ナノマテリアル情報提供シート

材料名	カーボンブラック
事業者名	三菱ケミカル株式会社
法人番号	6010001146760

	項目	概要		添付資料	備考 (測定方法等)
1 . SE	Sの添付				
	カーボンブラッ	ック取扱安全指針 一第八版—		添付有	別紙1: (2022年3月 カーボ ンブラック協会発 行)
2. ナ	ノマテリアル	の特性			
	特性	ゴム補強効果、黒色着色性、導電性	E付与効果	添付有	別紙 2 : カーボンブラック について, 1. 物 質の説明、2. 用 途、3. 物質の性 状
	有害性情報	ナノ特有な有害性を特定するデータ ボンブラックとしての有害性情報を			別紙1: カーボンブラック 取扱安全指針 一 第八版一, p8-18
	結晶構造	乱層黒鉛構造			別紙1: カーボンブラック 取扱安全指針 <i>一</i> 第八版—,p3ヵ
	凝集状態/分 散状態	カーボンブラックは、アグリゲートを最小とする炭素構造体(添が合うでは、アグリゲートのがはいかでなれて、からではない。即ちは、アグリゲートを最いないが強くではない。中ではアグリゲートを最いが強くが強くが強を持ってに、凝集体があるアグロメレート(二次凝集体)る。	は は で が が が が が が が が が が が が が が が が が	添付有	別紙 2 : カーボンブラック について, 4. 構造
	粒度分布	粒子(ドメイン)は添付資料3参照 真より測定), アグリゲート径分布は添付資料4参 アグロメレート径分布・・・大気中でい。	於照 ,	添付有	別紙3: 粒子径(ドメイン)分布, 別紙4: アグリゲート径分 布例, アグリゲート径分 布測定法: JIS K6217-6 (た だし保証値ではない)
	平均一次粒径	カーボンブラックの最小ユニット であるアグリゲート径の遠心沈降 相当径として30〜400nm	n m	添付無	JIS K6217-6(た だし保証値ではな い)

	製品粒径	粉状品;2次凝集体径として数ミクロン〜数百ミクロン 粒品:0.5〜2mm (粉末製品は2次凝集体となっており、径は状況により異なる)	n m	添付無	JIS K6219-4 (た だし保証値ではな い)
	製品形状	粉状および粒状固体		添付有	別紙 1 参照 カー ボンブラック取扱 安全指針, 一 第八 版—, p3 17
	密度	かさ密度;製品毎に異なるが、粉 状品は0.1前後、粒状品は0.3~ 0.6。	g/cm3	添付無	JIS K6219-2 (た だし保証値ではな い)
	比表面積	5~500	m2/g	添付無	JIS K6217-2, JIS K6217-7 (ただし保証値で はない)
	表面電荷	データなし(測定法等が不明なた め「データなし」としました)	mV	添付無	
	化学組成	炭素(C) 97~100%, 水素(H) 0.1~0.5%, 酸素(O) 0~1%, 硫黄(S) 0~1%, 灰分 0~1%		添付有	別紙 5 : カーボンブラック の化学組成、カー ボンブラック便 覧, p1
	その他物理化 学的特性 (気孔 率、拡散、重力沈 降、収着、湿式及 び乾式移動、酸化 還元と光化学反応 の影響、土壌中の 移動性等)	主な物理特性および化学特性を別紙1に示す。		添付有	別紙1: カーボンブラック 取扱安全指針 一 第八版一, p6-8
ば	く露情報				
(1)製造・輸	入に関する情報 			
	製造・輸入量 ^{(令和3年度・概} 数)	カーボンブラック協会推計値 (20 国内生産量 568,943t 輸入量 150,678t	21年)		
((2)ばく露情報				
		着色剤(染料、顔料、色乳 ^{主な用途① 用途分類} れるものをいう。)			
		詳細分類 着色剤(染料、顔料、色素、色材)			
		まな用途② 用途分類 塗料又はコーティング剤 ************************************			
		詳細分類 着色剤(染料、顔料、光輝剤) 			
	主な用途	_{詳細分類} 着色剤(染料、顔料、色素 色素、蛍光増白剤、顕色	素)、感熱色素、感圧 剤		
	- ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' '				

3.

			_	
		主な用途④ 用途分類 合成繊維又は繊維処理剤 詳細分類 着色剤(染料、顔料)、蛍光増白剤 合成コム、コム用添加剤又はコム用加工助 対 剤 可塑剤、補強材(接着促進剤等)、充填剤、プロセス油の基油・添加剤	添付無	
i	製造・加工施 設及びプロセ ス	高温に耐え得るレンガで内張りされた反応炉において、原料油を高温で熱分解させカーボンブラックをイルターで捕集する。捕集したカーボンブラックはが、カーボンで捕集する。捕集したカーボンブラックはが、からまま、はなが、はないのである。例外にはでいるが、大気である。のは、とのでは、大気環境へのカーボンブラックの排出は発送ないと考えている。(別紙2参照)	添付有	別紙 2 : カーボンブラック について, 5. 製造 工程の一例
;	労働者のばく 露情報 (ばく露対象者、 ぱく露活動・時間 等)	①ばく露対象者;袋詰め作業者。 (カーボンブラック製造設備は密閉構造であり、他の作業では 直接カーボンブラックにはばく露しない。) ②ばく露活動;袋詰め作業。 ③時間等;6時間/日	添付無	
	工程からの環 境排出量	【大気】 カーボンブラック製造設備は密閉構造である。設備からのカーボンブラックの取り出しやカーボンブラックの出荷のための袋詰めなど粉じんが発生しうる作業に当たっては、室内換気設備を用いると共に集塵設備を併用して粉じんを除去している。)こうしたことから、大気環境へのカーボンブラックの排出は殆どないと考えている。 【水質】 排水処理設備を通しており、工場で使用した水を介する公共用水域への排出は殆ど無い。	添付無	
	計測技術と計 則結果	労働安全衛生法粉じん障害防止規則に従い作業環境 測定実施。2回/年測定、第1管理区分である事を 確認済み。	添付無	
J :	スク評価・管	· ·理の状況		
	ずく露・排出 抑制対策	カーボンブラックの輸送・貯蔵、使用等取扱上の施設は極力密閉構造としている。容器や配管等も外部に漏れないものを用い、点検孔、マンホール等解放される部分もシールで密閉している。カーボンブラックの袋詰め、解袋等の発塵作業に当たっては局所排気設備を用いると共に、集塵設備も併用して発生した粉じんを発生場所で除去している。また屋内作業場において浮遊粉じん濃度を極力下げるため全体換気設備を用いると共に、集塵設備も併用している。また、集塵設備で捕集した粉じんは産業廃棄物として処分している。	添付有	別紙 1 : カーボンブラック 取扱安全指針 一 第八版一, p18- 20 ¹ 2

4.

	労働者への教 育	カーボンブラック取り扱い労働者に対して、労働安全衛生法粉じん障害防止規則及びじん肺法の規則内容、ならびに厚生労働省通達「ナノマテリアルばく露防止等のための予防的対応(基発第0331013号、平成21年3月31日発出)を教育している。例えば、保護具の使用:取り扱い作業に従事する際は、適切な防じんマスク、防塵メガネ、ビニール又はゴム手袋の着用を指導徹底している。	添付有	別紙1: カーボンブラック 取扱安全指針 一 第八版一,p18- 20 ¹
	今後の対策等 のロードマッ プ	現時点では、下記の関係法令・通達に基づき適切な対応をとっているが、新たな知見が得られた場合、また規制が改正された場合などの対応が必要となった場合には速やかに検討を行い、しかるべき処置を取る。 ・労働安全衛生法(粉じん障害防止規則)・じん肺法 ・大気汚染防止法 ・水質汚濁防止法 ・厚生労働省通達「ナノマテリアルばく露防止等のための予防的対応(基発第0331013号、平成21年3月31日発出)	添付無	
5. ナ	5. ナノマテリアルの性質等に関する事業者のコメント(ユーザに対するアドバイス等)			
		・カーボンブラックのナノマテリアルとしての安全 性 ・カーボンブラックのナノマテリアル該当に関する 見解		別紙 6 12月 2013年 12月 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13
6. そ	の他			
		お取り扱い上等のご不明な点につきましても、弊社製品紹介ホームページのお問い合わせフォームから承っておりますので、どうぞお気軽にご利用ください。 http://www.carbonblack.jp/contact/index.php	添付無	

カーボンブラック取扱安全指針

一 第八版 一

2022年3月

カーボンブラック協会

はじめに

カーボンブラックは、1872 年アメリカで天然ガスを使用して作られました。現在のカーボンブラック生産の主体となっているオイルファーネス法は 1942 年に開発され、すでに 79 年が経過しております。その後、安全性・性能の改良が進められ現在に至っております。

カーボンブラックは、「管理された条件下で作られる煤」であり、一般の煤と異なり安全性の高い素材です。この為、カーボンブラックは、顔料・ゴム等の補強性フィラーとして、私たちの生活になくてはならない、代替え材料のない製品として広く使われております。私たちの身近にある、「タイヤ・ゴム製品・黒色インキ及び塗料」は、カーボンブラック抜きでは、すぐれた機能が発揮できません。

現在のカーボンブラック使用量は、国内で約80万t、世界全体では約1,200万トンにも及びます。この様にカーボンブラックは、古くから身近に大量に使用されております。この歴史の中で安全に生産・使用ができ、且つ、環境を汚染することがないように法整備がなされてきました。更に、我々カーボンブラックメーカーも物性や安全な取り扱い方法等の知見を保有しております。

カーボンブラック取り扱い安全指針は、一般的な取り扱いを前提としてカーボンブラックの物性、関係法令及び安全・使用上の注意をまとめたものです。本改訂版は、現時点での関係法令の改定にあわせており、次回改定予定のカーボンブラック協会が発行する SDS(Safety Data Sheet)との整合性を取る予定です。

取りまとめに際しては、国内外の最新データを集めるように致しましたが、海外データで出典が確認できなかったデータについては、正確性を期すために記載しておりません。

初めてカーボンブラックを使用なさる場合は、必ず、本指針・SDS 及びご使用されるカーボンブラックのメーカーの SDS を確認していただき、さらにご使用実態をご勘案の上、適切な条件の下で取り扱い戴きますようにお願いいたします。

2022年3月カーボンブラック協会環境・技術委員会

目次

1.	名称、分類番号、化学物質規制法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
2.	主な物理的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
3.	主な化学的性質・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
4.	引火性及び爆発性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
5.	生体に対する有害性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
6.	取り扱い上の注意 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ :	18
7.	消火方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19
8.	衛生上の注意・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19
9.	廃棄上の注意・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
10.	商品の用途、出荷容器及び自主規制・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
11.	主な適用法規・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	22

1.名称、分類番号、化学物質規制法

1.1 名称

カーボンブラック Carbon Black (以下 CB と略す) 製法による名称分類:ファーネスブラック (IUPAC 名称 Carbon Black, furnace) チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、 その他

注) CB は、管理された条件下で製造されたものを指す。管理されていない条件下で副次的 に発生する煤・自然発生する \mathring{k} は、CB の範疇に含まれない 1 。

1.2 化学構造式

炭素(C) 乱層黒鉛構造

1.3 分類番号

- ① CAS (Chemical Abstracts Service Registry Number) 1333-86-4
- ② 国連番号(国連の基準で評価した危険物番号) 対象外:鉱物系原料で製造した CB は危険物に該当しない。現在日本で流通している CB のほとんどは、鉱物油を原料と しファーネス法で製造された CB であり、危険物に該当しない。(動植物系原料の CB には国連番号 1361 が付与され、危険物に該当するものがある)
- ③ 関税番号 2803 輸出入統計番号 2803.00-000
- ④ 日本産業規格
 - JIS K1469 「電池用アセチレンブラック」
 - JIS K6216-1 「ゴム用カーボンブラック-共通事項-第1部:試料採取方法」
 - JIS K6217-1 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第1部:よう素吸着量の求め方 (滴定法) |
 - JIS K6217-2 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第2部:比表面積の求め方 窒素 吸着法 単点法 |
 - JIS K6217-3 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第3部:比表面積の求め方-CTAB吸着法 |
 - JIS K6217-4 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第4部:オイル吸収量の求め方(圧縮試料を含む)」
 - JIS K6217-5 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第5部:比着色力の求め方」
 - JIS K6217-6 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第6部:ディスク遠心光沈降法による 凝集体分布の求め方」
 - JIS K6217-7 「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第7部:ゴム配合物 多点法窒素 比表面積(NSA)及び統計的厚さ比表面積(STSA)の求め方」
 - JIS K6218-1 「ゴム用カーボンブラック-付 随 的 特 性 第 1 部 : 加 熱 減 量 の 求 め 方 」

- JIS K6218-2 「ゴム用カーボンブラック-付随的特性-第2部:灰分の求め方」
- JIS K6218-3 「ゴム用カーボンブラック-付随的特性-第3部: ふるい残分の求め方」
- JIS K6218-4 「ゴム用カーボンブラック-付随的特性-第4部:トルエン着色透過度の求め方」
- JIS K6218-5 「ゴム用カーボンブラック-付随的特性-第5部:溶媒抽出量の求め方」
- JIS K6219-1 「ゴム用カーボンブラック-造粒粒子の特性-第1部:微粉量の求め方」
- JIS K6219-2 「ゴム用カーボンブラック-造粒粒子の特性-第2部:かさ密度の求め方」
- JIS K6219-3 「ゴム用カーボンブラック-造粒粒子の特性-第3部:造粒粒子の硬さの求め方」
- JIS K6219-4-20 「ゴム用カーボンブラック-造粒粒子の特性-第4部:造粒粒子の大きさの分布の求め方」
- ⑤ RTECS(Registry of Toxic Effects of Chemical Substances = 米国 NIOSH のデータベース) FF5800000
- 6 Color Index C.I.Constitution numbers : C.I.77266 C.I.Generic Name : C.I.Pigment Black 7
- ② CSC (International Chemical Safety Cards = 国際化学物質安全性カード) 0471
- 1.4 化学物質規制法(各国の新規化学物質届出制度、既存化学物質リスト)
 - ① 化審法: CB は元素(C)であり、化学物質に該当しないので対象外である。
 - ② 安衛法: CB は通知対象物質に該当するが(第 57 条-2 別表第 9 No.130)、 法改正で名称等の表示を義務付けられる対象物が別表第 9 に掲げる通知対象 物質まで拡大した為、CB は表示対象物質にも該当する。
 - ③ TSCA (U.S.Toxic Substances Control Act): CB は既存化学物質として記載されている。(1333-86-4)
 - ④ EINEC (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances): CB は既存化学物質として記載されている(215-609-9)
 - ⑤ DSL (Canada Domestic Substances List): CB は既存化学物質として記載されている(1333-86-4)
 - ⑥ AICS (Australian Inventory of Chemicals and Chemical Substances): CB は既存化学物質として記載されている(1333-86-4)
 - PICCS (Philippine Inventory of Chemicals and Chemical Substances): CB は既存化学物質として記載されている(1333-86-4)
 - ® KECI (Korean Existing Chemicals Inventory): CB は既存化学物質として記載されている(KE-04682)
 - ⑨ IECSC (Inventory of Existing Chemical Substances in China): CB は既存化学物質として記載されている(1333-86-4)

- ⑩ NZIoC (New Zealand Inventory of Chemicals) : CB は既存化学物質として記載されている(1333-86-4)
- ⑪ SWISS (Inventory of Notified New Substances in Accordance with the Ordinance on Substances) : CB は既存化学物質として記載されている (1333-86-4)
- ② Taiwan Existing Chemical Substance Nomination: CB は既存化学物質として記載されている(1333-86-4)
- ③ California Proposition 65:発がん性物質として「carbon black(airborne, unbound particles of respirable size 空気中に飛散する吸入可能なサイズのもの)」が加えられた。(2003)

1.5 参考文献

1) カーボンブラック便覧 <第三版> (1995年)、カーボンブラック協会

2.主な物理的性質

2.1 製品形状

粉状および粒状固体である。

2.2 色相

黒色。

2.3 臭気

なし。

2.4 密度

ピクノメータ使用の液体置換法で測定した密度は、 $1,700\sim1,900$ kg/m³である。また粒子製品のかさ密度は、銘柄により異なるが $200\sim700$ kg/m³の範囲にある。

2.5 沸点·融点

3000℃未満では沸騰・溶融しない。

2.6 溶解性

水や油、溶剤には不溶である。

2.7 揮発分

ふた付きルツボ内で、950 \mathbb{C} ・7 分間加熱した場合の揮発減量を揮発分という。ゴム用 CB では一般に 5%以下である。

2.8 比熱

CBの比熱データは乏しい。

2.9 吸湿性

水の CB への吸着量は雰囲気の相対湿度が高いほど多くなる。低湿度では、CB の揮発分と 関係が強く、CB 表面の酸性官能基との化学吸着が見られ、中間の湿度では、比表面積 依存性が強く、高湿度では水分の吸収は、凝集体粒子間の細孔へ水分が凝縮と考えられる。

従って、一般的に比表面積が大きい、すなわち粒子径が小さい銘柄は吸湿性が高い。

3.主な化学的性質

3.1 反応性

CB 単体は安定であるが、表面にヒドロキノン、ラクトン、キノン等の酸素含有官能基が存在しており、重合反応等への影響や触媒作用がある。水との反応性はない。強酸化物質と接触した場合には、反応して発熱する。

3.2 酸化性

他の物質に対する酸化性はない。

3.3 pH

酸化しない一般の CB は、 $pH4\sim11(50g/l$ 水溶液, $20^{\circ}C)$ である。酸化処理した CB は、 $pH2\sim4$ である。

3.4 腐食性

水が共存するとCB中の微量不純物により金属の腐食が促進されることもある。

4.引火性および爆発性

4.1 引火性

情報なし。

4.2 着火性

CB は、以下の理由より可燃性の粉じんであるが、消防法で定める危険物や指定可燃物には該当しない。

CBは、第2類の危険物の確認試験である小ガス炎着火試験(試験方法は、危険物の規制に関する政令第1条の4に示されている)で着火しないため、消防法第2条第7項別表第1に掲げられている危険物第2類(可燃性固体)には該当しない。また、平成2年10月31日付け消防危第105号に消防法で定める指定可燃物にも該当しない。

この事実から、消防法で定める危険物には該当しない。

なお、着火温度は、銘柄及び形状で異なるが、一般には290~520℃である。但し、揮発分の多い銘柄や高酸素濃度下では着火温度が低くなる傾向がみられる。また、約 150℃以上の温度で長時間放置すると蓄熱で着火する場合もある。

4.3 燃焼性

CB の燃焼は、火炎を生じることなく、くすぶりながら進行する。また、燃焼速度は極めて遅い。

4.4 爆発性 1)

粉じん爆発とは、可燃性粉じんと空気の混合物において局所的な燃焼反応体が形成され、これが混合物中を伝播し、圧力の上昇が認められる場合をいう。最大圧力上昇速度から求められた爆発クラスの分類によると、CBは爆発の激しさが弱い粉じんである(クラス 1)。

爆発クラスの分類は次の通りである。

爆発クラス 0	燃焼・爆発性のない粉じん	
1	爆発の激しさが弱い粉じん	
2	爆発の激しい粉じん	
3	爆発の激しさの特に大きい粉じん	

なお、揮発分8%以上のCBは、粉じん爆発に関して注意を要すると言われている2)。

一般的な CB の粉じん爆発特性値は、粉じん層着火温度は 360 \mathbb{C} 以上、最小着火エネルギーは酸素中で $18\sim100$ mJ、爆発下限界濃度は 0.1 kg/m3 以上、爆発限界酸素濃度は 35%以上と言われている。従って、通常 CB は、常温の空気中では着火、粉じん爆発の危険性はないと言える。もし仮に、高酸素濃度下または高温雰囲気下において浮遊状態且つスパーク等の強力な点火源がある場合において、粉じん爆発が生じた場合においても、CB は着火エネルギーが高いこと、燃焼速度が極めて遅く目つ火炎を伴わないこと等の理由から爆発力は非常に弱いと言える 30。

4.4 参考文献

- 1) 粉じん爆発の防止対策 第1版(1996)中央労働災害防止協会
- 2) 米国 National Electric code:Standard 70,Article 500-3 groupF(1987)
- 3) カーボンブラック便覧 <第三版>(1995年)、カーボンブラック協会

5.生体に対する有害性

5.1 発がん性

5.1.1 概要

CB の発がん性は、実験動物への肺吸入による毒性学的研究、ヒトのコホート研究(特定の集団の健康 状態を、長期間にわたり調べ、疾病とその要因を生活習慣や環境との関連から調査する研究)による疫学的 研究が数多く行われている。雌ラット、マウス、ハムスターを使用した動物実験では、吸入による肺過負荷条件 下で、雌ラットのみに肺腫瘍が見られた。CB 工場労働者を対象としたコホート研究では、暴露と肺がんの発 生率に因果関係は見いだせなかった。これらの研究結果に基づき、各評価機関により発がん性が分類され、 公表されている。国際がん研究機関(IARC)では CB の発がん性を、ヒトにおいては十分なエビデンスが無 いとしながらも、雌ラットにおいて発がん性の十分なエビデンスがあるとして、「ヒトに対して発がん性を示す可能 性がある」という2Bに分類した。国際カーボンブラック協会(ICBA)もEU・GHSのルールを支持している。 同協会は、「動物毒性試験で肺腫瘍が見られたのは、非水溶性微粒子を肺に過負荷投与した時に発生する ラット特有の現象である。」ことと、疫学的調査結果をもとに、国連世界調和システム(GHS)及び/あるい はヨーロッパ EU 圏の分類法規(CLP)にて判定すると、CB への発がん性分類は「区分外」(not classified)となる。CB の発がん性評価に関し、各評価機関の分類は以下の様になっている。

UN GHS 及び EU CLP 評価基準に基づく評価

評価基準	評価	
	区分外(not classified) (評価機関:国際カーボンブラック協会(ICBA))	
国連世界調和システム(ルール)	根拠:適切に実施された調査からの疫学的証拠には、カーボンブラックの暴露と	
(UN GHS)	ヒトでの非悪性呼吸器または悪性疾患の有害性との間には、因果関係を示して	
	いない。	
	区分外(not classified)	
欧州連合 物質及び混合物の	(評価機関:カーボンブラックコンソーシアム(CB4REACH))	
公州連合 初貝及び混合物の 分類、ラベル、包装に関する規則	根拠:実験動物における肺過負荷の条件下で示される発がん性が、動物の種	
	に特有な機構によるものであるとき、ヒトへの関連において作用機構上明らかでは	
(EU CLP)	なく、有害であると分類すべきでない。 CLP中の危険物質リストには記載され	
	ていない。	

発がん性評価機関による評価

評価機関	評価結果
国際がん研究機関 (IARC)	総合評価: 2B ヒトに対して発がん性があるかもしれない 評価理由:発がん性に関し、実験動物の研究では十分なエビデンス(証拠)があ
米国産業衛生専門家会議 (ACGIH)	るが、ヒトにおいては、十分なエビデンスが無い。 A3: 動物で発がん性が確認されているが、ヒトへの関連性は知られていない。
日本産業衛生学会	第2群B: 許容濃度等の勧告(2015年度)- 疫学研究からの証拠が限定的であり、動物実験からの証拠が十分でない。または、疫学研究からの証拠はないが、動物実験からの証拠が十分な場合である。
アメリカ合衆国環境保護庁 (EPA)	物質の発がん性を評価するデータベース (IRIS-Integrated Risk Information System) に記載されていない。
米国国家毒性プログラム (NTP)	発がん性物質報告書 (Report on Carcinogens ; RoC)に記載されていない。
米国国立労働安全衛生研究所 (NIOSH)	0.1 重量%以上の多環芳香族炭化水素(Polycyclic aromatic hydrocarbon、PAHs)を含有する CB を「職業性がんを起こす可能性物質のリスト」に収載している。

5.1.2 動物実験(毒性学研究)

5.1.2.1 経口投与

マウスおよびラット 1)に 2 年間にわたって経口投与に関して試験されたが、腫瘍発生率の増加は認められなかった。

5.1.2.2 吸入試験

2年間に及ぶ長期吸入試験では、何匹かのラットは実験によってカーボンブラックの過剰な濃度に暴露され慢性的炎症、肺線維症、および肺腫瘍の結果となった。同様の試験条件下で、他の動物種において腫瘍は観察されていない。ラットが数種の他の難溶性ダスト粒子に曝露された場合、これらの同様の影響が観察される。ラットの吸入試験を実施する多くの研究者は、観察された影響は過剰な濃度に暴露した後のラット肺中の小さなダスト粒子の大量な蓄積に起因すると考えている。これらの蓄積は、ラットの本来のクリアランス機能を塞ぎ、「肺の過負荷」と呼ばれる現象が生じている。この影響は、肺中のダスト粒子の特定の毒性作用の結果ではない。多くの吸入毒性学者は、上記記載のラットの研究で観察された腫瘍反応はラットに特異的であり、ヒトでの曝露に相関しないと考えている。実験用ラットは、直径<1.0マイクロメートルの低溶解性微粒子の継続的な高用量の吸入に対し、肺の感作性が特異的に敏感な種であること科学的な証拠が示している。結果的に肺腫瘍の形成につながる炎症性および線維性反応を含むラットにおいて観察された肺への影響は、例えば、マウスおよびハムスターのような他のげつ歯類において観察されていない。

(1) マウス

濃度 7.4-12.2mg/m³のファーネスブラックに暴露させる吸入試験では、暴露されたグループに体重の減少が見られた、また若干の腫瘍も見られたが、暴露されていないグループ(コントロール)との統計的差異は見られなかった 6 。

(2) ハムスター

高濃度(57-110mg/m³)のファーネスブラックに暴露させる吸入試験が行われたが、喉頭がん、気管支の腫瘍は見られなかった 7 。

(3) ラット

ラットを対象とした CB の吸入暴露試験は、ファーネスブラックを使用して、いくつかの暴露濃度(2.5 – 50mg/m³)、暴露パターンで行われている。これらの試験から以下の結果が導かれ、IARC が CB を発がん性 2B の分類に到る証拠として用いられた。

- Dungworth⁸⁾, Heinrich⁹⁾らは雌のラットを用い、6 mg/m³の濃度で、2 つのグループをそれぞれ、43 週間と86 週間暴露させた。この結果43 週暴露グループは肺腫瘍率が18%で、86 週暴露グループでは8%で、暴露により肺腫瘍発生が増加することが分かった。長期間の方が肺腫瘍率は低かったが、統計上この差異は重要では無いとしている。
- Dungworth⁸⁾、Heinrich⁶⁾らは雌のラットを用い、平均 11.6 mg/m³の濃度で 24 か月暴露させたと

ころ、暴露グループの死亡率は 56% (非暴露グループ(コントロール)は 42%) であった。その後暴露を止め、清浄空気下で 6 か月置かれたが、30 か月目の死亡率は暴露グループで、92%、コントロールは 85%で、暴露グループの死亡率が高くなった。また暴露グループでは 39%に肺腫瘍が発生した。

- Mauderly¹⁰⁾、Nikula⁹⁾は雄、雌のラットを用い、2.5mg/m³と 6.5mg/m³の吸入濃度で、24 か月 (16 時間/日、週 5 日)暴露させる試験を実施した。この結果:
 - ◇ 雄、雌とも暴露により、平均寿命が短縮し、高吸入濃度のグループの方がこの傾向が顕著であった。
- ◆ 雄、雌とも暴露により体重の減少が観察され、22 か月後では、高吸入濃度では雄、雌の減少率は、 それぞれ 14%と 16%減であった。低濃度グループでは雄、雌の減少率は 10%以下であった。
- → 暴露により、肺に進行的に CBの蓄積が起こり、高濃度グループでは雌の肺負荷が 30mg/g で、蓄積量が雄よりも 50%多くなっていた。低濃度グループでも蓄積は発生し、蓄積量は高濃度より低く、また雌の方が大きな蓄積量を示した。
- → ラットの肺の調査から、雌のラットにおいて線腫及び線がんが確認され、肺腫瘍は高濃度グループで 26.7%、低濃度では 7.5%であった。 雄においては統計上意味のある肺腫瘍発生は見られなかった。

5.1.2.3 気管支内投与

雌のラットに生理食塩水中に CB を懸濁させ、気管支内に投与した試験では、各種濃度において、肺腫瘍の発生率の増加が認められた 11)。

5.1.2.4 皮膚接触

オイルに懸濁させたCBを、マウスの皮膚に塗布して試験されたが、皮膚に対する発がん性への影響は認められなかった ¹²⁾。 なお同試験において、CB のベンゼン抽出物の塗布試験では、皮膚腫瘍の発生が認められた。

5.1.2.5 皮下注入

多環芳香族炭化水素(ベンゾ(a)ピレンとその他 6 種類の PAHs)を添加した CB をマウスに皮下注入した試験では、皮下注入したマウスに局所的に腫瘍を発生させた。 PAHs を添加していない CB では腫瘍の発生は認められなかった 13)。

5.1.4 疫学調査

CB 生産工場での肺癌死亡率の疫学調査は、米国、ドイツ、英国の CB 工場労働者に対して行われた。 これらの研究は各機関の発がん性評価で検討され、CB への暴露と肺がんの発生率に因果関係は見いだ せなかったと結論付けられている。

死亡率調査結果

	米国	ドイツ	英国
対象工場	米国の CB18 工場	ドイツ CB1 工場	英国の 5 工場(工場は現在、
			全て閉鎖されている。)
対象者	1935 年から 2003 年の間に就	1976 年から 1998 年の間に就	1951 年から 1996 年の間に就
	業した 5,011 名の労働者(製	業した 1,528 名の労働者が対	業した 1,147 名の労働者が対
	造関係作業者のみ)が対象、う	象	象
	ち6%は女性		
調査期間	労働者に付き、平均 29 年の追	_	_
	跡調査を実施		
調査結果	CB 工場労働者の中で、暴露に	調査対象母集団で肺がん発生	がん発生率の増加が認められた
	よるがん発生率の増加は認めら	増加が認められた(SMR は	が(SMR は 1.73 (61 例、
	れない。	1.83 (50 例、95%CI(注):	95 % CI(注): 1.32,
	SMR(標準化死亡率)は	1.34, 2.39)が、CB への暴露と	2.22))、CB への暴露によるも
	0.85 (127 例、95%CI(注):	の間に因果関係は認められなか	のとは関係付けなかった。
	0.71, 1.00) と算出された。	った。	
説明	初回暴露からの経過時間や暴	調査対象母集団の以前の職場	調査対象母集団で肺がんの発
	露期間との間にいかなる傾向も	での、アスベスト及びその他既知	生増加が認められた
	認められなかった。	発がん性物質への事前暴露が	この調査では、その他要因(喫
		死亡率の増加に貢献したと考え	煙、アスベストへの暴露等以前
		られている。	の勤務地での発がん物質暴
			露)により死亡率が増加したと
			考えられている。

(注): 95% C.I, confidence intervals (信頼区間)

5.1.4.1 UN GHS 及び EU CLP 評価基準に基づく評価

(1) 国連 世界調和システム (UN GHS)

ラットにおいて、CB は「肺過負荷」の条件下で、肺に刺激、細胞増殖、繊維形成、さらには肺腫瘍を発生させたが、この反応は主としてラット、特に雌のラットに現れる種特異的な現象であり、ヒトへの関連は知られていない ³⁾。この研究結果は、UN GHS(Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals – 化学品の分類および表示に関する世界調和システム)による CB のラベル表示にも影響する。UN GHS では、「動物実験で、動物に現れる影響の作用機構が、ヒトの代謝においてそのまま適用するのに疑問がある場合、動物実験よりも低い発がん性分類を採用する。また作用形態または作用機序がヒトに該当しない場合は、その物質が有害であるという分類はしない ¹⁴⁾としてある。CB では、ラットの実験で得られる有害影響の発生機構において、ヒトへの関連性が十分でないため、国際カーボンブラック協会(ICBA)では UN GHS ルールに則り、有害であると分類すべきでないと判断している。

(2) ヨーロッパユニオン (EU CLP)

EU 圏で全ての化学物質の分類と表示に適用される「CLP – 物質及び混合物の分類、ラベル、包装に関する規則 ²²⁾」では、動物実験で、特定臓器への発がん性が認められたとしても、それがその動物の種に特有な機構によるものである時、それをヒトへの有害性を予測する根拠として用い分類しないというルール(CLP Annex I, 3.9.2.8.1. (e))があり、特に「肺過負荷」の条件下の動物実験データはその立場から、CBは発がん性分類の対象外である。カーボンブラックコンソーシアム(CB4REACH)は CLP 規則に則り、発がん性分類において有害であると分類すべきでないと結論し、2009年に CB4REACHコンソーシアムメンバーにより欧州化学品庁に提出、受理されている。

CB は、CLP 規則 ²²⁾中の「List of harmonized classification and labeling of hazardous substances(危険物質リスト)」には含まれない。

5.1.4.2 各機関の発がん性評価結果

(1) 国際がん研究機関(IARC)

世界保健機関(WHO)の外部組織である、国際がん研究機関(IARC) $^{24)}$ は英国 $^{15)}$ 、ドイツ $^{16)}$ 、北米 $^{17)}$ で労働者を対象に行われたとトのがんリスクに関する疫学評価結果(コホート研究調査結果)を評価し、とトにおける CB の発がん性を証拠立てるには不十分であると結論した $^{18)}$ 。しかしながら、CB のラットでの吸入実験研究結果 $^{8)9)19)}$ は発がん性のエビデンスとして十分であるとし、発がん性分類グループ 28 「とトに対して発がん性を示す可能性がある」に分類した(IARC モノグラフーVol 65 1996/Vol 93 2010)。これは 1つの種であっても、異なる 20 2 つ以上の動物実験研究で発がん性が陽性であることが示された場合、このように分類するという IARC の指針に基づく結論である。

IARC の発がん性分類と各グループの物質例

グループ	定義	例
1	ヒトに対して発がん性がある(carcinogenic to	ダイオキシン,アスベスト,紙タバコ,アル
	humans) .	コール飲料, 電離放射線
2A	ヒトに対しておそらく発がん性がある(probably	紫外線照射、クレオソート、ホルムアルデ
	carcinogenic to humans) .	ヒド
2B	ヒトに対して発がん性があるかもしれない(possibly	コーヒー, ゼリーや乳製品の安定剤(カラ
	carcinogenic to humans) .	ゲーニン),わらび,ガソリン
3	ヒトに対する発がん性については分類できない	カフェイン, お茶, コレステロール
	(cannot be classified as to carcinogenicity in	
	humans) .	
4	ヒトに対しておそらく発がん性がない(probably not	カプロラクタム
	carcinogenic to humans) .	

(2) 米国産業衛生専門家会議(ACGIH)²⁰⁾

ACGIH は CB の発がん性に関し、ラットによる吸入毒性試験では陽性であったが、これは「肺過負荷」状況にさらされた結果であり、ヒトの肺がん性へ関連付けるには不十分という Mauderly⁵⁾の見解を支持した。さらに、英国 $^{15)}$ 、ドイツ $^{16)}$ 、北米 $^{17)}$ での労働者を対象に行った「コホート」研究の疫学調査結果において、CB への暴露と発がん性の因果関係が見られなかったことから,ACGIH は、発がん性分類 A3「動物に対し発がん性物質であるが、ヒトとの関連は分かっていない」としている。 $^{21)}$

(3) 日本産業衛生学会

日本産業衛生学会は、国際がん研究機関(IARC)の発がん性分類を検討し、発がん物質表を定めている。 この中で CB は「第2群B-疫学研究からの証拠が限定的であり、動物実験からの証拠が十分でない、または、疫学研究からの証拠はないが、動物実験からの証拠が十分である。」に分類される。

(4) 米国 環境保護庁 (EPA: Environmental Protection Agency)

EPA は物質の発がん性分類を行っているが、CB は含まれておらず、また EPA の IRIS システム(Integrated Risk Information System – ヒトが環境中で暴露され悪影響を及ぼす化学物質のリスト)に含まれない。

(5) 米国 国家毒性プログラムー(NTP:National Toxicology Program)
NTP は、発がん性物質を RoC(Report on Carcinogens)²³⁾で公開するが、CB はそのリストには含まれな

(6) 米国国立労働安全衛生研究所(NIOSH)

NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) は職業性がんを起こす可能性物質のリストを公開し、0.1 重量%以上の PAHs を含有する CB がそのリストに入っている。

5.1.5 CB 抽出物

い。

CB 中に含有される有機溶剤可溶分(CB 抽出物)は、IARC を始め、すべての機関で発がん性の認められた PAHs を含んでいる ²⁵⁾。溶媒抽出可能な PAHs 成分は、製造工程、所望の製品仕様、及びトルエン着色透過度や溶媒抽出量を測定する試験など多数の要因における影響を受けます。よって CB 抽出物に暴露する機会が生じないよう留意しなければならない。

5.2 がん以外の毒性

5.2.1 呼吸器系への作用

CB は他の低溶解性、低毒性の一般的粉じんと同様の作用を示す。過去の疫学調査によれば、高濃度・ 長時間の暴露で肺への蓄積量が増加し、その結果次のような症状が報告されている ²⁶⁾。

- ① 肺内に蓄積された異物(CB等)の体外へ排出される期間の長期化
- ② 肺活量等の機能の低下及びじん肺
- ③ せき、たんを伴う気管支疾患の増加

5.2.2 皮膚への作用

CB に、皮膚感さ性は報告されていない。動物実験における皮膚刺激性についても水腫、紅斑は報告されておらず、皮膚への刺激は無い。長期にわたる接触では皮膚の乾燥伴を伴うことがある。

5.3 許容濃度等

5.3.1 日本

- ① 管理濃度(厚生労働省告示 369 号平成 16 年(2004) 10 月 1 日、改正厚生労働省告示 437 号 平成 19 年(2007)12 月 27 日) CB は遊離けい酸含有率ゼロなので 3.0 mg/m³
- ② 日本産業衛生学会勧告値 2021 年 5 月 18 日 CB は第 2 種粉じんに該当し、吸入性粉じん 1 mg/m³、総粉じん 4 mg/m³

5.3.2 米国

① ACGIH(産業衛生専門家会議)許容濃度勧告値(時間加重平均)

TLV-TWA 3.0 mg/m³ (吸引性粉じん)

(TLV: Threshold Limit Value TWA: Time Weighted Average)

② OSHA(労働安全衛生局)許容暴露限界値(時間加重平均)

PEL-TWA 3.5 mg/m³

(PEL: Permissible Exposure Limit)

③ NIOSH(国立労働安全衛牛研究所)暴露限界勧告値(時間加重平均)

REL-TWA 3.5 mg/m³

(REL: Recommended Exposure Limit)

NIOSH では浮遊粉じんとしての CB 中の PAHs 含有量が 0.1%を超える場合には、空気中の PAHs の測定が必要であると推奨しており、シクロヘキサン抽出成分としての測定において、空気中の PAHs の暴露限界は $0.1~\text{mg/m}^3$ (REL)と推奨している。

5.3.3 その他各国

オーストラリア : 3.0 mg/m³, 時間荷重平均 TWA 吸入粉じん

ベルギー : 3.6 mg/m³, TWA
 ブラジル : 3.5 mg/m³, TWA

カナダ(オンタリオ州): 3.0 mg/m³, TWA 吸入粉じん

中国 : 4.0 mg/m³, TWA; 8.0 mg/m³, 短時間暴露限度(STEL-通常 15 分間の

時間荷重平均濃度)

コロンビア : 3.0 mg/m³, TWA 吸入粉じん

チェコ : 2.0 mg/m³, TWA

フィンランド: 3.5 mg/m³, TWA; 7.0 mg/m³, STEL フランス - 国立安全衛生研究所: 3.5 mg/m³, 暴露平均濃度

ドイツ - TRGS 900 : 3.0 mg/m³, 時間荷重平均 吸引域粉じん; 10.0 mg/m³,

時間荷重平均 吸入粉じん

ドイツ – AGW : 1.5 mg/m³, TWA 吸引域粉じん; 4.0 mg/m³, TWA 吸入粉じん

香港 : 3.5 mg/m³, TWA インドネシア : 3.5 mg/m³, TWA

アイルランド : 3.5 mg/m³, TWA; 7.0 mg/m³, STEL

イタリア: 3.0 mg/m³, TWA 吸入粉じん韓国: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均マレーシア: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均

オランダ - 最高許容濃度 : 3.5 mg/m³, 時間荷重平均 吸入粉じん

/ルウェ-: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均

スペイン : 3.5 mg/m³, 時間荷重平均(表示限界値)

スウェーデン : 3.0 mg/m³, 時間荷重平均

イギリス - 職場暴露許容濃度 :3.5 mg/m³, 時間荷重平均 吸入粉じん; 7.0 mg/m³,

短時間暴露限度(通常 15 分間の時間荷重平均濃度) 吸入粉じん

5.4 参考文献

1) Pence BC, Buddingh F (1985). The effect of carbon black ingestion on 1,2-dimethylhydrazineinduced colon carcinogenesis in rats and mice. Toxicol Lett, 25:273.277 doi:10.1016/0378- 4274(85)90207-3. PMID:4012805

- 2) Mauderly JL. Lung Overload: The Dilemma and Opportunities for Resolution. Inhal. Toxicol. 8:1-28 (1996)
- 3) ILSI Risk Science Institute Workshop: The Relevance of the Rat Lung Response to Particle Overload for Human Risk Assessment. Inhala. Toxicol. 12:1-17 (2000).)
- 4) Nikula KJ, Avila KJ, Griffith, WC, Mauderly JL. Lung Tissue Responses and Sites of Particle Retention Differ Between Rats and Cynomolgus Monkeys Exposed Chronically to Diesel and Coal Dust. Fundam. Appl.Toxicol. 37:37-53 (1997)
- 5) Mauderly JL; Relevance of particle-induced rat lung tumors for assessing lung carcinogenic hazard and human lung cancer risk. Environ Health Perspectr 105 (Supp 5):1337-46 (1997))
- 6) Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellman, B., Koch, W., and Levsen, K. (1995). Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide. Inhal. Toxicol. 7:533-556
- 7) Snow JB Jr (1970). Carbon black inhalation into the larynx and trachea. Laryngoscope, 80:267–287 doi:10.1288/00005537-197002000-00012. PMID:5416460

- 8) Heinrich U (1994). Carcinogenic effect of solid particles. In: Mohr U, Dungworth DL, Mauderly JL, Oberdörster G, eds, Toxic and Carcinogenic Effects of Solid Particles in the Respiratory Tract, Washington DC, ILSI Press, pp. 57–73.
- 9) Nikula KJ, Snipes MB, Barr EB et al. (1995). Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. Fundam Appl Toxicol, 25:80–94 doi:10.1006/faat.1995.1042. PMID:7541380
- 10) Mauderly JL, Snipes MB, Barr EB et al. (1994) Pulmonary Toxicity of Inhaled Diesel Exhaust and Carbon Black in Chronically Exposed Rats. Part I: Neoplastic and Nonneoplastic Lesions (HEI Research Report Number 68), Cambridge, MA, Health Effects Institute.
- 11) Pott & Roller., Heinrich., Dasenbyock et al: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Page 116-118 Intratracheal administration
- 12) Nau CA, Neal J, Stembridge VA (1958). A study of the physiological effects of carbon black. II. Skin contact. AMA Arch Ind Health, 18:511–520. PMID:13593888
- 13) Steiner PE (1954). The conditional biological activity of the carcinogens in carbon blacks, and its elimination. Cancer Res, 14:103–110. PMID:13126943
- 14) Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) 4th Revised Edition 1.3.2.4.9.4
- 15) Sorahan T, Hamilton L, van Tongeren M, Gardiner K, Harrington JM (2001). A cohort mortality study of U.K. carbon black workers 1951-96. Am. J. Ind. Med. 39(2),158-170.)
- 16) Wellmann J, Weiland SK, Neiteler G, Klein G, Straif K (2006). Cancer mortality in German carbon black workers 1976-1998. Occupational and Environmental Medicine 63(8):513-521.
 - Morfeld P, Büchte SF, Wellmann J, McCunney RJ, Piekarski C (2006a). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Cox Regression Analysis of a Cohort From a German Carbon Black Production Plant. J. Occup. Environ. Med. 48, 1230–1241. Morfeld P, Büchte SF, McCunney RJ, Piekarski C (2006b). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Uncertainties of SMR Analyses in a Cohort Study at a German Carbon Black Production Plant. J. Occup. Environ. Med. 48, 1253–1264. Buechte SF, Morferld P, Wellmann J, Bolm-Audorff U, McCunney RJ, Piekarski C (2006). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: A Nested Case–Control Study at a German Carbon Black Production Plant. J. Occup. Environ Med 48(12), 1242–1252.
- 17) Dell LD, Mundt KA, Luippold RS, Nunes AP, Cohen L, Burch MT, Heidenreich MJ, Bachand AM (2006). A Cohort Mortality Study of Employees in the U.S. Carbon Black Industry. J. Occup. Environ. Med. 48(12), 1219–1229

- 18) Baan R, Straif K, Grosse Y, Secretan B, El Ghissassi F, Cogliano V (2006). Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc. Lancet Oncol 7(4), 295-296.
- 19) Dungworth DL, Mohr U, Heinrich U et al. (1994). Pathologic effects of inhaled particles in rat lungs: associations between inflammatory and neoplastic processes. In: Mohr U, Dungworth DL, Mauderly JL, Oberdörster G, eds, Toxic and Carcinogenic Effects of Solid Particles in the Respiratory Tract, Washington DC, ILSI Press, pp. 75–98.
- 20) American Conference of Governmental Industrial Hygienists
- 21) Carbon Black TLV®, ACGIH 2011
- 22) Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures
- 23) Report on Carcinogens (12th Edition 2011) –U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service National Toxicology Program
- 24) International Agency for Research of Cancer
- 25) IARC: *ibid*., 65, 159-164(1996)
- 26) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans vol 65,210-214 (1996)

6.取扱い上の注意

6.1 設備の密閉化、集じん装置、排気装置等

CB の輸送、貯蔵、使用等の取扱い上の設備は極力密閉構造とする。容器や配管等も外に漏れないものを用い、点検孔、マンホールなど開放される部分もシールで密閉する。CB の袋詰め、解袋等の発じん作業には局所排気装置を用い、発生した粉じんは発生源にて除去する。また屋内作業場において浮遊粉じん濃度を極力下げるため全体換気装置を設ける。必要に応じて隔離、密閉化、湿潤化等の粉じん発生防止策を講じる。

6.2 保管条件

火気厳禁。直射日光下での保管および硝酸塩等の強酸化剤との接触は避ける。CB を多量に保管または取扱う場所においては、着火源となる火花、アーク等を発する機械および火気を使用してはならない。

6.3 電気計装設備

可燃性の粉じんが存在する場合、爆発または火災を防止するため、通風、換気、除じんの措置を講じる。さらに工場電気設備の防爆指針によれば、電気機器はすべて粉じん防爆構造品の使用を促しているが(労働安全衛生規則第261条、281条)、CBの場合もその導電性による電気設備の絶縁劣化への対策として安全増防爆タイプのシール性を重視した電気機器が推奨される。なお電気計装設備の配電盤・計器盤等の内部は正圧とするのが好ましい。

6.4 漏れたときの処置

周囲への漏出を防止し、速やかに回収する。漏出した CB を掃除する場合、乾いた状態でほうき等によって掃くことは極力避ける。集じん装置や掃除機で吸引するか、または霧状水を散水して汚泥化する等の方法で処理する。水を使う場合、少量の洗剤またはアルコールを添加したものを用いるとよい。

7.消火方法

燃焼速度は非常に遅く、くすぶりながら燃焼する。この為、着火部分を大きく慎重に取り除き、適切に処理した後、炭酸ガス・窒素ガス・泡消火剤などで空気を遮断し、霧状水で消火・冷却する。棒状水を着火部分に注水すると火の粉が飛散し、危険である。消火の確認は容易ではないので、着火部分が十分に冷却するまで注水する。また消火作業では燃焼ガス中に一酸化炭素、二酸化炭素が含まれるので、酸欠および一酸化炭素中毒に対する注意が必要であり、室内等ではボンベ式空気呼吸器を使用する。

8.衛生上の注意

8.1 応急処置

- ① 眼に入った場合:清水で約15分でいねいに洗う。眼のふちに付着した場合はクレンジングクリームを塗り、柔らかい布で拭き取る。快癒しない場合は医師の診断を受ける。
- ② 吸入した場合:水でうがいし、口の中をよく洗う。大量の場合は被災者を新鮮な空気中に移す。快癒しない場合は医師の診断を受ける。
- ③ 飲み込んだ場合:水でうがいし、口の中をよく洗う。体内に摂取されたものは自然に排泄される。快癒しない場合は医師の診断を受ける。
- ④ 皮膚に付着した場合:石鹸でよく洗い落とす。汚れ落ちが悪い場合はクレンジングクリームを 塗り、柔らかい布で拭き取る。快癒しない場合は医師の診断を受ける。

8.2 粉じん作業

労働安全衛生法粉じん障害防止規則およびじん肺法の規制内容(11.1 項参照)を遵守する。

8.3 作業場の粉じん測定

労働安全衛生法(法 65 条、施行令第 21 条および粉じん則第 25 条)に定める粉じん作業場に該当する場所においては、定期的に作業環境中の粉じん濃度を測定し、その結果の評価については法 65 条(労働省告示 79 号昭和 63 年(1988)9 月 1 日、厚生労働省告示 192 号 2001 年 4 月 27 日改正)に基づき行わなければならない。測定に際しては有資格者の立ち会いが必要であり、測定方法は粉じん則第 26 条(労働省告示 46 号昭和51年(1976)4月22日、厚生労働省告示 191号2001年4月27日改正)に定められている。

8.4 酸欠および一酸化炭素中毒の防止

CB タンク内で作業を行う場合には酸素欠乏(酸素濃度 18%未満)および一酸化炭素中毒防止のために、酸素濃度の測定や一酸化炭素検知が必要であり、必要ならボンベ式空気呼吸器やエアラインマスクを使用する。

8.5 保護具の着用

厚生労働省通達「ナノマテリアルばく露防止等のための予防的対応(基発第 0331013 号、平成 21 年(2009)3 月 31 日発出)に沿い、労働者に、有効な呼吸保護具を着用させること。なお、有効な保護具とは、送気マスク等給気式呼吸用保護具、粒子補集効率が99.9%以上の防じんマスク又は粒子捕集効率が99.97%以上の面体型又はルーズフィット形の電動ファン付き呼吸用保護具であって、電動ファンの性能区分が大風量形の形状であること。

なお、防じんマスク及び電動ファン付き呼吸用保護具については国家検定に合格したものを使用することが規定されている。

目や皮膚へのばく露を避けるため防じんメガネ、ビニールまたはゴム手袋を着用する。

8.6 作業環境の向上

8.6.1 設備関係

- ① CB 取り扱い作業場の床面は隅々まで水洗いできるレイアウトとする。
- ② CB 取り扱い作業場とクリーンエリアとは分離する。(エアカーテン、水マット、手洗い場)
- ③ CB 取り扱い作業場には全体換気設備および/または局所排気設備を設ける。
- ④ 粉じん取り扱い設備は密閉構造とし、可能なら室内は負圧とする。
- ⑤ 使用済みの紙袋、フレコン等 CBの付着したものは置き場所を定め、密閉容器に収納する。

8.6.2 日常管理

- ① CB 取り扱い作業場は毎日清掃する。
- ② CB で汚れた衣服や保護具等はこまめに交換し、常に清潔なものを使用する。
- ③ CBで汚れた道具、容器等を床面上に直接置かないで台の上などに置く。
- ④ 床面上の CB は集じん機で吸い取るか水洗する。 乾いた状態ではほうき等で掃かない。
- ⑤ CB 取り扱い作業場から他のクリーンエリアに立ち入るところでは、汚れた靴底の洗浄設備を設置するか靴カバーを着用する。

9.廃棄上の注意

産業廃棄物の処理及び清掃に関する法律(法第 137 号昭和 45 年(1970)12 月 25 日、法第 58 号平成 27 年(2015)7 月 17 日改正、法第 61 号平成 29 年(2017)6 月 16 日改正)

- 10.商品の用途、出荷容器および自主規制
- 10.1 用途(カッコ内の数字は2020年内訳)
- ①ゴム補強用(93%) タイヤ、ベルト、ホースその他のゴム製品の補強剤
- ②非ゴム用 (7%) プラスチック、インク、塗料等の顔料及び乾電池、導電性材料など

10.2 出荷容器

- ①専用容器付(バルク)トラックによるバラ積み輸送
- ②フレキシブル・コンテナ
- ③クラフト紙 2~3 層袋およびプラスチック袋
- 10.3 自主規制 ポリオレフィン等衛生協議会、塩ビ食品衛生協議会の自主基準維持管理業務と確認証明業務は、一般社団法人化学研究評価機構(JCII)食品接触安全センターに継承された。

次の業界では、CBについて以下の自主規制を設けている。

業界	自 主 規 制	記 載 内 容
5 一般社団法人	PL (ポリオレフィン等	チャンネル法によるもの、または下記の規格を満
化学研究評価機	合成樹脂製食品容	たすもの
構(JCII)食品	器包装に関する自主	トルエン抽出物 0.1%以下
接触安全センター	基準)	ベンツ(a)ピレン含有量 0.25mg/kg 以下
	(2017年版)	添加量 2.5%以下
	PL(塩化ビニル樹脂	カーボンブラックはポジティブリストに「 使 用 しうる
	製品等の食品衛生に	添加物」として収監されている。
	係る自主規格)	
	(2017年)	
印刷インキ工業会	NL	記載なし
	(2012年6月)	
日本接着剤工業	NL	記載なし
会	(2009年4月)	
軟包装衛生協議	食品および医薬品に	ポリオレフィン等衛生協議会および塩ビ食品衛
会	関する PL	生協議会のPLを記載。印刷インキ工業会お
		よび日本接着剤工業会のNLを記載

日本ゴム協会	ゴム製食品容器具及	11-5 充填剤
	び容器包装等に関す	カーボンブラックは製品重量の 50.0%を超えて
	る PL(2002 年 9 月)	はならない。ただしファーネスブラックについては牛
		乳または食用油に接触している製品重量の
		10.0%を超えてはならない。

PL (ポジティブリスト): 使ってもよい物質のリスト

NL (ネガティブリスト): 使ってはならない物質のリスト

11.主な適用法規

11.1 労働安全衛生法

(1) CB は通知対象物質に該当するが(第 57 条-2 施行令第 18 条-2 別表第 9 No.130)、法改正で名称等の表示を義務付けられる対象物が別表第 9 に掲げる通知対象物質まで拡大した為、CB は表示対象物質にも該当する。(労働安全衛生法 平成 26年(2014)法律 82号 平成 28年(2016)6月1日施行、同施行令 平成 27年(2015)政令第 250号平成 28年(2016)6月1日施行)平成 30年(2018)7月25日法律第78号による改正、令和二年(2020)4月22日政令第148号による改正名称を通知すべき有害物を使用する職場では SDS(Safety Data Sheet)を常時作業場に掲示または備え付け周知すること。

カーボンブラック自体とカーボンブラックを 0.1%以上含む粉体・液体製品が表示対象となる。 (ゴム製品・ゴムマスターバッチのような固体形状の含有製品は除外)

また、CB はラベル表示物質に該当する。(厚生労働省告示第 619 号、平成 26 年 (2014)3月 24日改正)

同別表第9: No.130 カーボンブラック。

なお、同法は国連勧告「化学品の分類及び表示に関する世界調和システム(GHS)を踏まえ、表示・文書交付制度を改善している。

(2) 粉じんの障害防止規則(CBは炭素原料に含まれる-厚生労働省確認済み) 休憩設備のほか作業内容により次の措置を講じなければならない。(第2条特定粉じん作業、第10条除じん装置の設置、第17条局所排気装置の定期的自主検査、第25条作業環境測定を行うべき屋内作業場、第26条粉じん濃度の測定等、第27条呼吸用保護具の使用)

作業内容	実施内容
特定粉じん作業	密閉する設備、局所排気装置、
	湿潤な状態に保つための設備、プ
	ッシュプル型 換 気 装 置 のいずれかの
	措置またはこれと同等の措置
	作業環境測定および評価
呼吸用保護具を使	全体換気装置 呼吸用保護具
用すべき作業	
その他の粉じん作業	全体換気装置

- ① 粉じん作業に該当するもの(規則第2条第1項)
 - · 別表第1第8号

炭素原料を動力により破砕し、粉砕し、またはふるいわける場所における作業

· 別表第1第9号

炭素原料を乾燥し、袋詰めし、積み込みし、または積み卸す場所における作業

·別表第1第11号

炭素原料を混合し、混入する場所における作業

- ② 特定粉じん発生源 (規則第2条第2項)
 - · 別表第2第8号

屋内の、炭素原料を動力により破砕し、粉砕し、またはふるいわける箇所

·別表第2第9号

屋内の、炭素原料を袋詰めする箇所

· 別表第2第10号

屋内の、炭素原料を混合し、混入、又は散布する箇所

③ 特定粉じん作業 (規則第2条第3項)

上記②の特定粉じん発生源における作業

- ④ 呼吸用保護具を使用すべき作業 (規則第27条第1項)
 - · 別表第3第8号

炭素原料もしくは炭素製品を乾燥するため乾燥設備の内部へ立ち入る作業、または屋内において積み込みもしくは積み卸す作業。

11.2 じん肺法

健康管理の対象となる粉じん作業(施行規則第2条)

- ① 施行規則別表第8号 粉じん障害防止規則別表第1第8号と同じ作業
- ② 施行規則別表第9号 同上

第1第9号と同じ作業

③ 施行規則別表第 11 号 – 同上

第1第11号と同じ作業

11.3 大気汚染防止法

CB を使用するゴムおよびプラスチック成形設備等はばい煙発生施設に該当しない。CB のふるい分け、運搬等取り扱い施設は粉じん発生施設に該当するものもある。

11.4 水質汚濁防止法

排出水は、排出基準に適合しなければならない。

なお、排水中の CB は「浮遊物質量」(SS: Suspended Solid)などとして測定されるが、 具体的には各都道府県の条例による。

11.5 消防法

対象外。危険物にも指定可燃物にも該当しない。(消防法第 2 条第 7 項別表平成 24年(2012)6月 27日改正、消防危第 105号 1990年 10月)

11.6 毒物 および劇物 取締法

対象外。

11.7 危険物船舶運送及び貯蔵規則(危規則)¹⁾

国際海事機関(IMO)の International Maritime Dangerous Goods Code(IMDGコード)によると「鉱物系原料から製造した CB は不活性炭素であり、危険物ではない」との記載があり、本規則には該当しない運用が実施されている。また航空機による輸送も同様である。なお動物系および植物系の原料から製造した CB (ボーンブラック、ベジタブルブラック等)のうち自己発熱性を有するもの(国連番号 1361、英語名「CARBON, animal or vegetable origin」、日本語名「炭素(動物又は植物から製造された粉状又は粒状の不活性炭素であって、自己発熱性を有するものに限る)」)は等級 4.2(「可燃性物質類」の「自然発火性物質」)、容器等級 II あるいは III に分類されている。(「船舶による危険物の運送基準等を定める告示」の別表 1)

船舶による危険物の運送基準等を定める告示(危告示) 別表第 1 に国連番号 1361 として炭素 (動物又は植物から製造された粉状又は粒状の不活性炭素であって、自己発熱性を有するものに限る) が可燃性物質類、自然発火性物質として記載されているが、備考10 に国連番号に割り当てられる特別規定(SP925)が記載されており、カーボンブラック(鉱物から製造されたもので不活性のものに限る) は非該当であることが明記されている。

11.8 国連番号(UN No.)

鉱物系原料で製造した CB は、危険物に該当せず、国連番号はない。現在日本で流通している CB のほとんどは、鉱物油を原料としファーネス法で製造された CB である。

動植物系原料の CB には危険物に該当するものがあり、国連番号 1361 (「CARBON, animal or vegetable origin」) が付与されている 2)。

11.9 輸出貿易管理令

CBは、別表第1の1~15項に対しては非該当。別表第1の16項(キャッチオール規制)は該当。 (平成24年(2012)9月1日改正、公布、平成24年(2012)9月19日施行)

11.10 薬機法

昭和 42 年(1967)の厚生省告示第 321 号の別表に、化粧品原料として定められた品質の C B の使用が認められていたが、この基準は平成 13 年(2001)3 月 31 日限りで廃止された。これに代わる新しい告示(平成 12 年(2000)9 月 29 日厚生省告示第 331 号)には C B は記載されていない。

しかし CB を化粧品原料として検討する場合には、新告示の趣旨を理解した上で、化粧品製造者の責任において判断する必要があると考えられる。

医薬部外品としては平成 18年(2006)3月 31日薬食発第 0331030号にて医薬部外品としてカーボンブラックの規格(鉛:5ppm以下、ヒ素:5ppm以下、水可溶物:0.5%以下、乾燥減量:5.0%以下、強熱残分:0.5%以下)が決められ、平成 19年(2007)9月 4日薬食発第 0904002号にてベンゾ(a)ピレン:5ppb以下が追加された。医薬部外品原料規則 2006(追補)に記載されている。

11.11 FDA(米国食品医薬局)

FDA による規制は CFR (Code of Federal Register) Title21 – Food and Drugs (2002.4.1 現在) に、ポジティブリストとして次のように記載されている。

- ① FDA は、公衆の健康を保護するため、チャンネルブラックを食品、医薬品、化粧品中に使用できるリストから削除した(§81. 10)
- ② 間接食品添加剤としてチャンネルブラックのみ使用が認可されているもの
 - §175. 105 接着剤
 - §176. 170 水性及び脂肪性食品に接触する紙及びボール紙 (着色剤としてのみ使用可)
 - §177. 1650 ポリスルフィドーポリエポキシ樹脂
 - §177. 2400 パーフルオローカーボン加硫ゴム(15phr 以下)
 - §177. 2410 フェノール樹脂成型品
- ③ 間接食品添加剤としてチャンネルブラックとファーネスブラックの使用が認められているのも §177. 2600 繰り返し使用されるゴム製品(チャンネルブラックは 50%以下、ファーネス ブラックは 10%以下)
 - §178. 3297 ポリマー着色剤(天然ガス原料のチャンネルブラック)(高純度ファーネスブラック*の場合は 2.5 重量%以下)
- * 本文書に規定された方法で測定した ²⁷⁾ PAHs 含有量が 0.5ppm 以下でかつベンゾ(a) ピレンの含有量が 5.0ppb 以下のもの。

27) A Method entitled "Determination of PAH Content of Carbon Black," dated July 8, 1994, as developed by the Cabot Corp., which is incorporated by reference in accordance with 5 U.S.C. 552(a) and 1 CFR part 51.

11.12 EU

欧州プラスチック施行規則 PIM(NO 10/2011)のポジティブリストには一次粒子 径、アグリゲートサイズ、アグロメレートサイズ、トルエン抽出量、シクロヘキサン抽出液 UV 吸光度、ベンゾ(a)ピレン量について制限された CB が収載されている。

11.13 フランス

ナノ物質に関する年次報告制度(2012 年 8 月省令公布、2013 年 1 月に発効)制定され、フランス国内にて年間 100g 以上のナノ物質を製造、輸入、流通させる者は、製品に用いているナノ物質についての情報を翌年 5 月までに提出することを義務付けられた。2011 年に発表された EU におけるナノ物質の公式定義は、「自然若しくは偶然にできた又は製造された物質であって、非結合状態若しくはアグリゲート又はアグロメレートの粒子であり、個数濃度のサイズ分布で 50%以上の粒子について、1 つ以上の外径寸法が 1 nm から100 nm のサイズ範囲である粒子を含有するもの」であり、ほとんどの CB が該当する。

11.14 参考文献

- 1) 危険物船舶運送及び貯蔵規則 13 訂版(2007) 国土交通省海事局検査測度課 海文堂
- 2) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods Seventeenth revised edition (2011) UNITED NATIONS

カーボンブラック取扱安全指針

第一版	1982年 3月
第二版	1993年 3月
第三版	1996年 11月
第四版	2003年 9月
第五版	2009年 3月
第六版	2013年 9月
第七版	2016年 10月
第八版	2022年 3月

第八版作成環境技術委員

委員長	旭カーボン(株)	西 脇 勝 也
委員	キャボットジャパン(株)	中田亘
委員	東海カーボン(株)	久保田 雄基
委員	日 鉄カーボン(株)	鈴 木 剛 司
委員	三菱ケミカル(株)	吾妻誉正
事務局	カーボンブラック協会	金井孝陽(文責)

〒107-0051 東京都港区元赤坂1-5-26 東部ビル 5階

Tel; 03-5786-3015、Fax; 03-3478-3016

E-mail: cba@cba-c.jp

カーホンブラックについて

カーボンブラック協会 (2009年9月1日)

1.物質の説明カーボンブラック

(管理された条件下で作られた煤)

外観 黒色ビード(1mm程度)(製品の95%以上)



又は粉末状

ビード形状

2.用途

カーホ'ンフ'ラック

ゴム補強材

黒色着色剤

導電付与材等

ス等材料

黒色インキ

黒色塗料

樹脂混錬物 電気製品ケ

電子部品

高温保温材

タイヤ 電気部品

その他ゴム製品

印刷物

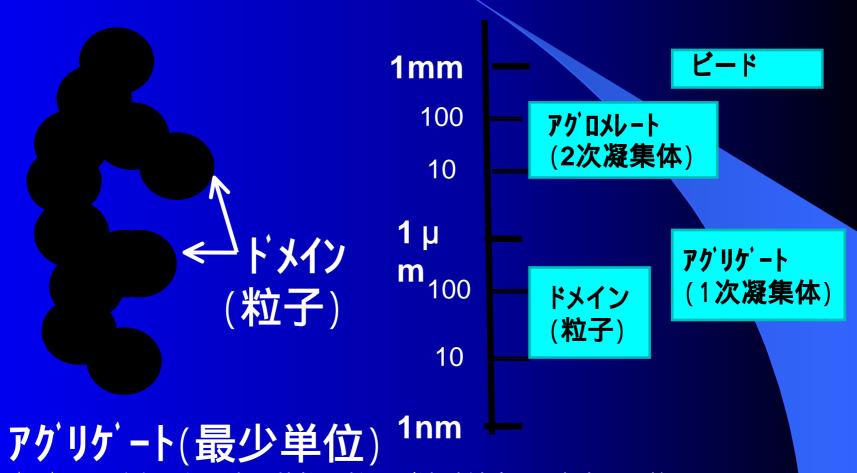
新聞

構造体着色

3.物質の性状

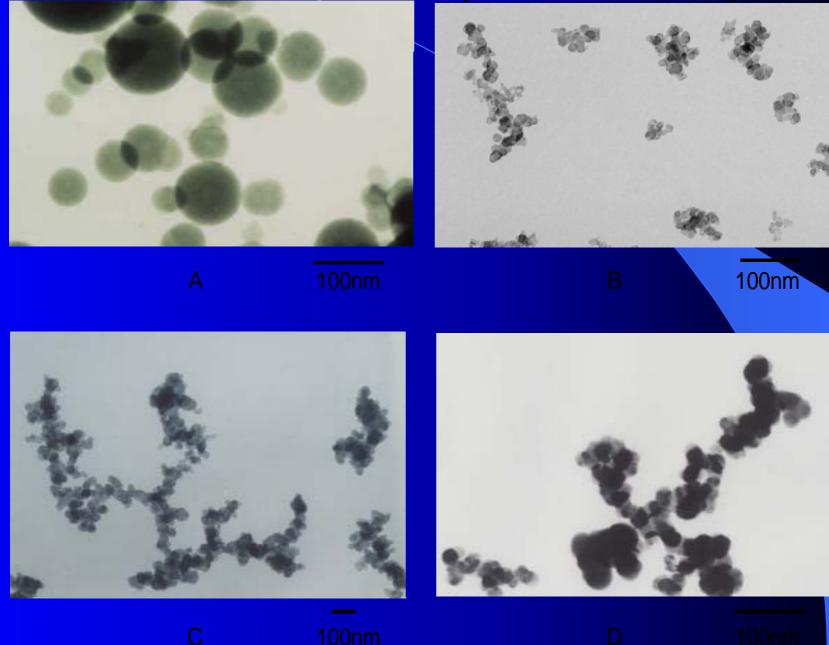
- · 構造:乱層黒鉛(6環·5環層)構造
- · 密度:1700~1900kg/m³(液体置換法)
- ・カサ密度: 200 ~ 700kg/m³
- · 比表面積:5~500m³/g
- 沸点融点:3000度以上
- 電気伝導率 · 熱伝導率 : 良電気 · 熱伝導性
- ・溶解性:水,油及び溶剤に不溶
- 耐食性:高耐食性

4.構造(アグリケートを最小単位とする構造)



注)アグリケートは反応過程で液晶状態の粒子が溶融結合して出来た骨格に、更に 炭化水素が結合し、その後炭化して生成すると考えられている。

アグリケート写真(ABCDは品種)



アグロルート(2次凝集体)

・アグロメレートはアグリゲートがVan Der Waales力や単なる集合,付着,絡み合いなどによって生じる2次凝集体である。通常数十ミクロンから数百ミクロンの大きさと考えられている。

製品工程でもビード形成前にはアグロルートの形態で存在すると考えられる。市販されている粉末状カーボンブラックもこのアグロルート形体であると考えられる。

ピード

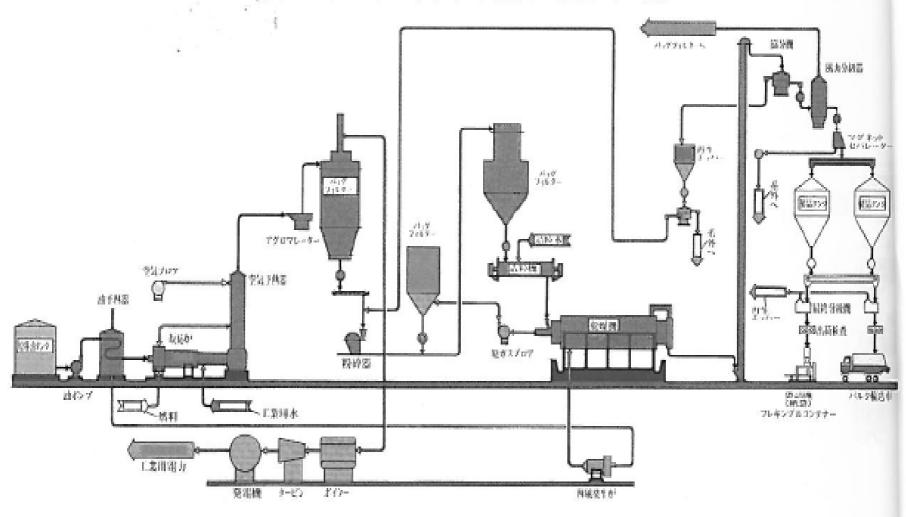
発塵防止のためカーボンブラックを固めたものをいう。現在市販されている製品のほとんどはビード形状で出荷される。

ビードの製造方法には水を加えて作る

湿式方と水を加えずに作る乾式法があるが湿式方が大半である。湿式方で作ったビードも後の工程で水分を完全に飛ばして乾燥状態で出荷される。

5.製造工程の一例

G表 ファーネスブラック製造工程図 (一例)



6. 出荷時の梱包状況

バルクトラック輸送: 大口需要家向け。需要家のタンクに直接投入(出荷の7~8割)フレコンバック: 500~1000kg投入可能なフレコンバック(ゴムラインニング)で出荷紙袋: 紙袋は、紙が数層になっており,粉塵が外部に流失しない構造になっている。内容量20kgのものが大半である。

<u>顧客に対しては、「MSDS」及び「取扱安全指針」を配布して安全上の注意を徹底さ</u>せている。



図10.5 カーボンブラック用バルクトラック



図10.1 カーボンブラック紙袋詰品 (20kgクラフト紙袋詰)



図10.2 カーボンブラック樹脂袋結品 (10kgポリエチレン袋詰)



図10.3 カーボンブラック フレキシブル コンテナーバッグ詰品



図10.4 カーボンブラック フレキシブル コンテナーバッグトラック積み

別紙3 カーボンブラック粒子径 (ドメイン) 分布 <カーボンブラック便覧第三版 P. 8>

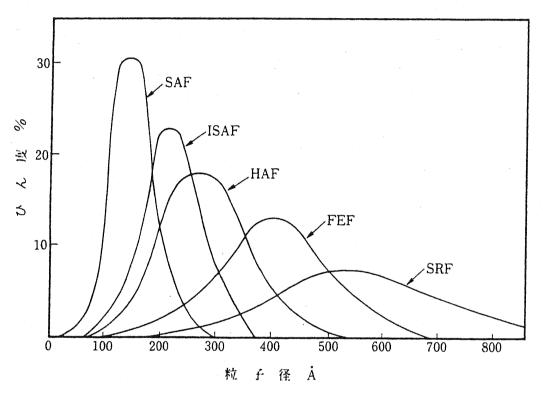


図6 代表的ゴム用カーボンブラックの一次粒子径分布

別紙4

カーボンブラックアグリゲート分布例

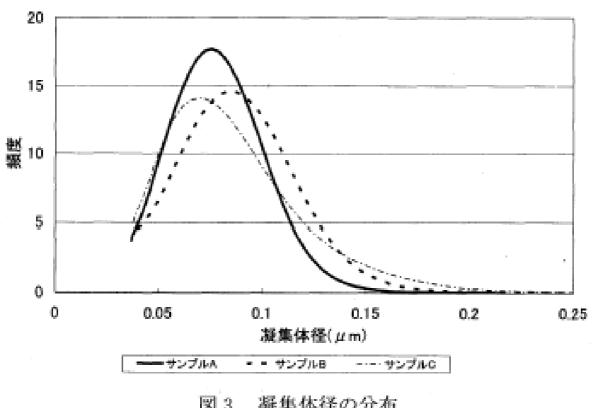


図 3 凝集体径の分布

《出典》

浅井邦彦:日本ゴム協会誌,78,202(2005)

表 1 カーボンブラックの化学組成

 一般 呼称	ASTM コード	平均 粒子径 (nm)	窒素吸着 比表面積 (㎡/g)	炭素 (C) (%)	水素 (H) (%)	酸素 (0) (%)	硫黄 (S) (%)	灰分(%)
MT FT SRF HMF ACEF HACEF FF HAF SAF	N 990 N 880 N 770 N 660 N 601 - N 550 N 440 N 330 N 220 N 110	300 150 65 55 52 40 38 50 30 28 18	8 16 25 30 32 65 46 48 85 115 138	99. 3 99. 4 99. 2 98. 7 98. 8 99. 7 98. 4 98. 2 97. 9 97. 4	0. 3 0. 5 0. 4 0. 4 0. 4 0. 4 0. 4 0. 4 0. 4 0. 4	0. 1 0. 1 0. 2 0. 2 0. 2 0. 2 0. 6 0. 4 0. 7 1. 1	0. 01 0. 01 0. 01 0. 5 0. 2 0. 02 0. 6 0. 1 0. 6 0. 6 0. 7	0. 3 0. 1 0. 2 0. 2 0. 4 0. 0 0. 2 1. 0 0. 4 0. 5 0. 5

カーボンブラックのナノマテリアルとしての安全性

-従来から使用されていたナノ材料-

【要点】

- 1、カーボンブラックは、以下(1)及び(2)の理由から、近年新しく出現したナノ材料ではなく、又、その安全性に関して過去数十年に亘り世界で蓄積されてきた知見は、現在生産・使用されているカーボンブラックにも当てはまるものである。
 - (1)カーボンブラックの製法は、1940年代に確立されて普及してきた「オイルファーネス法」が基本であり、 又、同時代には「アセチレン法」も確立され、その後大きく変わっていない。このため、粒子のサイズも数十 年以上前からナノサイズで変わっていない。
 - (2)カーボンブラックの品質(粒子サイズ等)は、メーカーが違っても殆ど変わらない。
- 2、カーボンブラックの安全性評価に関する最新事情としては、EU CLPで制度 (EU Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures 以下EU CLP規制と略す)の適用においてICBA(International Carbon Black Association)加盟メーカーや日本メーカー4社のカーボンブラックが同一物と見なされて、全ての危険有害性項目について「危険有害性非該当」として届け出られている実例がある。尚、現時点まで本届出に対して規制当局からの反論は無く、従来通りの流通が続いている。
- 3、ICBAの検討・調査の結果においても、4カ国のカーボンブラック製造工場の労働者における疫学的調査(コホート研究)の結果でも、労働者への暴露と発がん性の因果関係は見つからなかったことが明らかになっている。
- 4、カーボンブラックの発がん性分類は、動物実験による毒性学調査・ヒトの疫学研究の結果をどのように評価するかで異なる。 I ARC (International Agency for Research on Cancer) は雌ラットによる複数の発がん性研究結果で陽性が現れたため、発がん性分類を、「区分2B」とした("ヒトに対して発がん性であるかもしれない"という区分、コーヒー等が該当)。一方、EU、国連GHSのルールでは、ヒトでの疫学調査結果が陰性であれば、動物実験で、特に過剰投与下で陽性が現れても、そのメカニズムがヒトへの作用と関連が明らかでない限り、発がん性分類は要しないとしている。よって、EU、国連GHSでは"区分外(not classfiied)"分類になっている。
- 5、日本のカーボンブラック協会としては、以上の検討に基づき次の点を強く主張するものである。
- (1) 長い歴史を持つカーボンブラックは、既に安全性についての試験結果を有しており・規制濃度が決められ、 且つ法規制がなされている
- (2) カーボンブラックは、数十年以上前から生産・使用されている材料であり、ナノサイズであるからと言って他のナノ材料と同一視すべきでなく、また、ナノサイズであることだけを理由に安全規制が強化されるべきでない。

1、初めに

カーボンブラックは、1872年米国のハイドロカーボンガスブラック(Hydro Carbon Gas Black)社が、天然ガスを原料に煤(Soot)の大量生産を開始し、Carbon Black の名称で販売したことにはじまる。このようにカーボンブラックは、工業用煤の一種としてスタートした。1910年ゴム補強材として工業用煤が有効であること

が見出されると使用量は急激に増加して、それに対応して製造方法も進化して、1942年には現在の主力となる オイルファーネス法が確立され、安全・安価な材料としてのカーボンブラックの使用が定着した。

電子顕微鏡での観察が普及し、煤・カーボンブラックの優れた黒色性・ゴム補強性がナノ材料としての特性であることがわかったのは最近である。しかし、先人は、努力を重ね優れた黒色性・優れた補強性を持つ工業材料として、煤・カーボンブラックを進化させてきた。ここでは、煤・カーボンブラックの歴史からカーボンブラックの基本構造と、及び従来から安心して使用されてきた材料で有ることを紹介したい。

2、煤の分類 「煤、工業用煤とカーボンブラック」の関係

煤は、炭化水素が高温で不完全燃焼すると生じる。私達のまわりでも多量の煤が発生しており、生活空間内でも多量の煤が観察される。

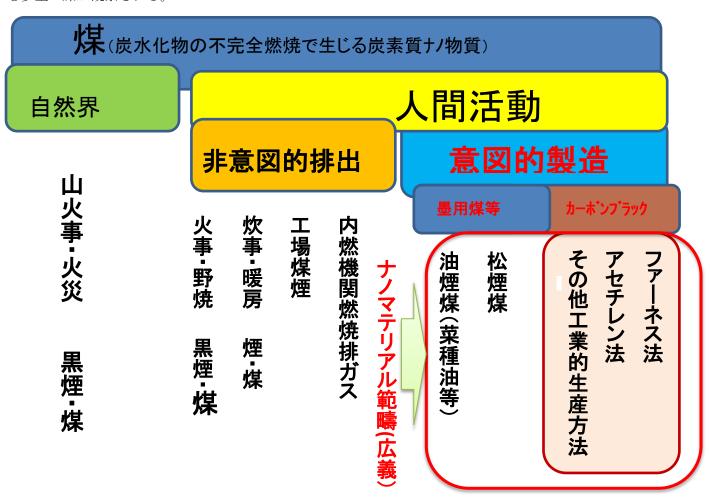


図1 煤の分類

人間活動に伴う煤には、非意図的に生成・排出されるものと意図的に製造される煤(工業製品とする為、管理した条件で製造する煤)が有る(図 1 参照)。この内、非意図的に排出する煤は、健康に害悪も懸念される灰分・未反応油分及び付着分子等が多い、自動車排ガス・工場煤煙は、この中に含まれる(表 1 SOF ソックスレー抽出物)。一方、意図的に製造される煤・カーボンブラック(以後、図 1 に示すファーネス法・アセチレン法等現在多量に生産されている工業的煤をカーボンブラックと表記する)は、グラファイトと同様な構造を持つ安定し

た炭素分が主体である(表1純炭素参照)。

国連の経済協力開発機構(以下 OECD)は、『ナノマテリアルとは、意図的に作られる固体で大きさが X,Y,Z の どれかの次元が $1\sim100$ nm である、またはこれらの凝集体』と定義している。煤においては、図 1 の意図的に製造される材料がナノマテリアルに分類される。又、OECD は、安全性を調査するスポンサーシッププログラムの代表的ナノ物質(14 物質)の一つとしてカーボンブラックを指定した(カーボンブラックは、スポンサー国が無いため、その後調査対象から外された)。

表1	する	ナとカース	ボンブラ・	ックの物理	里・化学特	寺性 *1 ⁾		
試 料	純炭素	灰 分(%)			ソックス ^{c)} レー抽出	水 分	窒素 ^{d)} 比 表	ぶどう 状炭素
武 社	(%)	原試料	トルエソ抽 出後 ^{a)}	(%)	物 (%)	(%)	比 表 面 積 (m²/g)	(%)
カーボンブラック N 3 5 1	99	0. 27	0. 09	0. 13	0.05	0.90	73	99
カーボンブラック RCF 4	99	0. 54	0. 27	0. 09	0.06	0. 87	91	99
木材燃焼時のすす	50	21. 8	20. 3	15. 8	15. 0	14. 2	3	0. 024
米国石炭燃焼時の すす	23	24. 6	22. 6	35. 6	35. 0	19. 0	17	0. 36
英国石炭燃焼時の すす	25	45. 6	-	15. 8	14. 1	14. 7	< 1	0. 89
米国石油炉の 「すす箱」のすす	8	53. 8	40. 7	0. 64	0. 50	50. 7	32	0. 83
ディーゼルエンジン のすす	45	2. 2	0. 68	51. 1	51. 0	3. 6	, 72	51
都会の粉じん (米国標準局が 決めた標準物質)	13	64. 6	57. 7	2. 9	2. 7	27	29	0. 47

a) 塩化メチレン、トルエン及び水で抽出後の残分中の灰分

3、煤・カーボンブラックの使用の歴史

煤は、紀元前の古代から文字を書くためのインキや絵具の材料に使用されていた。最も古い工業製法の記録は "Vitruvius on Architecture" (BC30~AD14)があり、早い時期から工業化がなされたことが分かる。2世紀には紙が発明され、3世紀には、煤を膠で固めた墨が発明された。紙・墨の使用は、記録媒体・交信手段の変革だけでなく、"書" "水墨画"として東アジアの伝統文化を形成したと考えられる。

煤は、このように身近な材料であったため使用量も増え、初期に使われた松を原料とした松煙煤だけでは間に合わず桐油・菜種油・豚油等を燃やして作る油煙煤が作られ、10世紀には既に石油も使用されていた。

日本への墨の伝来は7世紀とされる。山路*2)等は、平城京左京三条一坊十四坪の遺跡から出土した墨(720年前後)平城京右京五条四坊三坪の遺跡から出土した墨(8世紀半ば)の走査型電子顕微鏡による観察を行っている(図6参照)*3)。この煤については、5章で詳細に述べるが古代の煤も大きさでは、ナノ材料の範疇に入ることが分かる。

欧州では、12世紀に紙が使用され始めると墨インクの使用も広がった。活版印刷が発明された 15世紀以降印刷インキ用煤の生産が、ドイツ・フランス・イギリス等で始まった。当時の原料は、タール・豚油・樹脂が使わ

b) Soluble Organic Fraction (可溶性有機物質) 塩化メチレン抽出 4 時間+トルエン抽出48時間

c) 塩化メチレン抽出

d) 塩化メチレン, トルエン及び水で抽出後更に酸洗脱灰した試料

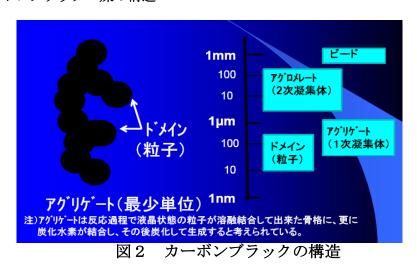
れたようである。当時の手法は、ランプブラックとして分類される一連の手法である。この方法は、原料を気化して(灯心の使用又は輻射熱での気化)燃焼させ、生成した煤を補修するものである。この方法の生産は、製品の独特な色調から日本(墨用)・ドイツ(デグッサ社がランプブラックとして工業化)では現在でも使用されている。日本では平均粒子径は $50\sim150$ nm程度、 *4 $^{\circ}$ $^$

19世紀アメリカで天然ガスを燃焼させ冷板に接触させて製造されるチャンネル法が開発されカーボンブラック 名称で販売されるようになって、ゴムの補強効果が発見され、オイルファーネス法・アセチレン法が開発されて 現在に至っている。現在カーボンブラックは、ゴム工業・印刷インキ・塗料・樹脂等々に使用され、印刷物・タイヤ・黒色樹脂等々の製品として市民生活の隅々で使用されている。カーボンブラックの世界全体の使用量は 1000万 t を超えている。歴史を表 2 に示し、現在の使用状況の詳細を、6 章に示す。

表 2 カーボンブラックの関連年表*6)

歴史年代		国 名	ロンタン、レッグ目目・由ロイエ	attiri "Me ".1.	क्रिक्ट कर्
世紀	年	国 名	用途および関連事項	製造法	原料
B. C. 10 5		エジプト 中 国	黒インキ(樹液に分散)、パピルス 黒インキ(漆液に分散)、甲骨、竹簡、木簡		
A. D. 1 2 3	105	ロ中中 中 国 国	蔡倫:紙の抄造法を発明 韋誕:固形墨(ニカワに分散) を造る 松煙のすすをニカワで固め板 墨を製作 板墨は木版印刷用水性インキ の材料	家内工業的テンククテャク 家内工業的テンククテャク	樹脂、松 ³) 青松 ²)
7 8	610 701 734	韓日 本日 本	僧曇徴:紙墨の技術を持って 来朝 大宝律令:「図書寮に造墨手 をおく」 造仏所作物帳:黒漆に掃墨使	家内工業的テンナチテック家内工業的テンナチテック	古松(肥松)
10	750年頃	中国(宋)	用の記述 木版による印刷はじまる	家内工業的ランククラック	石油40、植物油
	1189	フランス	ヨーロッパ人による最初の製 紙工場		***************************************
15 16	1447	ドイツ欧州日本欧州	Gutenberg : 鉛の鋳造活字を使用した活版技術を発明 印刷インキ普及(植物油に分散) 製墨:寺僧より町の墨屋に移り始める	STORY THE METERS AND A	
18		英、米	印刷インキ普及(植物油に分 散) 産業革命始まる	家内工業的ランナナテック	タール 魚油、石油
19	1830~ 1880年頃 1892	欧 州 米 国 米 国	産業革命の波及 高速度印刷インキ (鉱物油に 分散)	Mc Nutt チャンネル 法発明	タール 天然ガス
20	1895 1910年頃 1940~45	フランス 米 国 米 国	空気入り自動車タイヤ出現 ゴムに補強材として配合開始 合成ゴム・天然ゴムの輸入途 絶に対処するづく、工業 のもとで合成ゴム工業を育成 (第2次大戦に対応)		
	1947 1950~	先 進 国	米国以外の先進国において、自動車の本格的普及がはじまる オイルファーネス法の普及始まる プラスチックの普及はじまる	Phillips社オイルファーネス法による製品販売開始	芳香族系重質 炭化水素

4. カーボンブラック・煤の構造



カーボンブラック構造の概念図と寸法を図2に示す。

カーボンブラックの分解できない最小単位は、図 2 に示すアグリグートである。尚、その一部分(ドメイン)を粒子と通称する。この粒子は、ナノマテリアルで最小単位として定義される粒子に該当して考えられるがあくまでもアグリグートの一部である。ドメインの径及びアグリグートの長さは、かなりコントロールすることができ、球形の物も製造可能である。アグリグートを構成するのは、炭素 6 員環(黒鉛の成分と同じもの)及び炭素 5 員環で有る。表面には、水素官能基及び小量の酸素系官能基が有る。安定な炭素 5 及び 6 員環を基本構造とするカーボンブラックは、化学的に安定で毒性も低い。アグリグートは、ファン・デルワールス力等の物理的な力により 2 次凝集体(アグロメレート)を構成する。

ナノ単位の粒子は、相互が近接するため、結合強度は強く、一般の状況では 2 次凝集体を完全にバラバラにすることは難しい。

カーボンブラックの製品は、飛散防止のため 1mm 程度のビードという形で、輸送販売されることが殆どである。カーボンブラックの電顕写真を図 $3\cdot 4\cdot 5$ に示す。電子顕微鏡には、対象物に電子線をあて透かして(内部を)観察する透過型電顕(以下 TEM)と対象物に電子線をあて表面を観察する走査型電顕(以下 SEM)がある。ここでは、両手法を並べて記載する。(図 4 は、TEM のみ記載)

図 3 はファーネス法で作られたゴム用カーボンブラックを記載する。ゴム用カーボンブラックは、多くの品種が有るが、ここでは大粒子径であるファインサーマル級(算術平均粒子径 85nm)、古くから使用されていた GPF(General Purpose Furnace)級(算術平均粒子径 59nm)、カーボンブラックの品種の中で使用量が最も多い HAF(High Abrasion Furnace) (算術平均粒子径 31nm)を代表例とし掲載した。(注 新日化カーボン㈱製 記載 HTC・ニテロンは商標 粒子径は同社測定)

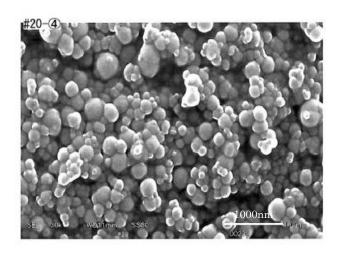
図4はファーネス法で作られたカラー用カーボンブラックを記載する。MCF(Medium Color Furnace)及び HCF(High Color Furnace)の代表製品を掲載した。(注 三菱化学㈱写真提供)

又、図 5 はアセチレン法で作られた導電用カーボンブラックを掲載する。ここでは一般品(算術平均粒子径 35nm)、低比表面積品 HS-100(算術平均粒子径 48nm)、高比表面積品 FX-35(算術平均粒子径 23nm)、を掲載した。 (注 電気化学㈱製 記載は商標 粒子径は同社測定)

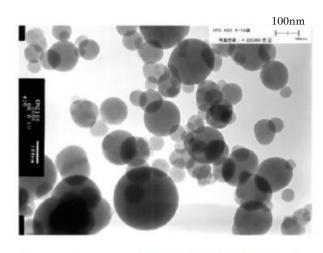
図3の写真2のファインサーマル級カーボンはボールの様に球状のものがほとんどであり、つながって見えるのは、観察膜の厚み方向に有る観察物が重なって見えるだけである。他の写真は、全てアグリゲート構造に成っている。 どの写真でもドメイン(粒子)の平均径は、10~100nmの領域に含まれている(スケールは各写真に掲載)。

SEM 写真は、詳細な粒子径を測定するのには適さないが、ドメイン(粒子)の部分が丸く見えるので大まかな分類をすることは可能である。この SEM 写真で墨の原料とし昔から使用されてきた松煙煤・油煙煤を観察し図 6 に示す。(注 ㈱墨運堂製 粒子径は同社測定)。油煙煤は、カーボンブラックの HAF 級カーボンブラックに近い粒子径を持つことが解る。松煙煤は、ファーネス法と比較すると広い粒子径分布を持つことが特徴と成っている。小さな粒子径のものは 20nm のものもある。このように詳細な構造を見ても従来から使用されてきた松煙煤・油煙煤と現代の煤であるカーボンブラックは、粒子径及び構造の差異が少なく、ともにナノマテリアルに分類される構造であることが分かった。*注

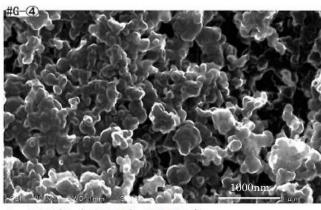
*注 カーボンブラックは、現代の工業技術を駆使して作られているため、大きさは煤と同等であるが、 表面に付着している有害成分の割合は、より少ない。



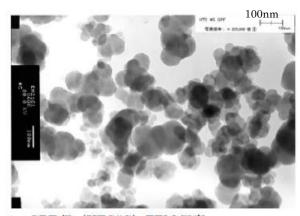
1 ファインサーマル級 (HTC#20) SEM 写真



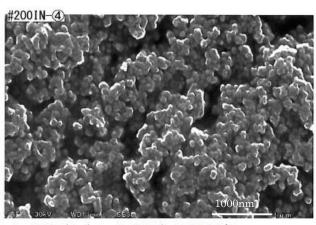
2 ファインサーマル級 (HTC#20) TEM 写真



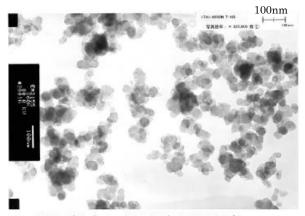
3 GPF級(HTC#G)SEM写真



4 GPF級 (HTC#G) TEM 写真



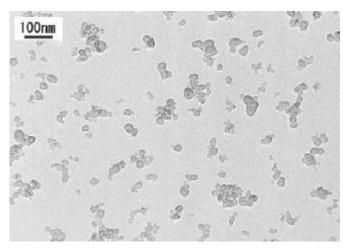
5 HAF 級 (ニテロン#200IN) SEM 写真



6 HAF 級 (ニテロン#200IN) TEM 写真

図3 ゴム用カーボンブラック (ファーネス法) 電顕写真

MCF級 TEM写真



HCF級 TEM写真

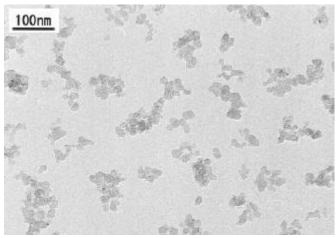


図4 カラー用カーボンブラック(ファーネス法)電顕写真

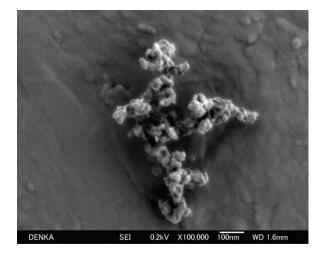
[SEM写真]

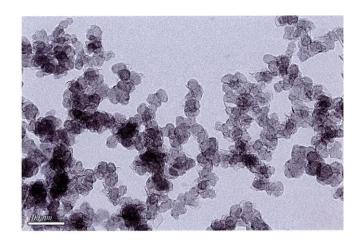
一般品(商品名デンカブラック粉状)

比表面積;70m2/g



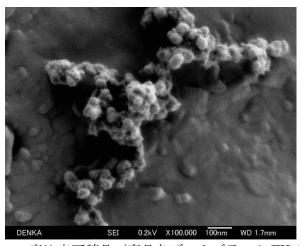
同左





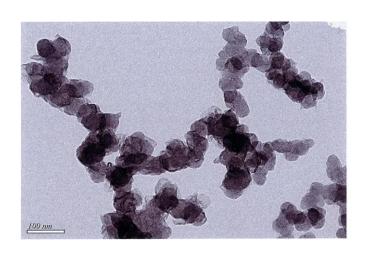
低比表面積品(商品名デンカブラック HS-100)

比表面積; 40m2/g

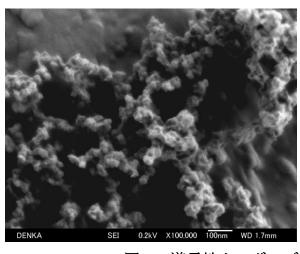


高比表面積品(商品名デンカブラック FX-35) 比表面積;135m2/g

同左



同左



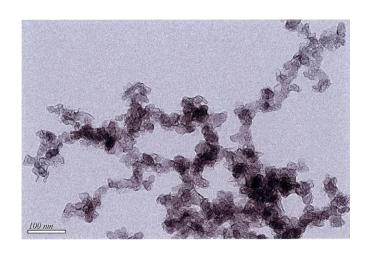
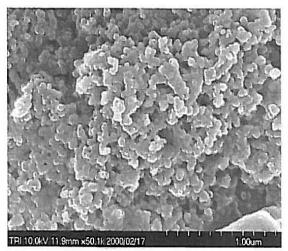
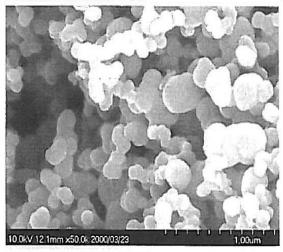


図-5 導電性カーボンブラック (アセチレンブラック法) 電顕写真

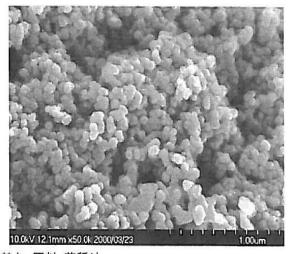


植物性油煙手焚き 原料:菜種油菜種油を灯芯で燃焼させ、採取する。

粒子径 15~50ナノメーター 細かい粒子がくっ付いて一つの塊を形成しています。 この系統の煤は茶系です。



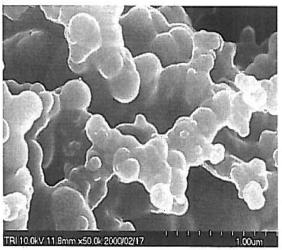
松煙障子焚き 原料:松の幹 1間四方の障子小屋で焚いた煙 粒子径 20~300ナノメーター 粗い粒子と細かい粒子がくっ付いて一つの塊に形成されています。 この系統の煤は青から赤系まであります。



油煙機械焚き 原料:菜種油 ※チャンネルブラック方式で採煙。 粒子径 30~80ナノメーター

細かい粒子がくっ付いて一つの塊を形成しています。この系統の煤は茶系です。

※炎を金属面に衝突させてすすを生産する方法で、ローラ方式とディスク 方式があります。



松煙直火焚き 原料:松の根 松の根を細割にしてそのまま燃やして採煙する。 粒子径 20~300ナノメーター 大きい粒子と細かい粒子が混在し、それぞれがくっ付いて巨大な塊を形成しています。 一つの塊は1マイクロメーター(ミリミクロン)以上。この系統は煤は青系。

図-6 現代の墨用煤(油煙・松煙) SEM 写真

5. 電子顕微鏡で見た古代墨・現代墨の煤とカーボンブラック

墨は、煤 10 に対し豚(にかわ) 6 と香料(全体の $0.3\sim0.6\%$)を混練し、型に入れてプレスし成形して乾燥させたものである。個々の工程には、細心な配慮がなされており、詳細は参考文献*7を参照されたい。図 7 に示した、走査型電子顕微鏡(以下 SEM と記す)データに示した評価試料は以下のものである。注)下記($1A\cdot2B\cdot\cdot\cdot$)は写真番号を示す。

2B: A に現在の松煙墨塗ったもの 倍率 20,000 倍 縮尺 0~1 μ m 参照

注:松煙墨は松煙煤を原料とした墨

3C: A に現在の油煙墨塗ったもの 倍率 20,000 倍 縮尺 $0\sim1\,\mu$ m 参照

注:油煙墨は油煙煤を原料とした墨倍率

4D: 下総国分僧寺出土土器の墨痕(8 世紀後半)倍率 20,000 倍 縮尺 $0\sim1\,\mu$ m 参照

5E: 同出土の墨書土器(土師器:8 世紀代)倍率 20,000 倍 縮尺 $0\sim1~\mu$ m 参照

6F: 平城京左京三条一坊十四坪出土の墨 倍率 20,000 倍 縮尺 $0\sim1\,\mu$ m 参照

7G: 平城京右京五条四坊三坪出土の墨 倍率 20,000 倍 縮尺 $0\sim1\,\mu$ m 参照

8F: 平城京左京三条一坊十四坪出土の墨 拡大写真 倍率 50,000 倍 縮尺 $0\sim0.5\,\mu$ m 参照

9G: 平城京右京五条四坊三坪出土の墨 拡大写真 倍率 50,000 倍 縮尺 $0\sim0.5\,\mu$ m 参照

表記の試料観察は、日本電子JSM5410LVを使用した。

既に記載したように OECD の定義では、ドメインの径が $1\sim100\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}(10\%$ 以上含まれることが必要)に含まれれば構造体全体の大きさに係わらずナノマテリアルとして分類される。従って、写真の丸い凸の径によりナノマテリアルか否かの判定を行うことができる。山路は、写真より F は $100\sim150\,\mathrm{nm}$ 前後の粒子径のものが多く、G は $10\sim100\,\mathrm{nm}$ 前後の粒子径のものが多いとしている。F でも $100\,\mathrm{nm}$ 以下の粒子径のものも見られ、OECD 定義では両方の古代墨共にナノマテリアルに含まれる可能性は大きい。

煤・カーボンブラックの黒色は、粒子径が小さく、粒子径分布がシャープなほど色が黒くなる。又、粒子径の大小により底色(青っぽい黒か、赤っぽい黒か)は決まる。一般に小粒子径では赤っぽく見える。現在の油煙煤は、粒子径が小さく、均一化し黒色度を増加しているように見える。一方では、昔ながらの松煙煤が独特な色調から好まれ、現在でも使用されている。このことは、先人が 1000 年以上延々と煤を使用して、改善を図ってきたことを伺わせるものである。

墨用の煤及び墨は、このように古くからの技術を伝承しながらも創意工夫が図られている。安全性についても 配慮がなされていると考えている。

尚、山路等は、古代の墨の透過型顕微鏡写真の観察も計画しており、古代の煤の実態がより明らかになると考えられる。

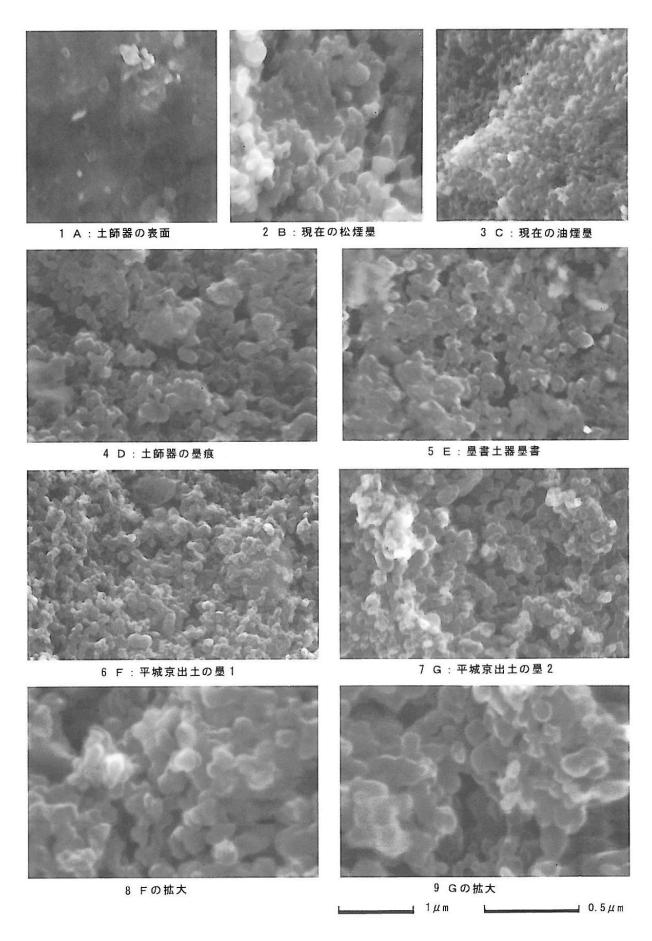


図7 古代墨用煤の粒子(SEM 写真)

6. 現代の身近な素材としてのカーボンブラック

カーボンブラックは、タイヤ等のゴム製品に使用されているだけでなく、印刷インキ・トナー・黒い色に着色された樹脂・液晶のブラックマトリックス…・等々日常生活で身の周りにある黒色製品には"含まれる"といっても過言ではないほど身近な素材である。生産量は全世界での、1000万T/年を超えており、含有製品は億トンの単位になるかもしれない。

この様にカーボンブラックが長期間・大量に使用されてきた背景には、

- ① カーボンブラックのゴム補強性・黒色度及び樹脂等への導電性付与性能が他の材料より大幅に優れている。
- ② 管理された条件下で作られ、安全な材料である(7章で詳細に述べる)。
- ③ 高温の熱分解反応(炎の中)で容易く・大量に合成される。

②の例としてインキ・塗料・トナー等で使うカラー用カーボンを考える。カーボンブラックは、1%前後でも非常に優れた黒色を出すだけではなく、退色が殆どない。更に、樹脂との親和性が高い為、トナー印刷物中のカーボンブラックは、樹脂中に分散しておりカーボンブラックが飛散することもなく、手で触っても手が汚れることはほとんどない。このように優れた製品特性を持ちかつ安価で・大量に使用されるカーボンブラックは、生活に身近な・代替え材料が見当たらない素材である。

7. カーボンブラックの規制と安全性の知見

- 7.1 カーボンブラックの安全性を考える上で念頭に置かれるべき特徴
 - ①製法は、オイルファーネス法、アセチレン法ともに1940年代に確立されて普及しおり、現在の生産方法も基本的に変わらない。このため、粒子サイズも数十年前からナノサイズである。
 - ②各メーカーが生産するカーボンブラックの"性状(粒子サイズ等)"は、ほとんど同一である。
 - '①と②より、過去数十年の間に世界中で集積されたカーボンブラックの安全性に関する知見は、現在生産・ 使用されているカーボンブラックにも当てはまる特徴である。
- 7.2カーボンブラックの安全性の評価に係わる最新の国際動向及び安全知見。
- **7.2.1** カーボンブラックのEU CLP規制⁸⁾

日本のカーボンブラックメーカー4社が、EUに輸出しているカーボンブラックのREACH登録を実施している。REACH登録の際に、REACH規則により求められている反復投与毒性、発がん性、生殖発生毒性等の試験結果を提出している。こうした危険有害性情報を踏まえてREACH登録各社が欧州化学品庁(ECHA)に届出たCLP分類の結果は、先行登録したEvonik Degussa GmbH (現:オリオンカーボンブラック) 社が届出たCLP分類の結果と同様に「危険有害性非該当(not classified)」(CLP規則で取り上げている全ての危険有害性項目に関して注意すべき危険有害性はないとの結果)であった。尚、現時点において、本届出に対して規制当局からの反論は無く、従来通りの流通が続いている。

7.2.2 カーボンブラックの発がん性

7.2.2.1 概要

カーボンブラックの発がん性は、実験動物への肺吸入による毒性学的研究、ヒトのコホート研究(特定の集団の健康状態を、長期間にわたり調べ、疾病とその要因を生活習慣や環境との関連から調査する研究)による疫学的研究が数多く行われている。雌ラット、マウス、ハムスターを使用した動物実験では、吸入による肺過負荷条件下で、雌ラットのみに肺腫瘍が見られた。カーボンブラック工場労働者を対象としたコホート研究では、暴露と肺がんの発生率に因果関係は見いだせなかった。各評価機関は、これらの研究結果に基づき発がん性を分類し、公表している。IARCではカーボンブラックの発がん性を、(ヒトにおいては、十分なエビデンスが無いとしながらも)、雌ラットにおいて発がん性の十分なエビデンスがあるとして「ヒトに対して発がん性を示す可能性がある」という2Bに分類した。一方、CLP、及び国連世界調和システム(GHS)に従うと、「動物毒性試験で肺腫瘍が見ら

れたのは、非水溶性微粒子を肺に過負荷投与した時に発生するラット特有の現象である。」こと及び疫学的調査 結果から、カーボンブラックへの発がん性分類は必要とされない。ICBA では EU・GHS のルールを支持している。 カーボンブラックの発がん性評価に関し、各評価機関の分類は以下の様になっている。

UN GHS 及び EU CLP 評価基準に基づく評価

評価基準	評価		
国連世界調和システム(ルー	区分外(not classfiied) (評価機関:国際カーボンブラック協会(ICBA))		
国連世界調和システム(ルー ル)(UN GHS)	根拠:動物実験で有害影響が見られたが、その機構及び作用モードにおい		
(UN GRS)	てヒトへの関連性が十分でないため有害であると分類すべきでない。		
	区分外(not classfiied) (評価機関:カーボンブラックコンソーシアム		
欧州連合 物質及び混合物の	(CB4REACH))		
分類、ラベル、包装に関する	根拠:実験動物における肺過負荷の条件下で示される発がん性が、動物の		
規則	種に特有な機構によるものであるとき、ヒトへの関連において作用機構上		
(EU CLP)	明らかではなく、有害であると分類すべきでない。CLP中の危険物質リ		
	ストには記載されていない。		

発がん性評価機関による評価

評価機関及びルール	評価結果		
	総合評価:2B ヒトに対して発がん性があるかもしれない		
国際がん研究機関(IARC)	評価理由:発がん性に関し、実験動物の研究では十分なエビデンス(証拠)		
	があるが、ヒトにおいては、十分なエビデンスが無い。		
米国産業衛生専門家会議	A3: 動物で発がん性が確認されているが、ヒトへの関連性は知られていな		
(ACGIH)	الا مرادة المرادة ال		
日本産業衛生学会	第2群B: 許容濃度等の勧告(2011年度) - 疫学研究からの証拠はな		
口平连来阐生于云	いが,動物実験からの証拠が十分である.		
アメリカ合衆国環境保護庁	物質の発がん性を評価するデータベース (IRIS-Integrated Risk		
(EPA)	Information System) に記載されていない。		
米国国家毒性プログラム	発がん性物質報告書 (Report on Carcinogens ; RoC)に記載されていない。		
(NTP)			
米国国立労働安全衛生研究所	0.1 重量%以上の多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbon、		
(NIOSH)	PAHs) を含有するCBを「職業性がんを起こす可能性物質のリスト」		
(MIOOU)	に収載している。		

7.2.2.2 動物実験 (毒性学研究)

7.2.2.2.1 経口投与

マウスおよびラット 9に2年間にわったて経口投与されたが、腫瘍発生率の増加は認められなかった。

7.2.2.2.2 吸入試験

マウス、ハムスター、ラット(オス、メス)に対する吸入試験から以下の結論が導かれる。

第一に、長期にわたる高濃度のカーボンブラックの吸入は、肺胞からの不溶性粒子の排除の遅延と粒子の顕著な

滞留をもたらす。この現象は、「肺過負荷」と呼ばれ ¹⁰⁾ る毒性の低い様々な吸入性不溶性粉塵によく見られる現象である。ラットでは、このような肺への高負荷の結果、持続的な炎症が引き起こされ、それによって炎症が促進され、上皮過形成、肺線維症などが発生する。

第二に、ラットは、カーボンブラック過負荷の影響に対して、他種(マウス、ハムスター)よりも感受性が高く、雌ラットは雄ラットよりも顕著な反応を示す¹¹⁾。長期間の試験において、肺腫瘍の発生が有意に増加する傾向が見られたのは雌ラットのみであった。

不溶性粉塵が肺に吸引されるとき、霊長類 $^{12)}$ やヒト $^{10)}$ における、粉塵の肺沈着、排泄形態、組織の反応は、ラットとは明らかに異なる。こうした違いは、肺過負荷条件下で腫瘍が発生するというラットの特殊性を際立たせている。Mauderly は、ラットによる動物試験結果を、種を超えて人に与える影響の推定に用いることの妥当性に疑問を投げた $^{13)}$ 。米国産業衛生専門家会議(ACGIH)は、Mauderly の見解を支持し、2011 年発行のカーボンブラックのTLV(閾値)文書において、"ラット"による肺過負荷条件下での実験結果をそのまま人に適用するには疑問がある。以上を考慮して、分類を 3 とした。

(1) マウス

濃度 7.4-12.2 mg/m^3 のファーネス法カーボンブラックに暴露させる吸入試験では、暴露されたグループに体重の減少が見られ、若干の腫瘍も見られたが、暴露されていないグループ(コントロール)との統計的差異は見られなかった 14 。

(2) ハムスター

高濃度 $(57-110 \text{mg/m}^3)$ のファーネス法カーボンブラックに暴露させる吸入試験によって、喉頭がん、気管支の腫瘍は見られなかった 15 。

(3) ラット

ラットを対象としたカーボンブラックの吸入暴露試験は、ファーネス法カーボンブラックを使用して、いくつかの暴露濃度(2.5mg-50mg/m³)、暴露パターンで行われている。これらの試験から以下の結果が導かれた。この結果を基に IARC は、カーボンブラックを発がん性 2~Bの分類した。

- Dungworth¹⁶⁾, Heinrich¹⁴⁾らは、雌のラットを用い 6 mg/M3 の濃度で、2 つのグループをそれぞれ、43 週間と 86 週間暴露させた。43 週暴露グループは肺腫瘍率が 18%で、86 週暴露グループが 8%で、長期間暴露の方が 肺腫瘍率は低かったが、統計上この差異は重要では無く、肺腫瘍発生した事実が重要としている。 Dungworth¹⁶⁾、 Heinrich¹⁴⁾らは雌のラットを用い、平均 11.6 mg/m³の濃度で 24 か月暴露させたところ、暴露グループの死亡率は 56%で(非暴露グループ(コントロール)は 42%)であった。その後暴露を止め、清浄空気下で 6 か月置かれたが、30 か月目の死亡率は暴露グループで、92%、コントロールは 85%で、暴露グループの死亡率が高くなった。また暴露グループでは 39%に肺腫瘍が発生した。
- Maudely¹⁸⁾、Nikula¹⁷⁾はオス、メスのラットを用い、2.5mg/m³と6.5mg/m³の吸入濃度で、24か月(16時間/日、週5日)暴露させる試験を実施した。この結果;
 - ◆ オス、メスとも暴露により、平均寿命が短縮し、高吸入濃度のグループの方がこの傾向が顕著であった。
 - ◆ オス、メスとも暴露により体重の減少が観察され、22 か月後では、高吸入濃度ではオス、メスの減少率は、それぞれ 14%と 16%減であった。低濃度グループではオス、メスの減少率は 10%以下であった。

- ◆ 暴露により、肺に進行的にカーボンブラックの蓄積が起こり、高濃度グループではメスの肺負荷が 30mg/g で、蓄積量がオスよりも 50%多くなっていた。低濃度グループでも蓄積は発生し、蓄積量は 高濃度より低く、またメスの方が大きな蓄積量を示した。
- ◆ ラットの肺の調査から、メスのラットにおいて線腫及び線がんが確認され肺腫瘍は高濃度グループで 26.7%、低濃度では 7.5%であった。オスにおいては統計上意味のある肺腫瘍発生は見られなかった。

7.2.2.2.3 気管支内投与

雌のラットに生理食塩水中にカーボンブラックを懸濁させ、気管支内に投与した試験では、各種濃度において、 肺腫瘍の発生率の増加が認められた¹⁹⁾。

7.2.2.2.4 皮膚接触

オイルに懸濁させたカーボンブラックをマウスの皮膚に塗布する試験を実施した。その結果皮膚に対する発が ん性への影響は、認められなかった²⁰⁾。なお同試験において、カーボンブラックのベンゼン抽出物の塗布試験で は、皮膚腫瘍の発生が認められた。

7.2.2.2.5 皮下注入

マウスにベンゾ[a]ピレン、その他 PAH を 6 種類加えたを添加したカーボンブラックを皮下注入した試験では、 多環芳香族炭化水素を含有するカーボンブラックを注入したマウスに局所的に腫瘍を発生させた。 多環芳香族 炭化水素を添加していないカーボンブラックでは腫瘍の発生は認められなかった²¹⁾。

7.2.2.3 疫学調査

カーボンブラック生産工場での肺癌死亡率の疫学調査は米国、ドイツ、英国でのカーボンブラック工場の労働者に対して行われた。これらの研究は各機関の発がん性評価で検討され、カーボンブラックへの暴露と肺がんの発生率に因果関係は見いだせなかったと結論付けられている。

死亡率調査結果

	米国	ドイツ	英国
対象工場	米国のカーボンブラック 18	ドイツカーボンブラック1工	英国の5 工場(工場は現在、
	工場	場	全て閉鎖されている。)
対象者	1935 年から 2003 年の間の雇	1976-1998 の間に就業した、	1951-1996 の間に就業した、
	用労働者(製造関係作業者の	1528名の労働者が対象	1147名の労働者が対象
	み)、5011名が参加、うち6%		
	は女性		
調査期間	労働者に付き、平均29年の追		

	跡調査を実施		
調査結果	カーボンブラック工場雇用労	調査対象母集団で肺ガン発生	ガン発生率の増加が認められ
	働者の中で、暴露によるガン	増加が認められた (SMR は	たが(SMR は1.73(61例、95%
	発生率の増加は認められな	1.83 (50 例、 95%CI(注):	CI(注):1.32, 2.22))、カー
	VVo	1.34, 2.39)が、カーボンブラ	ボンブラックへの暴露による
	SMR (標準化死亡率) は 0.85	ックへの暴露との間に正の相	ものとは関係付けなかった。
	(127 例、95%CI(注): 0.71,	関は認められなかった。	
	1.00) と算出された。		
説明	初回暴露からの経過時間や暴	調査対象母集団の以前の職場	調査対象母集団で肺ガンの発
	露期間との間にいかなる傾向	での、アスベスト及びその他	生増加が認められた
	も認められなかった。	既知発癌性物質への事前暴露	この調査では、その他要因(喫
		が死亡率の増加に貢献したと	煙、アスベストへの暴露等以
		考えられている。	前の勤務地での発がん物質暴
			露)により死亡率が増加した
			と考えられている。

(注):95% C.I. confidence intervals (信頼区間)

7.2.2.3.1 UN GHS 及び EU CLP 評価基準に基づく評価

(1)国連 世界調和システム (UN GHS)

ラットにおいて、カーボンブラックは「肺過負荷」の条件下で、肺に刺激、細胞増殖、繊維形成、さらには肺腫瘍を発生させたが、この反応は主としてラット、特に雌のラットに現れる種特異的な現象であり、ヒトへの関連は知られていない ¹¹⁾この研究結果は、UN GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals – 化学品の分類および表示に関する世界調和システム)によるカーボンブラックのラベル表示にも影響する。UN GHS では、「動物実験で、動物に現れる影響の作用機構が、ヒトの代謝においてそのまま適用するのに疑問がある場合、動物実験よりも低い発がん性分類を採用する。また作用形態または作用機序が人に該当しない場合は、その物質が有害であるという分類はしない ²²⁾としてあり、カーボンブラックでは、ラットの実験で得られる有害影響の発生機構において、ヒトへの関連性が十分でないため、ICBA では UH GHS ルールに則り、有害であると分類すべきでないと判断している。

(2)ヨーロッパユニオン(EU CLP)

EC圏で全ての化学物質の分類と表示に適用される「(CB4REACH) は一物質及び混合物の分類、ラベル、包装に関する規則 30)」では、動物実験で、特定臓器への発がん性が認められたとしても、それがその動物の種に特有な機構によるものである時、それをヒトへの有害性を予測する根拠として用い分類しないというルール (CLP Annex I, 3.9.2.8.1. (e)) があり、とくに「肺過負荷」の条件下の動物実験データはその立場から、カーボンブラックは発がん性分類の対象外である。カーボンブラックコンソーシアム (CB4REACH) は CLP 規則に則り、発がん性分類において有害であると分類すべきでないと結論し、2009年に CB4REACH メンバーにより欧州化学品庁に提出、受理されている。カーボンブラックは、CLP規則

³⁰⁾中の「List of harmonised classification and labelling of hazardous substances(危険物質リスト)」には含まれない。

7.2.2.3.2 各機関の発がん性評価結果

(1) 国際がん研究機関 (IARC)

世界保健機関(WHO)の外部組織である、 $IARC^{32}$ は英国 23 、ドイツ 24 、北米 25 で労働者を対象に行われたヒトの癌リスクに関する疫学評価結果(コホート研究調査結果)を評価し、ヒトにおけるCBの発癌性を証拠立てるには不十分であると結論した 26 。しかしながら、カーボンブラックのラットでの吸入実験研究結果 16 17)27)は発がん性の証拠(エビデンス)として十分であるとし、発がん性分類グループ 2 2 B「ヒトに対して発がん性を示す可能性がある」に分類した(IARC+ノグラフーVol 65 1996/Vol 93 2010)。これは 1 0の種であっても、異なる 2 0以上の動物実験研究で発ガン性が陽性であることが示された場合、このように分類するという 1 4 R Cの指針に基づく結論である。

参考 IARCの発がん性分類と各グループの物質例

グループ	定義	例
1	人に対して発がん性がある (carcinogenic to	ダイオキシン,アスベスト,紙タバコ,
	humans).	アルコール飲料、電離放射線
2A	人に対しておそらく発がん性がある(probably	紫外線照射,クレオソート,ホルムア
	carcinogenic to humans).	ルデヒド
2B	人に対して発がん性があるかもしれない	コーヒー,ゼリーや乳製品の安定剤
	(possibly carcinogenic to humans).	(カラゲーニン), わらび, ガソリン
3	人に対する発がん性については分類できない	カフェイン、お茶、コレステロール
	(cannot be classified as to carcinogenicity	
	in humans).	
4	人に対しておそらく発がん性がない(probably	カプロラクタム
	not carcinogenic to humans).	

(2) 米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) 28)

ACGIH はカーボンブラックの発がん性に関し、ラットによる吸入毒性試験では陽性であったが、これは「肺過 負荷」状況にさらされた結果であり、ヒトの肺がん性へ関連付けるには不十分という Mauderly¹³⁾の見解を支持した。さらに、英国 $^{23)}$ 、ドイツ $^{24)}$ 、北米 $^{25)}$ での労働者を対象に行った「コホート」研究の疫学調査結果において、 CBへの暴露と発がん性の因果関係が見られなかったことから、ACGIH は、発がん性分類 A 3 「動物に対し発がん性物質であるが、ヒトとの関連は分かっていない」としている。 $^{29)}$

(3) 日本産業衛生学会

日本産業衛生学会は、IARC の発がん性分類を検討し、発がん物質表を定めている。この中でCBは「第2群B-疫学研究からの証拠が限定的であり、動物実験からの証拠が十分でない.または、疫学研究からの証拠はないが、動物実験からの証拠が十分である.」に分類される。

(4) 米国 環境保護庁 (EPA: Environmental Protection Agency)

EPA は物質の発がん性分類を行っているが、カーボンブラックは含まれておらず、また EPA の IRIS システム (Integrated Risk Information System-人が環境中で暴露され悪影響を及ぼす化学物質のリスト) に含まれな

(5) 米国 国家毒性プログラムー(NTP:National Toxicology Program)

NTP は、発ガン性物質をRoC (Report on Carcinogens -RoC) $^{31)}$ で公開するが、カーボンブラックはそのリストには含まれない。

(6) 米国国立労働安全衛生研究所 (NIOSH)

NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) は職業性ガンを起こす可能性物質のリストを公開し、0.1 重量%以上の多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbon、PAH) を含有するカーボンブラックがそのリストに入っている。

7.2.2.4 C B抽出物

カーボンブラック中に含有される有機溶剤可溶分(カーボンブラック抽出物)は、IARCを始めすべての機関で発がん性の認められた多環芳香族炭化水素を含んでいる³³⁾。従ってトルエン着色透過度や溶媒抽出量を測定する試験においてはこれに暴露する機会の生じないよう留意しなければならない。

7.2.3 がん以外の毒性

7.2.3.1 呼吸器系への作用

カーボンブラックは他の低溶解性、低毒性の一般的粉じんと同様の作用を示す。過去の疫学調査によれば、高 濃度・長時間の暴露で肺への蓄積量が増加し、その結果次のような症状が報告されている³⁴⁾。

- ① 肺内に蓄積された異物(CBカーボンブラック等)の体外へ排出される期間の長期化。
- ② 肺活量等の機能の低下及びじん肺
- ③ せき、たんを伴う気管支疾患の増加

7.2.3.2 皮膚への作用

カーボンブラックに、皮ふ感さ性は報告されていない。長期にわたる接触では皮膚の乾燥、刺激を伴うことがある。

7.2.4 許容濃度等

7.2.4.1 日本

- ① 管理濃度(厚生労働省告示 369 号 2004 年 10 月 1 日、改正厚生労働省告示 437 号 2007 年 12 月 27 日) カーボンブラックは遊離けい酸含有率ゼロなので 3.0 mg/m³
- ② 日本産業衛生学会勧告値 2001年1月15日 カーボンブラックは第2種粉じんに該当し、吸入性粉じん 1 mg/m³、総粉じん 4 mg/m³

7.2.4.2 米国

① ACGIH (産業衛生専門家会議) 許容濃度勧告値 (時間加重平均) TLV-TWA 3.0 mg/m³ (吸引性粉じん) (TLV: Threshold Limit Value TWA: Time Weighted Average)

② OSHA (労働安全衛生局) 許容暴露限界値 (時間的加重平均)

PEL-TWA 3.5 mg/m^3

(PEL: Permissible Exposure Limit)

③ NIOSH (国立労働安全衛生研究所) 暴露限界勧告値(時間的加重平均)

REL-TWA 3.5 mg/m^3

(REL: Recommended Exposure Limit)

NIOSHでは浮遊粉じんとしてのカーボンブラック中の PAHs (多環芳香族炭化水素) 含有量が 0.1%を超える場合には、空気中の PAHs の測定が必要であると推奨しており、シクロヘキサン抽出成分としての測定において、空気中の PAHs の暴露限界は 0.1 mg/m^3 (REL) と推奨している。

7.2.4.3 その他各国

オーストラリア: 3.0 mg/m3, 時間荷重平均 (TWA) 吸入粉塵

ベルギー: 3.6 mg/m³, TWA

ブラジル: 3.5 mg/m³, TWA

カナダ(オンタリオ州): 3.0 mg/m³, TWA 吸入粉塵

中国: 4.0 mg/m³, TWA; 8.0 mg/m³, 短時間暴露限度(STEL-通常 15 分間の時間荷重平均濃度)

コロンビア: 3.0 mg/m³, TWA 吸入粉塵

チェコ: 2.0 mg/m³, TWA

フィンランド: 3.5 mg/m³, TWA; 7.0 mg/m³, STEL(通常 15 分間の時間荷重平均濃度)

フランス - 国立安全衛生研究所: 3.5 mg/m³, 暴露平均濃度

ドイツ - TRGS 900: 3.0 mg/m³, 時間荷重平均 吸引域粉塵; 10.0 mg/m³, 時間荷重平均 吸入粉塵

ドイツ - AGW: 1.5 mg/m³, TWA 吸引域粉塵; 4.0 mg/m³, TWA 吸入粉塵

香港: 3.5 mg/m³, TWA

インドネシア: 3.5 mg/m^3 , TWA

アイルランド: 3.5 mg/m³, TWA; 7.0 mg/m³, S t e l (通常 15 分間の時間荷重平均濃度)

イタリア: 3.0 mg/m³, TWA 吸入粉塵

韓国: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均

マレーシア: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均

オランダ - 最高許容濃度: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均 吸入粉塵

ノルウェイ: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均

スペイン: 3.5 mg/m³, 時間荷重平均(表示限界値)

スウェーデン: 3.0 mg/m³, 時間荷重平均

イギリス - 職場暴露露許容濃度:3.5 mg/m³, 時間荷重平均 吸入粉塵; 7.0 mg/m³, 短時間暴露限度(通常 15 分間の時間荷重平均濃度) 吸入粉塵

8, まとめ

(1) 法規制

カーボンブラックは、この名を冠した工業生産品が19世紀には存在し、現在の生産体系が完成したのも1940年代である。このように長い歴史のあるカーボンブラックは、既に安全性についての試験を有しており・規制濃度が決められ且つ法規制のなされている(日本の場合、労働安全衛生法粉塵障害防止規則等)。このように安全に対する配慮が十分に講じられていると考えられる。

また、発がん性については、IARCの分類で「区分2B」("ヒトに対して発がん性であるかもしれない"、コーヒー等が該当)で有り、発がん性は低い物質である。

(2) 日本のカーボンブラック協会の主張

私達は、"カーボンブラック"は、日常生活でどこにでも見られる"煤"と基本的な粒子径サイズ大きさは、 大きく変わらないが、より安全性の高い製品と考える。私達は、カーボンブラックを合理的な製法に基づいて生 産することで安定した、安全な製品とする努力をしてきた。

カーボンブラック協会はこのような認識から、カーボンブラックについては、「数十年以上前から生産・使用されている材料であり、ナノサイズであるからと言って他のナノ材料と同一視すべきでないこと」、「大きさだけの理由で規制が強化されるべきでないこと」を強く主張する。この考えに至ったのは、カーボンブラックが人々の生活に広く利用され、今後も市民生活に密着して生活・文化を支えていく極めて有用な材料であり、これをナノサイズであることだけを理由に他のナノ材料と同列に扱うことは、客観性を欠いていると共に同等の性能を発揮できかつ大量生産が代替え材料のない素材がない段階で過剰な規制は、社会的混乱を引き起こす不当な行為であると考えるからである。

ここで記載した主張は、カーボンブラックに関してのみの主張であるが、既に使用されている他の工業ナノ材料の中にも安全性が確認できる材料が有ると考えている。これらの材料に対しても、大きさだけの理由で(ナノサイズ)特別な規制をするのではなく、個別に、また、客観的に安全性を議論することにより、有効な素材は、ナノ材料としての有効性を理解し、有効に取り扱うべきと考える。

≪引用・参考文献≫

- *1) カーボンブラック便覧-新版- カーボンブラック協会 P2
- *2) 山路直充 市立市川考古博物館学芸員 明治大学文学部講師
- *3 山路直充 古代における墨の原料と製法(覚書) p38 市立市川考古博物館館報 (平成 15 年度) 大河原竜一 山路直充 古代の墨 p180 古代の陶硯をめぐる諸問題 奈良文化財研究所 2003
- *4⁾ カーボンブラック便覧-新版- カーボンブラック協会 P300~301
- *5 カーボンブラック便覧-新版- カーボンブラック協会 P301~303
- *6 カーボンブラック便覧-新版- カーボンブラック協会 P23
- *⁷⁾ 山路直充 古代における墨の原料と製法(覚書) p25~52 市立市川考古博物館館報 (平成 15 年度)
- *8 REGULATION (EC) No 286/2011
- *9 Pence BC, Buddingh F (1985). The effect of carbon black ingestion on 1, 2-dimethylhydrazine induced colon carcinogenesis in rats and mice. Toxicol Lett, 25:273.277 doi:10.1016/0378-4274(85)90207-3. PMID:4012805
- *10) Mauderly JL. Lung Overload: The Dilemma and Opportunities for Resolution. Inhal. Toxicol. 8:1-28 (1996)
- *11) ILSI Risk Science Institute Workshop: The Relevance of the Rat Lung Response to Particle Overload for Human Risk Assessment. Inhala. Toxicol. 12:1-17 (2000).)

- *12) Nikula KJ, Avila KJ, Griffith, WC, Mauderly JL. Lung Tissue Responses and Sites of Particle Retention Differ Between Rats and Cynomolgus Monkeys Exposed Chronically to Diesel and Coal Dust. Fundam. Appl. Toxicol. 37:37-53 (1997)
- *13) Mauderly JL; Relevance of particle-induced rat lung tumors for assessing lung carcinogenic hazard and human lung cancer risk. Environ Health Perspectr 105 (Supp 5):1337-46 (1997))
- *14) Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellman, B., Koch, W., and Levsen, K. (1995). Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide. Inhal. Toxicol. 7:533-556
- *15) Snow JB Jr (1970). Carbon black inhalation into the larynx and trachea. Laryngoscope, 80:267-287 doi:10.1288/00005537-197002000-00012. PMID:5416460
- *16) Heinrich U (1994). Carcinogenic effect of solid particles. In: Mohr U, Dungworth DL, Mauderly JL, Oberdörster G, eds, Toxic and Carcinogenic Effects of Solid Particles in the Respiratory Tract, Washington DC, ILSI Press, pp. 57-73.
- *17) Nikula KJ, Snipes MB, Barr EB et al. (1995). Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. Fundam Appl Toxicol, 25:80-94 doi:10.1006/faat.1995.1042. PMID:7541380
- *18) Mauderly JL, Snipes MB, Barr EB et al. (1994) Pulmonary Toxicity of Inhaled Diesel Exhaust and Carbon Black in Chronically Exposed Rats. Part I: Neoplastic and Nonneoplastic Lesions (HEI Research Report Number 68), Cambridge, MA, Health Effects Institute.
- *19) Pott &Roller., Heinrich., Dasenbyock et al: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans -Page 116-118 Intratracheal administration
- *20) Nau CA, Neal J, Stembridge VA (1958). A study of the physiological effects of carbon black. II. Skin contact. AMA Arch Ind Health, 18:511-520. PMID:13593888
- *21) Steiner PE (1954). The conditional biological activity of the carcinogens in carbon blacks, and its elimination. Cancer Res, 14:103-110. PMID:13126943 d
- *22) Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) 4th Revised Edition 1.3.2.4.9.4
- *23) Sorahan T, Hamilton L, van Tongeren M, Gardiner K, Harrington JM (2001). A cohort mortality study of U.K. carbon black workers 1951-96. Am. J. Ind. Med. 39(2),158-170.)
- *24) Wellmann J, Weiland SK, Neiteler G, Klein G, Straif K (2006). Cancer mortality in German carbon black workers 1976-1998. Occupational and Environmental Medicine 63(8):513-521.
- Morfeld P, Büchte SF, Wellmann J, McCunney RJ, Piekarski C (2006a). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Cox Regression Analysis of a Cohort From a German Carbon Black Production Plant. J. Occup. Environ. Med. 48, 1230-1241.
- Morfeld P, Büchte SF, McCunney RJ, Piekarski C (2006b). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Uncertainties of SMR Analyses in a Cohort Study at a German Carbon Black Production Plant. J. Occup. Environ. Med. 48, 1253–1264.
- Buechte SF, Morferld P, Wellmann J, Bolm-Audorff U, McCunney RJ, Piekarski C (2006). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: A Nested Case-Control Study at a German Carbon Black Production Plant. J. Occup. Environ Med 48(12), 1242-1252.

- *25) Dell LD, Mundt KA, Luippold RS, Nunes AP, Cohen L, Burch MT, Heidenreich MJ, Bachand AM (2006). A Cohort Mortality Study of Employees in the U.S. Carbon Black Industry. J. Occup. Environ. Med. 48(12), 1219-1229
- *26) Baan R, Straif K, Grosse Y, Secretan B, El Ghissassi F, Cogliano V (2006). Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc. Lancet Oncol 7(4), 295-296.
- *27) Dungworth DL, Mohr U, Heinrich U et al. (1994). Pathologic effects of inhaled particles in rat lungs: associations between inflammatory and neoplastic processes. In: Mohr U, Dungworth DL, Mauderly JL, Oberdörster G, eds, Toxic and Carcinogenic Effects of Solid Particles in the Respiratory Tract, Washington DC, ILSI Press, pp. 75-98.
- *28) American Conference of Governmental Industrial Hygienists
- *29) Carbon Black TLV®, ACGIH 2011
- *30' Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures
- *31) Report on Carcinogens (12th Edition 2011) -U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service National Toxicology Program
- *32) International Agency for Research of Cancer
- *33) IARC: ibid., 65, 159-164 (1996)
- $^{*34)}$ IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans vol 65,210-214 (1996)

カーボンブラック協会 環境技術委員会ナノ部会 構成表

	氏名	所属
(委員)	金 井 孝 陽	新日化カーボン株式会社
	垣 内 崇 孝	三菱化学株式会社
	山口東吾	旭カーボン株式会社
	久 保 寺 勝	キャボットジャパン株式会社
	玉 井 良 介	キャボットジャパン株式会社
	片 岡 和 人	東海カーボン株式会社
	石 塚 芳 己	電気化学株式会社
(事務局)	山 田 睦 親	カーボンブラック協会
		(文責 金 井 孝 陽)

〒107-0051 東京都港区元赤坂 1-5-26 東部ビル 5 階

Tel;03-5786-3015, Fax;03-3478-3016

E--mail:cba@mbp.sphere.ne.jp

第二版

第一版 2011.03.23 発行

2019年5月1日 カーボンブラック協会

カーボンブラックのナノマテリアル該当に関する見解

一般的なカーボンブラックは、アグリゲートと呼ぶ強い一次凝集体を最小単位として存在している。アグリゲートは微球状の基本粒子同士が融着し、連鎖状又は不規則な鎖状に枝分かれした複雑な凝集形態を示しており、この粒子まで分解することは非常に難しく、生体の中で粒子に戻ることは考え辛い。また一般に取り扱う場合は、アグリゲート同士が物理的な力で結びついたアグロメレート(二次凝集体)と呼ぶ凝集形態で存在する。アグロメレートの大きさは、ナノマテリアルの範疇には入らない。

カーボンブラック協会は、実際にアグリゲートの一部でしかない粒子を基準に「カーボンブラックはナノマテリアルである」との主張は誤りであると考える。更にアグリゲートは、不定形であり品種ごとに個別の判断が求められるが一般のカーボンブラックは、電顕で観察形態、遠心沈降法による平均粒子径等を勘案するとナノマテリアルではないと考えている。一般的なカーボンブラックに該当するか否かは、カーボンブラック製造会社に確認を願いたい。

1、カーボンブラックのアグリゲート・アグロメレート

ナノマテリアルは、OECD, EUでX, Y, Z軸のいずれかが 10~100 mmの範疇に入る材料と定義されている。カーボンブラックに対しては、粒子の径が 10~100 mmのカーボンブラックが大半であることからナノマテリアルと考える向きが多い。しかし、カーボンブラックの粒子はカーボンブラックが生成する過程で液晶状態の粒子が衝突合体した構造(カーボンブラック粒子は、見た目が球形であることからつけられているが、実際には後述するアグリゲートの一部であり、個々の粒子として分離する事が難しい)であり、その後、炭化・炭化水素成分の積層を経て形成されるアグリゲートの一部でしかない。このアグリゲートは不定形であり形態が異なるため X, Y, Z 軸を決めることができない。更にカーボンブラックは空気中を浮遊し人体に吸引される場合、サブミクロン(100~1000nm)以上のアグロメレート(カーボンブラックの最小単位であるアグリゲート物理的な力で凝集したもの)となっている。これは、一般にブラウン運動による凝集・形状が複雑で相互に絡まること及びカーボンブラックを飛散防止のためペレット状に成型するか、粉末形態でも嵩密度を上げているためである。この様に、カーボンブラックの最小単位はアグリゲートであり、安全上の取り扱いではアグロメレートである。更に、カーボンブラックは溶媒に安定であり人体中で粒子に分解することは考えられない。

2、ナノマテリアルの定義と問題点

ナノマテリアルは、先ほど述べたようにX, Y, Z軸のいずれかのが $10\sim100$ nmの範疇に入る材料である。この X, Y, Z軸は球に近い均一な粒子のものをイメージしている。しかし、カーボンブラックは、多用な形状を持つアグリゲートを最小単位としている為にX, Y, Z軸を決めることができず、凹凸も多いので電顕写真からの画像解析で得たフェレー径などはナノマテリアルの範疇に入る物は少ない。カーボンブラックには、アグリゲートの分布を測定する規格があり、この凝集体の 50%値は 100 nm以上の品種が多い。アグロメレートは、明確な定義がないのが実態であるがナノの定義に一致する $10\sim100$ nm の範疇に入るものは極めて少ない。一般に作業現場、環境下で人が吸引される粉じんは、 100μ m以下、咽頭に到達するものは 10μ m以下、肺胞まで到達するものは 4μ m以下であり分解されない限りナノ粒子にはならない