

リアルタイムモニターを用いた有機溶剤の 個人ばく露測定に関する検討

吉栄康城*, 伊藤達也*, 中山綾香*, 山田憲一**, 岡村真吾**, 中家隆博***, 安田知恵***
*新コスモス電機(株), **中央労働災害防止協会, ***関西環境科学(株)

The study for personal exposure monitoring of organic solvents using real-time monitors

*Yasuki Yoshie, *Tatsuya Ito, *Ayaka Nakayama, **Kenichi Yamada, **Shingo Okamura,
***Takahiro Nakaie, ***Chie Yasuda

*New Cosmos Electric Co., Ltd, **Japan Industrial Safety and Health Association, *** Kansai Environment Science Co., Ltd

Abstract

Devising an easy measuring method of individual component concentrations should hold a prominent place in a risk assessment at the workplace where the workers handle products containing an organic solvent mixture. In general, real-time monitors can easily measure the concentration of a single target vapor, but they cannot recognize individual component concentrations of an organic solvent vapor mixture. However, if the composition ratio of the mixture (organic vapor mixture or organic solution) and the sensor sensitivity ratio to individual components are known, it is possible to estimate individual component concentrations based on the indicated values of the real-time monitors.

In this study, we monitored the concentrations of total volatile organic compounds (TVOCs) at the workplace and estimated individual component concentrations of an organic vapor mixture by utilizing real-time monitors and an IVaCE (Individual Vapor Concentration Estimator) sheet which we uniquely developed. We found that the estimation values of individual component concentrations based on the vapor composition ratio (calculated by the ideal gas law in a completely evaporated state) were closer to the actual measurement values (analyzed by using GC/FID), although the concentration sometimes differs depending on the location (personal breathing zone) where a sorbent tube or real-time monitor is worn.

Key Words : risk assessment, real-time monitor, IVaCE (Individual Vapor Concentration Estimator), the estimation of individual component concentrations, GC/FID

混合有機溶剤を扱う作業のリスクアセスメントを行う際において、簡単に成分濃度を測定する手法を考案することは重要な位置づけにある。一般に、リアルタイムモニターは単一の蒸気を測定することができるが、各成分濃度を把握することはできない。しかしなが

ら、混合有機溶剤蒸気や溶液の組成比とリアルタイムモニターの各成分に対する感度比が既知であれば、測定によって得られた単一の指示値から気中成分濃度を推算することができる。

本研究において、「リアルタイムモニター」と独自に開発した「IVaCE（混合有機溶剤蒸気の成分濃度推定シート）」を活用して、混合有機溶剤を扱った作業場における測定を行い、気中成分濃度を推算した。理想気体の状態方程式によって溶剤が全て気化したとして計算された気中組成に基づいた成分濃度推算値は、GC/FIDの実測値に近く、呼吸域における捕集管やリアルタイムモニターの装着位置によって濃度差が生じることを明らかにした。

キーワード：リスクアセスメント，リアルタイムモニター，IVaCE（混合有機溶剤蒸気の成分濃度推定シート），気中成分濃度の推算，GC/FID

1. 緒 言

リスクアセスメントの義務化に伴い作業環境測定および個人ばく露測定は、重要な位置づけにある。特に、有害性のある化学物質を実際に扱う作業員の健康を守る視点では個人ばく露測定が重要であり、その測定手法は、個人サンプラーを作業員に装着して有機溶剤蒸気を捕集剤に捕集し、吸着質は溶媒抽出してガスクロマトグラフィー（GC）により定量分析される。このような抽出からの分析は、成分分析の精度は高いが、高価な分析機器や専門的な分析技術が必要であるとともに、それ相当の時間を要する。一方で、安価で専門的な分析技術を必要としないリアルタイムモニターがあるが、混合有機溶剤蒸気に対して単一の指示値を与え、各成分濃度は分からない。しかしながら、混合有機溶剤蒸気や溶液の組成とリアルタイムモニターの各成分に対する感度比が既知であれば、測定によって得られた単一の指示値から気中成分濃度を推算することができる^{1,2)}。

そこで、実作業を想定して混合有機溶剤を扱った作業を行い捕集管による呼吸域の気中濃度を測定した結果、組成比が混合有機溶剤のすべてが気化したときの組成に近くなることを報告し、リアルタイムモニターで測定した結果を成分濃度推算式から成分濃度を推算する場合、同様に混合有機溶剤のすべてが気化した場合の組成比を適用する方が良いことを報告した^{3,4)}。

本研究では、「安価で扱いやすい直読式のリアルタイムモニター」と「IVaCE（混合有機溶剤蒸気の成分濃度推定シート）」⁵⁾（以下、「IVaCE」）を用いて、接

着剤を扱う作業とシンナーを扱う塗布作業を想定し、そこから発生する混合有機溶剤蒸気の成分濃度を推算するための模擬試験と実際の作業場において実地測定を行い、気中成分濃度を推算した結果について報告する。また、混合有機溶剤蒸気の放散源からの個人ばく露測定において、リアルタイムモニターの装着位置によって、指示値に差が生じることが考えられる。このことを確かめるための試験を行った結果について報告する。

2. 方 法

2.1 気中濃度の測定方法

2.1.1 リアルタイムモニターによる気中濃度測定と成分濃度の推算

本研究における測定で使用したリアルタイムモニターは、熱線型 MOS センサを搭載した吸引式の「VOC リアルタイムモニタ」（新コスモス電機製，型式：XP-3120-V，以下「XP-3120-V」）と拡散式の「個人ばく露濃度計」（新コスモス電機製，型式：XV-389，以下「XV-389」）である。XP-3120-V は、トルエンで校正されており、測定値（指示値）は、トルエン濃度として表示される。データのロギングは、5 秒間隔とした。XV-389 は、17 種類の成分蒸気の検量線が記憶されており、状況に応じて任意に選択設定することができる（「ガス種設定」機能）。測定は 15 秒周期で、1 分毎の平均値としてロギングされる。

XV-389 と XP-3120-V を用いた測定結果は、IVaCE に適用して、気中成分濃度を推算した。このシートは、それぞれの機器に対して、気中組成比が既

知の場合の『気相組成比からの推定』と、気中組成比が未知の場合の『溶液からの推定』があり、『溶液からの推定』では「飽和蒸気（気液平衡論）を仮定」した場合¹⁾と「全気化を仮定」した場合の3つで構成されている。その中に、個々の有機溶剤蒸気の感度比と、『溶液からの推定』では気中組成比の算出が情報として含まれている。これらの情報を多成分濃度推算式¹⁾に適用して、気中成分濃度が推算される。

2.1.2 捕集管による気中濃度測定

混合蒸気の捕集は固体捕集法で行った。捕集管は活性炭管で、捕集流量は 0.2 L min^{-1} で10分間捕集後、二硫化炭素1 mLで抽出した。溶媒抽出された混合蒸気成分はガスクロマトグラフにより分析した。表1と表2に捕集条件と分析条件を、それぞれ示す。

2.2 試験方法

2.2.1 塗料溶剤による自然気化の模擬試験

試験用溶剤は、塗料に配合された揮発成分であるシンナーを想定して、トルエン、酢酸エチルとメチルエ

チルケトン（MEK）を選定した。それぞれ69 wt%、21 wt%および10 wt%の比で、予め混合溶剤100 mLを調製した。

自然気化として図1に示す約 27 m^3 （ $2.8 \times 3.8 \times 2.5$ （m））の模擬試験室（自然換気、 25°C 、60%RH）で、比表面積を大きくして混合溶剤を速く気化させるためのキムワイプが敷かれたステンレス製角形バット（平面サイズ： $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ ）に2.5 mLずつ2分間隔で4回滴下しながらリアルタイムモニターを用いて測定を行った。本試験では、作業者は防毒マスクを着用し、個人ばく露の測定用としてXV-389と捕集管を装着した（呼吸域5）。また、作業環境の測定用としてXP-3120-Vと捕集管を部屋の4隅（定置1～4）に設置し、測定時間は10分間とした。ここで、XV-389の「ガス種設定」は、各成分の含有率と感度比からMEKを選定した。図1において捕集管とリアルタイムモニター（XV-389、XP-3120-V）を装着もしくは設置した箇所は、表3にまとめた。

表1 混合蒸気の捕集管による捕集条件

捕集法	固体捕集法
捕集管材料	活性炭管 SKC 製、型式：226-01
捕集ポンプ	ミニポンプ 柴田科学製、型式：MP-Σ30N
捕集流量	0.2 L min^{-1}
捕集時間	10 min
脱離溶媒	二硫化炭素（1 mL） 富士フィルム和光純薬製 作業環境測定用 99.0+%（Capillary GC）

表2 ガスクロマトグラフの分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890B		
サンプル量	1 μL		
検出器	FID		
測定条件			
キャリアガス	He	2.2 mL min^{-1}	
温度	260°C		
カラム	GL Sciences InertCap Pure-WAX		
内径	0.32 mm		
長さ	60 m		
膜厚	0.25 μm		
オープン温度	35°C～		

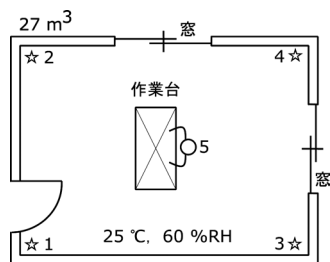


図1 模擬試験室の平面図

表3 捕集管とリアルタイムモニターを装着もしくは設置した箇所（図1参照）

呼吸域	5（右肩）	5（左肩）	5（右胸）	5（左胸）
捕集管	×	○	○	×
XV-389	○	○	○	○
定置位置	1	2	3	4
捕集管	○	○	○	○
XP-3120-V	○	○	○	○

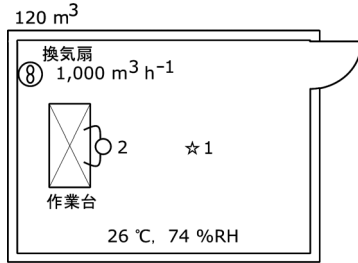


図2 模擬試験室の平面図

表4 捕集管とリアルタイムモニターを装着もしくは設置した箇所 (図2参照)

呼吸域	2 (右肩)	2 (左肩)	2 (左胸)
捕集管	○	×	○
XV-389	○	○	○
XP-3120-V	○	×	×
定置位置	1		
捕集管	○		
XV-389	○		
XP-3120-V	○		

2.2.2 接着剤溶剤による塗布作業の模擬試験

試験用溶剤は、接着剤に配合された揮発成分である溶剤を想定して、トルエン、酢酸エチルと*n*-ヘキサンを選定した。それぞれ50 wt%、35 wt%および15 wt%の比で、予め50 mLを調製した。試験は、図2に示す約120 m³ (8.0×5.8×2.6 (m))の模擬試験室(26°C, 74%RH)の換気扇(換気量:1 000 m³ h⁻¹)を稼働させている状態で、作業者は防毒マスクを着用し、この混合溶剤を樹脂に刷毛で塗布する作業を行いながら10分間の測定を行った。

ここで、XV-389の「ガス種設定」は、各成分の含有率と感度比から酢酸メチルを選定し、ロギングは15秒周期とした。図2において、捕集管とリアルタイムモニター(XV-389, XP-3120-V)を装着もしくは設置した箇所は、表4にまとめた。

2.2.3 作業現場の接着剤作業における測定

作業場は概ね30 m×20 m×5 mで、排気設備は、30 m側の片面に幅5 m程度の排気装置が5台設置されている。この作業場は、間仕切りがなく、およそ10工程の独立した接着作業を行っている。その内の「吹付」(26°C, 50%RH)、「塗布」(28°C, 45%RH)および「貼付」(27°C, 50%RH)の作業工程ごとに、

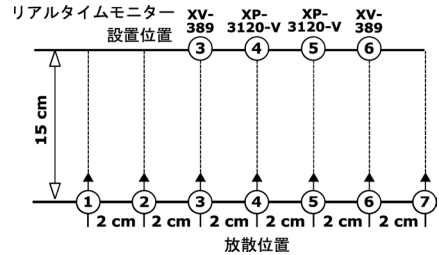


図3 放散位置とリアルタイムモニターの位置

呼吸域として作業者の左胸にXV-389、右肩にXP-3120-Vと左肩に捕集管を装着して、作業中の10分間測定を行った。ここで、XV-389の「ガス種設定」は、予め入手した混合溶剤の安全データシート(SDS)、並びに過去の作業環境測定の結果から、各成分の組成比と感度比を考慮して酢酸メチルとした。

2.2.4 蒸気放散源とリアルタイムモニターの位置依存の確認試験

個人ばく露測定におけるリアルタイムモニターの装着位置によって濃度差が生じるかについて検証試験を行った。予めトルエン500 ppmを調製し、無風室内環境(24°C, 73%RH)において放散口(φ3.5 mm)からトルエン500 ppmを流量300 mL min⁻¹で5分間放散した。

リアルタイムモニターは、図3の上部③~⑥に拡散式のXV-389と吸引式のXP-3120-Vを、それぞれ2台ずつ合計4台を2 cm間隔に固定した。蒸気の放散口は、図3の下部(リアルタイムモニターの15 cm下)の①~⑦とし、①から順次放散して測定した。なお、XV-389の「ガス種設定」はトルエンとし、ロギングは15秒周期とした。

3. 結果

3.1 塗料溶剤による自然気化の模擬試験

表5は、呼吸域に装着したXV-389と捕集管による気中濃度の測定結果を示す。表6は、XV-389の指示値(表5(a)参照)を「IVaCE」に適用して推算した(1)気液平衡論に基づく推算濃度(推算値)と捕集管による気中濃度測定値(測定値)に対する比「推算値/測定値」、(2)全気化組成(混合溶剤のすべてが気化した場合の気中組成)に基づく推算値と捕集管による測定値に対する比「推算値/測定値」を示す。

表5 塗料溶剤の自然気化による呼吸域の気中濃度測定結果（10分間の平均値）

位置	右肩	左肩	右胸	左胸
(a)XV-389 (MEK設定) モニタ平均指示値 (ppm)				
指示値	18.3	20.1	13.5	30.1
(b)捕集管による気中濃度測定値 (ppm)				
トルエン	-	19.0	20.0	-
酢酸エチル	-	6.3	6.5	-
MEK	-	3.1	3.2	-
(c)捕集管による気中組成比 (%)				
トルエン	-	66.9	67.3	-
酢酸エチル	-	22.2	21.9	-
MEK	-	10.9	10.8	-

表7 塗料溶剤の自然気化による定置の気中濃度測定結果（10分間の平均値）

位置	1	2	3	4
(a)XP-3120-V モニタ平均指示値 (ppm)				
指示値	106.8	114.0	122.4	90.5
(b)捕集管による気中濃度測定値 (ppm)				
トルエン	21.0	24.0	24.0	23.0
酢酸エチル	7.6	7.6	8.0	7.3
MEK	3.9	3.7	3.9	3.7
(c)捕集管による気中組成比 (%)				
トルエン	64.6	68.0	66.8	67.6
酢酸エチル	23.4	21.5	22.3	21.5
MEK	12.0	10.5	10.9	10.9

表6 XV-389による測定結果（表5(a)に基づく、塗料溶剤の自然気化による呼吸域の成分濃度推算値

(1) 気液平衡論に基づく推算濃度 (ppm)					
	気中組成 (%)	右肩	左肩	右胸	左胸
トルエン	37.0	13.5	14.8	10.0	22.2
酢酸エチル	39.2	14.3	15.7	10.6	23.6
MEK	23.8	8.7	9.6	6.5	14.4
推算値/測定値					
トルエン		-	0.8	0.5	-
酢酸エチル		-	2.5	1.6	-
MEK		-	3.1	2	-
(2) 全気化に基づく推算濃度 (ppm)					
	気中組成 (%)	右肩	左肩	右胸	左胸
トルエン	66.5	42.7	46.9	31.5	70.2
酢酸エチル	21.2	13.6	14.9	10.0	22.3
MEK	12.3	7.9	8.7	5.8	13
推算値/測定値					
トルエン		-	2.5	1.6	-
酢酸エチル		-	2.4	1.5	-
MEK		-	2.8	1.8	-

表7は、図1に示す定置の位置1～4に設置したXP-3120-Vと捕集管による気中濃度の測定結果を示す。表8は、XP-3120-Vの指示値（表7(a)参照）から「IVaCe」に適用して推算した(1)気液平衡論に基づく推算値と測定値に対する比、(2)全気化組成に基づく推算値と測定値に対する比を示す。

表5(a)のXV-389の呼吸域装着位置による指示値を

表8 XP-3120-Vによる測定結果（表7(a)に基づく、塗料溶剤の自然気化による定置の成分濃度推算値

(1) 気液平衡論に基づく推算濃度 (ppm)					
	気中組成 (%)	1	2	3	4
トルエン	36.9	3.9	4.2	4.5	3.3
酢酸エチル	39.2	4.2	4.4	4.8	3.5
MEK	23.9	2.5	2.7	2.9	2.2
推算値/測定値					
トルエン		0.2	0.2	0.2	0.1
酢酸エチル		0.6	0.6	0.6	0.5
MEK		0.6	0.7	0.7	0.6
(2) 全気化に基づく推算濃度 (ppm)					
	気中組成 (%)	1	2	3	4
トルエン	66.5	12.3	13.1	14.1	10.4
酢酸エチル	21.2	3.9	4.2	4.5	3.3
MEK	12.3	2.3	2.4	2.6	1.9
推算値/測定値					
トルエン		0.6	0.6	0.6	0.5
酢酸エチル		0.5	0.6	0.6	0.5
MEK		0.6	0.7	0.7	0.5

比較すると、ばらつきが大きく、左胸は右胸の約2倍である一方で、表7(a)のXP-3120-Vの設置位置による指示値の差は小さい結果となった。

表5(c)と表7(c)の捕集管による気中組成比は、表6(2)と表8(2)における全気化の組成比に近い結果となり、このことから、各成分の「推算値/測定値」のばらつきが小さい結果となった。また、表6(2)と表8(2)

の各位置に対する「推算値/測定値」を比較すると、呼吸域は定置に比べてその値が大きくなる傾向を示した。

図4は、呼吸域（両胸と両肩）に装着したXV-389（拡散式：MEK設定）の指示値トレンドを示し、トルエン設定とした場合の換算濃度を右軸に示す。図5は、定置測定として図1に示す4隅の位置にXP-3120-V（吸引式）を設置して測定した指示値トレンドを示す。

図4の呼吸域のトルエン設定換算濃度トレンド（右軸）から、呼吸域の装着位置によるばらつきが大きい。一方で、図5の定置の指示値トレンドの位置によるばらつきは、小さい結果となった。

3.2 接着剤溶剤による塗布作業の模擬試験

表9は、呼吸域に装着したXV-389、XP-3120-Vと捕集管および図2の定置1に設置したXV-389、XP-3120-Vと捕集管による気中濃度の測定結果を示す。表10と表11は、XV-389とXP-3120-Vのそれ

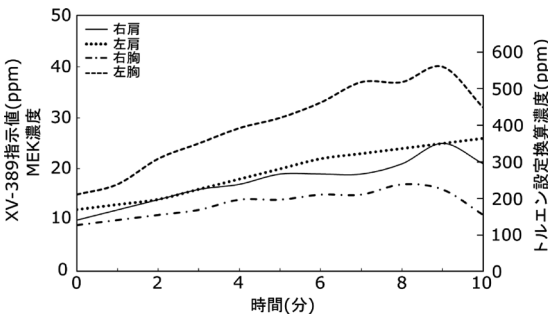


図4 塗料溶剤の自然気化による呼吸域のXV-389指示値トレンド

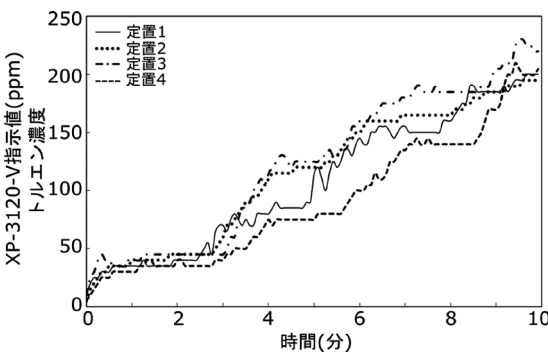


図5 塗料溶剤の自然拡散による定置のXP-3120-V指示値トレンド

ぞれの指示値（表9(a), (b)参照)を「IVaCE」に適用して推算した(1)気液平衡論に基づく推算値と測定値に対する比、(2)全気化組成に基づく推算値と測定値に対する比を示す。

表9(a)のXV-389の呼吸域装着位置による指示値を比較すると、右肩は左肩と左胸の約2倍であった。

表9 接着剤溶剤の塗布作業による呼吸域と定置の気中濃度測定結果（10分間の平均値）

位置	右肩	左肩	左胸	定置
(a)XV-389（酢酸メチル設定）モニタ平均指示値（ppm）				
指示値	194.6	97.7	95.7	27.8
(b)XP-3120-Vモニタ平均指示値（ppm）				
指示値	537.1	-	-	56.5
(c)捕集管による気中濃度測定値（ppm）				
トルエン	88.0	-	53.0	15.0
酢酸エチル	79.0	-	46.0	14.0
n-ヘキサン	35.0	-	21.0	7.0
(d)捕集管による気中組成比（%）				
トルエン	43.6	-	44.2	41.7
酢酸エチル	39.1	-	38.3	38.9
n-ヘキサン	17.3	-	17.5	19.4

表10 XV-389による測定結果（表9(a)）に基づく、接着剤溶剤の塗布作業による呼吸域および定置の成分濃度推算値

(1) 気液平衡論に基づく推算濃度（ppm）					
	気中組成（%）	右肩	左肩	左胸	定置
トルエン	19.5	45.7	23.0	22.5	6.5
酢酸エチル	47.4	111.1	55.8	54.6	15.9
n-ヘキサン	33.1	77.4	38.9	38.1	11.1
推算値/測定値					
トルエン		0.5	-	0.4	0.4
酢酸エチル		1.4	-	1.2	1.1
n-ヘキサン		2.2	-	1.8	1.6
(2) 全気化に基づく推算濃度（ppm）					
	気中組成（%）	右肩	左肩	左胸	定置
トルエン	48.7	142.1	71.4	69.9	20.3
酢酸エチル	35.7	104.1	52.2	51.2	14.9
n-ヘキサン	15.6	45.6	22.9	22.4	6.5
推算値/測定値					
トルエン		1.6	-	1.3	1.4
酢酸エチル		1.3	-	1.1	1.1
n-ヘキサン		1.3	-	1.1	0.9

表9(d)の呼吸域と定置の捕集管による気中組成比は、表10(2)と表11(2)における全気化の組成比に近い結果となり、このことから、各成分の「推算値/測定値」のばらつきが小さい結果となった。しかしながら、表10(2)と表11(2)の「推算値/測定値」を比較すると、吸引式のXP-3120-Vは、拡散式のXV-389に比べて、その値が小さくなる傾向を示した。

XV-389の結果から算出した表10(2)の呼吸域と定置の各成分の「推算値/測定値」を比較すると、顕著な差はなかった。また、XP-3120-Vの結果から算出した

表11 XP-3120-Vによる測定結果(表9(b))に基づく、接着剤溶剤の塗布作業による呼吸域と定置の成分濃度推算値

(1) 気液平衡論に基づく推算濃度 (ppm)			
	気中組成 (%)	右肩	定置
トルエン	19.5	16.8	1.8
酢酸エチル	47.4	40.8	4.3
n-ヘキサン	33.1	28.5	3.0
推算値/測定値			
トルエン		0.2	0.1
酢酸エチル		0.5	0.3
n-ヘキサン		0.8	0.4
(2) 全気化に基づく推算濃度 (ppm)			
	気中組成 (%)	右肩	定置
トルエン	48.7	52.4	5.5
酢酸エチル	35.6	38.3	4.0
n-ヘキサン	15.7	16.8	1.8
推算値/測定値			
トルエン		0.6	0.4
酢酸エチル		0.5	0.3
n-ヘキサン		0.5	0.3

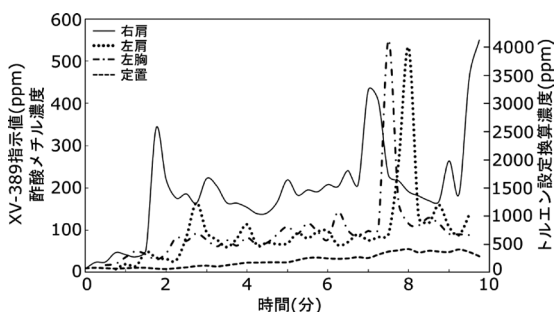


図6 接着剤溶剤の塗布作業による呼吸域および定置のXV-389指示値トレンド

表11(2)の右肩装着呼吸域と定置の各成分の「推算値/測定値」を比較すると、同様に大きな差はなかった。

図6は、呼吸域と定置に装着または設置したXV-389(酢酸メチル設定)の指示値トレンドを示し、トルエン設定とした場合の換算濃度を右軸に示す。図7は、呼吸域と定置に装着または設置したXP-3120-V

表12 現場における接着作業工程ごとの呼吸域の気中濃度測定結果(10分間の平均値)

作業内容	吹付	塗布	貼付
(a) XV-389(酢酸メチル設定) モニタ指示値 (ppm)			
指示値	56.1	39.8	18.5
(b) XP-3120-V モニタ指示値 (ppm)			
指示値	122.7	58.3	42.9
(c) 捕集管による気中濃度測定値 (ppm)			
トルエン	34.0	4.1	90.0
酢酸エチル	9.2	2.1	0.3
n-ヘキサン	2.1	0.5	0.1
MEK	0.5	0.4	-
MCH*	-	-	0.1
アセトン	-	0.2	-
メタノール	-	0.2	-
(b) 捕集管による気中組成比 (%)			
トルエン	74.2	54.7	99.5
酢酸エチル	20.1	28.0	0.3
n-ヘキサン	4.6	6.6	0.1
MEK	1.1	5.3	-
MCH*	-	-	0.1
アセトン	-	2.7	-
メタノール	-	2.7	-

*MCH:メチルシクロヘキサン

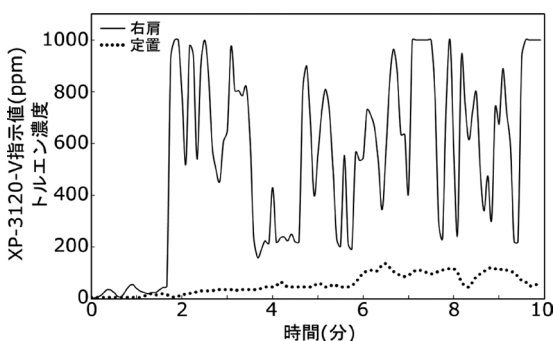


図7 接着剤溶剤の塗布作業による呼吸域および定置のXP-3120-V指示値トレンド

の指示値トレンドを示す。

図6と図7の指示値トレンドにおいて、換気が行われていたことから明確な上昇傾向はみられず、呼吸域と定置を比較すると指示値変動は、定置よりも呼吸域の方が大きい結果となった。また、図6のXV-389(拡散式)のトルエン設定換算濃度(右軸)と図7のXP-3120-V(吸引式)を比較すると、XP-3120-Vによる濃度がXV-389のトルエン設定換算濃度(右軸)の2分の1程度以下となった。

表13 XV-389による測定結果(表12(a))に基づく、現場における接着作業による呼吸域の成分濃度推算値

XV-389(酢酸メチル設定) 気中濃度推算値(ppm)			
作業内容	吹付	塗布	貼付
トルエン	89.6	28.8	127.4
酢酸エチル	24.3	14.7	0.4
n-ヘキサン	5.6	3.5	0.1
MEK	1.3	2.8	-
MCH*	-	-	0.1
アセトン	-	1.4	-
メタノール	-	1.4	-
推算値/測定値			
トルエン	2.6	7.0	1.4
酢酸エチル	2.6	7.0	1.3
n-ヘキサン	2.7	7.0	1.0
MEK	2.6	7.0	-
MCH*	-	-	1.0
アセトン	-	7.0	-
メタノール	-	7.0	-

*MCH:メチルシクロヘキサン

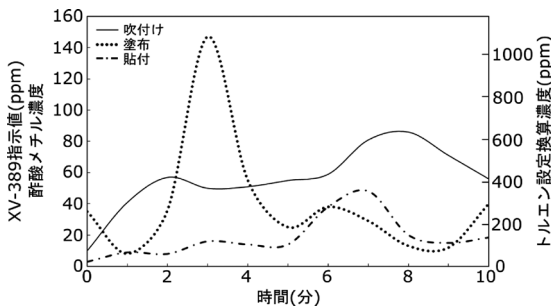


図8 現場における接着作業工程ごとの呼吸域のXV-389指示値トレンド

3.3 作業現場の接着剤を使った作業における測定

表12は、各工程において、左胸に装着したXV-389、右肩に装着したXP-3120-Vと左肩に装着した捕集管による気中濃度測定の結果を示す。表13と表14は、XV-389とXP-3120-Vのそれぞれの指示値と捕集管による気中組成比(表12(d)参照)を「IVaCE」に適用した推算値と測定値に対する比を示す。表12のリアルタイムモニターの指示値と測定値を比較すると、リアルタイムモニターでは吹付工程の指示値が一

表14 XP-3120-Vによる測定結果(表12(b))に基づく、現場における接着作業による呼吸域の成分濃度推算値

XP-3120-V 気中濃度推算値 (ppm)			
作業内容	吹付	塗布	貼付
トルエン	26.1	5.4	40.7
酢酸エチル	7.1	2.7	0.1
n-ヘキサン	1.6	0.6	-
MEK	0.4	0.5	0
MCH	-	-	-
アセトン	-	0.3	-
メタノール	-	0.3	-
推算値/測定値			
トルエン	0.8	1.3	0.5
酢酸エチル	0.8	1.3	0.3
n-ヘキサン	0.8	1.2	-
MEK	0.8	1.3	-
MCH*	-	-	-
アセトン	-	1.5	-
メタノール	-	1.5	-

*MCH:メチルシクロヘキサン

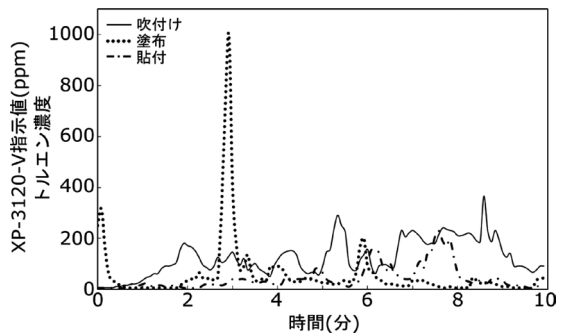


図9 現場における接着作業工程ごとの呼吸域のXP-3120-V指示値トレンド

番高い結果となった。トルエンの気中濃度は、貼付け工程が最も高く、この時の組成比は99.5%であった。

図8は、各工程において左胸に装着したXV-389(酢酸メチル設定)の指示値トレンドを示し、トルエン設定とした場合の換算濃度を右軸に示す。図9は、各工程において右肩に装着したXP-3120-Vの指示値トレンドを示す。

図8のXV-389(拡散式)のトルエン設定換算濃度(右軸)と図9のXP-3120-V(吸引式)を比較すると、XV-389は左胸に、XP-3120-Vは右肩に装着していることで約30cm離れているが、概ね同じ指示値であった。

なお、指示値トレンドにおいて図9のXP-3120-Vに比べて図8のXV-389の濃度変化が穏やかであるが、これについてはロギング周期がXP-3120-Vが5秒で、XV-389が1分間の平均値であるためである。

表13と表14の「推算値/測定値」および図8と図9の指示値トレンドを見てみると、作業形態によって差があり、また、XV-389に比べてXP-3120-Vの方

が作業形態によるばらつきが小さい結果となった。

3.4 蒸気放散源とリアルタイムモニターの位置依存の確認試験

図10は、図3の放散位置①からトルエンを放散し、③のXV-389、④のXP-3120-V、⑤のXP-3120-V、⑥のXV-389の各固定位置で5分間測定したときの指示値トレンドを示す。図11～16も同様に、放散位置②～⑦の位置から放散して、各リアルタイムモニターの固定位置③～⑥における5分間の指示値トレンドを示す。図11～16において、約2分後には、指示値が安定する傾向を示した。

図10～16の結果に基づいて、各放散位置に対する各リアルタイムモニターの設置位置における指示値の2分から5分の3分間の平均値を表15に示す。また、リアルタイムモニターの設置位置に対して鉛直方向の放散位置を原点とした水平方向の距離をまとめた。この距離に対するリアルタイムモニターの各設置位置における平均指示値を図17～20に示す。

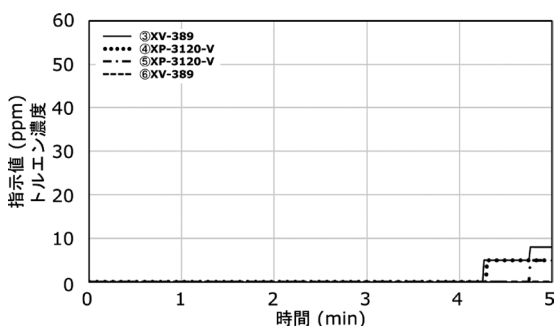


図10 位置①からのトルエン放散におけるモニター位置③～⑥の指示値トレンド

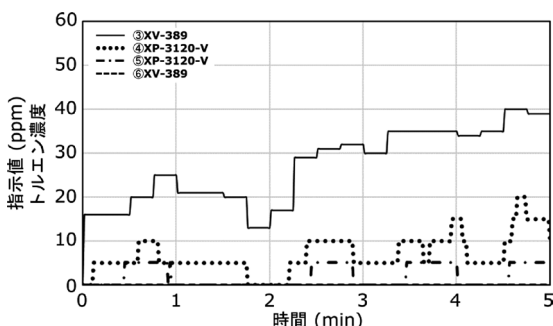


図11 位置②からのトルエン放散におけるモニター位置③～⑥の指示値トレンド

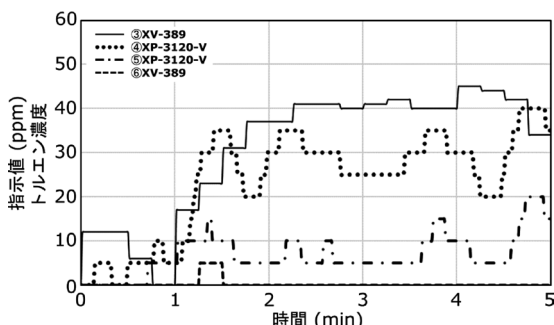


図12 位置③からのトルエン放散におけるモニター位置③～⑥の指示値トレンド

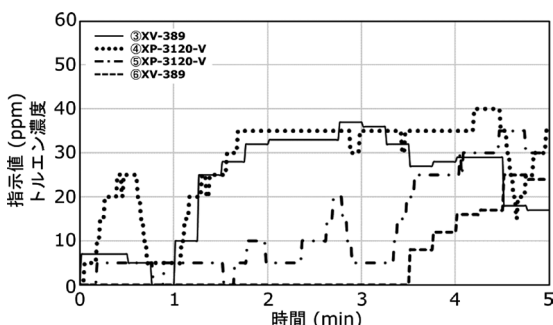


図13 位置④からのトルエン放散におけるモニター位置③～⑥の指示値トレンド

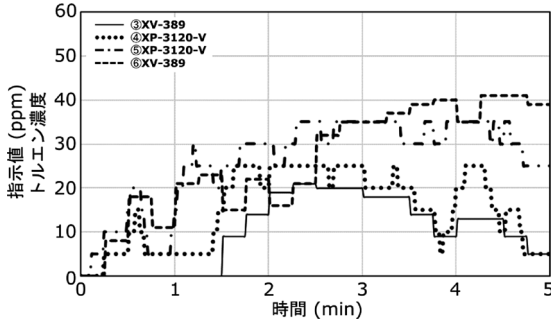


図 14 位置⑤からのトルエン放散におけるモニタ位置③～⑥の指示値トレンド

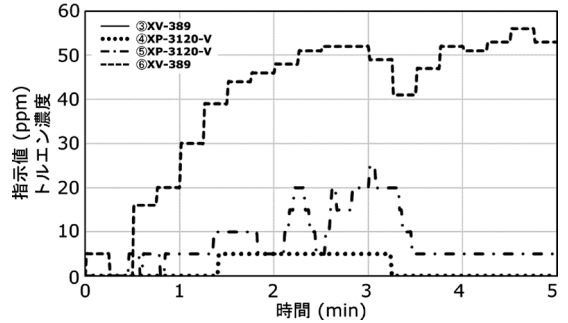


図 15 位置⑥からのトルエン放散におけるモニタ位置③～⑥の指示値トレンド

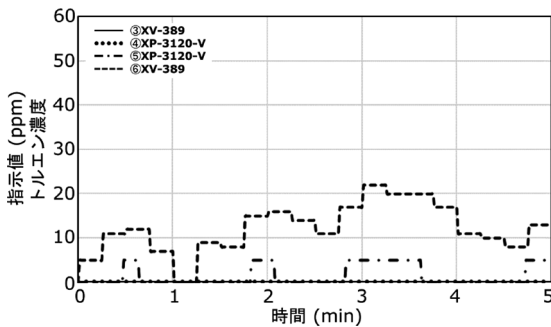


図 16 位置⑦からのトルエン放散におけるモニタ位置③～⑥の指示値トレンド

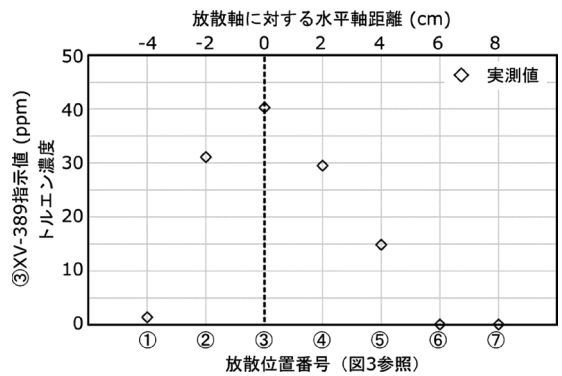


図 17 放散位置③を原点としたトルエン放散による定置③におけるXV-389の実測値 (図3参照)

表 15 トルエン放散位置に対するリアルタイムモニターの3分間平均指示値

平均指示値 (ppm)	リアルタイムモニター設置位置			
	③	④	⑤	⑥
①	1.38	1.1	0.98	0
②	31.15	7.82	2.23	0
③	40.31	29.33	7.92	0
④	29.54	33.97	18.18	7.85
⑤	14.85	19.08	31.95	33.31
⑥	0	2.28	9.67	50.08
⑦	0	0	2.05	14.92
水平距離 (cm)				
①	-4	-6	-8	-10
②	-2	-4	-6	-8
③	0	-2	-4	-6
④	2	0	-2	-4
⑤	4	2	0	-2
⑥	6	4	2	0
⑦	8	6	4	2

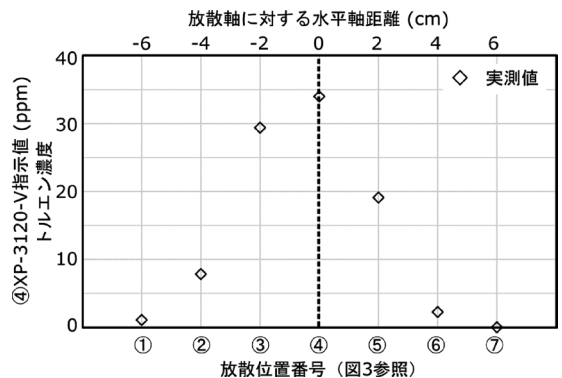


図 18 放散位置④を原点としたトルエン放散による定置④におけるXP-3120-Vの実測値 (図3参照)

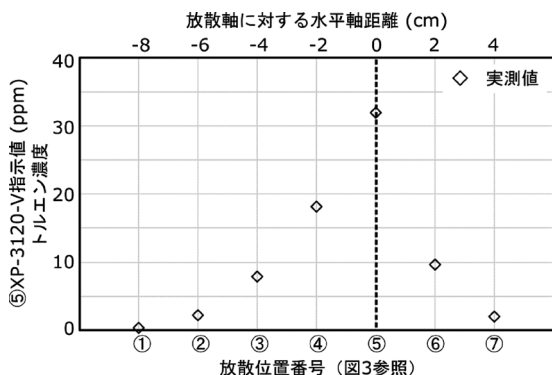


図 19 放散位置⑤を原点としたトルエン放散による定位置⑤における XP-3120-V の実測値 (図 3 参照)

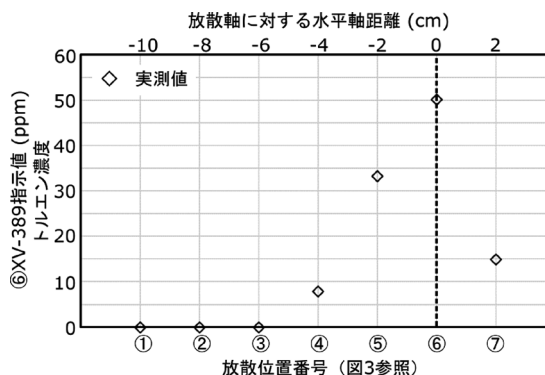


図 20 放散位置⑥を原点としたトルエン放散による定位置⑥における XV-389 の実測値 (図 3 参照)

4. 考 察

4.1 各試験における気中濃度の推算

3.1の「塗料溶剤による自然気化の模擬試験」の結果より、表5の呼吸域における捕集管による気中組成比に対して、表6(XV-389)の(1)気液平衡論と(2)全気化(混合溶剤が全て気化)の場合の組成比を比較すると、捕集管による気中組成比は、(2)全気化した場合の組成に近い結果となった。また、表7の定置における捕集管による気中組成比に対して、表8(XP-3120-V)の(1)気液平衡論と(2)全気化の組成比を比較すると、捕集管による気中組成比は、(2)全気化した場合の組成に近い結果となった。自然気化の場合でも、本試験のように溶剤が気化しやすい場合は、混合溶剤が全て気化したという条件で推算した方が良いが、混合溶剤量が多く、気化し続けても液中組成の変化が無視できるほど小さい場合の自然気化は、気液平衡論を適用する必要がある。

3.2の「接着剤溶剤による塗布作業の模擬試験」の結果より、表9の捕集管による気中組成比に対して、表10(XV-389)と表11(XP-3120-V)の(1)気液平衡論と(2)全気化の組成比を比較すると、捕集管による気中組成比は、(2)全気化(混合溶剤が全て気化)した場合の組成に近い結果となった。

塗料や接着剤等の塗布作業において、有機溶剤を用いる目的の一つは、速く気化させることであり、刷毛側と塗布した側は液膜の状態にあり、それはすぐに完全に気化する傾向にある。このような場合は、混合溶剤が全て気化したとして気中組成を求めて推算する必

要がある。

4.2 機種(拡散式, 吸引式)による濃度依存性

各試験で使用している機器は、拡散式のXV-389と吸引式のXP-3120-Vである。これらの捕集方式の違いについて、図21は、無風環境で蒸気放散源の垂直軸に対して対称的に拡散した場合、発生源に対して垂直軸に設置した(a)拡散式XV-389と(b)吸引式XP-3120-Vの蒸気検知の概念図、横風を受けて拡散した場合、蒸気放散源の垂直軸に設置した(c)拡散式XV-389と(d)吸引式XP-3120-Vの蒸気検知の概念図を示す。拡散式XV-389の場合は、蒸気が到達したときの1点の指示値を示す。これを点検知とする。一方で、吸引式XP-3120-Vの場合、吸引による流れの場(流束)が生じており、蒸気拡散によって濃度分布が生じた領域を吸引している。これを空間検知とする。したがって、吸引式の場合は濃度の濃い領域も薄い領域も吸引したことになり、吸引式の方が指示値は低くなる傾向がある。このことは、以下に示すように各試験の結果によく表れており、拡散式XV-389と吸引式XP-3120-Vの違いに関して同じ傾向を示した。

ここで、「各試験における気中濃度の推算」における考察より、気中組成は有機溶剤が全気化した場合の気中組成で推算した結果で比較する。

3.1の「塗料溶剤による自然気化の模擬試験」の結果では、拡散式XV-389のモニタ平均値から推算した表6の(2)全気化に基づく推算濃度における各位置および各成分の「推算値/測定値」の値すべてが1.5以上となっている。一方で、吸引式XP-3120-Vのモニタ平均値から推算した表8の(2)全気化に基づく推算濃度

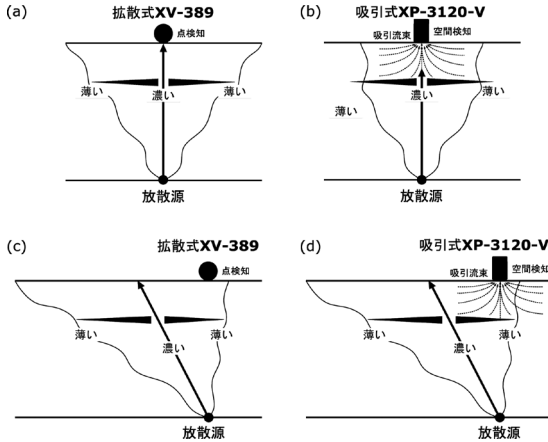


図 21 蒸気放射源からの拡散に伴う XV-389 と XP-3120-V による蒸気検知概念図

- 無風環境における蒸気拡散した場合の検知例
 (a) 拡散式 XV-389
 (b) 吸引式 XP-3120-V
 横風環境における蒸気拡散した場合の検知例
 (c) 拡散式 XV-389
 (d) 吸引式 XP-3120-V

における各位置および各成分の「推算値／測定値」の値は 0.5～0.7 であった。

3.2 の「接着剤溶剤による塗布作業の模擬試験」の結果では、拡散式 XV-389 のモニタ指示値から推算した表 10 の(2)全気化に基づく推算濃度における各位置および各成分の「推算値／測定値」の値は 0.9～1.6 であった。一方で、吸引式 XP-3120-V のモニタ平均値から推算した表 11 の(2)全気化に基づく推算濃度における各位置及び各成分の「推算値／測定値」の値は 0.3～0.6 であった。

3.3 の「作業現場の接着作業における測定」の結果では、拡散式 XV-389 のモニタ指示値から推算した表 13 における各成分の「推算値／測定値」の値は、吹付作業では 2.6～2.7、塗布作業では 7.0、貼付け作業では 1.0～1.4 であった。一方で、吸引式 XP-3120-V のモニタ指示値から推算した表 14 の全気化に基づく推算濃度における各成分の「推算値／測定値」の値は、吹付作業では 0.8、塗布作業では 1.2～1.5、貼付け作業では 0.3～0.5 であった。作業工程によって差はあるが、拡散式 XV-389 の方が、吸引式 XP-3120-V よりも高めの推算濃度になった。

いずれの結果においても、吸引式 XP-3120-V から

の推算値と測定値の比が、表 14 の塗布作業を除いて、1 以下となった理由として、蒸気発生源の拡散状態と吸引位置の違いによることが考えられる。拡散状態は各工程の作業内容に依存する。

4.3 発生形態および作業形態による測定位置濃度依存性

3.1 の「塗料溶剤による自然気化の模擬試験」の結果より、表 5 (a)の呼吸域の各位置におけるモニタ平均値を比較すると、最大で 2.2 倍の差があった。一方で、表 7 (a)の定置の各位置におけるモニタ平均値を比較すると、最大で 1.4 倍の差があった。図 4 と図 5 の指示値トレンドの比較からも、その差は顕著である。また、モニタ平均値より全気化に基づいて推算した表 6 (2)と表 8 (2)における各成分の「推算値／測定値」を比較しても、呼吸域の位置によるばらつきが大きい、定置の位置によるばらつきは小さい。呼吸域の場合、混合有機溶剤からの蒸気発生源に近い蒸気拡散に伴う濃度分布が大きく反映する。従って、蒸気発生源に対するモニタの位置によって濃度差が生じやすい。図 1 の模擬試験室の四隅においては、ほぼ無風環境であれば、蒸気発生源から等方性拡散して蒸気が滞留することから設置位置による差が小さい結果となった。また、2 分間隔で 2.5 mL を 4 回滴下しながら測定しており、図 5 の指示値トレンドに示すように非定常状態である。

3.2 の「接着剤溶剤による塗布作業の模擬試験」の結果より、表 9 の呼吸域の各位置におけるモニタ平均値を比較すると、左肩と左胸は大体同じくらいで、右肩は左胸の 2 倍であった。塗布作業の場合、蒸気の主発生源は刷毛とそれで塗布した樹脂になる。この試験の作業者の利き手は右であり、塗る作業で作業している間は風速が生じており、刷毛や樹脂上の溶剤が揮発しやすい状態にある。したがって、右手側の蒸気濃度が高くなる確率は非常に高い。図 6 と図 7 の指示値トレンドの比較として、塗布作業の場合、呼吸域と定置モニタリングの傾向は大きく異なるが、呼吸域では塗布作業による気流が大きく影響している。塗布された混合溶剤液面にランダムな風速が生じることによる単位時間当たりの蒸発量が異なることや、呼吸域では塗布作業に伴う気流変動によって、常に蒸気濃度分布に偏りが生じモニタリングによる指示値変動が大きくな

る。一方で、定置では、拡散式 XV-389 及び吸引式 XP-3120-V ともに、自然気化の場合と同じ傾向を示し、ほぼ一定気流で蒸気濃度分布に偏りが生じない状態であることを示す。

3.3 の「作業現場の接着剤を使った作業における測定」の結果より、表 12(a)の拡散式 XV-389 モニタ指示値と(b)の吸引式 XP-3120-V モニタ指示値を表 12(d)の捕集管による気中組成比を適用して推算した結果を表 13 と表 14 に示すが、表 13 の塗布工程の「推算値/測定値」の値が特に高い。4.2 で考察したように発生源の拡散状態と拡散式 XV-389 であることに加えて、それぞれのリアルタイムモニターと捕集管の装着位置が 20 cm 以上離れていることなどの複合的要因によるものと考えられる。それに対して、表 14 の塗布工程と吹付工程の「推算値/測定値」の値は、比較的 1 に近い。これらの値が近い理由としてはともに吸引タイプであることが挙げられる。また、貼付工程の誤差は大きい。蒸気の拡散状態も含めた複合的な要因によるものと考えられる。表 13 で、塗布工程や吹付工程の推算値は、表 12 の測定値と比較して高いが、トルエンよりも感度が高い酢酸エチルや MEK が含まれていることが原因として考えられる。

3つの工程で、塗布作業のトルエン成分濃度は 4.1 ppm で、一番低い値であった。しかしながら、図 8 と図 9 に示すリアルタイムモニターで測定した指示値トレンドにおいて、測定開始 3 分後に大きなピークがある。図 8 の XV-389 のピーク値からトルエン成分濃度を推算すると 103.4 ppm となり、図 9 の XP-3120-V のピーク値からトルエン成分濃度を推算すると 89.3 ppm となった。

4.4 気体分子拡散源とリアルタイムモニターの位置依存の確認

各模擬試験や作業現場の実地試験において、蒸気発生源の拡散状態による位置依存が考えられることを述べたが、図 11 ~ 20 に示すように、放散位置を 2 cm ずらしただけでも濃度の差があることが確認された。この試験では、周囲環境は無風状態で測定を行っているが、図 17 ~ 20 において放散軸に対する水平距離の原点（ゼロ）を軸として左（マイナス）右（プラス）のプロットは非対称であることから、完全に無風でないことを示す。また、±2 cm で急激に指示値が低くなる場合とそうでない場合が顕著であった。

この結果に対して理論的妥当性を確かめるために、定常状態として気体分子拡散は正規分布関数に従い、気体分子は剛体球であり、等方性拡散を仮定して計算を行った。

3次元空間の気体分子拡散は、放散源の中心軸近傍に気体分子が多く分布し、分子密度が高く、その放散軸（垂直軸）に対して水平軸方向に向かって離れるに従い気体分子密度が低くなる。また、拡散していくに従って、拡散の幅が広がり放散軸の分子密度は低くなっていく。これが正規分布関数に従うとして、気体分子拡散による分布の程度は、標準偏差で表される。

$$f(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$f(y) = \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \dots\dots\dots(2)$$

$$f(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \dots\dots\dots(3)$$

座標 (x,y,z) における濃度は、次式で表すことができる。

$$C = C_0 \cdot f(x) \cdot f(y) \cdot f(z) \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 C_0 は放散蒸気の濃度を示す。この関数を全空間積分すれば、放散ガスの全量 E が得られる。

$$E = \iiint_{-\infty}^{\infty} C \, dx \, dy \, dz \\ = C_0 \cdot (2\pi)^{3/2} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \dots\dots\dots(5)$$

式(4)と式(5)より、座標 (x,y,z) における濃度 C は、放散蒸気の全量を E として、次式から算出することができる。

$$C = \frac{E}{(2\pi)^{3/2} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot f(x) \cdot f(y) \cdot f(z) \dots\dots\dots(6)$$

図 11 ~ 16 の指示値トレンドを見ると、2 分後にはリアルタイムモニターの指示値が安定する傾向を示した。このことから、測定結果に基づいた標準偏差の算出では、それ以降の 3 分間の指示値の平均値を採用した。この算出方法については、放散位置に対して測定位置の座標を設定し、トルエン 500 ppm を放散流量 300 mL min⁻¹ で 5 分間放散したときの全量 E から、リアルタイムモニターの各平均指示値にフィッティン

グするように分子の拡散に伴う標準偏差を算出した。これを表 16 に示す。

図 22 は、本試験における放散軸方向のリアルタイムモニターの指示値と一致するように等方性拡散としての標準偏差を求めて、これに基づいた放散軸に対する水平軸距離の濃度依存シミュレーションの結果を示す。この結果より、いずれも水平方向に測定位置が 6 cm ずれただけでも約 2 倍の濃度差が生じる。

以上のことから、拡散の状態によっては、例えば、蒸気発生源に対して右胸と左胸に装着した場合でも差が生じることがあり得る。また、XV-389（拡散式）と XP-3120-V（吸引式）を比較すると、XP-3120-V の方が低めの指示値となった。表 17 に示すように、XV-389 と XP-3120-V の標準偏差の平均値は

$$\sigma(XV-389) > \sigma(XP-3120-V)$$

であり、XP-3120-V の方が標準偏差の値が小さい。図 21 に概念図を示すが、(a)に示すように、放散源からトルエンが放散されて正規分布に従って拡散するが、(b)に示すように XP-3120-V の吸引により拡散の幅が狭くなっていることを意味する。つまり、濃度の濃い領域と濃度の薄い領域も吸引していることが平均標準偏差に反映したことが考えられる。これは XV-389 が点検知であり、XP-3120-V が空間検知であることからこのような差が生じたと考えられる。ここで、検知空間に濃度分布が生じていなく、どの座標においても濃度が同じであれば、XV-389 と XP-3120-V の指示値は同じになる。

5. 結 論

IVaCE（混合有機溶剤蒸気の成分濃度推定シート）を活用した気中濃度の推算は、「混合溶剤の溶液の組成から推算する方法」と「気中組成が既知である場合の推算方法」があり、前者は「飽和蒸気の場合」と「全気化の場合」（混合溶剤の溶液が全て気化した場合）に分かれるが、本研究のように使用する溶剤の量が少なく、溶剤が速やかに蒸発すると考えられる場合には、混合溶剤が全て気化したとして気中組成を求めて推算した方が良いことが明らかとなった。

リアルタイムモニターの拡散と吸引の捕集方式の違いは、拡散式の場合は、リアルタイムモニターに蒸気が到達したときの 1 点の指示値を示す。一方で、吸引

表 16 定常状態の等方性拡散として算出した標準偏差

	リアルタイムモニター設置位置			
	③	④	⑤	⑥
標準偏差 σ (cm)	4.9626	4.8939	4.8698	5.0534

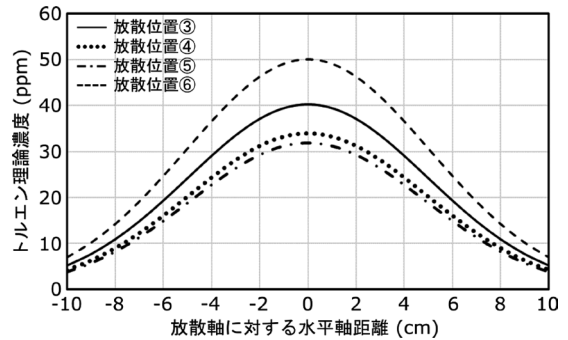


図 22 放散軸方向の測定値から算出された標準偏差に基づいた気体分子等方性拡散に伴う濃度依存シミュレーション（図 3 参照）

表 17 XV-389 と XP-3120-V の平均指示値から算出した拡散に伴う標準偏差の平均値の比較

放散軸に対する水平軸距離 (cm)	標準偏差平均値 σ (cm)	
	XV-389	XP-3120-V
0	5.008	4.882
± 2	4.827	4.690
± 4	4.428	4.337

式の場合は、吸引による流れの場合（流束）が生じており、蒸気拡散によって濃度分布が生じた領域を吸引していることから、その指示値は、拡散式より低くなる傾向がある。ただし、蒸気発生源からの拡散状態によっては吸引式の指示値の方が高くなる場合も考えられる。リアルタイムモニターを使用する場合は、捕集方式の性質を理解したうえで、適宜、使い分けことが望まれる。

混合有機溶剤の発生形態および作業形態による測定位置濃度依存について、呼吸域測定の場合、混合有機溶剤の蒸気発生源に近いときには、拡散に伴う濃度分布が大きく反映する。例えば、塗布作業者が利き手側の胸に装着した場合と反対の胸に装着した場合とでは、それ相当の差が生じることが明らかとなった。

本研究において、混合有機溶剤の拡散源とリアルタイムモニターの位置関係、拡散状態や作業状態の物理

的要因により大きな誤差が生じる場合があることについて示し、どのような測定法であっても得られた結果は正しい値である。従って、得られた結果に対して、リアルタイムモニターの装着もしくは設置位置、蒸気発生形態や作業形態を考慮して、科学的根拠に基づいた解析と解釈が重要になる。

参 考 文 献

- 1) 吉栄康城, 伊藤達也, 中山綾香, 山田憲一, 岡村慎吾. VOC モニタによる混合有機溶剤測定値から各成分濃度の推算に関する検討. 作業環境 2020 ; 41 (2) : 33-45.
- 2) 吉栄康城, 伊藤達也, 中山綾香, 山田憲一, 岡村慎吾. 熱線型半導体式 VOC モニタを用いた混合有機溶剤を取り扱う作業場での成分毎の蒸気濃度推算に関する検討 (その1). 第 58 回日本労働衛生工学会・第 39 回作業環境測定研究発表会抄録集 2018 : 152-153.
- 3) 吉栄康城, 伊藤達也, 中山綾香, 山田憲一, 岡村慎吾, 中家隆博, 安田知恵. 熱線型半導体式 VOC モニタを用いた混合有機溶剤を取り扱う作業場での成分毎の蒸気濃度推算に関する検討 (その2). 第 58 回日本労働衛生工学会・第 39 回作業環境測定研究発表会抄録集 2018 : 154-155.
- 4) Yasuki Y, Tatsuya I, Ayaka N, Kenichi Y, Shingo O, Takahiro N, Chie Y. Development of tool which estimates individual compounds based on VOC monitor measurements. Asian Network of Occupational Hygiene (ANOHI) symposium in Thailand 2019 ; Book of Abstracts : 26.
- 5) 新コスモス電機(株). 混合有機溶剤蒸気の成分濃度推定シート ダウンロードページ. VOCリアルタイムモニタ「XP-3129-V」各種化学物質 対応表 (PDF). https://www.new-cosmos.co.jp/product/ra_download/