

第7回リスク評価ワーキンググループ

議事次第

日時：平成25年3月29日(金) 15:00～17:00

場所：日本橋柳屋ビル 地下1階 B会議室

議題：

- (1) 第6回リスク評価WG議事要旨(案)の確認について
- (2) ナノ材料を使用した外装材の超促進耐候性試験について
- (3) 塗料のケーススタディについて
- (4) トナー、自動車タイヤ、抗菌・消臭スプレーのケーススタディについて
- (5) その他

<配付資料>

資料1 第6回 リスク評価WG議事要旨(案)

資料2 ナノ材料を使用した外装材の超促進耐候性試験

資料3 建物用塗料及び建材用コーティング剤から露出・飛散したナノ粒子のリスク
に関わるケーススタディ(案)

資料4 トナー中のナノ粒子のリスクに関わるケーススタディ(案)

資料5 自動車タイヤ中のナノ粒子のリスクに関わるケーススタディ(案)

資料6 抗菌・消臭スプレー噴霧によるナノ銀粒子のリスクに関わるケーススタディ(案)

リスク評価ワーキンググループ委員名簿

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

◎：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6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

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
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
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
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
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

<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

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

(独)製品評価技術基盤機構

一般傍聴 28名

<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

議事要旨:

(1) 第5回リスク評価WG議事要旨(案)の確認について

・特に意見なし。

(2) 塗料・トナー・タイヤのケーススタディ(修正版)について

① 塗料について

- ・日本塗料工業会調査を出典とするのは、問題ない。
- ・外壁近傍の濃度計算値が作業環境におけるばく露許容値の 1/1000 レベルと低いにも拘らず、塗膜劣化試験をする理由が明確でない。
→工業ナノ粒子含有塗膜の劣化試験の例がないこと、工業ナノ粒子が単独で放出されるのか又は樹脂に含まれたままで放出されるのかを確認をしたい。
- ・300 万円程度の予算で試験が可能ならば、説得力を増す意味から、そのことを確認してほしい。
- ・この程度のリスクのレベルでも試験をするとすると、どれも同様にやらなければならなくなり、困る。
→法規制がどのと言うよりも、たまたま塗装面からの飛散現象がよく分かっていないため、一例として調べる。工業会としても知りたがっている。試験を含む検討プロセスは他のケースの参考にもしていく。
- ・試験方法は、準拠したものに関しては出典を明記する。
- ・塗装の塗り替え時の方が、劣化表面の研磨をしたりして、危険性が高いのではないか。
→塗り替え方法は、ものにより異なる。劣化による飛散の方が、吸入ばく露の不安を広く持たれている。塗り替えのケースは本 WG とは別に行えばよいのではないか。
- ・塗膜や樹脂などコンポジットからのナノ粒子の飛散で、最も使用量が多いケースが塗膜であるならば、試験をすることは差し支えない。
- ・タイヤもあるが、飛散量の数値は別として、塗膜は飛散の代表例である。
- ・現時点で情報の無いところで試験から得られるものは、リスク評価に反映できるか不明であるが、ケーススタディに付け加えて行く。

②トナーについて

- ・米国マサチューセッツ-ローウェル大の論文は、単にVOCだけが放出されるのでは無いと言う情報を提供したいという趣旨で、事務局に紹介した。VOCでないものも放出していることを、ケーススタディの中では忘れないでということであり、酸化ストレス等の結果に重きを置いたわけではない。本修正版の中では詳しく紹介し過ぎている感じがする。
- ・本論文の著者達には、計測に関する論文もある。報告内容に対して、本WGとしてどう対応するのか(WGとしての見解を作るか?)。
- 修正版の記述の修正が必要であれば、最終版に反映させる。WGの意見付きで。
- 外添剤のナノシリカが全部放出・飛散するとして、どの程度のレベルになるかを計算することは、ナノ粒子がどの過程で外れるかが明確になっていないこともあり、行ったほうがよい。
- トナー成分は企業秘密の部分があり、リスク評価の壁があるが、行ってみる。放出成分全体の測定データが取られているとのことなので、その情報も紹介してもらう。
- 8ページ後半の内容は、VOC、ナノ粒子、ストレスの因果関係が、その他のバックグラウンドを含めて、正確に分析されていないので、問題がある。
- ナノ粒子の問題でないならば、それはそれで検討されるべきである。
- ・もう一つの計測の論文の内容はどのようなものか。
- 飛んでいる粒子の測定結果が紹介されている。
- ・オリジナルの文献を読んでもらわないと議論にならないので、読んでいただくことにする。論文を出来るだけ早く配布してもらい、コメントをいただく。

③タイヤについて

- ・特に意見なし。

(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

- ・噴霧剤はどう考慮するのか。
- 考えていない。ポンプ式で検討した。エアゾル型は、銀ナノ粒子商品では見付からなかった。
- ナノと表示していないものもあるので、その中にあるのではないか。
- 人体に対して直接用いるものは、本検討の対象外としている。
- ・カーペット等に使用することは、検討しないのか。ばく露が大きくなるのではないか。
- ケース2では浮遊する粒子は1%で、殆どは床面等に沈降するとした。子供に関するシナリオは、難しく、出来ていない。
- ・0.4%を1%として安全サイドに見積もることが何度も重なると過剰になり、全体でどうなっているのか分かりにくくなる。まずは、平均値から初めて、幅を持たせるのが、通常の評価のやり方である。
- ・いろいろな違いを考えてシナリオを作っているが、ケース1とケース2の違いが分かりにくい。

・9ページの二酸化チタンの不確実係数1は理屈があって設定している。ここの説明は、不正確で、これでは困る。

→訂正する。

・吸入ばく露の単位換算は、わざわざする必要は無く、濃度のままで比較すればよい。

・12 ページ4行目の「リスク懸念の可能性はないことが示唆される」は、表現がおかしい。リスクは大小で表現する方がよい。

・2ケースは、液滴の落下も盛り込まれており、項目的には問題が無いが、塗膜のケースとのバランスが悪い。

→塗膜は全放出粒子が浮遊しているという、無理やり作ったシナリオであり、横並びには出来ない。

・工場での事故による飛散はどう考えるのか。

→別の議論とする。

(4)リスク評価WG活動概況について

4. の「要点」について、修正があれば、来週月曜日までに、連絡していただく。

(5)その他

・銀スプレーの意見確認票は、2週間以内の連絡していただく。

・次回WGは、塗膜劣化試験後、2月又は3月に開催する。

・ケーススタディ全般のコメントは、1、2回フィードバックしながら、反映させていく。

以上

試験報告書

ナノ材料を使用した外装材の超促進耐候性試験

2013 年 3 月

JFE テクノリサーチ株式会社

1. 試験の目的と範囲

ナノ材料を使用した外装材が実用化されている。例えば、ナノサイズのシリカを使用した塗料が外壁用に普及し始めている。また、二酸化チタンナノ粒子を使用した光触媒コーティングは、その防汚性を生かして建材、窓ガラス、屋外資材等に利用されている。しかし、時間の経過と環境条件によって、これらの塗料やコーティングが劣化するとき、含まれているナノ粒子がどのような形態で、どの程度放出されるかという暴露評価はなされていない。

今回、実際に使用されている部材の耐候性試験を行い、暴露評価のためのデータ取得を試みた。部材・試験片は、関係工業会を通じてメーカーから提供していただいた。また、時間が限られたため、超促進耐候性試験を採用した。従って本試験は、実際に使用されている材料で行ったが、暴露条件は、必ずしも現実を反映したものではない。

2. 試験対象と内容

今回は以下の二つの材料を試験対象とした。

①ナノシリカを使用した外壁塗料

日本塗料工業会を通して、ナノシリカを使用した塗料を実用化している1社から塗料試験片をご提供いただいた。

②外装用光触媒コーティング

光触媒コーティングは多くの企業が扱っているが、光触媒工業会を通して3社から試料を提供いただいた。他に1社から弊社が試験片を購入した。

促進耐候性試験法としては、「メタルハライド式耐候性試験」を採用した。本法は材料にとって過酷な条件であるため、「超促進」と言われ、極めて短時間でデータが取得できるが、新しい試験法であり、現実の暴露条件との対応は未だ十分とれていない。本試験の結果を暴露評価に使用する際は、この点を十分考慮する必要がある。本報告書の付属資料には参考として、「メタルハライド式耐候性試験」の促進性に関する現在の知見を示した。

3. 1 ナノシリカ配合塗料試験片の超促進耐候性試験

3. 1. 1 試験片について

・試験片

試験片 No.	ナノシリカ配合量	塗料(骨格はアクリル)	UV吸収剤(UVA-HALS)
試料 1	10%	ナノコンポジットW	標準量
試料 2	10 %	ナノコンポジットW	2 倍量
試料 3	10%	ナノコンポジットW	3 倍量

・試験片サイズ: 30 × 50mm; 各 5 枚

・塗料配合

単位 (%)

試料 No.	1	2	3
Em*	50.2	49.6	49.1
着色顔料**	15.5	15.3	15.1
体質顔料***	13.9	13.7	13.6
水	9.7	9.6	9.5
添加剤(分散剤、増粘剤 etc)	9.5	9.4	9.1
UV 吸収剤(UVA-HALS)	1.2	2.4	3.6
TOTAL	100	100	100

*; エマルション(下記)

**; ミクロンサイズの二酸化チタン(白色)

***; 硬さ、強度を出すための炭酸カルシウム、タルク等の無機物質粉体

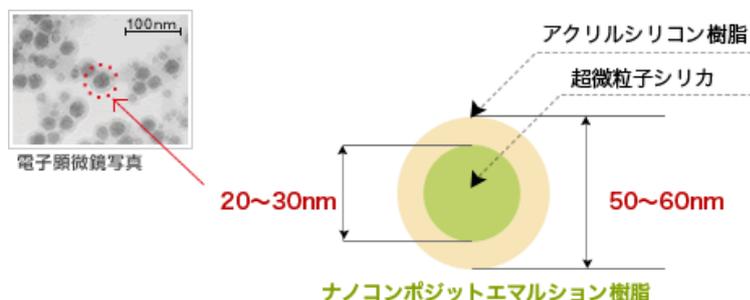
・塗装仕様

カラートタン+弱溶剤2液型ポリウレタン樹脂プライマー+上塗(2回塗)

塗装方法; エアスプレーによる塗装

乾燥条件; 20℃の室内で、7日間の自然乾燥

本試験片は、下記に示すような、シリカナノ粒子(超微粒子シリカ、シリカの中ではコロイダルシリカと呼ばれる材料)をアクリルシリコン樹脂でコーティングしたエマルションが使用されている。



3. 1. 2 試験方法

1) 耐候性試験の実施; JFE テクノリサーチ株式会社耐候性評価センター

- ・試験装置; メタルハライドウェザーメーター(岩崎電気株製)
- ・試験条件; (社)日本塗料工業会の指定サイクル試験条件
放射照度(W/m²); 1000 照射時間(hr); 4 結露・暗黒(hr); 4
純水噴霧(sec/min); 5/18(照射時のみ)
暴露時間(hr); 24, 72, 168, 297, 500

2) 暴露試験片の評価

①光沢・色調の変化

- ・光沢保持率(Gross Retention); 光沢計(鏡面反射角 60° での鏡面光沢度 G_s(60°)JIS Z 8741 準拠)による。3 点を測定し平均値を算出。
- ・色差測定; 分光式色差計(JIS Z 8722 に準拠); 表色系(L*a*b*)の明度の指標である L*値(あるいは、色差: $(\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$); 3 点を測定し平均値を算出。

②膜厚等;

- ・膜厚; 電磁膜厚計(精度 1 ミクロン、磁性体から上の膜厚を測定)
- ・重量測定; 真空デシケーターにより恒量処理後、電子天秤(g 小数点以下 4 桁精度)

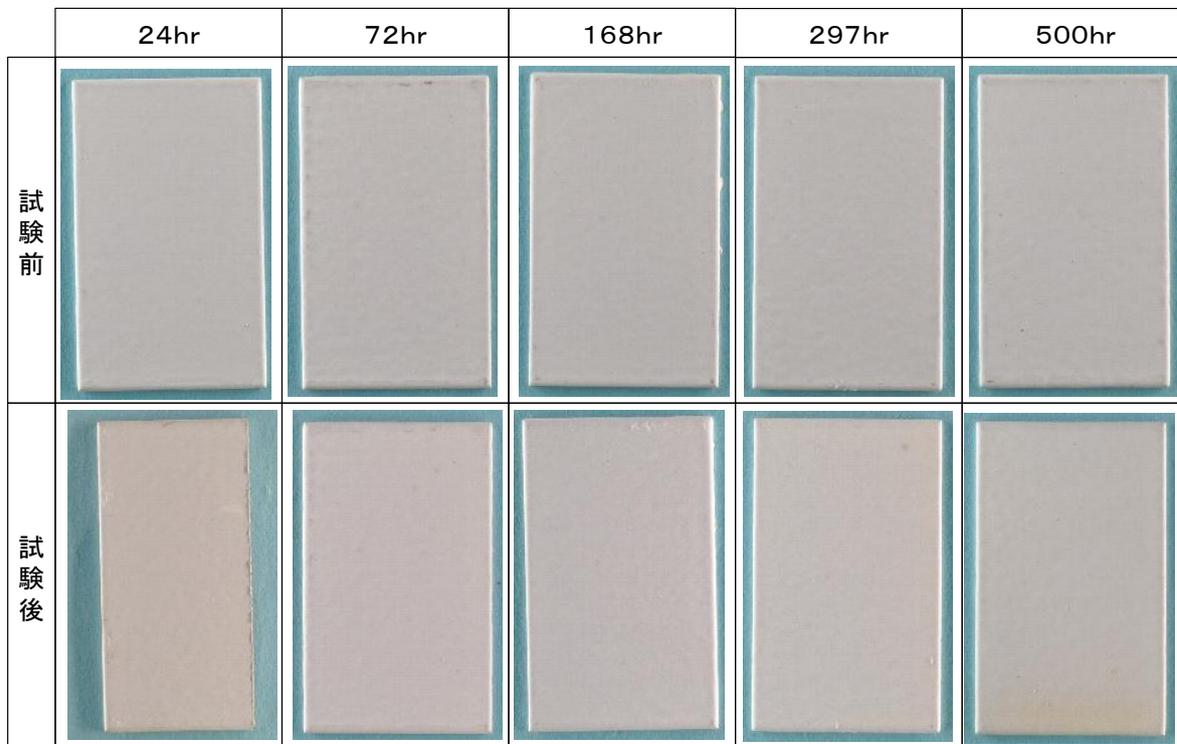
③SEM による表面観察

④断面試料作成→SEM による断面観察(EDX による測定を含む)

3. 1. 3 試験結果

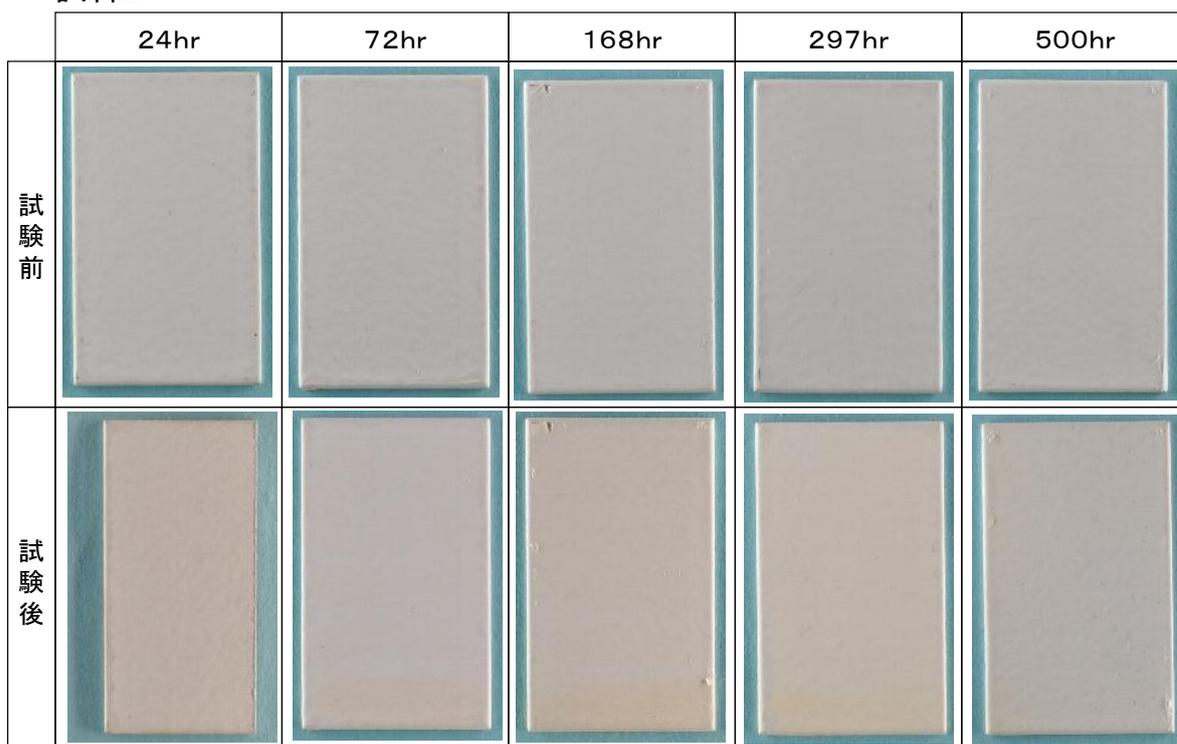
1) 暴露試験前後の外観写真

・試料1

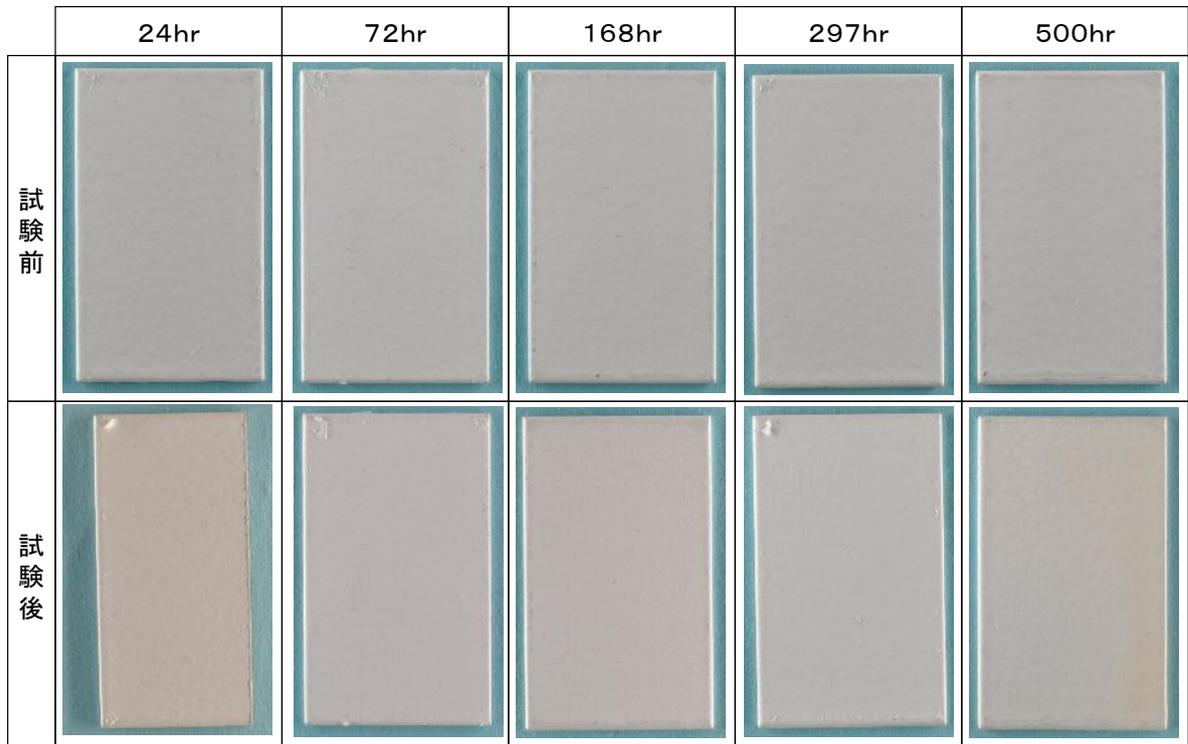


10mm

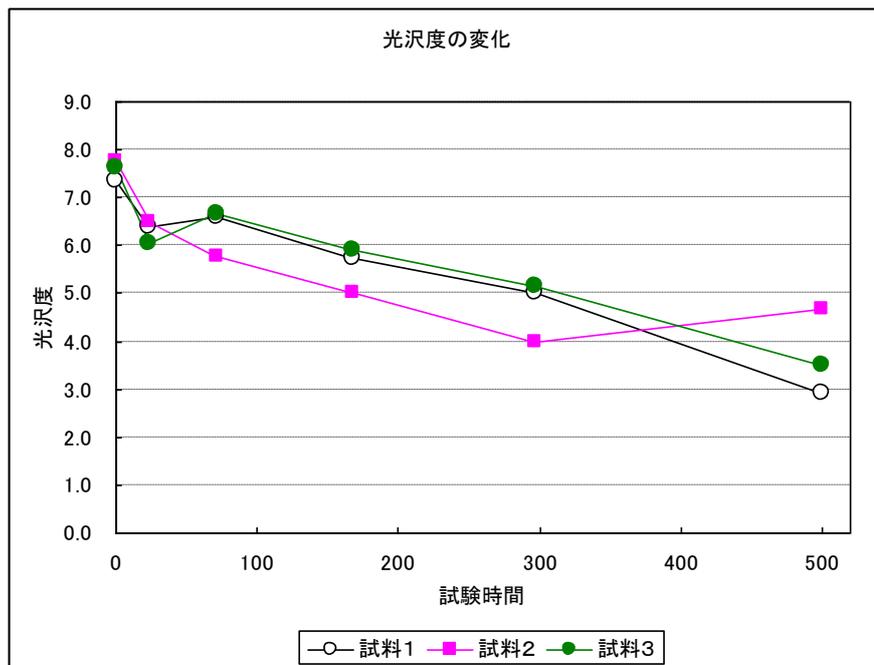
・試料2



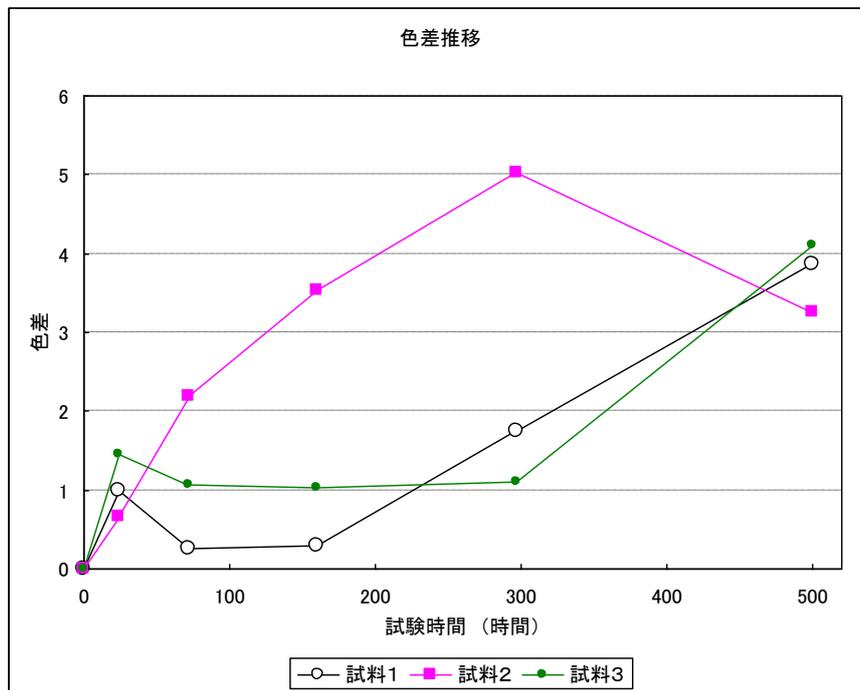
・試料3



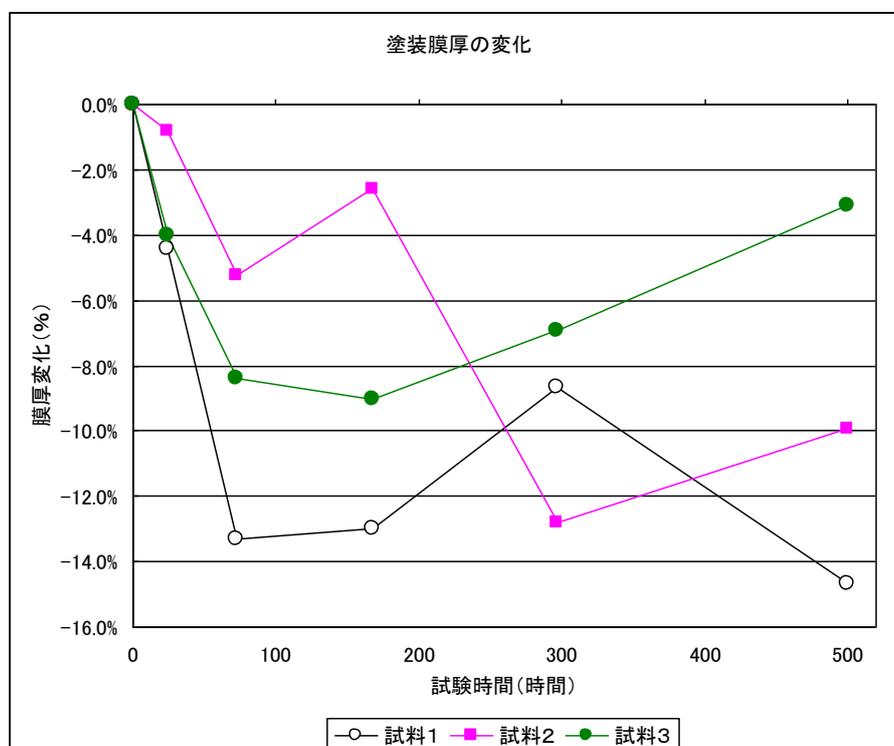
2) 光沢度の変化



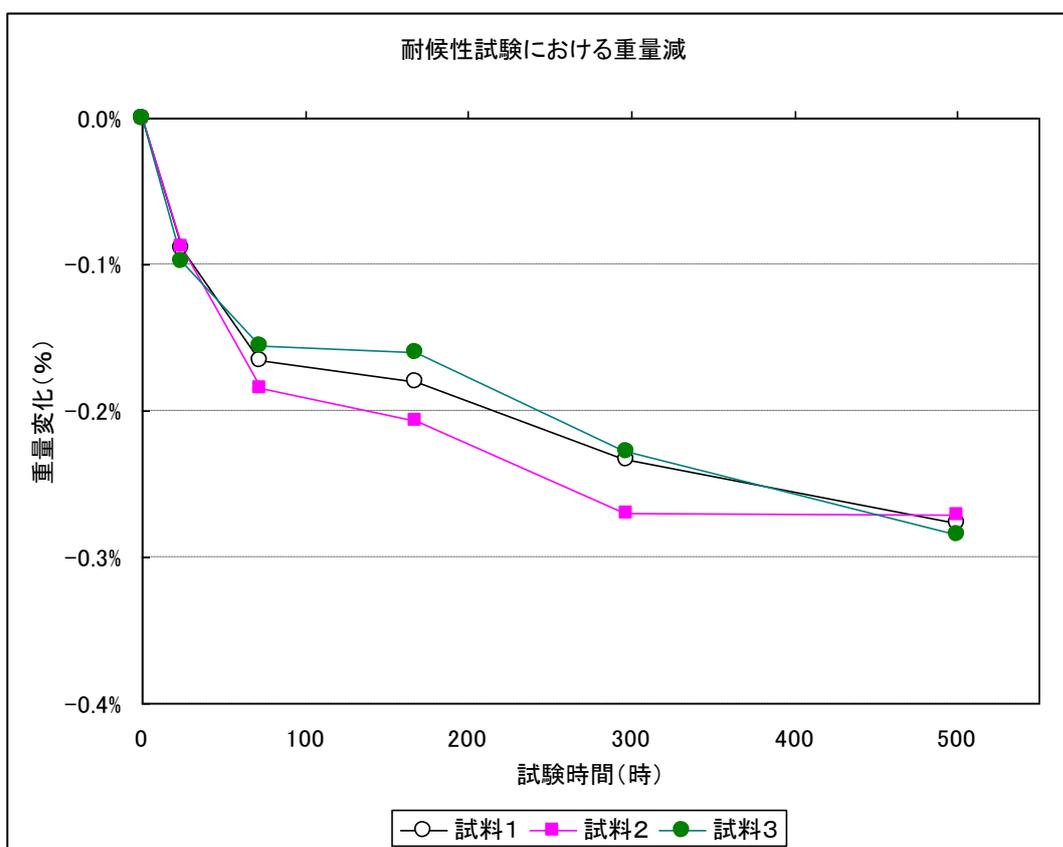
3) 色差の変化



4) 膜厚の変化



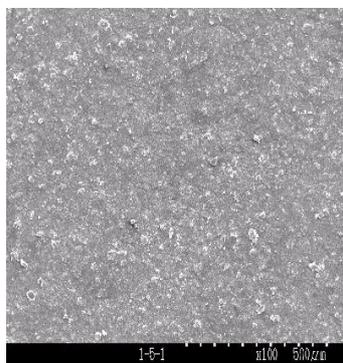
5) 重量変化



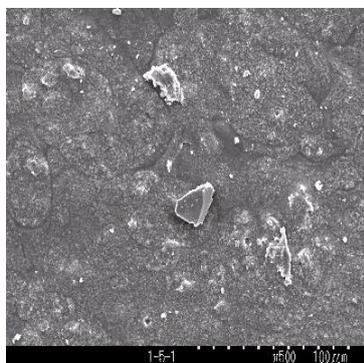
6) SEMによる表面観察

①試料 1

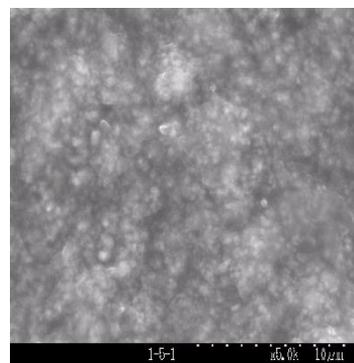
・暴露前



500 μ m

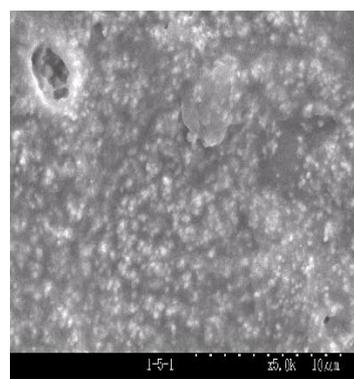
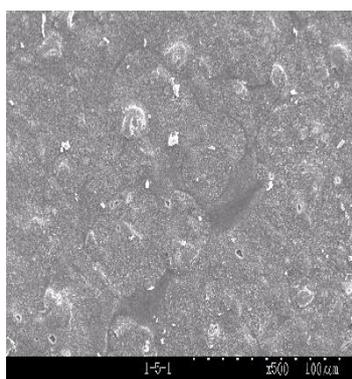
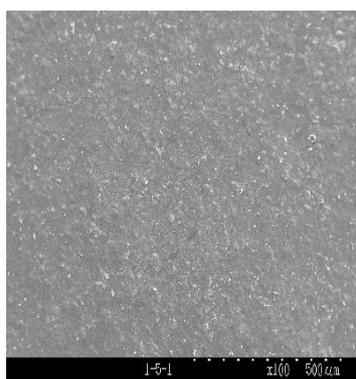


100 μ m

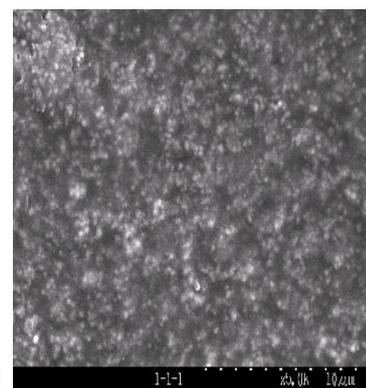
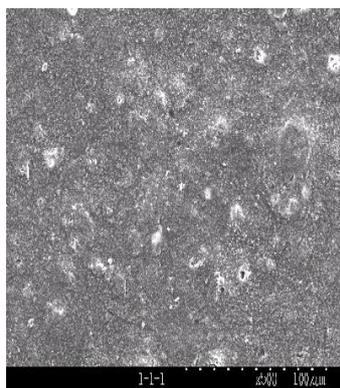
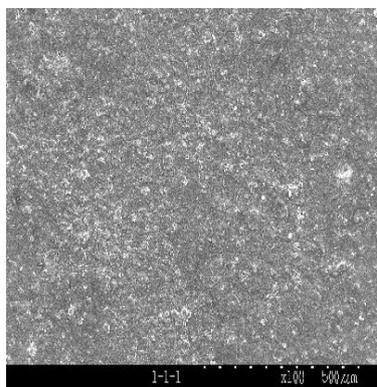


10 μ m

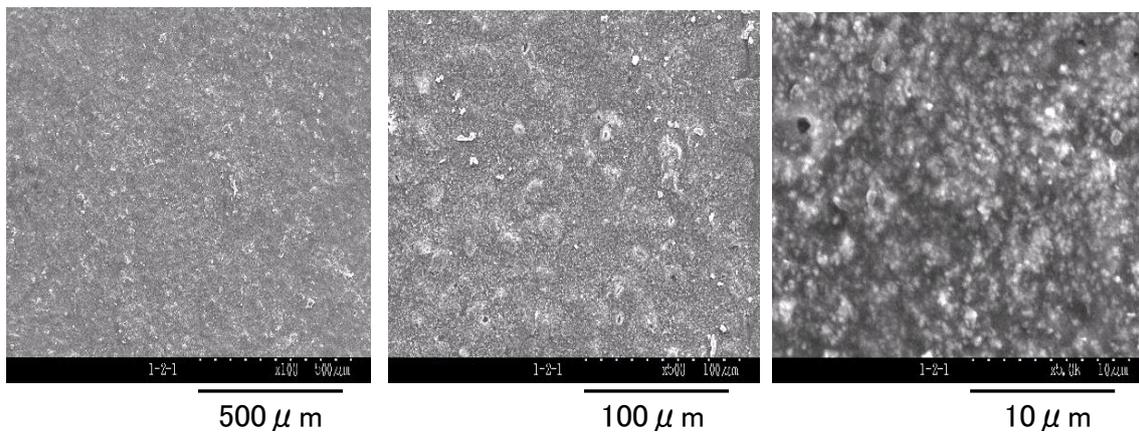
・24 時間暴露



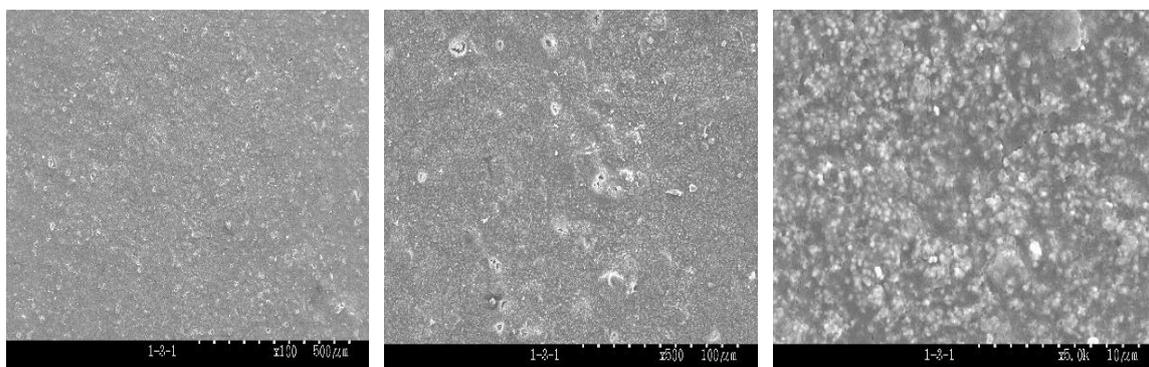
・72 時間暴露



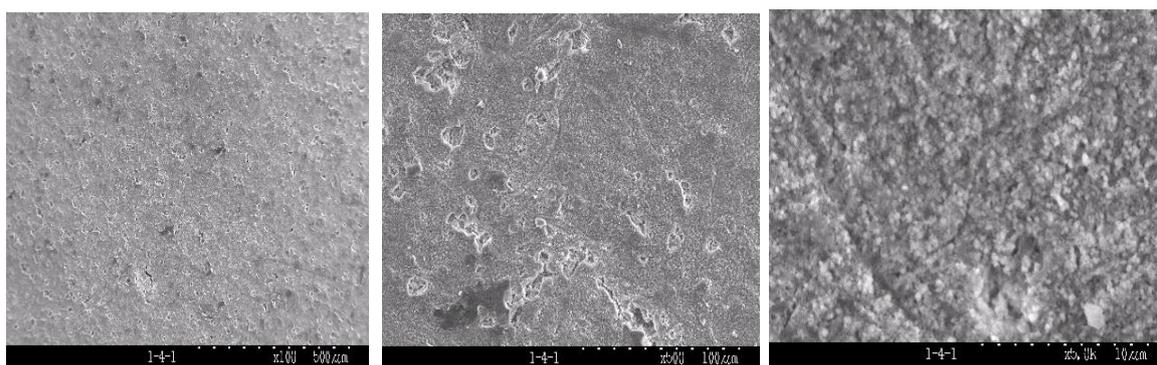
・168 時間暴露



・297 時間暴露



・500 時間暴露



高倍率 SEM (FE-SEM) 観察

試料1

・24 時間暴露

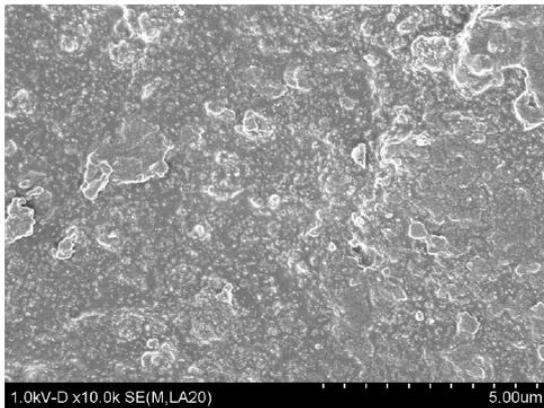


写真 2-3 試料:1-6-1(24 時間) 表面 SEM 像 倍率: ×10,000

5 μm

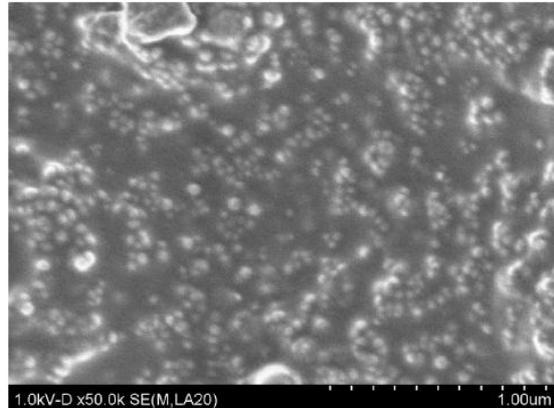


写真 2-4 試料:1-6-1(24 時間) 表面 SEM 像 倍率: ×50,000

1 μm

・500 時間暴露

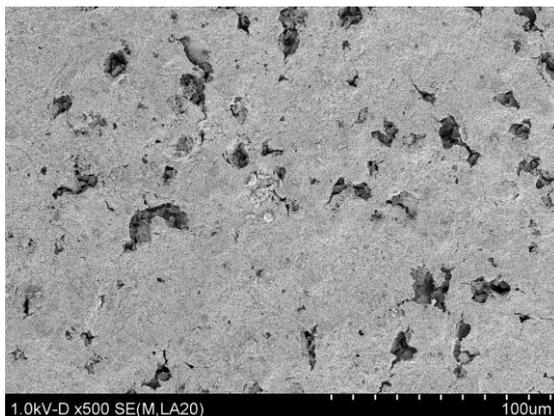


写真 1-1 試料 1-4-1(500 時間)表面 SEM 像倍率: ×500

100 μm

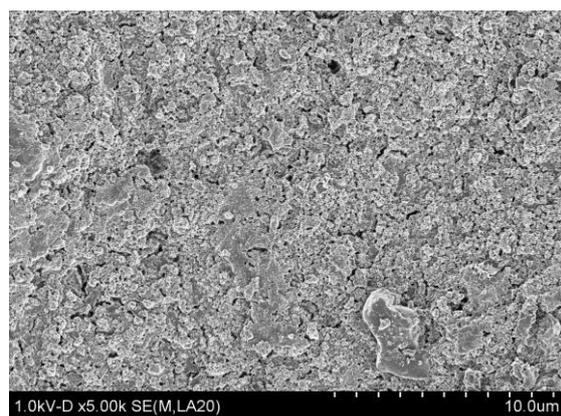


写真 1-2 試料 1-4-1(500 時間)表面 SEM 倍率×5,000

10 μm

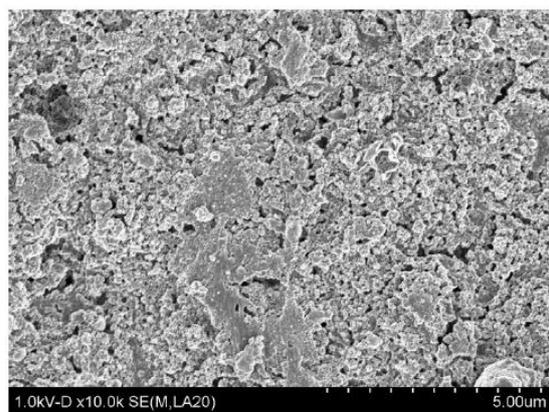


写真 1-3 試料:1-4-1(500 時間) 表面 SEM 像 倍率: ×10,000

5 μm

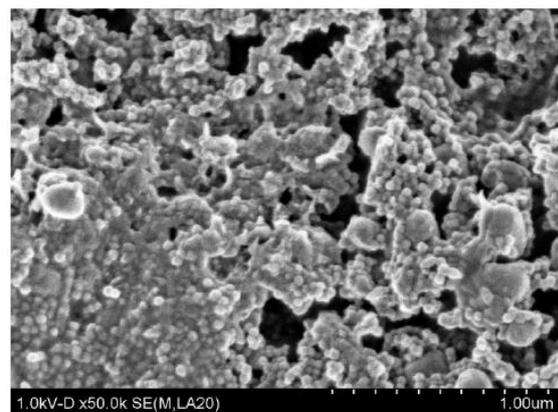


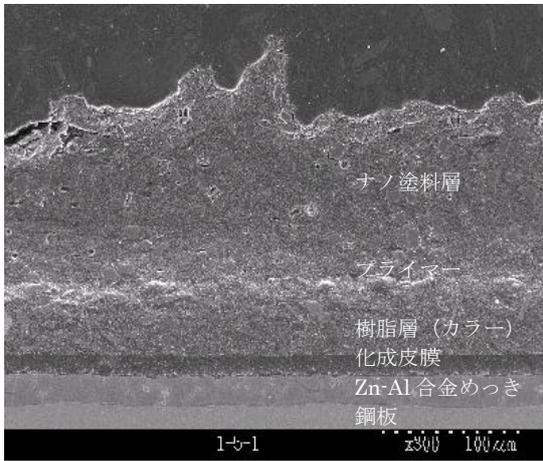
写真 1-4 試料:1-4-1(500 時間) 表面 SEM 像 倍率: ×50,000

1 μm

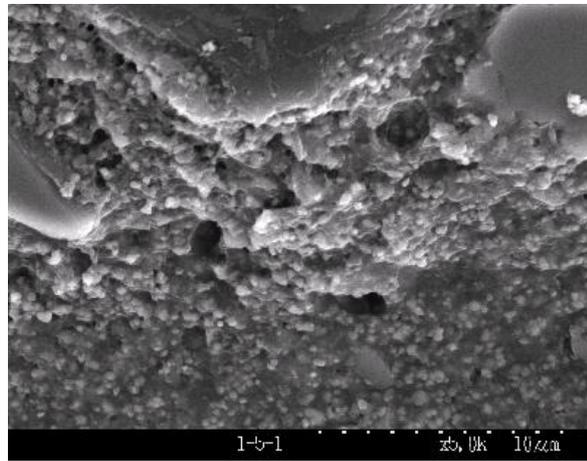
7) SEMによる断面観察

①試料 1

・暴露前

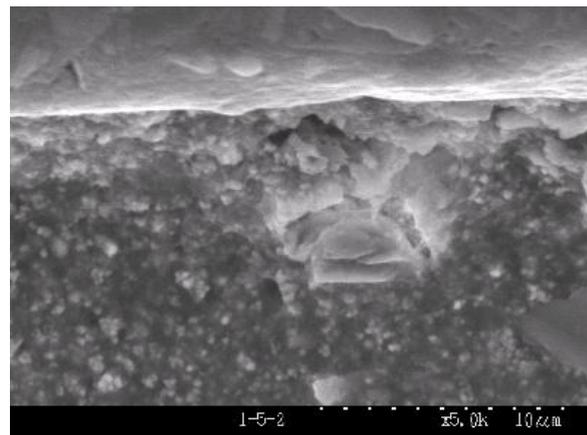
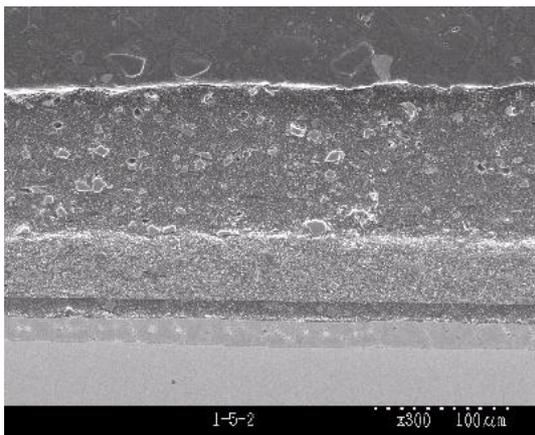


100 μm

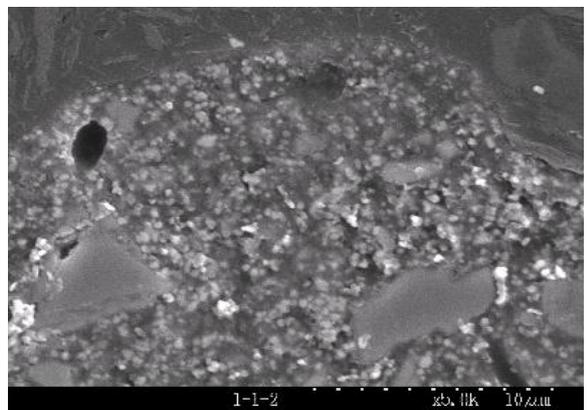
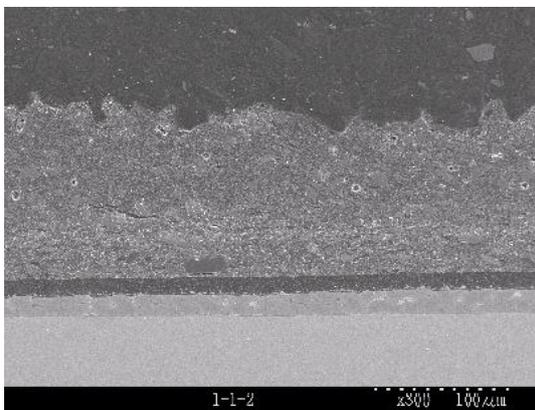


10 μm

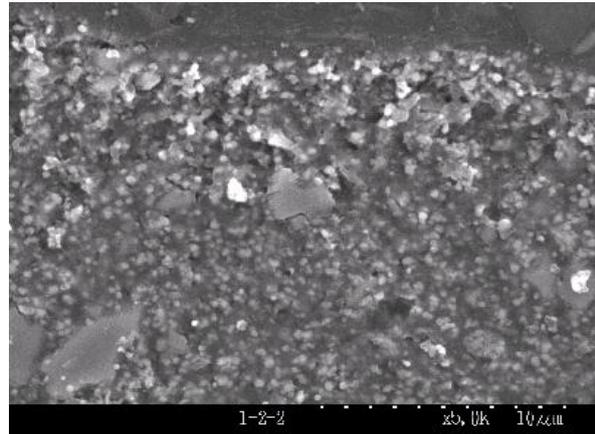
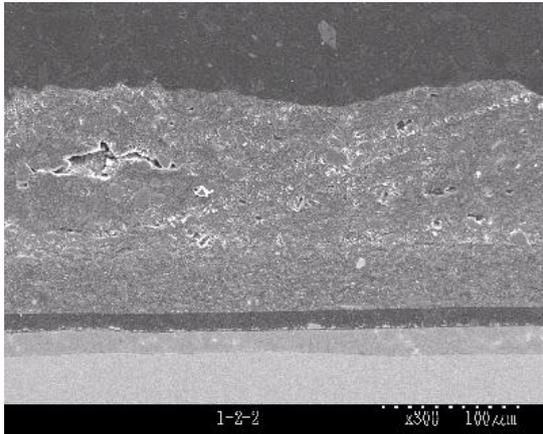
・24 時間暴露



・72 時間暴露

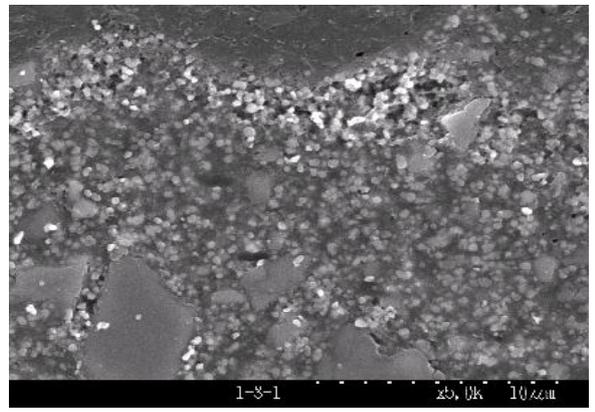
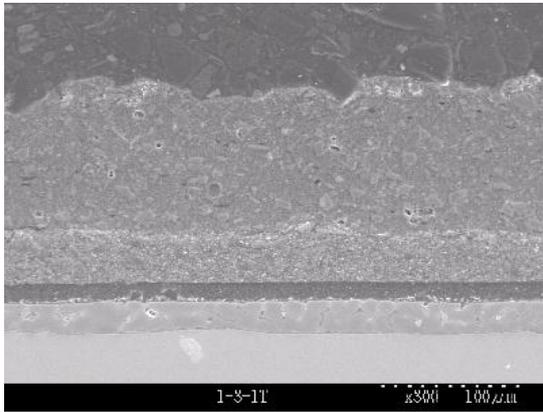


・168 時間暴露

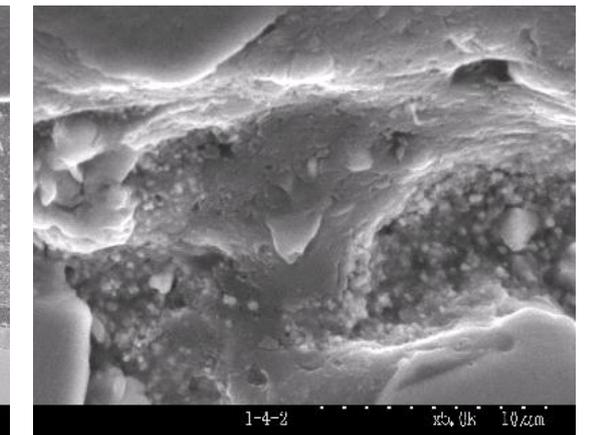
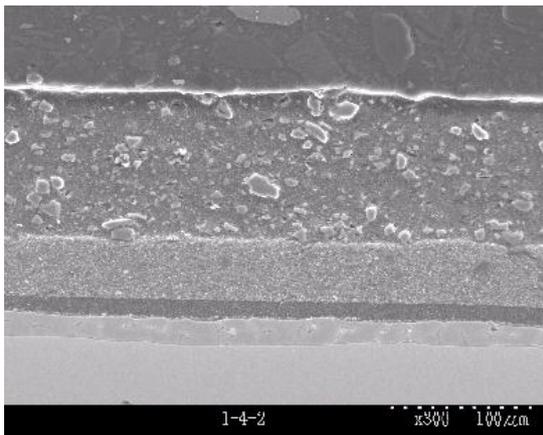


100 μ m

・297 時間暴露



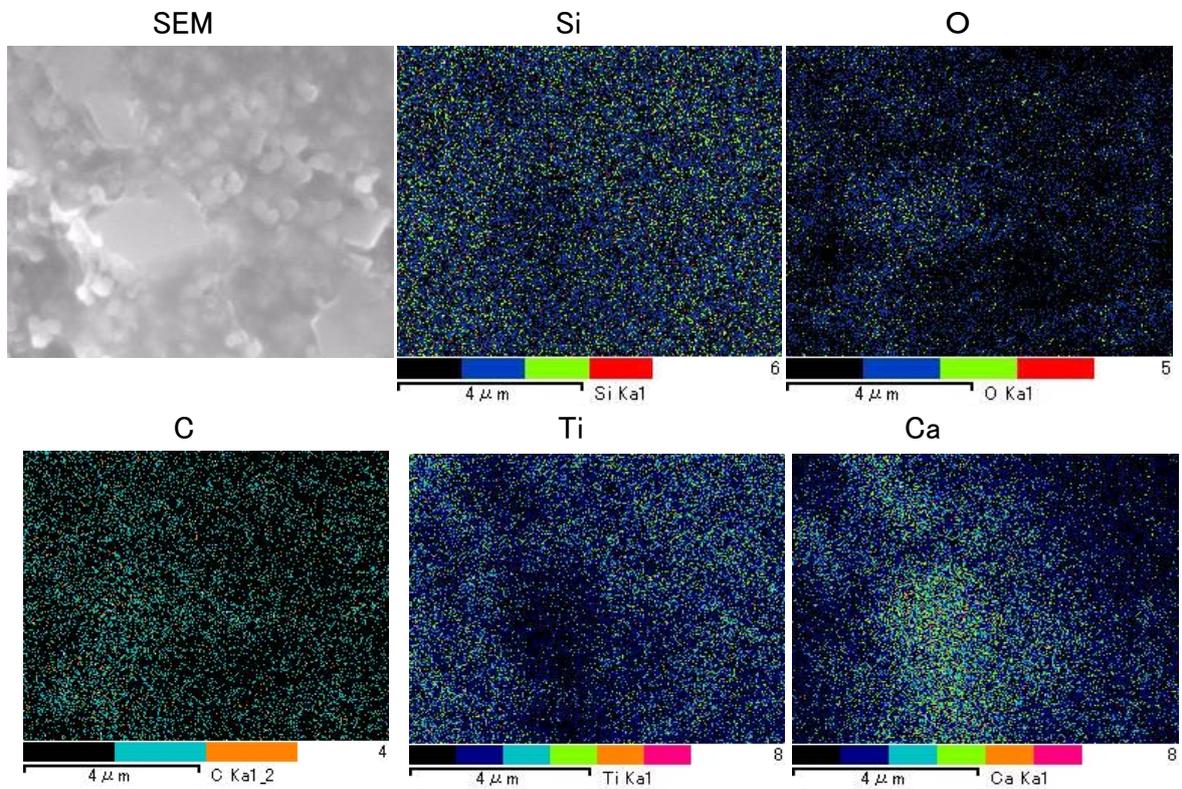
・500 時間暴露



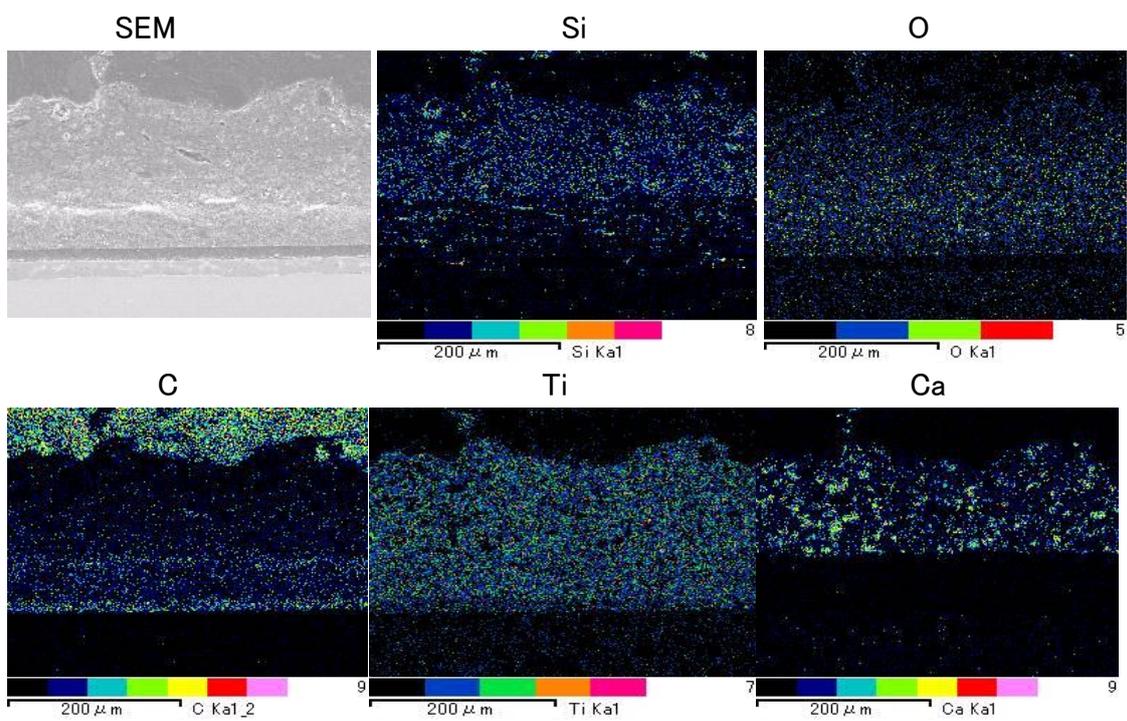
8) SEM による組成分析 (SEM-EDX) / 元素マッピング

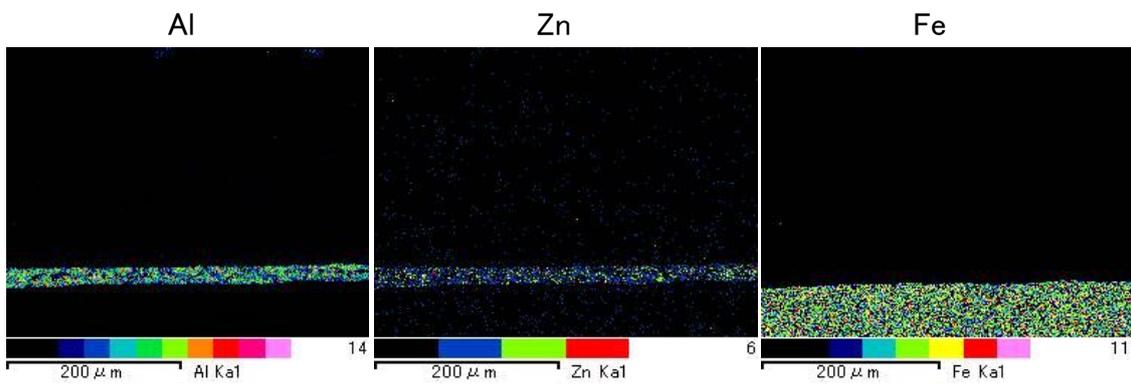
① 試料 1

・暴露前試験片表面

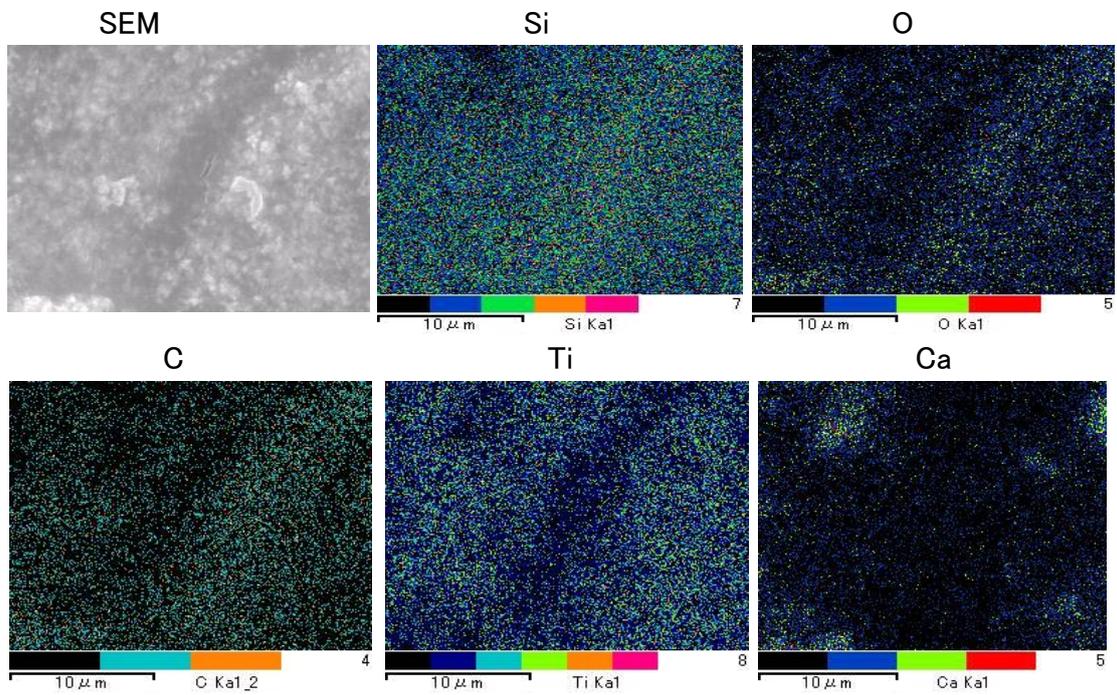


・暴露前試験片断面





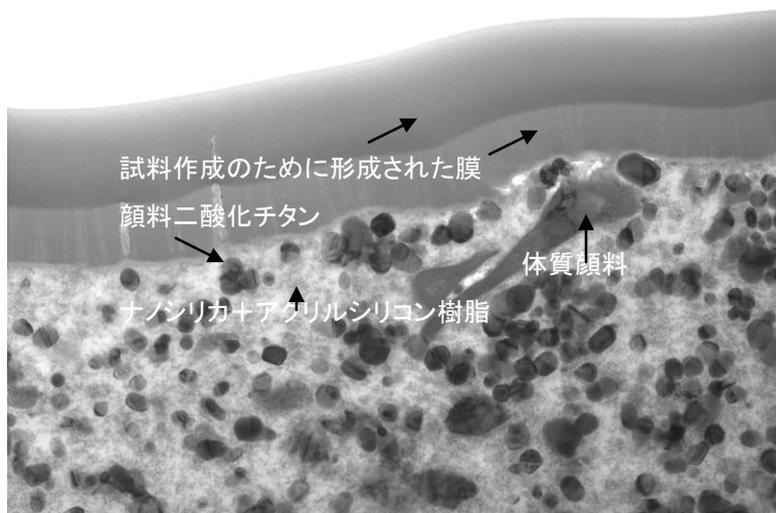
・297 時間暴露試験片表面



9) 表面極近傍断面の高倍率 TEM 観察

FIB 加工によって表面極近傍断面試料を作成し、高倍率 TEM 観察を行った。

・試料1の 24 時間暴露試験片



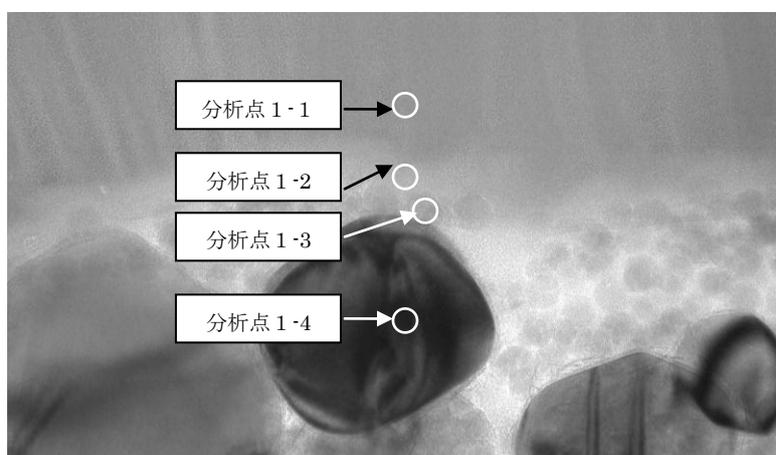
× 30,000

500nm



× 150,000

100nm



× 300,000

50nm

EDX 定性分析結果

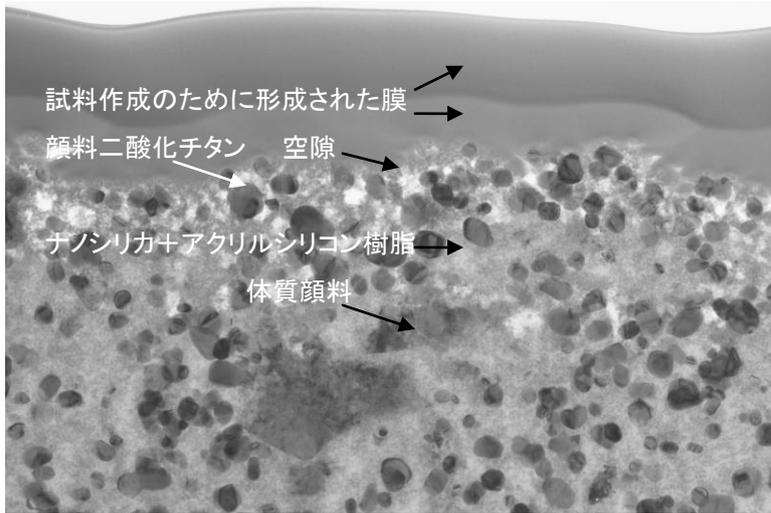
分析点 1-1 C のみ

分析点 1-2 C + 微量 Si + O

分析点 1-3 C + Si + O

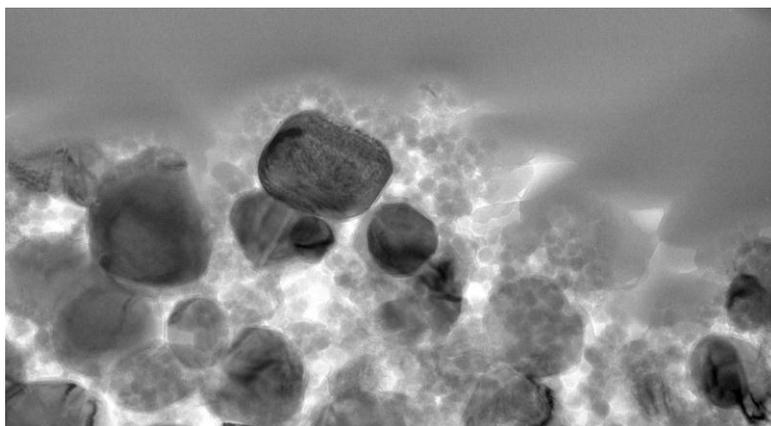
分析点 1-4 Ti + O + 微量 C

・試料1の 500 時間暴露試験片



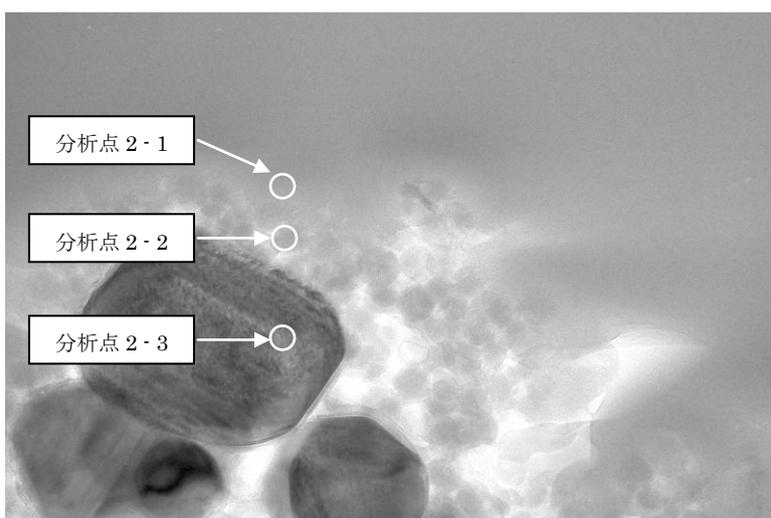
× 30,000

500nm



× 150,000

100nm



× 300,000

50nm

EDX 定性分析結果

分析点 2-1 C のみ

分析点 1-2 C + Si + O

分析点 1-3 Ti + O+微量 C

3. 1. 4 所見

1) 塗膜は、超促進試験によっても、外観に殆ど変化は見られず、光沢度、色差等の変化において、暴露初期における急激な変化とそれに続く緩やかな変化という、通常の塗膜同様の変化を示した。

2) 塗膜の劣化には、崩壊型と表面摩耗型がある。メタルハライド 500 時間照射(本州暴露 10~15 年相当程度)では、いずれの塗膜においても、SEM 観察により膜に亀裂は見られず、劣化は崩壊型ではなく、穏やかに膜厚が表面から減少していく表面摩耗型であることが確認できた。紫外線吸収剤増量の効果は、実験のばらつきの範囲であり、確認できなかった。

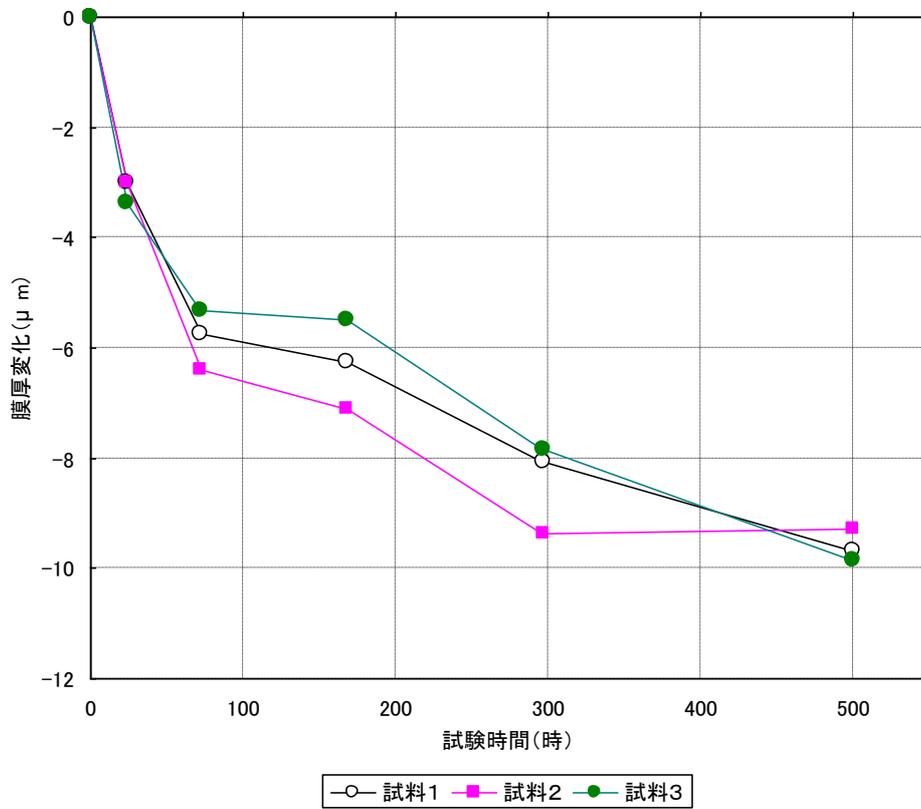
高倍率の SEM による表面観察によると、24 時間暴露では、ナノシリカは樹脂バインダー層の下に埋まった状態であったが、500 時間暴露では、表面の樹脂バインダーはかなり消失され、シリカ粒子がやや鮮明に見えてきている。しかしそのサイズは 30nm 以上であり、シリカのコーティング層であるアクリルシリコン樹脂はまだ残存していると見られる。表面の空隙の状態から見て、かなりの数のコーティングされたナノシリカが残存樹脂で結合されたサブミクロン以上の凝集物として、剥落、放散されていったのではないかと推定される。今回は、その剥落、放散物を捕集し、分析する事は出来なかった。

3) 塗膜表面は、初期はクリア層という樹脂が沁み出した層がある。当初は凹凸が激しく、やや荒れた状態であるが、照射時間が長くなるにつれて均されてくる。これは、試料の断面を SEM 観察する事により確認された。膜厚の時間的変化を、断面観察や電磁膜厚計によって測定することは、もともとの膜厚の場所によるバラツキが膜厚の時間的変化量に比べて大きいため、不可能であった。

4) 今回の実験において、試験片全体の重量変化を測定し、塗膜の重量変化を明確に捉えることができた。重量の減少は初期に進み(誘導期間)、その後減少速度が低下していく。膜密度がわかれば、膜内部と下地(トタン板)の重量変化がないものとして、膜厚の変化に換算できる。これは、500 時間暴露で 9~10 μm 程度である。(次図は、膜密度 1.8 として重量変化を膜厚変化に換算して示した。)

この膜厚の減少は、本耐候性試験の 500 時間の実暴露との対応を 15 年とすれば、平均して年間約 0.6 μm で、耐候性が優れているフッ素樹脂塗料(付属資料参照)並みとなり、ナノ材料を使用した効果があると言える。

耐候性試験における重量から計算した膜厚減



3. 2 光触媒コーティング試験片の超促進耐候性試験

3. 2. 1 試験片について

以下に示すように、4社の5種類の製品(外装材)を試験した。

試験片	メーカー	表裏コーティング ***	基材	バインダー	ナノサイズ二酸化チタン**含有量(%)
A	市販品 メーカー A	表裏なし(光触媒液含浸)	ガラス繊維 + フッ素樹脂	フッ素系	50
B	市販品 メーカー B	表裏有(光触媒コーティング液コート)	スレート	無機系	50
C	市販品 メーカー C	表裏有(光触媒コーティング液コート)	ガラス	無機系	50
C'	市販品 メーカー C	表裏有(光触媒コーティング液コート)	ガラス	試験片Dと同じ	0
D	市販品 メーカー D	表裏有(光触媒コーティング液コート)	アルミ材	無機系	不明(ただし表面付近での濃度は高い)

*無機系バインダーは、すべてのメーカーがシリカ系バインダー

**粒径は、5~20nmの範囲。(推定含む)Dは、100nm以下

***コーティング液に紫外線安定剤配合は無し

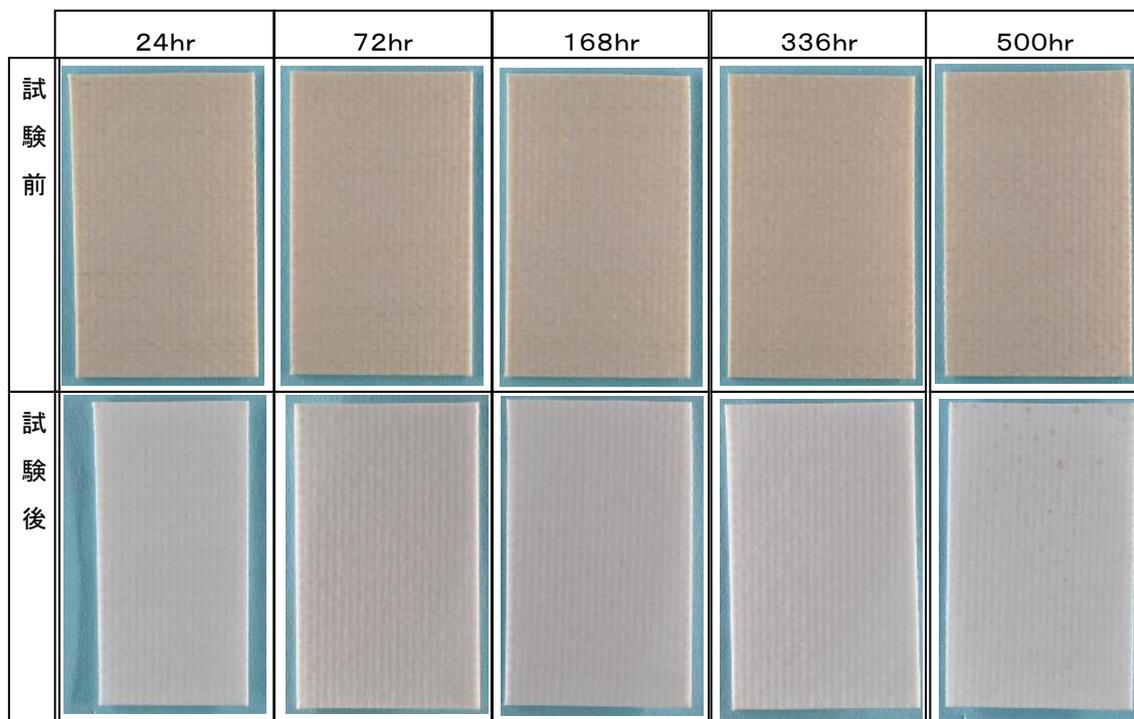
3. 2. 2 試験方法

3. 1. 2と同一である。ただし、暴露時間は、24、72、168、336、500 時間である。また、電磁膜厚計は、基材が磁性を持たないため使用できなかった。

3. 2. 3 試験結果

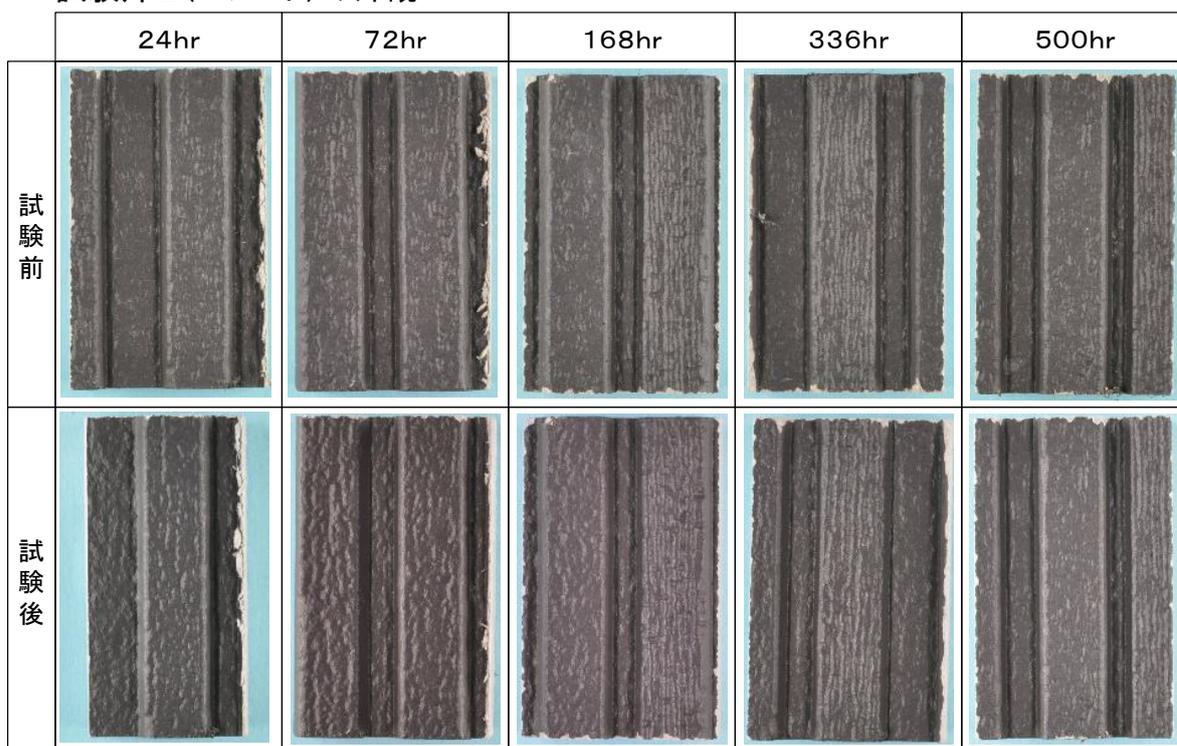
1) 暴露前後の外観写真

・試験片 A(ガラス繊維+フッ素樹脂)の外観



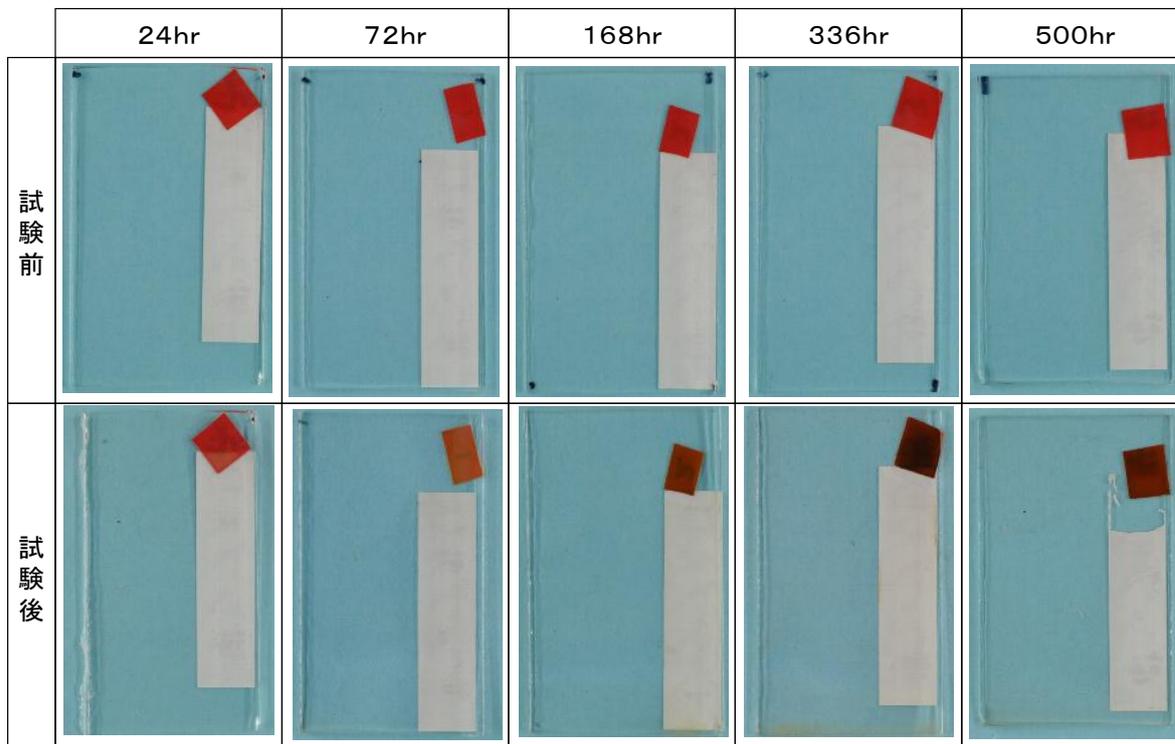
10mm

・試験片 B(スレート)の外観



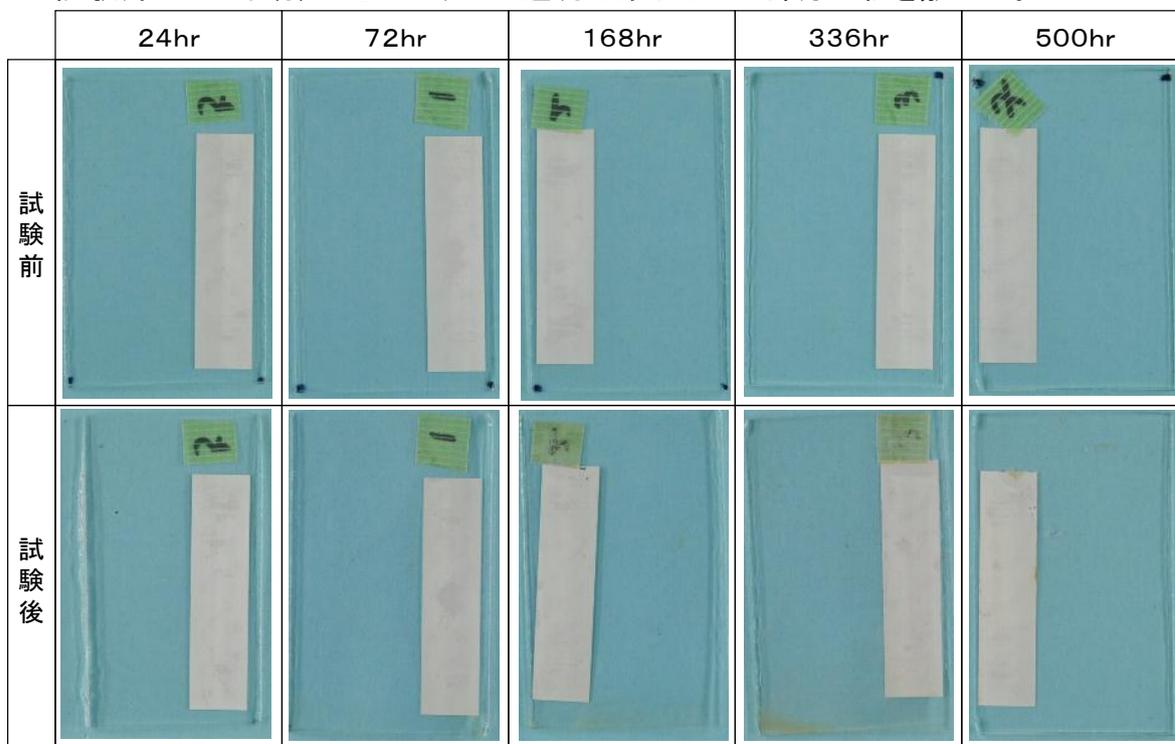
10mm

・試験片 C の外観; 下地がガラスで透明であるため一部分に紙を敷いた。



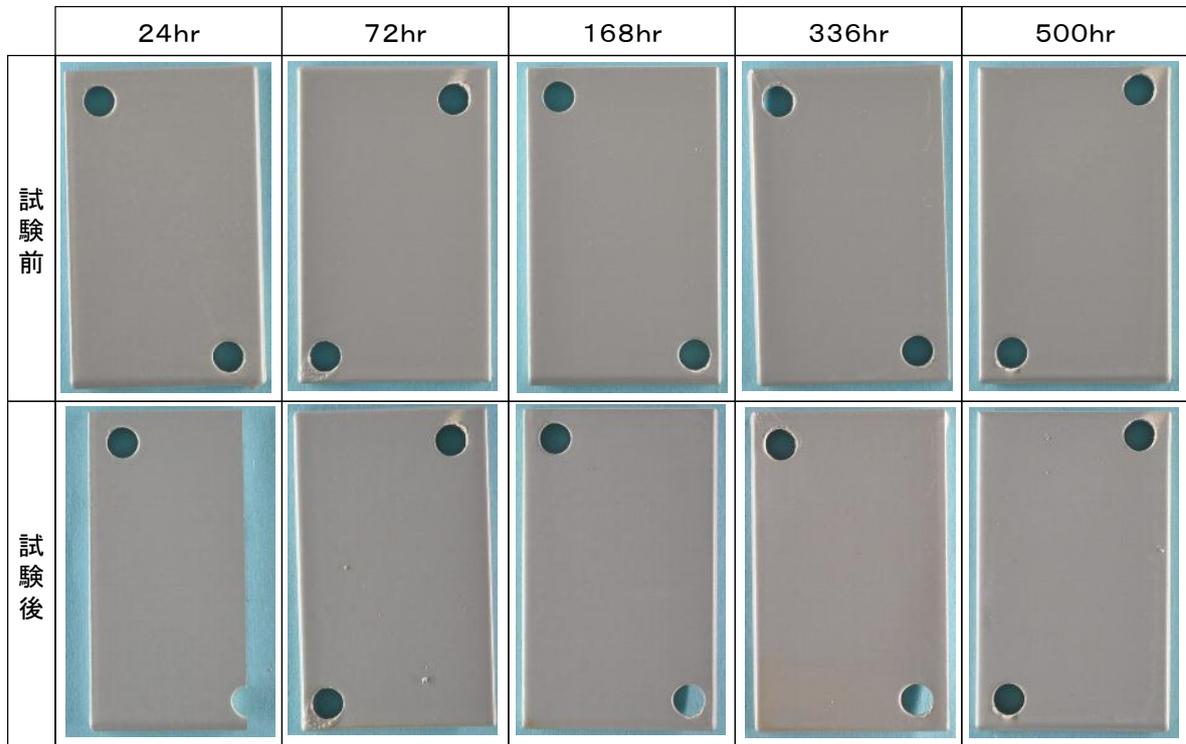
10mm

・試験片 C' の外観; 下地がガラスで透明であるため一部分に紙を敷いた。



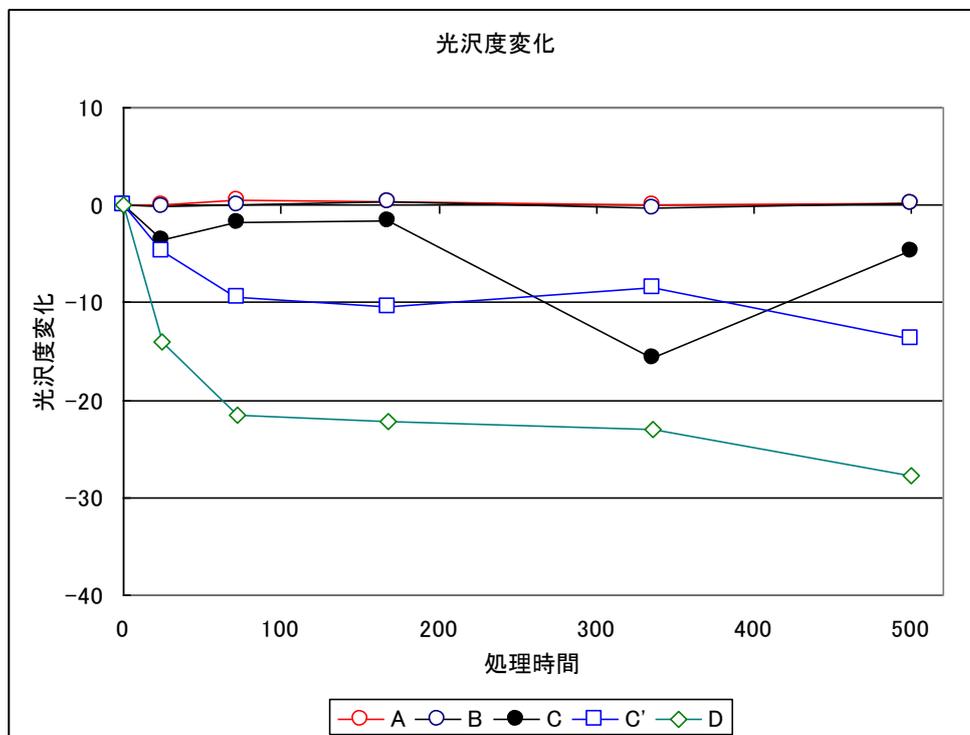
10mm

・試験片 D(アルミ材)の外観;穴は塗装・コーティング作業の必要上あけられた。

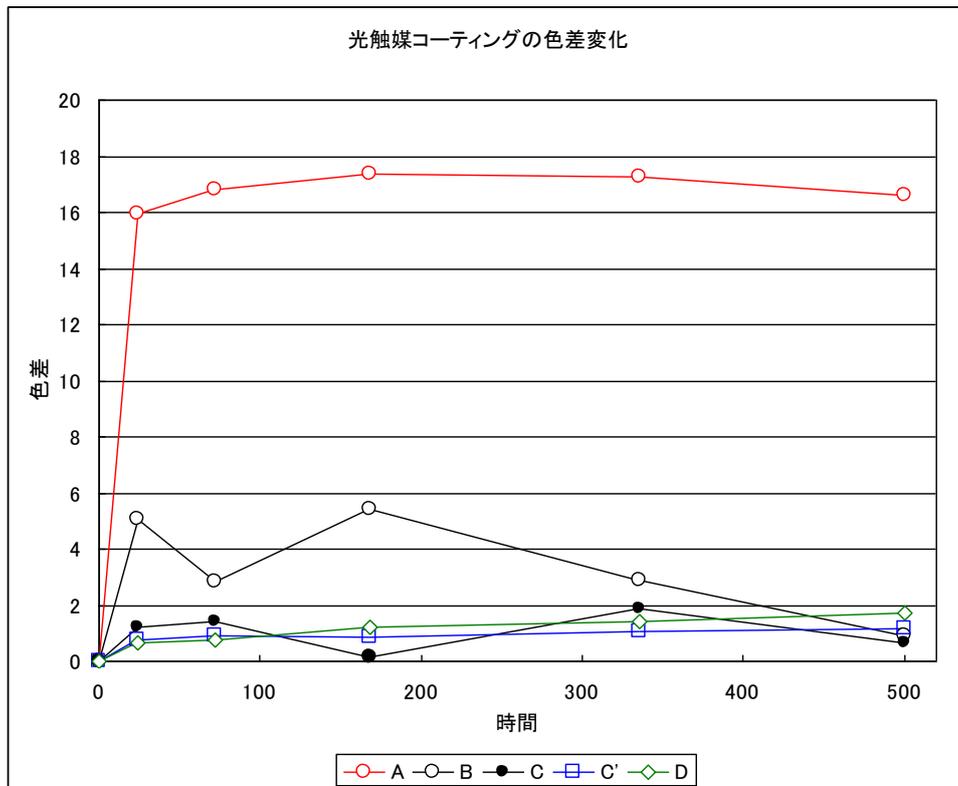


10mm

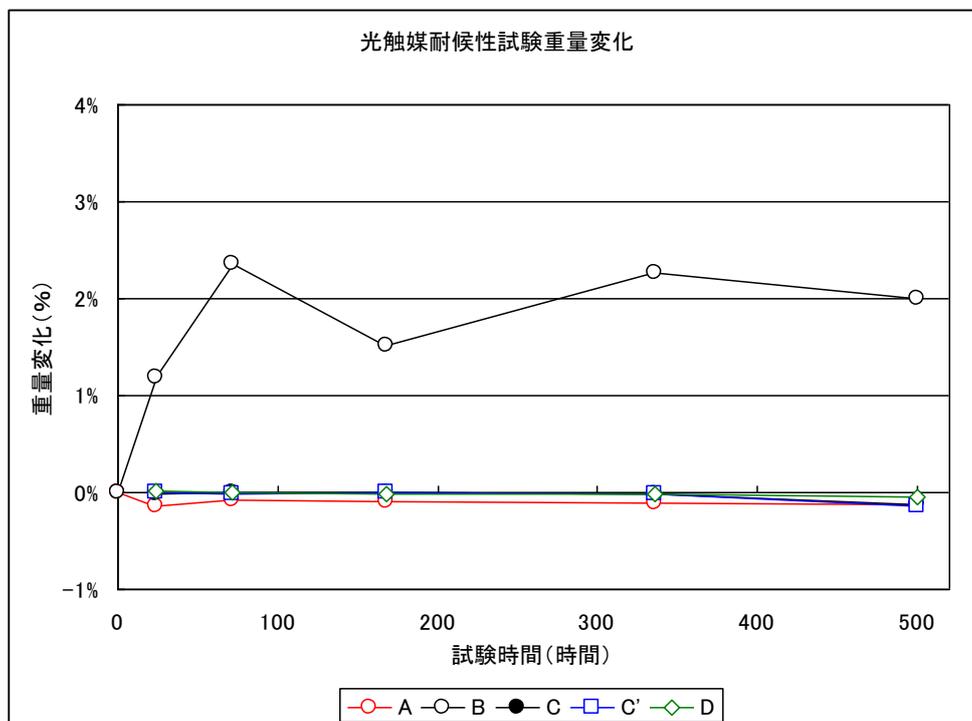
2) 光沢度の変化



3) 色差の変化



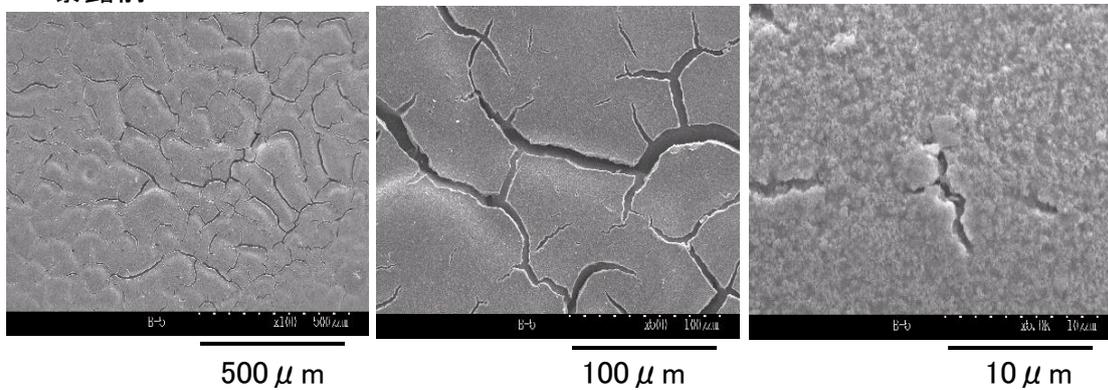
4) 重量変化



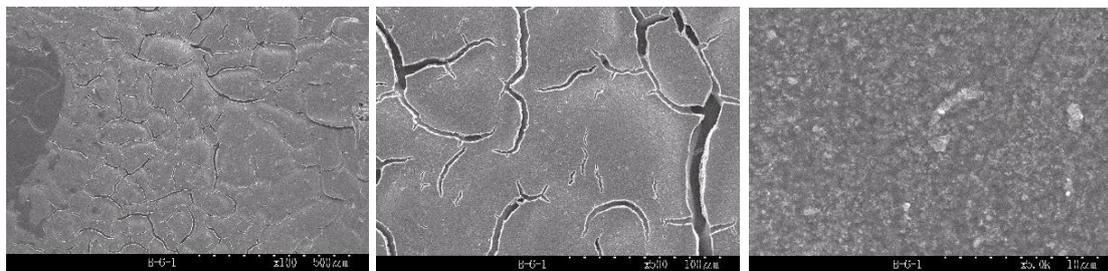
5) SEM による表面観察

①試験片 A

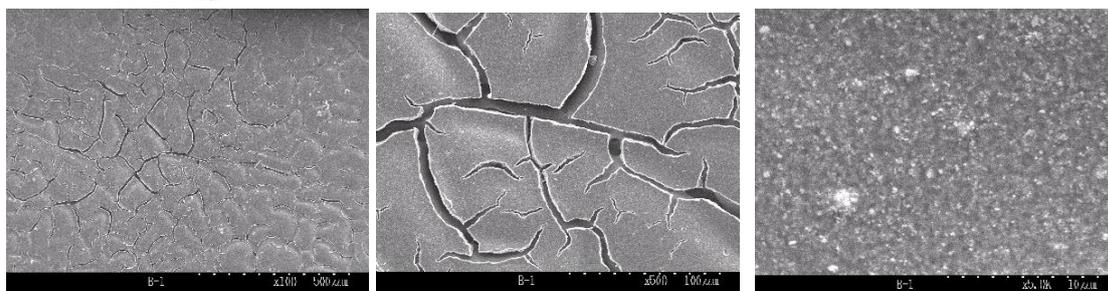
・暴露前



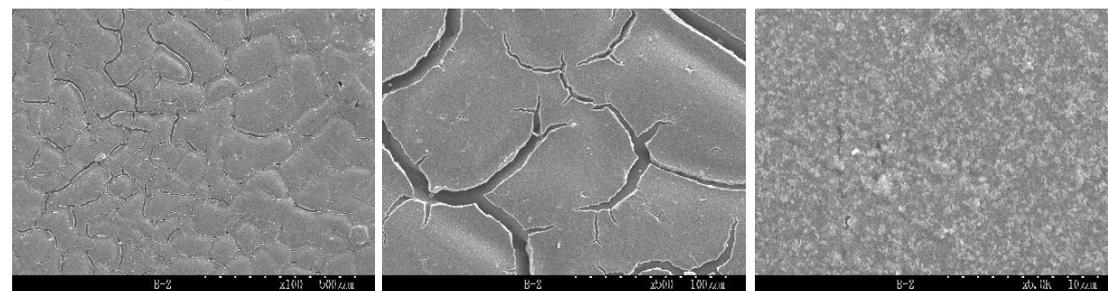
・24 時間暴露



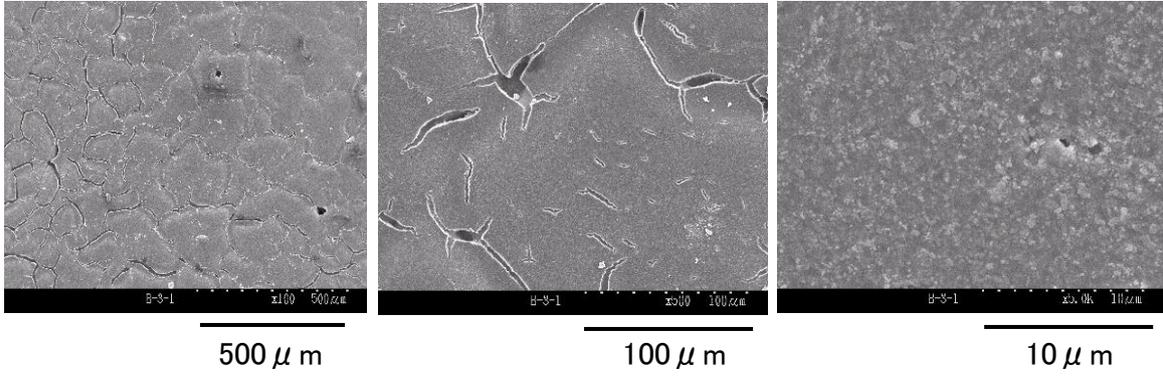
・72 時間暴露



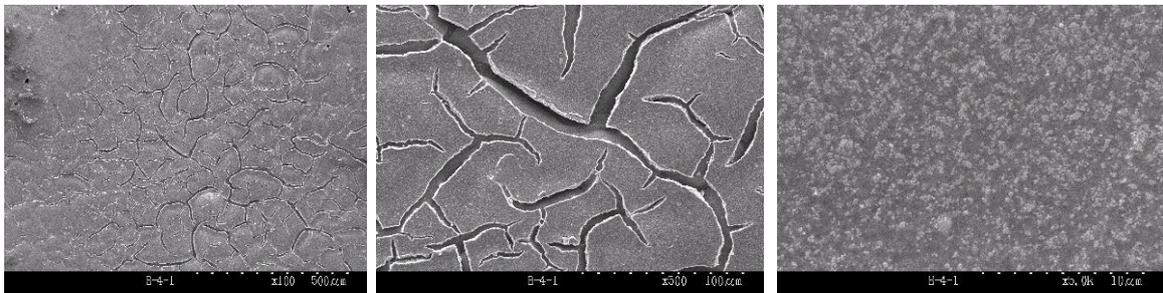
・168 時間暴露



・336 時間暴露

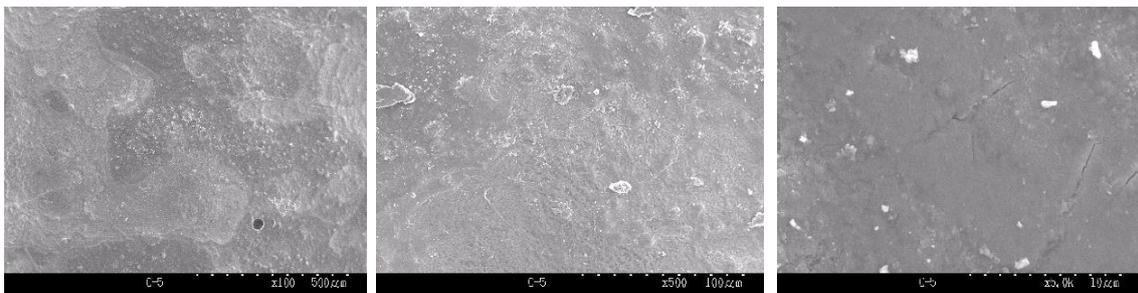


・500 時間暴露

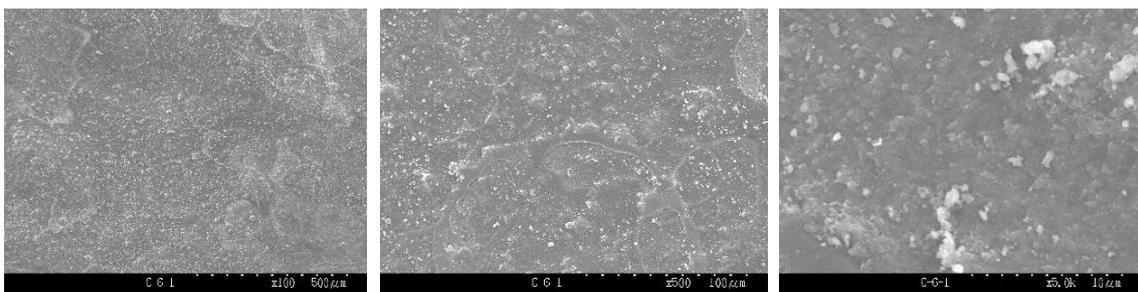


②試験片 B

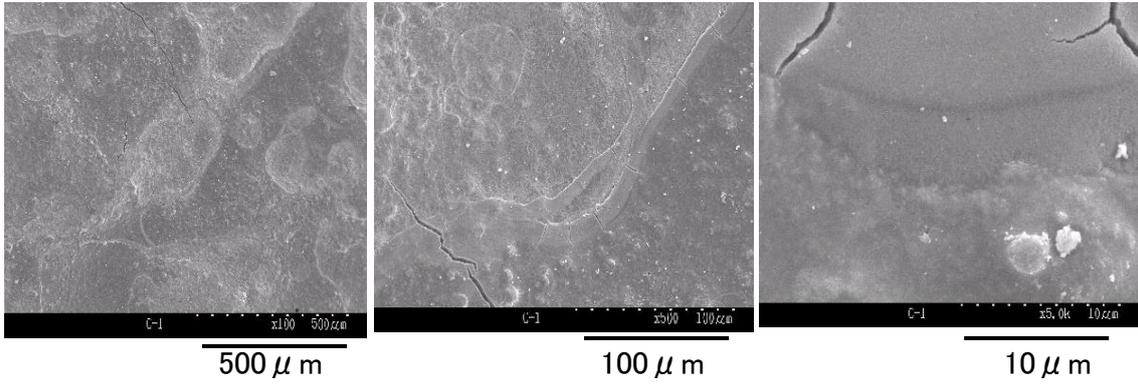
・暴露前



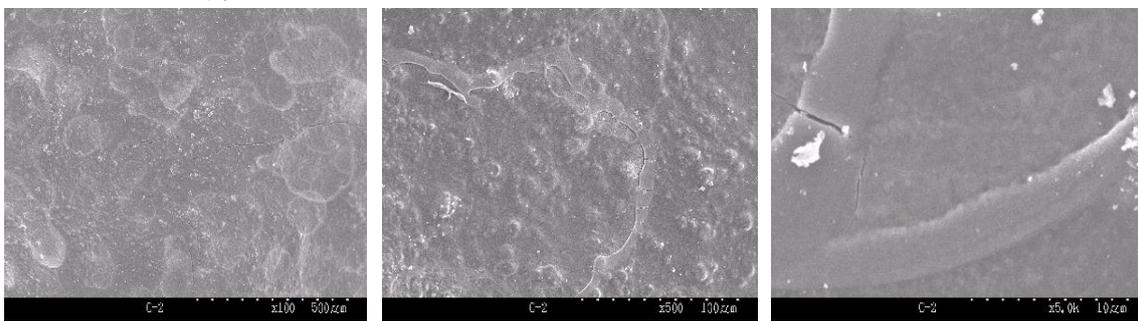
・24 時間暴露



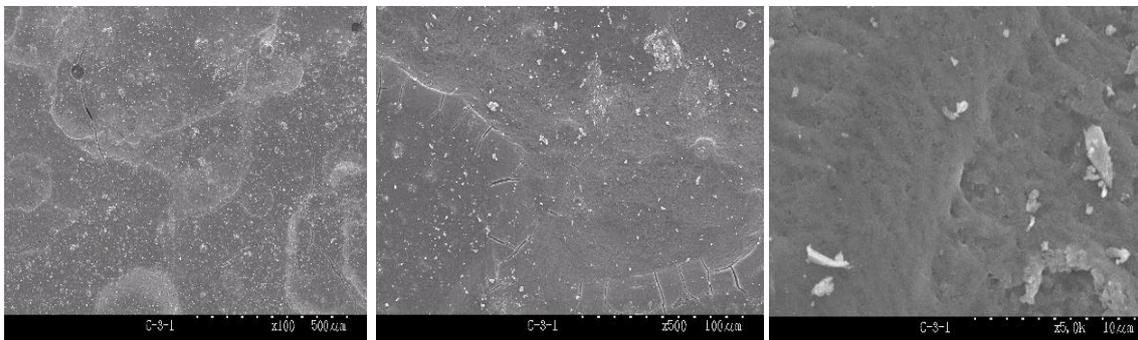
・72 時間暴露



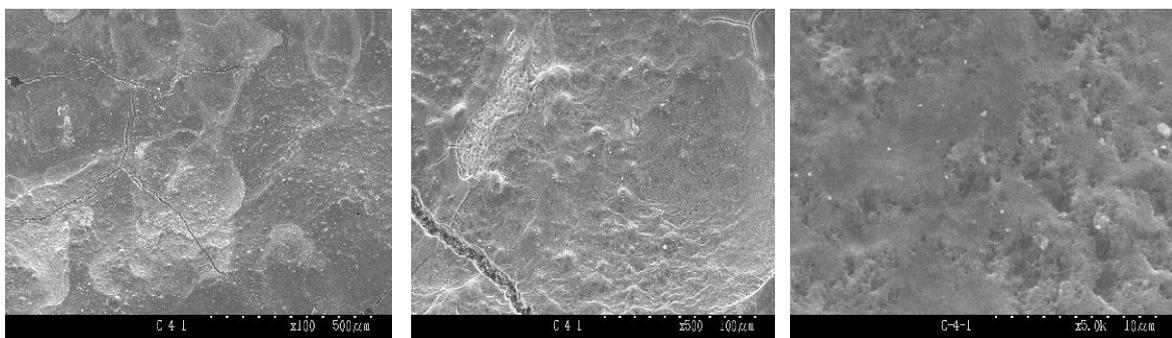
・168 時間暴露



・336 時間暴露

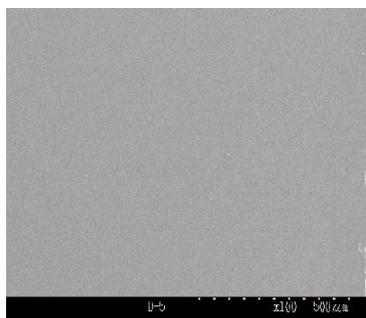


・500 時間暴露

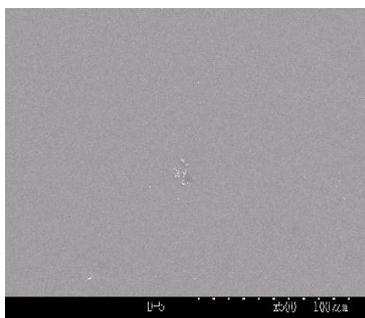


③試験片 C

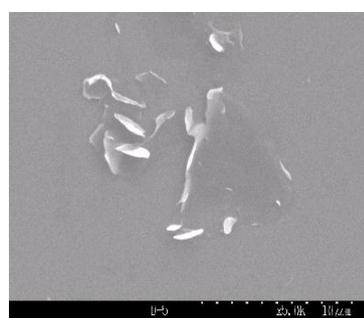
・暴露前



500 μ m

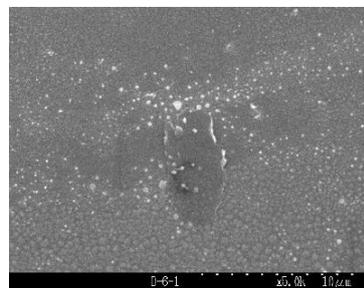
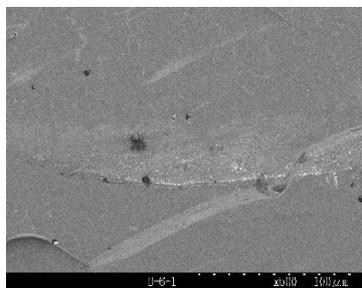
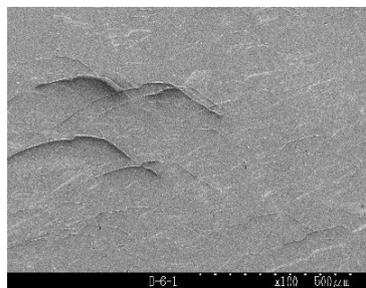


100 μ m

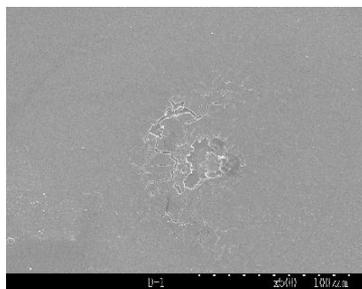
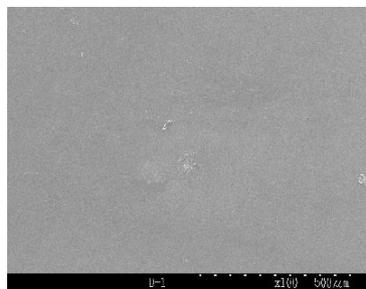


10 μ m

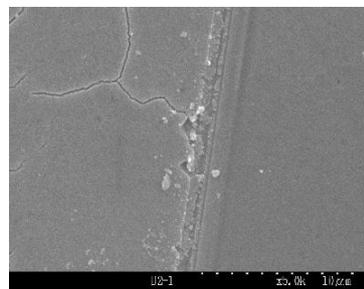
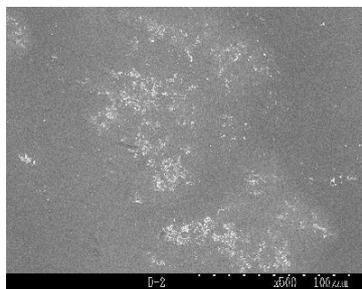
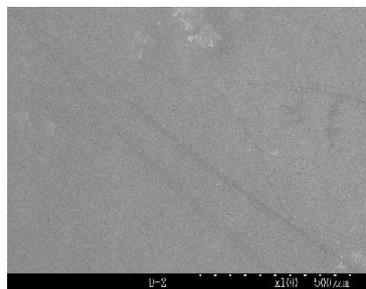
・24 時間暴露



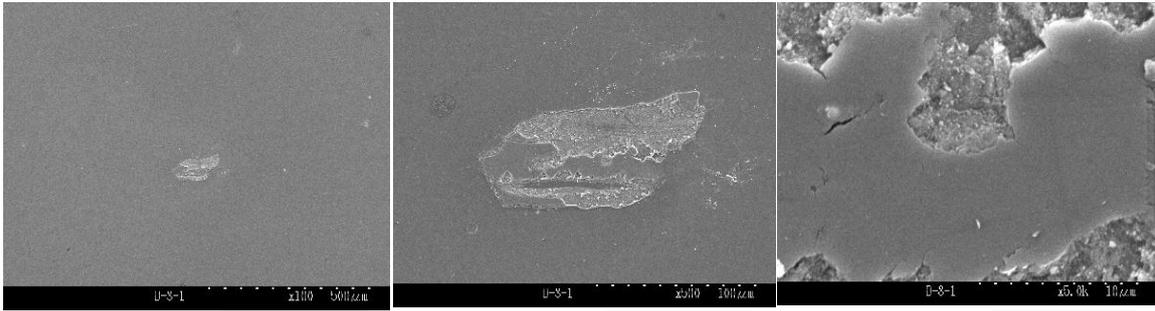
・72 時間暴露



・168 時間暴露



・336 時間暴露

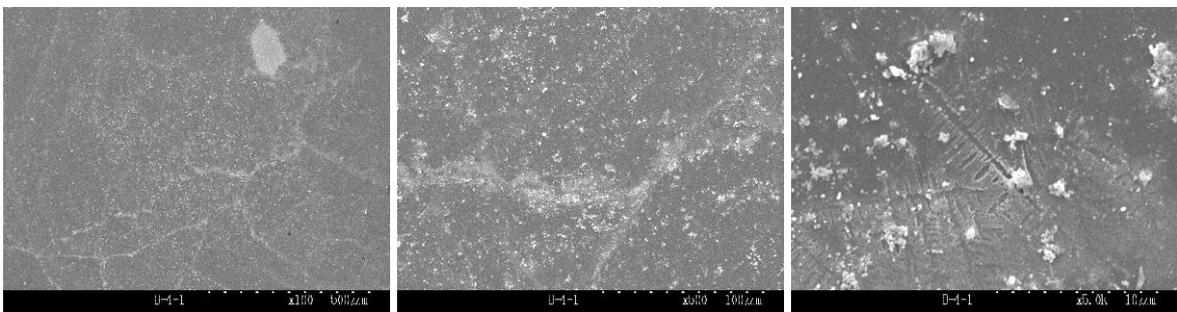


500 μ m

100 μ m

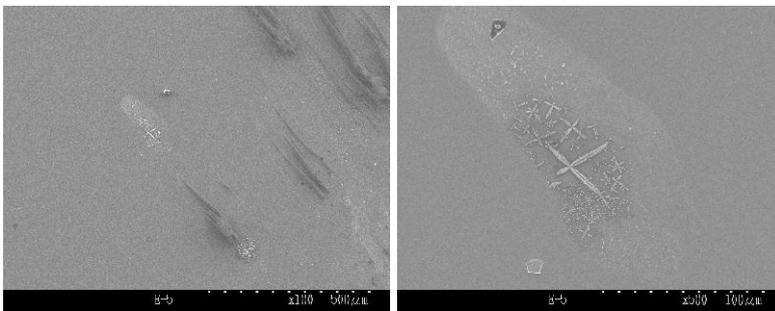
10 μ m

・500 時間暴露

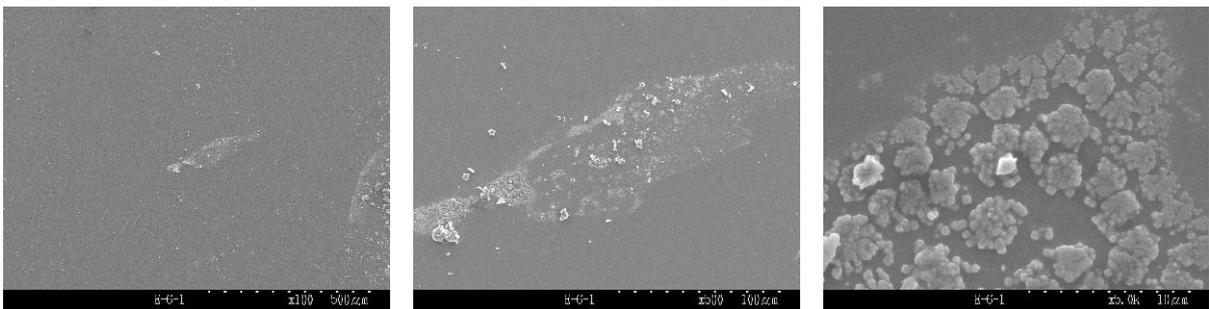


④・試験片 C'

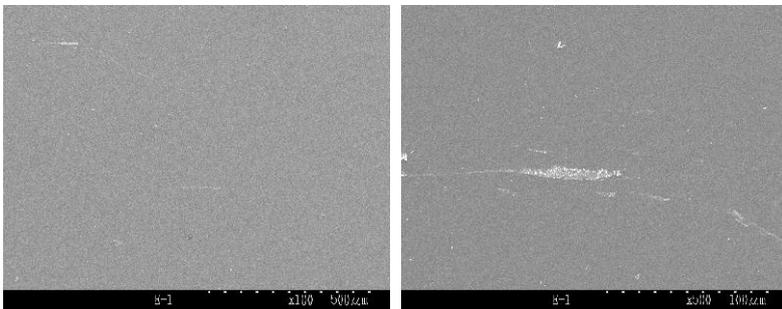
・暴露前



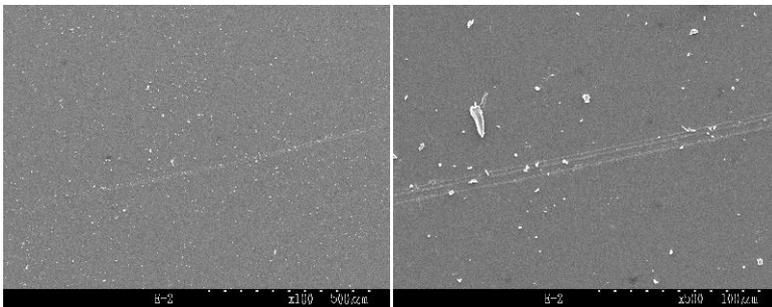
・24 時間暴露



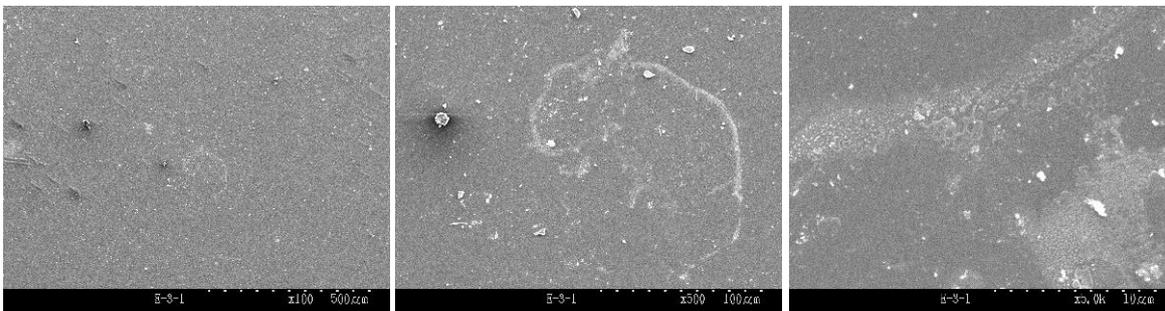
・72 時間暴露



・168 時間暴露



・336 時間暴露

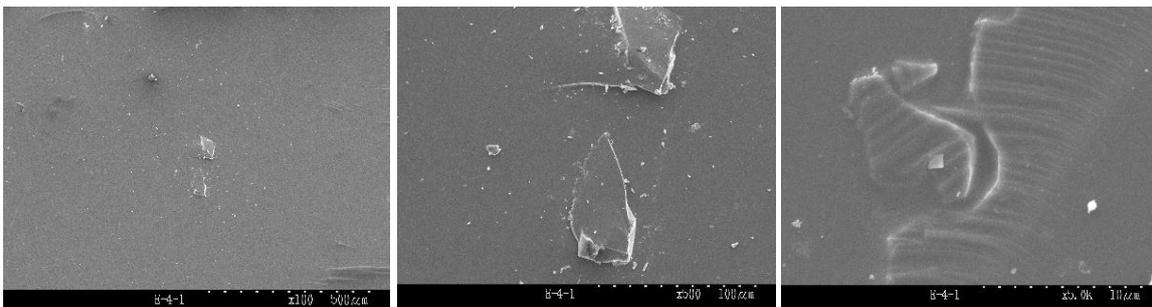


500 μ m

100 μ m

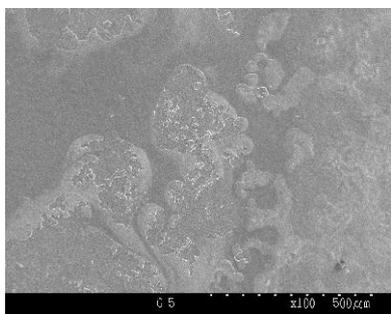
10 μ m

・500 時間暴露

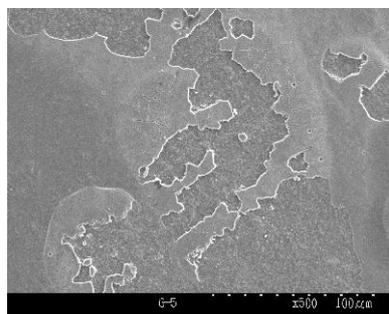


⑤・試験片 D

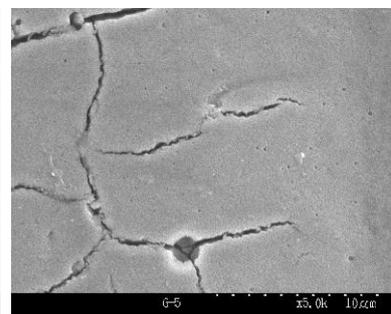
・暴露前



500 μ m

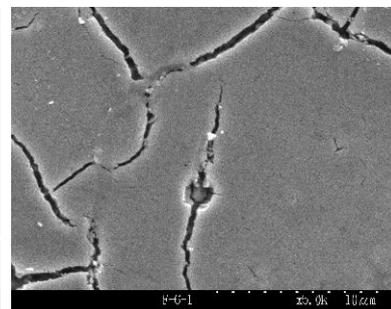
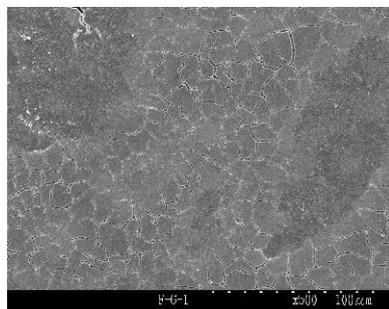
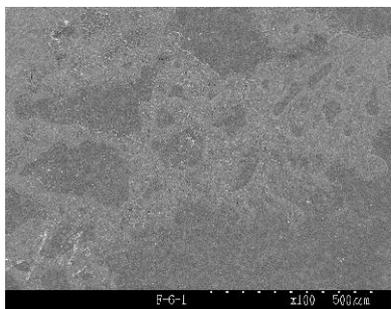


100 μ m

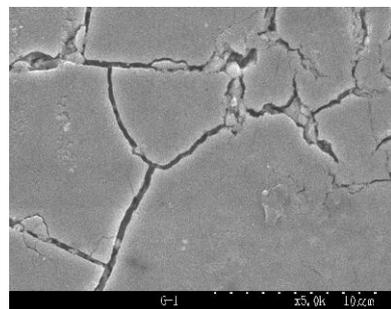
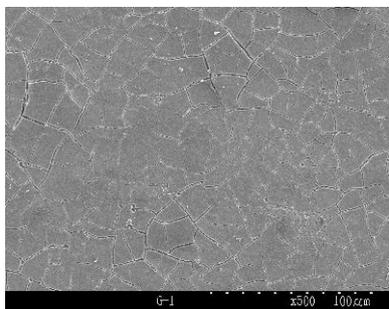


10 μ m

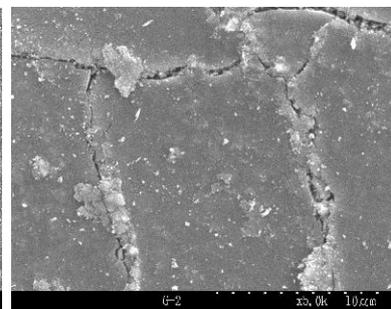
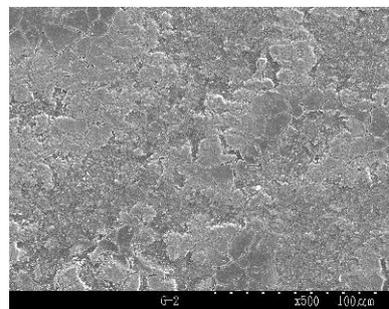
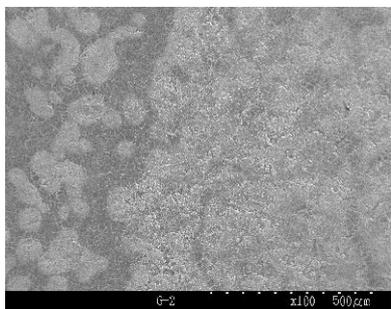
・24 時間暴露



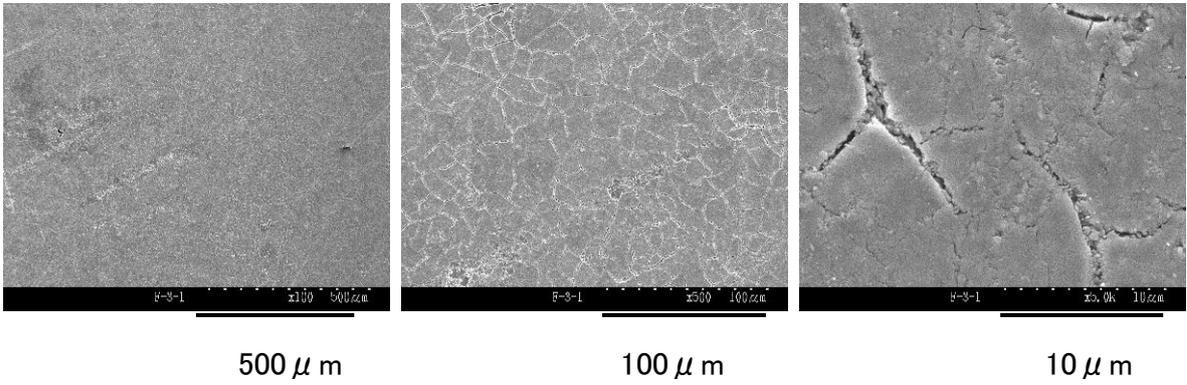
・72 時間暴露



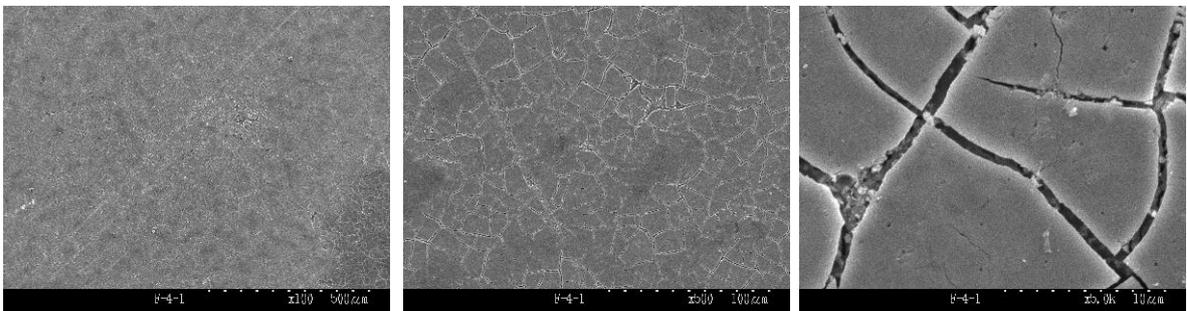
・168 時間暴露



・336 時間暴露



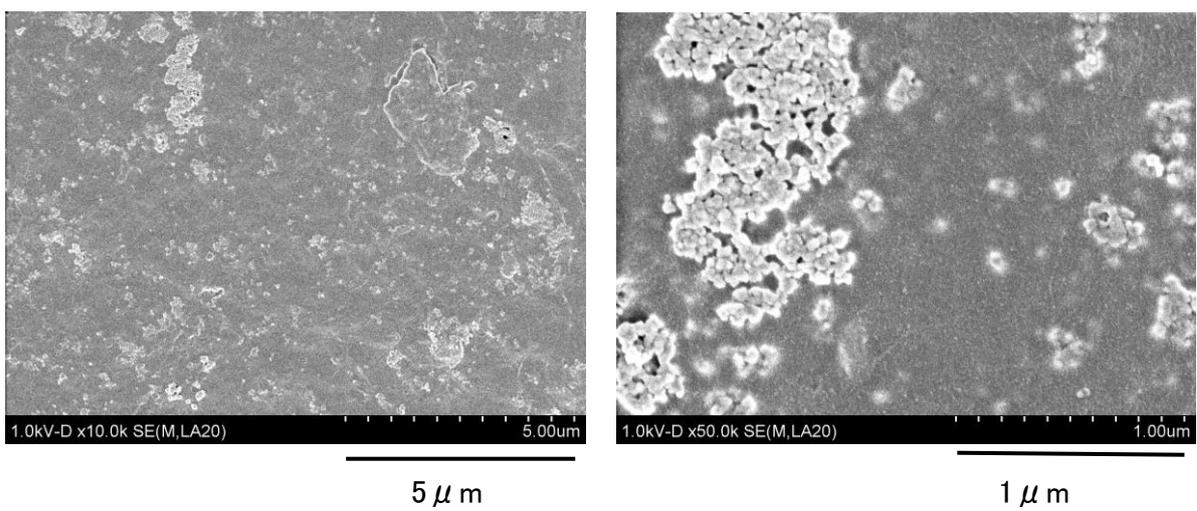
・500 時間暴露



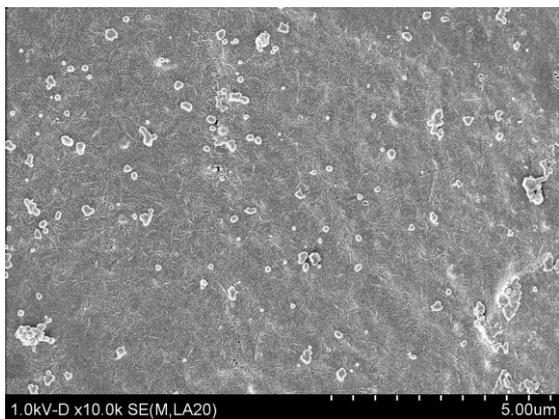
高倍率 SEM (FE-SEM) 観察

・試験片 A

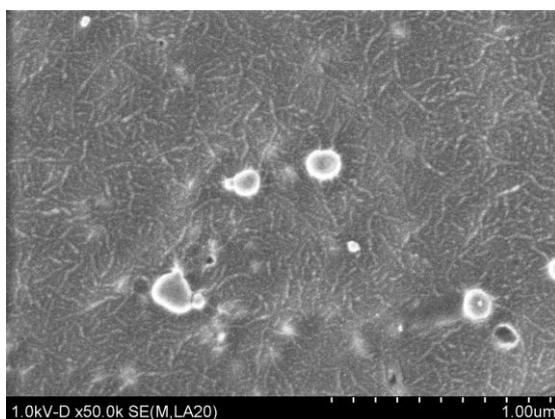
24 時間暴露



500 時間暴露

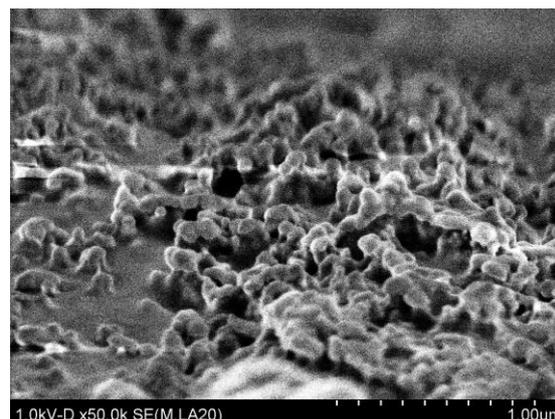
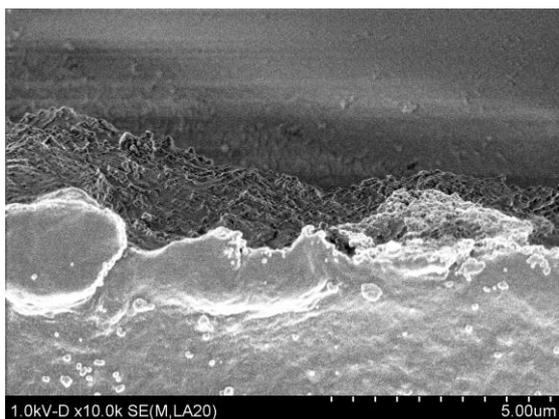
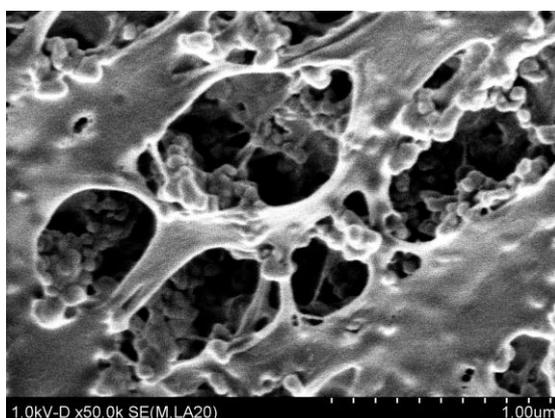
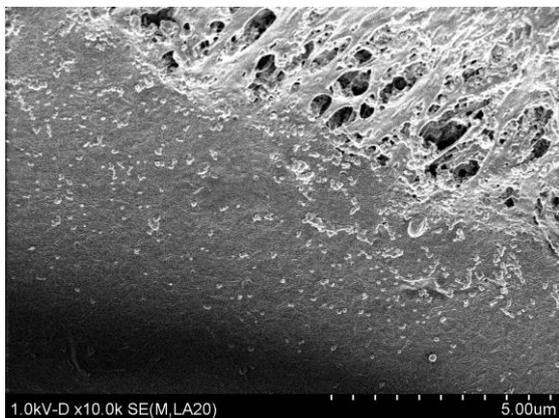


5 μ m



1 μ m

亀裂部分観察(試験片 A; 500 時間暴露)



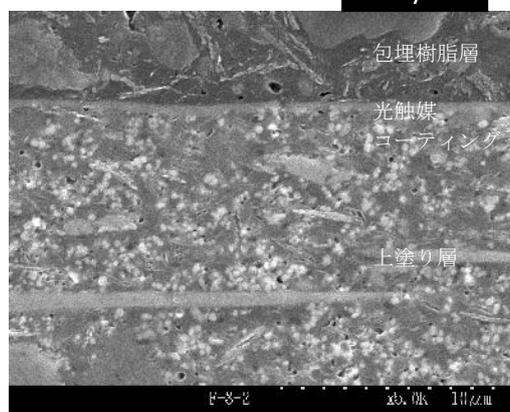
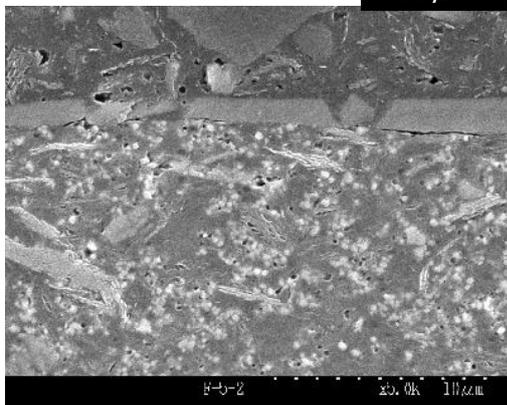
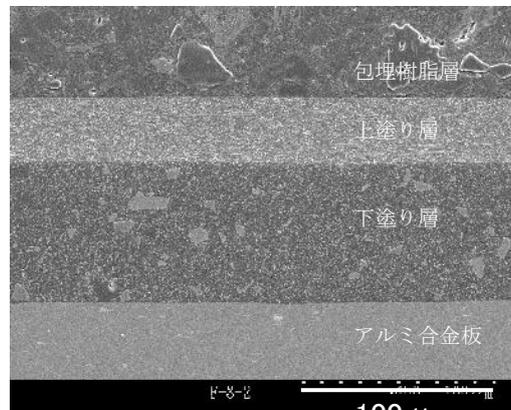
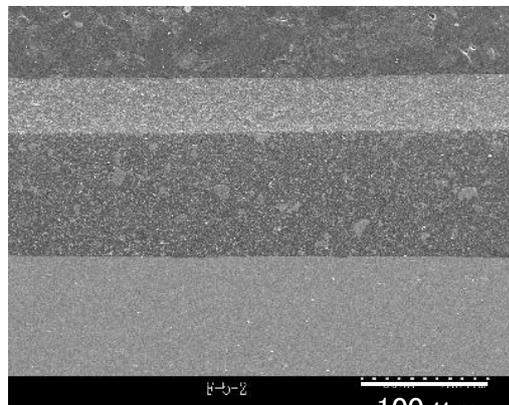
6) SEM による断面観察

光触媒コーティング層は、約 $1\mu\text{m}$ (ガラス基板の場合は $1\mu\text{m}$ 以下)と極めて薄いため、樹脂中埋めこみによる断面観察では、確認する事が難しかった。僅かに試験片 D において認めることが出来た。下図で←の層であり、24 時間の試験片では $1\mu\text{m}$ 強の厚さ、336 時間では $0.5\mu\text{m}$ 程度であったが、これはたまたま測定した部分の膜厚であり、膜厚が必ずしも均一でなく、左図のように亀裂があることを示すものである。

・試験片 D の SEM による断面観察

24 時間暴露

336 時間暴露



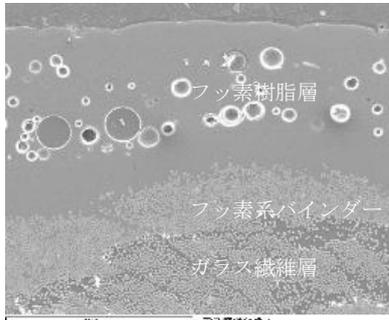
10 μm

7) SEM による組成分析

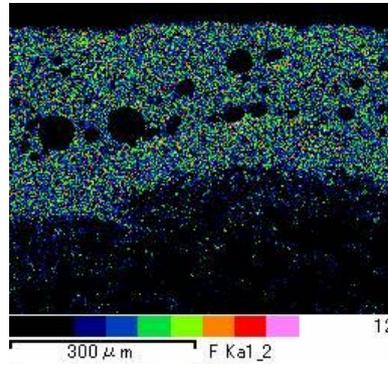
・試験片 A 暴露前

フッ素系バインダーの上に極く薄い Ti の層がある。

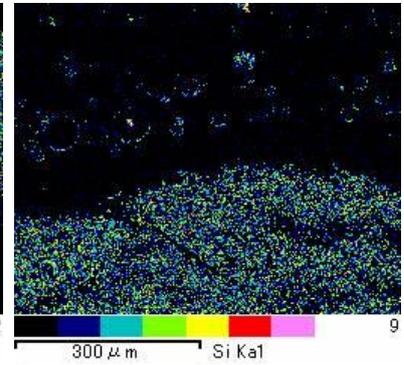
SEM 像



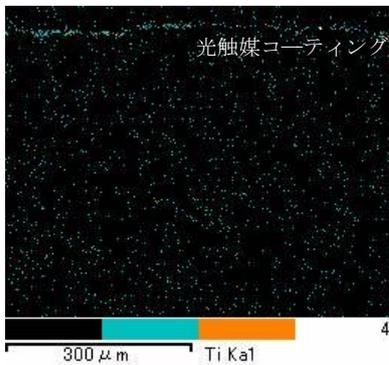
F



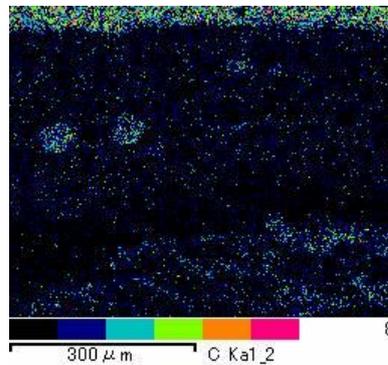
Si



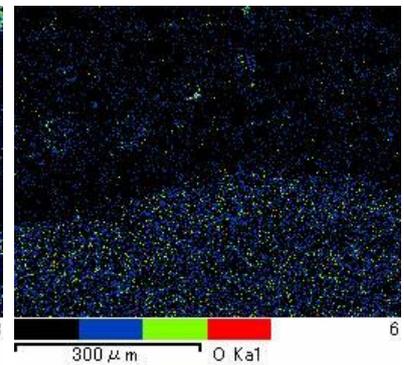
Ti



C



O



・試験片 D 暴露前

SEM	Ti	O
C	Al	Si

3. 2. 4 所見

1) 試料外観には、耐候性試験実施後に殆ど変化は見られない。

2) 光沢度

- ・ 試料 A、B は、殆ど変化がない。
- ・ 試料 C は、バラついているが比較的变化量は少ない。
- ・ 試料 C'、D100 時間を超えるとほぼ一定となる。(C' は10%、D は 25%)

3) 色差

- ・ 初期の変化はあるが、それ以降は、A を除くと大きな変化はない。極めて安定であると言える。

4) 重量減少

- ・ 試料では殆ど重量変化が生じなかった。これは、コーティング層が安定であって、下地の中塗りの樹脂塗料層を保護しているためと考えられる。最上層の光触媒コーティング層は薄いので、劣化して重量が減ったとしても本実験の精度においては重量変化を検出できない。
- ・ 試料 B に約2%の重量増加がみられたが、これは下地のスレートが耐候性試験の純水噴霧によって吸湿したものと推定される。

5) SEM による表面観察：

- ・ 下地がガラスである試料 C、C' 以外は、暴露前からひび割れ(亀裂)があるが、暴露後も殆ど変化は見られず、剥離も観察されなかった。表面に比較的大きな粒子状のものの附着が見られるが、これはコーティング時の埃等によるものと考えられる。
- ・ このひび割れは、コーティング膜と下地との膨張率の差によるもので、コーティング時に生じる応力を緩和する。試料 B のように比較的亀裂が少ない場合もある。
- ・ 試料 C、C' は基板がガラスであり、ひび割れは殆ど無い。光触媒コーティングにシリカ系無機バインダーが使用されているのでガラスと膨張率が殆ど変わらないためと考えられる。光触媒のある無しは本試験結果には影響が殆ど見られない。
- ・ メーカーによれば、コーティング時生じる応力を緩和するために、亀裂は、下地(基板)、用途に応じて、その程度を設計しているとのことである。試料 A の下地は柔らかく、曲がるので亀裂は多く間隔が広い。
- ・ 長時間の暴露においては、表面に微細な粒子の附着が見られるが、これは、耐候性試験時に行われる純水噴霧によるものであると推定される。

6) 総じて、光触媒コーティング層は極めて安定であると見られる。この層からのナノサイズの二酸化チタンの放出の確認は今回できなかった。

・付属資料1 メタルハライド式耐候性試験の実暴露試験との対応

まだJIS等が制定されておらず、下記のように定説がない。試験機が異なるだけでなく、材料によっても異なっていると考えられる。

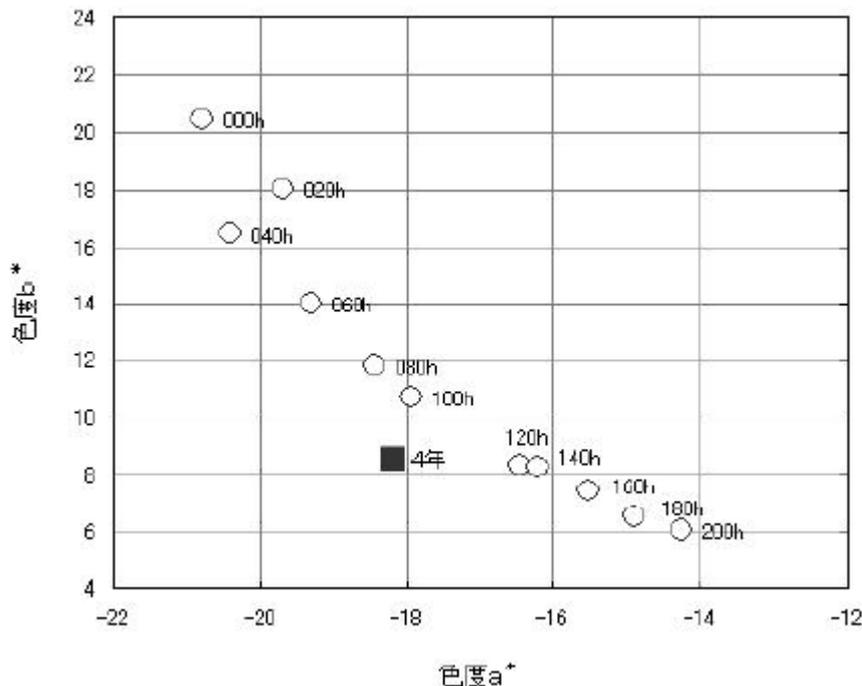
メタルハライドの促進性について

機関	促進性評価	紫外線照射強度
群馬産技センター	一概に言えない	太陽光の約20倍、キセノンの16倍
大阪府立産技総研	対キセノン20倍	
岡山県工技センター	色度変化から太陽光の300~350倍	太陽光の10倍以上
岩崎電気	カーボンアークの10倍以上	
旭化成	富士(静岡)、志村(東京)の80倍	
鉄道技研	約100倍(対太陽光)	紫外線領域発光効率に優れる

(報告例)「超促進耐候性試験機によるポリエチレン成形体の表面変化」

川野道則・光石一太:岡山県工業センター報告;No.33(平成18年度)

・使用試験機;ランプ式のアイスーパーUVテスター(岩崎電気製 SUV-W151)



・JFE テクノリサーチ注;

上記グラフ中、■は4年間の屋外暴露で、これに同じ色差で比較すると、120~140時間に対応する。外挿すると500時間は約15年に相当する。

・付属資料 2 塗膜の紫外線による損耗速度

社団法人日本鋼構造協会編、技報堂出版、2012年2月発行
「重防食塗装—防食原理から設計・施工・維持管理まで—」から引用。

40p; 表 2.3.6 塗膜の劣化メカニズムと対応技術;

塗膜劣化メカニズム	対応技術
紫外線による分解	紫外線による分解に強い樹脂・顔料の使用 顔料による紫外線の遮断 光安定剤、紫外線吸収剤の配合
水分による加水分解	加水分解しにくい樹脂の使用
顔料中の酸化チタン(白色顔料)の 光触媒作用による分解	酸化チタン表面の高密度処理 酸化チタンに強い樹脂・配合の改良

42p; 塗膜の紫外線による消耗速度は、エポキシ樹脂塗料で $10\mu\text{m}/\text{年}$ 、ポリウレタン樹脂塗料で $1\sim 2\mu\text{m}/\text{年}$ 、ふっ素樹脂塗料で $0.5\sim 1.0\mu\text{m}/\text{年}$ といわれている。

(引用元; 中元雄治: 重防食塗装維持管理の現状と課題, 第 33 回鉄構塗装技術討論会
発表予稿集, pp.95-104, 2010)

建物用塗料及び建材用コーティング剤から
露出・飛散したナノ粒子のリスクに関わる
ケーススタディ(案)

平成 25 年●月●日

ナノ物質の管理に関する検討会
リスク評価ワーキンググループ

目次

1. ばく露情報.....	3
1.1 対象製品.....	3
1.2 ばく露経路に係る情報.....	4
1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報.....	5
2. 有害性情報.....	6
3. 建物用塗料及び建材用コーティング剤中ナノ粒子のケーススタディまとめ	6
4. 文献.....	8
添付資料 1.....	9
添付資料 2.....	11
添付資料 3.....	エラー! ブックマークが定義されていません。

本ケーススタディは、リスク評価ワーキンググループのコメントを受けて、事務局が作成したものである。

1. ばく露情報

1.1 対象製品

本ケーススタディの対象製品として塗料と建材用コーティング剤が挙げられる。成分、用途情報等を以下に示す。

1.1.1 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るため、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・深みが変わる)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。
- 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)

1.1.2 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：アモルファスシリカ
 - ・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

1.2 ばく露経路に係る情報

ばく露経路を考慮する上での情報を以下に整理する。

1.2.1 自動車用塗料

使用状況

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)

ばく露の可能性

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。また、供給数量は上記のとおり近年漸減傾向にある。

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され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。

1.2.2 建物用塗料

使用状況

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。

シリカを工業ナノ物質として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15－18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）

ばく露の可能性

塗膜層が紫外線、雨水等により劣化し、表面に存在しているナノシリカが露出・飛散することで吸入暴露される可能性が考えられる。

また、ナノシリカを含有する塗料を一般市民（消費者）が使用している時に、誤って手に付着してナノシリカにばく露される可能性が考えられるが、一般市民が使用する頻度が多くないことから、このケースについては考察しないこととした。

1.2.3. 建材用コーティング剤

利用状況

建材用コーティング剤は9割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。

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。

ばく露の可能性

一般市民（消費者）がコーティング剤中のナノ二酸化チタンにばく露される可能性が考えられるのはナノ二酸化チタンを配合したコーティング剤の塗布後、ナノ二酸化チタンが塗膜表面から離脱するか、経年劣化によりコーティング剤の樹脂が減耗することでナノ二酸化チタンが露出、飛散して吸入ばく露される場合である。

また、ナノ二酸化チタンを含有するコーティング剤を一般市民（消費者）が使用している時に、誤って手に付着してナノ二酸化チタンにばく露される可能性が考えられるが、コーティング剤は主に業務用で最終製品の製造プロセスで使用されることが多いため、このケースについては考察しないこととした。

1.2.4 劣化試験の評価対象

工業ナノ物質が塗膜やコーティング膜の表面から離脱し、又は、経年劣化により塗装やコーティングの表面が減耗し、工業ナノ物質が露出して飛散する可能性については、建物用塗料とコーティング剤に関して劣化試験を実施し、評価した。

1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報

工業ナノ物質を含有する塗料・コーティング剤において、一般市民（消費者）が工業ナノ物質にばく露される可能性は、住宅の外壁の塗膜層の表面に存在している工業ナノ物質が塗膜層の紫外線、雨

水等による劣化により、露出・飛散して吸入暴露される場合が考えられる。建物用塗料とコーティング剤の劣化試験を実施し(添付資料 1)たところ、塗膜等からナノシリカ、ナノ二酸化チタンが放出されていることを分析することはできなかつたため、試料片の重量減少値から放出されたナノ粒子の量を推定することとした。その結果、ナノシリカのみナノ粒子含有塗膜から放出されたナノ粒子の平均濃度(暴露濃度)の推定を試みる事ができた。ナノ二酸化チタンについては重量データのばらつきが大きく、推定を試みることのできるデータを得ることができなかつた。その結果を添付資料 2 に示す。結果として、最大で $78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ の放散速度(添付資料 1)となり、これより暴露濃度は最大風速(6.3m/s)を想定した場合で $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小風速(0.9m/s)を想定した場合で $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定された(添付資料 2)。

2. 有害性情報

配合されるナノ物質としては、塗料ではシリカ、コーティング剤では二酸化チタンがある。

ナノシリカ(アモルファス)の吸入毒性に関する情報については、主に肺毒性について調べられており、単回あるいは 3 日間の吸入暴露では、 3.1×10^7 粒子/cm³ または 1.8×10^8 粒子/cm³ の非常に高い粒子数の暴露 ($0.45 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($1.8 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 6 \text{ 時間}/24 \text{ 時間}$) または $21.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($86 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 6 \text{ 時間}/24 \text{ 時間}$)、著者らによる濃度換算値) においてラットの肺の炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性を示さないことが報告されている(Sayes et al 2010)。亜急性毒性試験として、4 週間反復吸入暴露した試験が行われており、週齢による肺毒性の差を調べた試験では、老齢動物が最も感受性が高く、ついで幼若動物、若齢動物の順であった (Chen et al 2008)。肺毒性(呼吸のパラメータ、BAL 液中の分析、病理組織学的検査)を調べた試験では、暴露中の呼吸パラメータの一過性の変動、好中球及びマクロファージを伴った鼻腔及び肺胞の炎症が認められた (Arts et al 2008)。これらの試験は、用量群が 1 用量の設定であること、肺毒性に限定して検査を行っていることから、一般毒性としての NOAEL を求めることはできない。仮に 3 日間吸入暴露試験でラットの肺に炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性がみられない最高濃度より求めると、NOAEL は $21.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ となる。また、気管内投与を用いて肺毒性を調べた試験では、一過性の肺の急性炎症を示すが慢性影響がみられないことが報告されている (Cho et al 2007)。

3. 建物用塗料及び建材用コーティング剤中ナノ粒子のケーススタディまとめ

ナノ物質配合塗料・コーティング剤の塗布後のナノ物質が塗膜表面から離脱や経年劣化により飛散して吸入ばく露される可能性がある。配合されるナノ物質としては、塗料ではナノシリカ、コーティング剤ではナノ二酸化チタンがある。

現時点では、一般市民(消費者)が塗料・コーティング剤の塗布後の二酸化チタンやアモルファスシリカのナノ粒子に吸入ばく露されることを想定し、超促進耐候性試験を実施した結果、ナノシリカにおいて、最大(試験開始から約 1 年相当)で $78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ の放散速度となり、これより暴露濃度は最大風速(6.3m/s)を想定した場合で $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小風速(0.9m/s)を想定した場合で $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定された。

仮に、最小風速でシリカナノ粒子を吸入暴露した場合の推定暴露濃度 $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とナノシリカの

3 日間吸入暴露試験でラットの肺に炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性がみられない最高濃度 21.5 mg/m³を仮の NOAEL として両者を比較すると、暴露マージンは 9×10^4 と大きな値となり、現時点では、塗布後の塗料から放出されるナノシリカの吸入ばく露が一般市民にリスクをもたらす可能性は低いと考えられる

4. 文献

- Arts, J.H., Schijf, M.A. and Kuper, C.F. (2008) Preexposure to amorphous silica particles attenuates but also enhances allergic reactions in trimellitic anhydridesensitized brown Norway rats. *Inhal Toxicol*, 20, 935–948.
- Chen, Z., Meng, H., Xing, G., Yuan, H., Zhao, F., Liu, R., Chang, X., Gao, X., Wang, T., Jia, G., Ye, C., Chai, Z. and Zhao, Y. (2008) Age-related differences in pulmonary and cardiovascular responses to SiO₂ nanoparticle inhalation: nanotoxicity has susceptible population. *Environ Sci Technol*, 42, 8985–8992.
- Cho, W.S., Choi, M., Han, B.S., Cho, M., Oh, J., Park, K., Kim, S.J., Kim, S.H. and Jeong, J. (2007) Inflammatory mediators induced by intratracheal instillation of ultrafine amorphous silica particles. *Toxicol Lett*, 175, 24–33.
- Sayes, C.M., Reed, K.L., Glover, K.P., Swain, K.A., Ostraat, M.L., Donner, E.M. and Warheit, D.B. (2010) Changing the dose metric for inhalation toxicity studies: short-term study in rats with engineered aerosolized amorphous silica nanoparticles. *Inhal Toxicol*, 22, 348–354.

添付資料1

放散速度推定のための劣化試験の概要

1. 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、モデル塗料を調合して試験に用いた。

塗料についてはナノシリカを配合したモデル塗料を鉄板に塗布した試験片、コーティング剤についてはナノ二酸化チタンを配合したコーティング剤が使用されている市販製品の提供を受け試験対象とした。

ナノシリカ含有試料

-ナノシリカを配合した(10%配合)モデル塗料試料(3種の試料)

試料1 UV吸収剤標準量、試料2 UV吸収剤2倍量、試料3 UV吸収剤3倍量

二酸化チタン含有試料

-ナノ二酸化チタン(光触媒)を配合した(50%配合)コーティング剤が使用されている製品(2種の試料)*

試料1 光触媒液含浸;基材 PTFE;、試料2 光触媒コーティング液コート;基材 ガラス

*コーティング剤の提供がされなかったため、コーティング剤がコーティングされた製品を試験試料とした

試験片サイズはいずれも 30×50mm (0.0015 m²)

2. 方法

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を塗布、コーティング剤については使用されている製品)を作成して試験を行った。塗膜表面の重量減少を計測した。

超促進耐候性試験「メタルハライドランプ式耐候性試験」

実暴露1年相当=33.3時間

ナノシリカ含有試料

試験時間:24、72、168、297、500時間 (0.72、2.2、5.0、8.9、15.0年相当)

ナノ二酸化チタン含有試料

試験時間:24、72、168、336、500時間 (0.72、2.2、5.0、10.1、15.0年相当)

3. 結果

表1と2に超促進耐候性試験ナノシリカ及びナノ二酸化チタン含有試料での重量減少値を示す。

なお、塗膜等から放出されたナノシリカ、ナノ二酸化チタンを分析することはできなかった。

表 1 ナノシリカ含有試料の重量減少値 (g, 0.0015 m²)

試験時間	24 時間	72 時間	168 時間	297 時間	500 時間
相当年	0.72 年	2.2 年	5.0 年	9.0 年	15 年
試料 1	0.0066	0.0155	0.0169	0.0218	0.0261
試料 2	0.0066	0.0173	0.0192	0.0253	0.0251
試料 3	0.0074	0.0144	0.0148	0.0212	0.0266

UV 吸収剤の量の違いは劣化に影響しなかった。試料 1、2、3 の 0.72 年当たりの単位面積当たりのナノシリカ(製品中 10%)減少量を重量減量率が最大となる 24 時間後の実験値から計算すると、それぞれ 0.61、0.61、0.69g/m²となる。ここから 1 時間当たりの単位面積当たりの減少量を放散速度として計算すると 70、70、78(※)μg/h となった。

表 2 ナノ二酸化チタン含有試料の重量減少値 (g, 0.0015 m²)

試験時間	24 時間	72 時間	168 時間	336 時間	500 時間
相当年	0.72 年	2.2 年	5.0 年	9.8 年	15 年
試料 1	0.0024	0.0017	0.0019	0.0022	0.0025
試料 2	0.0006	0.0003	0.0004	0.0008	0.0084

試料 1 と 2 共に製品を試験対象としたため、データのばらつきが大きくなってしまっている。試料 2 においては 500 時間のみ数値が高かったが、数値減少がこの時間だけ著しかった。この結果だけでは劣化試験により、ナノ二酸化チタンとして放出されたものとして解釈することは難しいと解釈した。実験結果からは重量減少があることを明確に示すことはできないと考えられる。したがって、1 時間当たりの単位面積当たりの減少量を放散速度として求めることはできなかった。

※：ナノシリカが 10%とすると

0.72 年 -0.00074g 0.0015 m²

0.72 年 -0.49g 1.0 m²

1 年 -0.69g 1.0 m²

1時間あたりに換算すると 0.69g/(365day*24h)=78 μg/h・m²

添付資料2

ナノ粒子含有塗膜から放出されたナノ粒子の平均濃度(暴露濃度)の推定

1. 目的

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(暴露濃度)になるのかを、添付資料1の放散速度を求めることができた塗料中のナノシリカにおける最大値($78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$)を基に、簡易モデルを使用して暴露濃度を推算した。

2. 塗膜からの放出シナリオ

(1) 暴露シナリオの条件

暴露シナリオの条件を下記に示す。条件はワーストケースとして考慮したものである。

(条件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思定する。

(条件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)。

(条件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) ナノ粒子濃度推算のための仮定とモデル

- ・壁の単位面積(1m^2)と作業範囲(壁から1m以内)で囲まれた空間を仮定
- ・ナノ粒子濃度はNITEの定常放散モデルを使用

(3) 推算のためのデータ

推算に利用した基本データを表1に示す。

表1 推算のための基本データ

項	データ	情報源
放散速度	78 $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$	添付資料 1、p.10 のナノシリカ含有試料での実験値から年単位で放散速度の最も早い 1 年目の値の最大値(試料 3)を採用*
平均風速	<p>平均速度 0.9(最小値)*x 0.1(係数**)m/秒=0.09 m/秒 6.3(最大値)*x 0.1(係数**)m/秒=0.63 m/秒</p> <p>*年間平均風速の実績: 47 都道府県の県庁所在地における過去の年間平均風速; 最大値 6.3m/秒(那覇 1995 年)、最小値 0.9m/秒(大津 1979 年) (気象庁 HP「過去の気象データ検索」より) **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)こと等を考慮した係数</p>	<p>http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?precno=45&blockno=0384&var=&month=&dav=&view=</p> <p>(財)気象業務支援センター</p>

3. 暴露濃度の推算

暴露濃度の推算を以下の要領で推計した(表 2)。

表 2 暴露濃度の推計

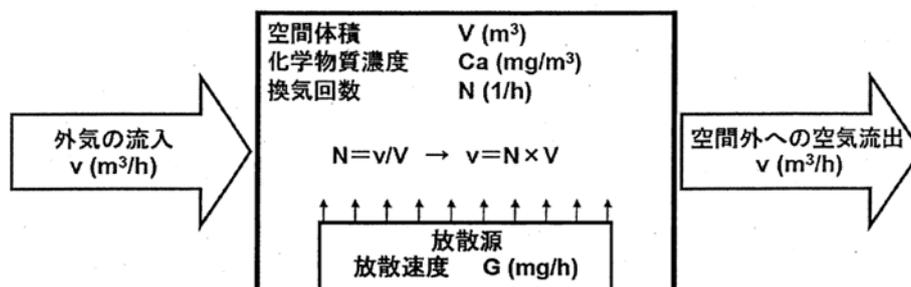
吸入暴露	由来: 建屋外壁に塗られた塗料の塗膜劣化により工業ナノ粒子が放出		推算式(放散により空間濃度)	$Ca = \frac{G}{N \times V}$
------	----------------------------------	--	----------------	-----------------------------

シ
ナ
リ
オ

塗膜中に含まれている全量が放出され、塗装された外壁から 1m 以内の空間で吸入ばく露
(条件:塗膜の減耗速度は一定、ナノ物質は壁面から 1m 以内の空間に一様に分布、塗膜
表面の露出速度、空間の換気回数を考慮)

対象空間内の工業ナノ物質濃度の推算の考え方

ばく露地点の空間(壁面から 1m)における工業ナノ物質挙動を以下のように仮定



項	項名称	平均風速 (最小値)を 想定した場 合	平均風速 (最大値) を想定した 場合	備考(採用値、計算法等)
G	放散速度($\mu\text{g}/\text{h} \cdot \text{m}^2$)	78		添付資料1、p.13のナノシリカ含有試料での実験値から年単位で放散速度の最も早い1年目の値の最大値(試料3)を採用*
V	空間容積(m^3)	1		空間体積=壁画 $1\text{m}^2 \times 1\text{m} = 1\text{m}^3$ と仮定
N	換気回数(回/h)	324	2,268	換気回数=1 時間当たり外気流入量/空間容量 ・平均風速(最小値)を想定した場合 =風速($0.09\text{m}/\text{秒}$) $\times 1\text{m}^2 \times 60 \times 60(\text{秒}/\text{h}) / 1\text{m}^3 = 324$ 回/h ・平均風速(最大値)を想定した場合 =風速($0.63\text{m}/\text{秒}$) $\times 1\text{m}^2 \times 60 \times 60(\text{秒}/\text{h}) / 1\text{m}^3 = 2,268$ 回/h

Ca	平均空間濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.24	0.034	推算値(空間濃度)
----	----------------------------------------	------	-------	-----------

4. 暴露濃度の結果について

劣化試験 24 時間後(0.72 年相当)の試験データから算出されるナノシリカの暴露濃度は最小風速を想定した場合で $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大風速を想定した場合で $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定された。

トナー中のナノ粒子のリスクに関わる
ケーススタディ(案)

平成 25 年●月●日

ナノ物質の管理に関する検討会
リスク評価ワーキンググループ

目次

1. ばく露情報.....	3
1.1 対象製品.....	3
1.2 ばく露経路に係る情報.....	3
1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報.....	6
2. 有害性情報.....	8
3. トナー中ナノ粒子のケーススタディまとめ.....	9
4. 文献.....	9
文末脚注.....	10
添付資料 1.....	12
添付資料 2.....	13

本ケーススタディは、リスク評価ワーキンググループのコメントを受けて、事務局が作成したものである。

1. ばく露情報

1.1 対象製品

本ケーススタディの対象製品は、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としてのトナーである。

1.1.1 製品中のナノ粒子

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、その構成成分に以下に示すようにナノ材料が使用されている。ナノ材料は、カーボンブラック等の着色剤(トナーの主成分である樹脂中に分散されている状態)と外添剤としての二酸化チタンとシリカ等である(図1)。

- ①樹脂中に着色剤(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。)、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。
- ③外添剤として使われているナノ非晶質シリカまたはナノ酸化チタンの使用量は 各メーカーによって異なるが、母体となるトナー粒子 100 重量%に対して 1 重量%から 5 重量%程度が実用レベルである。

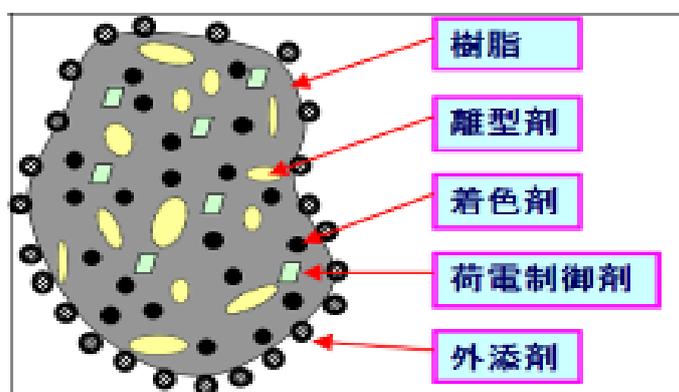


図 1. トナーの基本構造

1.2 ばく露経路に係る情報

1.2.1 ばく露シナリオ

トナーは、樹脂に着色剤、離型剤、電荷制御剤、外添剤からなっており、使用されているナノ粒子に、着色剤としてカーボンブラック等、外添剤として表面に二酸化チタンやアモルファスシリカ等があるが、カーボンブラックは樹脂に分散された状態にあるので、ヒトがナノ粒子としてばく露される可能性のあるトナー中のナノ材料は二酸化チタンやアモルファスシリカと考えられる。

したがって、1.1 と添付資料 1 の対象製品の情報より、正常に稼働するコピー機やレーザープリンター（以下、「コピー機器等」と記述する）の通常使用において、使用者がコピー印刷をした際にコピー機器等からの排気中に無機物質が含まれているならば、トナーの二酸化チタンやアモルファスシリカのナノ粒子に吸入ばく露している可能性がある。

その他、以下のばく露シナリオが考えられるが、以下に記述した理由から本ケーススタディでは考慮していない。

その他のシナリオ 1

正常に稼働するコピー機等の通常使用において、紙への融着が不十分で、トナーが手に付着してばく露する可能性が考えられる。しかし、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したりする等のクレームにつながるため、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、コピー機器等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であることから、ばく露の可能性は小さいと予想される。

その他のシナリオ 2

コピー機器等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ばく露される可能性が考えられる。たとえば、紙詰まりが起これば、コピー機等が停止した場合、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。しかしながら、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と予想される。

その他のシナリオ 3

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・飛散してばく露される可能性がある。しかしながら、破損の確率については低い。

1.2.2 ばく露シナリオに係る情報

コピー機等稼働時の排気中の物質に関する報告は、大別すると次のとおり。

- ①作動中に無機固体成分の飛散がないことを確認した報告
- ②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

①作動中に無機固体成分の飛散がないとしている報告

(ア)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フラウンホーファー研究機構^{※3}により実施さ

れている。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器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。

以下ではこの研究結果の概要を紹介する。

- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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}。
- ・ この分析の結果では、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。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半揮発性有機化合物(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。

(イ)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}

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 et al., 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。

- ・ 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。
- ・ 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、プリンターへのばく露による健康影響は無視できるという結果になった。

②コピー機排気中に微量の無機元素が検出されたとしている報告

米国マサチューセッツ-ローウェル大等によって実施されたもので、コピー機稼働に伴う排気から微量の有機物質と無機元素が検出されたと報告している。本報告からは、ナノ粒子による暴露濃度の推算に利用できるデータは得られていない。(Bello et al., 2012)

1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報

通常の使用条件においてトナー中の工業ナノ物質の放散があるかどうかについては様々な研究の結果があり継続した議論が必要だが、本ケーススタディーでは、コピー機等からの排気中に外添剤が含まれていると仮定した場合に、使用者が、ナノ非晶質シリカまたはナノ酸化チタンにばく露するレベルの見積りを行った。

ばく露シナリオとして使用者のばく露を想定した場合、学校、図書館、コンビニエンスストア、ホームオフィスが考えられるが、本ケーススタディーでは、最も過酷な条件の1つとして、狭い部屋で比較的多くの印刷を行うホームオフィスについて見積を行うこととした。

本ケーススタディーでは、「製品の使用時間が長く、一定の放散速度を持つ製品について、製品からの放出速度を用いてばく露濃度を計算する」という特徴を持つ、NITEの定常放散モード^{*10}を用いて平均粒子濃度を算出することとした。

NITE の定常放散モードによる空气中濃度を求めるアルゴリズムは下記式(1)である。

$$Cat = \frac{G}{V \times N} \quad \dots \text{式(1)}$$

Ca_i:ばく露期間中の平均粒子濃度 (mg/m³)

N:換気回数(回/h)

V:空間体積(m³)

G:放散速度(mg/h)

実際には、コピー機等は連続的ではなく断続的に稼働する。そこで、本ケーススタディーでは、ホームオフィスでの滞在時間内のトナー中の非晶質シリカの放散速度を簡易的に算出する手段として、放散速度Gに、コピー機等の稼働率 R、コピー機等の台数 n、トナー中のナノ非晶質シリカまたはナノ酸化チタンの添加量 R_n を乗じた数値を非晶質シリカ放散速度として用いることとした。

定常放散モードによる非晶質シリカの空气中濃度を求めるアルゴリズムは式(2)となる。

$$Cat = \frac{G \times n \times R \times R_n}{V \times N} \quad \dots \text{式(2)}$$

本ケーススタディーにおいては、放散速度としてドイツブルーエンジェルラベルのプリント時における粉塵放散基準値 4mg/h を使用する。

前述したとおり、国内のコピー機等の製造者らは、そのトナーについてブルーエンジェルマークのようなラベルを取得して表示できるよう努めて設計しており、その取得基準として、ダスト放散基準値が定められている。この値はトナーや外添剤以外の粒子も含めた総ダスト量に関する基準値であるが、ここではこの数値をコピー機等から排出される可能性のあるトナー粒子の放散速度として代用することとする。なお、この実際のダスト測定値は、ほとんどのコピー機等においてこの基準値を大きく下回ることが確認されている。

コピー機等の稼働率は以下の通り算出した。すなわち、JBMA(一般社団法人ビジネス機会・情報システム産業協会)参加各企業から、1月あたり(1台あたり)のコピー機等の印字速度と平均印刷枚数を集計し、ホームオフィス等の比較的狭い空間で使用される機種として、印字速度 15~40 枚/分のコピー機等を選定し、15、20、25、30、35、40 枚/分の 6 つグループに分類した。各グループ毎に稼働時間の平均値を算出した結果、稼働時間が最も長かったのは、印字速度 25 枚/分機で、1月あたりのコピーボリュームが 3800 枚、延べ印刷時間として 152 分であった。

上記統計値とホームオフィスでの滞在時間を月 20 日間、1日 8 時間と見積もりコピー機等の稼働率を算出した。

$$\text{コピー機等の稼働率 } R[-] = \frac{3800 \left[\frac{\text{枚}}{\text{月}} \right]}{25 \left[\frac{\text{枚}}{\text{分}} \right] \times 20 \left[\frac{\text{日}}{\text{月}} \right] \times 8 \left[\frac{\text{時}}{\text{日}} \right] \times 60 \left[\frac{\text{分}}{\text{時}} \right]} = 0.0158$$

ホームオフィスの部屋容積は NITE による統計値(鉄筋・鉄骨集合住宅(居室))^{※11}の床面積最頻値 8.8m²、建築基準法の最低天井高さ 2.1m として空間体積 V[m³]=18.5 とした。また、部屋の換気回数 N[1/h]=0.5、コピー機等の台数 n は部屋の容積から妥当と考えられる 1 台、トナー中のナノ非晶質シリカまたはナノ酸化チタンの添加量 R_n は 1.1.1③の説明から妥当と考えられる 5 重量%

(0.05)とした。

以上を式(2)にあてはめて、ホームオフィスにおけるばく露期間中の平均空気中濃度を計算すると、

$$Ca_i [\text{mg}/\text{m}^3] = \frac{4 \left[\frac{\text{mg}}{\text{h}} \right] \times 1 [-] \times 0.0158 [-] \times 0.05 [-]}{18.5 [\text{m}^3] \times 0.5 [1/\text{h}]} = 3.42 \times 10^{-4} \text{ となる。}$$

2. 有害性評価

米国マサチューセッツ-ローウェル大の実験で、9人の健常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ところ、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がある。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かはわからないとされている。(Khatri et al., 2012)。

また、ナノ酸化チタンやナノシリカの吸入毒性に関する情報を以下に列挙する。

ナノサイズの二酸化チタンを対象として設定された主な許容濃度としては経済産業省委託研究(NEDOプロジェクト)の提案やNIOSHの勧告がある。NEDOプロジェクトでは当面15年程度の亜慢性的ばく露期間を想定した許容ばく露濃度として、0.61 mg/m³(吸入性粉じんとして、1日8時間、週5日の平均値)が提案されており、NIOSHの勧告ではウルトラファイン粒子は、一次粒子径が100nm未満のものとして0.3 mg/m³が提案されている。

ナノシリカ(アモルファス)の吸入毒性に関する情報については、主に肺毒性について調べられており、単回あるいは3日間の吸入暴露では、3.1 × 10⁷ 粒子/cm³ または 1.8 × 10⁸ 粒子/cm³ の非常に高い粒子数の暴露 (0.45 mg/m³ (1.8 mg/m³ × 6 時間/24 時間) または 21.5 mg/m³ (86 mg/m³ × 6 時間/24 時間)、著者らによる濃度換算値) においてラットの肺の炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性を示さないことが報告されている(Sayes et al 2010)。亜急性毒性試験として、4週間反復吸入暴露した試験が行われており、週齢による肺毒性の差を調べた試験では、老齢動物が最も感受性が高く、ついで幼若動物、若齢動物の順であった(Chen et al 2008)。肺毒性(呼吸のパラメータ、BAL液中の分析、病理組織学的検査)を調べた試験では、暴露中の呼吸パラメータの一過性の変動、好中球及びマクロファージを伴った鼻腔及び肺胞の炎症が認められた(Arts et al 2008)。これらの試験は、用量群が1用量の設定であること、肺毒性に限定して検査を行っていることから、一般毒性としてのNOAELを求めることはできない。仮に3日間吸入暴露試験でラットの肺に炎症、病理組織学的影響、遺伝毒性がみられない最高濃度より求めると、NOAELは21.5 mg/m³となる。

また、気管内投与を用いて肺毒性を調べた試験では、一過性の肺の急性炎症を示すが慢性影響がみられないことが報告されている(Cho et al 2007)。

3. トナー中ナノ粒子のケーススタディまとめ

使用者がコピー印刷をした際に、コピー機器から排気されるトナー中の二酸化チタンやアモルファスシリカのナノ粒子に吸入ばく露される可能性に関して入手可能な情報を整理した。ナノ非結晶シリカ又はナノ酸化チタンの平均空気中濃度は $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と算出されている。この値とナノ酸化チタンの暫定許容暴露濃度である $610 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.61\text{mg}/\text{m}^3$) と比較すると小さい。また、ナノシリカの仮の NOALEL $21.5\text{mg}/\text{m}^3$ と算出された平均濃度を比較すると暴露マージンは 6.3×10^4 と大きな値となっている。以上から、現時点ではトナーによるナノシリカ、ナノ二酸化チタンの吸入暴露が人にリスクをもたらす可能性は低いと考えられる。

4. 文献

- Arts J.H., Schijf M.A. and Kuper C.F. (2008) Preexposure to amorphous silica particles attenuates but also enhances allergic reactions in trimellitic anhydridesensitized brown Norway rats. *Inhal Toxicol*, 20, 935–948.
- hen Z., Meng H., Xing G., Yuan H., Zhao F., Liu R., Chang X., Gao X., Wang T., Jia G., Ye C., Chai Z. and Zhao Y. (2008) Age-related differences in pulmonary and cardiovascular responses to SiO₂ nanoparticle inhalation: nanotoxicity has susceptible population. *Environ Sci Technol*, 42, 8985–8992.
- Cho W.S., Choi M., Han B.S., Cho M., Oh J., Park K., Kim S.J., Kim S.H. and Jeong J. (2007) Inflammatory mediators induced by intratracheal instillation of ultrafine amorphous silica particles. *Toxicol Lett*, 175, 24–33.
- Bello, D., Martin, J., Santeufemio, C., Sun, Q., Lee Bunker, K., Shafer, M., Demokritou, P. (2012) Physicochemical and morphological characterisation of nanoparticles from photocopiers: implications for environmental health. *Nanotoxicology*, Posted online on June 14, 2012.
- He, C., Morawska, L. and Taplin, L. (2007) Particle emission characteristics of office printers. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6039–45.
- Khatri, M., Bello, D., Gaines, P., Martin, J., Pal, A.K., Gore, R., Woskie, S. (2012) Nanoparticles from photocopiers induce oxidative stress and upper respiratory tract inflammation in healthy volunteers. *Nanotoxicology*, Posted online on June 14, 2012.
- Sayes, C.M., Reed, K.L., Glover, K.P., Swain, K.A., Ostraat, M.L., Donner, E.M. and Warheit, D.B. (2010) Changing the dose metric for inhalation toxicity studies: short-term study in rats with engineered aerosolized amorphous silica nanoparticles. *Inhal. Toxicol.*, 22, 348–354.
- Warheit, D.B., Reed, K.L., Sayes, C.M. (2009) A role for nanoparticle surface reactivity in facilitating pulmonary toxicity and development of a base set of hazard assays as a component of nanoparticle risk management. *Inhal. Toxicol.*, Suppl 1, 61–7.

文末脚注

※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=SRCHA&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、米国内に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])

※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。

※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。

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

※10 NITE による消費者製品のリスク評価に用いる推定ヒトばく露量の求め方は、以下の URL から入手可能

http://www.safe.nite.go.jp/ghs/pdf/risk_consumer/exposure.pdf

※11 NITE による室内ばく露にかかわる生活・行動パターン情報の調査結果(分類;住居、、項目;部屋(1)タイプ・面積)は、、以下の URL から入手可能
http://www.safe.nite.go.jp/risk/pdf/exp_1_2_1.pdf

添付資料1

対象製品の情報

1. 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、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、印刷媒体上に画像を定着させる。この原理は、レーザープリンティングの基本原則であり各社同一の原則を用いている。

2. トナー粒子の実体

(1) サイズ

平均粒子径5~10ミクロンの粒度分布を有する粒子である。従って、トナーそのものはミクロンサイズの粒子でありナノサイズの粒子ではない。以下、図2にトナーの粒度分布の例を示す。

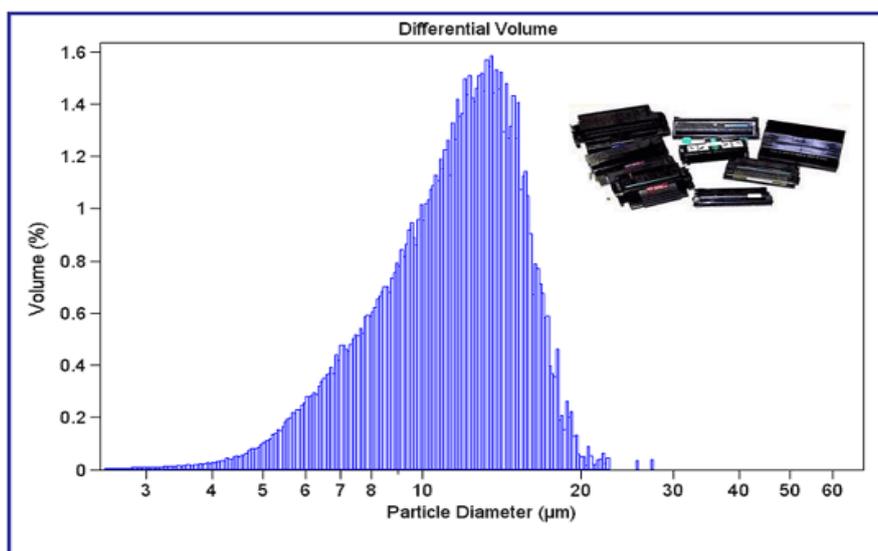


図2. トナーの粒度分布の一般的な例(出典:ベックマンコールター社 HP)

(2) 構造

各メーカーとも樹脂粒子内部に着色剤・離型剤・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は同じである。

添付資料2

トナーカートリッジの廃棄・リサイクル状況

トナーカートリッジの廃棄・リサイクル状況を以下に述べる。以下の状況から使用者が廃棄・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、一般市民へのトナーのばく露には含めていない。

- (1) 使用済みトナーカートリッジは、コピー機等のメーカーによる自主回収から再資源化、およびリサイクル専門業者による回収から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) 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。

自動車タイヤ中のナノ粒子のリスクに関わる
ケーススタディ(案)

平成 25 年●月●日

ナノ物質の管理に関する検討会
リスク評価ワーキンググループ

目次

1. ばく露情報.....	3
1.1 対象製品.....	3
1.2 ばく露経路に係る情報.....	3
1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報.....	6
2. 有害性情報.....	6
3. 自動車タイヤ中のナノ粒子のケーススタディのまとめ.....	9
4. 文献.....	9
文末脚注.....	10
添付資料1.....	12
添付資料2.....	14
添付資料3.....	15
添付資料4.....	17

本ケーススタディは、リスク評価ワーキンググループのコメントを受けて、事務局が作成したものである。

1. ばく露評価

1.1 対象製品

本ケーススタディの対象製品は、自動車タイヤである。

1.1.1 製品中のナノ粒子

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、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。工業ナノ粒子は、トレッド部(タイヤが路面と接触する部分の厚いゴム層)の補強剤としてカーボンブラックやシリカが使用されている(添付資料 1、2 参照)。

1.2 ばく露経路に係る情報

1.2.1 排出に係る情報

(1) タイヤ使用による排出物

タイヤ使用による排出物としては、タイヤ走行により、タイヤゴム層の主体であるトレッド部が、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を生ずる。タイヤゴム層には前述のように工業ナノ粒子が含有されているので、工業ナノ粒子そのものが飛散しているのかどうかを考慮する必要がある。

(2) タイヤ走行に伴う粉じんの粒子径、組成等

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(Kreider et al., 2010)

(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下記の2種のタイヤからの捕集粉じんを混合して ROADWAY PARTICLES (RP)として分析用試料に供した。

- ・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
- ・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下記の3種のタイヤからの捕集粉じんを混合して TIRE WEAR PARTICLES (TWP)として分析用試料に供した。

- ・夏用シリカ配合タイヤ(MICHELIN PILOT PRIMACY 225/55/R16 95W)
- ・冬用シリカ配合タイヤ(PIRELLI SOTTOZERO 225/55 R16 95W M+S)
- ・夏用カーボンブラック配合タイヤ(BRIDGESTONE POTENZA RE 88 205/65 R15 94W)

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 μ M (平均 50 μ M)で、TWP の粒子径は 5-220 μ M(平均 75 μ M)とされている。また、組成(重量%)は、表1のように報告されている。

表 1 発生粉じんの組成(重量%)

	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

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に関する知見を整理する。

(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(社団法人日本ゴム協会, 1994)。

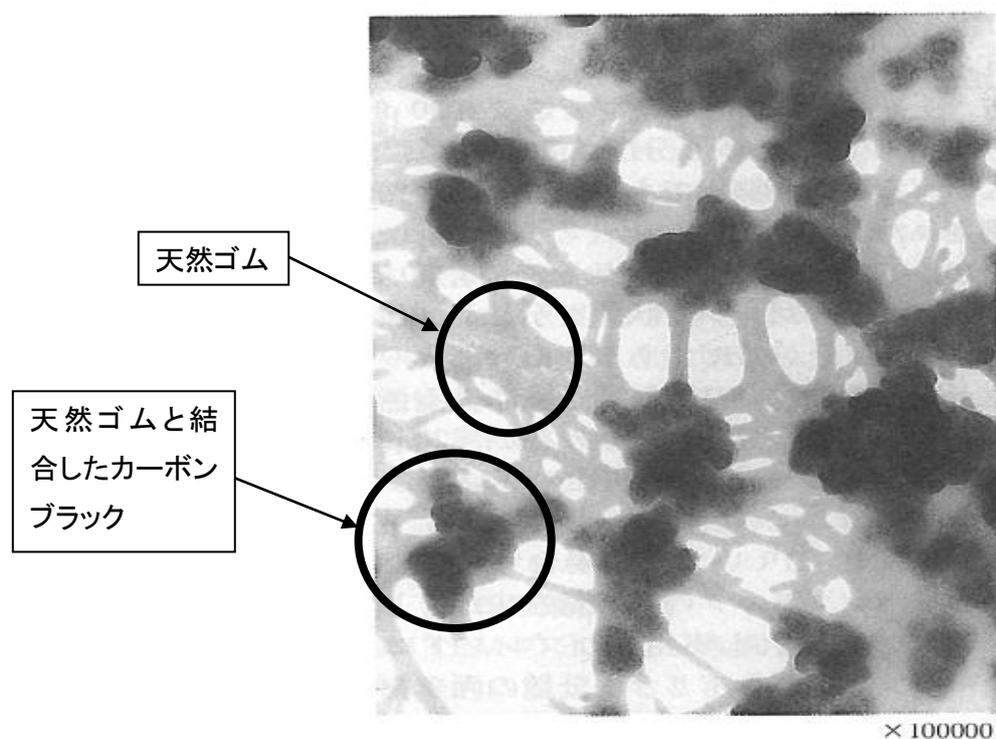


写真 1. 天然ゴムとカーボンブラックとのゲル
(ゴム重量 100 に対してカーボンブラックは 10)

(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(Donnet et al, 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、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(White et al, 2009)(添付資料 3 参照)。

(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タイヤメーカーはこれを目安に添加している。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(添付資料 4 参照)。

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。

(4)一般大気環境中におけるタイヤ由来粉じんの濃度

世界の主要タイヤメーカーが、米国 CHEMRISK 社^{※1}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^{※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。

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^{※3}。

(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。

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)参考となる情報

微小粒子状物質に関する情報として、下記の参考情報がある。

大気の汚染に係る環境基準(昭和 48 年 5 月 8 日環境庁告示第 25 号 改正平 8 環告第 73 号)

「1 時間値の 1 日平均値が $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1 時間値が $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であること。」

一般大気中の微小粒子状物質の環境基準(平成 21 年 9 月 9 日環境省告示第 33 号)

「1 年平均値が $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1 日平均値が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。」

1.2.2 ばく露シナリオ

自動車走行により路面との摩擦によってタイヤが磨耗し、タイヤ由来の粉じんが飛散し、一般市民が大気環境を経由して吸入暴露される可能性が考えられる。しかしながら、カーボンブラックやシリカなどのタイヤのゴム層に含有されるナノ粒子は、タイヤゴムの分子と化学結合によって強固に結びついており、これらのナノ粒子がゴムから遊離して飛散することは考えにくい。しかしながら、ナノ粒子を含有している粉じんが発生していることに鑑み、実際のタイヤ由来の粉じんへの暴露による影響を考慮することが適切と考えられる。

1.3 現時点で考慮すべきばく露量に関する情報

上述の通り、一般市民が大気環境を経由してタイヤ由来のカーボンブラックやシリカなどのナノ粒子そのものに吸入暴露される可能性は小さいと考えられるが、タイヤ由来粉じん濃度に関する情報としては、米国 CHEMRISK 社が実測した、日本淀川流域におけるタイヤ由来粉じんの最高濃度 $0.16\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^{※2} がある。

2. 有害性情報

タイヤ粉じんの有害性情報として、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報告が得られた(Kreider et al., 2012a; 2012b)。ラット(雌雄 1 群 10 匹、SPRAGUE-DAWLEY)に、0、10(実測値 12.5)、40(実測値 37.8)、100(実測値 112.2) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^{※4} のそれぞれの濃度のタイヤ由来粉じんを 6 時間/日、7 日間/週で 28 日間鼻部ばく露した試験である。

タイヤ由来粉じん ^{※5} は、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HEPA 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。

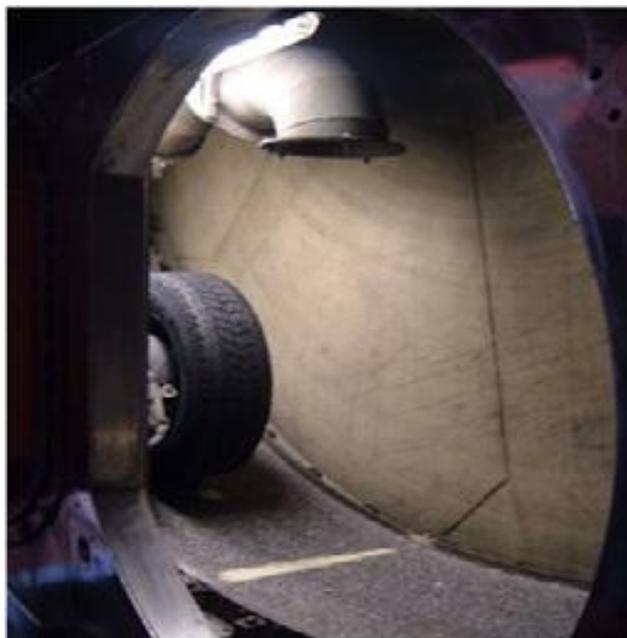


写真2 タイヤ走行シミュレータ



写真3 バキュームシステム

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。

(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)

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の論文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(大谷, 2012)。(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、それ以上の大きさの粒子でも、それ以下の大きさの粒子でも、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 99.97%程度捕集していると考えられる。

試験の結果、一般毒性については、タイヤ由来粉じんは、臨床観察、体重、体重増加量、摂餌・摂水量、臓器重量、臓器重量体重比の各項目において、全てのばく露レベルで何の影響も示さなかった。臨床化学検査及び血液学検査(凝血因子を含む)においても、TRWP 暴露に関連する影響は見られなかった。

また、炎症マーカー及び細胞毒性マーカーについては、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、全てのばく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 中の総タンパク、LDH(LACTATE DEHYDROGENASE)、ALP(ALKALINE PHOSPHATASES)を測定した限りでは、全てのばく露レベルで細胞損傷の証拠はなかった。さらに、全てのばく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。

【修正案】

病理学的検査では、剖検において肺に異常はみられなかった。病理組織学的所見では、40 及び $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のばく露で、肺の肺胞壁と肺胞内に少数の単球性の炎症細胞浸潤が見られた。この亜急性の炎症性変化は軽微な変化であり、限局性であった。この影響は、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ では生じなかったが、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で 10 匹中 1 匹、 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で 10 匹中 3 匹に見られた。

以上、本試験では、 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (実測値 $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$) までの吸入ばく露によって、病理組織学的検査で肺の軽微な炎症細胞の浸潤が見られたほかは、一般状態、血液学的検査、さらには、肺を除く呼吸器系、心血管系への影響はみられなかった。著者らは今回観察された肺の限局性炎症細胞浸潤については軽微であり、また限局性であることから、“ADVERSE EFFECT(毒性影響)”とは判断していない(Kreider. et al., 2012b)。

したがって、本試験におけるタイヤ由来粉じんの NOAEL は文献では $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるとされている。しかしながら、この値は 6 時間/日、7 日/週の投与頻度で得られた値であるので、本ケーススタディにおける NOAEL とし、一日および週平均化のための換算を行うと、換算値は $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [$112 (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times 6 (\text{h}) / 24 (\text{h}) \times 7 (\text{日}) / 7 (\text{日})$]となる。

一方、本試験の不確実係数については、ヒトと実験動物との種差に係る不確実性について、一般的な 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^{*6} を採用する。以上より、本試験の不確実係数積は 600 であるとした。

3. 自動車タイヤ中のナノ粒子のケーススタディのまとめ

自動車走行により路面との摩擦によってタイヤが磨耗し、タイヤ由来の粉じんが飛散し、一般市民が大気環境を経由して吸入暴露される可能性が考えられる。しかしながら、ゴム層にはカーボンブラックやシリカなどのナノ粒子が含有されているが、これらのナノ粒子は、タイヤゴムの分子と化学結合によって強固に結びついており、ゴムから遊離して飛散することは考えにくい、ナノ粒子を含有するタイヤ粉じんが発生している。そのため現時点においては利用できるデータが存在する実際のタイヤ由来の粉じんへの暴露を考慮することとした。

米国 CHEMRISK 社が実測した、日本淀川流域におけるタイヤ由来粉じんの最高濃度 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、タイヤ由来粉じんの吸入ばく露試験の NOAEL を更に換算した値 $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると、暴露マージンは 175 となる。これと本試験の不確実係数積 600 と比較すると、リスクの懸念がありとの評価になりうる。しかしながら、今回の吸入ばく露試験の NOAEL は、最大投与量でも有害影響がみられなかったと報告されたデータに基づく値であること、また、タイヤ粉じん濃度の実測値は、大気汚染に係る環境基準(昭和 48 年 5 月 8 日環境庁告示第 25 号 改正平 8 環告第 73 号)「1 時間値の 1 日平均値が $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1 時間値が $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であること。」及び、一般大気中の微小粒子状物質の環境基準(平成 21 年 9 月 9 日環境省告示第 33 号)「1 年平均値が $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1 日平均値が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。」を下回っていることから、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と考えられる。

4. 文献

- Donnet, J.B., Bansal, R.C., Wang, M.J. (1993), Carbon black, 2nd ed. revised and expanded, Science and Technology, New York., 290-291
- Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L.I., Finley, B.L. (2010) Physical and chemical characterization of tire-related particles: comparison of particles generated using different methodologies. *Sci Total Environ.* 2010, 408, 652-9
- Kreider, M.L., Panko, J.M., Finley, B.L. (2012a) Effects of subacute inhalation exposure to tire and road wear particles in rats. Health Effects Institute Annual Conference 2012, 4/15-17, Chicago, USA, <http://www.wbcso.org/pages/edocument/edocumentdetails.aspx?id=54&nosearchcontextkey=true>
- Kreider, M.L., Doyle-Eisele, M., Russell, R.G., McDonald, J.D., Panko, J.M. (2012b) Evaluation of potential for toxicity from subacute inhalation of tire and road wear particles in rats. *Inhal Toxicol.* 24, 907-17.
- White, De, and Naskar, 2009. Editors Rubber Technologist's Handbook, Vol.2, Smithers Rapra

文末脚注

※1 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/](http://www.chemrisk.com/)

※2 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)

この調査結果は、Inhalation Toxicology 誌に論文として掲載された(Kreider et al, 2012)。

※3 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PM_{2.5}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。

※4 本試験のばく露濃度の上限を100(実測値112.2) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とした理由を、本試験研究の実施者である米国CHEMRISK社に確認したところ、以下の回答があった。

(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(Seagrave et al, 2005)。

(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。

Seagrave, J., McDonald, J.D., Reed, M.D., Seilkop, S.K., Mauderly, J.L. (2005) Responses to subchronic inhalation of low concentrations of diesel exhaust and hardwood smoke measured in rat bronchoalveolar lavage fluid. *Inhal Toxicol.* ;17, 657-70.

※5 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の論文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(大谷、2012)。

(ア)HEPAフィルタは、通常のろ過速度5CM/Sでは、0.3 μM が一番捕集しにくい粒子の大きさであり、それ以上の大きさの粒子でも、それ以下の大きさの粒子でも、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 μM 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99.97%程度捕集していると考えられる。

大谷吉生(2012)、金沢大学 大谷吉生教授による私信

※6 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

対象製品の情報

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。

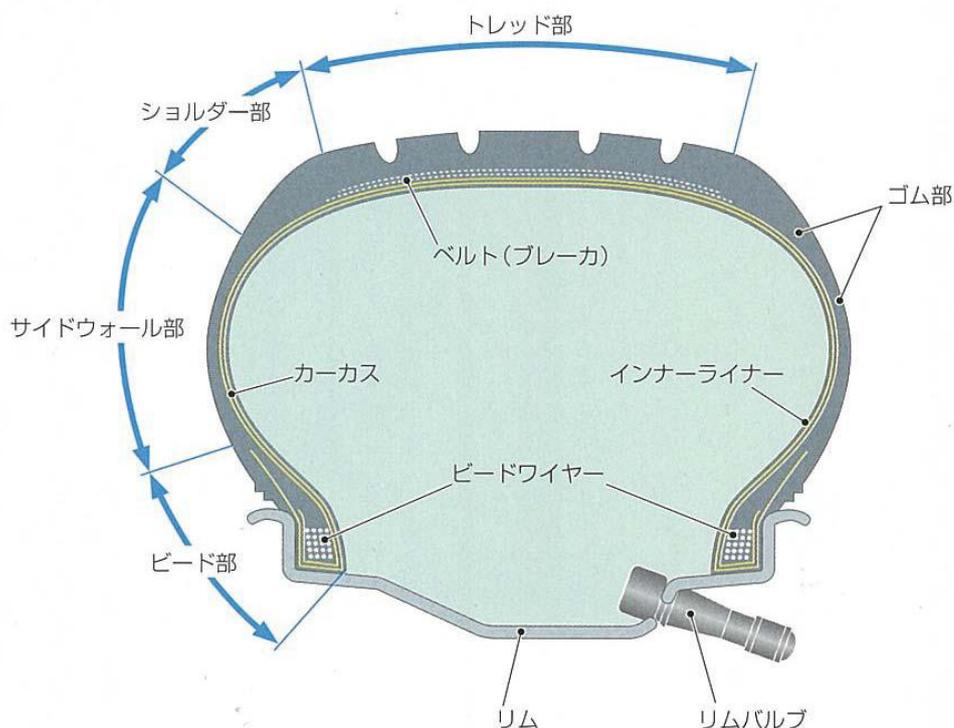


図1 タイヤの構造と部位の名称

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プレーカといい、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(3つの工程)

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。

添付資料2

自動車タイヤの原材料と工業ナノ物質の配合

1. 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

2. タイヤ補強剤としての工業ナノ物質の配合

- 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いる。
- 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。)

カップリング剤に係る反応

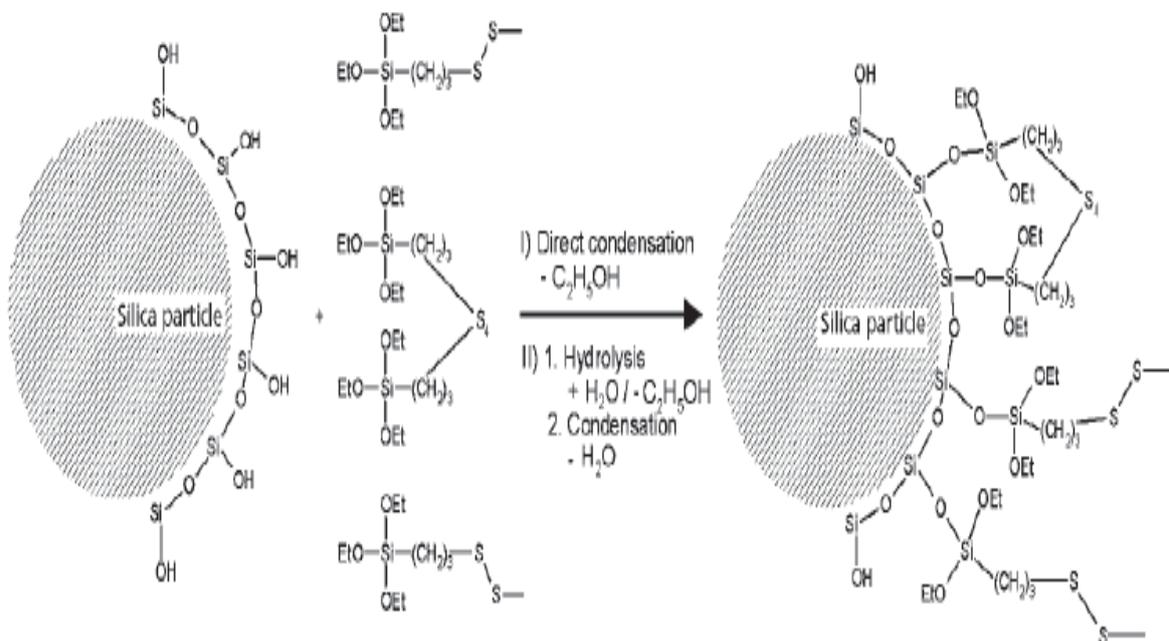


図 1. シリカ粒子とシランカップリング剤との一次反応

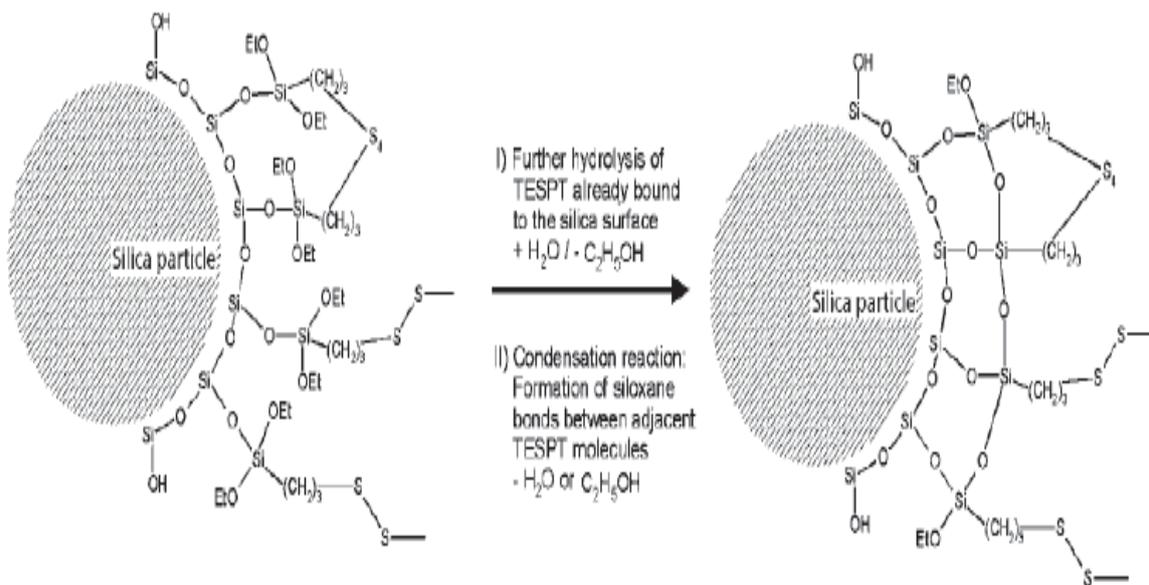


図 2. シリカ粒子とシランカップリング剤との二次反応

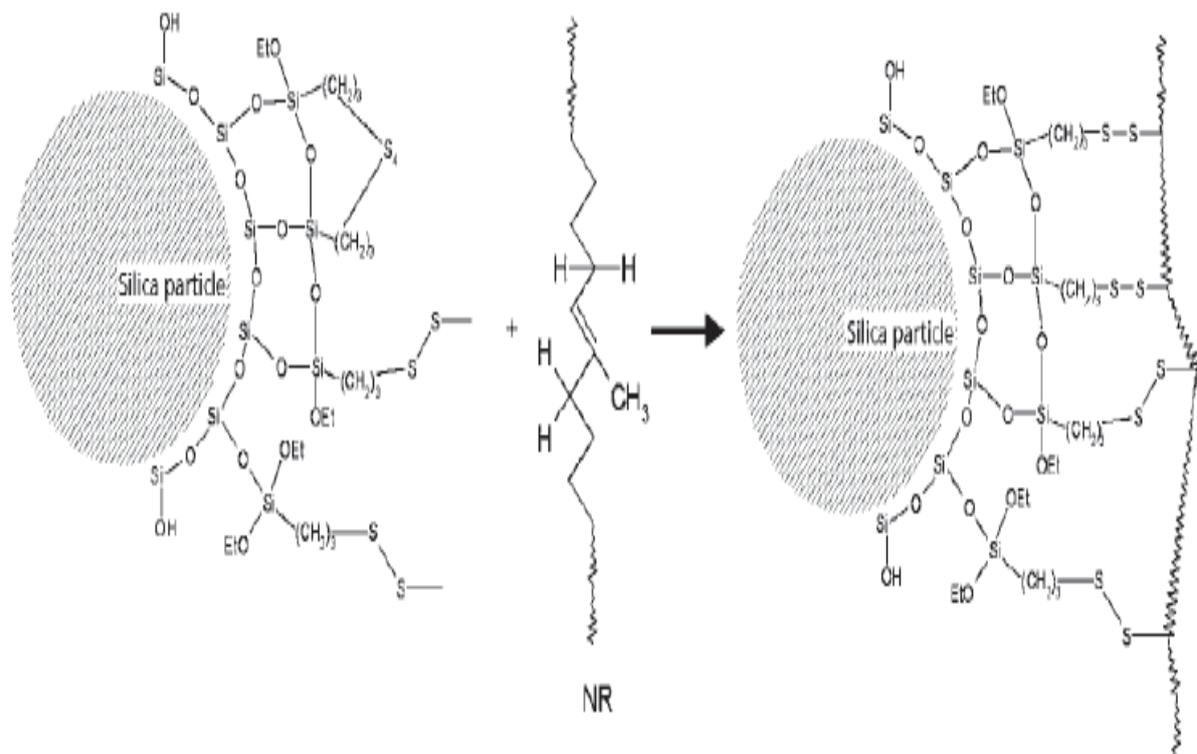


図 3. カップリング剤と不飽和ゴムポリマーとの反応

添付資料4

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: $(A) \times 2 \div 10^{27} = 8.37 \times 10^{-18}\text{g}$ (B)

・シリカ 1 粒子当りの TESPT 量: $(B) \times 0.08 = 6.70 \times 10^{-19}\text{g}$ (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)

$= 6.02 \times 10^{23} \times 6.70 \times 10^{-19} / 539 = 748$

抗菌・消臭スプレー噴霧によるナノ銀粒子の
リスクに関わるケーススタディ(案)

平成 25 年●月●日

ナノ物質の管理に関する検討会
リスク評価ワーキンググループ

目次

1. ばく露評価	3
1.1 対象製品	3
1.2 ばく露経路	3
1.3 ヒトへの推定ばく露量	7
2. ナノ銀粒子に関する有害性評価	13
2.1 ナノ銀粒子に関する有害性情報	13
2.2 本評価に用いる NOAEL	13
2.3 本評価における不確実係数について	14
3. 抗菌消臭スプレー噴霧によるナノ銀粒子のリスク評価	14
3.1 ばく露マージン	14
3.2 リスク評価結果	16
4. 考察	17
5. 文献	17
文末脚注	19

本ケーススタディは、リスク評価ワーキンググループのコメントを受けて、事務局が作成したものである。

1. ばく露評価

1.1 対象製品

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

- ・ 内容量・濃度：500 mL、銀濃度は 20 ppm（純銀 10 mg 配合）
- ・ 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。

1.2 ばく露経路

2 種のシナリオを想定し、それぞれのシナリオ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・リスク評価だけではなく、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。

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。

1.2.1 ばく露シナリオ 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シナリオ－

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。

上述の条件の場合、以下の基本シナリオを共通とした 3 つ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（表 1）。

表 1 ばく露シナリオ 1

基本(共通)条件	
<ul style="list-style-type: none"> ・抗菌・消臭スプレーにはナノ銀粒子が 20 ppm 含有。 ・室内 5 箇所^{※3}に毎日噴霧する。 ・1 箇所あたり 2 回噴射すると仮定(1 日計 10 回)する。 ・ミスト噴射量は 1000 mg/回^{※4}(ナノ銀粒子 20 μg)とする。 ・室内体積は 18.5 m³ ^{※5}とする。 ・換気回数は 0.2 回/h^{※6}とする。 	
経路	各経路におけるばく露シナリオ
吸入	<p>吸入ばく露シナリオ: 使用による全噴射量の吸入ばく露</p> <p>条件</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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。
経皮	<p>経皮ばく露シナリオ: 噴霧時の付着による経皮ばく露</p> <p>条件</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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。 ・皮膚から体内への吸収率は、0.1%^{※9}とする。
経口	<p>経口ばく露シナリオ: 噴霧時の経口ばく露</p> <p>条件</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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。

1.2.2 ばく露シナリオ 2

-ミストの粒径を考慮したシナリオ-

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、本シナリオ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 μm であるとの報告があり、10 μm 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 μm 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 μm 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 μm であり、平均 0.4%が 10 μm 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、シナリオ 2 においてはミストの粒子径に着目し、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した。

表 2 ばく露シナリオ 2

基本(共通)条件	
<ul style="list-style-type: none"> ・抗菌・消臭スプレーにはナノ銀粒子が 20 ppm 含有。 ・室内 5 箇所^{※3}に毎日噴霧する。 ・1 箇所あたり 2 回噴射すると仮定(1 日計 10 回)する。 ・ミスト噴射量は 1000 mg/回^{※4}(ナノ銀粒子 20 μg)とする。 ・室内体積は 18.5 m³ ^{※5}とする。 ・換気回数は 0.2 回/h^{※6}とする。 ・室内空気中に浮遊するナノ銀粒子の量は噴射量の 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)とする。 ・これらは 10 μm 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、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。 ・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。 ・室内の床面に移動し、存在するナノ銀粒子の 1 週間の 1 日当たりの平均値は 0.8 mg/day^{※13}。 	
経路	各経路におけるばく露シナリオ
吸入	<p>吸入ばく露シナリオ</p> <p>吸入 a)、吸入 b)の合計を吸入経路による暴露量とする。</p> <p>吸入 a)噴霧により室内空気中に浮遊するナノ銀粒子の吸入ばく露^{※15}</p> <p>吸入 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^{※18}</p> <p>条件</p> <p>吸入 a)、吸入 b)共通</p> <ul style="list-style-type: none"> ・噴霧した室内には、一日あたり 18.7 時間^{※7}滞在するとする。 ・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。 <p>吸入 a) 噴霧により室内空気中に浮遊するナノ銀粒子の吸入ばく露</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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。 <p>吸入 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</p> <ul style="list-style-type: none"> ・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

	<p>床面や対象物から移動等により空气中に再飛散する。再飛散は、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 $9.9 \times 10^{-7}/h^{*14}$ 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、$0.8mg \times 9.9 \times 10^{-7}/h = 7.9 \times 10^{-7}mg/h$ となる。</p>
<p>経皮</p>	<p>経皮ばくシナリオ 経皮 a)、経皮 b)の合計を経皮経路による暴露量とする。 経皮 a)噴霧時の付着による経皮ばく露 経皮 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</p> <p>条件 経皮 a)、経皮 b)共通 ・皮膚から体内への吸収率は、0.1%^{*9} とする。</p> <p>経皮 a)噴霧時の付着による経皮ばく露 ・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。</p> <p>経皮 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 ・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(基本(共通)条件)であることから、イベント発生回数は、1日1回とする。</p>
<p>経口</p>	<p>経口ばくシナリオ 経口 a)、経口 b)の合計を経口経路による暴露量とする。 経口 a)噴霧時の経口ばく露 経口 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による経口摂取</p> <p>条件 経口 a)噴霧時の経口ばく露 ・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。</p> <p>経口 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による経口摂取 ・噴射後の状況は経皮と同じと仮定し、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。</p>

1.3 ヒトへの推定ばく露量

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、室内に居住するヒトがナノ銀粒子にばく露する量について推計する。

本ケーススタディで使用したヒトへの推定ばく露量(Estimated Human Exposure, EHE)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を参照した。

1.3.1 ばく露シナリオ 1

①吸入ばく露量※¹⁵

以下の条件で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)を推算した(表 3)。

表 3 ばく露シナリオ 1 による吸入ばく露量の計算と結果

吸入ばく露	由来: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	推算式 (平均室内濃度)	$Ca_t = \frac{Ap \times Wr / V}{N} \times \frac{[1 - \exp(-N \times t)]}{t}$
シナリオ	使用による全噴射量の吸入ばく露	推算式 (EHE)	$EHE(inha) = \frac{Ca_t \times Q \times t \times a(inha) \times n}{BW}$
項	項名称	推算のための値	備考(採用値、計算値等)
Ap	使用量 (mg/回)	1000	採用値
Wr	含有率	0.00002	採用値(20ppm より)
V	室内容積(m ³)	18.5	採用値
N	換気回数(回/h)	0.2	採用値
t	滞在時間(h)	18.7	採用値
Ca _t	平均室内濃度(mg/m ³)	2.82 × 10 ⁻⁴	推算値(室内濃度)
Q	呼吸量(m ³ /h)	0.833	採用値
a(inha)	体内吸収率	1	採用値
n	1日あたりの噴射回数(/day)	10	採用値
BW	体重(kg)	50	採用値
EHE(inha)	推定吸入ばく露量(mg/kg/day)	8.79 × 10 ⁻⁴	推算値(EHE)

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 C_{a_t} を以下の式により算出すると、 $2.82 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3$ であった。

平均室内濃度 C_{a_t} を使用し、また、噴射回数 n (1日あたり10回) を考慮し、 $EHE(\text{inha})$ を以下の式により推計すると、 $8.79 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3$ と推算された。

②経皮ばく露量^{※16}

以下の条件で経皮ばく露量 $EHE(\text{derm})$ を推算した(表4)。

表4 ばく露シナリオ1による経皮ばく露量の計算と結果

経皮ばく露	由来: 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		
シナリオ	噴霧時の付着による経 皮ばく露	推算式 (EHE)	$EHE(\text{derm}) = \frac{Ap \times Wr \times Md \times a(\text{derm}) \times n}{BW}$
項	項名称	推算のた めの値	備考(採用値、計算値等)
Ap	使用量 (mg/回)	1000	採用値
Wr	含有率	0.00002	採用値(20ppm より)
Md	皮膚付着率	0.01	採用値
a(derm)	体内吸収率	0.001	採用値
n	1日あたりの噴射回数 (/day)	10	採用値
BW	体重(kg)	50	採用値
EHE(derm)	推定経皮ばく露量 (mg/kg/day)	4.00×10^{-8}	推算値(EHE)

$EHE(\text{derm})$ は、 $4.00 \times 10^{-8} \text{mg/m}^3$ と推算された。

③経口ばく露量^{※17}

以下の条件で経口ばく露量 $EHE(\text{oral})$ を推算した(表5)。

表5 ばく露シナリオ1による経口ばく露量の計算と結果

経口ばく露	由来: 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		
シナリオ	噴霧時の経口ばく露	推算式 (EHE)	$EHE(oral) = \frac{Ap \times Wr \times Mo \times a(oral) \times n}{BW}$
項	項名称	推算のための値	備考(採用値、計算値等)
Ap	使用量 (mg/回)	1000	採用値
Wr	含有率	0.00002	採用値(20ppm より)
Mo	非意図的摂取率	0.01	採用値
a(oral)	体内吸収率	1	採用値
n	1日あたりの噴射回数 (/day)	10	採用値
BW	体重(kg)	50	採用値
EHE(oral)	推定経口ばく露量 (mg/kg/day)	4.00×10^{-5}	推算値(EHE)

EHE(oral)は、製品中の化学物質重量(使用量 $Ap \times$ 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、 $4.00 \times 10^{-5} \text{mg/m}^3$ と推算された。

1.3.2 ばく露シナリオ 2

①吸入ばく露量

以下の条件で吸入ばく露量 EHE(inha)を推算した(表 6)。

表 6 ばく露シナリオ 2 による吸入ばく露量の計算と結果

吸入ばく露	由来: 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		
シナリオ	吸入 a) 使用により室内空气中に浮遊するナノ銀粒子の吸入ばく露 ^{※15}	a) 推算式 (噴霧による平均室内濃度)	$Ca_t = \frac{Ap \times Wr \times R/V}{N} \times [1 - \exp(-N \times t)]$
	吸入 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 ^{※18}	b) 推算式 (放散による平均室内濃度)	$Ca_t = \frac{G}{N \times V}$

		推算式 (EHE)		$EHE(inha) = \frac{Ca_t \times Q \times t \times a(inha) \times n}{BW}$
項	項名称	吸入 a に 関する値	吸入 b に 関する値	備考(採用値、計算値等)
G	放散速度(mg/h)	-	7.90×10^{-7}	採用値
Ap	使用量 (mg/回)	1000	-	採用値
Wr	含有率	0.00002	-	採用値(20ppm より)
R	空気中に浮遊する割合	0.01	-	採用値
V	室内容積(m ³)	18.5	18.5	採用値
N	換気回数(回/h)	0.2	0.2	採用値
t	滞在時間(h)	18.7	18.7	採用値
Ca _t	平均室内濃度 (mg/m ³)	2.82×10^{-6}	2.14×10^{-7}	推算値(室内濃度)
Q	呼吸量(m ³ /h)	0.833	0.833	採用値
a(inha)	体内吸収率	1	1	採用値
n	1日あたりの噴射回数(/day)	10	1	採用値
BW	体重(kg)	50	50	採用値
EHE(inha)	推定吸入ばく露量(mg/kg/day)	8.79×10^{-6}	6.65×10^{-8}	推算値(EHE)
		計: 8.86×10^{-6}		

吸入 a)において、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)を推計した。

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を計算すると、 2.82×10^{-6} mg/m³と推算された。

この平均室内濃度 Ca_tを使用し、また、噴射回数 n(1日あたり10回)を考慮した EHE(inha)は、 8.79×10^{-6} mg/kg/day と推算された。

吸入 b)において、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)を推計した。

10回噴射された室内において、放散速度 G(7.9×10^{-7} mg/h)から平均室内濃度 Ca_tを計算すると、 2.14×10^{-7} mg/m³と推算された。

この平均室内濃度 Ca_tを使用して計算すると、EHE(inha)は、 6.65×10^{-8} mg/kg/day と推算された。

以上より、ナノ銀粒子としての吸入ばく露量は、上記の吸入 a)+吸入 b)より 8.86×10^{-6} mg/kg/day と推算された。

②経皮ばく露量^{※16}

以下の条件で経皮ばく露量 EHE(derm)を推算した(表 7)。

表 7 ばく露シナリオ 2 による経皮ばく露量の計算と結果

経皮ばく露	由来: 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			
シナリオ	経皮 a) 噴霧時の付着による経皮ばく露 経皮 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		推算式 (EHE)	$EHE(derm) = \frac{Ap \times Wr \times Md \times a(derm) \times n}{BW}$
項	項名称	経皮 a に関する値	経皮 b に関する値	備考(採用値、計算値等)
Ap	使用量 (mg/回)	1000	0.8	採用値
Wr	含有率	0.00002	1	採用値 (20ppm より)
Md	皮膚付着率	0.01	0.01	採用値
a(derm)	体内吸収率	0.001	0.001	採用値
n	1 日あたりの噴射回数(/day)	10	1	採用値
BW	体重(kg)	50	50	採用値
EHE(derm)	推定経皮ばく露量(mg/kg/day)	4.00×10^{-8}	1.60×10^{-7}	推算値(EHE)
		計: 2.00×10^{-7}		

経皮 a)において、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 から計算すると、 4.00×10^{-8} mg/kg/day と推算された。

経皮 b)において、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 から計算すると、 1.60×10^{-7} mg/kg/day と推算された。

以上より、ナノ銀粒子としての経皮ばく露量は、上記の経皮 a)+経皮 b)より、 2.00×10^{-7} mg/kg/day と推算された。

③経口ばく露量^{※17}

以下の条件で経口ばく露量 EHE(oral)を推算した(表 8)。

表 8 ばく露シナリオ 2 による経口ばく露量の計算と結果

経口ばく露	由来: 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			
-------	------------------------------------	--	--	--

シナリオ	経口 a) 噴霧時の経口ばく露 経口 b) 噴霧後の対象物や対 象物付近、床面のナノ銀粒子 への接触による経口摂取		推算式 (EHE)	$EHE(oral) = \frac{Ap \times Wr \times Mo \times a(oral) \times n}{BW}$
項	項名称	経口 a に 関する値	経口 b に 関する値	備考(採用値、計算値等)
Ap	使用量 (mg/回)	1000	0.8	採用値
Wr	含有率	0.00002	1	採用値(20ppm より)
Mo	非意図的摂取 率	0.01	0.01	採用値
a(oral)	体内吸収率	1	1	採用値
n	1日あたりの噴 射回数(/day)	10	1	採用値
BW	体重(kg)	50	50	採用値
EHE(oral)	推定経口ばく露 量(mg/kg/day)	4.00×10^{-5}	1.60×10^{-4}	推算値(EHE)
		計: 2.00×10^{-4}		

経口 a)において、経口ばく露量 EHE(oral)は、製品中の化学物質重量(使用量 $Ap \times$ 含有率 Wr)と非意図的摂取率 Mo から計算し、 $4.00 \times 10^{-5} \text{mg/kg/day}$ と推算された。

経口 b)において、②経皮ばく露量の経皮 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経皮ばく露量の経皮 b)の式を表 8 のように改良して計算すると、 $1.60 \times 10^{-4} \text{mg/kg/day}$ と推算された。

以上より、ナノ銀粒子としての経口ばく露量は、上記の経口 a)+経口 b)より、 $2.00 \times 10^{-4} \text{mg/kg/day}$ と推算された。

(3)ばく露シナリオ 1 と 2 のまとめ

シナリオ毎、経路毎にばく露量を整理すると以下ようになる。

ばく露シナリオ	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)
シナリオ 1	8.79×10^{-4}	4.00×10^{-8}	4.00×10^{-5}	9.19×10^{-4}
シナリオ 2	8.86×10^{-6}	2.00×10^{-7}	2.00×10^{-4}	2.09×10^{-4}
	内訳 a) 8.79×10^{-6} b) 6.67×10^{-8}	内訳 a) 4.00×10^{-8} b) 1.60×10^{-7}	内訳 a) 4.00×10^{-5} b) 1.60×10^{-4}	内訳 a) 4.88×10^{-5} b) 1.60×10^{-4}

単位: mg/kg/day

2. ナノ銀粒子に関する有害性評価

2.1 ナノ銀粒子に関する有害性情報

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」として報告書にまとめ (U.S. EPA, 2011)、公表しており、本報告書において、ナノ銀粒子の NOAEL 等を検討した代表的な試験を以下に示す。追加記載部分を下線で示す。

吸入経路では、ラットにナノ銀粒子(平均粒子径 18~19 nm:最小粒子径 2 nm、最大粒子径 65 nm)の 49、133、515 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を 13 週間吸入ばく露させた試験で、雌雄ともに体重の変化、臓器重量の変化、血液学的変化と生化学値の有意な変化がみられなかったが、高用量群で肺、脳及び嗅球において蓄積がみられた(Sung et al., 2009)。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(EPA, 2011)。

経皮経路については、現時点では利用できる情報は得られていない(EPA, 2011)。

経口経路では、ラットに 0.5%カルボキシメチルセルロースで懸濁させたナノ銀粒子(平均粒子径は、28 日間反復投与で 60 nm、90 日間反復投与で 56 nm)を 28 日間及び 90 日間反復投与した試験で、いずれも肝臓等への影響から NOAEL は 30 mg/kg/day であると報告されている(Kim et al., 2008; 2010)。また、マウスにナノ銀粒子(平均粒子径 42 nm) 0、0.25、0.50、1.00 mg/kg を 28 日間反復投与した試験で、最高用量群で肝臓や腎臓に対する臓器毒性と炎症反応等が認められたとの報告がある(Park et al., 2010)。よって、U.S.EPA では NOAEL は 0.5 mg/kg/day であるとの Park らの報告から、経口経路の NOAEL を保守的な値である 0.5 mg/kg/day と提案している(U.S. EPA, 2011)。

2.2 本評価に用いる 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 0.018 mg/kg/day なる。換算方法を以下に示す。

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

② 経皮経路

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

(ナノ銀の皮膚毒性に関して入手可能な亜慢性研究結果は無い。そのため、経口毒性実験結果の 0.5 mg/kg/day を外挿することによって 0.5 mg/kg/day を決めたと書かれている。)

③ 経口経路

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

2.3 本評価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、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^{*19} 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。

3. 抗菌消臭スプレー噴霧によるナノ銀粒子のリスク評価

3.1 ばく露マージン

3.1.1 ばく露シナリオ 1

① 吸入経路

NOAEL 0.018 mg/kg/day に対し、シナリオ 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、シナリオ 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をもたらす可能性が示唆されるものの、考察に示したように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

NOAEL 0.5 mg/kg/day に対し、シナリオ 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、シナリオ 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をもたらす可能性は低いことが示唆される。

③ 経口経路

NOAEL 0.5 mg/kg/day に対し、シナリオ 1 における経口ばく露量(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、シナリオ 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をもたらす可能性は低いことが示唆される。

3.1.2 ばく露シナリオ 2

① 吸入経路

NOAEL 0.018 mg/kg/day に対し、シナリオ 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、UFs 200 と比較すると、MOE 2,032 は 1 桁以上大きいため、シナリオ 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をもたらす可能性は低いことが示唆される。

② 経皮経路

NOAEL 0.5 mg/kg/day に対し、シナリオ 2 における経皮ばく露量(EHE(derm))は、 2.00×10^{-7} mg/kg/day であるので、MOE は次のとおり。

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

以上の結果、UFs 600と比較すると、MOE 2,500,000は十分に大きいため、シナリオ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をもたらす可能性は低いことが示唆される。

③ 経口経路

NOAEL 0.5 mg/kg/day に対し、シナリオ2における経口ばく露量(EHE(oral))は、 2.00×10^{-4} mg/kg/day であるので、MOEは次のとおり。

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

以上の結果、UFs 600と比較すると、MOE 2,500は4倍以上大きいため、シナリオ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をもたらす可能性は低いことが示唆される。

3.2 リスク評価結果

表10に示すように、全経路のばく露量に対するMOEは、シナリオ1の吸入ばく露を除き、UFsより大きかった。シナリオ1の吸入ばく露を除き、消費者の健康に対してリスクをもたらす可能性は低いと考えられる。

シナリオ1の吸入ばく露のMOEは、UFsより小さく、リスクをもたらす可能性が示唆されるものの、考察に示したように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。

表10 ばく露シナリオ1と2によるヒト健康に対するリスク評価結果

ばく露シナリオ	摂取経路	EHE (mg/kg/day)	NOAEL (mg/kg/day)	MOE	UFs	MOE<UFs
シナリオ1	吸入	8.79×10^{-4}	0.018	20	200	*
	経皮	4.00×10^{-8}	0.5	12,500,000	600	
	経口	4.00×10^{-5}	0.5	12,500	600	
シナリオ2	吸入	8.86×10^{-6}	0.018	2,030	200	
	経皮	2.00×10^{-7}	0.5	2,500,000	600	
	経口	2.00×10^{-4}	0.5	2,500	600	

*:リスクをもたらす可能性

4. 考察

(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、シナリオ 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、シナリオ 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 パーセンタイル値（または、10 パーセンタイル値）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シナリオは、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。

5. 文献

Kim, Y.S., Kim, J.S., Cho, H.S., et al. (2008) Twenty-Eight-Day Oral Toxicity, Genotoxicity, and Gender-Related Tissue Distribution of Silver Nanoparticles in Sprague-Dawley Rats. *Inhalation Toxicology*, 20, 575-583.

- Kim, Y.S., Song, M.Y., Park, J.D., et al. (2010) Subchronic Oral Toxicity of Silver Nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology*, 7, 20.
- Park, E.J., Bae, E., Yi, J., et al. (2010) Repeated-Dose Toxicity and Inflammatory Responses in Mice by Oral Administration of Silver Nanoparticles. *Environ. Toxicol. Pharm.*, 30, 162–168.
<http://cms.kw.ac.kr/efn/pdf/80.pdf>
- Sung, J.H., Ji, J.H. Park, J. D., et al. (2009) Subchronic Inhalation Toxicity of Silver Nanoparticles. *Toxicological Sciences*. 108, 452–61. (MRID 477575-05)
- U.S. EPA (2011) Conditional Registration of HeiQ AGS-20 as a Materials Preservative in Textiles, December 1.

文末脚注

※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パーセンタイル値や95パーセンタイル値が採用されることが多い。)

http://www.safe.nite.go.jp/risk/pdf/exp_2_11_1.pdf (寝室)

http://www.safe.nite.go.jp/risk/pdf/exp_2_11_2.pdf (居室)

※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パーセンタイル値である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に乗じて算出した。

http://www.safe.nite.go.jp/risk/pdf/exp_1_2_1.pdf

※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の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パーセンタイル値が平日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。

http://www.safe.nite.go.jp/risk/pdf/exp_1_2_2.pdf

※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パーセンタイル値は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

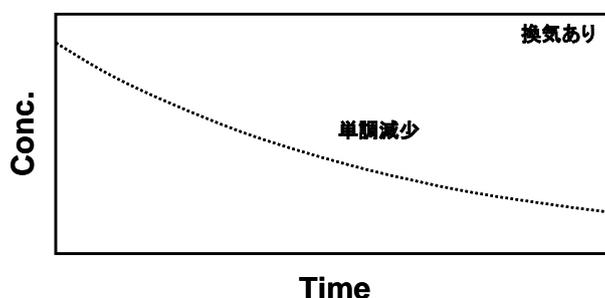
※13 1日目:0.2mg、2日目:0.4mg、・・・、7日目:1.4mgを平均したもの。なお、②～④に示すシナリオにおいて、吸入で1%、経皮・経口で各1%の計3%は対象物や対象物付近に沈降せずに摂取等されるが、これらは全体に対しては微量であるため、考慮していない。

※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%/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

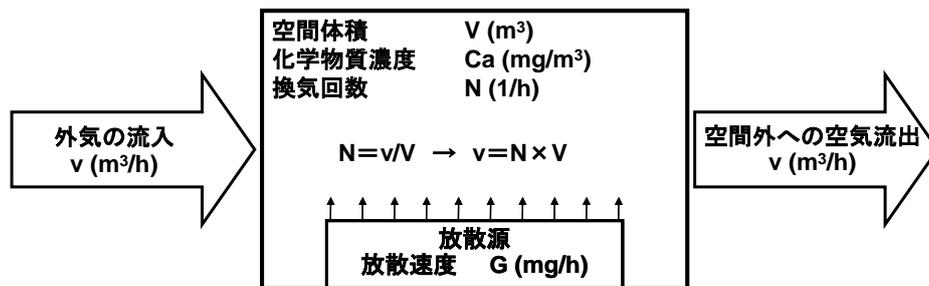
※16 ここでは、NITE のガイダンスに従い、「使用した一部が皮膚に付着(一定比率付着)することによる経皮ばく露」を採用する。この「使用した一部が皮膚に付着(一定比率付着)することによる経皮ばく露」の特徴は、製品の使用の際に、使用した一部が皮膚に付着してしまった場合等の経皮ばく露を考慮する。皮膚に付着した割合を皮膚付着率 M_d として仮定し、使用した製品中の化学物質重量($A_p \times W_r$)に皮膚付着率 M_d を掛けて重量を算出したうえで経皮ばく露量を算出する。

※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。イベントあたり口の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。空气中濃度 C_a は、時間とともに変化しない。ここでは、空气中濃度 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れによる

濃度減少が平衡状態となり、空气中濃度 C_a が一定となっている。空气中濃度 C_a に濃度変化がないため、ばく露期間中の平均空气中濃度 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气中濃度 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气中濃度の移動イメージとアルゴリズム

※19 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