# 第5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7月26日(木) 15:00~17:00

場所: 日本橋柳屋ビル A会議室

議題:

- (1)第4回リスク評価WG議事要旨(案)の確認について
- (2)ケーススタディの結果について
  - ①ケーススタディ結果に関するWG意見取りまとめ及び資料の公表に ついて
  - ②ケーススタディにおけるばく露シナリオの総括表について
  - ③塗料について
  - ④トナーについて
  - ⑤自動車タイヤについて
- (3)その他

### <配付資料>

資料1 第4回 リスク評価WG議事要旨(案)

資料2 ケーススタディ結果に関するWG意見取りまとめ及び資料の公表について

資料3 ケーススタディにおけるばく露シナリオの総括表

資料4 塗料について

資料5 トナーについて

資料6 自動車タイヤについて

# 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

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)

◎: 座長

※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4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6月12日(水) 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-第3回WGでの指摘事項について
- (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(フラーレン)
  - 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

#### 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

西村 哲治 帝京平成大学薬学部薬学科 教授

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

吉川 正人 東レ株式会社 CR企画室長

<欠席>

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

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

#### オブザーバー

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 34名

#### <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 フラー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)

#### 議事要旨:

ケーススタディの結果について、以下の議論があった。

- (1)プリントエレクトロニクス用インク(ナノ銀)
  - ・企業提供の電顕写真で未融着粒子がないと言えるのか(代表性)、封止膜による暴露 の遮断があるのではないか。公表文献はないのか。
  - ・TEM による未融着粒子の有無を確認するやり方の標準化はどうなっているのか。
  - ・暴露シナリオの審議プロセスはこれでよいのか。暴露はその可能性を発掘し、1つ1つ つぶしていかなければならない。暴露シナリオの一覧表を作成し、今回調査している部 分と評価から外す部分を明示するようにすべき。また、生産量が少量なため調査を省 いた内容は、生産量がどの程度に増えたら調べるかを予め決めておくべき。
- ②塗料(二酸化チタン、シリカ、CB)
  - ・自動車用はクリアー塗膜で保護されているといっても、硬いものが当たって傷付くことで の暴露の可能性はどの程度か。また、自動車を除外するのではなく、建物用での試験 でカバーできるかどうかを明確にする。
  - ・樹脂の紫外線安定剤とはどのようなものか。
  - 二酸化チタン光触媒粒子でも、ナノサイズのものとそれより大きいものがある。
  - ・室内用途は、皮膚接触を考慮すべき。
- ③エンジンオイル添加剤(フラーレン)
  - ・暴露量と毒性の比較は、暴露経路の異なるもの間では、無理がある。(ウ)の経皮暴露 経路の値は比較に使用できるかもしれない。
  - ・皮膚刺激性、皮膚感作性は、定量性がないので、実施しない。
  - -(2)の8の吸収量の式で、「÷365」をすると、過小評価になる。
- 中間とりまとめの目次案について、以下の議論があった。
  - ・ケーススタディで暴露評価をしたと言えるか疑問がある。「状況はこうである」程度にとどめて欲しい。
  - ・フラーレンは、粒子の大きさから判断して、詳細な暴露評価をしたほうがよいか疑問が ある。

以上

## ケーススタディ結果へのWG意見とりまとめと公表について

- 1. 個々のケーススタディ資料に関してWGから頂きたいご意見について
- (1)ケーススタディ資料中の記述で、「暴露がない」、「リスクがない」などの結論が得られないため記述できないと考えられる点がある場合は、ご指摘いただき資料を見直す。
- (2)ケーススタディ資料について、次の①~④の点に関して更にWGとしてのコメントを頂く。
  - ①ケーススタディ資料の中で参照している情報の出典が適切に記載されているか、 不十分な点はないかに関するご意見。
  - ②今回のスタディにおいて検討しなかった暴露シナリオに引き続き検討すべき点が 残っていないかどうかに関するご意見
  - ③簡易なリスク考察にまで言及しているケースに関しては、今後のリスクマネージメント策等に関する意思決定を行うために必要な、引き続きの課題に関するご意見。
  - ④修正後のケーススタディ資料の記述内容が客観的であり妥当と考えられるかど うかに関するご意見。
- 2. ケーススタディ資料の公表について 修正版のケーススタディ資料に上記1(2)のWG意見を添付して公表する。

## ケーススタディにおけるばく露シナリオの総括表

ナノ粒子の存在類型	ナノ粒子放出シナリオ	評価
	(連続的・反復的使用時)	
	〇機械的	
	・磨耗に伴う放出	⊚■
	・切断・破断・破壊、等に伴う放出	×
	○物理・化学的	
	・溶出(薬品・洗剤、手油・唾液等との化学反応によるマトリックスの溶解)に伴う放出	×
固体内にナノ粒子が存	・溶出(加熱によるマトリックスの溶解による)に伴う放出	×
在する場合:	・燃焼に伴う飛散(マトリックスの燃焼による)に伴う放出	×
ナノコンポジット 成型品	(突発的・イレギュラーな使用時)	
●具体例:タイヤ	〇機械的	
	・磨耗、切断・破断・破壊等に伴う放出	×
	・タイヤに手で触れる	×
	〇物理·化学的	
	・溶出(薬品・洗剤、手油・唾液等との化学反応によるマトリックスの溶解)に伴う放出	×
	・溶出(加熱によるマトリックスの溶解)に伴う放出	×
	・燃焼(マトリックスの燃焼)に伴う放出	×
	(連続的・反復的使用時)	
	・取り扱い中に塗料に接触	ОП
流体内にナノ粒子が存	・塗装後の固化前の塗膜に接触	×
在する場合: その2(調剤型2)	・固化した塗膜に接触(特に塗膜が劣化した場合)及び劣化した塗膜から遊離	ОП
●具体例:塗料	(突発的・イレギュラーな使用時)	
	・こぼした塗料に接触	×
	· 誤飲	×
	(連続的・反復的使用時)	
	・コピー機の稼働に伴い固体微細粒子が排出	0
特殊な場合:ミクロンサ	・コピー印刷物の未融着トナーに接触	0
イズ粒子の表面にナノ サイズ粒子が接着・埋	・トナーカートリッジ取替え時にトナーへの接触	Δ
没 ●コピー機のトナー	・紙づまり(ジャム)処理時に紙上の未溶融トナーに接触	Δ
<u> </u>	(突発的・イレギュラーな使用時)	
	・カートリッジ取替え時に漏れる(不注意で落とし、カートリッジ破損)	Δ

## (注)「評価」欄の記号は次の意味

- ◎:本日のWG資料でばく露可能性を考察、○今後ばく露可能性を考察する予定
- ■:本日のWG資料で健康リスクを考察、 □今後健康リスクを考察する予定
- △:本日のWGでばく露可能性に簡単に言及
- ×:WGでばく露可能性や健康リスクを考察することを予定していない

## 塗料について

#### 1. 塗料

#### (1)成分

塗料は一般に、塗膜となる樹脂(バインダー)に、顔料、溶剤(水性塗料の場合は水)の他、紫外線安定剤、工業ナノ物質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)塗料の用途と工業ナノ物質の配合

- ①塗料の他の用途としては、自動車用・建物用が4割強と大きく、これらの用途の塗料に工業ナノ物質を配合している製品がある。
- ②他の用途に構造物(橋梁、タンク他)用、金属製品用、船舶用等がある。これら の用途で工業ナノ物質が配合されている製品はない。
- ③また、道路の標識のために用いられる白色塗料は顔料サイズ(平均粒子径数百 nm)の二酸化チタンが配合されている。(ナノサイズの二酸化チタンは、白色ではなく透明になってしまい、意味が無いので道路標識用塗料には使用されない。)

#### (3)工業ナノ物質を含有する塗料

- ①自動車用の塗料では従来の塗料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)を付与する目的で二酸化チタンが、また、建物用の塗料では耐候性の向上や汚れ防止機能を付与する目的でシリカが添加されている塗料がある。また、黒色塗料には、通常カーボンブラックが配合されている。
- 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。

### 2. 建材用コーティング剤

#### (1)成分

塗膜となる樹脂、溶剤、光触媒(二酸化チタン)等の混合物である建材用コー ティング剤がある。

#### (2)用途

主に防汚効果を付与する目的で、屋根材、壁材等の表面にコーティング剤を 塗布している建材が見受けられる。 (3)塗料とコーティング剤との相違点

塗料とコーティング剤では以下のような相違点があるので、引き続き劣化試験の実施等に際しては留意する必要がある。

①配合される工業ナノ物質:

塗料 シリカ・カーボンブラック、

コーティング剤 二酸化チタン

②バインダー

塗料 主にアクリル系

コーティング剤 アクリル系・フッ素系・シリコーン/シリケート系

③塗装・コーティングにより生ずる被膜の厚さ

塗料 数十μm

コーティング剤 数十 nm~数 μ m

- (4) 一般市民が塗料又はコーティング剤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想定される。
  - ①工業ナノ物質を配合した塗料・コーティング剤を塗布した後で、工業ナノ物質が塗膜表面から離脱し、又は、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工業ナノ物質を配合した塗料を市民(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
- 3. これらの可能性について、以下で考察する。
  - (1)工業ナノ物質を配合した塗料コーティング剤を塗布した後で、工業ナノ物質が 塗膜表面から離脱し、又は、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
    - 1)塗料
    - (ア)自動車用塗料
    - 〇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ー塗膜(高い強度 の熱硬化性アクリル系樹脂)が塗布されている。(クリアー塗膜層には工業ナノ材料は含まれていない) このクリアー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、実際にはこの要求 が満た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一塗膜層の下層にあり、クリアー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。

〇工業ナノ物質を配合した自動車用塗料の製造数量は年間10トン程度、配合

されている工業ナノ物質の数量としては年間 1トン程度である。この塗料の供給メーカーは3社あり、ここ数年の供給数量は各社とも漸減傾向にある。これは、工業ナノ物質を配合する目的である独特の色調を出す機能が他の技術によって代替できるようになってきたためであると考えられる。

〇以上の状況を考慮すると、工業ナノ材料を配合した自動車用塗料に関して、 塗膜からの工業ナノ物質の露出・飛散により一般市民が工業ナノ物質にばく 露する可能性に関して実験的な検証を行う必要性は低いと考えられる。

### (イ)建物用塗料

- 〇一方、建物用の塗装は、自動車塗装とは異なりクリアー塗膜層が通常は塗布 されない。このため、工業ナノ物質を含む塗膜層が最外層となって外気に晒さ れる。
- O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、 工業ナノ物質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 工業ナノ物質が露出・飛散する可能性が考えられる。なお、塗膜となる樹脂の 種類によって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。
- 〇工業ナノ物質を配合した建物用塗料の製造数量は年間300トン程度、配合されている工業ナノ物質の数量としては年間30トン程度である。この塗料の主要メーカーは2社あり、ここ数年の供給数量は全体として増加傾向にある。
- (ウ)劣化試験の評価対象 したがって、塗料塗膜から工業ナノ物質が露出・飛散する可能性について、 建物用塗料に関して評価することが適当と考えられる。

#### ②建材用コーティング剤

- (ア)建材用コーティング剤は9割り程度が屋根材や壁材などの外装材に使用される。一部は壁紙等内装用の建材に使用されている。
- (イ)工業ナノ物質としては光触媒である二酸化チタンが配合される。光触媒はコー ティング膜劣化作用が強いので、バインダーには通常強靭性の高いものが使 用され、また、コーティング膜劣化を軽減するために二酸化チタン粒子の表面 を加工して活性を低減する等の工夫がなされている。
- (ウ)工業ナノ物質がコーティング膜表面から離脱し、又は、経年劣化によりコーティング膜の樹脂が減耗し、工業ナノ物質が露出して飛散する可能性については、建物用塗料と同様に評価することが適切と考えられる。

#### 【今後実施する劣化試験の概要:詳細については引き続き検討】

### (i)試験の対象

建物用塗料及び建材用コーティング剤について、実製品における工業ナノ物質の配合率等を考慮して、モデル塗料・モデルコーティング剤を調合して試験に用いる。

塗料についてはシリカ、カーボンブラックを配合したモデル塗料、コーティング剤 については二酸化チタンを配合したモデルコーティング剤を試験対象とする。

### (ii)塗膜状態等の評価期間

塗装・コーティング直後、5年後、10年後、更に通常の耐用年数を超える 15年後までの4時点における塗膜の状況等を分析・評価できるサンプルが得られるように、試験サンプル(試験板にモデル塗料・モデルコーティング剤を塗布)を作成して試験を行う。

### (iii)計測·評価事項

- (a) 紫外線照射、結露・雨水、温度変化による塗膜劣化現象を加速的に起こすことができる試験装置を用いて試験を実施する。
- (b) 計測・観察は、塗膜の変化状態(膜厚の減少他塗布初期からの変化、電子顕微鏡観察を含む)、工業ナノ物質の塗膜表面における存在状態、塗膜表面に存在する工業ナノ物質に手で触れた場合にそれが手に付着する数量、塗膜表面に存在する工業ナノ物質がナノ粒子として飛散するのかナノ物質を含有するバインダー樹脂(粉)として剥離するのか等に関して実施する。
- (c)以上の計測結果を踏まえて、塗料・コーティング剤の塗膜表面からの工業ナノ物質へのヒトのばく露に関して評価する。その際、第一に工業ナノ物質の手に対する付着、第二に工業ナノ物質の飛散に関して考察する。

#### (iv)その他

- (a) 塗料・コーティング剤は外装用が主体であるが、内装用の事例がある場合は外 装用との差異を考慮して試験・評価を行う。
- (b) 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。
- (c)試験サンプルに使用する樹脂は、塗料・コーティング剤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が実用されている場合は樹脂の種 類による差異の評価に利用できるデータの取得を目指す。
- (d)紫外線安定剤・酸化防止剤については、通常使用されているものの中から、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。
- (e) 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活用する。

- (2)工業ナノ物質を含有する塗料・コーティング剤を市民(消費者)が使用している時に、塗料・コーティング剤が誤って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。
  - ①塗装/コーティング作業頻度をどう見込めばよいか。
  - ②手に付着する数量は、片手の面積 A×単位面積当たりの付着量 B 程度で良いか。
  - ③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用いることが適当か。また、比較した結果はどうか。

## コピー印刷用トナーについて

### 1.トナーの供給・使用状況

- (1)トナーはレーザープリント方式の印刷に使用される粉体の着色複合材料であり、レーザープリンター機能を内蔵しているコピー機や、レーザープリンターに装備して、文字や写真の印刷のために使用される。
- (2)トナーは、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。
- (3)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。

#### 2. トナーによる印刷原理

トナーを用いるレーザープリンティングでは、紙等の印刷媒体の表面にトナーを文字の形等 に静電気の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

- (1)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。
- (2)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1-100 nmの範囲]。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。多くの場合数十 nm。)等の超微小粒子が埋没・接着している構造となっている。
- (3)トナーによる印刷原理は加熱して紙等に定着させる点で各メーカーで同一であり、トナー 粒子の構造も、各メーカーとも樹脂粒子内部に離型剤・着色剤・荷電制御剤が含有され、 樹脂粒子表面に外添剤が接着されている点で基本的に同じである。
- (4)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にトナーの粒子径分布の事例、図2に複写機用トナーの基本構造を示す。)

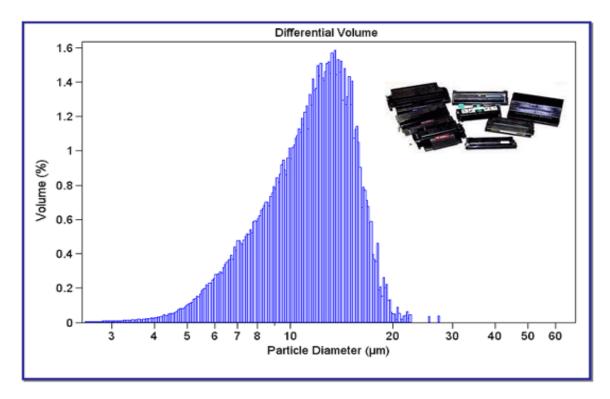


図1. 複写機用トナーの粒度分布(出典:ベックマンコールター社 HP)

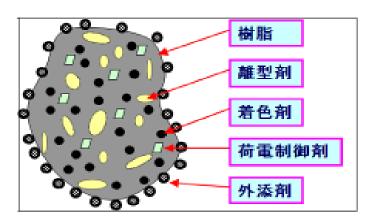


図2. 複写機用トナーの基本構造

- 4. 一般市民がトナー粒子にばく露する可能性
- (1)工業ナノ物質へのばく露とトナーへのばく露
  - ①正確に言えば、トナー粒子へのばく露の問題ではなく、トナーの外添剤に使用されている工業ナノ物質が遊離・飛散してヒトがばく露するかどうかの問題である。
  - ②しかしながら、次の理由から、ここではトナーへのばく露の可能性に関して考察することとする。
    - (ア)ヒトがトナーにばく露する機会があれば外添剤にもばく露している可能性が否定

できないこと、

- (イ)外添剤はトナー樹脂の表面に埋没・接着している状態にあり、また、加熱融着プロセスも経るので、外添剤が遊離・飛散することが考えにくいこと、
- (2) 一般市民のトナーへのばく露に関して考え得るシナリオ 以下のシナリオが考えられるが、本ケーススタディにおいては、コピー機・プリンターの通 常使用により日常的に繰り返して発生する可能性があると考えられる②、④、⑥に関し て考察する。
  - ①トナーカートリッジを装着する際に、カートリッジを落とすなどして(破損し)、トナーが漏出・飛散して暴露する。
    - (ア)トナーメーカーに対してこの種のクレームが顧客から寄せられることはない。
  - ②コピー機・プリンター稼働時の排気中の微細粒子にトナーや外添剤が混ざっており、それにばく露する。
    - (ア)この点については4.(3)で関連情報を整理する。
  - ③コピー機の不具合によってコピー用紙などへのトナーの融着が不十分になり、融着しなかったトナーに暴露する。
    - (ア)紙詰まりが起こるとプリンタが停止してトナーも供給されないため、融着していないトナーが一部に残っている可能性があるペーパーが1枚発生するだけである。
    - (イ)もしユーザーがユーザーが簡単に修理できないような紙詰まりが発生した場合は、サービスマンが修理することになるため、ユーザーのばく露は問題にならないと考えられる。
  - ④コピー印刷をした際のトナーの融着が十分でなく、トナーの一部が融着せずに残存して それに暴露する。
    - (ア)トナーの融着性については印刷物の仕上がりに大きく影響するので、各社がトナー樹脂の融着温度や最適融着のための加熱条件を詳細に解析し、コピー機やプリンターの電熱部がトナー融着に必要な温度になるまで印刷がスタートできない設計にするなど万全を期している。
    - (イ)紙などへのトナー融着面の状態については、2.(4)で関連情報を整理する。
  - ⑤トナーカートリッジをコピー機から脱着する際に、トナーが手に付着して暴露する。
    - (ア)カートリッジをコピー機から外した状態ではトナーが漏出しない構造となっていること、カートリッジのコピー機からの脱着はそれほど頻度の高い作業ではないと考えられること等から、本ケーススタディでは更に具体的な評価は行っていない。
  - ⑥トナーカートリッジがプラスチックゴミとして廃棄され、最終廃棄までの過程で残存しているトナーにヒトが暴露したり、残存しているトナーが一般環境に排出されたりする。
    - (ア)トナーカートリッジの廃棄・リサイクル状況については、5. で関連情報を整理す

(3)シナリオ(2)②:コピー機・プリンター稼働時の排気中の微細粒子にトナーや外添剤が混ざっており、それにばく露する可能性について

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(※1)が、BITKOM(※2)がスポンサーとなってドイツフラウンホーファー研究機構(※3)により実施されている。

この研究は、BITKOMがドイツ連邦環境・自然保護・原子力規制省(BAM)のオファーに対応して2年に亘って実施したものであり、研究計画段階から最終結果とりまとめにいたるまで、BAMの専門家と協議しつつ進めたものである。

また、研究結果については、ドイツ水・土壌・空気衛生協会がドイツ環境庁(UBA。BAMの下部組織)と共催した「第18回 室内空気品質会議(WaBoLU)」(2011年5月30日~6月1日)で発表されている。

ドイツ環境庁ではこの研究結果をコピー機の排気性能に係るエコラベルの新基準値の 検討に活用している。(※4)

- ※ 1:「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)」
- ※ 2: 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」
- ※ 3:1949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。
- ※ 4:http://www.bitkom.org/de/presse/62013\_57385.aspx(BITKOM によるプレス発表[ドイツ語])

http://www.bitkom.org/files/documents/BITKOM-PressInfo\_Study\_WKI\_engl\_14\_01\_2011.p df(BITKOM によるプレス発表[英語])

以下ではこの研究結果の概要を紹介する。

- ①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ているとの認識の下に、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。
- ②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。

- ③この研究では参加した機器メーカー13社(※5)の主カコピー機・プリンターについて、メーカーが推奨する標準装備のトナーを使用して装置を稼働させた場合の超微細粒子の排出数や粒子径分布を「TSI社(※6)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。
  - ※ 5:キヤノン、エプソン京セラ、ブラザー、ゼロックス、東芝、シャープ、リコー、 コニカミノルタ、Lexmark、HP、SAMSUNG、OCE。 我が国におけるコピー機・プリンター市場でこれらメーカーのシェア合計は約7割 であり、標準装備トナーもEUの場合と同様であるので、この研究の結果は我が 国でのコピー機・プリンター及びトナーの使用実態にも当てはまると考えられる。
  - ※ 6:1961 年に米国ミネソタ州に創設された計測機器メーカー。
- ④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1時間当たりの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26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みうる)の総数は、全機種で10の10~12乗個程度(100億個~1兆個程度)となった。
- ⑤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(※7)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 走査式モビリティー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
  - ※ 7: 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。

※ 8:http://www.t-dylec.net/products/tsi/tsi\_3936.html による。

感度1個/立方センチメートルで検出できる(※8)。

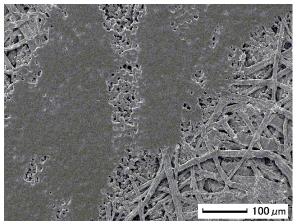
- ⑥この分析の結果では、カーボンブラックやシリカのような非揮発性の「固体」成分はコピー機・プリンターからの排気中には検出されなかった。
- ⑦一方、超微細粒子中の揮発性成分は、ガスクロマトグラフ/質量分析等によって、プリンター中で潤滑剤として用いられている有機シリコン化合物、プリンター材料のプラスチック可塑剤として用いられているカルボン酸エステル類等であることが確認されている。
- (2)シナリオ④:コピー印刷をした際のトナーの融着が十分でなく、トナーの一部が融着せず に残存してそれに暴露する可能性について

以下の顕微鏡写真は、国内で最も販売数量が多いトナーを標準トナーとしているコピー

機で印刷した印刷物の表面を観察したものである。

前述のようにトナーの基本構造はメーカーが違っても同様であること、世界に市場を持つコピー機の印刷仕上がりに問題があるとコピー機自体の競争力に著しく影響するため各メーカーはトナーの融着性に細心の注意を払っていること等から、以下に示した融着状態は他のトナーやコピー機・プリンターにも当てはまるものと考えられる。

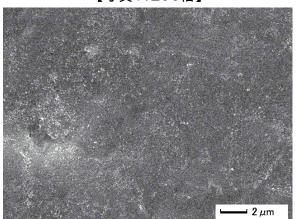
① 写真1はコピー印刷紙面を200倍に、写真2は2000倍に、写真3は6000倍に、拡大 した走査型電子顕微鏡写真である。トナーが融着して塗膜状になっていることが確認 できる。



10 μm

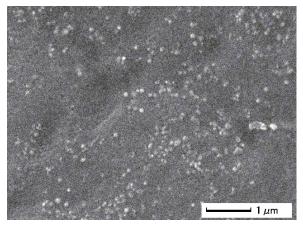
【写真2:2000倍 】

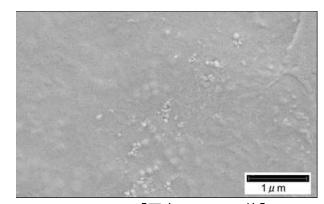
【写真1:200倍】



【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ので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 (4. (2)⑥関連)
- (1)使用済みトナーカートリッジは、コピー機・プリンター機器のメーカーによる自主回収~再 資源化、およびリサイクル専門業者による回収~再生カートリッジとしての販売が行わ れている。これらから、使用者自身による廃棄処分はごく少ないと思われる。
- (2)商品のライフサイクル全体を通して環境への負荷が少なく、環境保全に役立つと認められる商品に付けられる環境ラベルである日本環境協会のエコマークにおいてトナーカートリッジは認定製品であり、多くの機器メーカーおよびリサイクル専門業者はトナーカートリッジのエコマークを取得しているのが実態である。 トナーカートリッジのエコマーク認定基準では、「回収およびマテリアルリサイクルのシス
  - トナーカートリッシのエコマーク認定基準では、「回収およびマテリアルリザイクルのシステムがあること」や、「回収したトナーカートリッジは、再資源化率95%以上、再資源化できない部分は適正処理」が求められているため、回収・再資源化の取り組みは進んでおり、単純廃棄や埋め立ては極めて少ない。
- (3)またトナーカートリッジは国の"グリーン購入法"の対象品目にもなっている。使用済みトナーカートリッジの回収・再資源化の認定基準はエコマークと同等の内容が求められており、その点からも業界各社のトナーカートリッジ回収と再資源化の取り組みは進んでいる。

## 自動車タイヤについて

## 1. 自動車タイヤの特徴

- (1)自動車タイヤの基本構造
  - ①タイヤは基本的に図1に示す8つの部位から構成されている。
  - ②トレッド部等のゴム層(補強剤等の様々な副成分を含有)をスチールワイヤー等で補強した構造を持っており、空洞部(タイヤの内側)には空気透過性の少ないゴム(インナーライナー)を貼り付けた構造(チューブタイヤの場合はチューブを使用)。乗用車用とトラック用のタイヤは概ね同一の構造、構成物質から成る。

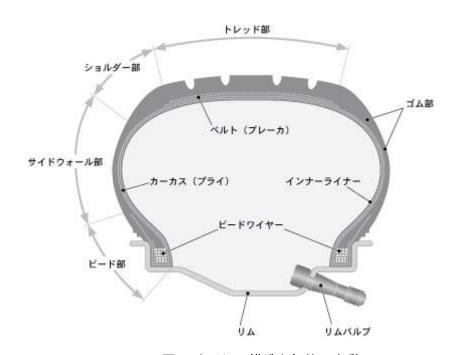


図1 タイヤの構造と部位の名称

## i )トレッド部

タイヤが路面と接触する部分の厚いゴム層をいう。路面等からの衝撃や外傷から内部のカーカスを保護するとともに、摩耗寿命延長の役目をしている。また、各種のトレッドパターンが刻み込まれている。

#### ii )ショルダー部

トレッドとサイドウォール間(肩部)のゴム層をいう。カーカスを保護するとともに、走行時に発生する熱拡散の役目をしている。

## iii)サイドウォール部

ショルダーとビード間のゴム層をいい、カーカスを保護する役目をしている。また、タイヤの寸法、製造会社名等が表示されている。

#### iv )コード

タイヤの内部でカーカスやベルト等を形成している"ヨリ"を与えられた繊維(あるいは金属線等)をいう。

#### v )カーカス

ゴムで被覆したコードを貼り合わせ、層としたものをいう。タイヤの骨格となっており、カーカス 配列のタイプにより、ラジアル(放射状)とバイアス(斜め)とがある。

#### vi)ベルト

ラジアルタイヤのトレッドとカーカス間のコード層をいう。カーカスを桶のタガのように強く締め付けてトレッドの剛性を高める働きをしている(バイアスタイヤでは、トレッドとカーカス間のコード層をブレーカといい、路面からの衝撃を緩和し、トレッドに受けた外傷が直接カーカスに達することを防ぐとともに、トレッドとカーカスの剥離防止の役目をしている)。

#### vii) インナーライナー

チューブレスタイヤの内面に貼り付けられた気密保持性の高いゴム層をいう。

#### viii)ビード部

スチールワイヤー(鋼線)を束ね、ゴムで被覆したリング状の補強部をいう。空気を充填したと きに、タイヤをリムに固定する役目をしている。

#### (2)タイヤの製造プロセスは、概ね次のように3つの工程に分けられる

### ①ゴム練り

バンバリーミキサーでゴム(天然ゴム・合成ゴム)と薬品(補強材・硫黄・老化防止剤等) を混ぜて練り、トレッド用ゴム、カーカス用ゴム、ビード用ゴム等を作る。

### ②パーツ作成

タイヤの構成パーツであるトレッド部分・カーカス部分・ビードワイヤー部分を作成する。 トレッド用ゴムは、押出機で板状に押し出され、タイヤ1本分のサイズに切断される。

#### ③組み立て等

パーツの組み立て、パターン・刻印、検査を行う。

#### (3)自動車タイヤの数量と種類

- ①タイヤの生産数量は2010年で159百万本であり、乗用車用79%、トラック(小形含む)・バス用タイヤ21%となっている。バス・トラック用のタイヤもゴム層の構成物質の種類や配合比は乗用車用タイヤとほとんど同じである。
- ②気候によって適するタイヤは異なっており、夏用タイヤ、冬用タイヤ(スタッドレスタイヤ、スノータイヤ)がある。一般的には、一年を通じて夏用タイヤが使用されるが、冬季の降雪地域では冬用タイヤが使用されることが多い。

#### (4)自動車タイヤの原材料

- ①タイヤの原材料としては、SBR(スチレンブタジエンゴム)等のゴム成分の他、補強剤(カーボンブラック・シリカ)、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、オイル成分等が使用されている。
- ②表1に最新の原材料配合構成を示す。

表1. タイヤ原材料の配合構成

原材料名		PCR		TBR	
		(195/65R15)		(275/80R22.5)	
		汎用	低燃費	汎用	低燃費
		タイヤ	タイヤ	タイヤ	タイヤ
新ゴム		100.0	100.0	100.0	100.0
	天然ゴム	39.0	46.4	77.0	78.8
	合成ゴム	61.0	53.6	23.0	21.2
カーボンブラック		50.0	41.3	52.0	47.3
プロセスオイル		8.0	9.6	2.0	1.8
有機ゴム薬計		8.0	13.1	10.0	8.3
無	幾配合剤	7.0	22.8	9.0	9.9
	亜鉛華	3.0	3.4	5.0	4.4
	硫黄	3.0	2.5	3.0	2.7
	シリカ	1.0	16.9	1.0	2.8
繊維計		10.0	8.0	0.0	0.4
スチールコード		15.0	14.1	33.0	31.5
ビードワイヤ		8.0	9.5	11.0	13.3
計		206.0	218.4	217.0	212.5
実重量/新ゴム重量比		2.06	2.18	2.17	2.13

(注)数字は、新ゴム重量を 100 とした場合の他の原材料の重量比を示す。 出典:タイヤの LCCO2 算定ガイドライン Ver.2.0(2012 年 4 月)、一般社団法人 日本 自動車タイヤ協会

### (5)タイヤ補強剤としてのカーボンブラック等の配合

- ①工業ナノ物質であるカーボンブラック、シリカはゴム層の補強剤として使用されている。 補強剤を使用しなければ、タイヤとしての強度が全く確保できず使用できない。シリカは ゴムの補強剤として機能し、また、転がり抵抗性能(制動性能と二律背反)を向上させつ つ制動性能を確保する効果等がカーボンブラックに比べて優れていると言われてる。
- ②表1の通り、補強剤としては通常カーボンブラックとシリカが併用されるが、汎用タイヤに対して低燃費タイヤではシリカの配合比が高い。(表1の汎用タイヤを「カーボンブラック

配合タイヤ」、低燃費タイヤを「シリカ配合タイヤ」と呼ぶことがある。)」

- 2. 自動車タイヤ中の工業ナノ物質へのばく露可能性等の評価
- (1)タイヤ粉じんと工業ナノ物質
  - ①前述したタイヤゴム層の主体であるトレッド部は、自動車走行に伴う路面との摩擦によって磨耗し、タイヤ由来の粉じん(PM)を生ずる。
  - ②タイヤゴム層には前述のように工業ナノ物質が含有されているので、この粉じんは何であるのか(特に工業ナノ物質そのものが飛散しているのかどうか)、ヒトの健康への影響はどうなのか等の疑問に関して現時点で得られる知見を整理し、その結果を開示することにより、タイヤ使用に伴う人への影響に関して理解を深めることが重要であると考えられる。
- (2)タイヤ走行に伴う粉じんの粒子径、組成等
  - ①以下の状況でタイヤの使用に伴って発生する粉じんを捕集・分析した結果が報告されている(※1)
    - ★1: M.L.Kreider et al, Science o9f the Total environment 2010,408,652–659
    - (ア)道路を実際に走行する乗用車及びトラックに粉じん捕集装置を取り付けて発生粉じん(RP:roadway particles)を捕集。
      - (i)乗用車タイヤ:シリカ配合 Michelin Pilot Primacy 225/55/R16 95W 及びカーボンブラック配合 Goodyear SAVA INTENSA 234/45/R17
      - (ii)トラックタイヤ: Michelin DA2+315/80 R22.5
    - (イ)タイヤ走行シミュレータ及び粉じん捕集装置を使用し、タイヤとして以下を用いてタイヤ走行シミュレータ上で走行させて発生粉じん(TWP:tire wear particles)を捕集。
      - (i)夏用シリカ配合タイヤ (Michelin Pilot Primacy 225/55/R16 95W)
      - (ii) 冬用シリカ配合タイヤ (Pirelli Sottozero 225/55 R16 95W M+S)
      - (iii) 夏用カーボンブラック配合タイヤ (Bridgestone Potenza RE 88 205/65 R15 94W)
  - ②分析結果としては、レーザー回折によって求められた RP の粒子径は容積ベースで4-280  $\mu$  m(平均50  $\mu$  m)で、TWP の粒子径は5-220  $\mu$  m(平均75  $\mu$  m)とされている。また、組成(重量%)は、表2のように報告されている。これらから、タイヤ使用に伴って発生する粉じんはタイヤ由来物質と道路由来物質が混ざったものであることが分かる.

表2 発生粉じんの組成

	RP	TWP
可塑剤・オイル分	13	10
ポリマー	23	16

カーボンブラック	11	13
ミネラル	53	61

- ③しかしながら、この文献ではミクロンサイズよりも粒子径が小さい粒子に関する知見が得られていないため、以下で、更にタイヤゴム層中におけるカーボンブラック等の存在状態を紹介する。
- (3)タイヤ補強剤のタイヤゴム層中における存在状態
  - (1)カーボンブラック
    - (ア)タイヤの製造プロセスでゴムとカーボンブラックとを混合すると、ゲルを形成することが知られている。写真1は、天然ゴム中にカーボンブラックを10phr(ゴム100に対して重量で10)添加して練った上でベンゼンで洗浄した後に残った構造を撮影したものである。ゲルはカーボンブラック周囲のゴムだけでなくカーボンブラック粒子からかなり離れた部位との架橋・絡み合いをも含んでいることを示している(※2)
      - ※2:ゴム工業便覧<第四版> 日本ゴム協会編 社団法人日本ゴム協会 P.1257(1994)

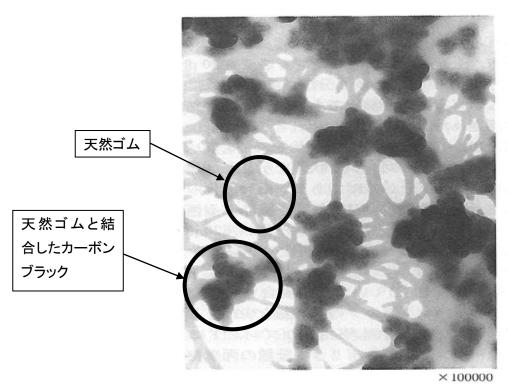


写真1. 天然ゴムとカーボンブラックとのゲル (ゴム重量100に対してカーボンブラックは10)

- (イ)このゲルを形成する化学的吸着力は、カーボンブラック表面に存在するフリーラジカル状態と考えられる不対電子と、加工プロセス(練りプロセス)でゴムポリマーが切断されて発生するフリーラジカルとの反応により生ずる共有結合と考えられている。 (※3)
  - ※3: Donnet, J.B., R. C. Bansal, and M.J. Wang, Carbon Black, 2nd ed. Revised and Expanded, Science and Technology, New York. p.290−291 (1993)
- (ウ)カーボンブラックは、ゴムとのこのような反応性により補強剤としての性能を発揮している。

#### ②シリカ

- (ア) 一方、シリカはカーボンブラックとは異なりそれ自体はゴムと反応しない。このため、 補強剤としての機能を発揮させるためには、カップリング剤(一般にシラン化合物系。 カップリング剤の分子の一端がシリカと、他の一端がゴムと反応して複雑な架橋構 造を形成する)と併用する必要がある。
- (イ)このようなプロセスにおける化学反応は【別紙1】のように、まずシリカ表面とカップリング剤とが反応して、更にカップリング剤の他端がゴムポリマーと反応することにより複雑な架橋構造を形成すると理解されている(※4)
  - ¾4: (White, De, and Naskar, 2009. Editors Rubber Technologist's Handbook, Vol.2, Smithers Rapra Technologies, Ltd, Shropshire, UK pages65-68).
- (ウ)カップリング剤は、シリカ配合重量に対して8重量%以上添加することがシリカメーカーから推奨されている。この添加量で、カップリング剤分子数がシリカの一次粒子数の700倍を超えて混合されていることになる(【別紙2】参照)
- ③以上から、カーボンブラックやシリカの粒子は、タイヤゴムの分子と化学結合 によって結びついており、これらがゴムから遊離して飛散することは考えがたい。

#### (4)一般大気環境中におけるタイヤ由来粉じんの濃度

- ①世界の主要タイヤメーカーが、米国 ChemRisk 社(※5)に委託して、一般大気中のタイヤ 由来と考えられる粉じんの濃度を米国・フランス・日本において実測した結果が公表され ている(※6:)。
  - ※5:化学物質のリスク評価に関するコンサルティング会社、本社は米国サン・フランシスコ市。会社ホームページは http://www.chemrisk.com/。
  - ※6:以下の WBCSD(World Business Council for Sustainable Development 持続可能な開発のための世界経済人会議) ホームページからサマリーレポートの閲覧可能。
    <a href="http://www.wbcsd.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=54&NoSe">http://www.wbcsd.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=54&NoSe</a>
    archContextKey=true(最後のドキュメント)
  - なお、この調査結果は、2013年前半を目途に Atmospheric Environment 誌に論文として掲載される見込みである。

- ②この実測の対象地は、人口密度、交通量、自然環境、水質汚染・大気汚染の程 度等を考慮して、結果を比較しやすいように米国メリーランド州チェサピーク湾周辺、フラ ンスセーヌ川流域(パリ市東部)、日本淀川流域となっている。
- ③タイヤ由来と考えられる粉じんの濃度は、次のように求めている。
  - (ア)石英フィルターで一般大気中の粒子状物質を24時間捕集して分析対象とする。
  - (イ)タイヤを熱分解した場合の生成物(ブタジエンモノマー、スチレン、イソプレン、ビニ ルシクロヘキセン、ジペンテン)の検量線を予め作成して、上記(ア)のサンプル中 の各物質の存在量を求める。
  - (ウ)各生成物のタイヤ中の含有比率及びサンプリングの際の通気量を勘案して、タイヤ 由来粉じん全体の一般大気中濃度を算定する。
- ④この実測の結果では、一般大気中のタイヤ由来粉じんの濃度は、次のように報 告されている。
  - (ア)日本淀川流域

平均値(全27計測地点)

0.  $051 \mu \, g/m^3$ 

・最高値(滋賀県/琵琶湖畔)

0.  $16 \mu \, g/m^3$ 

(イ)日・米・仏

•平均値(全81計測地点)

0.  $080 \,\mu\,\text{g/m}$ 3

・最大値(セーヌ川流域パリ東部トロワ)0.67 µg/m³

- (5)タイヤ由来粒子状物質をラットに吸入ばく露した試験の結果(※7)
  - ※7: Health Effects Institute Annual Conference 2012(4月15-17日、開催地米 国シカゴ市)においてポスターセッションを実施。同発表ポスターは、以下の以 下の WBCSD ホームページで閲覧可能。

http://www.wbcsd.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=54 &NoSearchContextKey=true

なお、この試験結果は、2013年前半を目途に Inhalation Toxicology 誌に 論文として掲載される見込みである。

- 上記資料で報告されているこの試験研究の実施方法・結果・評価は、次のとおりである。
- ①吸入ばく露試験に被験物質として用いるタイヤ由来粉塵を、German Federal Highway Research Institute のタイヤ走行シミュレータを使って捕集した。 シミュレータの路面はISO10844 に従って6. 1%のビチュメン(B50/70)を含有する標準

化されたアスファルトコンクリートを使った。

- ②タイヤは、次の(i)~(iii)を用いて、(i)、(ii)、(iii)からの粉じんを1:1:2の割合で混合した。粉じんは38 $\mu$ mでろ過した上、その粒子サイズがラットの吸入可能な粒子径の範囲にあることを、吸入ばく露試験3日目、7日目、21日目にエアロダイナミック・パーティクル・サイザーで確認した。
  - (ア)夏用シリカ配合タイヤ(Michelin Pilot Primacy 225/55/R16 95W)
  - (イ)冬用シリカ配合タイヤ(Pirelli Sottozero 225/55 R16 95W M+S)
  - (ウ) 夏用カーボンブラック配合タイヤ (Bridgestone Potenza RE 88 205/65 R15 94W)
- ③ラット(雌雄1群10匹、Sprague-Dawley)へのばく露は、0、10(実測値12.5)、40(実 測値37.8)、100(実測値112.2) μg/m³のそれぞれの濃度のタイヤ由来粉じんを 吸入させた。ばく露方法は、鼻部ばく露で6時間/日、7日間/週で28日間とした。
- ④毒性に関して得られた知見は次のように報告されている。

#### (ア)ー般毒性

タイヤ由来粉じんは、摂餌・摂水量、体重、体重増加、臓器重量、臓器重量一体 重比毒性の臨床観察で、全ての暴露レベルで何の影響も示さなかった。臨床化 学と血液学(凝血因子を含む)の観点から TRWP に関連する影響は見られなかっ た。

(イ)炎症マーカー及び細胞毒性マーカー

タイヤ由来粉じんは、BALF 中のサイトカイン量 (IL-6・GRO-KC・TNF [Tumor necrosis factor]  $-\alpha$ ) や細胞形態 (全細胞数・好中球数・リンパ球数・マクロファージ数) を計測した限りでは、全ての暴露レベルで肺組織における炎症反応を生じなかった。

また、BALF 中の総プロテイン・LDH(Lactate dehydrogenase)・ALP(Alkaline Phosphatases)を計測した限りでは、全ての暴露レベルで細胞損傷を生じなかった。

さらに、全ての暴露レベルで酸化ストレスマーカー(HO-1 及び TBARS(Thiobarbituric acid reactive substances)を上昇させなかった。

#### (ウ)組織病理学

40及び100 $\mu$ g/m³の暴露では、亜急性の炎症が見られたが、それはまれで軽度であった。この影響は、10 $\mu$ g/m³では生じなかったが、40 $\mu$ g/m³では10匹中1匹、100 $\mu$ g/m³では10匹中3匹に生じた。

⑤NOAEL等については、次のとおりである。

- (ア)タイヤ由来粉じんは、 $112 \mu \text{ g/m}^3$ までのばく露濃度で28日間、6時間/日で暴露しても肺での毒性はほとんど確認されなかった。他の毒性エンドポイントもタイヤ由来粉じん暴露の影響を受けなかった。
- (イ)組織病理学的観察の結果(それはタイヤ由来粉じんが影響を示した唯一のエンドポイント)からは、タイヤ由来粉じんが肺組織で軽度な亜急性の炎症を引き起こすかもしれないことを示唆している。
  - 一この影響は $100 \mu g/m^3$ の暴露濃度でさえ軽度で、かつ、まれであるので、呼吸に悪影響を及ぼすとは考えにくく、可逆的と考えられる。よって"adverse effect"とは考えられない。
- (ウ)以上の結果から、吸入ばく露試験に用いたタイヤ由来粉じんのNOAELは  $112 \mu g/m^3$ である。
  - ーこのNOAELは、一般大気環境中のタイヤ由来粉じん濃度の評価に用いることができる。
  - ー一般大気環境中のタイヤ由来粉じん濃度は平均値が0.08 μg/m³で、上記 NOAELの1/1400と低く、したがってタイヤ由来粉じんへのばく露が一般市民 にリスクをもたらす可能性は低い。
- (事務局注)日本で計測されたタイヤ由来粉じんの最高濃度は $0.16 \mu \, g/m^3 \, c$ 、上記 NOAELの1/700。

フランスで計測されたタイヤ由来粉じんの最高濃度は $0.67 \mu g/m^3$ で、上記NOAELの1/167。

### 3. 留意点

- (1)上記2(5)、(6)で参照した資料の内容は、2013年前半に専門誌に論文として公表される見込みである。
- (2)このため、論文として公表された時点で、記述内容に上記に記載した公表資料と異なる点がないか確認の上、相違点がある場合本資料の記述を修正することが適当である。

図2. シリカ粒子とシランカップリング剤との一次反応

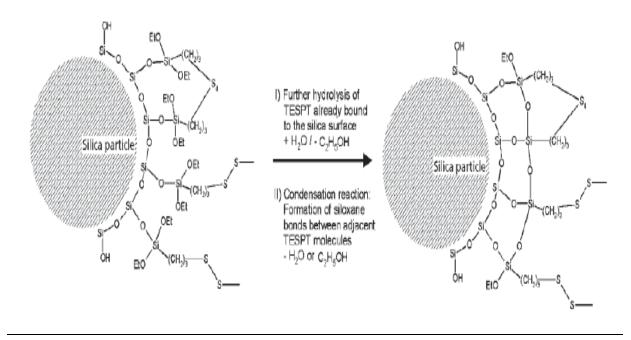


図3. シリカ粒子とシランカップリング剤との二次反応

図4. カップリング剤と不飽和ゴムポリマーとの反応

### タイヤ中のシリカ粒子に対するカップリング剤の存在量

### 1.試算の前提

(1)シリカ

1次粒子径を20nm(市販シリカの1次粒子径は14~24nm)、粒子形状は球形、 比重を2.0とする。

### (2)カップリング剤

①代表的なものとして、Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)を想定。

化学式:-(S-S-CH2-CH2-CH2-Si-(O-CH2-CH3)3)2 分子量:539

②添加量:カップリング剤をシリカ配合重量に対して8%(シリカメーカーが提示している添加量)添加する。

#### 2. 試算内容

・シリカ1粒子の体積: 4187nm3(A)

・シリカ1粒子の重量: (A)×2÷10E+27=8.37E-18g(B)

・シリカ 1 粒子当りの TESPT 量:(B) × O. O8=6.70E-19g(C)

○シリカ 1 粒子当りの平均 TESPT 分子存在個数は、748分子アボガドロ数×(シリカ 1 粒子当りの TESPT 量(C)÷TESPT 分子量)=6.02E+23x6.70E-19/539=748