

ナノ材料の環境への放出の可能性

ナノ材料の環境への放出の可能性について、OECD での取組物質情報、国内での使用量、有害性等の観点も含め考察した。

1. OECD で抽出された代表的工業ナノ材料のリスト

- 資料 1 及び資料 3 で述べたように、OECD の SG3 では 2007 年にその時点での商業的利用状況を勘案した代表的な工業 (Manufactured) ナノ材料のリストが作成されている (下表参照)。
- これらの物質は、今後の状況によっては変更すべきとしてはいるが、現時点での世界における商業的利用状況を勘案して作成されていることから、我が国における、環境保全の観点からの検討対象物質を選定する上でベースとして参照することが適当である。

表 1 OECD SG3 による代表的工業ナノ材料のリスト

- 1) フラーレン (C60)
- 2) 単層カーボンナノチューブ (SWCNTs)
- 3) 多層カーボンナノチューブ (MWCNTs)
- 4) 銀ナノ粒子
- 5) 鉄ナノ粒子
- 6) カーボンブラック
- 7) 二酸化チタン
- 8) 酸化アルミニウム
- 9) 酸化セリウム
- 1 0) 酸化亜鉛
- 1 1) 二酸化ケイ素
- 1 2) ポリスチレン
- 1 3) 樹状高分子 (dendrimers)
- 1 4) ナノクレイ

2. 国内におけるナノ材料の使用量等の状況

- 資料 2-2 に示した国内での使用量等の状況に関する情報から、国内での使用量が 1 トン/年以上の物質を使用量が多いと想定した。なお、資料 2-2 で国内での使用量の情報は無いが、世界全体としての使用量情報から国内での使用可能性のあるもの等も含めた。具体的には下記の物質である。

○ なお、ここで 1 トン／年以上という基準は、現在我が国の化学物質審査規制法で新規化学物質の審査対象になる基準として用いられていることを勘案した。

- ・ 1000 トン／年以上：カーボンブラック、シリカ、酸化チタン、ニッケル
- ・ 100 トン／年以上：顔料微粒子、アルミナ、酸化亜鉛、モンモリロナイト、
アクリル微粒子
- ・ 10 トン／年以上：複層カーボンナノチューブ、 dendrimer、銀＋無機粒子、ポリスチレン（粒子サイズが約 100nm ということで対象に含めた）
- ・ 1 トン／年以上：フラーレン、酸化セリウム
- ・ 国内情報はないが上記と同程度に使用の可能性のある物質：酸化イットリウム

3. ナノ材料の素材及び形状による分類

- 1（OECDでリスト化されたナノ材料）あるいは2（国内での使用量1t/年以上のナノ材料）のいずれかで抽出された18種類のナノ材料について、素材及び形状に基づいて大まかな分類を試みた（表2）。
- より詳細な分類も可能とは思われるが、ここでは大まかな分類に留めている。

表2 ナノ材料の素材及び形状による大まかな分類

ナノ材料	素材	形状
フラーレン（C60）	炭素系	粒子状
カーボンブラック		
ポリスチレン		
アクリル微粒子		
顔料微粒子（有機顔料）		
樹状高分子（ dendリマー）		
単層カーボンナノチューブ		繊維状
多層カーボンナノチューブ		
二酸化チタン	金属系	粒子状（一部針状）
銀ナノ粒子		
酸化セリウム		
ニッケル		
顔料微粒子（無機顔料）		
酸化イットリウム		
酸化亜鉛		
鉄ナノ粒子		
酸化アルミニウム（アルミナ）		
二酸化ケイ素		
ナノクレイ（モンモリロナイト）		

4. 環境への放出の可能性

（1）環境への放出経路

ナノ材料が環境に放出される可能性は、概念的には以下のように区分される。

1) ナノ材料の製造時及び製品への利用時

- 概念的には、ナノ材料の製造事業場及び利用した製品製造事業場から、排気及び排水によって一般環境へ漏洩する可能性及び製造工程で生じたナノ材料を含む廃

棄物の事業場外廃棄が考えられる。

- ただし、事業場からの排気及び排水による環境への放出については、現時点では量及び経路に関する情報が乏しい。取扱い事業場での実態については、厚生労働省による調査¹やドイツBAuAによる調査結果²が示されており、厚生労働省資料（同上）によれば「ナノ粒子はエアフィルタで拡散効果により捕集される（2nm以下の粒子は不明）」とされており、十分な管理の実施により環境への放出は管理されるものと考えられるが、今後集積される情報に基づいて再検討の必要がある。

2) ナノ材料を使用した製品の使用時

- 製品の使用時における環境への放出の可能性は、製品の利用形態によって違いがあると考えられる。
- プラスチックの複合材料として、ナノ材料がプラスチックやゴムなどに混練されている製品の場合、ナノ材料が製品の中に固定されていることから、通常の使用においては、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられる。なお、塗料への利用の場合には、通常の使用においては、使用中に粉々に破壊される破損を除き、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられるが、劣化等によって剥離する場合についてはその量によって環境放出性を検討する必要がある。
- 電池への添加剤や顔料（インクジェット）等として、ナノ材料が容器に閉じこめられている製品の場合、使用中破損した場合に、ナノ材料を含む液体や粉体が一般環境中に放出される可能性が考えられる。

3) ナノ材料を使用した製品の廃棄時

- 製品の廃棄時における環境への放出の可能性は、製品への利用形態及びどのような廃棄物処理・処分を行うかによって違いがあると考えられる。
- 化粧品、歯磨き、健康飲料等、ナノ材料が製品の中に練り込まれたり閉じ込められたりしていない製品の場合、製品廃棄時に製品に含まれるナノ材料がそのまま廃棄される。
- プラスチックの複合材料として、ナノ材料がプラスチックやゴムなどに混練されている製品の場合、廃棄の際の破砕時に一般環境への放出が考えられる。なお、焼却処理される場合には、混練されるナノ材料の素材によって、環境への放出及び影響の懸念が異なると考えられる。
- 電池への添加剤や顔料（インクジェット）等として、ナノ材料が容器に閉じこめられている製品の場合、リサイクル手法等によって、一般環境中に放出される可能

¹ 第4回ヒトに対する有害性が明らかでない化学物質に対する労働者ばく露の予防的対策に関する検討会（2008/05/30）

² BGIA work folder - Arbeitsmappe, method 7284

http://www.baua.de/nan_49456/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/Nanotechnology/pdf/survey.pdf

性が考えられる。

5. 有害性

- ナノ材料の有害性については、断片的な情報が集約されつつあるが、一定の定説には至っていない。参考までに、注目すべき有害性情報を本資料の末尾に示した。
- 米国や英国等でのレビュー資料から概観すると、ナノ材料の有害性については下記の観点での懸念があるものと思われる。
 - ・ 大きさが小さいことによる体内への取り込み及び移動の容易さ
⇒粒子の形状（粒子状、繊維状、膜状）で異なると想定される。
 - ・ 生体内での高い表面活性（酸化作用等）等による生体への影響
⇒粒子の素材で異なると想定される。
 - ・ 特に、石綿に類似した形状であることからの懸念
⇒粒子の形状（繊維の長さ）で異なると想定される。
- したがって、できれば、素材ごとに個々の情報の集約が適当であるが、現状ではナノ材料の有害性に関する詳細な情報が乏しいことから、3. で分類した素材及び形状による区分が有害性に関する区分にも適用することが適当とした。
- なお、末尾に示した有害性に関する文献数からすれば、健康影響についてはカーボンナノチューブ、二酸化チタン、カーボンブラックに関するものが、水生生物については、フラーレン、カーボンナノチューブ、二酸化チタンに関するものが多いことが認められている。

表3 ナノ材料の用途や使用時の形態から想定される環境中への放出の可能性(1)

ナノ材料	用途	使用時の形態	その他の情報	使用時の環境への放出の可能性	廃棄時の環境への放出の可能性
カーボンブラック	主にタイヤ	ゴムや樹脂に混練	廃タイヤの約50%がサーマルリサイクル、他もリサイクルが主(※2)	タイヤの摩耗により、環境中への放出の可能性はある	廃タイヤのリサイクル時の処理技術によって環境中への放出の可能性はある。
ポリスチレン	ディスプレイの反射防止光拡散用途、化粧品	表面への塗布、化粧品基材への混練		<ul style="list-style-type: none"> 化粧品への使用の場合、流されたり体外に排出されたりして、一般環境中に放出される。 紙表面へのコーティングの場合、破損等による環境中への放出の可能性はある。 インクジェットでの使用の場合、破損等による環境中への放出の可能性はある。 	<ul style="list-style-type: none"> 化粧品、歯磨き、健康飲料等、ナノ材料が製品の中に練り込まれたり閉じこめられたりされていない製品の場合、製品廃棄時に製品に含まれるナノ材料がそのまま廃棄される。 紙表面へのコーティングの場合、リサイクル時の処理技術によって環境中への放出の可能性はある。 インクジェットの場合、ナノ材料が容器に閉じこめられており、リサイクル手法等によって、一般環境中に放出される可能性が考えられる。
アクリル微粒子	化粧品、インクジェット	溶媒中に分散			
樹状高分子(デンドリマー)	紙表面のコーティング、化粧品	表面への塗布、化粧品基材への混練			
顔料微粒子(有機顔料)	インクジェット等	溶媒中に分散			
フラーレン(C60)	スポーツ(ラケット等)	樹脂に混練	酸素条件化で300℃以下では安定だが、450℃で分解する(※1)	ナノ材料が製品の中に固定されていることから、通常の使用においては、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられる。	プラスチックの複合材料として、ナノ材料がプラスチックやゴムなどに混練されている製品の場合、廃棄の際の破砕時に一般環境への放出が考えられる。なお、焼却処理される場合には、混練されるナノ材料の素材によって環境への放出及び影響の懸念が異なると考えられる。
多層カーボンナノチューブ	半導体トレイ(静電防止用)	樹脂に混練	カーボンナノチューブは約500℃以上では大気中で容易に酸化する(※3)	プラスチックの複合材料としてナノ材料が製品の中に固定されていることから、通常の使用においては、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられる。	
単層カーボンナノチューブ	研究開発中	樹脂やセラミックスに混練	カーボンナノチューブは約500℃以上では大気中で容易に酸化する(※3)		

※1：フロンティアカーボン株式会社資料 (http://www.f-carbon.com/special_02.html)

※2：日本タイヤリサイクル協会資料 (http://www.bridgestone.co.jp/info/library/csr_report/pdf/2002/2002_09.pdf)

※3：(独)物質・材料研究機構資料 (<http://www.nims.go.jp/synthesis/topics.html>)

表3 ナノ材料の用途や使用時の形態から想定される環境中への放出の可能性(2)

ナノ材料	用途	使用時の形態	その他の情報	使用時の環境の放出の可能性	廃棄時の環境への放出の可能性
銀ナノ粒子	日用品、キッチン回り、食品密封容器等	基材表面に接着、固着	衣類からの剥離の可能性を示す情報がある(※)	・化粧品への使用の場合、流されたり体外に排出されたりして、一般環境中に放出される。 ・プラスチックの複合材料として、ナノ材料がプラスチックやゴムなどに混練されている製品の場合、ナノ材料が製品の中に固定されていることから、通常の使用においては、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられる。なお、塗料への利用の場合には、通常の使用においては、使用中に粉々に破壊される破損を除き、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられるが、劣化等によって剥離する場合についてはその量によって環境放出性を検討する必要がある。 ・インクジェットでの使用の場合、破損等による環境中への放出の可能性はある。	・化粧品、歯磨き、健康飲料等、ナノ材料が製品の中に練り込まれたり閉じこめられたりされていない製品の場合、製品廃棄時に製品に含まれるナノ材料がそのまま廃棄される。 ・塗料への利用の場合には、通常の使用においては、廃棄時の破砕による一般環境中への放出の可能性を検討する必要がある。 ・インクジェットの場合、廃棄時の破砕により、液体や粉体が一般環境中に放出される可能性が考えられる。
二酸化チタン	化粧品、トナー、自動車塗料	塗料へ分散、樹脂へ混練	IARCの区分：2B(※5) (ヒトに対する発癌性の可能性はある)	環境基準(河川、湖沼)： 0.03mg/L (Zn) 同(海域)： 0.01-0.02 (Zn) mg/L(区分で異なる) 排水基準： 2mg/L(Zn)	
酸化亜鉛	化粧品、電子材料	化粧品基材へ混練			
鉄ナノ粒子	汚染土壌の浄化促進剤	土壌中に散布	水道水質基準(着色)：0.3mg/L	土壌中での直接利用のため、環境中に放出される。	
ナノクレイ(モンロライト)	塗料、化粧品、医薬品、食品添加物、触媒等	材料中に混練、樹脂への混練			化粧品、歯磨き、健康飲料等、ナノ材料が製品の中に練り込まれたり閉じこめられたりされていない製品の場合、製品廃棄時に製品に含まれるナノ材料がそのまま廃棄される。

※4 : American chemical society news releases (2008/04/06)

(http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content?_nfpb=true&pageLabel=PP_ARTICLEMAIN&node_id=222&content_id=WPCP_008806&use_sec=tr&sec_url_var=region1)

※5 : ナノ材料に限らない

表3 ナノ材料の用途や使用時の形態から想定される環境中への放出の可能性（3）

ナノ材料	用途	使用時の形態	その他の情報	使用時の環境の放出の可能性	廃棄時の環境への放出の可能性
酸化セリウム	半導体関連の研磨剤	溶媒中に分散	ガラス工場では汚泥と共に廃棄される(※6)	ナノ材料が電子材料中に固定されている場合には、通常の使用においては、一般環境中への放出の可能性は低いと考えられる。	プラスチックの複合材料として、ナノ材料がプラスチックやゴムなどに混練されている製品の場合、廃棄の際の破砕時に一般環境への放出が考えられる。なお、リサイクル・焼却処理等の処理技術により、環境放出性については異なる。
ニッケル	家電・電気電子製品	金属等の表面に接合	要監視項目：指針値なし		
酸化イットリウム	蛍光膜(※7)	素材に混入			
酸化アルミニウム(アルミナ)	電子材料への利用、研磨等	材料中に混練、溶媒中に分散	水道水基準（着色）：0.2mg/L (A1)		
二酸化ケイ素	電子部品(被服保護材等)	材料中に混練			

※6：福島県資料 (<http://www.pref.fukushima.jp/industry/thema/data6.html>)

※7：中部経済産業局資料 (<http://www.chubu.meti.go.jp/technology/hp/pdf/283.pdf>)

6. まとめ

- 以上に示した、OECD での扱い、国内での使用量、形状等からの分類(有害性にも活用)、用途等から見た環境への放出の可能性及び放出経路等を集約した。

表4 検討対象とするナノ材料の分類(案)

形状 素材	環境中への放出の可能性	該当するナノ材料 代表的ナノ材料
粒子状 炭素系	化粧品等に使用されており、製品使用時に環境中への放出の可能性はある	カーボンブラック ポリスチレン アクリル微粒子 樹状高分子(デンドリマー)
	紙への塗布、樹脂への混練等の状態で使用されており、廃棄処分時に環境中に放出される可能性はある	顔料微粒子(有機顔料) フラーレン
繊維状 炭素系	樹脂に混練等の状態で使用されており、廃棄処分時に環境中に放出される可能性はある	多層カーボンナノチューブ (単層カーボンナノチューブ)
粒子状 金属系	化粧品や日用品に使用されており、製品使用時に環境中への放出の可能性はある	銀ナノ粒子 二酸化チタン 鉄ナノ粒子 酸化亜鉛 ナノクレイ(モンモリロナイト)
	樹脂への混練、研磨剤として使用されており、廃棄処分時に環境中に放出される可能性はある	酸化セリウム ニッケル 顔料微粒子(無機顔料) 酸化イットリウム 酸化アルミニウム(アルミ) 二酸化ケイ素

(参考) 有害性等に関する注目される情報

- ナノ材料の有害性については、まず石綿との形状的類似性から、カーボンナノチューブの有害性が注目される。既に、多層カーボンナノチューブについては中皮腫の形成が疑われる情報もあることから (※1、2)、有害性の観点からは注目すべき物質と考えられる。
- また、発がん性の観点では二酸化チタンが IARC の分類で 2B であることが注目される。
 - ※1 : Takagi A, et.al.(2008) Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. Journal of Toxicological Sciences. 33, 1
 - ※2 : CRAIG A. POLAND, et. al.(2008) Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos like pathogenicity in a pilot study nature nanotechnology Published online: 20 May 2008;
- この他、厚生労働省資料³で紹介されている「健康影響に関する文献」での対象のナノ材料別の文献数の状況は下表のとおりである。

参考表 1 健康影響に関する文献での対象物質の状況 (全 103 報)

対象物質	文献数	備考
フラーレン (C60)	7	C60 (水分散):1, C60 (エタノール分散):1, C60:5
フラーレン (C60 以外)	12	水酸化フラーレン:4, フラーレン:1, β アラニン-フラーレン:1, C60(OH) _n :1, C60(OH) ₂₄ :4, C60(OH) ₂₂₋₂₄ :1
カーボンナノチューブ	39	SWCNT:22, N-dopedMWCNT:1, MWCNT:16
銀	17	
鉄	17	カルボニル鉄:2, nano- γ Fe ₂ O ₃ :1, Fe ₂ O ₃ :14
カーボンブラック	37	
二酸化チタン	50	
アルミニウム	17	酸化皮膜 Al:1, Al ₂ O ₃ :1, Al:15
酸化セリウム	6	
酸化亜鉛	9	
二酸化ケイ素	21	二酸化ケイ素:10, 磁気ナノ粒子 (SiO ₂ コーティング):1, SiO ₂ :10
ポリスチレン	16	
ニッケル	7	
酸化イットリウム	1	

(物質名は資料中の記載どおり)

(一つの試験で複数の物質を対象としているものがあるため、合計数は 103 以上になる)

³ 「第 3 回ヒトに対する有害性が明らかでない化学物質に対する労働者ばく露の予防的対策に関する検討会、第 3 回ナノマテリアルの安全対策に関する検討会 (第 3 回合同会合)」

- in vivo での試験結果の中で着目されるものの例としては、「ラット (SD, 雌, 200-250g) に多層カーボンナノチューブを期間内注入(1回)したところ、60日後にも肺に残存し肺にコラーゲンリッチな肉芽腫瘍が発生した」という報告がある(※3)。また、「TiO₂(3nm)を肺注入した結果(3日目)、0.4mg/kgのばく露では影響は表れず、4mg/kgでわずかに毒性が表れ、40mg/kgで肺に負荷がかかった」という報告例もある(※4)。

※3 : J, Muller, et. al. (2005) Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. Toxicology and applied pharmacology, 207(3), 221-231.

※4 : Li, Jungang, et. al. (2007) Comparative study on the acute pulmonary toxicity induced by 3 and 20nm TiO₂ primary particles in mice. Environmental Toxicity and Pharmacology, 24(3), 239-244.

- 一方、水生生物に対する影響としてはフラーレンに関する情報がよく取り上げられている(※5)。現状では分散方法の問題であったとされているが(※6)、このことからフラーレンが有害物質の輸送媒体になる可能性を指摘するものもあることから、注目すべき物質であるものと考えられる。

※5 : Oberdorster, E. (2004) Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in the brain of juvenile Largemouth bass. Environmental Health Perspectives. 112, 10. 1058-1062

※6 : Zhu, Shiqian et. al. (2006) Toxicity of an engineered nanoparticle (Fullerene, C₆₀) in two aquatic species, Daphnia and fathead minnow. Marine Environmental Research. 62

- 水生生物への影響については、カーボンナノチューブ(※7)や二酸化チタン(※8)に関して主に急性毒性に関する報告事例がある。

※7 : Roberts, A. P. (2006) In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by Daphnia magna. Environmental Science and Technology. 41.

※8 : Lovern, S. B. et. al. (2007) Behavioral and physiological changes in Daphnia magna when exposed to Nanoparticle suspensions (Titanium Dioxide, Nano-C₆₀, and C₆₀HxC₇₀Hx). Environmental Science and Technology. 41.

- 参考表1と同様に、水生生物に対する有害性に関する文献数を比較した(参考表2)。基の資料は資料3に示した諸外国のレビュー資料⁴中で引用されたものである。

⁴ 1) U. S. EPA; Nanotechnology White Paper. 2007/02

参考表2 水生生物試験における文献での対象物質の状況（全14報）

対象物質	文献数	備考
フラーレン（C60）	8	
フラーレン（C60 以外）	3	C60(OH)24(水溶性フラーレン)：2 マロン酸派生物(同上)：1 その他(同上)：1
二酸化チタン	3	
カーボンナノチューブ	3	SWCNT：2 MWCNT：1
その他	2	銀：1 ポリスチレン：1

（一つの試験で複数の物質を対象としているものがあるため、合計数は14以上になる）

2) U.S.NIOSH; Approaches to Safe Nanotechnology: An information exchange with NIOSH 2006/7

3) EC; Scientific Committee on emerging and new-identified health risks.
Opinion on the appropriateness of risk assessment methodology in accordance with the technical guidance documents for new and existing substances for assessing the risks of Nanomaterials 2007/06