

第6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8月22日(水) 10:00～12:00

場所： 経済産業省別館 10階 各省庁共用1014会議室

議題：

- (1) 第5回リスク評価WG議事要旨(案)の確認について
- (2) 塗料・トナー・タイヤのケーススタディ(修正版)について
- (3) ナノ銀を含む抗菌・消臭スプレーのケーススタディについて
- (4) リスク評価WG活動概況について
- (5) その他

<配付資料>

資料1 第5回 リスク評価WG議事要旨(案)

資料2-1 前回WG意見と対応状況

資料2-2 ケーススタディ資料に関する委員アンケート回答と対応状況

資料3 塗料について(修正版)

資料4 トナーについて(修正版)

資料5 自動車タイヤについて(修正版)

資料6 抗菌・消臭スプレーからのナノ銀粒子のばく露及びリスクに係るケーススタディ(案)

資料7 リスク評価WG活動概況

参考資料 ケーススタディ資料に関する委員意見確認票(ナノ銀スプレー)

補足資料 ナノ粒子含有塗膜から放出されたナノ粒子の平均濃度の推定

第5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

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
則武 祐二 (株)リコー 社会環境本部 審議役
中西 準子 (独)産業技術総合研究所 フェロー
吉川 正人 東レ株式会社 CR企画室長

武林 亨 慶應義塾大学医学部衛生学公衆衛生学 教授(検討会座長)

<欠席>

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
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
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

一般傍聴 35名

<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

議事要旨:

(1)要旨の修正について

- ・「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。」という部分は、発言者の意図を反映していないのではないか。
→修正文「フラーレンが添加されているエンジンオイルについての詳細な暴露評価は、非常に重要であるとは思えないという意見があった。」

(2)ケーススタディの結果について、以下の議論があった。

資料2について、来週いっぱいまでに追加的意見をいただく(事務局より依頼メールを送付する)。

資料4:塗料について

- ・道路標識(特に高速道路)は、光触媒コーティング施工をしているものがあるのではないか？
→確認する。
- ・ナノ粒子使用量全部で年間30トン程度。この暴露がどの程度の大きさの問題なのか。調査は、費用との兼ね合いで線引きが必要ではないか。劣化実験は、他のもの(ナノ粒子の練り込みプラスチック等)の評価への発展性はあるか。
→本劣化実験規模は300万円程度。練り込みプラスチックへの利用可能と考えているが、実用品が少ない。一般塗料の塗膜劣化はおよそ $5\mu\text{m}/\text{年}$ であるが、ナノ配合塗膜の劣化試験結果は工業会にもないため、データ提供に資する。ナノ粒子により、劣化を加速させたり、抑制したりするものがあるようである。
- ・樹脂劣化の既存文献をチェックし、放出量がどの程度になりそうかについて整理してほしい。暴露限界量と大きな開きがあれば、わざわざ劣化試験を行う必要がない。
→8月WGまでに詳細整理して、提出する。

資料 5: コピー印刷用トナーについて

・トナーが健康被害で裁判になっている。文章の前のほうでこのようなことを記述すべきである。健康被害に関する報告が、ナトキシコロジーに掲載されるのでその内容を確認して記述すべきである。

→フラウンホーファーの結果がどう扱われているかを含め、8月までに確認する。

・訴訟理由はサービスマンの接触性皮膚炎、吸入性気管支炎のはず。報道ではナノとしているが、ナノではないはず。オーストラリアの文献では、以前はナノ粒子の飛散があると言っていたが、現在は揮発性凝集体であると言っている。

→外添剤は、性能に影響があるので、トナー粒子上に付着しており、全くではないが外れない。また、たとえ外れても極微量であり、健康への影響はないだろう。

・写真(融着)では、事象が100%そうになっているか証明できないので、証明力に問題がある。写真は無くてもよいのではないか。

→別の角度から融着を証明できないか、検討する。

・融着が問題なのか？どこかでナノ粒子が外れて出てくるのか？商品の問題として扱うのか、リスクの問題として扱うのか注意が必要。

・シュレッターにかけた際の飛散はないか？

→基本的には、紙粉と考えている。樹脂をやすり掛けした論文があり、ナノサイズではないナノ粒子が埋め込まれたプラスチック粉として出てくる。

・エコマークシステムで再資源化率95%以上とあるが、残りはどうなっているか。エコマークの認定基準は今の目的に合っていないのではないか。

資料 6: 自動車タイヤについて

・吸入試験の暴露濃度の上限 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の設定根拠が記されていない。

→本論文には記載されているかも知れないが現時点では分からない。

・暴露試験に使用した粒子は、ナノ粒子が単独で含まれているのか疑問である。ナノの試験でないかもしれない。

→呼吸域より大きいものは除去している。36 μm フィルター使用。

・ナノ粒子がラジカル同士で結合し、こわれないと書いている。詳しく書いているが、どこまでがナノか分からなくなる。二次粒子の分布を示されても、一次粒子がナノの場合もある。比表面積を測っているか。

・天然ゴムとカーボンブラックのゲルにおいて、炭素の共有結合が形成されているとしているが、正しいのか？こんなに簡単に起こるか疑問である。

→来週いっぱい、意見をいただき、修正できるところは修正して、次回WGで提示する。

次回WGは、8月22日予定。

以上

第5回 リスク評価 WG 委員指摘事項と対応状況

資料 4: 塗料について

- ・ 道路標識(特に高速道路)は、光触媒コーティング施工をしているものがあるのではないか？
⇒光触媒工業会に詳細を問い合わせているところ。次回WGで報告予定
- ・ ナノ粒子の使用量は年間 30 トン程度であり、この暴露がどの程度の大きさの問題なのか。調査は、費用との兼ね合いで線引きが必要ではないか。
既存の樹脂劣化に関する文献をチェックし、どの程度放出される可能性があるか整理してほしい。暴露限界量と大きな開きがあれば、わざわざ劣化試験を行う必要がない。
⇒塗膜の減耗速度のデータはあり、ナノ粒子の濃度推定について、議題(3)で説明

資料 5: コピー印刷用トナーについて

- ・ トナーが健康被害で裁判になっているため、資料の前半にこの内容を記述すべき。健康被害に関する報告が、ナノトキシコロジーに掲載されるので、その内容を確認し記述すべき。
⇒フラウンホーファーの結果に関し、今回の資料で修正
- ・ 以前の文献ではナノ粒子の飛散があるといっていたが、最近の文献では揮発性凝集体であると報告しているものもある。つい先日アメリカで関連の論文が公表されているので、その内容を確認し資料に反映すべき。
⇒今回の資料で修正
- ・ 写真(融着)では、事象が 100% そうなっているか証明できないので、証明力に問題がある。写真は無くてもよいのではないか。
⇒事務局で検討の結果、他の方法での証明は困難な状況
- ・ エコマークシステムで再資源化率 95% 以上とあるが、残りはどうなっているか。エコマークの認定基準は今の目的に合っていないのではないか。
⇒今回資料で修正

資料 6: 自動車タイヤについて

- ・ 吸入試験の暴露濃度の上限 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の設定根拠が記されていない。
⇒今回資料で修正
- ・ 暴露試験に使用した粒子は、ナノ粒子が単独で含まれているのか疑問である。ナノの試験でないかもしれない。
⇒今回資料で修正
- ・ 二次粒子の分布を示されても、一次粒子がナノの場合もあるが、論文では比表面積を測っているか
⇒元論文を確認したところ、測定結果は掲載されていない

ケーススタディ資料に関する委員アンケート回答と対応状況

1) 塗料(資料4)に関するご意見

委員(5名)

(1)資料の記述内容で修正した方がよいと思われる点	<p>・本質ではないかもしれないが、「道路の標識」は「道路標示」では？ ⇒<u>両方あります</u></p> <p>・3 ページ(イ)第二段落:「…耐性が違うことも考慮…」→「…耐性が違うことも、実験する上では考慮…」 ⇒<u>今回資料で修正しています</u></p> <p>・P2 の(4)の節と3. これらの可能性について、以下考察するは文章の構成として不適当と思います。</p> <p>3. 暴露の可能性の検討、など節のタイトルとして再検討ください。(4)の節は不用か。 ⇒<u>今回資料で修正しています</u></p>
(2)①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	<p>・記載されていない</p> <p>・出典情報がないので適切かどうか判断できない。</p> <p>⇒<u>今回資料で修正しています</u></p>
(2)②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	<p>・塗料は定期的に塗りなおすものと思いますが。この場合の塗装前の表面処理の周辺の影響は？ ⇒<u>詳細を確認し次回WGまでに検討予定です</u></p> <p>・「建物用塗料及び建材用コーティング剤について、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、接触曝露する可能性」について考察する。</p> <p>コメント:「3. これらの可能性について」の部分で、問題となる暴露量でないことを記述する。 ⇒<u>今回資料で修正しています</u></p>
(2)③リスクマネジメント策等の意思決定に必要な今後の課題(リスク考察を行っているケース)	
(2)④ケーススタディ資料の記述内容が客観的であり妥当であるか	<p>・妥当であると思います。</p> <p>・出典情報がないのでわかりません。 ⇒<u>今回資料で修正しています</u></p> <p>・(ア)自動車用塗料について: これまで販売・使用されている自動車が、今後廃車に伴い、処理工程の際に環境中への排出がないことを記述する。 ⇒<u>現時点で情報不足のため記載は困難と考えます</u></p>
(3)その他のご意見	<p>・生産量、使用量などの数値の記載には出典を明記する必要</p>

	<p>があると思います ⇒<u>今回資料で修正しています</u></p> <ul style="list-style-type: none">・何の根拠もなく、劣化試験に進むのは、少し違和感がある。樹脂の劣化速度から考え、人体の健康に影響を与える程度のナノ材料の放出かどうか、検討した上で劣化試験に進むべきである ⇒<u>今回報告します</u>・この資料の文責はだれになるのでしょうか。 ⇒「事務局の作成文に委員からコメントをいただいたもの」とさせていただきたいと思います
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2)トナー(資料5)に関するご意見

委員(5名)

<p>(1)資料の記述内容で修正した方がよいと思われる点</p>	<p>・4.(1)工業用ナノ物質へのばく露とトナーへのばく露使われているナノ物質の種類と使用量の記載が必要とと思います</p>
<p>(2)①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</p>	<p>・記載されていない ⇒<u>今回資料で修正</u>しています ・出典に辿れるような表記にする。 ⇒<u>今回資料で修正</u>しています P4 *1では引用にはなっておりません。 ⇒<u>今回資料で修正</u>しています</p>
<p>(2)②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</p>	<p>・暴露シナリオの中で、最も大きく暴露されるシナリオがどれかを考察し、その場合の暴露の程度を推測し、外添粒子が外れて放出された場合においても、人の健康に影響を及ぼす程度の暴露ではないことを示すことができると良い。 ⇒<u>十分な情報がなく現時点では難しい。</u> ・コピーからの微小粒子の発生は、常に外部から指摘されているので、考えられるケースは出尽くしていると思う。 ただ外添剤について最近まで触れられてこなかったのも事実。</p>
<p>(2)③リスクマネジメント策等の意思決定に必要な今後の課題 (リスク考察を行っているケースに関して)</p>	
<p>(2)④ケーススタディ資料の記述内容が客観的であり妥当であるか</p>	
<p>(3)その他のご意見</p>	<p>・この資料の文責はだれになるのでしょうか。 ⇒「事務局の作成文に委員からコメントをいただいたもの」とさせていただきたいと思います ・ある機種ですが、使用期間が長くなってくると、カートリッジからトナーがもれてプリンター本体が汚れてくることがあります。このような例(苦情)等があるかどうかわかりませんが、調査してはどうでしょうか。実際、カートリッジ交換時に手を汚しています。調査の上で、頻度と汚染量から暴露を考察しておいてはどうでしょうか。</p>

3) 自動車タイヤ(資料6)に関するご意見

委員(5名)

<p>(1)資料の記述内容で修正した方がよいと思われる点</p>	<p>・6ページで、「カーボンブラックやシリカの粒子はゴムから遊離して飛散することは考えにくい」としていることから、工業ナノ材料は飛散しにくいいためリスクをもたらす可能性が低いことを記述確認してはいかがでしょうか。⇒<u>今回資料で修正しています</u></p> <p>・(4)からの検討部分のタイヤ由来粉じんと、それまでの工業ナノ材料の検討考察の関係について、説明記述がほしい。もしくは、最後に総括としての結論の記述がほしい。</p>
<p>(2)①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</p>	<p>・7ページの③:捕集した粒子状物質のサイズはおよそ PM-10 ということでしたが本資料中に記載すべきと思います。</p> <p>7-8 ページ:粉塵の吸入毒性試験について 吸入可能な粒子サイズであったということだが、ナノサイズがどれくらいあるのかにより、本データの扱いが異なると思います。ナノがあまりに少なければ大きな意味はないのでは。吸入毒性試験における最高濃度の選定理由を確認しておくべき。何らかの予備試験が実施されていると思われるので Author に確認しておくべき。⇒<u>今回資料で修正しています</u>。</p> <p>・出典別にまとめてあり、他の資料より構成はよいと思う。</p>
<p>(2)②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</p>	<p>・札幌の地下鉄はゴムタイヤを使用していますので、地下鉄の駅構内ではタイヤ粉じん濃度は大気中よりも高く、ばく露量も多いと思われます。タイヤ粉塵中のナノ物質(CBなど)の濃度はわかりませんか。⇒<u>論文中に記述がありません</u></p> <p>・タイヤ粉塵のリスクについてはしっかり述べられているが、この粉塵に伴って、放出されると予測されるナノサイズのカーボンブラック濃度についても推測し、十分に低い濃度であることを示してはどうか?⇒<u>論文中に記述がありません</u></p>
<p>(2)③リスクマネジメント策等の意思決定に必要な今後の課題(リスク考察を行っているケースに関して)</p>	<p>・タイヤ粉じんによるリスクか、CBによるリスクかを検討する必要はないでしょうか。⇒<u>必要はあると考えますが、情報がありません</u></p>
<p>(2)④ケーススタディ資料の記述内容が客観的であり妥当であるか</p>	<p>・通常、毒性試験は短期の毒性試験を行い、その結果に基づいてより長期の試験における用量設定を行います。高用量は明らかな毒性がみられると思われる量、低用量は毒性がみられないと予測される量で、その中間が中間用量となります。提出された資料では、初めにエンドポイントありきに見えます。</p>

	<p>⇒<u>今回資料で修正しています</u></p> <p>BALF の気管内投与の際のエンドポイントをそのまま持ってきているように見えます。吸入で本当に気管内投与と同様の変化が出るのか確認しているかが大きなポイントです。確認されていてこの結果(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で変化なし)であれば、高用量の設定が甘いと思われます。</p>
(3)その他のご意見	<ul style="list-style-type: none"> ・<u>タイヤ粉じん中の成分はわかっているのでしょうか。</u> ⇒<u>論文中に記述がありません</u> ・<u>タイヤにカーボンブラックを練りこむのは長い歴史と大量の使用実績があり、新たな問題の起こる可能性は少ないのではないか。</u>

塗料について(修正版)

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。(日本塗料工業会調査)
- 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。(日本塗料工業会調査)

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 μm

~~(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. ばく露の可能性に関する現時点における考察

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、以下の(1)や(2)のようなケースだと想定される。以下では、これらに関して現時点で考察可能な点に言及する

(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

○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ー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。

○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。(日本塗料工業会調査)

○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

○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。

○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、試験を実施する上では考慮する必要があると考えられる。

○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(固形成分は150-180トン)、配合されている工業ナノ物質の数量としては年間15-1830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。(日本塗料工業会調査)

(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靱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

イ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 $A \times$ 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(修正版)

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(以後「コピー機等」と記述する)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。
- (4)トナーは、コピー機等から排出される時点では、紙等の印刷媒体に加熱によって定着されている。したがって、トナーは粒子形状のまま、コピー機等から放出するように意図されてはいない。

2. トナーによる印刷原理

- (1)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まず、感光体と呼ばれる筒状の部材の上に形成した静電気潜像(静電気により形成された文字等の形)に静電気力によってトナーを付着させ、画像を形成する。次に、感光体上に形成されたトナー画像を紙等の印刷媒体の表面に再び静電気力により転写させる。そして、最後に加熱によってその印刷媒体にトナーを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画像を定着させる。
- (2)上記原理は、レーザープリンディングの基本原理であり各社同一の原理を用いている。

3. トナー粒子の実体

- (1) ~~最も多用されている~~ 黒色トナーとは、~~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、従って、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。以下、~~図1にトナーの粒度分布の例を、図2にトナーの基本構造を示す。~~

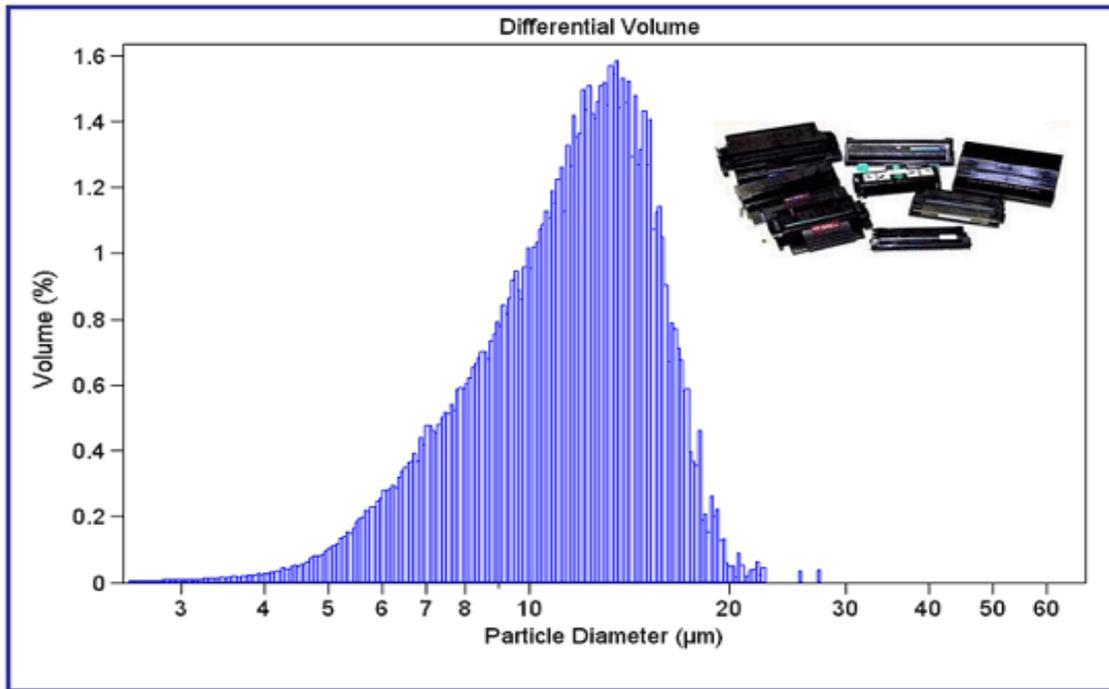


図1. 複写機用トナーの粒度分布の一般的な例(出典:ベックマンコールター社 HP)

(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一般的にはいわゆるナノサイズ[平均粒子径が1-100nmの範囲]の1次粒径を有する固体粒子。カーボンブラック他様々な色の着色剤がある。)、~~ワックス~~離型剤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、あるいは、静電気力やファンデルワールス力によりトナー表面に強固に付着している構造となっている。

すなわち、3.(1)でも述べたとおり、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が、その構成成分にナノ材料が使用されている。

以下、図2にトナーの基本構造を示す。

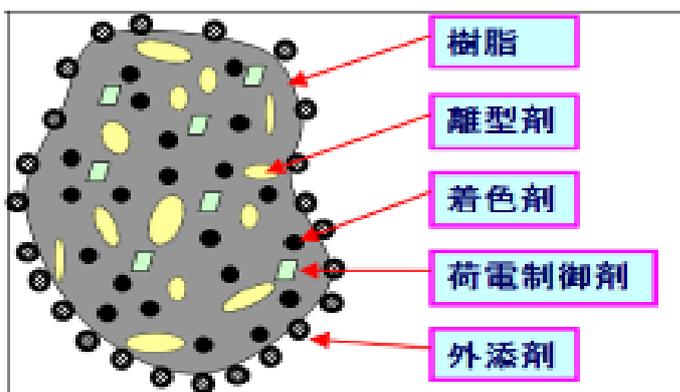


図2. 複写機用トナーの基本構造

- (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、トナー粒子の構造は、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。)~~

4. 一般市民がトナー粒子中のナノ材料にばく露される可能性

(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に**が遊離・飛散してヒトがばく露され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され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**粒子樹脂の表面に埋没、~~接着~~あるいは、静電気力やファンデルワールス力により強固に付着している状態にあり、最終的には加熱融着プロセスも経るのでトナー自体が熱融着されるため外添剤が遊離・飛散することは考えにくいこと**

(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、コピー機等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①の(ア)及び(イ)に関して考察する。

① 正常に稼働するコピー機等の通常使用における暴露

(ア) 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。

(i) この点については**コピー等の作動中にトナー中のナノ粒径の無機固体成分の飛散がないことを確認した報告がある。一方で、コピー機等の作動中に何らかの物質が排出されているとしている報告もある(3)でこれらの関連情報を整理する。**

(イ) 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。

(i) 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し、**融着が不十分であれば印刷画像の耐久性が落ちたり、ユーザーの手や衣服が着色する等、のクレームにつながる。そのため、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。**

(ii) 紙などへのトナー融着面の状態については、(4)で関連情報を整理する。

② コピー機等の予見しうる誤作動・事故における暴露

(ウ) 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。

(イ)紙詰まりが起こるとコピー機等が停止する。この時、まだ紙上で融着していないトナーが一部に残っている印刷物が発生することがある。しかし連続して印刷している場合であっても、コピー機等は自動停止するので、融着していないトナーの発生量はごく僅かである。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~~

(エ)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。~~

(イ)カートリッジに何らかの問題があればそれを標準装備するコピー機種自体の売りに影響する可能性があるため、コピー機メーカーとしてはこれまで問題が生じないように品質を向上させてきた状況にあることから、現時点で想定しているような問題が残っているとは考えにくい。

(オ)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。

(イ)トナーカートリッジは、コピー機等の本体に装着することで初めてコピー機等の内部にトナーを放出するよう、機械的に設計されているため、脱着時の暴露量はごく少ないと考えられる。

~~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る。~~

(3)シナリオ①(ア):コピー機等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

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(※1)

この研究は、BITKOM(※2)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(※3)により実施されている(※4)。

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等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)

ドイツでのこうした取り組みの背景として、ドイツではトナーやプリンタの使用で健康を害したと主張する利益共同体「トナー被害者の会」が2000年に設立され(2008年に「nanoControl」と改称)、TV や雑誌で関連の報道がなされて社会的関心が高まっている事情がある。

※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)」

このフラウンホーファーの研究成果はハノーバーにあるドイツの国立科学技術図書館に所蔵かつ公開されており、次の URL からドイツ居住者であれば注文し入手することが可能。

<http://opac.tib.uni-hannover.de/DB=1/LNG=DU/CHARSET=utf-8/CMD?ACT=SRCH&IKT=1016&SRT=YOP&TRM=characterization+of+UFP>

なお、以下の BITKOM のサイトにはサマリーへのリンクのみがある。フルレポートについては、要求者の身元とレポートの使用目的が明確であれば BITKOM から入手することは可能。

http://www.bitkom.org/de/presse/62013_57385.aspx

※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.pdf (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。

(ア)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。

(イ)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、コピー機等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挙げら

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困難である~~こと~~~~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。

(ウ)この研究では参加した機器メーカー13社(※5)の主力コピー機・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。

(エ)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。

(オ)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(※8)。

※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。

(カ)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」成分は検~~
出

されなかった。検出された超微細粒子の本質的な特徴は高温で蒸発する点にあることが確認された。さらに、この超微細粒子は水不溶性でもあった。これについて、超微細粒子が「固体」成分—例えば、カーボンブラック、鉄、またはその他金属であることの証拠は見つからなかったとされている。

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。

更に、この分析では、超微細粒子は、ワックス用のパラフィン系炭化水素及び環式/開鎖式シリコン有機化合物のような難揮発性有機化合物(SVOC)であるとされている。後者の化合物は、例えば、機械の潤滑剤に用いられている。

②オーストラリア労働安全局の「粒子として測定されたレーザープリンターからの排出物の健康影響に関する簡易レビュー(※9)」

※9: <http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/AboutSafeWorkAustralia/WhatWeDo/Publications/Documents/636/Brief%20Review%20Laser%20Printer%20Emissions.pdf>

2007年に発表されたクィーンズランド工科大学の研究「オフィスプリンターの粒子放出特性」(He C., Morawska L et al.; Environ. Sci. & Technol. Vol.41, 6039-45(2007))が、大きな反響を呼んだことを契機として、オーストラリア労働安全局は2011年12月に「粒子として測定されたレーザープリンターからの排出物の健康影響に関する簡易レビュー」を、Toxicos Pty Ltd(オーストラリア唯一のトキシコロジーコンサルタント)に委託して実施し、発表した。要点は以下の通り。

(ア)レーザープリンターからの排出粒子は、トナー粒子でも都市大気汚染粒子でもなく、一義的には、VOCs(揮発性有機化合物)またはSVOCs(半揮発性有機化合物)である。そうならば、呼吸器と接触した後でも、粒子状物質(particulate)として残る事はなく、エアロゾルとしての健康影響を考えることが適当である。

(イ)プリンターからの8時間平均値の最高値を既存の法規や基準値と比較すると、プリンターへの暴露による健康影響は無視できるという結果になった。しかし、人々は、異常な、あるいは予期しない臭気によって排出の存在を検知したり反応したりするが、これはまだ健康影響に関する情報が充分でない事に対応している。

③コピー機からのナノ粒子が健康な被験者の酸化ストレスと上気道炎を誘発したとの報告(※10)

※10: Nanoparticles from photocopiers induce oxidative stress and upper

respiratory tract inflammation in healthy volunteers.

Khatri M, Bello D, Gaines P, Martin J, Pal AK, Gore R, Woskie S.

Department of Work Environment, University of Massachusetts-Lowell, Lowell,

MA, USA., Nanotoxicology; doi:10.3109/17435390.2012.691998

この研究は、米国マサチューセッツローウェル大によって実施されたもので、その要点は次のようなものである。

(ア)9人の健康者が任意に選択された2~3日の間に1日につき6時間を稼働率の高いコピーセンター室内で過ごした。

(イ)暴露中は、「30~40nm にピークがある100nm 以下のナノスケールの範囲の粒径分布部分の平均粒子数が、バックグラウンドの同じ粒径範囲の平均粒子数」より5倍以上高かった。

粒子の組成は、50%が有機性炭素、約50%が無機物質(硫黄5.7%、鉄0.42%、シリコン0.6%、亜鉛0.22%、アルミ0.12%、チタン0.05%等。これらの物質はトナーにも含有されているものである)。いくつか長鎖のアルカン類(C24~C40程度)も検出されたが、これらはトナーの成分にも見られる物質である。

(ウ)コピー機稼働中のコピーセンター室内空気へのばく露の影響を検査するため、ばく露前及びばく露後のいくつかの時間に鼻洗浄液及び尿サンプルを採取した。

(エ)鼻洗浄液サンプルについては14のサイトカイン、炎症細胞および総タンパク量を分析し、尿サンプルについては酸化ストレスマーカーである8-ヒドロキシデオキシグアノシン(8-OH-dG)を分析した。

(オ)暴露前のレベルと比較して、暴露後は、8-OH-dG及びいくつかの炎症性サイトカインは2-10倍の高さを示し、そのように通常より高い状態が36時間続いた。

(カ)以上から、コピー機からのナノ粒子が上気道炎症および酸化ストレスを引き起こすと結論する。

(キ)しかし、この健康影響はナノ粒子の中のどのような成分によるものなのかはわからない。検出された影響は、グラフから見られるように一過性である。しかし、繰り返されることによる慢性的影響が懸念される。

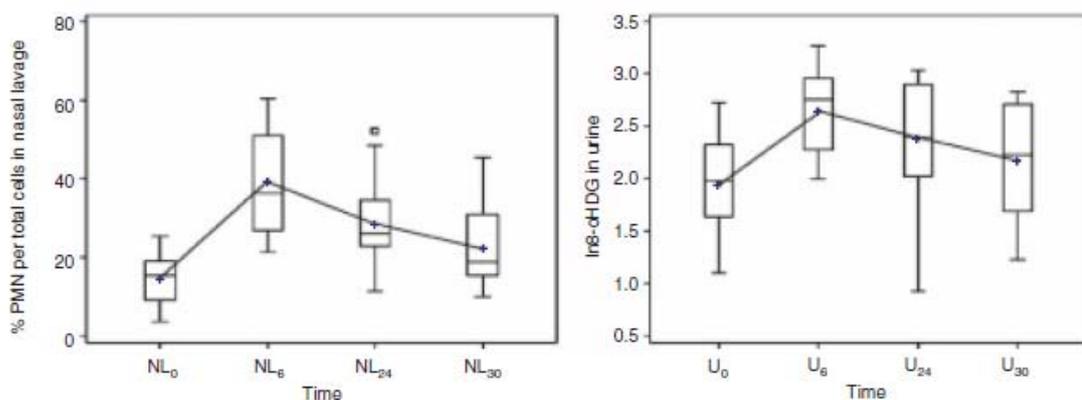


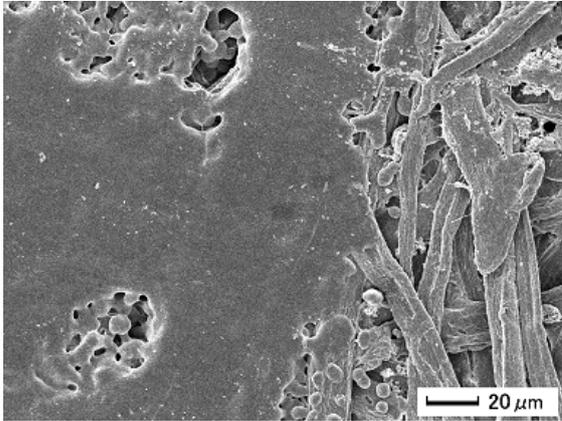
図 鼻洗浄液中%PMN/総細胞数 及び 尿中(酸化ストレスマーカー) 8-OH-dG

④以上のように、コピー機の稼働に伴って何らかの物質が排出されているとする報告が複数あるが、常温で固体の工業ナノ物質が排出され影響を及ぼしているとの結論には至っていない。ナノサイズの粒子へのヒトのばく露やその影響については、異なる研究の結果が整合しているのかどうか引き続き確認を要する状況であると考えられ、専門家の大勢が納得できる結論が得られるまでには、既存情報との比較や新規情報の更なる集積・分析が今後も必要であると言える。

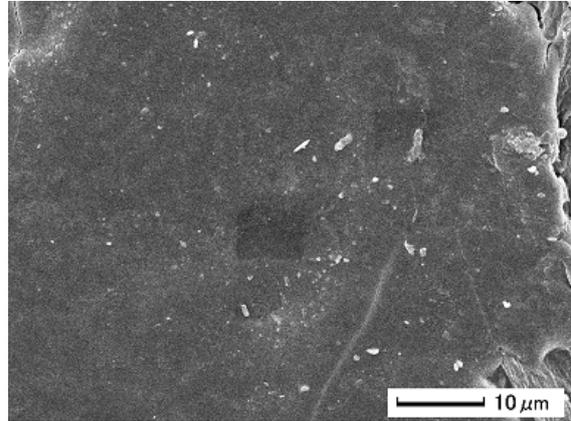
(4)シナリオ①(イ): ~~コピー機印刷をした際のトナーの融着が十分でなく、トナーの一部が融着せずに残存してそれに暴露される可能性について~~

以下の顕微鏡写真は、~~国内で最も販売数が多いトナーを標準値トナーとしているコピー機で印刷した印刷物の表面~~国内主要メーカーの複写機による複写画像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~~コピー機製品~~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~~プリンター等~~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~~600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。



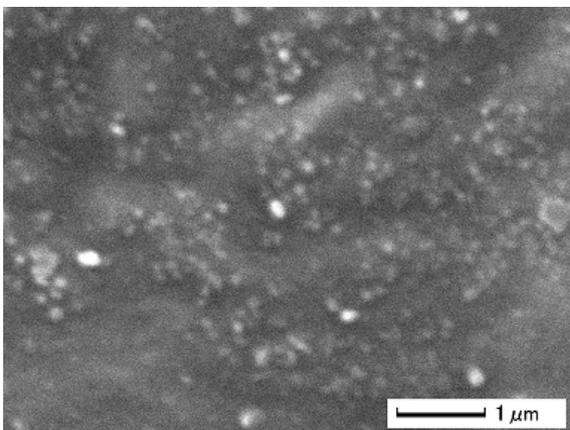
【写真1:600倍】



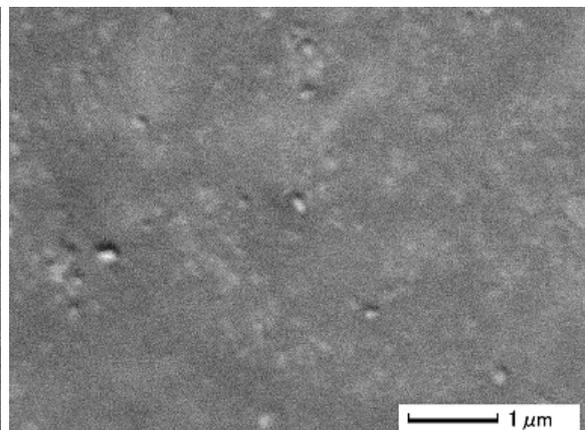
【写真2:2000倍】

~~【写真3:6000倍】~~

②写真3(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3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4(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3:20000倍】



【写真4:20000倍】

※写真1～4の撮影:カシオ電子工業(撮影対象トナーの製造会社と撮影会社は異なる。)

5. トナーカートリッジの廃棄・リサイクル状況~~(参考情報)~~

~~参考までに~~トナーカートリッジの廃棄・リサイクル状況を以下に述べる。以下の状況から一般市民が廃棄・リサイクルを通じてトナーにばく露することは考えにくい。そのため、このケースは、4. (2)の一般市民へのトナーの暴露には含めていない。

- (1) 使用済みトナーカートリッジは、コピー機・~~プリンター~~機器等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、その点からも機器メーカー各社のトナーカートリッジ回収と再資源化の取り組みが進んでいる。

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。

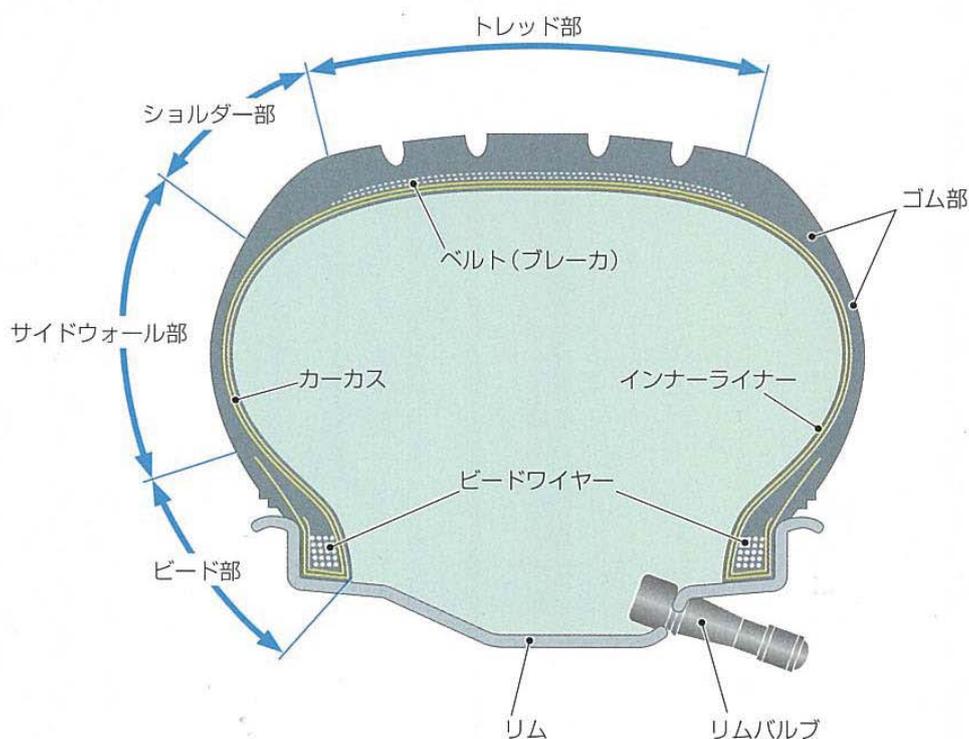


図1 タイヤの構造と部位の名称

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 (195/65R15)		TBR (275/80R22.5)	
	汎用 タイヤ	低燃費 タイヤ	汎用 タイヤ	低燃費 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
無機配合剤	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 of 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 INTENZA 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 μm (平均50 μm)で、TWP の粒子径は5-220 μm (平均75 μm)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)

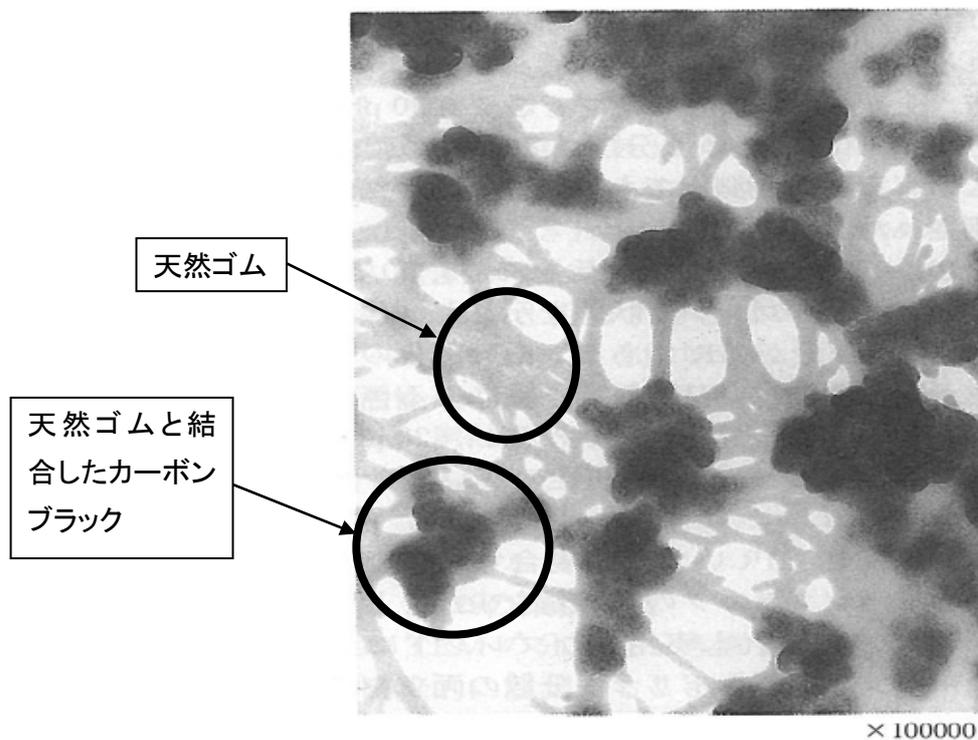


写真1. 天然ゴムとカーボンブラックとのゲル

(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)

※4:(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。したがって、カーボンブラック等の工業ナノ物質の飛散により、健康リスクがもたらされる可能性も低いと考えられる。また、これらの工業ナノ物質を含有していると考えられるタイヤ由来粉じんの有害性に関しては、後述(5)にラットを用いて吸入ばく露試験を実施した事例を紹介する。

(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。

<http://www.wbcSD.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=54&NoSearchContextKey=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。

(事務局注) 我が国で実際に大気中粉じんの捕集を行った日本環境衛生センターに確認した結果、大気中粉じんの捕集方法は、米国のPM2.5の測定法(我が国の測定法も殆ど同じ)に準拠していることが確認された。

(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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
・最高値(滋賀県/琵琶湖畔)	0.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(イ) 日・米・仏

・平均値(全81計測地点)	0.080 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
・最大値(セーヌ川流域/パリ東部トロワ)	0.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(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WBCSD ホームページで閲覧可能。

<http://www.wbcds.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=54&NoSearchContextKey=true> (5件目のドキュメント)

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(写真2参照)内に、サイクロンとH EPAフィルターを装備したバキュームシステムを設置(写真3参照)して捕集した。

シミュレータの路面はISO10844 に従って6.1%のビチューメン(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。



写真2 タイヤ走行シミュレータ



写真3 バキュームシステム

出典: 写真2及び3いずれも上記※7のドキュメント

(事務局注) 実際に捕集された粉じんの粒子径分布に関するデータは上記※7のドキュメントには記述されていないが、HEPAフィルタで捕集できる粉じんに関する補足情報は次の通りである(金沢大学 大谷吉生教授による)。

(ア) HEPAフィルタは、通常のろ過速度5cm/sでは、 $0.3\mu\text{m}$ が一番捕集しにくい粒子の大きさであり、それ以上の粒子でも、それ以下の粒子でも、99.97%以上捕集できるものである。

(イ) サイクロンを出た空気の中に浮遊状態で $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子が含まれているのであれば、HEPAフィルタはそれらの粒子をほぼ100%捕集していると考えられる。

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 $38\mu\text{m}$ 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) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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。

(事務局注)ばく露濃度の上限を100(実測値112.2) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とした理由は、本試験研究の実施者である米国 Chemrisk 社に確認したところ次の事情であることが判明した。

(ア)ディーゼル排ガス粒子を用いた吸入ばく露試験を実施した研究(注)で、ばく露濃度を、30、100、300、1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としている事例がある。

(注)J.C.Seagrave, J.D. McDonald, M.D. Reed Response to Subchronic Inhalation of Low Concentration of Diesel Exhaust and Hardwood Smoke Measured in Rat Bronchoalveolar Lavage Fluid Inhalation Toxicology 2005.17:657-670

(イ)本試験研究において上記①の方法で捕集した粉じんの数量では、ばく露濃度を300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とすることができなかつたため、上限値を100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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)一般毒性

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つた。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つた。

(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]- α)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つた。

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つた。

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)を上昇させなかつた。

(ウ)組織病理学

40及び100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ では生じなかつたが、40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ では10匹中1匹、100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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つた。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つた。

(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。

—この影響は $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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)本試験研究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 $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

—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。

—一般大気環境中のタイヤ由来粉じん濃度は平均値が $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、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 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、上記NOAELの $1/167$ 。

(事務局注)ヒトの健康へのリスクについては、公表されている情報から現時点では上記(ウ)のように理解されるが、NOAELの数値が特に重要であるので、その点に関しては以下3.で述べるように、本資料が今後論文として公表される際に変更がないことを確認することとする。

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。

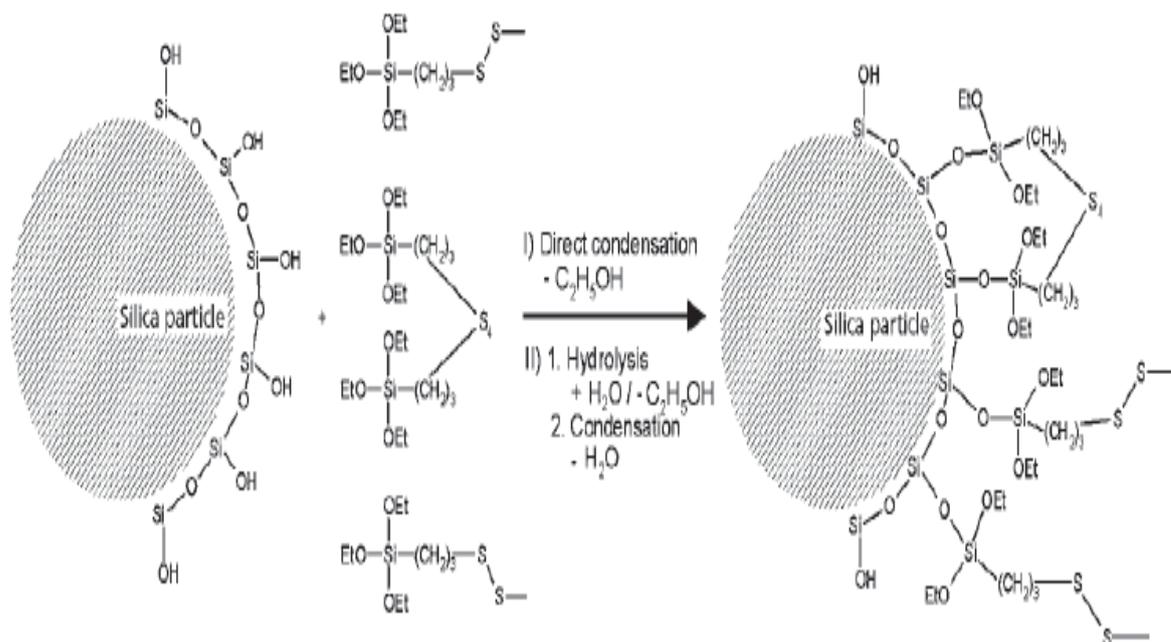


図2. シリカ粒子とシランカップリング剤との一次反応

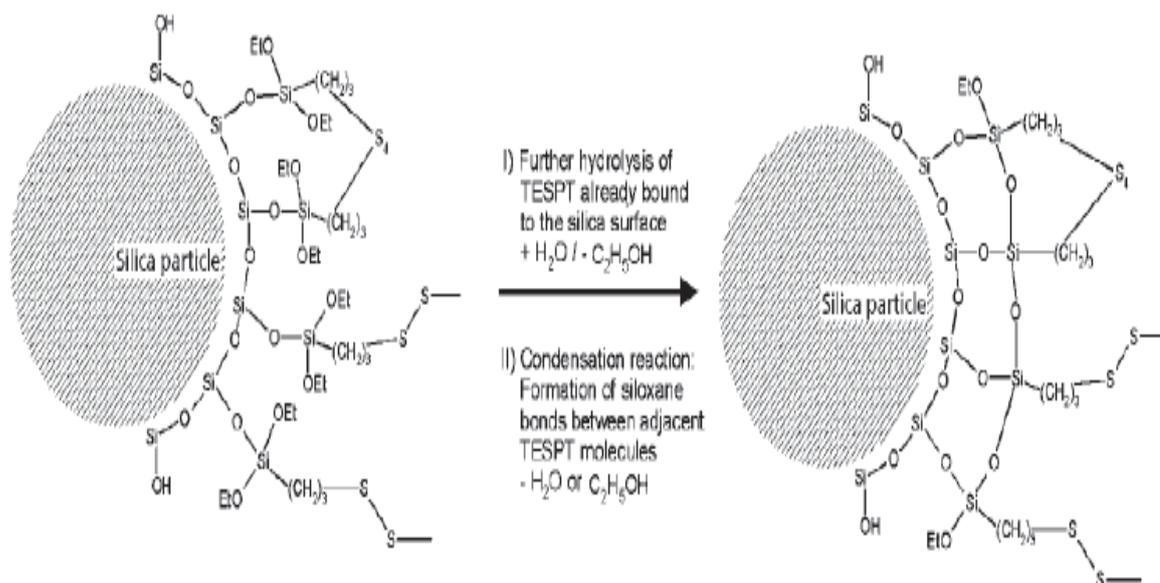


図3. シリカ粒子とシランカップリング剤との二次反応

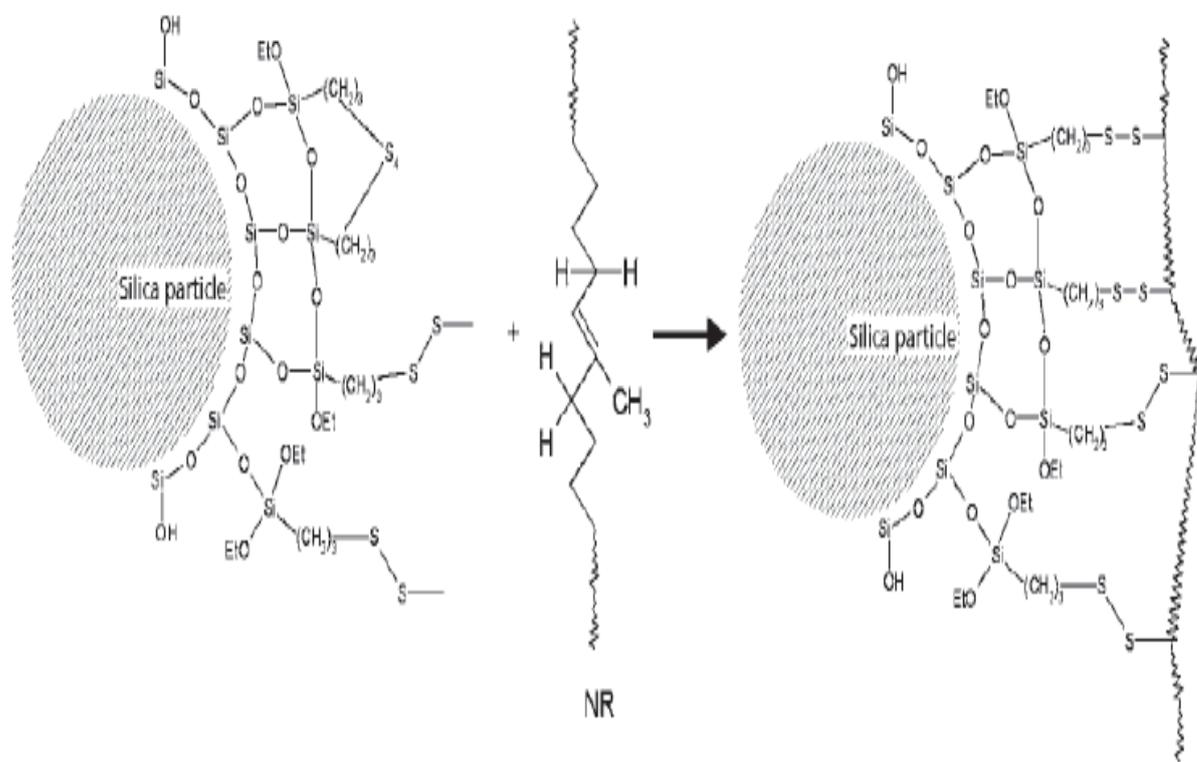


図4. カップリング剤と不飽和ゴムポリマーとの反応

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: $-(S-S-CH_2-CH_2-CH_2-Si-(O-CH_2-CH_3)_3)_2$

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: 4187nm^3 (A)

・シリカ1粒子の重量: $(A) \times 2 \div 10E+27 = 8.37E-18\text{g}$ (B)

・シリカ1粒子当りのTESPT量: $(B) \times 0.08 = 6.70E-19\text{g}$ (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 \times (シリカ1粒子当りのTESPT量(C) \div TESPT分子量)

$= 6.02E+23 \times 6.70E-19 \div 539 = 748$

抗菌・消臭スプレーからのナノ銀粒子のばく露 及びリスクに係るケーススタディ（案）

1. ケーススタディの対象とする製品

ナノ銀粒子を含む抗菌・消臭を目的とする家庭用ポンプ式スプレー^{※1}を対象とする。

2. 製品情報・使用情報（販売されている製品の実例を踏まえたもの）

- ・ 内容量・濃度：500mL、銀濃度は 20ppm（純銀 10mg 配合）
- ・ 価格：数千円程度
- ・ 使用方法：ソファ、トレイ等で抗菌・消臭したいところに、軽く2度程度噴射する。

3. ばく露経路の検討

本製品のようなナノ銀粒子が含有された製品の挙動に関する情報が得られなかったため、本章においては、2種のシナリオを想定し、それぞれのケースにおけるばく露経路の検討を行う。

消費者製品のばく露・リスク評価にあたっては、消費者が通常の使用に伴うばく露・リスク評価だけでなく、予見可能な誤使用^{※2}も含む必要がある。予見可能な誤使用とは、製品の説明書通りではないが、ありがちな使用方法や、使用時に故意ではなく起こりえる事象等を含んだ通常使用よりも過剰な使用方法である。具体的には、対象物に対しスプレーから噴射したミストが手や足に付着したり、ミストを口から吸い込んだり、ミストが付着した手で直接食べ物に触れ、食べ物と一緒に摂取してしまうこと等を想定している。ただし、自殺目的の無謀な使用や社会通念を超える使用などの非常識な使用、誤飲などの事故については検討からは除く。

また、乳幼児がソファ等に付着したナノ銀粒子を直接なめる事も考慮すべきと考えられるが、ばく露状況の具体的なシナリオの想定が困難であるため対象としない。さらには、製品を食品の近くで使用することも考えられるが、使用状況等具体的なシナリオの想定が困難であるため対象としない。

(1) ケース 1（ナノ銀粒子が揮発性物質と同様の挙動をとるとし室内で浮遊していると仮定した場合）

抗菌・消臭スプレーを対象物に噴霧する場合、スプレーに含有されているナノ銀粒子は、スプレーボトルから溶媒と共にナノ銀粒子を含むミストとして噴霧される。このとき、ナノ銀粒子は、ミスト状で対象物に噴霧されるものの、揮発性物質と同様の挙動を示すとし、対象物からすぐにミストとして（またはナノ銀粒子として）空気中に浮遊すると仮定する。よって、ナノ銀粒子を含むミスト（または溶媒部分が揮発し、ナノ銀粒子となったもの）は、スプレー使用後瞬時に室内空気中に均一に分散し、室内空気と共に換気により徐々に室外に排出されるというシナリオを考える。

上述のような条件の場合、以下の経路において抗菌・消臭スプレーの使用者がナノ銀粒子に

ばく露する可能性があると考えられる。

①基本シナリオ

- ・ ナノ銀粒子が20ppmの濃度で含有されている室内用の抗菌・消臭スプレー(500mL)を室内のソファ等に毎日噴霧するとし、室内の5箇所^{※3}に対し、製品情報に従って1箇所あたり2回抗菌・消臭スプレーを噴射すると仮定する(すなわち、1日計10回の噴射となる。ミスト噴射量は1g/回^{※4}であるとした場合、このミスト中のナノ銀粒子の量は、20 μ gとなる。)
- ・ 室内は、体積を18.5m³ ^{※5}、換気回数を0.2回/h ^{※6}とする。

②吸入ばく露のシナリオ

- ・ ナノ銀粒子が含有されている室内用の抗菌・消臭スプレーを噴霧することで、噴射量の全てが室内空気中にミストとして(またはナノ銀粒子として)浮遊し、これを呼吸によって体内に取り込む。吸入により体内に取り込んだナノ銀は全て肺に到達することとする。
- ・ この室内には、一日あたり18.7時間 ^{※7}滞在することとする。

③経皮ばく露のシナリオ

- ・ 噴霧時に噴霧したミストの1% ^{※8}が皮膚に付着すると仮定する。
- ・ 噴射後は、ナノ銀粒子は空気中に浮遊していることから、空気中のナノ銀粒子が露出している皮膚に付着する事も考えられるが、ここでは考慮しない事とする。
- ・ 皮膚から体内への吸収率は、0.1% ^{※9}とする。

④経口ばく露のシナリオ

- ・ 経皮と同様に噴霧時に噴霧したミストの1%が経口経路で摂取されると仮定する。
- ・ 噴射後は、ナノ銀粒子は空気中に浮遊していることから、空気中のナノ銀粒子が口の中に入ることも考えられるが、ここでは考慮しない事とする。

(2)ケース2(ミストの粒径を考慮する場合)

ポンプ式のスプレーを噴霧する場合、噴霧されたミストはそのスプレーの構造から通常粗大粒子となると考えられるため、本ケースにおいては噴霧される粒子径を考慮する。

独立行政法人国民生活センターの報告^{※4}によると、芳香消臭剤のポンプ式スプレー3製品(ナノ銀粒子は含有されていない。)のミストの平均粒子径は197.8 μ mであるとの報告があり、10 μ m以下の微粒子は容易に肺深部(肺胞)にまで到達するという報告根拠を考慮して、10 μ m以下の粒子の割合も調査した結果、ポンプ式スプレーでは10 μ m以下の粒子の割合は0%であったと報告している。また、同じく国民生活センターの報告^{※10}によると、製品のタイプは異なるものの、虫除け剤のポンプ式スプレー4製品のミストの平均粒子径は63.7 μ mであり、平均0.4%が10 μ m以下の粒子径になっていると報告している^{※11}。

以上の報告を踏まえ、ケース 2 においてはミストの粒子径に着目し、室内空気中に浮遊するナノ銀粒子の量を噴射量の 1% (不確実性を考慮し虫除け剤の 0.4% の約 2 倍の値を採用。) が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子となり、室内空気中にミスト (またはナノ銀粒子として) 浮遊し続けると想定し、残りは一部が皮膚への付着や口に入る他は、対象物および対象物付近の床面等に沈降すると仮定する。ただし、沈降したミストは、溶媒が揮発した後、ナノ銀粒子としてその場にとどまっており、室内の空気の流れやヒトの活動によって床面や対象物から再飛散しながら移動する事も考えられる。

上述のような条件の場合、以下の経路において抗菌・消臭スプレーの使用者がナノ銀粒子にばく露する可能性があると考えられる。(ケース 1 と異なるシナリオについて、下線で示す)

①基本シナリオ

- ・ ナノ銀粒子が 20ppm の濃度で含有されている室内用の抗菌・消臭スプレー (500mL) を室内のソファ等に毎日噴霧するとし、室内の 5 箇所に対し、説明書通りに 1 箇所あたり 2 回抗菌・消臭スプレーを噴射すると仮定する (すなわち、1 日計 10 回の噴射となる。ミスト噴射量は 1g/回であるとした場合、このミスト中のナノ銀粒子の量は、 $20\mu\text{g}$ となる。)
- ・ 室内は、体積を 18.5m^3 、換気回数を 0.2 回/h とする。
- ・ ミストとして浮遊している使用量の 1% 以外は、対象物や対象物付近に沈降し、その後溶媒が揮発し、ナノ銀粒子としてその場にとどまっているが、室内の空気の流れやヒトの活動によって床面や対象物から移動等を繰り返し、最終的に全量が床面に移動していくと仮定する。
- ・ 1 週間に 1 回の清掃^{※12} で全てのナノ銀粒子が除去されると仮定する。
- ・ 室内の床面に移動し、存在しているナノ銀粒子の 1 週間の 1 日当たりの平均値は 0.8mg/day ^{※13} となる。

②吸入ばく露のシナリオ

- ・ ナノ銀粒子が含有されている室内用の抗菌・消臭スプレーを噴霧することで、噴射量の 1% が室内空気中にミストとして (またはナノ銀粒子として) 浮遊し、これを呼吸によって体内に取り込む。体内に取り込んだナノ銀は全て肺に到達することとする。
- ・ この室内には、一日あたり 18.7 時間滞在するとする。
- ・ 一方、対象物や対象物付近に沈降したナノ銀粒子が室内の空気の流れやヒトの活動によって床面や対象物から移動等により空気中に再飛散する。この再飛散においては、床面等からの定常放散であると仮定し、床面からのナノ銀粒子の飛散率に粒子存在量を乗じることによって推定する。なお、再飛散率については、米国環境保護庁 (U.S.EPA) の $9.9 \times 10^{-7}/\text{hr}$ ^{※14} を採用する。1 週間のナノ銀粒子の存在量の平均値 0.8mg にこの飛散率を乗じると、床面からのナノ銀粒子の放散量は、 $0.8\text{mg} \times 9.9 \times 10^{-7}/\text{hr} = 7.9 \times 10^{-7}\text{mg}/\text{hr}$ となる。

③経皮ばく露のシナリオ

- ・ 噴霧時に噴霧したミストの1%が皮膚に付着すると仮定する。
- ・ 噴射後は、対象物や対象物付近に沈降しているナノ銀粒子に素手や素足で触れることにより、ナノ銀粒子が皮膚に接触する事により経皮経路でナノ銀粒子にばく露する量を推定する。このとき、対象物や対象物付近から床面に移動しているナノ銀粒子(1週間の平均値は、0.8mg)の1%/day^{※14}が皮膚に付着すると仮定する。なお、ここでの経皮ばく露は、噴射回数が10回行われた後であることから、イベント発生回数は、1日1回とする。
- ・ 皮膚から体内への吸収率は、0.1%とする。

④経口ばく露のシナリオ

- ・ 経皮と同様に噴霧時に噴霧したミストの1%が経口経路で摂取されると仮定する。
- ・ 噴射後は、対象物や対象物付近に沈降しているナノ銀粒子に素手や素足で触れることにより、ナノ銀粒子が皮膚に付着する事により経皮経路でナノ銀粒子にばく露する量を推定する。このとき、対象物や対象物付近から床面に移動しているナノ銀粒子(1週間の平均値は、0.8mg)の1%/dayが皮膚に付着すると仮定する。このナノ銀粒子が付着した手で食器や飲食物に触れてしまうことや、習慣等で手やその他ナノ銀粒子が付着した部分を口に入れてしまう事を考慮し、経皮ばく露で体内に吸収されなかった全ての吸着分を経口から摂取すると仮定する。

4. ヒトばく露量の推計

ナノ銀粒子が含有された抗菌・消臭スプレー(室内用)の使用によって、室内に居住する者がナノ銀粒子にばく露する量について推計する。

なお、本ケーススタディにおいて使用したEHE(Estimated Human Exposure)の推計に用いているアルゴリズムや基本的なばく露係数(呼吸量や体重等)については、独立行政法人製品評価技術基盤機構(NITE)の「GHS表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」(2008)^{※2}を参照している。

(1)ケース1

①吸入ばく露量^{※15}

室内空気中のナノ銀粒子平均濃度を求め、それを用いて吸入ばく露量 EHE(inha)を推計する。

1回噴射された室内において、居住者が滞在する18.7時間の平均室内濃度 Cat を以下の式により算出すると、 $2.82 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ となる。

$$Ca_t = \frac{Ap \times Wr / V}{N} \times [1 - \exp(-N \times t)]$$

$$= \frac{1000\text{mg} \times 0.00002 / 18.5\text{m}^3}{0.2/\text{h}} \times [1 - \exp(-0.2/\text{h} \times 18.7\text{h})]$$

$$= \frac{\quad}{18.7\text{h}}$$

Ca_t: 平均室内濃度(mg/m³)、Ap: 使用量(/回)、Wr: 含有率、
N: 換気回数(回/h)、V: 室内容積(m³)、t: 滞在時間(h)

平均室内濃度 Ca_t を使用し、また、噴射回数 n(1 日あたり 10 回)を考慮し、EHE(inha)を以下の式により推計すると、8.79 × 10⁻⁴ mg/kg/dayとなる。

$$EHE(\text{inha}) = \frac{Ca_t \times Q \times t \times a(\text{inha}) \times n}{BW}$$

$$= \frac{2.82 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3 \times 0.833 \text{m}^3/\text{h} \times 18.7\text{h} \times 1 \times 10/\text{day}}{50\text{kg}}$$

EHE(inha): 吸入ばく露推定量(mg/kg/day)、Q: 呼吸量(m³/h)、
a(inha): 体内吸収率、n: 1 日あたりの噴射回数(/day)、BW: 体重(kg)

② 経皮ばく露量^{*16}

経皮ばく露量 EHE(derm)は、製品中の化学物質重量(使用量 Ap × 含有率 Wr)と皮膚付着率 Md から以下の式により推計すると、4.00 × 10⁻⁸ mg/kg/dayとなる。

$$EHE(\text{derm}) = \frac{Ap \times Wr \times Md \times a(\text{derm}) \times n}{BW} = \frac{1000\text{mg} \times 0.00002 \times 0.01 \times 0.001 \times 10/\text{day}}{50\text{kg}}$$

EHE(derm): 経皮ばく露量(mg/kg/day)、Md: 皮膚付着率、a(derm): 体内吸収率

③ 経口ばく露量^{*17}

経口ばく露量 EHE(oral)は、製品中の化学物質重量(使用量 Ap × 含有率 Wr)と非意図的摂取率 Mo から以下の式により推定すると、4.00 × 10⁻⁵ mg/kg/dayとなる。

$$EHE(\text{oral}) = \frac{Ap \times Wr \times Mo \times a(\text{oral}) \times n}{BW} = \frac{1000\text{mg} \times 0.00002 \times 0.01 \times 1 \times 10/\text{day}}{50\text{kg}}$$

EHE(oral): 経口ばく露量(mg/kg/day)、Mo: 非意図的摂取率、a(oral): 体内吸収率

(2) ケース 2

① 吸入ばく露量

a) 使用する事により室内空气中に浮遊するナノ銀粒子の吸入ばく露量^{*15}

室内空气中のナノ銀粒子平均濃度を求め、それをういて吸入ばく露量 EHE(inha)を推計する。

1回噴射され、その噴射量の1%が空気中に浮遊する室内において、居住者が滞在する18.7時間の平均室内濃度 Ca_t を以下の式により算出すると、 $2.82 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ となる。

$$Ca_t = \frac{Ap \times Wr \times \text{浮遊する割合} / V}{N} \times [1 - \exp(-N \times t)]$$

$$= \frac{1000 \text{ mg} \times 0.00002 \times 0.01 / 18.5 \text{ m}^3}{0.2 / \text{h}} \times [1 - \exp(-0.2 / \text{h} \times 18.7 \text{ h})]$$

$$= \frac{\quad}{18.7 \text{ h}}$$

Ca_t : 平均室内濃度(mg/m^3)、 Ap : 使用量(/回)、 Wr : 含有率、
 N : 換気回数(回/h)、 V : 室内容積(m^3)、 t : 滞在時間(h)

平均室内濃度 Ca_t を使用し、また、噴射回数 n (1日あたり10回)を考慮し、EHE(inha)を以下の式により推計すると、 $8.79 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$EHE(\text{inha}) = \frac{Ca_t \times Q \times t \times a(\text{inha}) \times n}{BW}$$

$$= \frac{2.82 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3 \times 0.833 \text{ m}^3/\text{h} \times 18.7 \text{ h} \times 1 \times 10 / \text{day}}{50 \text{ kg}}$$

EHE(inha): 吸入ばく露推定量(mg/kg/day)、 Q : 呼吸量(m^3/h)、
 $a(\text{inha})$: 体内吸収率、 n : 1日あたりの噴射回数(/day)、 BW : 体重(kg)

b) 対象物や対象物付近、床面から再飛散するナノ銀粒子の吸入ばく露量^{*18}

室内空気中のナノ銀粒子平均濃度を求め、それをを用いて吸入ばく露量 EHE(inha)を推計する。

10回噴射された室内において、放散速度 G ($7.9 \times 10^{-7} \text{ mg/h}$)から平均室内濃度 Ca_t を以下の式により算出すると、 $2.14 \times 10^{-7} \text{ mg/m}^3$ となる。

$$Ca_t = \frac{G}{N \times V} = \frac{7.9 \times 10^{-7} \text{ mg/h}}{0.2 / \text{h} \times 18.5 \text{ m}^3}$$

G : 放散量(mg/h)

平均室内濃度 Ca_t を使用し、EHE(inha)を以下の式により推計すると、 $6.67 \times 10^{-8} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$EHE(\text{inha}) = \frac{Ca_t \times Q \times t \times a(\text{inha}) \times n}{BW}$$

$$= \frac{2.14 \times 10^{-7} \text{ mg/m}^3 \times 0.833 \text{ m}^3/\text{h} \times 18.7 \text{ h} \times 1 \times 1 / \text{day}}{50 \text{ kg}}$$

c) ナノ銀粒子の吸入ばく露量

以上より、吸入ばく露量は、 $8.86 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$8.79 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day} + 6.67 \times 10^{-8} \text{ mg/kg/day} = 8.86 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$$

② 経皮ばく露量^{※16}

a) 噴霧時の付着による経皮ばく露量

経皮ばく露量 EHE(derm)は、製品中の化学物質重量(使用量 $A_p \times$ 含有率 W_r)と皮膚付着率 M_d から以下の式により推計すると、 $4.00 \times 10^{-9} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$\text{EHE(derm)} = \frac{A_p \times W_r \times M_d \times a(\text{derm}) \times n}{\text{BW}} = \frac{1000\text{mg} \times 0.00002 \times 0.01 \times 0.001 \times 10/\text{day}}{50\text{kg}}$$

EHE(derm): 経皮ばく露量(mg/kg/day)、 M_d : 皮膚付着率、 $a(\text{derm})$: 体内吸収率

b) 噴霧後の対象物や対象物付近、床面のナノ銀粒子への接触

経皮ばく露量 EHE(derm)は、製品中の化学物質重量(使用量 $A_p \times$ 含有率 W_r)と皮膚付着率 M_d から以下の式により推計すると、 $1.60 \times 10^{-7} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$\text{EHE(derm)} = \frac{A_p \times W_r \times M_d \times a(\text{derm}) \times n}{\text{BW}} = \frac{0.8\text{mg} \times 1 \times 0.01 \times 0.001 \times 1/\text{day}}{50\text{kg}}$$

EHE(derm): 経皮ばく露量(mg/kg/day)、 M_d : 皮膚付着率、 $a(\text{derm})$: 体内吸収率

c) ナノ銀粒子の経皮ばく露量

以上より、経皮ばく露量は、 $2.00 \times 10^{-7} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$4.00 \times 10^{-9} \text{ mg/kg/day} + 1.60 \times 10^{-7} \text{ mg/kg/day} = 2.00 \times 10^{-7} \text{ mg/kg/day}$$

③ 経口ばく露量^{※17}

a) 噴霧時の経口ばく露量

経口ばく露量 EHE(oral)は、製品中の化学物質重量(使用量 $A_p \times$ 含有率 W_r)と非意図的摂取率 M_o から以下の式により推定すると、 $4.00 \times 10^{-5} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$\text{EHE(oral)} = \frac{A_p \times W_r \times M_o \times a(\text{oral}) \times n}{\text{BW}} = \frac{1000\text{mg} \times 0.00002 \times 0.01 \times 1 \times 10/\text{day}}{50\text{kg}}$$

EHE(oral): 経口ばく露量(mg/kg/day)、 M_o : 非意図的摂取率、 $a(\text{oral})$: 体内吸収率

b) 噴霧後の対象物や対象物付近、床面のナノ銀粒子への接触したものの経口摂取

経口ばく露量 EHE(oral)は、②の b) で皮膚に付着し、経皮経路で体内に吸収されないナノ銀粒子の全てを経口から摂取するため、②の b) の式を以下のように改良して推定すると、 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$EHE(oral) = \frac{Ap \times Wr \times Md \times a(oral) \times n}{BW} = \frac{0.8mg \times 1 \times 0.01 \times 0.999 \times 1/day}{50kg}$$

EHE(oral): 経口ばく露量(mg/kg/day)、Md: 皮膚付着率、a(oral): 体内吸収率

c) ナノ銀粒子の経口ばく露量

以上より、経口ばく露量は、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$ となる。

$$4.00 \times 10^{-5} \text{ mg/kg/day} + 1.60 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$$

(3) ケース 1 とケース 2 のまとめ

ケース毎、経路毎にばく露量を整理すると以下のようになる。

Case No.	吸入ばく露量 EHE(inha)	経皮ばく露量 EHE(derm)	経口ばく露量 EHE(oral)	合計ばく露量 EHE(total)
Case 1	8.79×10^{-4}	4.00×10^{-8}	4.00×10^{-5}	9.19×10^{-4}
Case 2	8.86×10^{-6}	2.00×10^{-7}	2.00×10^{-4}	2.09×10^{-4}
	内訳	内訳	内訳	内訳
	a) 8.79×10^{-6} b) 6.67×10^{-8}	a) 4.00×10^{-8} b) 1.60×10^{-7}	a) 4.00×10^{-5} b) 1.60×10^{-4}	a) 4.88×10^{-5} b) 1.60×10^{-4}

単位: mg/kg/day

5. ケーススタディに用いる NOAEL 及び不確実係数

(1) NOAEL に関する情報

U.S.EPA は、連邦殺虫剤殺菌剤殺鼠剤法(FIFRA)に基づいて登録申請されたナノ銀粒子含有薬剤を審査した結果を「Conditional Registration of HeiQ AGS-20 as a Materials Preservative in Textiles, December 1, 2011, EPA」^{※9}として報告書にまとめ、公表している。U.S.EPA は、この報告書において、ナノ銀粒子の NOAEL 等を検討し、適切と判断した数値を提案している。以下に、報告書で提案された経路別の NOAEL を示す。

① 吸入経路

ラットにナノ銀粒子(平均粒子径 18~19nm: 最小粒子径 2nm、最大粒子径 65nm)を 13 週間吸入ばく露させた Sung らの試験結果より、U.S.EPA では肺への影響等から NOAEL を $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と提案している。

② 経皮経路

現時点では利用できる情報が乏しいため、U.S.EPA では経皮経路の NOAEL を経口経路の NOAEL である 0.5 mg/kg/day を準用している。

③経口経路

ラットにカルボキシメチルセルロースでコーティングしたナノ銀粒子(平均粒子径は、28 日間反復投与で 60nm、90 日間反復投与で 56nm)を 28 日間及び 90 日間反復投与した結果、いずれも肝臓等への影響から NOAEL は 30mg/kg/day であるとの Kim ら(2008 及び 2010)の報告と、マウスにナノ銀粒子(平均粒子径 42nm)を 28 日間反復投与した結果、NOAEL は 0.5mg/kg/day であるとの Park らの報告から、U.S.EPA では NOAEL を保守的な値である 0.5mg/kg/day と提案している。

(2)本ケーススタディに用いる NOAEL

①吸入経路

U.S.EPA の提案のとおり、NOAEL $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を採用する。この値を 1 日吸入摂取量に換算すると 0.018mg/kg/day なる。換算方法を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{換算 NOAEL} &= \text{気中濃度上限値} \times \text{ラットの1日呼吸量} \times \text{1日におけるばく露時間比率} \times \text{1} \\ &\quad \text{週間におけるばく露日比率} \div \text{ラットの体重} \\ &= 133 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times 0.26 \text{ m}^3/\text{day} \times 6 \text{ h}/24 \text{ h} \times 5\text{day}/7\text{day} \div 0.35 \text{ kg} \\ &= 0.018\text{mg}/\text{kg}/\text{day} \end{aligned}$$

②経皮経路

U.S.EPA の提案のとおり、NOAEL を 0.5mg/kg/day とする。

③経口経路

U.S.EPA の提案のとおり、NOAEL を 0.5mg/kg/day とする。

(3)本ケーススタディにおける不確実係数について

①吸入経路

ヒトと実験動物との種差に係る不確実性について、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)ナノ材料のリスク評価書—二酸化チタン—^{※19}では、ラットは慢性の炎症についてヒトを含む他の種よりも感受性が高いことから、種間外挿に係る不確実係数は 1 としている。しかし、この考え方を本ケーススタディにおいて同様に採用してよいか必ずしも明らかでない。このため、ここでは一般的なヒトと実験動物との種差の不確実係数 10 を採用する。次に、ヒトの集団で脆弱者が強い影響を受ける可能性がある個人差の不確実係数 10 を採用する。また、NOAEL の根拠となっている試験が 13 週間の亜慢性試験であるので、これを慢性試験の結果として考慮するためのばく露期間の外挿の係数を化学物質審査規制法に基づくスクリーニング評価で有害性評価値導出に用いている係数 2^{※20}を採用する。

以上より、ここでは不確実係数積(UFs)を 200 とする。

②経皮経路

ここでは一般的なヒトと実験動物との種差の不確実係数 10 を採用する。次に、ヒトの集団で脆弱者が強い影響を受ける可能性がある個人差の不確実係数 10 を採用する。また、NOAEL の根拠となっている試験が 28 日間の亜急性試験であるので、これを慢性試験の結果として考慮するためのばく露期間の外挿の係数を化学物質審査規制法に基づくスクリーニング評価で有害性評価値導出に用いている係数 6 を採用する。

以上より、ここでは不確実係数積(UFs)を 600 とする。

③経口経路

ここでは一般的なヒトと実験動物との種差の不確実係数 10 を採用する。次に、ヒトの集団で脆弱者が強い影響を受ける可能性がある個人差の不確実係数 10 を採用する。また、NOAEL の根拠となっている試験が 28 日間の亜急性試験であるので、これを慢性試験の結果として考慮するためのばく露期間の外挿の係数を化学物質審査規制法に基づくスクリーニング評価で有害性評価値導出に用いている係数 6 を採用する。

以上より、ここでは不確実係数積(UFs)を 600 とする。

6. リスクの考察

(1) ケース 1

① 吸入ばく露

NOAEL0.018mg/kg/day に対し、ケース 1 における吸入ばく露量(EHE(inha))は、 8.79×10^{-4} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

$$\text{MOE} = \text{NOAEL} / \text{EHE(inha)} = 0.018 \text{ mg/kg/day} / 8.79 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day} = 20$$

以上の結果、UFs200 と比較すると、MOE 20 は十分なマージンとは言えず、ケース 1 における吸入経路でのナノ銀粒子へのばく露については、本ケーススタディの結果としてリスク懸念の可能性が示唆されるものの、後述 7. 本評価に係る留意点(過大評価の可能性)も併せて考慮する必要がある。

② 経皮経路

NOAEL0.5mg/kg/day に対し、ケース 1 における経皮ばく露量(EHE(derm))は、 4.00×10^{-8} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

$$\begin{aligned} \text{MOE} &= \text{NOAEL} / \text{EHE(derm)} = 0.5\text{mg/kg/day} / 4.00 \times 10^{-8} \text{ mg/kg/day} \\ &= 12,500,000 \end{aligned}$$

以上の結果、UFs600 と比較すると、MOE 12,500,000 は十分に大きいため、ケース 1 における経

皮経路でのナノ銀粒子へのばく露については、本ケーススタディの結果としてリスク懸念の可能性はないことが示唆される。

③経口経路

NOAEL0.5mg/kg/day に対し、ケース 1 にける口皮ばく露量 (EHE(oral)) は、 4.00×10^{-8} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

$$\begin{aligned} \text{MOE} &= \text{NOAEL} / \text{EHE(oral)} = 0.5\text{mg/kg/day} / 4.00 \times 10^{-5} \text{ mg/kg/day} \\ &= 12,500 \end{aligned}$$

以上の結果、UFs600 と比較すると、MOE 12,500 は十分に大きいため、ケース 1 における経口経路でのナノ銀粒子へのばく露については、本ケーススタディの結果としてリスク懸念の可能性はないことが示唆される。

(2)ケース 2

①吸入ばく露

NOAEL0.018mg/kg/day に対し、ケース 2 における吸入ばく露量 (EHE(inha)) は、 8.79×10^{-4} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

$$\text{MOE} = \text{NOAEL} / \text{EHE(inha)} = 0.018 \text{ mg/kg/day} / 8.86 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day} = 2032$$

以上の結果、UFs200 と比較すると、MOE 2032 は 1 桁以上大きいため、ケース 2 における吸入経路でのナノ銀粒子へのばく露については、本ケーススタディの結果としてリスク懸念の可能性はないことが示唆される。

②経皮経路

NOAEL0.5mg/kg/day に対し、ケース 2 にける経皮ばく露量 (EHE(derm)) は、 2.00×10^{-7} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

$$\begin{aligned} \text{MOE} &= \text{NOAEL} / \text{EHE(derm)} = 0.5\text{mg/kg/day} / 2.00 \times 10^{-7} \text{ mg/kg/day} \\ &= 2,500,000 \end{aligned}$$

以上の結果、UFs600 と比較すると、MOE 2,500,000 は十分に大きいため、ケース 2 における経皮経路でのナノ銀粒子へのばく露については、本ケーススタディの結果としてリスク懸念の可能性はないことが示唆される。

③経口経路

NOAEL0.5mg/kg/day に対し、ケース 2 にける口皮ばく露量 (EHE(oral)) は、 2.00×10^{-4} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

$$\begin{aligned} \text{MOE} &= \text{NOAEL} / \text{EHE(oral)} = 0.5 \text{ mg/kg/day} / 2.00 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day} \\ &= 2,500 \end{aligned}$$

以上の結果、UFs600と比較すると、MOE 2,500は4倍以上大きいため、ケース2における経口経路でのナノ銀粒子へのばく露については、本ケーススタディの結果としてリスク懸念の可能性はないことが示唆される。

7.本評価に係る留意点等

(1)シナリオの設定について

本ケーススタディは、評価対象製品であるポンプ式スプレーの構造的特徴や噴霧におけるナノ銀粒子の性状や挙動等について不明な点が多く、極端な仮定が設定されている可能性がある。

本来、ナノ銀粒子は対象物質に付着し抗菌・消臭効果を発揮すると考えられる。しかしながら、ケース1では、ナノ銀粒子を含むポンプ式スプレーの噴霧時の液滴やミストの挙動及びナノ銀粒子の浮遊状況の直接的な情報が得られなかったため、全ナノ銀粒子が空気中に浮遊することを仮定している。このため、製品の機能が発揮されないシナリオとなっている可能性が高く、製品を考えた場合に過大評価となっている可能性が高い点に注意が必要である。

また、ケース2では、ポンプ式スプレーに関する既存の情報を利用し、製品の噴霧時の液滴やミストの挙動といった製品構造の特徴を踏まえたシナリオを仮定している。しかし、同様の製品構造から得られた情報に安全性(不確実性)を加味したシナリオを仮定していることから、本シナリオにおいても過大評価となっている可能性があることに注意が必要である。

(2)予見可能な誤使用について

製品の安全性を評価するには、予見可能な誤使用を十分に考慮する必要がある。本ケーススタディにおいては、ばく露量の算出に用いるばく露係数を各種調査の結果等を活用し、その90%ile値(または、10%ile値)や最大値を採用して設定した。しかし、用いた調査は本対象製品の使用状況に限った結果ではないため、本製品と異なる使用方法が含まれた値を採用していることに注意が必要である。また、これらの係数は予見可能な誤使用を考慮するがために、一般的な使用よりは過剰な状況の値からばく露量を算出しているため、場合によっては予見可能な誤使用からかけ離れた使用状況までを含む評価結果となっている可能性が考えられ、この点においても注意が必要である。

本ケーススタディにおいて設定したケースは、過大評価の可能性が考えられるため、製品の適正使用を心がけることでさらにリスクが低減されることが予想される。

(3)毒性情報・キャラクタリゼーションについて

対象製品の抗菌・消臭スプレーに含まれるナノ銀の直接的な毒性情報がないため、EPAの報告書にある毒性情報を参考にしているが、両製品の毒性情報が同じである根拠はない。また、ポン

プ中のナノ銀粒子や噴霧後のナノ銀粒子のキャラクタリゼーションの情報がないこと、また挙動も分かっていないことに留意する必要がある。さらに、ナノ銀と銀イオンが区別できていない中でのリスクのケーススタディであることにも留意が必要である。

※1 ポンプ式スプレー:噴射剤を含まない手動噴霧の霧吹きタイプのもの。エアゾールタイプスプレーとは異なる。

※2 予見可能な誤使用については、独立行政法人製品評価技術基盤機構(NITE)の「GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」(2008)等で考え方・評価法が示されている。ガイダンスおよび付属書は、以下の Web サイトで公開されている。

http://www.safe.nite.go.jp/ghs/risk_consumer.html

※3 独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)が独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)と締結した「化学物質の最適管理をめざすリスクトレードオフ解析手法の開発」プロジェクトにて、AIST と NITE(再委託先)が実施した室内ばく露にかかわる生活・行動パターン情報調査(以下「生活行動パターン調査」という。)によると、ポンプ式スプレータイプの消臭芳香剤の使用者において、最も滞在時間が長いと考えられる寝室内での使用回数の最大値が 5 回/日であることに基づいている。ここで、最大値を採用した理由として、ポンプ式スプレータイプ製品の使用者数が 106 人と少ないことで、予見可能な誤使用を十分考慮出来ていない可能性があることから、ここでは最大値を採用することとした(予見可能な誤使用を考慮すると 90%ile 値や 95%ile 値が採用されることが多い。)。なお、本データは、近日中に NITE の Web サイトより公開される予定である。

※4 スプレータイプの消臭剤の商品テスト結果(http://www.kokusen.go.jp/news/data/n-20010606_1.html)によると、消臭剤のポンプ式スプレーの1回当たりの使用量のうち、最も多いのが約 0.5g であると報告されている。しかし、ここでは、製品タイプが限定できないことと、3 製品の結果だけであることを考慮し、2 倍の 1g/回の値を採用することとした。

※5 生活行動パターン調査によると、寝室の面積の 10%ile 値である 8.8m²であること、また、建築基準法において、床面から天井までの高さの最低値が 2.1m とされていることからこれらを利用して算出した。なお、寝室の面積等のデータは、近日中に NITE の Web サイトより公開される予定である。

※6 平成 15 年の建築基準法改正において、換気回数が 0.5 回/h となるよう換気装置の設置が義務づけられているが、平成 15 年以前に建てられた住宅も考慮する必要があることから、三原ら(日本環境管理学会誌, 2004, 52, 166-169)の調査結果より、測定法別の換気回数各最小値を平均した値を採用することとした。

※7 生活行動パターン調査によると、居室と寝室が同じとなる(区別がない)1Roomタイプや1Kタイプの室内において、女性の滞在時間の90%ile値が平日17.0時間、休日23.0時間であることから、これを平日5日、休日2日として加重平均した値。なお、本データは、近日中にNITEのWebサイトより公開される予定である。

※8 Hansen et al., Categorization framework to aid exposure assessment of nanomaterials in consumer products, Ecotoxicology Volume 17, Number 5, 438-447では1%の値が採用されている。なお、この値は厚生労働省のナノマテリアル安全対策調査事業報告書においても採用されている。

※9 米国環境保護庁(U.S.EPA)のConditional Registration of HeiQ AGS-20 as a Materials Preservative in Textiles, December 1, 2011において、経皮吸収率についてはヒトの臨床情報から十分な吸収率として0.1%と提案されていることから、ここでは0.1%を経皮吸収率として採用している。なお、報告書は以下のURLよりダウンロードすることが可能である。

<http://www.regulations.gov/contentStreamer?objectId=0900006480f787d3&disposition=attachment&contentType=pdf>

※10 虫よけ剤—子供への使用について—

http://www.kokusen.go.jp/news/data/n-20050603_1.html

※11 国民生活センターの報告以外の情報として、Hagendorferら(2010)は、工業ナノ粒子を含むポンプ式スプレーにおいて、測定可能なナノ粒子の放出を示さなかったと報告している。

Harald Hagendorfer, Christiane Lorenz, Ralf Kaegi, Brian Sinnet, Robert Gehrig, Natalie V. Goetz, Martin Scheringer, Christian Ludwig, Andrea Ulrich, Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles, J Nanopart Res (2010) 12:2481-2494

※12 生活行動パターン調査によると、洗剤・化学ぞうきん等を用いた部屋掃除の頻度の10%ile値は0.3回/週とあるが、これには水拭きのみである場合や、掃き掃除や掃除機等を使用した清掃は含まれていない。そのため、最頻値(mode)である1.0回/週を採用する事とした。

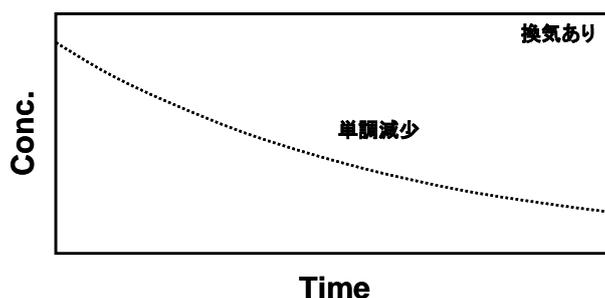
http://www.safe.nite.go.jp/risk/pdf/exp_3_2.pdf

※13 1日目:0.2mg、2日目:0.4mg、・・・、7日目:1.4mgを平均したもの。なお、②～④に示すシナリオにおいて、吸入で1%、経皮・経口で各1%の計3%は対象物や対象物付近に沈降せずに摂取等されるが、これらは全体に対しては微量であるため、考慮していない。

※14 厚生労働省のナノマテリアル安全対策調査事業報告書において、カーペットに付着させたナノマテリアルが剥離した場合のばく露量の推算において、Exposure Factors Handbook (U.S.EPA)のカーペットからの $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の粒子の飛散率の値を採用していることから、同様にこの値を採用する。ただし、ナノ粒子の定義より粒子が大きいことに注意が必要である。必要に応じて、再飛散率を10倍するなど検討が必要である。

また、噴射後の床面等からの皮膚に付着する量については、同報告書において、カーペットの繊維に含まれる粒子が剥離・飛散し、その一定量を※8の Hansen らの文献を参考に $1\%/\text{day}$ が皮膚に付着するものとして経皮ばく露量を算出していることから、この値を採用する。

※15 ここでは、NITE のガイダンスに従い、「瞬間蒸発モード：単調減少」を採用する。この「瞬間蒸発モード：単調減少」の特徴は、製品を使用した空間内に化学物質が全て拡散したと仮定し、使用した化学物質重量と空間体積より算出する。このとき、製品からの放散は瞬間的に終了している(つまり、噴霧は瞬時に終了し、それ以上製品から放散とは無い状況)。よって、空間に存在する当該化学物質重量が、時間 t において、換気により減少した濃度を表す。製品の使用時間が全ばく露時間に対し極端に短く、使用後に放散がない製品の場合に適用可能である。



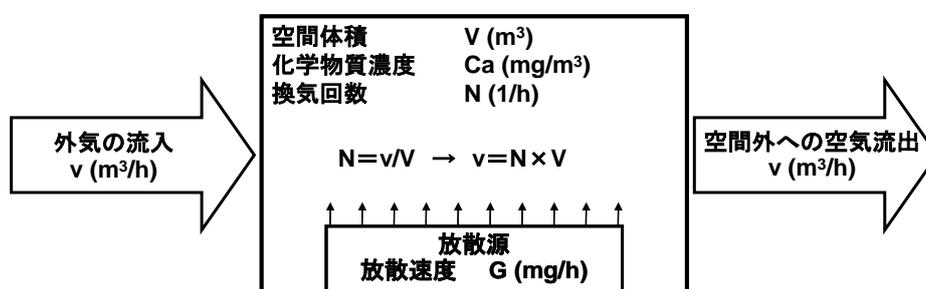
濃度と時間のイメージ

※16 ここでは、NITE のガイダンスに従い、「使用した一部が皮膚に付着(一定比率付着)することによる経皮ばく露」を採用する。この「使用した一部が皮膚に付着(一定比率付着)することによる経皮ばく露」の特徴は、製品の使用の際に、使用した一部が皮膚に付着してしまった場合等の経皮ばく露を考慮する。皮膚に付着した割合を皮膚付着率 M_d として仮定し、使用した製品中の化学物質重量 ($A_p \times W_r$) に皮膚付着率 M_d を掛けて重量を算出したうえで経皮ばく露量を算出する。

※17 ここでは、NITE のガイダンスに従い、「口に入れる可能性がある製品の非意図的摂取」を採用する。この「口に入れる可能性がある製品の非意図的摂取」の特徴は、本来製品を口に入れることを想定していないが、習慣等により製品を口に入れる可能性が考えられる。このような、非意図的に摂取してしまう可能性がある場合に適用する。イベントあたり口中に残留する割合である非意図的摂取率 M_o を仮定して経口ばく露量を算出する。

※18 ここでは、NITE のガイダンスに従い、「定常放散モード」を採用する。この「定常放散モード」の特徴は、製品の使用時間が長く、一定の放散速度を持つ製品の場合、製品からの放散速度を用いてばく露量を推算する。空気中濃度 C_a は、時間とともに変化しない。ここでは、空気中濃度 C_a は、化学物質の放散による濃度増加と、空間へ外気の流入および空間外への空気の流出による濃度減少が平衡状態となり、空気中濃度 C_a が一定となっている。空気中濃度 C_a に濃度変化がないため、ばく露期間中の平均空気中濃度 C_{at} は、 C_a と同じである。そのため、吸入ばく露量は、ばく露期間中の平均空気中濃度 C_{at} 、呼吸量 Q 及びばく露時間 t の積から求める。ただし、製品の使用時間が短く、一定濃度に達するまでに使用が終了すると考えられる場合は、「定常放散モード」を使用すると過大評価となる可能性がある。

アルゴリズムは、以下の図のように定常放散のマスバランスを考慮することにより求められる。



化学物質のマスバランス

空間内への放散速度: G

空間外へ流出速度: $v \times C_a$

空間内への放散と空間外への流出が平衡な状態: $G = v \times C_a$

以上より、 $C_a = G/v = G/(N \times V)$

定常放散モードにおける空気中濃度の移動イメージとアルゴリズム

※19 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)ナノ材料のリスク評価書—二酸化チタン—

http://www.aist-riss.jp/main/modules/product/nano_rad.html

※20 化審法におけるスクリーニング評価手法および不確実性係数については、「化審法におけるスクリーニング評価手法」(2011)等を参照のこと。

http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/information/ra/screening.pdf

ナノ物質の管理に関する検討会・リスク評価WGの活動状況（案）

ナノ物質は今後のイノベーションの源泉として期待されている一方で、有害性に関しては不確実性が高く、その固有の形状による有害性を懸念する指摘がある。このようなナノ物質について、経済産業省では、平成21年度にナノマテリアル製造事業者等における安全対策のあり方研究会報告書を取りまとめ、ナノマテリアルの安全対策に関し自主的な安全対策の取組と安全性情報の収集・把握等に取り組んでいる。その後、NEDO「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」プロジェクト成果としてカーボンナノチューブ、フラーレン及び二酸化チタンのナノ材料リスク評価書の公表等、ナノ材料の科学的知見が蓄積されつつあるところである。

このような科学的知見等を踏まえ、現状でのナノ物質のリスク等を整理し、ナノ物質の適正な管理のあり方を検討するため、「ナノ物質の管理に関する検討会」を開始、この検討会のもとに「リスク評価ワーキンググループ」を設置し、専門的な検討を行う。

1. 委員名簿

- | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|
| 有田 芳子 | 主婦連合会 環境部長 |
| 一鬼(いちき)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 | |

2. 検討事項（検討範囲）

これまでのナノ物質のリスク等に関する知見を整理し、ナノ物質のリスク評価に関する検討を行う。

対象とするナノ物質は、国内生産実態等を考慮して次の7種類を考える。
カーボンブラック、フラーレン、CNT（単層・多層）、ナノ二酸化チタン、ナノ酸化亜鉛、アモルファスシリカ、ナノ銀

ただし、労働安全分野・医薬品/食品分野および環境・動植物への影響については、今回の検討では対象としない。

3. 活動実績

（1）第1回 平成24年1月20日

議題：・リスク評価ワーキンググループの開催について
・ナノ物質のリスク評価のための検討課題について

（2）第2回 平成24年2月24日

議題：・前回WGで出された論点について
・暴露可能性のケーススタディの進め方について

（3）第3回 平成24年3月28日

議題：・暴露可能性情報について

（4）第4回 平成24年6月12日

議題：・第3回WGでの指摘事項について
・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）

（5）第5回 平成24年7月26日

議題：・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

（6）第6回 平成24年8月22日

議題：・ケーススタディの結果について
①トナーについて
②塗料について
③自動車タイヤについて
④ナノ銀スプレーについて

4. これまでの検討結果の要点

(1) 工業ナノ物質の有害性について

リスク評価WG開始時点において、ナノ物質全体の化学物質管理政策上の取り扱いを体系的に考えるため「常温で固体の物質がナノサイズの粒子になった場合に物質の種類に拠らずに共通的に発現する有害性が存在するかどうか」について、知見を整理したいと考えていた。

しかしながら、WG活動と並行して実施した既存情報の調査・分析やWGでの審議の結果としては、現時点では工業ナノ物質全体に共通している有害性が存在するとは言えないとの結論である。

(2) 工業ナノ物質を含有する製品の使用を通じた工業ナノ物質へのばく露を中心とするケーススタディ

① ケーススタディにおける検討・整理事項

- ・ ケーススタディにおいては、以下の事項を検討・整理することとした。
- ・ 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を具体的に整理する。特に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。
- ・ ナノ物質のばく露シナリオ；ナノ物質を含む製品を使用することにより、製品中のナノ物質が離脱して体内に摂取されたり、環境中に放出されたりする可能性をできるだけデータをもとに推定する。
- ・ ナノ物質の簡易リスク評価；ナノ物質離脱推定量を経口投与毒性試験、吸入ばく露毒性試験等の結果と比較することにより、ヒトの健康へのリスクの程度を考察する。

② ケーススタディの対象製品

我が国におけるナノ物質を含む製品の現状を把握し、その製品中でのナノ粒子の存在形態やばく露の可能性を評価して、ケーススタディを行う対象製品を絞り込む。

- ・ ナノ物質が含有されている工業製品の状況を調査
- ・ 上記の製品のナノ粒子の存在形態からみた分類
- ・ ケーススタディを実施する対象製品；消費者ばく露の可能性を考慮して、以下の4製品についてケーススタディを実施している。

i) 成型品（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）

○タイヤ（CB、シリカ）

現時点で入手可能な公表資料によるとタイヤ粉じんによる健康リスクの可能

性は低いとされている。同公表資料は今後論文化される予定なので、その結論が変更されないか引き続き確認。

○トナー（CB、シリカ）

現時点で入手できる資料ではコピー機等からの常温で固体のナノ物質の放出について有るとするものと無いとするものが混在。専門家の見解が収斂するまでに更なる知見の集積・整理を要する。

○塗料（塗装後の塗膜からのばく露可能性；二酸化チタン、シリカ）

ナノ物質の露出・放散につながりうる塗膜の劣化に関するデータが限られていること等から、塗膜の劣化試験を実施しナノ物質の露出・放散の可能性を評価する。

ii) 液体または流動体（工業ナノ材料を含有し、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）

○室内用抗菌・消臭スプレー（ナノ銀）

簡易なリスク評価の結果、ばく露シナリオによっては健康リスクの懸念が無いとは言えない場合が考えられるが、現時点においてはばく露シナリオの精緻な検証が困難。

③ケーススタディ及びリスク評価WGでの審議を通じて認識された課題

- ・ ばく露の評価等に用いられるべき情報については、その信頼性・信憑性を確保することが重要である。

本来、専門誌等で査読を経た論文として掲載されている情報を用いることが望ましいが、常にそのような情報があるわけではないため、情報の発信者を明らかにする等の上で材料メーカーや製品メーカーが保有している情報をも活用して適切な考察がなされることが重要である。

- ・ 評価を実施したばく露シナリオがどのような意味合いを持つのかを明確にするために、ばく露可能性が考えられる全体像の中で評価したシナリオがどの部分に該当するのかを俯瞰できるような一覧表的な整理が重要。また、製品由来のナノ物質についての暴露評価についてはその向上を図る調査研究を実施する必要がある。
- ・ ケーススタディは個別具体的な事例に関して実施されることになる。このため、同一物質の他社の工業ナノ材料や同種の他社の製品にも一般化できるのかどうかに関して材料や製品の特徴を踏まえた考察が必要である。

ケーススタディ資料に関する委員意見確認票(ナノ銀スプレー)

委員氏名 _____

<p>(1)資料の記述内容で修正した方がよいと思われる点</p>	
<p>(2)①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</p>	
<p>(2)②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</p>	
<p>(2)③リスクマネジメント策等の意思決定に必要な今後の課題 (リスク考察を行っているケースに関して)</p>	
<p>(2)④ケーススタディ資料の記述内容が客観的であり妥当であるか</p>	
<p>(3)その他のご意見</p>	

ナノ粒子含有塗膜から放出されたナノ粒子の平均濃度の推定

建屋外壁に塗られた塗料の塗膜劣化により放出される可能性がある工業ナノ粒子が、外壁周囲でどの程度の濃度になるのかを、既存の塗料減耗速度の情報を基に、簡易モデルを使用して粗い見積りを行う。

1. 想定した放出シナリオ

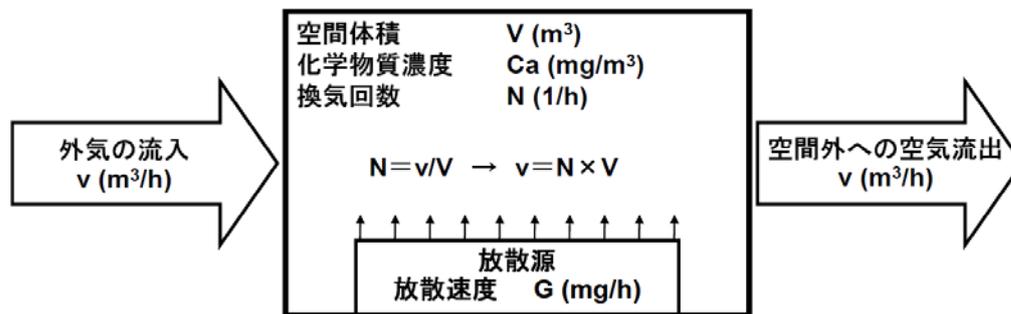
- (1) 一般家屋外壁に工業ナノ物質が配合されている塗料を塗装すると、塗膜が太陽光等により劣化・減耗する結果、配合されていた工業ナノ物質が露出して放出され、周辺に居る(遊びや作業等)人が塗装された外壁から1m以内の空間で吸入ばく露する可能性があるとして、ばく露濃度の推定を試みる。
- (2) 塗料に配合されている工業ナノ物質については、減耗した塗膜中に含まれている全量が、塗膜表面に露出した後単独粒子として放出されると仮定する(塗膜の減耗速度は一定とする)。
- (3) 放出された工業ナノ物質は、壁面から1m 以内の空間に一様に分布し、その空間内で周辺にいる人がばく露されると仮定する。その空間内における工業ナノ物質の濃度は工業ナノ物質の塗膜表面における露出速度と、風による空間の換気回数を考慮して推定する。

2. 使用した既存情報

- ・塗膜密度=1.8g/cm³
- ・塗膜減耗速度=いくつかの実例から0.16~0.6 μ m/年(別添)
および、安全サイドに立って最大2 μ m/年(日塗エヒアリング)
- ・ナノ粒子含有率=10wt%(既存製品における溶媒以外の塗膜成分中の最大含有率(日塗工情報))
- ・平均風速=0.5 \times 0.1m/秒
 - ・年間平均風速の実績例;千葉県と栃木県の24地点の年間平均風速;最高値4.5、最低値0.5m/秒(気象庁HP「過去の気象データ検索」より)
http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=45&block_no=0384&year=&month=&day=&view=
 - 最低値の0.5m/秒とする。
- ・風向き(壁面に対する風の向きにより風速が異なる)及び一般家屋周辺のため気象観測地点より建物密集度が高い(風速が弱められる)こと等を考慮して、さらに1/10とする。

3. 平均ナノ粒子濃度の算出(NITEの定常放散モデル)

平均ナノ粒子濃度の算出に当たっては、壁の単位面積(1m²)と作業範囲(壁から1m以内)で囲まれた空間での粒子濃度をNITEの定常放散モデルを使用して推定する(次図参照)。



化学物質のマスバランス
 空間内への放散速度: G
 空間外へ流出速度: $v \times Ca$
 空間内への放散と空間外への流出が平衡な状態: $G = v \times Ca$
 以上より、 $Ca = G/v = G/(N \times V)$

この空間内には、風による外気の流入があり、同量の空気が空間外へナノ粒子とともに出て行く。空間外への持ち去りナノ粒子量と外壁面塗料からのナノ粒子の放出量がバランスして、空間内のナノ粒子濃度は定常状態となるとして、定常粒子濃度を求める。

対象空間内の平均粒子濃度 Ca は下記で求まる。

$$Ca = G / (N \times V) \times 10^3 \quad \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Ca : 平均粒子濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

N : 1日当たりの換気回数 = 1日当たり外気流入量 / 空間容量
 = 風速 (0.05m/秒) $\times 1\text{m}^2 \times 60 \times 60 \times 24 / 1\text{m}^3 = 4,320$ 回/日

V : 空間体積 = 壁面 $1\text{m}^2 \times 1\text{m} = 1\text{m}^3$

G : 1日当たり粒子放出量

$$= \text{年間減耗量 } \alpha \text{ (}\mu\text{m/年)} / 365 \times 1\text{m}^2 \times 0.1 \text{ (粒子混入量 10\%)} \times 1.8 \times 10^4 = \alpha \times 10^{-4} \text{cm/年} \times 1 \times 10^4 \text{cm}^2 \times 0.1 \times 1.8 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{cm}^3$$

$$= 490 \times \alpha \mu\text{g}/\text{日}$$

より

$$Ca = 490 \times \alpha / 4,320 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$= 0.113 \times \alpha \mu\text{g}/\text{m}^3$$

(注) α は、上記2. で述べたように 0.16~2 程度

減耗速度 (μ /年)	0.16 (実績最小)	0.6 (実績最大)	2.0 (仮定最大)
平均粒子濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.018	0.068	0.23

参考; NEDO プロジェクトの研究結果から提案された作業環境におけるばく露許容値

① ナノ酸化チタンの許容ばく露濃度 (PL値); $0.6 \text{ mg}/\text{m}^3 = 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$

② フラーレンC60の許容ばく露濃度 (PL値); $0.36 \text{ mg}/\text{m}^3 = 360 \mu\text{g}/\text{m}^3$

③ カーボンナノチューブの許容ばく露濃度 (PL値); $0.03 \text{ mg}/\text{m}^3 = 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$

両者を比較するには、物質の相違、暴露時間等を考慮する必要がある。

塗膜の劣化速度について

1. アクリル樹脂塗装 促進耐候性試験 5000 時間後(太陽光 20~25 年分照射量相当)
; $4 \mu\text{m}/20-25 \text{年} = 0.16 \sim 0.2 \mu\text{m}/\text{年}$
複合皮膜「HD コート」同条件; $1.8 \mu\text{m}$ (新しく開発された耐久性が高い膜)
出典; 三協立山アルミ株式会社 TONIO NEWS
2. アクリル-メラミン樹脂系電着塗料(ハニー化成(株)製ハニーヒル SX-200) 塗装材 A
アクリル樹脂架橋密度向上 + 光安定剤 + 紫外線吸収剤.(ハニー化成(株)製ハニーヒル
LX-100) 塗装材 B
NaCl 5w/v%+HNO₃2w/v%; 20°C、2hr 浸漬後、キセノンウェザーメーター150hr 照射を 1 サイ
クルとして、繰り返す。照射時間 3000 時間後
塗装剤 A $4.3 \mu\text{m}$ 塗装剤 B $3.4 \mu\text{m}$
塗膜の外観は、実際の住宅における 7 年経過後の塗装を再現していた。
→ $0.60 \sim 0.49 \mu\text{m}/\text{年}$
出典; 特開 2009-168550(公開日 2009 年 7 月 30 日)出願人: 新日軽株式会社
3. フッ素樹脂塗装(PVDF;ポリフッ化ビニリデンタイプ及び FEVE;フルオロエチレン-ビニルエー
テル共重合体タイプ)
→ 塗膜厚さ減耗量; $3 \sim 7 \mu\text{m}/20 \text{年} = 0.15 \sim 0.35 \mu\text{m}/\text{年}$
出典; 日本建築仕上学会第 21 回研究発表会ダイジェスト(2)
「陽極酸化皮膜を下地とするフッ素樹脂塗装アルミニウムの耐久性-屋外暴露試験 20
年の結果」三協立山アルミ 野田耕司氏他