

第4回リスク評価ワーキンググループ

議事次第

日時： 平成24年6月12日(火) 10:00～12:00

場所： 柳屋ビル A会議室

議題：

(1) 第3回リスク評価WG議事要旨(案)の確認等について
ー第3回WGでの指摘事項についてー

(2) ケーススタディの結果について

- ① プリントエレクトロニクス用インク(ナノ銀)
- ② 塗料(二酸化チタン、シリカ、CB)
- ③ エンジンオイル添加剤(フラレン)
- ④ トナー(CB、シリカ)

(3) 中間とりまとめの目次案について

(4) その他

<配付資料>

- 資料1 第3回 リスク評価WG議事要旨(案)
- 資料2 第3回リスクWG指摘事項について
- 資料3 プリントエレクトロニクス用ナノ銀インクについて
- 資料4 塗料について
- 資料5 フラレン含有エンジンオイル用添加剤について
- 資料6 コピー印刷用トナーについて
- 資料7 リスク評価WGの中間まとめ(案)

リスク評価ワーキンググループ委員名簿

- 有田 芳子 主婦連合会 環境部長
- いちき
一鬼 勉 一般社団法人 日本化学工業協会 化学品管理部 部長
- 江馬 眞 (独) 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 招聘研究員
- 大前 和幸 慶應義塾大学医学部 公衆衛生学 教授
- 甲田 茂樹 (独) 労働安全衛生総合研究所 研究企画調整部 首席研究員
- 中西 準子 (独) 産業技術総合研究所 フェロー
- 西村 哲治 帝京平成大学薬学部 薬学科 教授
- 則武 祐二 (株)リコー 社会環境本部 審議役
(ISO/TC229国内審議委員会環境・安全分科会副主査)
- 平野靖史郎 (独) 国立環境研究所環境リスク研究センター 健康リスク研究室長
- 広瀬 明彦 国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
総合評価研究室長
- 明星 敏彦 産業医科大学産業生態科学研究所 労働衛生工学 教授
(日本粉体工業技術協会 ナノ物質の安全性向上のためのガイド
ライン作成委員会委員)
- 吉川 正人 東レ株式会社 CR企画室長
(ナノテクノロジービジネス推進協議会 CNT分科会主査)

※敬称略、五十音順

オブザーバー：内閣府、厚生労働省、環境省 等

第3回 リスク評価ワーキンググループ議事要旨(案)

日 時: 平成24年3月28日(水) 10:00~12:00

場 所: 経済産業省別館10階各省庁共用1020号会議室

議 題:(1)第2回ワーキンググループ議事要旨(案)の確認等
(2)暴露可能性情報について
(3)その他

出席者:

委員

大前 和幸 慶應義塾大学医学部公衆衛生学 教授
有田 芳子 主婦連合会 環境部長
熊本 正俊 一般社団法人 日本化学工業協会化学品管理部 部長(一鬼委員代理)
江馬 眞 (独)産業技術総合研究所安全科学研究部門 招聘研究員
中西 準子 (独)産業技術総合研究所 フェロー
則武 祐二 (株)リコー 社会環境本部 審議役
平野靖史郎 国立環境研究所環境リスク研究センター 健康リスク研究室長
明星 敏彦 産業医科大学産業生態科学研究所 労働衛生工学 教授
吉川 正人 東レ株式会社 CR企画室長

<欠席>

甲田 茂樹 (独)労働安全衛生総合研究所 研究企画調整部 首席研究員
西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部長
広瀬 明彦 国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
総合評価研究室長

オブザーバー

武林 亨 慶應義塾大学 医学部 衛星公衆衛生学 教授
ナノ物質の管理に関する検討会座長

内閣府、環境省、厚生労働省、経済産業省

事務局

経済産業省製造産業局化学物質管理課
JFE テクノリサーチ株式会社

一般傍聴 25名

<配付資料>

資料 1 第2回 リスク評価WG議事要旨(案)

資料 2 ケーススタディのイメージ(案)

参考資料 1 ナノ物質に関する暴露情報整理表

参考資料 2 CNT含有樹脂の摩耗・劣化による粒子排出と有害性実験

- 参考資料 3 ポリマーコンポジットのライフサイクルにおけるナノ粒子の挙動
- 参考資料 4 塗装摩耗試験
- 参考資料 5 塗料の耐候性比較
- 参考資料 6 EPA による HeiQ の暴露評価
- 参考資料 7 コントロールバンディングのナノ材料別有害性カテゴリーについて

議事要旨：

ケーススタディのイメージ(案)の説明に対して、以下の議論があった。

基本方針について

- ・「【別紙】ナノ使用製品分類」の混合物の「人体に意図的に塗布又は投与されないもの」だけをケーススタディ対象とするわけではなく、「2. 工業製品毎のケーススタディのポイント」に挙げた成形製品も一部対象とすることを確認した。
- ・作業予定として、今夏の「ナノ物質の管理に関する検討会」中間とりまとめまでに試験を実施しないで済む文献情報収集結果はまとめたい。実際に試験をするものは、今後工程を詰めていく。
- ・廃棄物処理での暴露情報は可能な範囲で収集できた情報はまとめて欲しい。
- ・輸入品でも量的な面等から看過できない場合は可能な範囲では、本ケーススタディの対象として欲しい。
- ・ケーススタディに利用する情報は、基本的には学術論文に基づくものとし、企業からの情報しかない場合はその出所を明記しつつ利用することとして欲しい。

各論について

- ・カーボンブラックは、OECD のベネフィットを取り上げて論じた報告があり、リスク情報も取り上げられていると思えるので、確認する。また、トナーの暴露情報は、事務機使用時も検討範囲に含める。なお、業界での既存調査結果も、信頼性を確認しつつ参考にする
- ・二酸化チタンは、繊維用途(靴下など)があったが、現在でも商品として存在するのであれば、調べて欲しい。また、光触媒塗料の表面状態(塗膜に完全に埋め込まれていないナノ粒子の存在の有無)の観察確認をし、整理することも視野に入れて欲しい。
- ・酸化亜鉛は、タイヤ用途でおよそ20年前はカーボンブラックと共に使用していた。シリカに代わっているのかどうか、使用実態の現状を確認して欲しい。
- ・シリカ(非晶質ナノシリカ)は、「蕎麦打ち粉」のような用途(アンチブロッキング剤)での使用実態について調べて欲しい。
- ・カーボンナノチューブは、半導体トレーはコンポジットの一つであるため、それだけで項立てはせず、(2)コンポジット(CNT 含有樹脂)一括の評価が良い。
- ・ナノダイヤは、輸入品があると思うので、輸入量と製造方法を調べて欲しい。

第3回リスク評価 WG での指摘事項について

1. トナーに関するケーススタディ:別資料 (今回WG:資料5)

2. タイヤに関するケーススタディ:別資料 (次回WGで審議予定)

3. 二酸化チタン配合靴下

- (1)大人用のソックス・ストッキングに0.1～0.5%程度二酸化チタンを練り込み配合した合成繊維を用いているものがある。
- (2)この二酸化チタンの平均粒子サイズは400nmである。
- (3)ソックス・ストッキングの国内流通数量は年間16億足であり、二酸化チタンを配合している製品は1%程度だと推定されている。

4. 酸化亜鉛のタイヤ用途

タイヤは、一般的に加硫剤として硫黄が用いられ、加硫助剤として、酸化亜鉛やステアリン酸が使用されている。そして、酸化亜鉛としては、平均1次粒子径が200nmを超える平均一次粒子径の大きな酸化亜鉛が通常使用されている。タイヤゴム中で加硫反応に関与するため、酸化亜鉛のままでは残らないと考えられる。

なお、低温及び高温条件下でのグリップ(接地性を高める)性能、グリップ性能の持続性、耐摩耗性の向上の課題に対し、解決手段として最も好ましい範囲(請求範囲はもっと広い)30～100nmを提案している例がある(特開 2011-153219)。

表 酸化亜鉛出荷量((タイヤゴムの加硫促進助剤用)

年度	出荷実績(単位:トン)
2008	42,090
2009	38,552
2010	44,428

出典:日本無機薬品協会

表 タイヤにおける構成物質配合比の例

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	標準例 1
(第1工程)	NR(RSS#1)	50	50	50	50
	SBR(NS116)	50	50	50	50
	シリカ	25	25	25	25
	ジエチレングリコール	2.5	2.5	2.5	2.5
	シランカップリング剤	1.2	1.2	1.2	2.5
	トリアルコキシシラン 1	1.3			
	トリアルコキシシラン 2		1.3		
	カーボンブラック 1	25	25	25	25
	酸化亜鉛	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1
	老化防止剤	1	1	1	1
(最終工程)	粉末硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1
	加硫促進剤	1	1	1	1
合計		163.1	163.1	161.8	163.1

* 特開平 10-298349 からそのまま引用しているので、成分比が100分率になっていない。

5. シリカの用途

(1) タイヤの補強充填剤

タイヤの補強充填材として、ナノサイズ(約 20nm^{*1})のシリカが使用されている。

カーボンブラックに比べ、グリップ性能が向上して制動距離を短くすることができ、また、タイヤの転がり抵抗を小さくする低燃費化効果があるとされている。

こうした特性から、近年シリカ配合系ゴム組成物の需要が増大しつつある*2。しかし、カーボンブラックとシリカの比率については各タイヤメーカーのノウハウであり、各社の特許で実施例(配合率)が異なっていることから*2、全体像を把握するまでに至っていない。

*1: メーカー情報

*2: 特開 2008-13619「シリカ配合系ゴム組成物」、特開平 10-298349「シリカ配合ゴム組成物」

(2) ナノシリカの「蕎麦打ち粉」のような用途*4

粉体の流動化、固結防止には、ナノサイズのフュームドシリカが使われている。

ラップフィルム等のアンチブロッキング剤(必ずしもシリカがすべてではない)には、サブミクロンからミクロン(1 桁)サイズの球状のシリカが使われている。ナノサイズではない。

アンチブロッキング剤は、フィルム表面に凸凹を形成させブロッキングを防止する(表面にブリードして効果を発揮する)。少量添加するだけで効果を発揮させるようであるが、使用数量、使用頻度等は把握できていない。

*4: メーカー情報

6. ナノダイヤモンド

(1) 製造能力

・ロシア:

公称年産能力 40 kgの小規模プラント段階(爆轟法)*5

・中国:

生産能力年間2トン程度(爆轟法)(2005 年前後時点)

中国科学院蘭州化物所の技術を基に 2001 年に設立したナノテクベンチャー(凌云 Granda)が、水套連続爆轟法でナノダイヤモンドを製造している。当初爆轟は蘭州郊外の軍事工場で、精製は広州市で行なっており、キャパを年間2トン程度にし、2005 年末に広達機電社の傘下に入り量産体制を整えつつ、ナノダイヤモンドの品質安定技術を確立したと言われている*6。

*5: 表面化学 Vol.30 No.5, pp258-266, 2009 「一桁ナノダイヤモンド粒子の構造と性質」大澤映二

http://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/30/5/258/_pdf/-char/ja/

*6: <http://www.newmetals.co.jp/cat07/cat0703/list.html>

(2) 輸入数量

輸入はされているようであるが、数量は不明である。

なお、工業用ダイヤモンドの輸入量は、以下のように推移している(5トン/月以下)。
ナノダイヤはこの内数であり、国際的な生産能力等から見て年間数百 KG 程度と推定される。
用途は産業用の研磨剤であると考えられる。

数量グラフ (単位:GR)



出典:財務省貿易統計

プリントエレクトロニクス用ナノ銀インクについて

1. プリントエレクトロニクス用ナノ銀インクの概要

- (1) 様々な電子製品・部品の製造に当たっては、シリコン、プラスチック等の基板上に微細な導電回路(電極や配線)を形成することが必要不可欠である。回路形成では、さらなる微細化要求が高まる中で配線の精細化、導電性の向上、加工温度の低温化、コストの低下等が産業競争力を左右する重要な要因となっている。

こうしたニーズを背景に、ナノ銀インクを使用するプリントエレクトロニクス技術(※1:)が有望視されている。ナノ銀インクは専ら電子製品・部品の製造プロセスで使用される産業用資材である。

※1: ナノ銀インクによって配線等を基板に印刷し、百数十℃~200℃超程度の低温で加熱してナノ銀粒子を融着(定着)させて銀被膜とすることによって、基板上に回路を形成することができる。加熱する以外にもアルコールや無機化合物を利用し化学的にナノ銀粒子を融着させ銀被膜とする方法もある。

- (2) インク用のナノ銀の製造においては、一般に気相中あるいは液相中でコア(銀原子が数個~数十個又はそれ以上の数で安定な集合体を形成したもの)を生成させ、さらに自己組織化反応によってコアに銀原子を捕捉させて成長させている。あるいは、単純に銀塩を化学還元し銀ナノ粒子を析出させている。

また、ナノ銀インクは、このナノ銀粒子に必要な応じ電子基板へのインクの接着性を高める成分等を混合して製造される溶液状又はペースト状の混合物である。(ユーザー企業には、容器に小分けされた荷姿で販売される。)

この用途でのナノ銀の製造数量は、現時点においてキログラム/年単位からトン/年単位に拡大したばかりの段階にある。また、この用途のナノ銀そのものやナノ銀インクの輸入は確認されていない。

国内で製造されているインク中のナノ銀の粒子サイズは、平均粒子径で数nm~数十nm程度、ナノ銀の含有率は製品毎に様々である。

- (3) 電子回路を形成する方法は、従来のサブトラクティブ法(※2)に代わって印刷技術を用いるロール・トゥ・ロール法(※3)が薄膜ディスプレイ、電子ペーパー、有機EL等最先端の電子製品の製造のために有力視されている。ナノ銀インクは、このロール・トゥ・ロール法を実施する際において現在最高性能のエレクトロニクス用インクと見なされている。

※2: 金属箔を全面に貼り付けた基板から不必要な部分を選択的に除去することにより、基板上に残った金属を回路とする製法。

※3: ロール状に巻いたフィルム等のプラスチック基板(長さ数百メートル・幅1メートルな

ど)に印刷により回路を描き形成する製法。電子デバイスのフレキシブル化、低コスト化、製造プロセスの低温化による省エネ・低炭素化への寄与が期待される。印刷された基板は、更に封止膜などを貼り合わせて製品化される。

2. 電子製品の使用者がナノ銀粒子に接触する可能性

- (1) 基板上に形成された回路は、電子製品・部品の使用者が直接手に触れる等により回路が損傷を受けることがないよう、電子製品・部品の内部に存在するか、又は、封止膜によって被覆されている。したがって、回路を形成している銀は、電子製品・部品を分解したり、薄膜ディスプレイのフィルムを引き裂いたり剥がしたりしなければ、ばく露されることはない。また、その回路を形成する銀は、基板上に印刷塗布されたナノ銀粒子を百数十℃～二百℃超程度までの低温で加熱、あるいは化学的な方法により融着させたものであり、以下に述べる理由からナノ銀粒子としては存在していないものと考えられる。
- (2) ナノ銀粒子の製法は、殆どの場合気相中又は液相中でコアを生成させ、さらに自己組織化反応によってコアに銀原子を捕捉させて成長させている。あるいは、単純に銀塩を化学還元し銀ナノ粒子を析出させる方式であるので、その粒子径は精密に調整されて均一性が高い(写真1、写真2)。

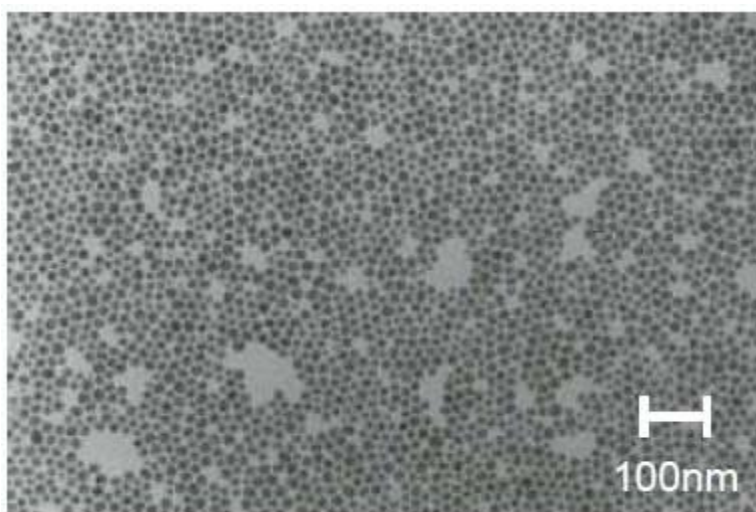


写真1 A社製ナノ銀インク用ナノ銀粒子(透過型電子顕微鏡写真)

ナノ銀粒子 粒子径 平均15nm

撮影者: A社

注: 液相中で製造した例

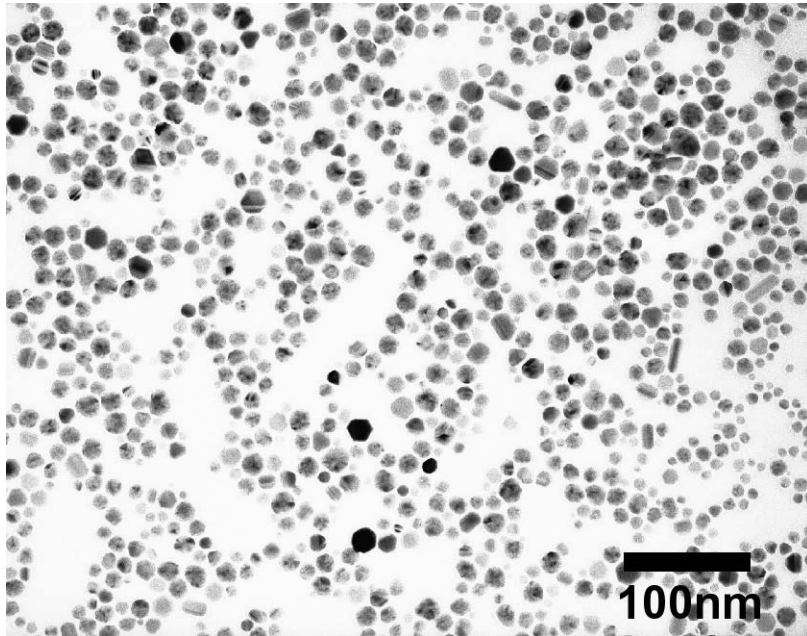


写真2 B社製ナノ銀インク用ナノ銀粒子(透過型電子顕微鏡写真)

ナノ銀粒子 粒子径 平均20nm:5nm~30nm

撮影者: B社

注: 化学還元により製造した例

(3) このようなナノ銀粒子の粒子径の均質性から、加熱による融着現象も極めて均質に起こる(写真3、4、5、6)。現時点で入手可能な電子顕微鏡写真では、銀ナノ粒子が残存している様子は観察されない。

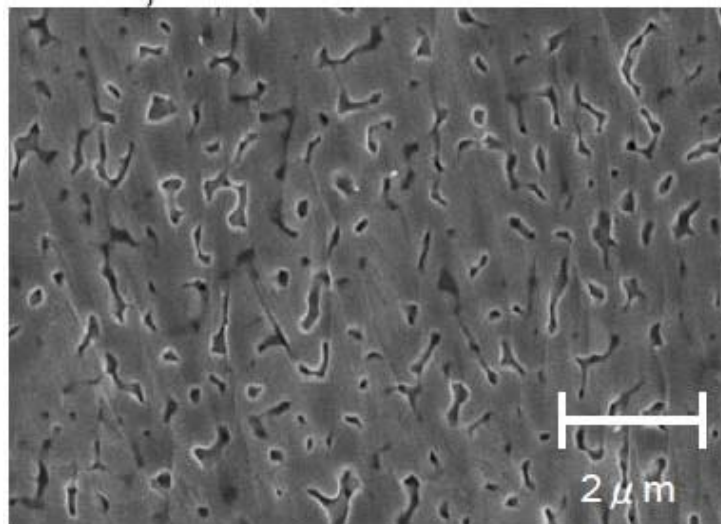


写真3 A社製ナノ銀(粒子径 平均15nm)インクの融着状態(融着によって生じた銀被膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察したもの)

撮影者: A社

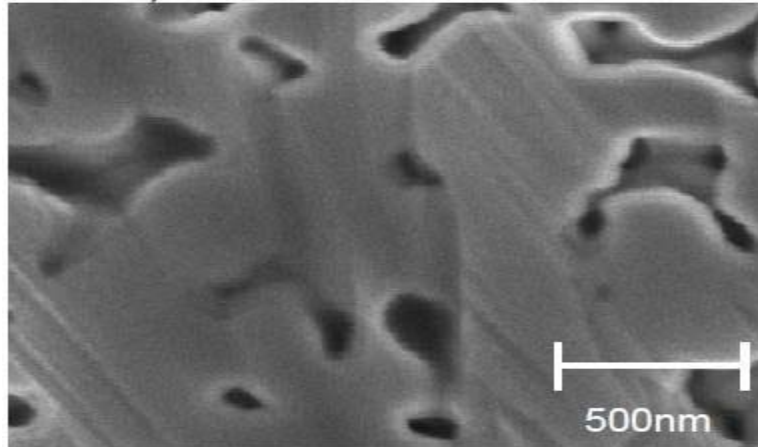


写真4 A社製ナノ銀インクの融着状態(写真3の一部を拡大)
撮影者: A社

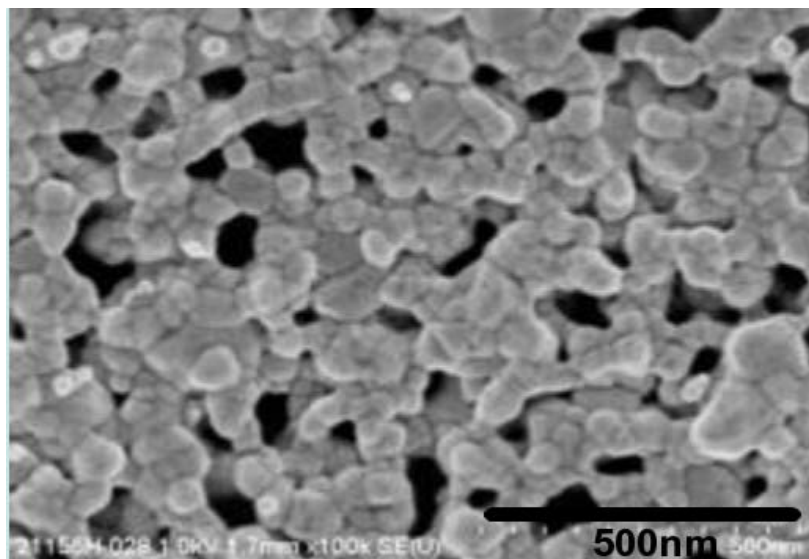
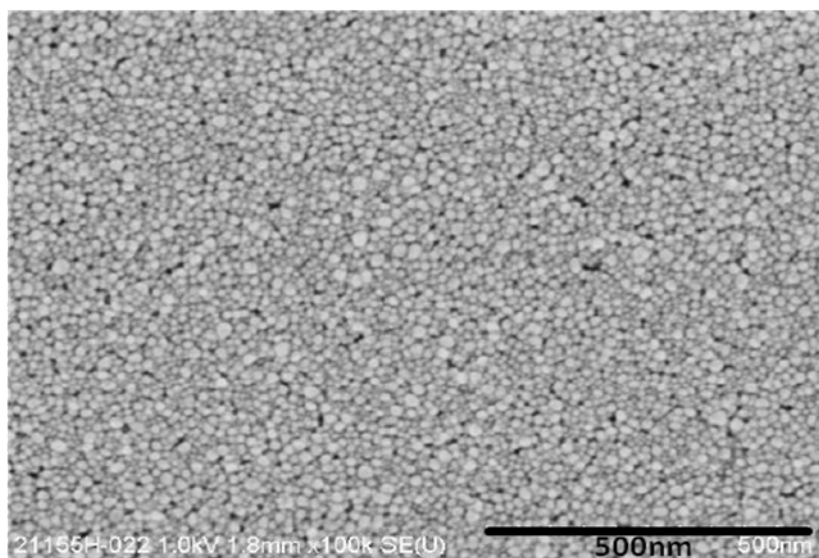


写真5 B社製ナノ銀(粒子径 平均20nm: 5nm~30nm)インクの融着状態
(融着によって生じた銀被膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察したもの)
撮影者: B社

この写真の左上下に白い粒子のように見える部分は、融着生成した銀皮膜の凸部分であり、下部の融着した大きな結晶粒と連続している。

実際、B社製ナノ銀(粒子径 平均20nm: 5nm~30nm)の粒子を走査型電子顕微鏡で観察すると比較写真5b(次頁)のようになり、上記写真5の白い粒子のように見える部分とは異なることから、写真5に見られる白い点はナノ銀粒子の残留ではないと考えられる。



比較写真5b B社製ナノ銀(粒子径 平均20nm: 5nm~30nm)の
粒子を走査型電子顕微鏡で観察したもの
撮影者: B社

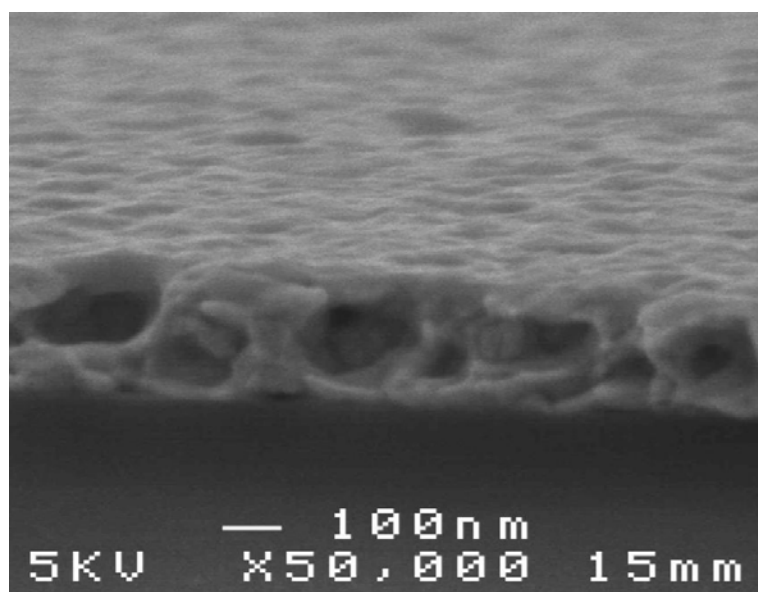


写真6 C社製ナノ銀(粒子径 平均5nm: 2nm~10nm)インクの
融着状態(融着によって生じた銀被膜の断面・表面を走査型電子
顕微鏡で観察したもの)
撮影者: C社

注: 気相中で製造したナノ銀による焼成膜

(4) 但し、以上のような電子顕微鏡による観察に関しては、像を評価した結果の妥当性
(像から読み取った粒径分布等)や観察の結果が試料全体の特徴を適切に説明でき

るものとなるようにする手法をはじめ課題が残されており、対応手法の立案とその標準化が必要である。なお、この分野の国際標準作成については、国際標準化機構（ISO。専門委員会 202 や 229 など）において検討が進められており、これに対応して日本としての提案内容や外国提案に対する意見を取りまとめる国内委員会活動が行われている。この事務局を産業技術総合研究所他関係団体が担当して対応を進めている。

【課題】写真撮影された部分が、観察対象である試料全体の状態を適切に示していることの確認方法

- ・1枚の電子顕微鏡写真だけでは、その画像が試料全体の状態を示していると考えて良いのかどうか明確でない。
- ・換言すれば、今回の場合1枚の電子顕微鏡写真だけでは「ナノ粒子が見あたらない部分を恣意的に選定して撮影したのではないか」との疑義を払拭することは困難である。
- ・例えば、1試料について複数枚の写真を撮影することによって、そうした疑義を払拭できる可能性がある。
- ・しかしながら、現時点においては具体的な方法が立案・標準化されていない。

3. ナノ銀インクを使用した電子製品・部品の輸入

ナノ銀インクを使用するプリントエレクトロニクス技術は、我が国の他米国、韓国で実用化されている（EUではまだ実用化されていない）。

したがって、米国・韓国から輸入される電子製品・部品にはナノ銀インクを使用したものがある可能性が考えられるが、実態は把握できていない。

4. 電子製品・部品の廃棄・リサイクル概況

- (1) ナノ銀インクを使用した電子製品・部品等はまだそれほど普及しておらず、その廃棄・リサイクルに関しては、現状では固定的な方法は未確立である。実情としては、多くは回収再生処理がなされている模様である。
- (2) その背景として、我が国では銀塩写真産業が盛んであったため、銀のリサイクル技術が既に確立されていることが上げられる。ナノ銀インクに関してもこの技術を利用して回収、再生再利用という取扱いがなされている。
- (3) 回収に関しては、大別すると、溶液に溶かして溶液状態で回収する、固めて固化して回収する、ウェスとして回収するといった方法がとられており、これらのいずれかの処置により大半は回収されている。

塗料について

1. 工業ナノ物質を含有する塗料

(1) 塗料の成分

塗料は一般に、塗膜となる樹脂に溶剤(水性塗料の場合は水)、顔料を主成分とし、光触媒、紫外線安定剤等の副材料が混合された混合物状態で製品となっている。

(2) 塗料の用途

塗料の用途としては、自動車用・建物用が4割強と大きいですが、他に構造物(橋梁、タンク他)用、金属製品用、船舶用等がある。

(3) 工業ナノ物質を含有する塗料

- ①自動車用の塗料では主に乗用車用に従来にない色調を示す機能(塗装面を見る角度によって光沢や色の鮮度・深みが変化する)を付与する目的で、また、建物用の塗料では主に耐候性の向上や汚れ防止機能を付与する目的で、ナノ二酸化チタン、ナノシリカ等が添加されている塗料がある。
- ②工業ナノ物質の含有率は、自動車用塗料で5～10重量%程度、建材用で10重量%程度(いずれも塗料の非揮発成分重量に対する比率)の製品が見受けられる。
- ③自動車用塗料は年間10トン程度、建物用塗料は年間300トン程度国内で製造・出荷されていると推定されている。

(4)一般市民が塗料中の工業ナノ物質にばく露する可能性が考えられるのは、次のようなケースだと考えられる。

- ①工業ナノ物質を含有する塗料を塗布した後で、工業ナノ物質が塗装表面から離脱し、あるいは、経年劣化により塗膜の樹脂が減耗し、工業ナノ物質が露出して飛散する可能性
- ②工業ナノ物質を含有する塗料を市民(消費者)が使用している時に、誤って塗料が手に付着して工業ナノ物質にばく露する可能性

(5)これらの可能性の評価について、以下で述べる。

- ①工業ナノ物質を含有する塗料を塗布した後で、工業ナノ物質が塗膜表面から離

脱し、あるいは、経年劣化により塗膜の樹脂が減耗し、工業ナノ物質が露出して飛散する可能性

(ア)自動車用の塗装では最外層に耐候性が非常に高いクリア塗膜(高い強度の熱硬化性アクリル系樹脂)が塗布されている。(クリア塗膜層には工業ナノ材料は含まれていない) このクリア塗膜の強度については、自動車工業会から塗料工業会に10年以上の寿命が要求されており、実際には10年に近い寿命が実現されていると言われている。

工業ナノ材料を含む塗膜層はクリア塗膜層の下層にあり、クリア塗膜層が破壊されない限り外気に晒されることはないので、自動車の塗装から工業ナノ材料が一般市民にばく露したり、環境中に排出されることは非常に考えにくい。

なお、クリア塗膜の強度としては10年程度の期間損傷が生じずに維持されることが自動車メーカーから求められており、実際に自動車に塗布されているクリア塗膜はこれ以上の品質を実現している。

(イ)一方、建物用の塗装は、自動車塗装とは異なりクリア塗膜層が通常は塗布されない。このため、ナノ材料を含む塗膜層が最外層となって外気に晒される。したがって、塗膜層の表面に存在している工業ナノ物質が離脱する可能性や、ナノ材料を含む塗膜層が紫外線、雨水等により劣化し、含有されているナノ材料が露出・飛散する可能性が考えられる。このような塗膜の劣化は光触媒活性があるナノ材料が配合されている場合に一層著しいと考えられる。また、塗膜となる樹脂の種類によっても劣化に対する耐性が違うことも考慮する必要があると考えられる(なお、屋内用に使用される塗料の樹脂は、原則として熱可塑性アクリル系樹脂である)。

(ウ)したがって、塗料塗膜から工業ナノ物質が離脱・飛散する可能性を、建物用塗料に関して評価することが適当と考えられる。

【今後実施する試験の概要:詳細については引き続き検討】

1. 10年～15年程度の期間における建物用塗料の劣化状況を評価できる加速試験を行う。
2. 基本的には、紫外線・温度・結露/雨水の影響による劣化状況を評価できる試験となるよう工夫する。。
3. 室内用塗料及び屋外用塗料両方の劣化状況の評価に利用できるデータの取得を目指す。
4. 劣化試験は、試験用のサンプルを作成して行う。
5. 試験サンプルに使用する工業ナノ物質は、実際に製造・販売されている塗料に含有されている工業ナノ物質とする。工業ナノ物質の含有率は実存する製品の中で

最も高いものと同等とする。

6. 試験サンプルに使用する樹脂は、室内用塗料・屋外用塗料に実際に使用されている樹脂とし、劣化耐性に違いがある複数の樹脂の評価に利用できるデータの取得を目指す。
7. 塗膜劣化に関して既に得られている文献等の公開情報については、試験結果の妥当性の検証等に適宜活用する。
8. 試験サンプルには、通常使用されている劣化防止剤を、実存する製品の中で最も効果が小さいと考えられるものと同等程度添加する。
9. 試験の主眼は、塗膜が年間どの程度(何 μm)減耗するか及び露出した工業ナノ物質が飛散するかの検証にあると考えられる。

②工業ナノ物質を含有する塗料を市民(消費者)が使用している時に、誤って塗料が手に付着して工業ナノ物質にばく露する可能性

以下の点を考慮しつつ引き続き評価を進める。

- ・塗装作業頻度をどう見込めばよいか。
- ・手に付着する数量は、片手の面積 $A \times$ 単位面積当たりの付着量 B で良いか。
- ・推定ばく露数量をヒトの体重当たり・1日当たりの数量に換算した上で比較すべき基準値に何をを用いることが適当か。

フラーレン含有エンジンオイル用添加剤

1. 製品の概要

- (1) 自動車のエンジンオイル用の添加剤にフラーレンを含有する製品がある。
- (2) この添加剤は、ベースオイルにフラーレン、有機溶媒、粘度指数向上剤、摩擦調整剤、清浄分散剤を配合して製品としたものである。低フリクション、トルクアップ、低燃費化等の性能向上に資するとされている。
- (3) 使用方法は、エンジンオイルの交換時にエンジンオイル数リットルに対して数百ミリリットルを添加する(実際に販売されている添加剤としては、1回のオイル交換に充填する4～6Lのエンジンオイルに対して250mLの添加剤添加が推奨されている例など)ことにより効果を発揮するとされている。数百 mL 程度の缶・容器入りで販売されている。
- (3) フラーレン含有添加剤の製造・販売数量は不明である。

2. フラーレン含有添加剤の使用に伴う一般消費者のフラーレンへのばく露可能性等

(1) ばく露シナリオ

- ① エンジンオイル交換時に添加剤を添加すると想定する、エンジンオイルの交換を年1回行うと仮定する。
- ② 添加剤添加時に誤って手指に付着すると想定する。
- ③ 付着した添加剤に含有されるフラーレンが全量体内に吸収されると仮定する。
- ④ 同取り込み量をヒトの体重当たり・1日当たりの体内摂取量に換算した上、現時点で入手可能な許容ばく露濃度と比較して、健康リスクの可能性を考察する。

(2) 具体的なばく露評価の内容

- ① エンジンオイル添加剤が誤って付着する手の部分を片手の手のひら側の指の表面積全体とし、それは片手の手のひらの面積 210cm^2 (※1)の5割である 105cm^2 とする。
(※1) 米国EPA 1989年版 EXPOSURE FACTORS HANDBOOK による。
- ② エンジンオイルを年に1交換する際に、添加剤を添加すると想定する。
- ③ 手に付着する添加剤の被膜の厚さは、鉱油中に手を浸漬させて手を拭かなかった場合の油膜の厚さ 0.001187cm (※2)とする。
(※2) 米国EPA 2011年版 EXPOSURE FACTORS HANDBOOK による。
- ④ 添加剤の比重を0.9(実勢は0.87など)とする。
- ⑤ フラーレンの含有率上限値は、含有するフラーレンのみのコストが添加剤の販売価格と同じになる含有率が1.1質量%(※3)であることを考慮し、2質量%とする。

(※3) フラーレンの価格は現時点の定価で1500円/g。(メーカー情報)
一方、添加剤の価格は14400円/L(3600円/250mL)。(実製品の希望小売価格。) 含有率Cは次の式から、1.1質量%以下となる。

$$\text{フラーレン含有率} C \times 1000\text{mL} \times \text{添加剤比重} 0.9 \times 1500\text{円/g} \leq 14400$$

なお、特許文献(※4)によればフラーレンの添加率が0.005質量%以上で添加効果があるとされている。

(※4) 公開特許公報(A) 特開2008-266501

⑥ 作業者の体重を50kgとする。

⑦ 指に付着した添加剤中のフラーレンは全量体内に吸収されると仮定する。

⑧ 以上の前提でフラーレンの体内吸収量を推計すると、

片手の手のひら側の指の表面積 × 手に付着した添加剤被膜の厚さ × 添加剤の比重 × 添加剤中のフラーレン含有率 × 年間ばく露回数 ÷ 体重 ÷ 365日

$$= 105 \times 0.001187 \times 0.9 \times 0.02 \times 1 \div 50 \div 365$$

$$= 0.00000013\text{g/体重 kg} \cdot \text{日}$$

$$= 0.13\text{マイクログラム/kg} \cdot \text{日}$$

⑨ 以上のばく露量の推計に際して過大評価になっていると考えられる点は、次の諸点である。

・ 添加剤が手に付着した際に添加剤を拭き取って作業を継続すると想定すると、添加剤の付着量は1/2以下(丁寧に拭き取った場合は1/5以下)になる(※2)と考えられる。

・ 手に付着する添加剤被膜の厚さについて、添加剤中に手を浸漬した場合の膜厚を採用している。(例えば、添加剤を染み込ませた布で手指を擦った場合を想定すると、膜厚は1/10程度となる(※2))

・ 手指に付着したフラーレンは、全量体内に吸収されると仮定している。

(3) 毒性に関する知見

① 吸入ばく露経路

(ア) NEDOプロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」で提案されたフラーレンの一般大気環境におけるヒトの許容ばく露濃度(時限)0.014 mg/m³を、ヒトの呼吸量を20m³/日・肺の内部空間に吸入されたフラーレンは100%体内に吸収されるとの前提で、ヒトの体重あたり・1日当たりの体内摂取量に換算すると、以下の通りとなる。

$$(イ) 0.014 \times 20 \div 50 = 0.0056\text{mg/体重 kg} \cdot \text{日}$$

$$= 5.6 \mu\text{g/体重 kg} \cdot \text{日}$$

② 経口ばく露経路

ラットにフラーレンC60を29日間経口で反復投与した試験が国立医薬品食品衛生研究所により実施されている(※5)。

その結果によれば、ラットでの経口投与経路のNOAELは 1000mg/kg・日(以上)である。

(※5)Mika Takahashi et al. Sub-acute oral toxicity study with fullerene C60 in rats. The Journal of Toxicological Science ol.37No.2:353-361,2012

③経皮ばく露経路

OECD ガイドライン化学物質毒性試験法ガイドライン 410 に準拠し、ラットにフラーレンを 10mg/200 μ L/body/day で28日間経皮反復塗布した結果が報告されている(※6)。

その結果によると、貼付した皮膚には被験物質投与による変化は観察されず、一般毒性学的指標においても生体へ悪影響を及ぼす変化は見られなかった。

(※6)研究代表者 堤 康央「ナノマテリアルの経皮・吸入暴露実態の解析基盤および経皮・吸入毒性評価基盤の確立とヒト健康影響情報の集積に関する研究」平成22年度厚生労働科学研究費補助金化学物質リスク研究事業。

(4) 推定ばく露量と毒性に関する知見との比較

推定ばく露量(経皮ばく露を想定)は、次のようなレベルにある。

(ア) 吸入ばく露経路の一般大気環境におけるヒトの許容ばく露濃度(時限)の約 1/43

(イ) 経口ばく露経路のラットのNOAELの約 1/7690

(ウ) 経皮ばく露経路で影響が生じなかった塗布量 10mg/200 μ L/body/日をラットの体重を200グラム/匹として換算して得た数値50mg/kg・日の 1/385

コピー印刷用トナーについて

1. トナーの供給・使用状況

トナーはコピー機やレーザープリンターで文字や写真の印刷のために使用される粉体の着色複合材料であり、通常はプラスチックのカートリッジ(容器)に予め充填されて販売されている。トナーを使用する際は、そのカートリッジをコピー機等に装着することによりカートリッジ内のトナーが密閉系でコピー機等に供給されるので、カートリッジ装着の際にトナーが飛散してコピー機等の使用者等がトナーにばく露することはほとんどない。

2. トナーによる印刷原理

トナーは、紙等の印刷媒体の表面にそれを文字の形等に静電気力によって付着させ、加熱によってその印刷媒体に固着させることにより、文字等を印刷媒体上に印刷できる。

3. トナー粒子の実体

最も多用されている黒色トナーは、黒色のスス状粉体であるように見えるのでカーボンブラックそのものであるように誤解されがちであるが、実際には平均粒子径5-10ミクロン(5000-10000nm程度の大きさのポリエステル等の樹脂粒子である。この樹脂粒子を詳述すれば、①樹脂中に着色剤(着色剤粒子の大きさは、いわゆるナノサイズ(平均粒子径が1-100nmの範囲)である模様。カーボンブラック他様々な色の着色剤がある。)、ワックス等の成分を含有すると共に、②粒子の表面に帯電性能、耐熱性能等を制御するための外添剤としてナノシリカ(平均粒子径は1-100nmの範囲)等の超微小粒子が埋没・接着している構造となっている。

以上のように、トナーそのものはミクロンサイズの粉体でありナノサイズの粒子ではない。

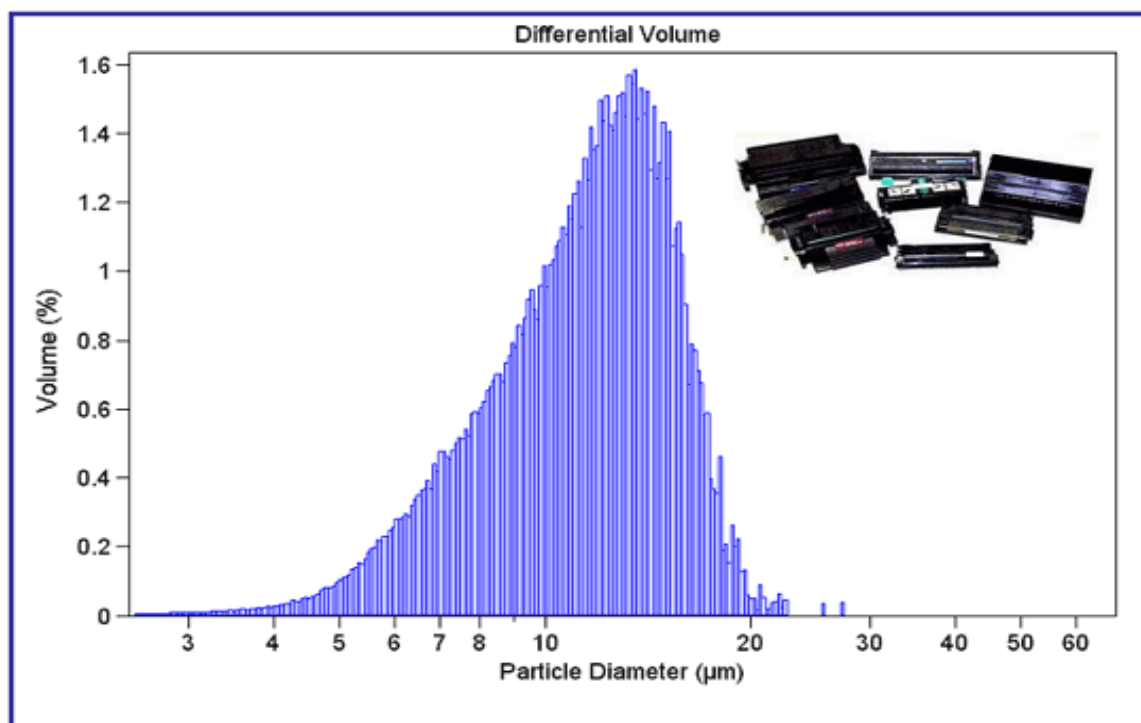


図1. 複写機用トナーの粒度分布(出典:ベックマンコールター社 HP)

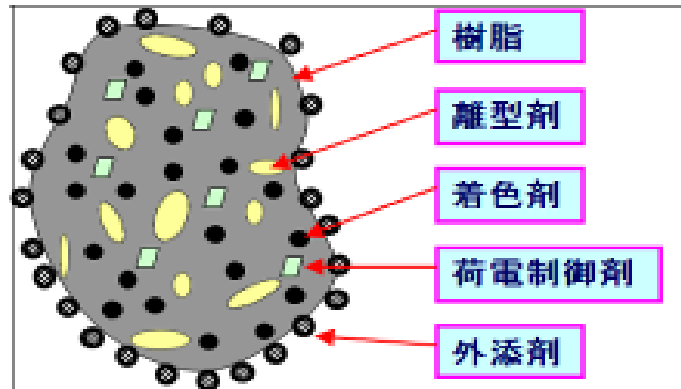


図2. 複写機用トナーの構造

4. コピー印刷機使用や印刷物への接触によってトナー粒子にばく露する可能性

一方、コピー印刷機の使用や印刷物への接触によって一般市民がトナー粒子にばく露するのではないかとの懸念に関しては、その懸念がないことを示す次の知見がある。

(1) コピー印刷機作動中にトナー中の固体成分の飛散がないことを確認した研究

- ①BITKOM(※1)がスポンサーとなってドイツブラウンホーファー研究機構(※2)が実施した「Measurement and characterization of UFP emissions from hardcopy devices in operation (作動中ハードコピー装置からの超微細粒子放出の測定及び特性分析)」(※3)と題する研究がなされている

※1: Bundesverband Informationswirtschaft, Telekommunikation und neue Medien e.V.
SIEMENS や Deutsche Telekom などドイツ主要情報通信企業 1,300 社余が参画する産業団体「情報経済・通信・新メディア連盟」。

※2: 1949年にドイツ政府・バイエルン州政府・学会・産業界が創設。ドイツ全土に56の研究所、米国に6の研究センター、アジアに3の研究センター(内1は日本)を有する。事業資金は、ドイツ連邦政府、各州政府、産業界から得ている。

※3:

http://www.wki.fraunhofer.de/content/dam/wki/de/documents/extras/BITKOM_Final%20Report_January_2011_Abstract_print.pdf で概要の閲覧可能。

また、Final版の本文は、ハノーファー大学図書館で閲覧可能。

- ②この研究では、レーザープリンターから室内空気を汚染する浮遊粒子物質が排出されるとの認識の下に、レーザープリンターから排出される粒子に関する試験・計測手順を確立すると共に、その手順に基づいて超微細粒子の粒子数濃度計測や成分分析を行っている。
- ③その背景として、ドイツには世界初のエコラベル制度であるブルーエンジェルラベル制度があり、コピー機・プリンターのメーカーは自社製品へのラベル取得に熱心であることが上げられる。

コピー印刷機等にブルーエンジェルラベルを取得しようとする場合は、揮発性有機化合物、オゾン、重量ベースの粉じん放出等が基準値を満足する必要がある。一方、放出があると見られている超微細粒子は、重量ベースで計測することができないため、上記研究で

は粒子数濃度を計測して、それを基に重量ベースの粒子濃度を計算値として得る手順を提案している。

- ④この研究では参加した機器メーカー13社の装置 について、装置稼働に伴う超微細粒子の排出数や粒子径分布を「TSI社(※4)モデル3091高速モビリティパーティクルサイザー(FMPS)スペクトロメータ」を使用して計測した。この装置を使用すれば、1秒間隔で5.6～560nmの範囲の粒子個数濃度や粒子径分布を測定することができる。

※4: TSI社。1961年に米国ミネソタ州に創設された計測機器メーカー。

この測定の結果に基づいて、印刷のためにレーザープリンターを30分間(10分間、3回)稼働させた場合に放出されたと考えられる超微細粒子の総数が計算によって求められている。計算結果では、計測対象とした16種類のプリンターで排出された超微細粒子(揮発成分と非揮発成分を含む)の総数は、全機種で10の11～12乗個程度(1000億個～1兆個程度)となった。

問題は、これがトナーやそれに由来する物質なのか、また、工業ナノ物質を含むのかである。この点に関しては、超微細粒子を含んでいる排ガスをサーモデニューダー(※5)で処理した上で粒子計測器で分析した結果が示されている。

この分析で使用された粒子計測器は「TSI社モデル3080走査式モビリティパーティクルサイザー(SMPS)」で、この装置を使用すれば、7～200nmの大きさの粒子を、検出感度1個/立方センチメートルで検出できる(※6)。

※5: 粒子状物質(液滴又は固体粒子)を含む試料ガスを加熱して、揮発する成分を除去する装置。

排ガス中に含まれている超微細粒子中にカーボンブラックやナノシリカのような非揮発成分が含まれている場合は、サーモデニューダーの後の工程に設置された粒子計測器で検出される。一方、超微細粒子が工業ナノ物質ではない通常の化学物質である場合は加熱により揮発するので粒子計測器では検出されないこととなる。

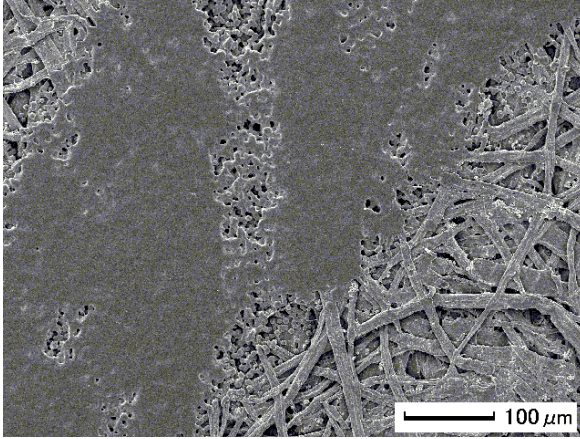
※6: http://www.t-dylec.net/products/tsi/tsi_3936.html による。

この分析の結果では、カーボンブラックやナノシリカのような非揮発性の「固体」成分は検出されなかった。

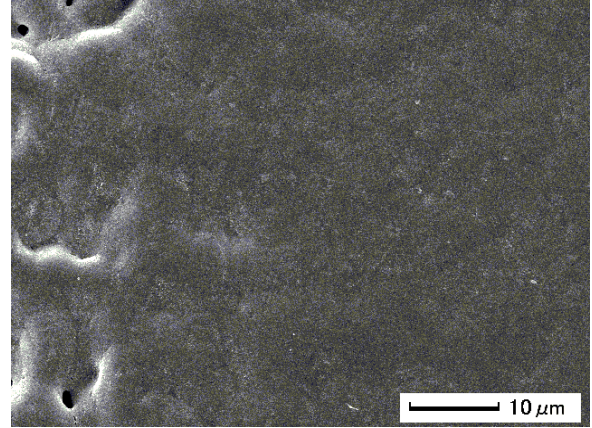
- ⑤一方、超微細粒子中の揮発性成分は、ガスクロマトグラフ/質量分析等によって、プリンター中で潤滑剤として用いられている有機シリコン化合物、プリンター材料のプラスチック可塑剤として用いられているカルボン酸エステル類等であることが確認されている。

(2) コピー印刷面の詳細分析結果

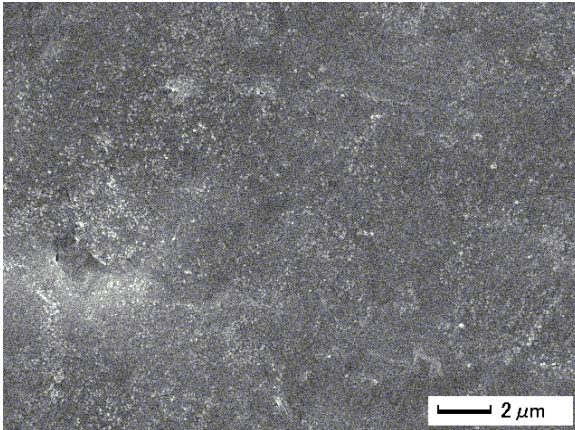
- ①写真1はコピー印刷紙面を200倍に、写真2は2000倍に、写真3は6000倍に、拡大した走査型電子顕微鏡写真である。トナーが融着して塗膜状になっていることが確認できる。



【写真1:200倍】

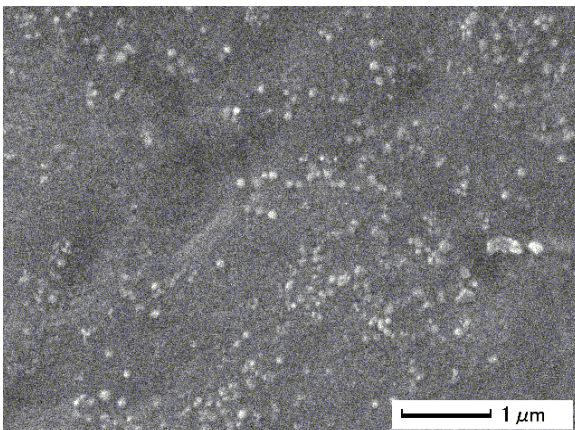


【写真2:2000倍】

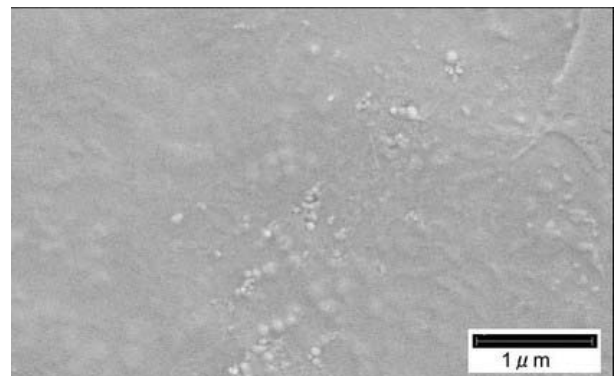


【写真3:6000倍】

- ②写真4(走査型電子顕微鏡写真。倍率20000倍)では白い斑点が見られ、これがトナーの外添剤として使用されているナノシリカ等である。写真4では、トナー粒子の主成分であるプラスチック樹脂と外添剤とのコントラストが強く出るように撮影しているため外添剤が浮き出しているように見えるが、通常のコントラストで撮影した写真5(走査型電子顕微鏡写真。倍率20000倍)では、外添剤がプラスチック樹脂に埋没・接着していることが確認できる。



【写真4:20000倍】



【写真5:20000倍】

5. トナーカートリッジの廃棄・リサイクル状況

トナーカートリッジについては、各メーカーがリサイクルプログラムを策定し、回収した使用済みトナーカートリッジに関しては、環境中に廃棄されないように、リサイクルや処理を行っている。

リスク評価WGの中間まとめ(案)

1. 国内外のナノ物質のリスク管理への取組み
2. 本WGの検討範囲について
 - (1)対象とするナノ物質
 - (2)労働安全分野・医薬品/食品分野は対象外
 - (2)環境動植物への影響は対象外
3. ナノ物質の有害性について
 - (1)ナノ物質特有/共通の有害性はあるか
 - (2)物質による違いはあるか—溶解性/形状
 - (3)その他の考慮事項—ナノ物質の定義/試験法におけるメトリクス/粒子凝集等
4. ナノ物質が使用された製品の現状
 - (1)ナノ物質を含有する製品に着目する理由
 - (2)ナノ粒子を使用した製品の現状
5. いくつかの製品のばく露評価等の試行(ケーススタディ)
 - (1)ばく露可能性の観点からの製品の類型分類
 - (2)ケーススタディの結果
 - ①工業ナノ物質を含有し、最終製品が常温で液体、又は、流動体(ゲル状、粉体等)であるもの
 - (ア)プリントエレクトロニクス用インク(ナノ銀)
 - (イ)室内用抗菌・消臭スプレー(ナノ銀)
 - (ウ)塗料(二酸化チタン、シリカ、CB)
 - (エ)印刷インク(酸化亜鉛、CB、シリカ)
 - (オ)エンジンオイル添加剤(フラーレン)
 - ②工業ナノ物質を含有するが、最終製品が常温で固体状態、又は、固有の形状を持つ成型品であるもの
 - (ア)タイヤ(CB、シリカ)
 - (イ)コンポジット(CNT)
 - (ウ)リチウム電池電極(CNT)
 - (エ)トナー(CB、シリカ)
6. ケーススタディの結果から示唆されるリスク管理の進め方