

ナノ材料の環境中での挙動について

本資料では、環境中でのナノ材料の挙動に関する知見を整理するとともに、環境中でのナノ材料の測定事例をとりまとめた。

1. 大気中でのナノ材料の挙動に関する知見

大気中でのナノ材料の挙動については、下記のように、粒子径の類似する非意図的に生成された超微粒子との類似性が高いと推定されている。

- 粒子の大気中での輸送の理解においては、分散、凝集（agglomeration）湿性／乾性降下及び重力沈降が重要である。超微粒子についてのこれらの特性は比較的良好に知られており、ナノ物質にもほぼ適用できると考えられる。
- しかし、意図的に生成されたナノ物質は非意図的に生成された超微粒子とはまったく異なることもある。また、発生したばかりのナノ粒子と時間がたったものとは異なる可能性がある。
- 大気中に放出された際のナノ粒子（100nm未満）はガスの拡散法則に従う。拡散率は粒子の直径に反比例する。
- 大気中の粒子の挙動は大きさによって大きく3グループに大別される。
 - ・ 小さい粒子（80nm未満）：これらは凝集モード（agglomeration mode）と呼ばれ、短命で、すぐに凝集して大きな粒子になってしまう。
 - ・ 大きな粒子（2000nm以上）：これらは粗粒モード（coarse mode）と呼ばれ、重力沈降の作用が大きい。
 - ・ 中間の粒子（80～2000nm）：これらは集合モード（accumulation mode）と呼ばれ、大気中に数日から数週間の長期間浮遊し、乾性及び湿性降下により大気中から除去される。
- 沈降した粒子は再び粒子として浮遊することは少ない。
- 多くのナノ粒子は光学活性を持っているとされているが、大気中での光分解についてはほとんど知られていない。また、大気中の他の化学物質との相互作用といった点についてはほとんど知られていない。

（以上、U. S. EPA Nanotechnology White Paper (2007) から引用）

2. 水中でのナノ材料の挙動に関する知見

○ 水中におけるナノ粒子の挙動については、大気中と同様にコロイド粒子と類似の挙動をするものと推測されている (Chrostan et.al (2008))。

- ・ 水中にある単一の粒子の移動 (拡散) 距離は直径のルートに反比例することから、小さい粒子ほど拡散し易い (大気中と同様)。
- ・ しかし、水中での微小な粒子に関する理論では、ナノ粒子には下図のように2種類の力 (ファンデルワールス力、静電反発力) が作用し、両者の関係で凝集、分散の容易さが異なる。

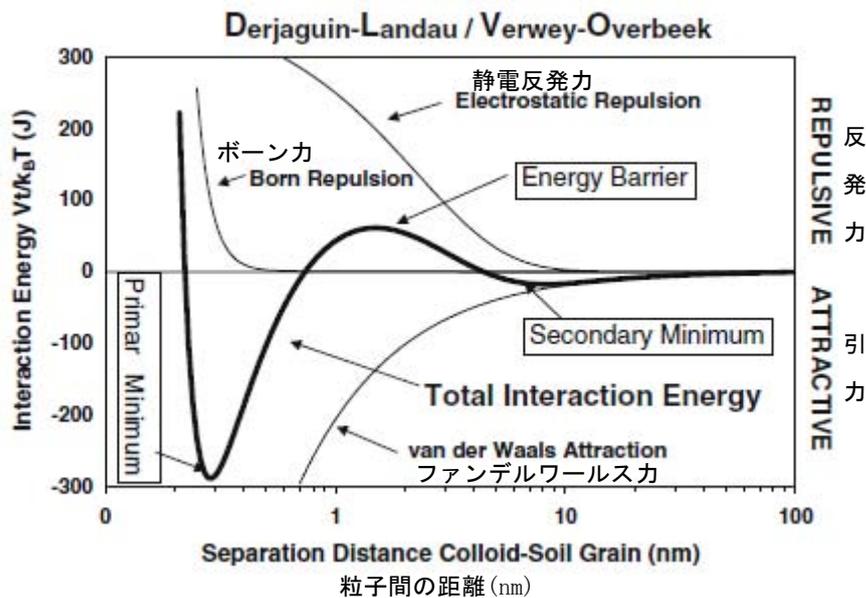


図1 ナノ材料の粒子間に作用する力

(Chrostan et.al (2008) から引用)

- ・ 水中の粒子には同一の荷電の層が生じ (多くは表面にマイナス荷電が集積する)、そのため粒子間には反発力が作用し、凝集しにくくなる。
- ・ 静電的安定性は溶媒のイオン強度で変化し、イオン強度が増加すると急激に粒子間の電荷による反発力は小さくなる (即ち、海水などのイオン強度の大きな水中では凝集が生じやすくなる)。

○ Handy et.al. (2008) も同様の推測を行い、結果として下記のような状況が生じると類推している。

- ・ 海水中では淡水中よりも凝集が起こり易い。pHも同様に影響する。
- ・ 凝集の程度はまた粒子の形状に左右される。これは縦横比ばかりでなく立体障害の影響による。
- ・ 凝集物は水中環境で生物にも沈積するが、また生物の表面にも付着する。生物の表

面には複雑でかき混ぜにくい層、粘液層がある。この層にナノ粒子は集積し、生物表面で高濃度になる。

- ・ 同様の状況は大気-水境界層でも生じ、例えば海洋表面には、ナノ粒子がトラップされる可能性がある。

○ 上記の水中のイオン強度による凝集の程度の相違について、実際のナノ材料を用いた事例として、下記のようにフラーレン (C60) に関する2種類の試験報告がある。

- ・ C60 (フラーレン) の安定した分散液は 0.001M NaCl (約 0.006% : 海水の約 0.2%) で C60 の安定した溶液を凝集させたとした報告がある (Chroastian et. al (2008))。
- ・ 水中に分散させた C60 の粒子の大きさは、溶液のイオン強度が 0.001M (約 0.006% : 海水の約 0.2%) 及び 0.01M NaCl (約 0.06% : 海水の約 2%) では 100 日後でも 100nm 程度で変化なかったが、0.05M NaCl では徐々に増加し 100 日目には約 350nm になった。
また、0.7M (海水に近い) や 0.1M NaCl (約 6% : 海水の約 20%) では 48hr 及び 72hr 後には全て沈殿してしまい、粒子サイズの計測ができなかった (Fortner et. al. (2005))。

○ また、界面活性作用を持つ天然由来の有機物により、凝集が抑制されるといった推測・報告がある。

- ・ 一方、フミン酸といった有機物は天然由来有機物がナノ粒子の表面をコートし、ナノ粒子の安定性を持続させる (Chroastian et. al (2008))。
- ・ スワニー川の自然由来物質 (10-100mg/L) により、MWCNT の溶液 (0.6-6.9mg/L) を分散状態で一ヶ月間以上保つことができたとするナノ材料を用いた試験結果がある。この効果はスワニー河川水にも見られ、効果の程度は 1% の SDS 溶液 (Sodium Dodecyl Sulfate) よりも大きかった (Hyung (2007))。

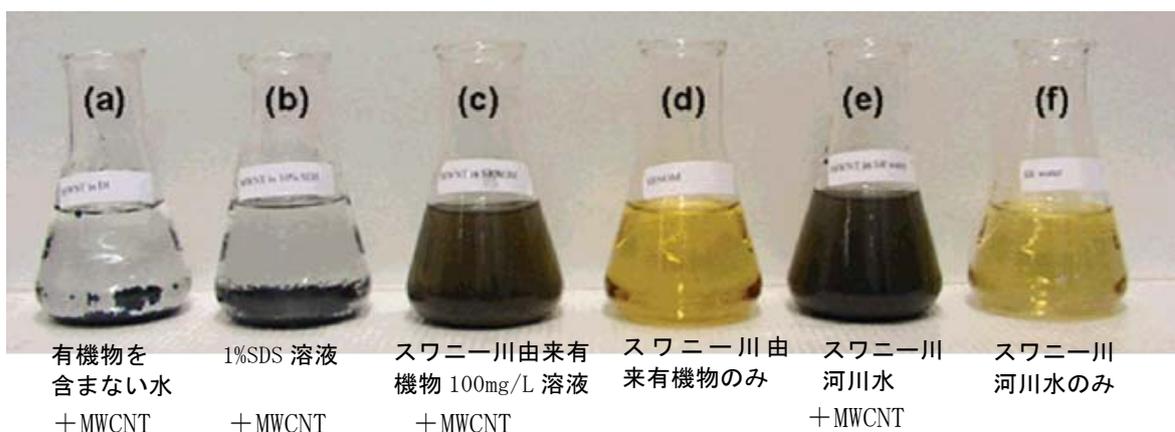


図 2 自然由来有機物による MWCNT (500mg/L) の分散促進の事例 (放置後 4 日目の状況)
(Hyung (2007) から引用)

- 水中でのナノ材料の挙動の模式図は下記のように表現される。(Chroastian et.al (2008))。

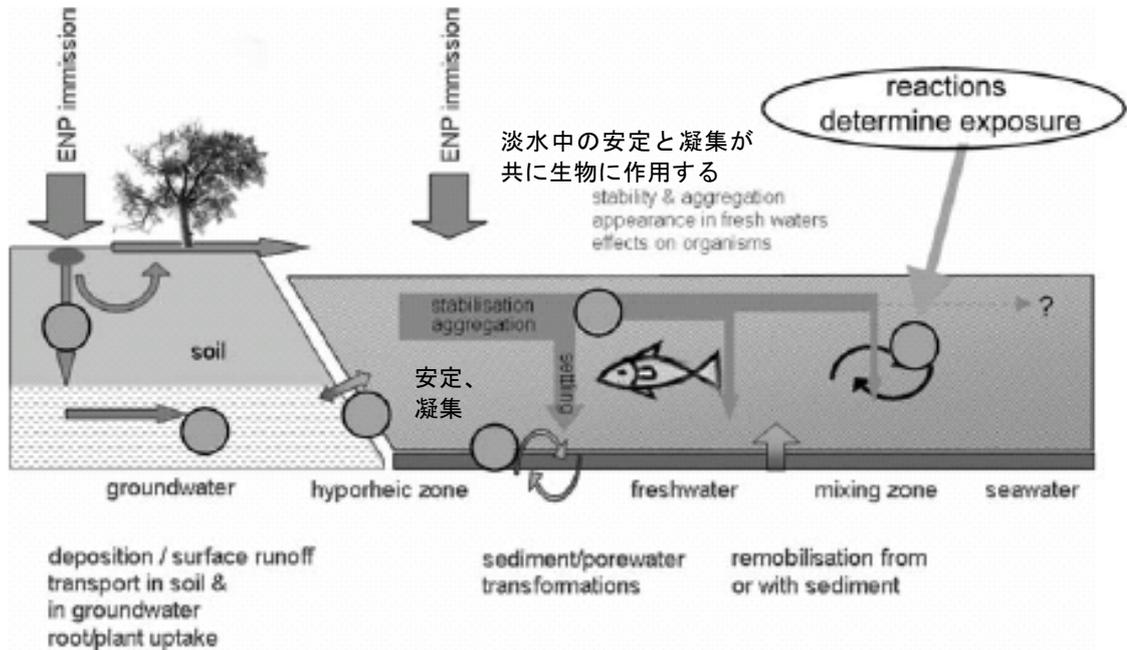


図3 水中でのナノ材料の挙動の模式図

(Chroastian et.al (2008) から引用)

- 即ち、表流水や地下水から淡水域に流入したナノ材料は、安定あるいは凝集した状態となり、一部は底泥に沈降する。また海水中では凝集・沈降の程度が大きくなる。
- 水生生物には、分散した状態及び凝集した状態の両方の状態でばく露するものと考えられる。

3. 環境中挙動に関するその他の知見

- C60 (フラーレン) を2種類の材質の粒子を詰めたカラムに、イオン強度の異なる溶液とともに通過させ、粒子への吸着度について試験した結果は下記のとおりで、材質による相違が見られるとともに、溶液のイオン強度の増加によって吸着率は大きく増加した。(Wang et. al. (2008))

表1 C60 の粒子への吸着に関する試験結果 (Wang et. al. (2008)から作成)
(カラムへの吸着率：%)

溶媒	ガラスビーズ (粒径約 0.36mm)	Ottawa sand (粒径約 0.36mm)
バッファー溶液 (イオン強度 3.065mM)	8.6-48.9	59.7-77.0
脱イオン水 (イオン強度 0mM)	0.018	4.67

- ・カラムサイズ：15cmL×2.5cmφ、カラム内の流速：7.37m/d (カラム通過に約30分)
- ・カラムの試験前の溶媒：1.0mM CaCl₂ 溶液及び 0.065mM NaHCO₃ 溶液 (バッファー) (pH=7)
- ・カラム中の充填粒子：①ガラスビーズ (球形)、Ottawa sand (両者とも粒径は約 0.36mm)
- ・C60 溶液：約 6.5mg/L、平均サイズ 95nm
- ・使用溶液：①バッファー溶液 (1.0mM CaCl₂ 溶液及び 0.065mM NaHCO₃ 溶液、イオン強度 3.065mM)、②脱イオン水 (イオン強度 0mM)

4. 環境中でのナノ材料の測定事例

最後に、環境中でのナノ材料の測定事例を示す。

(1) 大気中のナノ材料の測定事例

大気中のナノ材料の測定事例として、以下に、一般大気環境中の事例を示すとともに、参考事例として、自動車排ガス中及び作業環境中でのナノ粒子の測定事例を示す。

それぞれの分析方法も併記しているが、一般には第1回検討会資料2-3で示した下記のような測定方法が用いられている事例が多い。

- 走査型移動度粒径測定器 (SMPS あるいは DMS)
- 電子式低圧インパクタ (ELPI)

また、成分分析までの事例は乏しいが、分級してフィルターに捕捉されれば、フラーレン等の炭素系ものは分析が困難であるものの、金属形のナノ粒子ならば分析は可能である (酸分解と ICP-MS 法を組み合わせた方法: 第1回検討会資料2-3参照)。

1) 一般大気環境中でのナノ粒子の測定事例

下の図はイギリスのロンドン市内及び郊外 (ロンドンから西に約70km) の2ヶ所での一般大気中の微小粒子の測定事例である (2006年) (イギリス DEFRA web site 資料から引用)。

ロンドン市内では100nm以下の粒子が800-1000個/cm³であるのに対し、郊外では100-200個/cm³程度であった。また粒子サイズはロンドン市内では20-30nm程度のものが多いのに対し、郊外では80-100nm程度のものが多いことが認められている。

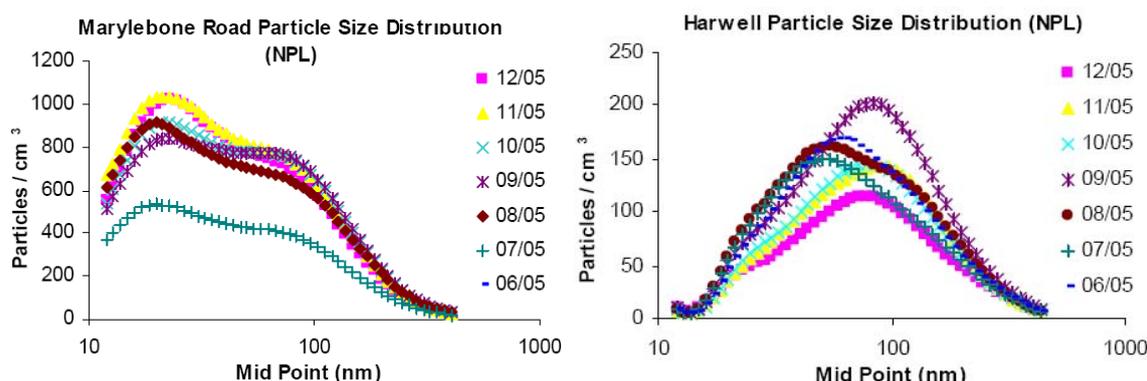


図4 ロンドン市内 (左) 及び郊外 (ロンドンから西約70km) での大気中の微小粒子の分布 (測定機材: SMPS (走査型移動度粒径測定器)) (イギリス DEFRA web site 資料から引用)

¹ 各分画での値。点数が約30あるので、市内では10⁴~10⁵個/cm³のレベル、郊外では10³個/cm³のレベルである。

また、次頁の図5はイギリスケンブリッジ大学での測定事例である (Kumar, P. et. al. ケンブリッジ大学 web site から引用)

大学構内にセットした4つの高さ ($z=1.0, 2.25, 4.62, 7.37\text{m}$) で、DMS(局所空間平均粒子追跡法)により測定したものである。

粒度の区分が異なるため、個数濃度の単純比較は困難であるが、100nm以下の粒子の総数で見ると、図4のロンドン市内及びケンブリッジ大学での測定結果とも 10^5 個/cm³ のレベルにある

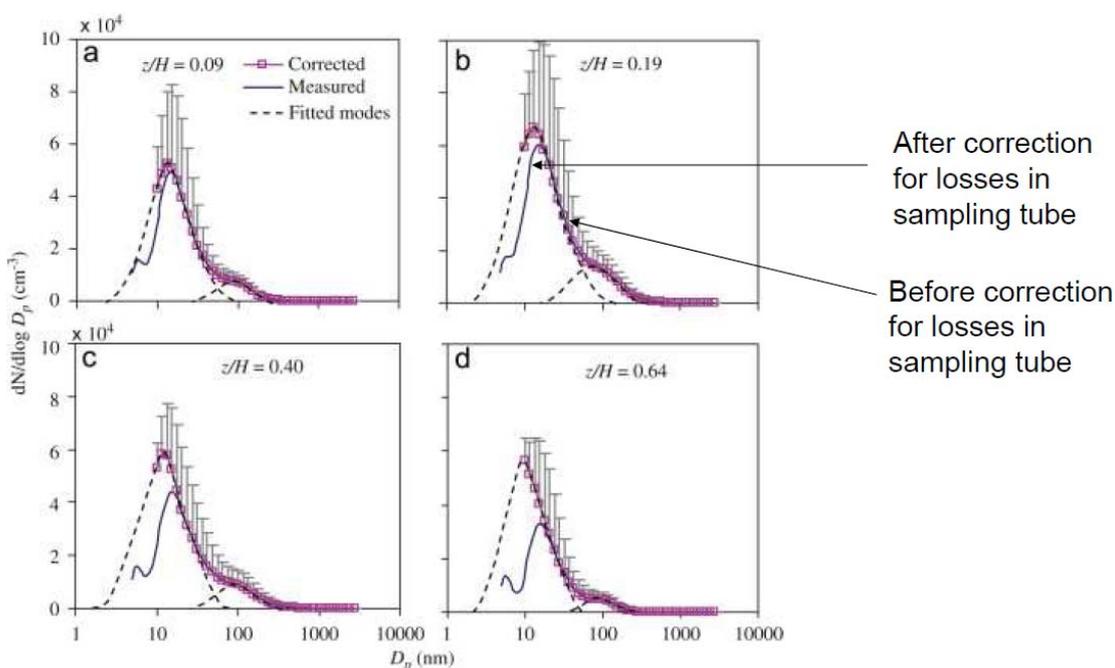


図5 ケンブリッジ大学内での大気中の微小粒子の測定事例

(DMS(移動度粒径計)による測定

(Kumar, P. et. al. ケンブリッジ大学 web site から引用)

さらに、図6は東京都内の304箇所の沿道での微小粒子の測定事例である(測定方法: SMNPS(走査型移動度粒径測定器)、測定年:2002年)((財)石油産業活性化センター web site から引用)。

交通量との関係等種々の解析が実施されているが、少なくとも直径30-40nmの粒子の濃度は $0.5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$ 個/cm³ であることが認められる。

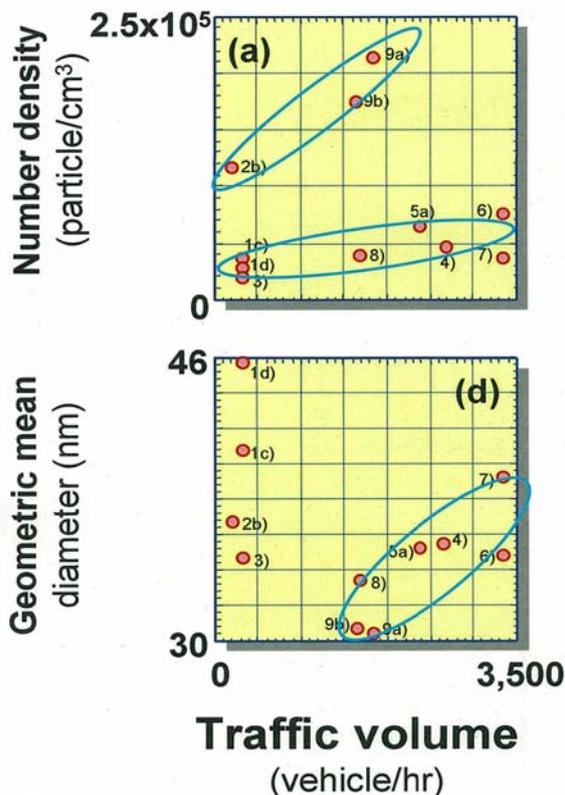


図6 東京都内の沿道での微小粒子の測定事例
 (測定方法：SMNPS (走査型移動度粒径測定器)、測定年：2002年)
 ((財)石油産業活性化センター website から引用)

一般大気中での計測では、粒子数のみの計測例が多いが、下の表はPM2.5の試料(東京都内)の成分を熱中性子放射化分析法(INAA法)で分析した結果である(「鎌滝、東京都環境科学研究所年報(2003)」から引用)。ナノ粒子であるかは不明であるが、成分としてはNa、Cl、Mg、Ca、Kなどが多いことが認められる。

表2 一般大気環境中のPM2.5の成分測定の事例(東京都、2000-2001年)
 (「鎌滝、東京都環境科学研究所年報(2003)」から引用)

成分 期間	PM2.5	Al	V	Mn	Cu	Ti	Na	K	Mg	Ca	Cl	Br	I
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ng/m^3	ng/m^3
11/27-12/1	22	0.06	8	40	12	5	0.27	0.68	0.12	0.06	0.06	9	4
12/4-8	27	0.25	7	52	15	60	0.82	1.01	0.43	0.54	0.30	14	4
12/25-28	15	0.27	11	31	7	50	1.13	0.42	0.42	0.44	0.16	8	3
1/1-4	9	0.11	27	22	7	7	0.55	0.66	0.10	0.05	0.06	11	2
1/4-9	13	0.74	29	39	19	62	1.58	<0.01	0.66	0.79	0.17	11	4
1/9-12	31	0.11	13	24	2	12	0.38	<0.01	0.10	0.17	0.02	5	3
1/15-19	19	0.72	15	35	11	74	1.27	1.65	0.64	0.90	0.43	7	3
2/2-5	22	0.07	15	28	13	1	0.36	<0.01	0.17	0.09	0.02	7	2
2/19-22	39	0.42	18	40	12	58	1.20	1.25	0.41	0.69	0.05	8	3
2/22-27	24	0.14	12	25	10	15	0.43	0.28	0.21	0.07	0.02	7	3
6/4-8	39	0.38	14	37	15	50	1.48	0.29	0.41	0.58	0.15	9	3
6/18-22	20	0.08	7	32	9	4	0.35	0.27	0.01	0.09	0.04	8	3
7/2-6	38	0.17	5	37	11	16	1.82	0.69	0.13	0.44	2.53	10	2
7/9-13	15	0.08	3	12	6	2	0.16	0.01	0.08	0.09	0.01	4	3
7/23-27	25	0.20	4	19	20	19	0.70	<0.01	0.09	0.35	0.03	8	3
8/6-10	20	0.01	12	16	11	1	0.50	0.21	0.11	0.08	0.05	6	2
8/20-24	17	0.25	15	26	24	34	2.24	<0.01	0.41	0.59	2.38	11	2
8/27-31	31	0.11	13	30	5	8	0.30	<0.01	0.15	0.08	0.03	8	4
9/10-14	17	0.35	15	41	21	26	0.94	1.20	0.34	0.46	0.08	10	4
9/17-20	23	0.11	6	20	4	13	0.28	0.71	0.15	0.18	0.06	11	5
10/11-15	28	0.40	7	30	23	50	0.72	0.43	0.30	0.46	0.12	13	5
定量下限値	0.2	0.02	2	2	2	1	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	1	1

2) 自動車排ガス中のナノ粒子に関する測定事例

図7はELPI（電子式低圧インパクタ）を用いて測定された自動車排ガス中の微小粒子の測定例である（東京都実走行パターンNo. 5）（木下他、東京都環境研究所年報（2005）から引用）。km当たりの値であるが、ディーゼル車で 10^{14} 個/kmレベル、ガソリン車で 10^{11} 個/kmレベルであり、100nm以下の粒子が数としては多いことが分かる。

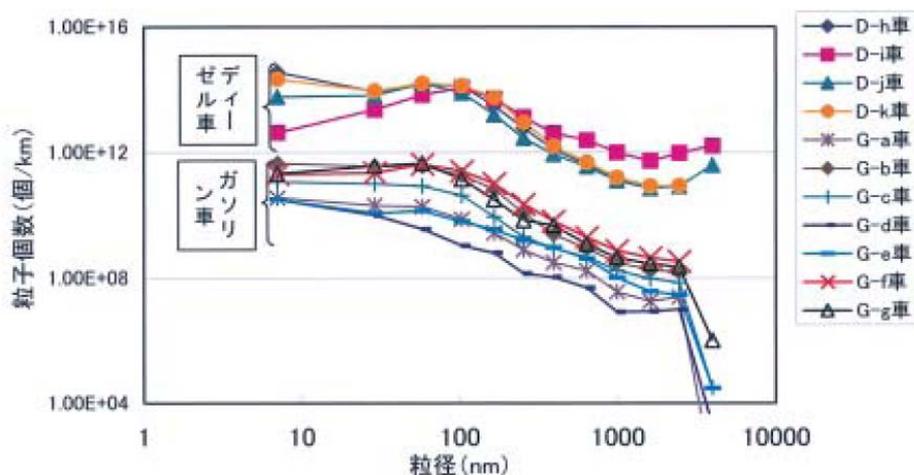


図7 自動車排ガス中の微小粒子の測定事例

（木下他、東京都環境研究所年報（2005）から引用）

3) ナノ材料の作業環境における測定事例

次に、ナノ材料の使用場所での測定事例を下記に示す。

図8はフラーレン工場における測定事例である（「ナノテク取り扱い職場の現場例その1 フラーレン加工 2008年10月28日、独立行政法人 労働安全衛生総合研究所」）。測定にはSMPS（走査型移動度粒径測定器）が用いられている。

反応容器からの掻き出し作業が12:20頃に実施され、その直後に $<20\text{nm}$ 、 $20\sim 50\text{nm}$ の粒子がわずかではあるが増加し、ピークが観測されていることから、「ナノ粒子発生の可能性があるのではないかと考えられる」とされている。また、直径100nm以下の粒子の個数濃度は $10^7\sim 10^8$ 個/ m^3 ($10^1\sim 10^2$ 個/ cm^3) であった。

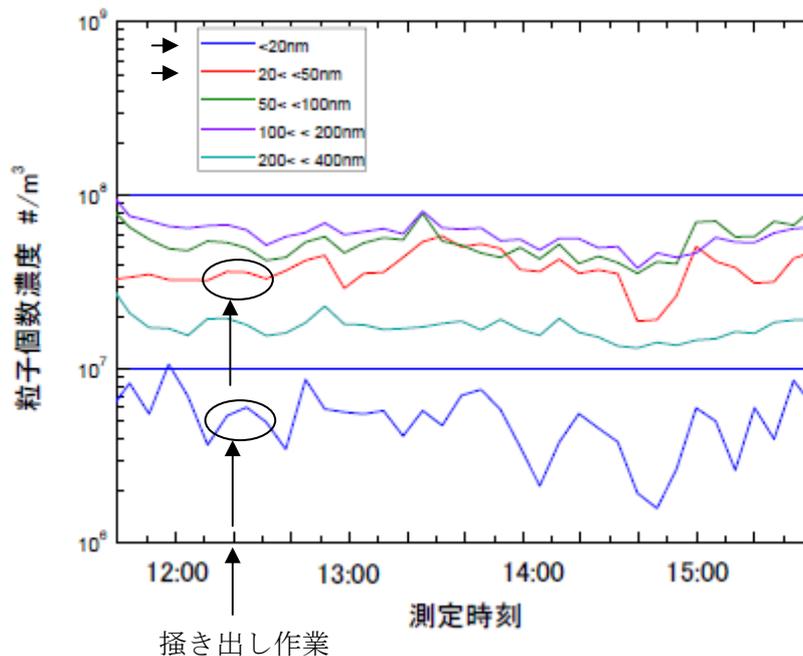


図8 フラーレン製造工場における種々の作業時の作業環境中のナノ粒子の計測事例
 (測定方法：SMPS (走査型移動度粒径測定器))
 (「ナノテク取り扱い職場の現場例その1 フラーレン加工 2008年10月28日、
 独立行政法人 労働安全衛生総合研究所」から引用)

(2) 水中のナノ材料の測定事例

水中でのナノ材料の測定事例は確認できなかったが、ナノ材料とは特定されていないものの、最近ナノ材料としての使用例が多くなっている銀について、下水処理等の経路を想定した環境中の濃度を予測したスイスの研究者の報告事例²を以下に示す。

この報告は、銀を用いた工場生産～下水処理～河川(水、底泥)といった経路のマスフローを検討し、河川水中等の銀の濃度を予測し、既往の報告値と比較したものである。

図9はその結果を示すもので、予測値(図中のボックス)に対し、幾つかの実測値が比較されている(実測値は、アメリカのデータが主体で、その他、ドイツ、イギリス、カナダ、スウェーデン、スイス、日本、オーストラリアのデータが用いられている)。この図で見る限り、河川水中の銀の濃度は $10^{-5} \sim 10^0 \mu\text{g/L}$ の範囲、底泥中では $10^{-1} \sim 10^2 \text{mg/kg}$ の範囲にあるとされる。

² Blaser, S. A. et.al. (2008) Science of the total Environment 390.

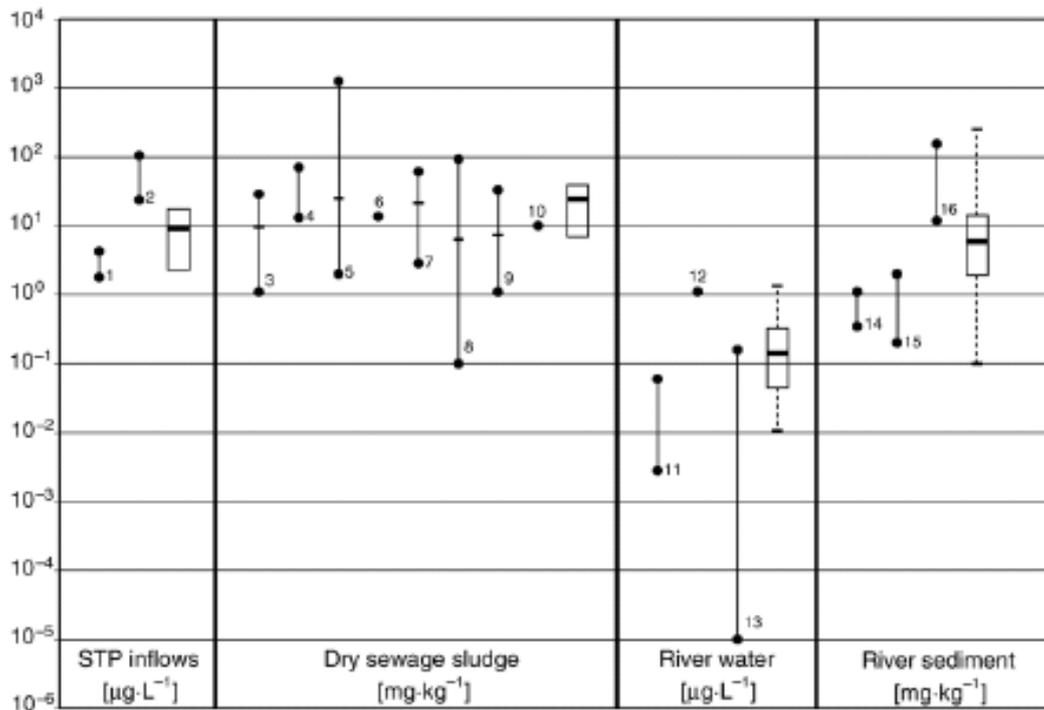


図9 下水あるいは環境中での銀の濃度の予測結果及び測定事例
 (図中で、ラインは実測値、ボックスは予測結果)
 (数字は出典の番号を示す)
 (Blaser et. al. (2008) から引用)

大気中での測定事例に対し、水中でのナノ材料の測定事例については、電子顕微鏡等による計測 (第1回検討会資料2-3参照)、またX線透過型粒度分析計や超音波式粒度分析計を用いた二酸化チタンの粒度分布の測定事例³等はあるものの、いずれも室内実験において単一のナノ材料を分散させた場合の測定であり、組成の不明な粒子を含む環境資料についての測定事例は得られなかった。

この主因は、第1回検討会でも示したように、環境測定のために水中のナノ粒子を分級する技術が確立していないためと考えられる。

³ 佐藤他、超音波照射による酸化チタンナノ粒子の水中分散性と凝集サイズの制御物質・材料研究機構 web site