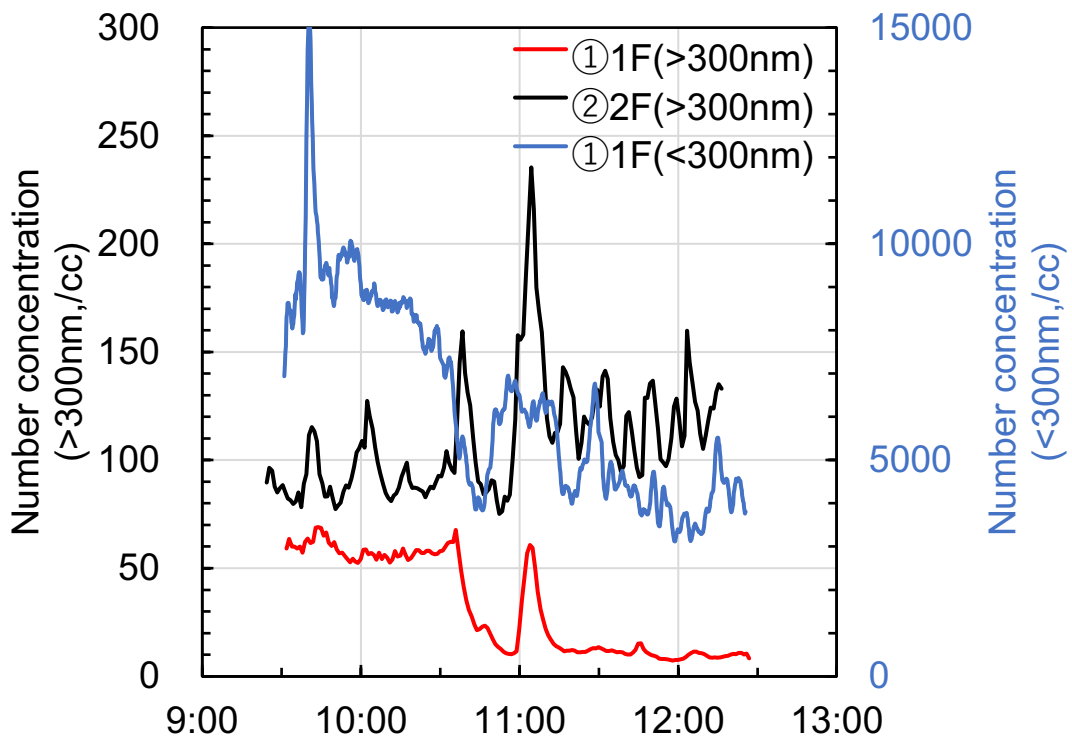


図4 粒子個数濃度の経時変化（2日目）

研究成果の刊行に関する一覧表

書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の 編集者名	書 籍 名	出版社名	出版地	出版年	ページ
	該当なし						

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
	該当なし				