

第3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

<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

第 2 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2月24日(金) 15:00~17:00

場 所: 柳屋ビル 地下1階 A会議室

議 題: (1) 前回議事の確認

(2) 前回WGで出された論点について

(3) 暴露可能性のケーススタディの進め方について

(4) 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
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
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
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
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

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 24名

<配付資料>

資料1 リスク評価ワーキンググループ委員名簿
資料2 第1回リスク評価ワーキンググループ議事要旨(案)
資料3 ケーススタディでの検討事項(案)
資料4 ナノ物質が含有されている工業製品の使用状況
資料5 ナノ物質使用製品分類

資料6 リスク評価WGの検討課題(案)

参考資料1 第1回リスク評価ワーキンググループでの委員質問に対する回答

参考資料2 ナノ物質をコーティングした製品例について

参考資料3 粉体塗装について

参考資料4 第1回リスク評価WGで出された論点について(案)

議事要旨:

ナノ物質のケーススタディについて、以下の議論が行われた。

1. 本WGの目的がはっきりしない。リスク評価をこのWGで行うのか。

このWGで何をすべきか、第1回WGで事務局の作成した論点メモをもとに論議した。論点メモを委員からの意見を聞きながら、事務局でまとめ、今回再度提示したが、まだ委員の意見を集めているところであるため、委員からのご意見を踏まえ、新たな論点メモを作る。論点メモは今後も委員の意見を入れていく予定。

一般論としてはリスク評価の結論を出すことは難しいかもしれないが、具体的な事例を用いてリスクの共通認識を持てるようにしたい。

2. ケーススタディではこのWGでリスク評価までやるのか。

事務局で暴露を中心に、文献情報、海外機関や工業会からの情報を集める。有害性情報は確定的なものとなるか分からないが、可能な範囲でリスク評価を行うことになる。

3. ケーススタディの範囲は

ヒトに意図的に投与・塗布する医薬品、化粧品には薬事法が適用されており、また、安全性評価も固有の極めて専門的なものであることから、それとは別に本ワーキンググループで独自の評価は行うことはしないが、安全性評価、規制等の国際動向は整理して情報提供する。労働作業現場は厚労省が別途検討しているので除く。環境中における工業ナノ物質の濃度やリスクの評価は原則として対象としないが、工業ナノ物質含有製品の使用によるナノ物質の環境への放出については一部評価する。

4. 対象ナノ物質

優先度が高いナノ物質等はナノ銀(抗菌スプレー)、カーボンブラック(タイヤ)、ナノシリカ(シリコーンゴム)、MWCNT(トレイ)、二酸化チタン(光触媒繊維)である。

フラーレンは対象からはずさないが優先度は低い。

また、光触媒塗料やプラスチックフィルムの劣化、ナノダイヤモンド、についての関心が表明された。

最後に武林「ナノ物質の管理に関する検討会」座長より、ケーススタディをやって何ができて、何ができないかをはっきりさせたい。また、ケーススタディだけでなく、リスク評価についてももう一度整理をしたい、との発言があった。

5. 次回のWG開催日

3月28日(水) 10-12時 経済産業省別館会議室(1020号室)にて開催する。

ケーススタディのイメージ(案)

1. 基本方針

(1) 我が国で製造が確認されている【別紙】のナノ物質を含有する製品の中で、製品の態様にかんがみて一般市民がナノ物質に暴露する可能性が想定される「混合物であって、人体に意図的に塗布又は投与されないもの」の列に記載した製品に重点をおいて、①想定される暴露の経路・程度を文献等の公表されている情報及び可能な範囲で実測による情報に基づいて評価し、②更に利用できる有害性情報がある場合はヒトの健康に対するリスクについて簡易評価を試みる。

(2) 原則的には以下の項目に即した内容(第2回WGで審議)を評価の対象とする製品毎に記述する(ただし、製品によっては一部の項目のみとなることもあり得る)。

① ナノ物質が含まれる製品の整理

- ・どのようなナノ物質がどのように使用されているのかに関して具体的に整理する。
- ・特に暴露の評価との関係でナノ物質が製品中で実際にどのような状態で存在しているかを可能な限り明らかにする。

② ナノ物質が含まれる製品の利用時におけるナノ物質の離脱可能性

- ・ナノ物質が含まれている製品の利用時においてナノ物質が離脱して、ヒトが摂取したり、環境中に放出されたりする可能性がどの程度あるかに関して文献情報(及び可能な場合は実測データ)により推定する。
- ・リスクの簡易評価を行う場合は当該推定値を毒性試験結果等に基づく基準値と比較することになるので、暴露評価に当たっては当該推定値の表現単位が基準値と比較可能となるように留意する。

③ ナノ物質の簡易リスク評価の考え方

- ・上記②で得られるナノ物質離脱推定量を経口投与毒性試験、吸入暴露毒性試験等の結果と比較することなどにより、ヒトの健康へのリスクの程度について簡易評価を行う。

④ 類似の製品に係る暴露・リスクの評価、規制等の国際動向

2. 工業製品毎のケーススタディのポイント

ここでは工業ナノ物質を第1回WGでの議論を踏まえて溶解性微粒子、不溶性微粒子、不溶性繊維状微粒子と分類してケーススタディのポイントを整理した。

(1) ナノ銀

ナノ銀の主要用途は、①殺菌・消臭剤用及び②プリントエレクトロニクス用のナノ

銀インク用である。

①殺菌・消臭剤

(ア)殺菌・消臭剤としては、ナノ銀を数十 ppm 程度まで含有する室内用の殺菌・消臭剤が実用化されている。一方、米国で昨年末に連邦殺虫剤・殺菌剤・殺鼠剤法に基づくナノ銀含有薬剤の登録がなされた際に、繊維用の殺菌・消臭剤以外の用途では登録が見送られたこと、繊維用薬剤に係るヒト健康へのリスク評価書が公表されていることを踏まえて、当該室内用殺菌・消臭剤に関する暴露評価を行うと共にヒト健康リスクの簡易評価を行う。

②プリントエレクトロニクス用ナノ銀インク

(ア)集積回路に極細の導線を入れるために、ナノ銀のインクを使用するプリント技術が有望視されている。このインクで基盤に印刷された配線図を熱処理するとナノ銀が融着して、極細の銀被膜となり導線として機能する。ナノ銀は粒子が微細であることから100℃超程度の低温でも融着するため、プラスチック製の基盤にも配線することができ、シート状のフレキシブルな基盤への活用等が期待されている。

(イ)この用途については、暴露評価の観点からナノ銀粒子が融着したあとはナノ銀粒子がほとんど残っていないことを電子顕微鏡写真等によって検証する。

(2)酸化亜鉛

上記1. (1)の通り、塗料・インクに関する評価の一環として暴露評価を行う。

また、酸化亜鉛の用途の大半は化粧品用であるので、後述の二酸化チタンと同様に化粧品における含有率・存在状態等の実情、国内外における化粧品に係る法令制度、安全性評価事例等を整理する。

(3)カーボンブラック

①塗料・インク・トナー

上記1. (1)の通り塗料・インク・トナーに関して暴露評価を中心とする評価を行う。なお、塗料・インクについては、塗装・印刷後の塗装面・印刷面の状態、トナーについてはトナー粒子に使用されているカーボンブラックの存在状態やコピー印刷後の印刷面の状態に留意する。

②タイヤ

工業ナノ物質の太宗を占めるカーボンブラックの75%の用途がタイヤであることを考慮し、特に暴露評価の観点からタイヤ粉じんの内容等に関する知見を整理する。

(4)フラーレン

上記1. (1)の通りエンジンオイル・潤滑剤に関して評価を行う。

(5)二酸化チタン

①光触媒含有塗料

(ア)塗料は一般に、塗膜を形成する樹脂に溶剤、顔料、光触媒等の副材料が

混合されている状態で製品となっているが、塗装後は乾燥して塗膜となるので、工業ナノ材料が含有されている場合は塗膜中に埋没した状態で存在している。(塗膜の暑さは数百ミクロン程度となるので工業ナノ材料の粒子径が数十～100ナノメートルであるとすれば、塗膜の厚さはその数百～1000倍程度である。)したがって、塗膜の劣化がなければ、含有されている工業ナノ材料の遊離は塗膜表面に存在する粒子に限定されて含有率の数百～1000分の一程度と僅少であると考えられるが、塗膜が劣化する場合は、遊離量が大幅に増加することも考えられる。したがって、塗膜の強度や劣化の進行具合を考慮して暴露を評価することが適切と考えられる。

(イ)工業ナノ材料を含有している塗料としては、大別すると自動車用塗料と建造物用塗料に二分される。

(ウ)これらの内、自動車用塗料については工業ナノ材料を含む塗膜層の表面に更に堅牢なコーティング剤が塗布されており屋外での長期に亘る自動車使用によっても塗装の劣化・剥離がほとんど見られない。

(エ)一方、建造物用の塗装は、自動車塗装とは違って最表層にコーティングがなされているわけではなく、塗膜層が外部環境に晒され、紫外線・雨水による劣化はもとより、光触媒を含有する場合はその活性によって塗膜層が一層劣化しやすい。こうしたことから、塗料の中でも工業ナノ材料が遊離/飛散することが考えられるのは光触媒である工業ナノ材料(=二酸化チタン)を含有する塗料であると考えられる。

(オ)以上を考慮し、塗料に関しては、工業ナノ材料である光触媒(二酸化チタン)を含有する代表的な塗料に関して、10年間程度以上の時間経過による劣化状況を文献情報に基づいて考慮し、また、必要な場合は10年間程度以上経過後の塗膜劣化による工業ナノ材料の遊離状況を試験により検証しつつ暴露評価を行い、ヒト健康へのリスクを簡易に評価することについて検討を進める。

(カ)なお、塗料使用時における人体付着に起因するリスク関しても可能な範囲で簡易評価を行うことについて検討を進める。

②化粧品

(ア)二酸化チタンや酸化亜鉛は、紫外線遮断効果、色(透明)、使用感の良さ等からサンスクリーン等の化粧品に添加されている。

(イ)本ケーススタディにおいては、二酸化チタン等の化粧品における含有率・存在状態等の実情、国内外における化粧品に係る法令制度、安全性評価事例等を整理する。

(6)シリカ(非結晶質ナノシリカ)

上記1.(1)の通り、塗料・インクに関する評価の一環として暴露評価を行う。

(7)カーボンナノチューブ

①半導体トレー

- (ア)工場内や工場間の半導体の運搬に使用され半導体トレーは、一般にCNTを予め含有させた樹脂を成型して製造される。
- (イ)したがって、先ず原料であるCNT含有樹脂からのCNTの遊離に関する情報を収集して暴露評価を行い、次にその遊離量とNEDOプロジェクトで得られたCNTの許容暴露濃度等とを比較してリスクの程度を簡易に評価する(例えば遊離した全量が作業従事者に吸入されるワーストケースを仮定)。

②コンポジット(CNT含有樹脂)

- (ア)CNTを含有するコンポジットは半導体トレー以外にも使用されることが考えられる。
- (イ)このため、コンポジットを試験片として摩耗・劣化試験をした場合のCNT放出に関する文献情報に基づいて暴露評価を行い、それを踏まえてリスクの簡易評価を行う。

③その他

CNT含有リチウム電池電極、CNT使用太陽電池等についても製品、工業ナノ材料存在状態等を具体的に記述する。

CNTについては、現時点の実績又は今後数年間の見込みとして上記1(1)の「混合物であって、人体に意図的に塗布又は投与されない製品」に該当する用途がないと考えられるが、他にケーススタディの対象とすべき用途があるか？

(8)その他:ナノダイヤ(中西委員からのご指摘に関連する情報)

- (ア)酸素欠乏型混合爆薬(TNT火薬等)を爆射させて得た爆射煤(人工ダイヤモンド核を非ダイヤモンド構造の炭素系副生成物と各種官能基(COOH、OH、C=O、等)が被覆している)を塩酸洗浄、解砕処理により一次粒径数nm、凝集体粒径20~200nm程度のナノダイヤを得る。
- (イ)現時点においては用途開発研究中であり、本年秋以降開発研究用のサンプルの安定供給に向けて一貫生産体制を強化する予定。
- (ウ)今後数年から10年程度の間想定される用途は、研磨、潤滑、表面改質、電子デバイス等産業用途である。供給数量は数百kg/年程度と推定される。
- (エ)なお、本年1月25日に、アラバマ大学・ナノスケール物質・バイオインテグレーションセンター(Center for Nanoscale Materials and Biointegration (CNMB), University of Alabama at Birmingham: CNMBは2006年に、ナノ・スケール物質及びナノ構造とそれらのバイオ医療分野への応用と融合を研究する目的で、世界でも最先端の学際的研究と学生のトレーニングセンターとしてアラバマ大学内に設立された。ホームページ<http://www.uab.edu/cnmb/>)の研究者グループが米国・国立衛生研究所(NIH)から資金を得た研究の成果として、人工関節

を強化するため、表面を覆うコーティングに使用されたナノ・ダイヤモンドは、磨耗などによるナノ・ダイヤモンド層が体内に入った場合でも炎症をひきおこさないことを、医療用生体適合材料(バイオマテリアル)専門の国際学術誌、アクタ・バイオマテリアリア(Acta Biomaterialia)に発表している。

ナノ物質使用製品分類

			製品				
			成型品		混合物		
			消費者が接する部分にナノ物質が使われているもの	消費者が接する部分にはナノ物質が使われていないもの	人体に意図的に塗布又は投与されないもの	人体に意図的に塗布又は投与されるもの	
ナノ物質	溶解性微粒子	ナノ銀	抗菌プラスチック	プリント基板配線用インク	消臭、抗菌スプレー等(室内用)	消臭、抗菌スプレー等(人体用)	
		酸化亜鉛			塗料、インク	化粧品(UVカット機能付与)	
	不溶性微粒子	カーボンブラック	タイヤ、ゴム製品			塗料、インク、トナー	
		フラーレン	ラケット、電子部品△			エンジンオイル、潤滑剤	医薬品(診断薬)△ 化粧品
		二酸化チタン	光触媒製品(タイル、まな板、繊維製品等)	工業触媒(ハニカム構造等の表面コーティング)		塗料、トナー、 消臭、抗菌スプレー等(室内用)	化粧品(UVカット機能付与)
		シリカ	各種シリコン製品(パッキン、シーリング、キッチン用品等) 吸収性ポリマー	半導体研磨剤		塗料、インク	パーソナルケア製品(制汗剤、歯磨き粉等)
	不溶性・繊維状微粒子	カーボンナノチューブ	タッチパネルディスプレイ△ ラケット	電子部品搬送用導電性トレイ、 リチウムイオン電池電極添加剤			医薬品(DDS)△

△開発中

ナノ物質に関する暴露情報整理表

ナノ物質名	製品/半製品名	出典(報告書/文献)	暴露情報		
			暴露シナリオ	試験方法/文献調査	実測データ/推定結果
カーボンナノチューブ	コンポジット	BASF論文: Wohllebenら; Small, 7(16) 2384-2395(2011)	・DIYを想定したやすりがけ ・紫外線照射による耐候性	・ホリオキシメチレン(POM) + CNTs < 5wt%	・通常使用状態では、CNTs放出を検出せず ・やすりがけ; CNTs放出を不検出 ・UV照射; CNTsは分解を促進、露出した絡まったCNTs(必ずしも放出されず)は10 μg/cm ² /年
		NISTの研究: NanoSafe2010 Nguyenら; J. Physics: Conf. Series 304 (2011)	紫外線照射	CNTをエポキシ樹脂でナノコンポジット化	MWCNTは光劣化を安定化する方向に作用し、また表面でネットワークを形成しているため、放出されにくい
カーボンブラック	タイヤ	WBCSD: TRWP世界サンプリング報告書	摩耗による放出 (PM ₁₀)	環境測定	仏・米・日の都市部河川流域の道路付近でサンプリング。 空気中平均濃度0.080 μg/m ³ 、ほかに土壌、河川堆積物中の有機炭素を測定している。
二酸化チタン	塗料	CEAの研究: NanoSafe2010 Gaborieaurら	塗料の摩耗による放出	湿式及び乾式摩耗試験	30nmの一次粒子は放出されず、小さいものでも100nm以上の塗料に埋め込まれた粒子が検出された。
	光触媒塗料	Hsuら; J. Nanoparticle Rsrch 9 (2007)	太陽光、風、人体接触をシミュレートしたナノ粒子放出実験	木板、PETフィルムへのTiO ₂ スプレーおよびタイルへの光触媒塗装材を密閉容器中で粒子の放出挙動を実験。	紫外線照射20~30分でナノ粒子放出が起こる。ゴムナイフでこすると粒子放出量増加。蛍光灯下では放出量微量。
酸化亜鉛	塗料	Vorbaurら, Aerosol Science 40(2009)209-217	塗料の摩耗による放出	Taber Abraserによる摩耗試験	酸化亜鉛単独の放出はなく(<100nm粒子数はSMPS測定限界以下)、TEM像でも酸化亜鉛は摩耗粒子中に埋め込まれたまま留まっていた。
ナノシリカ	コンポジット	BASF論文: Wohllebenら; Small, 7(16) 2384-2395(2011)	・DIYを想定したやすりがけ ・紫外線照射による耐候性	ポリアミド(PA)+シリカ4wt%	やすりがけ、UV照射ともシリカ放出を検出せず シリカは樹脂に埋まった状態
		NISTの研究: NanoSafe2010 Nguyenら; J. Physics: Conf. Series 304 (2011)	紫外線照射	シリカをエポキシ樹脂でナノコンポジット化	シリカは劣化を促進し、さらに表面に集積し、放出される
ナノ銀	抗菌繊維 (HeiQ社製抗菌剤)	Geranioら, Env. Sci. and Tech. 43,8113-8118(2009)	水への溶出(イオン)および放出(粒子)衣類等の経皮暴露は、生理的温度で、生体液(汗、唾液を模擬)での溶出を本来調べるべきであるが、Geranioらの試験条件はそれより積極的であった。	AGS-20(Hei-Q社製抗菌剤)は、1 μmアモルファスSiO ₂ 上に1~10nm銀粒子を焼結させたもの。放出実験条件は、1)洗剤を含むpH10水に浸漬・攪拌150分、2)1回機械洗い(ISO退色性試験)	練り込みに比べると表面コーティングの方が銀を放出し易い。1回以上の洗濯で着用には問題なさそうであるが、(米国EPAは)環境への意に沿わないリスクの可能性を低くすることを製品の条件付登録期間中にきめることができる。

CNT含有樹脂の摩耗・劣化による粒子排出と有害性実験

(半)製品名/ ナノ物質使用 の効果	使用ナノ物 質/製品中 の存在状態	摩耗等による粒子排出とナノ物質離脱の評価		有害性データ/ 暴露量推定
		暴露シナリオ/試験方法	試験結果	
ナノコンポジット(ナノ物質を含有する樹脂) 機械的強度、電気伝導度、熱伝導度の向上	カーボンナノチューブ (Nanocyl NC 7000)を熱可塑性樹脂POM(ポリアセタール)中に分散、5%以下(押出機で溶融した樹脂とCNTを混和させる)紫外線安定剤やCNT相溶化剤を使用しない。	・サンドペーパーによる摩耗試験(DIYでの加工を想定)を実施。 ・回転盤上に試験片を固定してサンドペーパー(仕様 K114F、グレインサイズ P320 アルミナ)で研磨し、発生した粉じん粒子をメンブランフィルターで捕集・分析。放出粒子を含むエアロゾルをSMPS(走査型移動度粒径測定器)で測定。	・研磨で発生する粉じん粒子は、10~100 μm の大きさが大部分。粒子の質量平均の大きさは 20 μm 以上である。 ・CNT 有り、無しともに、0.1 μm 以下は AUC 検出限界 60ppm 以下。結果的に、ナノファイラー(=CNT)は不検出。 ・発生する粉末の表層の CNT 濃度は、コンポジットと同程度の値である。 ・粉末の発生量は不規則で、エアロゾルの濃度のバラツキが大きく、定量化できなかった。	・研磨粉じんから 10 μm 以下の吸入粒子(respirable particles)を分級して安全性試験に使用。ラット血清アルブミン(RSA、25mg/ml)溶液に分散し、大きな粒子を遠心分離除去した。 ・雄の Wister ラットへ試験懸濁液 500 μL を単回気管注入し、3 日後、3 週間後に、病理組織観察、BALF 試験、血液検査を行った。 ・POM(ポリアセタール)とCNT含有POMで、両者とも肺と縦隔リンパ節において軽い炎症が病理組織学的に観察されたが、一時的なものであり、また、両者で差が見られなかった。
		・通常の機械的使用の暴露シナリオとしてよく使用される テーバー摩耗試験機(Taber Abraser) による摩耗試験を実施。	・摩耗粉じん粒子の粒径は、14~820nm(空気力学径は殆どが 200 nm 以下)で、数濃度は 4000~10000 個/cm ³ 。(クリーンチャンバー内/バックグラウンドは 1500~4000 個/cm ³) ナノファイラーの有無は殆ど影響が無い。少量のためナノファイラーが出たのか出なかったのかは、確認できなかった。	・この試験による摩耗粉じんは微量だったため、暴露量の推定や安全性試験は実施できなかった。
		・紫外線安定剤を添加していないCNT含有POMを用いて 紫外線照射試験 を行い、POMの劣化(「チョーキング」)によるファイラー(=CNT)の露出・飛散を評価した。	・この試験ではポリマーがダメージ受け、コンポジットの表面でポリマーが徐々に消失し、CNTが表面に露出する。(SIMS(二次イオン質量分析)解析で確認。) 屋外 9ヶ月後の条件の下でポリマーが 3±1 μm 消失。このダメージにより露出するCNTは 10 μg/cm ² ・年に該当する。露出したCNTは超音波処理を行っても容易に放出されないが(水中で1時間処理しても確認できなかった)、ワーストケースのヒトによる摂取量を推定すると右に記したとおりとなる。	・CNTの露出量 10 μg/cm ² ・年 が全量経口摂取されると仮定→CNT含有樹脂製の部品(表面積 10cm ²)を素手で週 40 時間扱い手に付着したCNTを全量経口摂取すると仮定; 0.0238 mg/年(1.09pg/kg 体重・日)の摂取量。

情報源: W. Wohlleben et al.; Small, 7(16) 2384-2395(2011) DOI: 10.1002/smll.201002054

ポリマーナノ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

T. Nguyen et al. (NIST), J. Physics: Conf. Series 304 (2011)

NIST の Nguyen らは、コンポジットとしてポリマー樹脂に添加され、強度、導電性、耐熱性などの特性を向上させるナノ粒子が、使用される間に樹脂が劣化していく過程で、どのような挙動を示すか調査した。試験として、樹脂の主要な劣化機構である紫外線劣化の加速試験を行った。

1. 使用材料

アミンキュアエポキシ樹脂(繊維強化複合素材、コーティング、接着剤等に一般的に使用される。)+

- a) 多層カーボンナノチューブ(MWCNT)(同じ樹脂に予め分散されたもの) 0.72%
 - または、
 - b) ナノシリカ(7nm) 5%
- (両ナノ粒子のメーカーは示されず)

2. 試験装置

NIST SPHERE(高エネルギー照射暴露による光劣化シミュレーション装置)を使用。



- ・8800W の紫外線(22 個の“太陽”)
- ・95%の均一暴露
- ・温度湿度コントロール

・実験

25mm × 25mm、
厚さ約 150 μm の
試験片
480W/m²
295~400nm
温度 50°C
湿度 75%

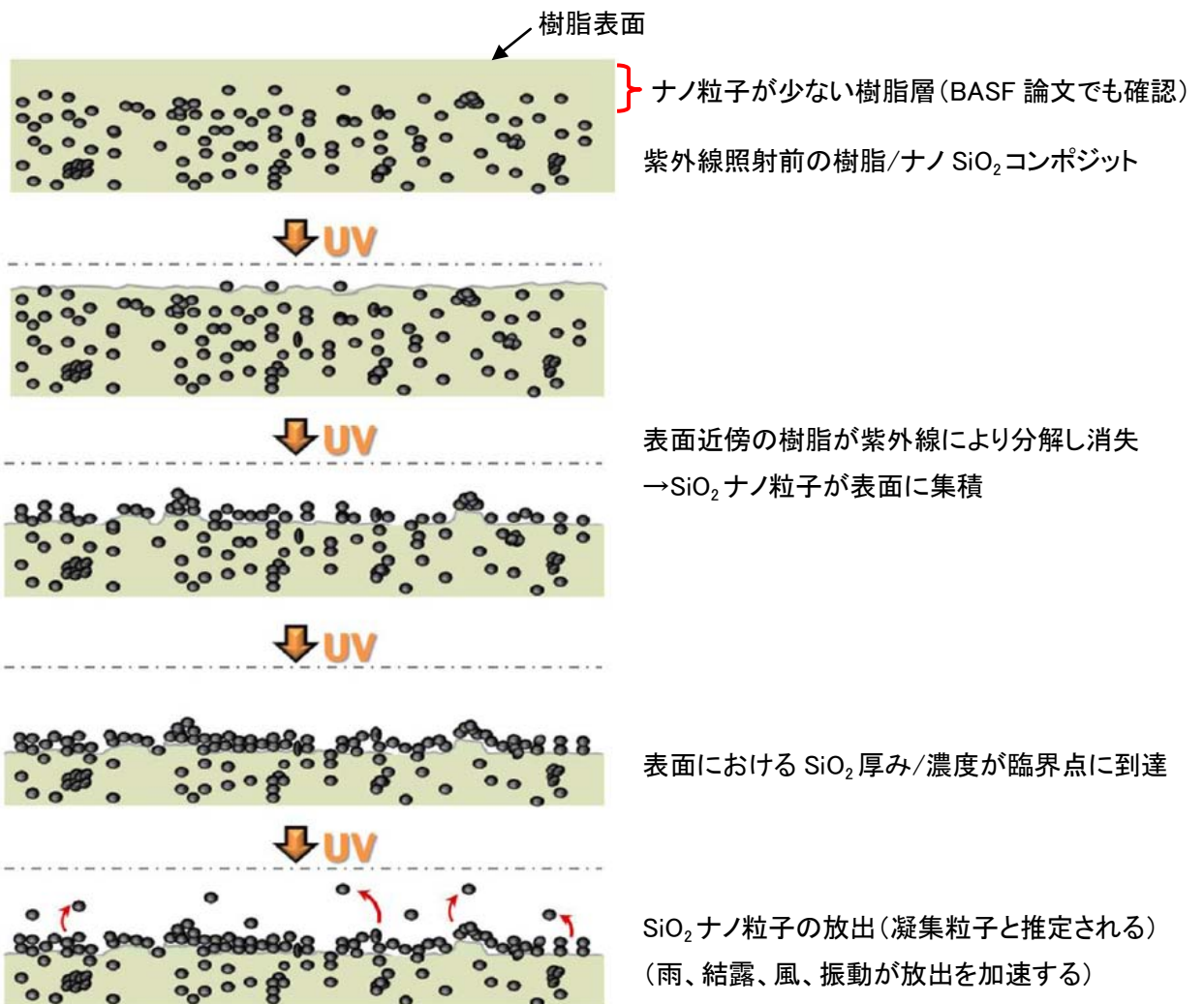
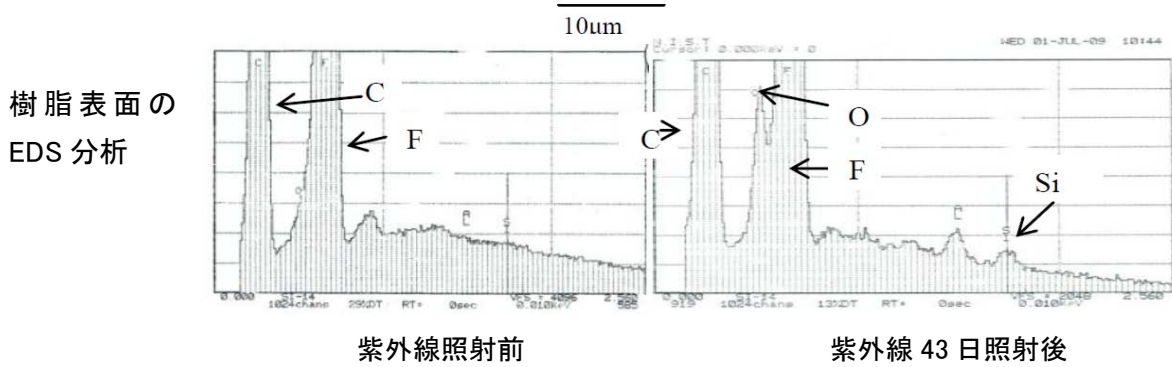
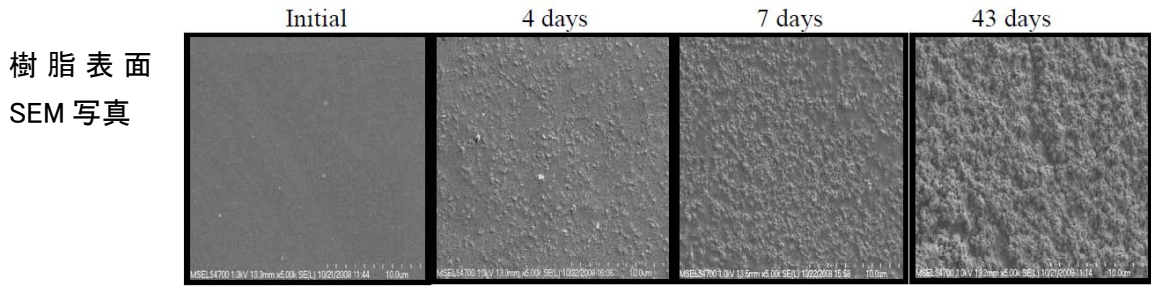


3. 実験結果

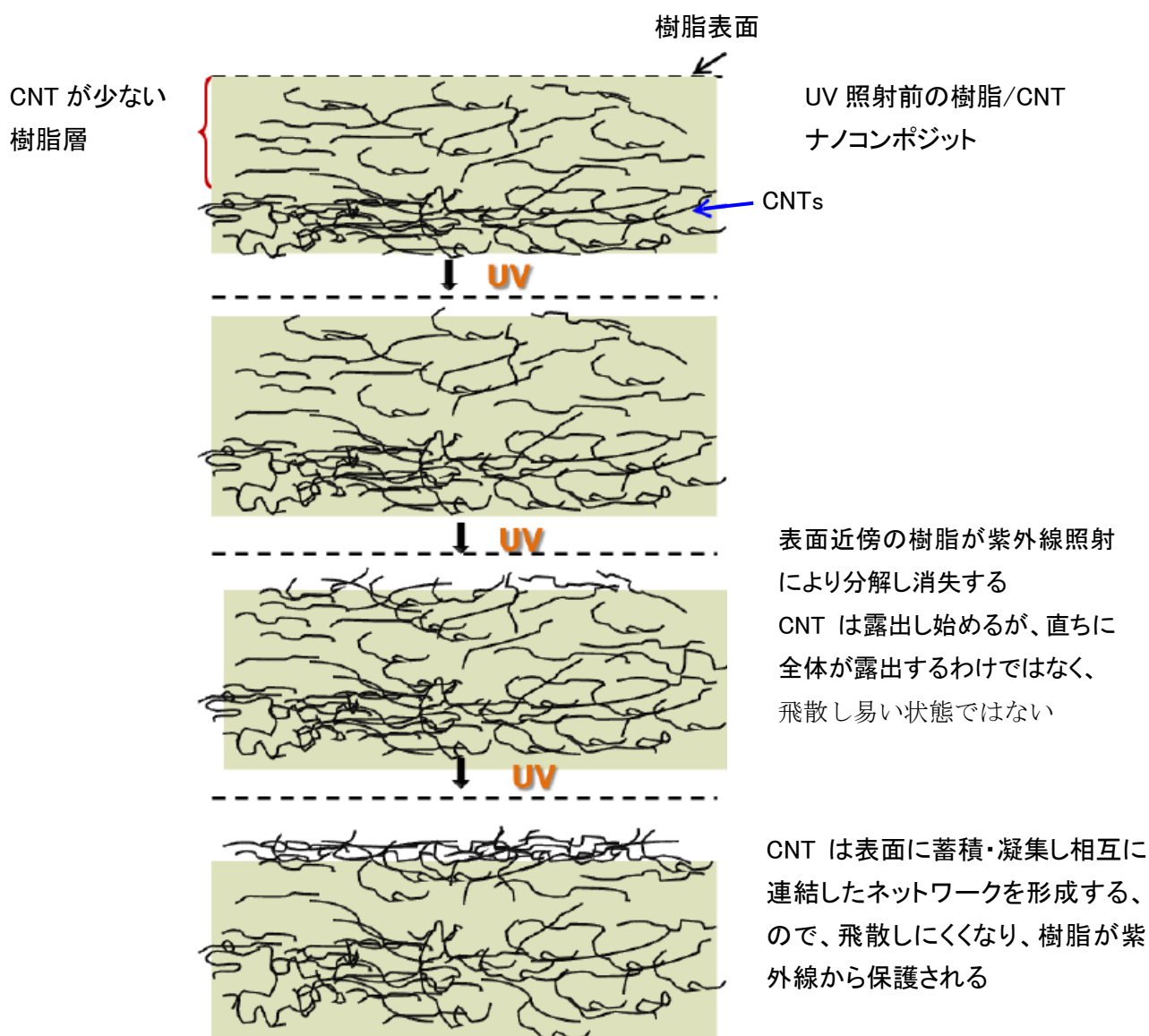
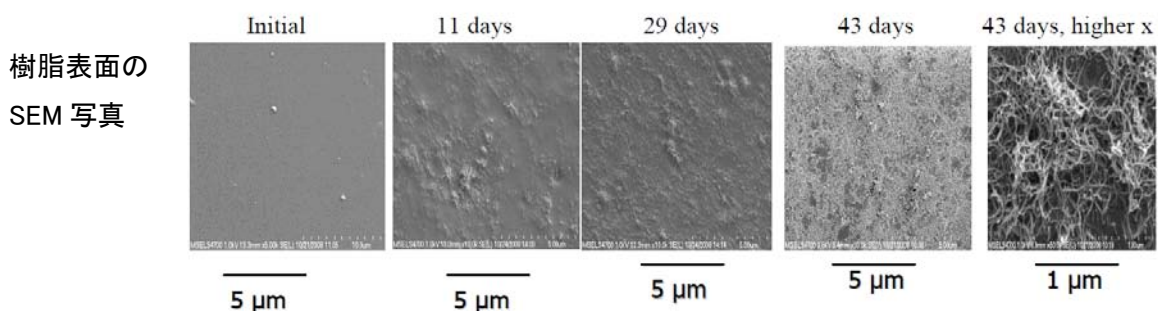
43 日後の質量ロス	フィラーなし	2.4 ± 0.27%
	MWCNT	1.3 ± 0.30%
	ナノシリカ	4.0 ± 0.95%

紫外線による劣化は樹脂によって大きく異なる。エポキシ樹脂の耐劣化性は中程度(4 ページの表参照)であるが、シリカは劣化を加速し、CNT は抑制する。

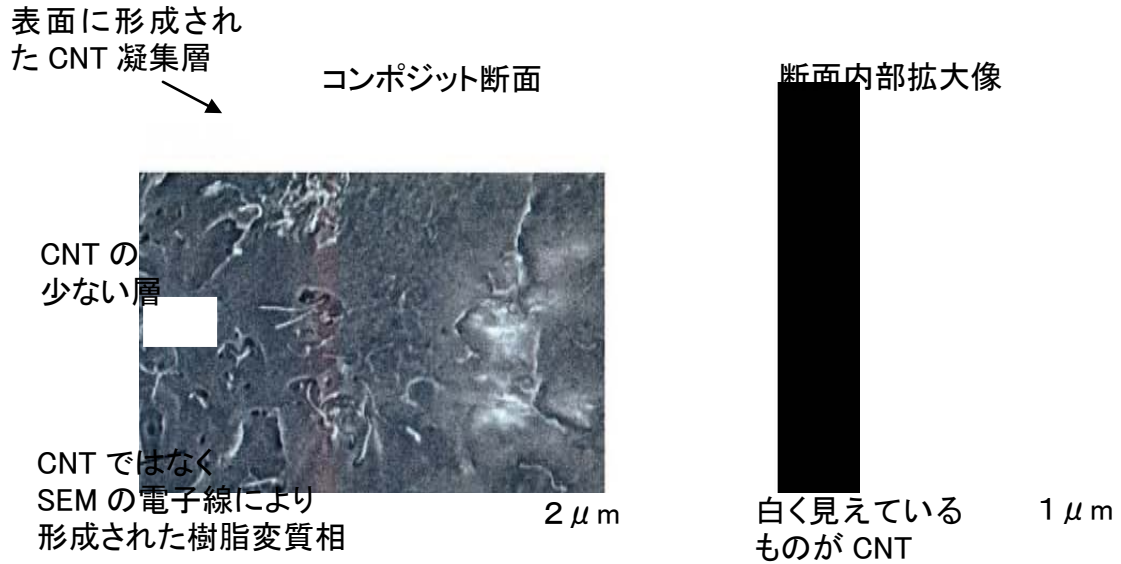
4. 樹脂の紫外線照射劣化による含有 SiO₂ 粒子の放出



5. 樹脂の紫外線照射劣化時の CNT の挙動



紫外線43日照射後の CNT コンポジット断面



プラスチック材料の耐候性比較 (おおよその傾向性)

分類	樹脂名	耐候性
フッ素系	フッ素樹脂 (PTFE)、フッ化ビニリデン	優
塩素含有	塩化ビニル	
汎用エンプラ	ポリカーボネート (PC)	わずかに黄変 (または白化 (POM))
	ナイロン 66 (PA)	
	ポリアセタール (POM)	
シリコン系	シリコン樹脂	アレを生ず暗色化
熱硬化	エポキシ樹脂 (ビスフェノール系)	
	フェノール樹脂 (ノボラック系)	
共重合	ABS*1	変色する
汎用熱可塑性	ポリエチレン、ポリプロピレン	ヒビを生ず

塗装摩耗試験

摩耗によって引き起こされるナノ粒子の塗装表面から気中への放出についての評価方法(Vorbau ら, Aerosol Science 40(2009)209-217)

試験材

ID	塗装材	基板	ZnO 粒子*1	塗料への ZnO 粒子添加量
A1	2 液型ポリウレタン塗料	繊維板	含有	LP-X21217(ZnO 粒子含有量 40wt%)を6wt%添加
A2	2 液型ポリウレタン塗料	繊維板	非含有	
A3	2 液型ポリウレタン塗料	鋼板	含有	LP-X21217(ZnO 粒子含有量 40wt%)を6wt%添加
A4	2 液型ポリウレタン塗料	鋼板	非含有	
B1	紫外線硬化透明塗料	繊維板	含有	LP-X20878(ZnO 粒子含有量 30wt%)を 3wt%添加
B2	紫外線硬化透明塗料	繊維板	非含有	
C1	建築用塗料	繊維セメント板	含有	NANOBYK-3820(ZnO 粒子含有量 40wt%)を 5wt%添加
C2	建築用塗料	繊維セメント板	非含有	

*1:LP-X21217 中の ZnO 粒子:粒径範囲 20~700nm、数ベースで 75%が 100nm 未満。LP-X21217、LP-X20878、NANOBYK-3820 は品番。

試験方法

・Taber Abraser(type5131, Taber Industries,米国)の試験条件

変数	数値
定常圧力	2.5N
摩耗ロール	CS-17(10~30 μ m 金剛砂)
加圧サイクル	3 \times 100 回転(1回転/秒)、(摩耗面積 30c m ²)

・排気流中の粒子計測技術

数粒子濃度 CPC;Model3022,TSI Incorporated,米国

数粒径分布 SMPS; Model3934,TSI Incorporated,米国

・粒子観察

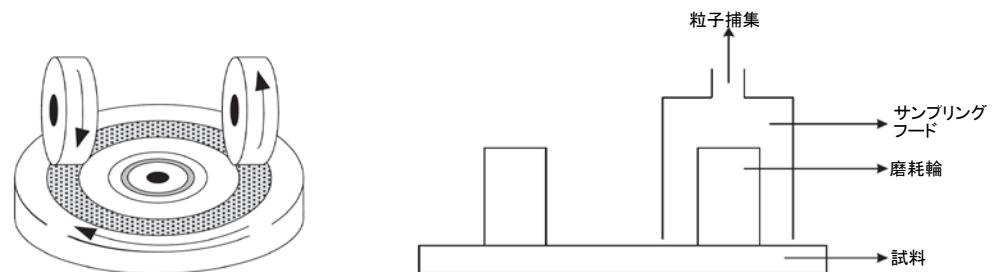


図1 磨耗試験機概要図

TEM、SEM

結果
塗装材料の種類によって、摩耗量、摩耗粒子径に相違があった(図2)が、走査型移動度粒径計測器(SMPS)測定による<100nmの摩耗による放出粒子濃度は、測定限界(4.29個/cm³)以下であった(図3)。ただし、粒子濃度は、摩耗プロセス、摩耗粒子の分散プロセス、摩耗粒子の一部凝集等により、凝縮粒子カウンター(CPC)測定では特にばらつきが大きかった。また、TEM像の結果から、ナノ粒子(ZnO)は摩耗粒子中に埋め込まれたままであった(図4)。

M. Vorbau et al. / Aerosol Science 40 (2009) 209–217

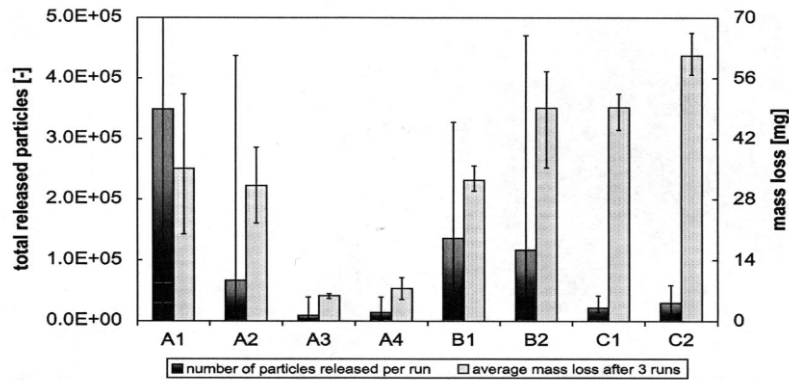


Fig. 7. Total number of particles per run measured with the test rig in comparison to mass loss of three runs.

図2 塗装材料の摩耗量と粒子放出個数

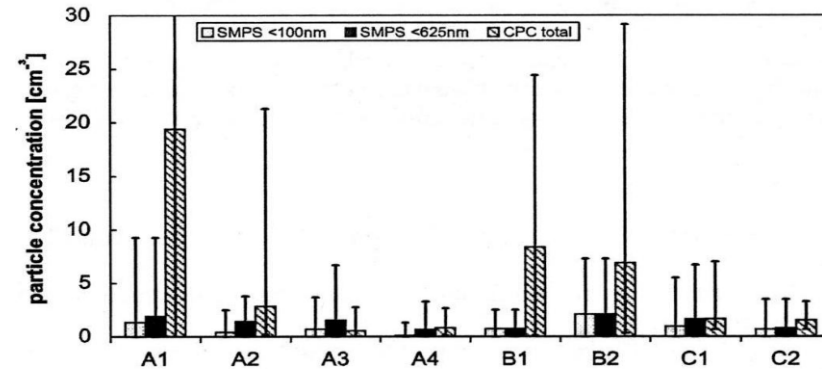


Fig. 8. Average particle concentration and span of the SMPS (<100 nm and <625 nm) in an analyzed effective average sample volume of 0.7 cm³ per size channel in comparison to the simultaneously determined CPC particle concentration in 300 cm³.

図3 粒径別放出個数

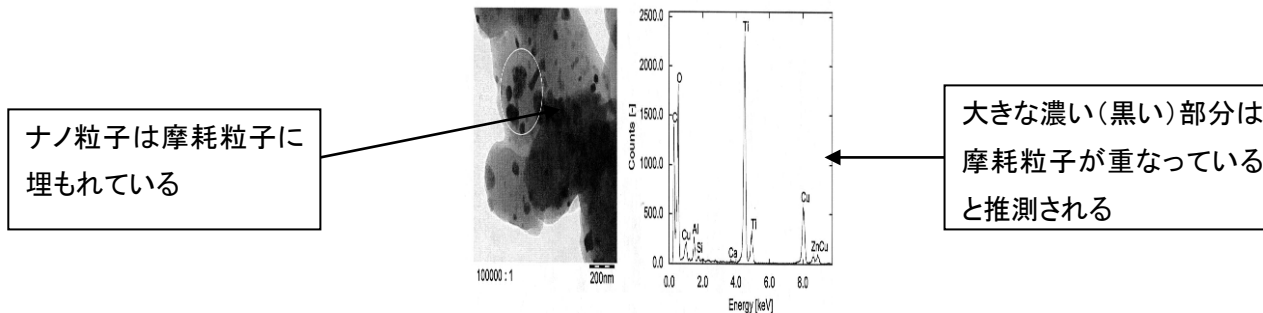


Fig. 9. TEM image and EDX graph of wear from the steel panel with embedded zinc oxide particles for coating sample A3.

図4 放出粒子のTEM像(試料A3)

塗料の耐候性比較

JIS 規格における耐候性試験

規格名	規格(耐候性 B法)	塗料の種類	耐用年数	特徴
		合成樹脂調合ペイント (SOP)	3~5 年	従来最も多用されてきた塗料。安価。
JIS A 6909 耐候性 3 種	照射時間 500 時間で塗膜に、割れ・はがれ・膨れがなく、光沢保持率は 80%以上で、色の変化の程度が基準の試験体に比べて大きくなく、白亜度が 8 点以上であること。	アクリル樹脂塗料	5~8 年	油性ペイントより耐候性に優れ、色あせしにくい。
JIS A 6909 耐候性 2 種	照射時間 1000 時間で塗膜に、割れ・はがれ・膨れがなく、光沢保持率は 80%以上で、色の変化の程度が基準の試験体に比べて大きくなく、白亜度が 8 点以上であること。	ウレタン樹脂塗料	8~10 年	耐久性、耐候性、耐薬品性に優れ、多方面で使用されている。
JIS A 6909 耐候性 1 種	照射時間 2000 時間で塗膜に、割れ・はがれ・膨れがなく、光沢保持率は 80%以上で、色の変化の程度が基準の試験体に比べて大きくなく、白亜度が 8 点以上であること。	シリコン樹脂塗料	10~15 年	フッ素樹脂に次ぐ高耐候性。住宅の塗り替えに推奨品。
		フッ素樹脂塗料	15~20 年	高耐候性で塗膜はガラス質に近く、汚れも付きにくい。高価なのが難点。

注) 合成樹脂調合ペイント(SOP)は、油性ペイントとも言われ、長油性アルキド酸樹脂ワニス(別名:長油性フタル酸樹脂ワニス)と顔料をと練り合わせてつくられる酸化重合による自然乾燥型の塗料。

長油性: 油脂などの量がおおよそ 60%以上(油長:樹脂の中に含まれる油脂の量)(乾燥が遅い)

アルキド樹脂は、フタル酸とアルコール成分との縮合物

ワニス: 樹脂類を溶剤に溶かしたものが「透明塗料」で、速乾性のものを「ニス」、それ以外のものを「ワニス」(油性ワニス、ウレタンワニス)と慣習的に呼ぶ。

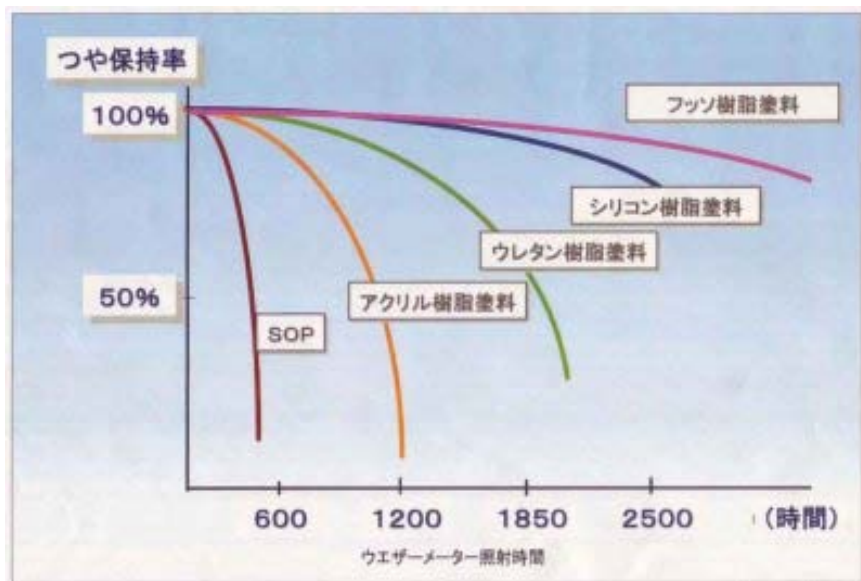


図 促進耐候性試験結果

出所: <http://www.nurikae.net/?cn=100016>

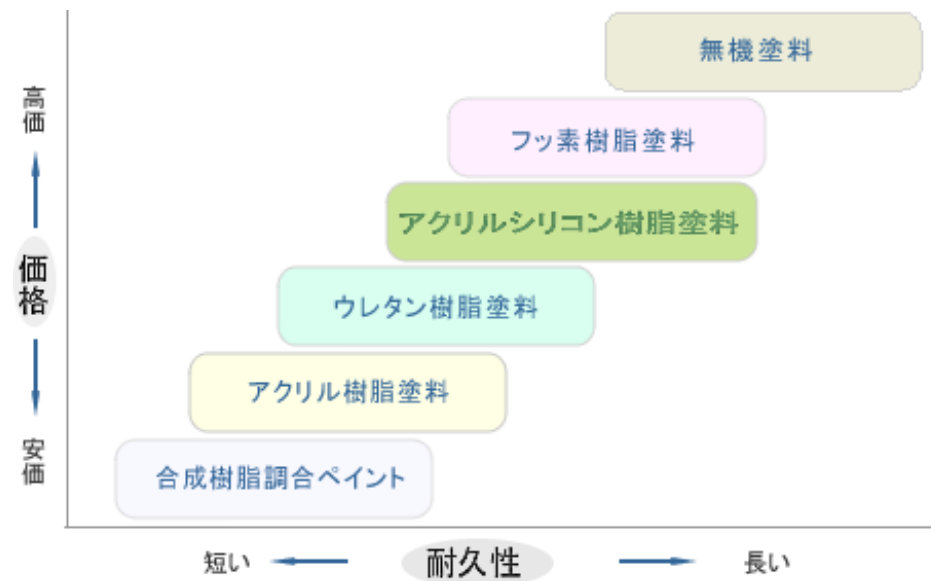


図 価格と耐久性

出所: http://www.oikawatosouten.jp/kisochishiki/paint_menu.html

EPA による HeiQ の暴露評価

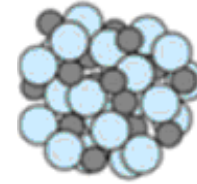
ナノ銀含有抗菌剤(Hei-Q 社製 AGS-20)で処理した織物の浸出試験

(Geranio ら、Env. Sci. and Tech. 43, 8113-8118(2009) ;HeiQ 社が AGS-20 登録時に米国 EPA へ提出した文献)

試験試料

AGS-20 は1 μm アモルファスシリカ上に1~10nm 径銀粒子を焼結したもの

- ①表面コーティングによって AGS-20 処理したポリエステル織物(NP-PES-SURF)
- ②生産中にポリエステル繊維中へ AGS-20 を混入させたポリエステル織物(NP-PES)



試験方法(上記2種類の試料に対し、以下の2種類の試験を行った。)

- ①洗剤を含む pH 10(弱いアルカリ性)の水に浸しその後攪拌(150min)
- ②ISO の退色性試験を使用した機械洗い(銀の放出速度に対する pH、界面活性剤および漂白剤の影響を評価する目的)

<分析方法>

- ・洗濯水のサンプルは、銀イオンから大小の微粒子の銀を分けるために 450nm のフィルターおよび 30 の kDa 薄膜(~5 nm)を使用したろ過の前後で、ISE(検出限界 9 $\mu\text{g/L}$)を使用して銀イオンを分析した。
- ・フィルターによって保持された銀の量は、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-OES)を使用して測定した。

試験結果

表1 AGS-20 処理織物の洗濯中の銀放出

試料名称	AGS-20 処理の形式	銀含有量 (μg -銀/ g -繊維)	銀放出(%)	
			溶解(試験方法①)	1 回目洗濯(試験方法②)
NP-PES-SURF	表面コーティング	29	15 ^A	35 ^B
NP-PES	繊維製造時混入	99	1.5 ^C	1.3 ^C

A: 銀イオン 80%、450nm フィルター上保持 20%

B: 450nm フィルター上保持 80%、<450nm 径粒子 15%、銀イオン 5%

C: 450nm フィルター上保持 100%

EPA が下した消費者暴露に関する結論

EPA は、Geranio ら(2009)は表面コーティング織物の1回目の洗濯の結果を報告しただけであるが、最初の洗濯は恐らく最も大量の銀を放出し、その後の洗濯はそれほど銀を放出しないこと意味する、と予想する。

一般的に浸出研究は生体液を使用し唾液または汗中への放出を調べる。しかし、Geranio ら(2009)によって行なわれた浸出研究は、生体液を使用せず、唾液または汗中への銀の放出を直接模擬していないが、ISO の退色性試験は、洗濯中の織物中の色の持続性を測定するために洗剤、アルカリ性条件、鋼球および生理的温度(40° C)の使用を含んでおり、積極的な(厳しい)条件となっているので、AGS-20 処理織物を子供が噛んでいる間に口内に移ったり、着用している間に皮膚に移送される銀量の合理的な最初の推定値を提供する、とEPA は結論付ける。

さらに、最も脆弱な集団である子供を対象にした吸入(洗濯物乾燥時)・経皮(着用)・経口(噛んだり)の総合的な面からの暴露マージンを幾つかの仮定の下で計算し、リスクは問題にはならないであろうと結論を下している。この結論を基に、EPA は本製品を付帯条件、期限付きで登録許可をしており、当面の環境への予期しないリスクの可能性を低くすることができるとしている。

<参考>

超純水による織物浸出研究(HeiQ 社が AGS-20 登録時に米国 EPA へ提出)

試験方法

AGS-20 処理織物サンプルを 24 時間室温で超純水に浸した(攪拌を含む)後、洗浄水を分析した。

試験結果

イオン電極(ISE)を使用して銀イオンを、および走査電子顕微鏡法(SEM)およびエネルギー分散方式 X 線分光学(EDX)を使用してナノ銀を分析した。

イオン銀およびナノ銀は検知されなかった。他の粒子が検知されたが、それは EDX を使用して銀ではないと確認された。

EPA 見解

ISE の検出限界(160 μ g/L あるいは 800 μ g/L のいずれか)は誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)(銀の検出限界 0.2 μ g/L)のような他の利用可能な方法よりはるかに高い。SEM で使用された倍率は 1000nm の規模であり、直径 1-10nm であるナノ銀粒子の存在を検知するのに不十分だった。せいぜい、この研究は、1000nm サイズの AGS-20 複合粒子が放出されず、銀イオンの放出が 160 μ g/L を超過しなかったという制限のある結論を支持するだけである。

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

1. リスク WG における分類

事務局としては、国内生産実態等を考慮して、検討に当たって視野に入れるべき主要な工業ナノ材料として次の7種類を考えている。

- ①カーボンブラック、②フラーレン、③カーボンナノチューブ(単層・多層)④二酸化チタン、
⑤酸化亜鉛、⑥アモルファスシリカ、⑦ナノ銀

これらの物質を溶解性等で分類するとすれば次のようになる。

【不溶性微粒子】①、②、③、④、⑥

(内③は、更に【不溶性・繊維状微粒子】に、区分すべきか)

【溶解性微粒子】⑤、⑦

これらの分類区分が異なる場合は、毒性が現れる場合のメカニズムに違いがあり得ることにつながる、換言すれば観察される毒性症状が類似していたとしても毒性発現機序が類似しているとは必ずしも言えず、NOAEL等が異なり従ってリスクも異なる可能性がある、一方、同一分類の物質は毒性の発現機序が類似している可能性がある、毒性の内容・可能性を理解する上では類似物質群と捉えて知見を整理することが適正管理に向けて有効である可能性がある、と考えられる。

2. 英国規格協会 (BSI) の分類提案

BSI は、2008年1月「ナノ材料の安全な取り扱いのガイダンス」を発行した。その中で、材料を以下の4つのカテゴリーに分類し、それに対応した管理策をとるというコントロールバンディング的アプローチをとっている。さらに、目標作業環境濃度 (benchmark exposure levels) も提案している。ただし、物質の例示はされていない。

1) 繊維状: 高アスペクト比 (3 以上、長さ $5\mu\text{m}$ 以上) の不溶性ナノ材料

→ 目標作業環境濃度 0.01fibers/ml (SEM 又は TEM で測定した値として); アスベスト (英国において最も厳しい限界値) 並みと考える

2) CMAR: 発癌性 (C)、突然変異誘発性 (M)、喘息誘発性 (A)、生殖毒性 (R) が、より大きな粒子で確認されているナノ材料

→ $0.1\mu\text{m}$ より大きな粒子の作業暴露限界値 (WEL) の $1/10$ を目標作業環境濃度とする; ナノサイズで溶解度が増加する可能性があり、bioavailability の増加につながりうるため、安全のマージンをとるという考え方

3) 不溶性: 上記 1) 及び 2) に属さない不溶性または難溶性ナノ材料

→ $0.1\mu\text{m}$ より大きな粒子の作業暴露限界値の $1/15$ を目標作業環境濃度とする; 米国

NIOSH が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の TiO_2 の作業暴露限界値 $1.5\text{mg}/\text{m}^3$ に対し、 $0.1\mu\text{m}$ 以下では $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ を推奨しているが、他に公刊された値が無いため、他の物質にも適用するという考え方

- 4) **可溶性**: 繊維性または CMAR カテゴリーに属さない可溶性 (highly soluble) のナノ材料
 → $0.1\mu\text{m}$ より大きな粒子の目標作業環境濃度の $1/2$; 可溶性物質では、bioavailability の増加や難溶性物質のようなナノサイズ効果も考えにくいという考え方

3. 推奨管理方法

ナノ材料を扱う作業と材料の上記分類に応じて、管理方法が、下記のように決まる。

BSIのコントロールバンディングによるナノ材料の推奨管理方法

材料 \ 作業	エアロゾル化 (製造、スプレーコート等)	乾燥したナノ材料の輸送、混合、充填、掬い上げ	懸濁したナノ材料の輸送、混合、充填	メンテナンスと清掃
繊維状、 ¹⁾ CMAR ²⁾ ナノ材料	A	A	B 望ましくはA 少量扱いならC	密閉化追求、 RPEと皮膚用保護具使用、 エアロゾル化不可
不溶性、 ³⁾ 可溶性 ⁴⁾ ナノ材料	B 望ましくはA	B 望ましくはA 少量扱いならC	B 少量扱いならC	RPEと皮膚用保護具使用、 エアロゾル化不可

管理方法

- A: プロセスをクローズドとするか、または作業員から切り離す
 B: 排気ブースやフードによる換気制御
 C: 隔離か RPE (呼吸保護具-P3 と FFP3 を推奨) のような手順管理