

ナノマテリアル製造事業者からの情報提供の結果

経済産業省がナノマテリアルの生産・販売を確認した全ての事業者を含む延べ31社¹から、平成22年3月現在情報提供があった。

本資料では、MSDSの添付、有害性情報の概況及びばく露対策等については6物質まとめて、個別の有害性情報、用途等については物質毎に特徴があることから物質別に結果を述べる。

1. MSDSの添付について

製造事業者から入手したMSDSには、各種有害性情報や取扱い上の注意事項等が記載されているが、物質によってはナノサイズではない（一次粒径が100nmより大きい）製品も流通している。このため、MSDSに当該製品の一次粒径がナノスケールであり、従来の材料とは異なることを記載している例がある。

ナノマテリアルの記載例（提供されたMSDSから抜粋）

本製品は、大きさを示す3次元のうち少なくとも一つの次元が約1nm～100nmであるナノ物質（nano-objects）及びナノ物質により構成されるナノ構造体（nanostructured material）である。

2. 有害性情報の概況について

有害性情報については、一部の事業者から自ら実施した試験結果に関する情報提供があった他、吸入毒性試験、発がん性試験、生態毒性試験結果等で論文等について情報提供があった。

- ナノマテリアルは製品によってその特性が大きく異なると一般的に理解されていることから、ある事業者の製品の有害性情報に基づいて同一ナノ材料分野であっても他の事業者の製品の有害性が評価できるとは限らないことに留意する必要がある。

3. ナノマテリアルの特性について

凝集状態・分散状態については、実際の製品中では、ナノ材料粒子は容易に一次粒子に分散するものは少なく、ミクロンサイズの凝集状態で存在していることが観察されている例が多い。

凝集状態・分散状態に関する記載例（提供情報から抜粋）

カーボンブラックは、アグリゲート（一次凝集体）を最小とする炭素構造体（添付資

¹ 1社で2物質について情報提供した事業者が5社あるため、重複分を排除すると、情報提供社数は26社である。なお、フラーレンについては、6社連名で1件の報告がなされている。

料参照)である。"粒子"とは、カーボンブラックの場合慣例的にアグリゲートの一部分(ドメイン)を意味している。アグリゲートが分割されてドメインが単体で存在することはない。即ちカーボンブラックは実際にはアグリゲートを最小構成単位とする材料であるという特徴を持っている。アグリゲートは凝集力が強く、空気中では更に凝集してより大きな粒子であるアグロメレート(二次凝集体)として存在する。

通常の使用においては、数百 nm 以上の大きさの凝集体として存在。凝集の形態は以下のとおり。

数十～数百 nm：化学結合 数百 nm 以上：物理結合

最終製品や通常の使用状態では、一次粒子まで分散されることはない。

- 適切なばく露防止対策等を考える上では、このような特徴に即した検討を行うことが適切と考えられる。ただし、凝集状態になっていても、ナノマテリアルの高活性の原因と考えられている比表面積は分散した状態と同じであるため、凝集状態にあるからとは言えこの大きな比表面積に由来する有害性の懸念がないとは断言できないことにも留意すべきである。

物理化学的特性については、比表面積が多く、ナノマテリアルについて測定されている(ただし、一次粒子径によって大きく異なる。)のに対して、表面電荷等の特性は多くの場合報告されていない。これは、表面電荷等の物性が表面処理や分散状態等によって大きく異なるためであると考えられる。

4. 労働者のばく露状況等について

労働者のばく露情報としては、ナノ材料包装工程でのばく露可能性が挙げられている場合が多い。ただし、実際の包装工程では、製造施設の密閉化、局所排気装置・除じん装置の設置、作業者の保護具の着用等のばく露防止対策が行われている。

ばく露状況に関する記載例(提供情報から抜粋)

包装作業は2ないし3人が一日当たり6時間従事している。作業にあたっては防塵マスク、ゴーグル等の保護具の着用を義務付け、発塵発生箇所には局所排気装置を設置している。尚、局所排気装置にはバグフィルターを備えた除じん装置を設けている。

環境排出については、ナノマテリアルの製造事業所では、労働安全衛生法粉じん障害予防規則に即した粉じん濃度の計測・粉じん低減措置、屋外に出る排気からの除じん、排水処理、残渣物の産業廃棄物としての処理等ナノ材料の環境排出抑制につながる様々な措置が実施されている。ただし、大気中や水質中のナノ粒子の標準化された計測法が確立されていないため、環境排出量の定量的な算定は困難である。

- ナノ粒子の計測手法については、大気中に大量に存在する自然発生源由来のナノサイズの粒子との区別が難しいこと等から、測定手法や測定結果の評価手法が確立していないため、ナノ粒子に特に着目して測定した事例は少なく、多くの場合労働安全衛生法（粉じん障害予防規則）に即した作業環境測定が実施されている。この作業環境測定では、ナノサイズの粒子のみを測定することはできない。しかし、ミクロンサイズの凝集体で存在しているナノマテリアルの濃度を計測することはできる。この濃度を一定水準以下に抑制すれば、仮にナノサイズの粒子が存在していたとしてもその濃度はミクロンサイズ粒子の濃度抑制措置に相関して抑制されるため、作業環境測定の結果を作業現場の状況の指標としてばく露管理等の対策の参考にすることができると考えられる。

計測手法に関する記載例（提供情報から抜粋）

現在、独立行政法人産業技術総合研究所（以下、産総研という。）安全科学研究部門により作業環境測定を行っています。その中間報告は2009年10月16日に「ナノ材料リスク評価書（中間報告書版：2009.10.16）」としてまとめられています。（TiO₂の事例として）

研究室のCNT製造所で使用されるHEPAフィルター付着物をラマン分光光度計で測定した結果、CNTは検出されなかった。

包装作業場については、労働安全衛生法に基づく作業環境測定を実施し、「管理区分1」を維持しております。

5. リスク管理の対応状況について

ばく露防止対策としては、多くの事業者において、製造装置の密閉化、局所排気装置・除じん装置の設置、作業者の保護具着用等の対策が行われている。これらの対策は、平成21年3月に発出された厚生労働省労働基準局長通知等で求められているものである。

リスク管理の対応状況に関する記載例（提供情報から抜粋）

製造、取扱装置は密閉化をしている。点検等で開放する箇所には局所排気装置を設置。建屋の全体換気装置の排気はHEPAフィルターを通じて大気へ排出。ナノマテリアル作業場所は外部と区画し、エアシャワーから出入りすることで、ナノマテリアルを外部へ持ち出さない。ナノマテリアル作業場所では粒子捕集効率99.9%以上の防塵マスクを使用、メンテナンス作業等をおこなう場合は、専用の保護衣を着用している。

労働安全衛生法（粉じん則）に基づいた対策は実施中。厚生労働省労働基準局長通知に基づいた対策については、社内に設置されている専門部会にて対応を策定中。

MSDSや化審法、労働安全衛生法（粉じん則）に関する教育は定期的に行なっている。ナノに特化した教育については、上記厚労省通達の周知は実施したが、更に理解度を高めるための方策について社内に設置されている専門部会にて対応を策定中。

6. ナノ材料の性質等に関する事業者コメント

ナノ材料のベネフィットとして、リチウムイオン電池や燃料電池材料として用いられることによる CO₂ 排出削減等地球環境問題への貢献、電子機器部品の微細化等の効果が期待されている。

将来的な用途として、省エネルギー用途（太陽電池やディスプレイのフレキシブル化・軽量化、リチウムイオン電池の容量拡大等性能向上、表示体・発光体の省電力化、構造材料の強化による軽量化、高効率のエネルギー輸送材料）が注目されています。（カーボンナノチューブの事例として）

電子機器部品の小型化に対して、弊社の原料用二酸化チタンの微細化は大いに貢献しています。

また、安全対策に積極的に取組姿勢を示す回答が得られた。

外部研究機関との共同研究等を通じ、積極的にデータ集積に努め、顧客および弊社のリスクマネジメントに役立てて参ります。

今後においても労働安全衛生法に従い実効ある予防措置を継続して行く。

7. 物質毎の報告内容

以下、今回対象とした6物質のナノマテリアルについて、物質毎の状況を整理する。

7-1. カーボンナノチューブ

一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会（NBCI）カーボンナノチューブ分科会加盟の5社（株式会社 GSI クレオス、昭和電工株式会社、日本ゼオン株式会社、本荘ケミカル株式会社、保土谷化学工業株式会社）から情報提供された。

主に多層カーボンナノチューブが中心であったが、単層カーボンナノチューブ、カップスタック型ナノチューブ（多層カーボンナノチューブの一種）も生産されている。

カーボンナノチューブの有害性情報については、様々な試験結果が報告されている。

有害性情報に関する記載例（提供情報から抜粋、試験結果は割愛）

（急性毒性）・経口 LD₅₀（ラット）・吸入 LC₅₀（ダスト）（ラット）

（局所効果）・皮膚一次刺激性 ・皮膚感作性

（発がん性）・気管内注入試験

（変異原性）・染色体異常試験 ・エームス試験

（生態毒性）・魚類急性毒性・ミジンコ類急性遊泳障害・藻類成長障害

変異原性（AMES）試験、皮膚刺激試験、皮下刺激試験、ヒメダカ急性毒性試験、マウスの気管内投与試験による肺への影響

製品形状は、主に密度の軽い粉体状である。化学組成は、主成分が炭素であり、不純物として触媒由来の金属類等が含まれている例がある。

カーボンナノチューブは、導電性、熱伝導性等の性質を持つことから、電池材料、プラスチック添加剤、帯電防止剤等に使用されている。

用途に関する記載例（提供情報から抜粋）

プラスチック・プラスチック添加剤・プラスチック加工助剤、塗料・コーティング剤、電池（一次電池、二次電池）・電極材料、合成ゴム・ゴム用添加剤・ゴム用加工助剤

- 既知の有害性情報を基にした作業環境等基準値は、現時点では存在していないが、NEDO プロジェクト「ナノ粒子の特性評価手法開発」で、多層カーボンナノチューブの作業環境における暫定的な許容ばく露濃度として、0.21mg/m³が参考値として提案されている²。この値は、有害性に関して、作業環境基準のように比較的充実した知見に基づいて算出されたものではなく、有害性に関する知見の集積がなされれば見直しがあり得る。また、多様な多層カーボンナノチューブが存在する中で、特定の製品についての現時点における限られたデータに基づいて推定されたもの

² ナノ材料リスク評価書-カーボンナノチューブ(CNT)-(中間報告版) 産業技術総合研究所(2009.10.16)

であり、必ずしも全てのカーボンナノチューブに適用できるものではない。このような暫定的な許容ばく露濃度を参考値として示す理由は、この参考値が事業者による作業現場における予防的なリスク管理対策を行うにあたっての目安となると考えるためである。この値を参考とする際には、上述した参考値の算出の考え方と、作業環境中のナノマテリアルの測定が困難であること等を踏まえ、自主的な安全対策の取組に活用されることが望まれる。

7 - 2 . カーボンブラック

カーボンブラック協会加盟の5社(旭カーボン株式会社、キャボットジャパン株式会社、新日化カーボン株式会社、東海カーボン株式会社、三菱化学株式会社)及び電気化学工業株式会社から情報提供があった。

カーボンブラック協会加盟企業は、原油を原料とするファーネスブラックを、電気化学工業株式会社はアセチレンを原料とするアセチレンブラックを製造している。

MSDS に相当する資料として、カーボンブラック協会により、ユーザー等に安全対策を周知するための「カーボンブラック取扱安全指針」が作成されている。

有害性情報に関する記載例(提供情報から抜粋、試験結果は割愛)

がん原性試験(経口投与、吸入試験、気管支内投与、皮膚接触)、疫学調査、がん以外の毒性、許容濃度 等

カーボンブラック取扱安全指針には有害性情報が記載されている。カーボンブラックは古くから使用されている物質であるため、さまざまな試験が行われている。例えば、がん原性試験において、動物の吸入試験及び気管支内投与試験では腫瘍発生率の増加が認められる結果が報告されている一方、経口投与試験及び皮膚接触性試験では腫瘍発生率の増加が認められていない結果が報告されている。また、海外のカーボンブラック製造工場における従業員の疫学調査においても、ヒト発がんとかarbonブラックとの因果関係は明らかになっていない。なお、がん以外の毒性については、一般的粉じんと同様の低毒性作用を示すことが報告されている。

製品形状は、粉体又は粒状である。化学組成は、ほぼ炭素であり、その他には若干の不純物が含まれている。

ファーネスブラックは、ゴム用添加剤(補強剤、充填剤)等、アセチレンブラックは電池材料等に用いられている。

用途に関する記載例(提供情報から抜粋)

着色剤(染料、顔料、色素、色材)、塗料・コーティング剤、印刷インキ・複写用薬剤(トナー等)、合成繊維・繊維処理剤、合成ゴム・ゴム用添加剤・ゴム用加工助剤(ファーネスブラック)

プラスチック添加剤(難燃材、帯電防止剤)、電池(一次電池、二次電池)(アセチレンブラック)

7 - 3 . 二酸化チタン

日本酸化チタン工業会加盟の5社(石原産業株式会社、堺化学工業株式会社、テイカ株式会社、チタン工業株式会社、富士チタン工業株式会社)並びに昭和電工株式会社、住友化学株式会社及び日揮触媒化成株式会社から情報提供された。

日本酸化チタン工業会の会員企業の場合は、MSDS にナノマテリアルである旨記載し、販売先の使用事業者等に対して積極的に情報提供を行っている。

有害性情報については、産総研において取りまとめられているリスク評価書を引用する例が多かった。また、二酸化チタンは古くから使用されている材料であり、MSDS には、化学物質としての二酸化チタンについての有害性情報が記載されている。

有害性情報に関する記載例(提供情報から抜粋、試験結果は割愛)

急性毒性(経口、経皮、吸入)、皮膚腐食性・刺激性、眼刺激性、呼吸器感作性、生殖細胞変異原性、発がん性、特定標的臓器・全身毒性、水生環境有害性

製品中及び空気中での存在形態については、一部の事業者では、空気中に浮遊する粒子を電子顕微鏡で観測している事例があった。

製品形状は、粉体状である。化学組成は、主に二酸化チタンであるが、用途に応じて他の物質で表面をコーティングする場合がある。

ナノサイズの二酸化チタンは、触媒用途や、化粧品用途(紫外線遮蔽効果)に用いられる。

用途に関する記載例(提供情報から抜粋)

電気・電子材料、化学プロセス調節剤(触媒)、印刷インキ・複写用薬剤(トナー等)、医薬品・医薬部外品・化粧品及び医療機器、塗料・コーティング剤、着色剤(染料、顔料、色素、色材)

- NEDOプロジェクト「ナノ粒子の特性評価手法開発」では、ナノサイズの二酸化チタンの作業環境における許容ばく露濃度として、 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ が参考値として提案されている³。

この値は、有害性に関して、作業環境基準のように比較的充実した知見に基づいて算出されたものではなく、特定の材料の有害性データを基にしており、ナノサイズの二酸化チタン全体の許容ばく露濃度としては下限的な値であり、有害性に関する知見の集積がなされれば見直しがあり得る。暫定的な許容ばく露濃度を参考値として示す理由は、この参考値が事業者による作業現場における予防的なりスク管理対策を行うにあたっての目安となると考えるためである。この値を参考とする際には、

³ ナノ材料リスク評価書-二酸化チタン(TiO_2)-(中間報告版)、産業技術総合研究所(2009.10.16)

上述した参考値の算出の考え方と、作業環境中のナノマテリアルの測定が困難であること等を踏まえ、自主的な安全対策の取組に活用されることが望まれる。
また、これらの結果を用いたリスク評価の結果、暫定的に「健康リスクの懸念はなし」と判断しているが、今後の研究の進展に留意する必要がある。

7 - 4 . フラーレン

NBCI フラーレン分科会加盟企業の6社（フロンティアカーボン株式会社、株式会社イデアルスター、ビタミン C60 バイオリサーチ株式会社、FLOX 株式会社、三菱商事株式会社、本荘ケミカル株式会社）から情報提供があった。

なお、今回は、ナノテクノロジービジネス推進協議会フラーレン分科会として、上記6社連名により情報提供がなされた。

フラーレンとしては、C₆₀単一成分の製品や、C₆₀とC₇₀の混合物（混合フラーレン）が生産されている。

有害性情報については、NEDOプロジェクト「ナノ粒子の特性評価手法開発」の成果である「ナノ材料リスク評価書（フラーレン、中間報告版）」を引用している⁴。

フラーレンの一次粒子の形状は球形、立方体、鱗片状などの形状の粉体の集合であるが、製品中及び空気中での存在形態は、凝集状態である。

化学組成は、炭素が中心である。なお、C₇₀より大きい高次フラーレンも含まれている。

用途は、化粧品、フォトレジスト材料・写真材料・印刷版材料、プラスチック添加剤、潤滑剤、電気・電子材料である。

用途に関する記載例（提供情報から抜粋）

医薬品・医薬部外品・化粧品及び医療機器、フォトレジスト材料・写真材料・印刷版材料、プラスチック・プラスチック添加剤・プラスチック加工助剤、作動油・絶縁油・プロセス油・潤滑油剤、電気・電子材料

- NEDOプロジェクト「ナノ粒子の特性評価手法開発」では、フラーレンの作業環境における許容ばく露濃度として、0.8 mg/m³が参考値として提案されている⁵。この値は、有害性に関して、作業環境基準のように比較的充実した知見に基づいて算出されたものではなく、有害性に関する知見がなされれば見直しがあり得る。暫定的な許容ばく露濃度を参考値として示す理由は、この参考値が事業者による作業現場における予防的なリスク管理対策を行うにあたっての目安となると考えるためである。この値を参考とする際には、上述した参考値の算出の考え方と、作業環境中のナノマテリアルの測定が困難であること等を踏まえ、自主的な安全対策の取組に活用されることが望まれる。また、これらの結果を用いたリスク評価の結果、暫定的に「健康リスクの懸念はなし」と判断しているが、今後の研究の進展に留意する必要がある。

⁴ 国内外における有害性試験の結果が整理されている。

⁵ ナノ材料リスク評価書-フラーレン(C₆₀)-(中間報告版) 産業技術総合研究所(2009.10.16)

7 - 5 . 酸化亜鉛

日本無機薬品協会加盟の1社（堺化学工業株式会社）、石原産業株式会社、テイカ株式会社及び住友大阪セメント株式会社の4社から情報提供があった。

酸化亜鉛は、古くから利用されてきた物質であるため、MSDSには、酸化亜鉛の化学物質としての有害性情報が記載されている。

有害性情報に関する記載例（提供情報から抜粋、試験結果は割愛）

急性毒性（経口、吸入）、皮膚腐食性・刺激性、眼に対する重篤な損傷、呼吸器感受性、皮膚感受性、生殖細胞変異原性、発がん性、生殖毒性、特定標的臓器・全身毒性

製品形状は、粉体状である。化学組成は、主に酸化亜鉛であるが、用途に応じて他の物質で表面をコーティングする場合がある。

ナノサイズの酸化亜鉛は、化粧品用途（紫外線遮蔽効果）等に用いられる。

用途に関する記載例（提供情報から抜粋）

塗料・コーティング剤、医薬品・医薬部外品・化粧品及び医療機器、合成ゴム・ゴム用添加剤・ゴム用加工助剤、着色剤（染料、顔料、色素、色材）、食品添加物・器具及び容器包装・おもちゃ・洗浄剤、合成繊維・繊維処理剤、電気・電子材料、医薬品・医薬部外品・化粧品及び医療機器

7 - 6 . シリカ

日本無機薬品協会加盟の 1 社（株式会社トクヤマ）及び日本アエロジル株式会社から情報提供があった。なお、今回情報提供の対象となっているシリカは、合成非晶質の二酸化ケイ素であり、じん肺の原因として知られている結晶質の二酸化ケイ素とは性質が異なる。

シリカは、古くから利用されてきた物質であるため、MSDS には、シリカの化学物質としての有害性情報が記載されている。

有害性情報に関する記載例（提供情報から抜粋、試験結果は割愛）

経口（ラット LD50）、吸入（ラット LCLo）、発がん性（IARC3）。

吸入した場合の影響、皮膚に対する影響、経口服用等の影響、非経口による体内への注入

製品形状は、粉末、顆粒、グラニュール状である。化学組成は、主に二酸化ケイ素であるが、その他に微量の不純物を含む場合がある。

ナノサイズのシリカの用途は、塗料、ゴム等の添加剤等様々な工業用途に広がっている。

用途に関する記載例（提供情報から抜粋）

塗料・コーティング剤、農薬、紙・パルプ薬品、プラスチック・プラスチック添加剤・プラスチック加工助剤、合成ゴム・ゴム用添加剤・ゴム用加工助剤等