

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25871201

研究課題名(和文)電子顕微鏡による工業ナノマテリアル使用現場の計測：一般環境エアロゾル除去法の適用

研究課題名(英文) Measurement of nanomaterial aerosols with a scanning electron microscope for exposure assessments

研究代表者

山田 丸 (Maromu, Yamada)

独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所・作業環境研究グループ・研究員

研究者番号：40436829

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、走査電子顕微鏡(以下、SEM)による作業環境中のナノマテリアル粒子の濃度及び粒径分布の測定方法を検討することを目的とし、次の成果を得た。乾式の多分散ナノマテリアルエアロゾル発生方法を確立した。SEM分析のためのエアロゾル捕集方法を検討し、フィルターに捕集した粒子のSEM観察によって気中浮遊粒子濃度を定量する方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to develop the measurement methods to determine the concentrations and their size distributions of nanomaterial aerosols with a scanning electron microscope (SEM). This study established a polydisperse nanomaterial aerosol generation method by applying the vortex shaker dustiness test method, and a sampling method for aerosol size distribution with SEM. Moreover, this research has proposed a method to quantify aerosol concentrations through SEM analysis of particles collected on Nuclepore filters.

研究分野：労働衛生工学

キーワード：労働衛生工学 ばく露評価 エアロゾル ナノマテリアル 走査電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

工業用ナノマテリアル(少なくとも一次元が100nmより小さく、工業用途のために意図的に製造された材料)の製造、加工、廃棄等の各プロセスに関わる作業者の健康影響が問題視され、2000年頃から欧米諸国や日本においてナノマテリアルの毒性評価やばく露評価が行われてきた。そして、2009年までにナノマテリアルの毒性やばく露の予防的対策、事業所での計測法等が、国際機関や各国政府機関によってまとめられ提案された(ISO/TR 12885, 2008; NIOSH, 2009; 厚生労働省, 2009; 環境省, 2009)。

工業用途のナノマテリアルは、粒径の揃った単分散に近い粒子であるが、粒子間の凝集作用により、実際の作業現場では数10nm~10 μ m程度の多分散凝集体として飛散することが一般的であり、幅広い粒径を有する多分散凝集体として対応しなければならない。これが、ナノマテリアルの計測手法や毒性等の評価を著しく困難にする。

さらに、作業現場では外気の流入により人間活動や自然環境に由来するススや硫酸塩、有機エアロゾル等の大気環境中のバックグラウンドエアロゾル(以下、「大気エアロゾル」)が存在している。大気エアロゾルの粒子数濃度は、現場で飛散するナノマテリアルに比べて桁違いに多い。このため、リアルタイムエアロゾル測定装置(以下、リアルタイム測定装置)で粒子数濃度および粒径分布を測定する場合、大気エアロゾル粒子との区別ができずに定量できなケースが多い。

ナノマテリアルの化学性状は既知であるため、化学分析も有用な環境計測手法であるが、微小粒子の化学成分の濃度を粒径別に測定する場合は一般的に長時間あるいは通気量を増やしてサンプリングを行う必要がある。そのため、濃度変動の激しい作業現場において、各作業でのばく露濃度を把握するのは困難である。

ばく露評価に加え、毒性評価および防除においても、作業環境中のナノマテリアル粒子の濃度と粒径分布の情報は必須であり、従来リアルタイム測定あるいは化学分析に替わる粒径分布の測定法の開発が望まれる。

研究代表者はこれまでに大気エアロゾルの粒径分布、形態、元素組成等の顕微鏡観察の研究を実施しており、本研究でもその手法が基礎になる。さらに、先行研究として、実験室においてナノマテリアル粉体の乾式発生装置の開発およびその評価に取り組んでおり、その際に使用しているナノ粒子発生装置を改良して本研究に活かす予定である。

なお、本研究の実験では、工業使用量が多く、毒性評価も多く行われている二酸化チタンを工業用ナノマテリアルの対象物質として使用する。

2. 研究の目的

健康影響が懸念されているナノマテリア

ル粒子の作業環境中での動態把握では、高い精度での濃度および粒径分布測定が求められる。走査電子顕微鏡(以下、SEM)分析では、フィルター上に捕集された粒子の数、サイズ、形状、元素組成を個別に観察するため、重量分析に比べて極めて少量のサンプルで測定結果を得ることができ、それらの個別粒子の情報はリスク評価に欠かせない。しかしながら、SEMによる粒子濃度および粒形分布測定法は、フィルター捕集方法及びSEM分析技術の面でまだ解決すべき点が多くある。

本研究では、作業環境中に飛散しているナノマテリアル粒子の濃度と粒径分布をSEM分析により定量することを目的とする。具体的には、SEM分析方法を検討する際の標準となるナノマテリアルエアロゾル発生法の確立、リアルタイム測定装置によるナノ粒子凝集体測定特性の把握、SEM分析に適したエアロゾル粒子捕集法の検討を通じて、最終的にSEMによりエアロゾル粒子数濃度を定量し、その結果が現場での測定で利用可能か検討することである。

3. 研究の方法

(1) エアロゾル粒子発生システムの確立

エアロゾル粒子の測定方法を検討する際には、粒子を安定して発生させる方法が不可欠である。本研究では、一般の作業環境中ではナノマテリアル粒子に近い状態、すなわち凝集体による多分散状態、を再現するために、粉体材料のダスティネス(粉体飛散性)を評価する際に考案されたボルテックスシェーカーを用いた乾式発生システム(以下、ボルテックスシェーカー法)を本研究の実施に適する形で改良を加え、ナノ酸化チタン粉体の多分散粒子を発生させる。また、測定手法の基礎的な検討においてはエアロゾル発生法として確立されているネブライザーによる湿式発生法を用いる。

(2) リアルタイム測定装置の特性把握

前述のエアロゾル発生法による粒子の発生状況の確認、さらに電子顕微鏡観察により得られた定量値を評価するためにはリファレンスとなる測定データが必要である。本研究ではリアルタイム測定装置の測定結果をリファレンス値とするが、それに先立ちボルテックスシェーカー法で発生させたナノマテリアル粒子を用いて、測定装置の特性評価を実施する。これは、トレーサブルな非凝集の単分散粒子を用いて較正されるリアルタイム測定装置が、主として凝集体として存在するナノマテリアル粒子を測定した際に、その形状が測定結果にどのような影響を及ぼすか検証するためである。

(3) SEM分析用粒子捕集法の検討

SEM分析を行うための粒子捕集用メディアには、同一孔径の穴があいており表面が平滑なニュークレポアフィルターを選定した。SEMによる粒子数濃度の定量では、フィルター表面における粒子捕集効率(粒子がフィル

ター表面に捕集される確率)を求めて、濃度測定時の補正係数とする。捕集効率、フィルターに対する粒子の慣性効率、さえぎり効果および拡散効果に基づくモデル計算値と実験による実測値とを比較検証し、異なる物理パラメータを持つ粒子や捕集条件(面速や孔径等)の際にも理論モデルが有効か判断する。また、フィルター上にサイズの大きく異なる粒子が混在すると、例えば微小粒子が粗大粒子に覆われたり付着したりすることで、粒子のカウント数や粒径分布に影響を及ぼすため、それを防ぐために市販のマイクロオリフィスインパクト(MOI)によって粒径別に粒子を捕集する。その際には吸引流量とMOIの粗大粒子除去効率(カットオフ径)の関係を実験的に求める。

(4) SEMによるエアロゾル粒子濃度および粒径分布の定量法の検討

実験室で発生させた多分散エアロゾルを前述のMOIとフィルターを組み合わせたサンプラーによって捕集したのち、SEMによる観察画像から、観察視野内の粒子数と粒子径状データを取得する。その後、フィルター表面の粒子捕集効率を補正係数とし、SEM分析結果からナノマテリアル粒子の濃度および粒径分布を推定する。ここで、SEMによる濃度等推定値の妥当性を評価するため、リアルタイム測定装置での測定値と比較を行う。さらに、捕集した粒子から特定の粒子のみの濃度及び粒径分布を定量する際は、SEMに付属されている反射電子検出装置あるいはエネルギー分散形X線分析装置を利用する。

4. 研究成果

ボルテックスシェーカー法を多分散ナノマテリアルの連続発生システムとして検討した結果、本研究で実施した4種類のナノ酸化チタン粉体いずれの試料においても100nm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。また、長時間の発生を試みたところ、各粉体で挙動が大きく異なることが明らかになった。その原因の一つとして粒子の表面処理や結晶構造の違いが示唆された。本発生法を多分散ナノマテリアル連続発生装置として用いた場合、事前に発生濃度や粒径分布を把握しておく必要はあるが、他の乾式発生法に比べて少量の試料で連続発生が可能であり、さらにビーズを粉体に混ぜて攪拌振動させることにより発生濃度および発生粒径をコントロールができることを確認し、エアロゾル計測手法の開発や評価等に利用できることを提案した。

ナノサイズのエアロゾル粒子を測定対象とするリアルタイム測定装置(例えば、走査型電気移動度粒径測定装置: SMPS)は、測定精度確保及び装置保護のために粗大粒子を除去するためのインレットを装着することが推奨されている。本研究で用いた測定装置

の中で、オリフィス機構を有する圧力損失の大きなインレットを装着した装置では、弱い力による凝集粒子(agglomerate)はこのインレット通過時に分解・分散(deagglomeration)して流粒径分布の微小粒子域へのシフト(微小粒子の個数濃度の増大)をもたらすことが確認された。そのため、agglomerate粒子を測定する際はこの点に留意する必要がある。このことは、粗大粒子除去を必要とする他のエアロゾル測定装置やエアロゾルサンプラーにおいても同様である。一方で、同じ粗大粒子除去用インレットであっても、圧力損失が比較的小さなものであれば、凝集体分散の影響を考慮せずに測定できることが示された。一方で、単体の粒子および強い力による凝集粒子(aggregate)が多数を占める大気エアロゾルを測定する際は、インレットによる粒子の分解・分散の影響は無視できる結果が得られた。これらの結果を受けて、本研究でナノマテリアル粒子を測定する際はインレットによるagglomerate粒子分解・分散の影響の小さいリアルタイム測定装置を用いることとした。

粗大粒子を選択的に除去するために用いたMOIは、100nm~300nmでシャープなカットオフ特性を有することを確認し、大気中のサブミクロン粒子除去法としてSEM分析用粒子捕集に利用できることを示した。SEM分析用フィルターに用いた1 μ m孔径のニュークレポアフィルターの捕集効率は、理論モデルによる計算値と実験により得られた値とを比較し、粒子捕集時のフィルターに対する面速が3.5cm/s以下であれば、計算値と実験値がよく一致することを見いだした。前述のMOIとニュークレポアフィルターを組み合わせたサンプラーで粒子を捕集し、SEM分析によって推定した気中の粒子数濃度は、リアルタイム測定装置のリファレンス値に比べて0~40%程度低い値を示した。これは、フィルター上に粒子が均一に分散しなかったことや、ナノ粒子を対象とした高倍率での観察が原因の一つであり、今後、測定精度の検証が必要である。

今後、健康影響が懸念されているナノマテリアル粒子のばく露評価では、測定の妨害要因となる大気エアロゾルと区別でき、かつ高い精度での濃度測定が可能なSEM分析法が測定法の一つとして提案されると考えられる。その際には本研究で実施した、粒子の発生法、粒子の捕集法、SEM観察法及びSEM観察結果の検討方法が有用な知見として役立つと考える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

1. Maromu Yamada, Mitsutoshi Takaya, Isamu Ogura, Performance evaluation of newly developed portable aerosol sizer used for nanomaterial aerosol measurement, Industrial Health, 53, 511-516, (2015) 査

読あり, DOI10.2486/indhealth.2014-0243.

〔学会発表〕(計9件)

1. Maromu Yamada, Quantitative analysis of nanoparticle size distribution with scanning electron microscope for personal exposure measurement, American Association for Aerosol Research 35th Annual Conference, 2016年10月20日, ポートランド(アメリカ合衆国)

2. 山田丸, ナノ粒子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, 2015年10月21日, 函館国際ホテル(北海道函館市)

3. Maromu Yamada, Number-size distribution of nano-TiO₂ agglomerates measured by NanoScan SMPS: Dispersion of agglomerates across the orifice inlet, American Association for Aerosol Research 34th Annual Conference, 2015年10月13日, ミネアポリス(アメリカ合衆国)

4. Maromu Yamada, 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, 2014年11月18日, グルノーブル(フランス)

5. 山田丸, ダスティネス試験法を基にした作業環境測定法評価のための工業用ナノ粒子の多分散連続発生法の検討, 第31回エアロゾル科学・技術討論会, 2014年8月6日, 筑波大学(茨城県つくば市)

6. 山田丸, 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, 2014年5月22日, 岡山シティミュージアム(岡山県岡山市)

7. 山田丸, NanoScan による二酸化チタンナノマテリアルのエアロゾル計測, 第10回エアロゾル学会若手フォーラム, 2013年11月29日, 埼玉大学理工学研究科等(埼玉県さいたま市)

8. 山田丸, 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に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, 2013年11月13日, かながわ労働プラザ(神奈川県横浜市)

9. Maromu Yamada, Evaluation of vortex shaker method as nanomaterial aerosol generator for long hours, 6th International

Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, 2013年10月29日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 丸(YAMADA, Maromu)

独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ 研究員

研究者番号: 40436829