

平成24・25年度 環境研究総合推進費・革新的・若手(5,393千円)

5RFc-1202

チャンバー法によるナノ製品の曝露評価



京都大学大学院 工学研究科

松井 康人

研究の体制

松井康人: チャンバーの設計と拡散シミュレーション、
国際標準化に向けた準備と申請

塩田憲司: ナノ粒子の計測と分級補集
金属元素のX線分析と化学分析

坂井伸光: 粒子物性からのシナリオに基づくリスク評価

アドバイザー



ナノ材料そのものがヒトに有害で、環境にも影響するとの報告は、受け止めるべき。

しかしながら、これを製品にした時にでも、同じ事が言えるのか？



わが社は材料を作っているのではなく、他社から購入している。材料の安全性は材料メーカーが確認する事では？

ナノ材料の階層



研究の目的

1. 規制・標準化に関する、国内外の動向を調査する。
2. チャンバーを用いた曝露評価法を確立させる。
3. 製品の使用時・廃棄時を想定し、曝露評価する。
4. ヒト健康リスク評価を実施する。

OECD/WPMN/SG8

RESPONSES TO THE SURVEY TO COMPILE AVAILABLE METHODS AND MODELS FOR ASSESSING EXPOSURE TO MANUFACTURED NANOMATERIALS

COUNTRY	METHOD OR MODEL USED	Exposure Passways								
		ingestion	soil	food chain	inhalation	air	bioaccumulation/fish	dermal	water	drinking water
AUSTRALIA	OECD WPMN Emission Assessment				●	●				
	Stable Isotope Tracing	●	●	●	●	●	●	●	●	●
AUSTRIA	Exposure measurement of nanoparticle (particle size distribution)				●	●				
	Acoustic Dust Tester (ADT)				●					
BELGIUM	Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials		●			●				
CANADA	Ambient nanoparticles in the workplace				●				●	
DENMARK	NanoSafer				●	●				
FINLAND	Direct NP concentration measurement method				●	●				
	Stoffenmanager Nano				●					
GERMANY	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS Fa. GRIMM)				●	●				
	Condensations Particle Sizer 3007 (CPC 3007 Fa. TSI)				●	●				
	Thermophoretic personal sampler				●	●				
	Nanometer Aerosol Sampler (NAS)				●	●				
IRELAND	Protein (biomolecule) corona determination around Nanomaterials (NM)	●			●		●			
ITALY	Evaluation of nanoparticles exposure by CPC-DMA and low pressure cascade impactor	●			●					
JAPAN	XPONA	●	●	●	●	●	●	●	●	●
NETHERLANDS	Risk assessment and risk management model					●				
	Nanotracer					●				
	Setting NRVs					●				
NORWAY	Survey				●	●		●	●	
SLOVENIA	Detection of nanoparticles				●	●		●		
SPAIN	In vitro assessment of oral absorption									
	Nanofilters for sample collection in air and water compartments					●			●	
	Release evaluation during accelerated aging/weathering processes					●	●		●	
	Control banding Nanotool				●					
	Drilling Chamber		●		●	●		●	●	
	Crash Chamber		●		●	●		●	●	
SWITZERLAND	Near-field-far-field and Bayesian	●	●	●	●	●	●	●	●	●
US	Nanoparticle Emission Assessment Technique of Engineered Nanomaterials				●	●				
	Mobile direct-reading sampling of carbon nanofibers				●	●				
	Exposure, Fate Assessment Screening Tool (E-FAST)	●	●		●	●	●	●	●	●
	CHEMSTEER MODEL		●		●	●		●	●	
	Emission Scenario Documents		●		●	●		●	●	

チャンバーを用いた曝露評価法の標準化

経済産業省 産業技術環境局 基準認証ユニット

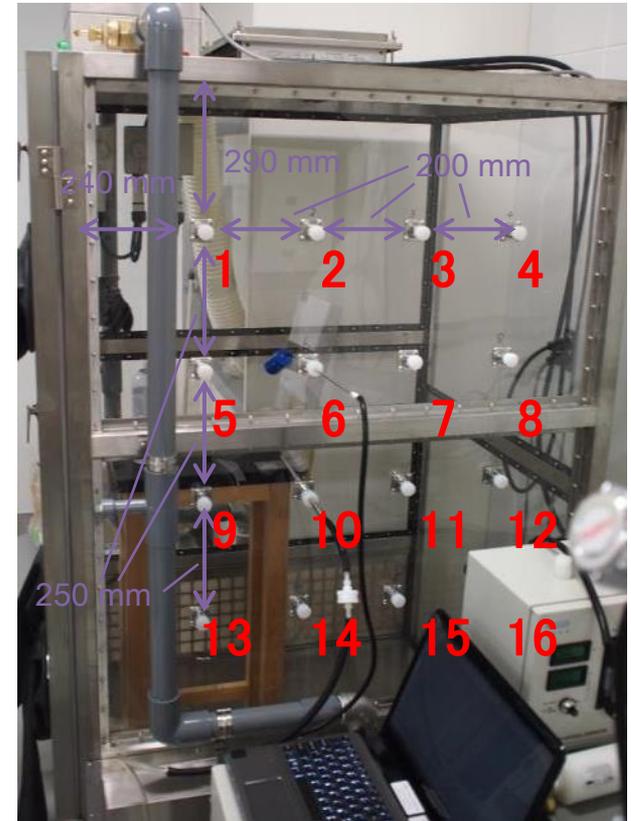
- 民間において**原案作成委員会**を立ち上げ、JIS原案を作成する必要がある。
- 民間が会員であるJEITA、JEMAは、JISに関する原案作成委員会の経験があり、これを通じて申請を行う。

ソニー株式会社 知的財産センター/外渉部

- 国際標準 (de facto standard) には、国家戦略レベルの交渉が必要。
- チャンバーを作成し、特許を運営する企業の選定が重要。
- 電気機器メーカーは、この標準を使う側の立場にある。

チャンバーを用いた曝露評価システム

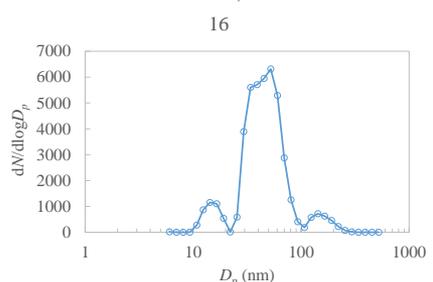
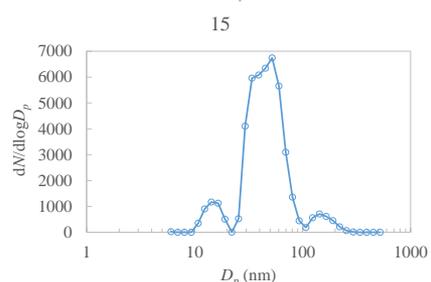
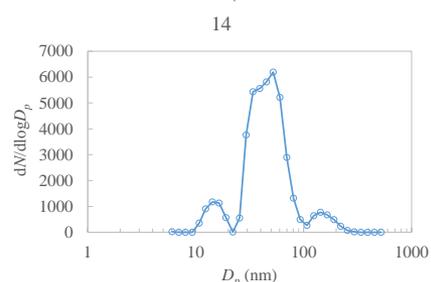
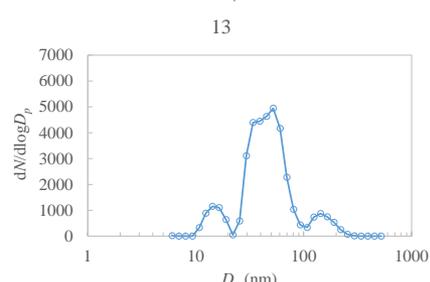
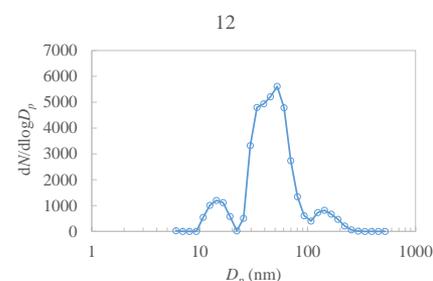
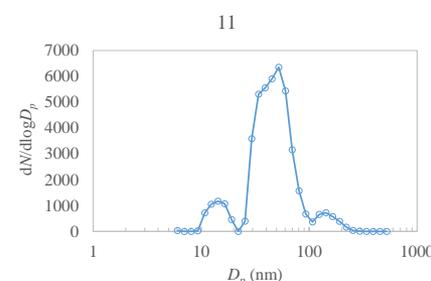
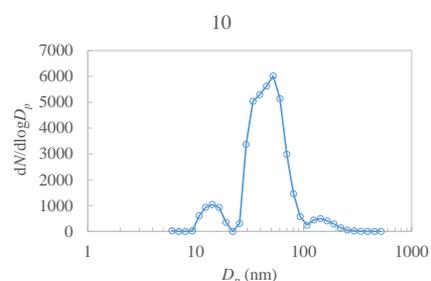
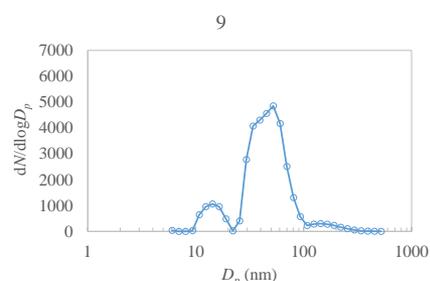
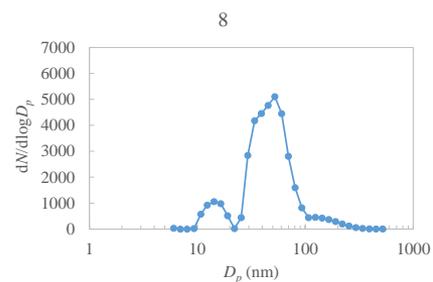
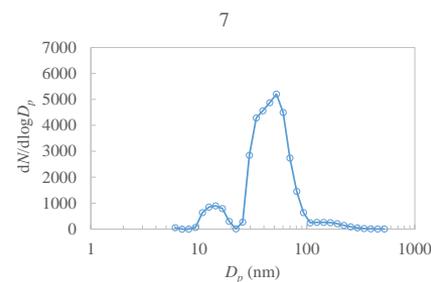
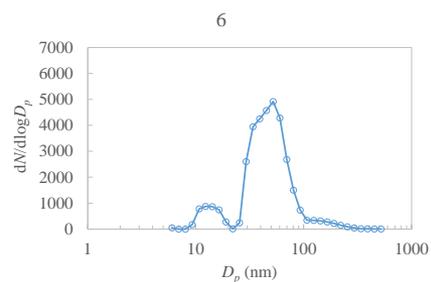
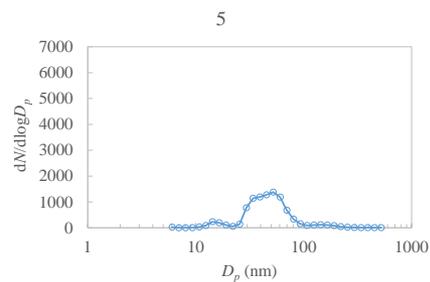
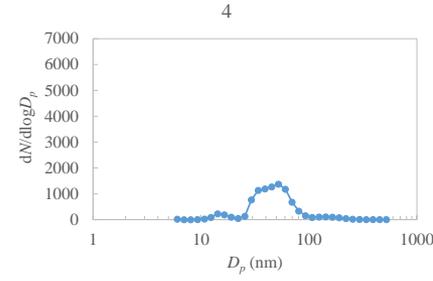
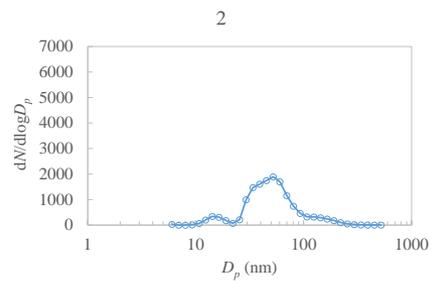
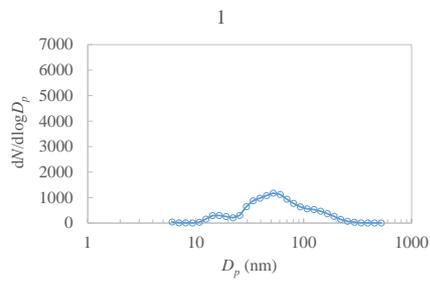
XPONA



バックグラウンド濃度は400 個/cm³
1.0 × 10⁵ 個/cm³では分散制御が可能

各測定ポートにおける粒度分布

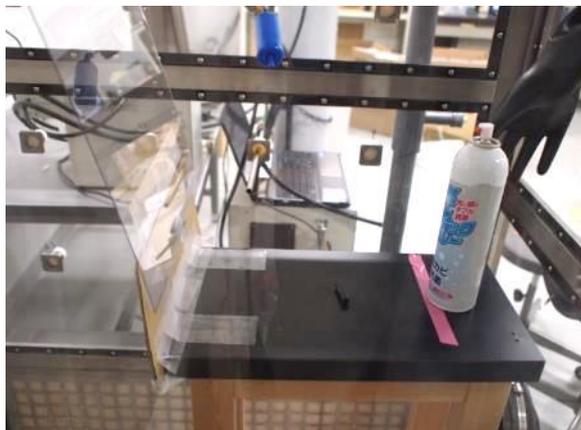
測定ポート3から
スクロース粒子
(直径50 nm)を発生



供試した二酸化チタン含有製品

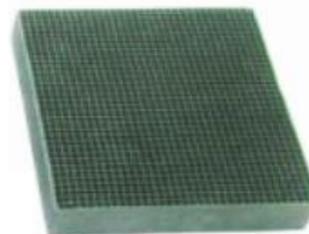
抗菌・防臭スプレーの使用

5秒間の噴霧後、4時間の連続測定
噴霧板の有無で、放出量を比較

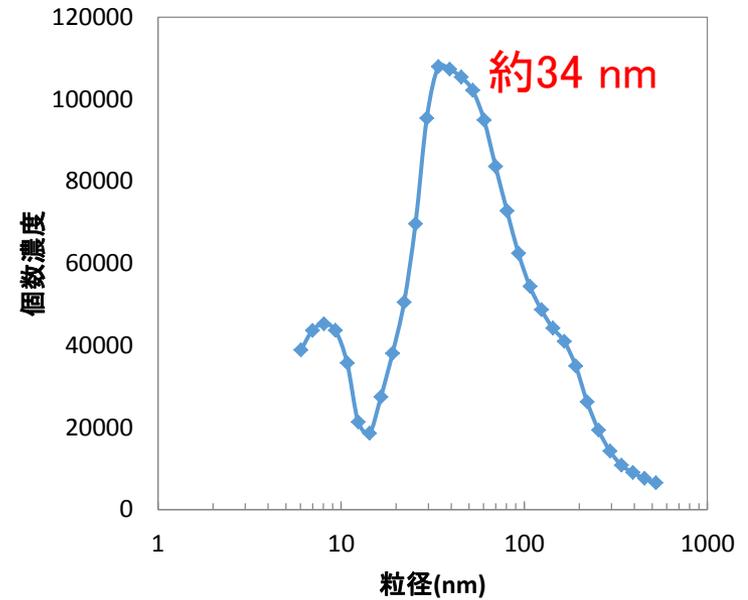
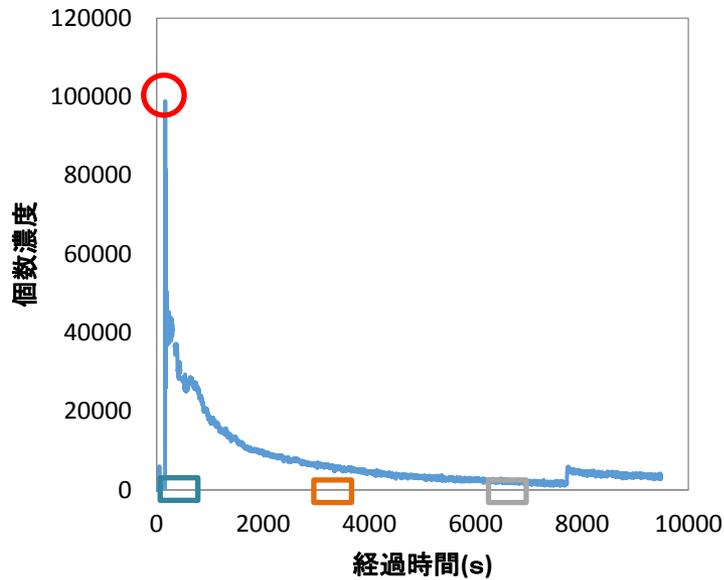


空気清浄器フィルターの破碎

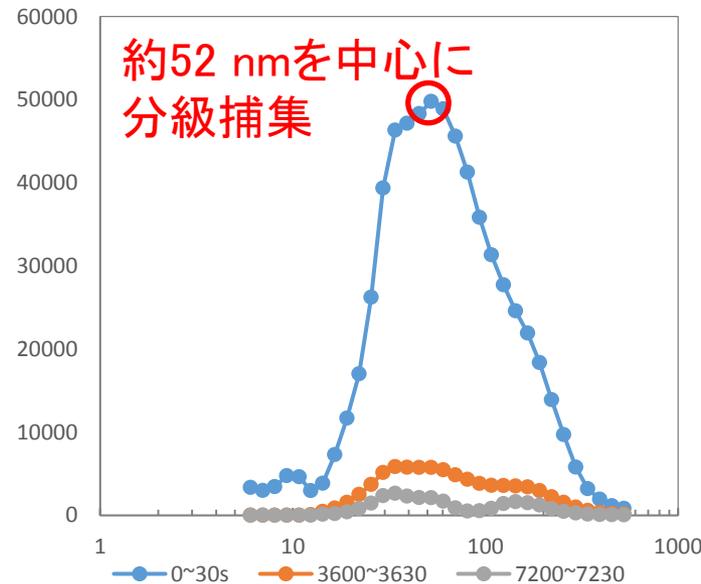
5秒間の粉碎後、4時間の連続測定



抗菌・防臭スプレーの使用



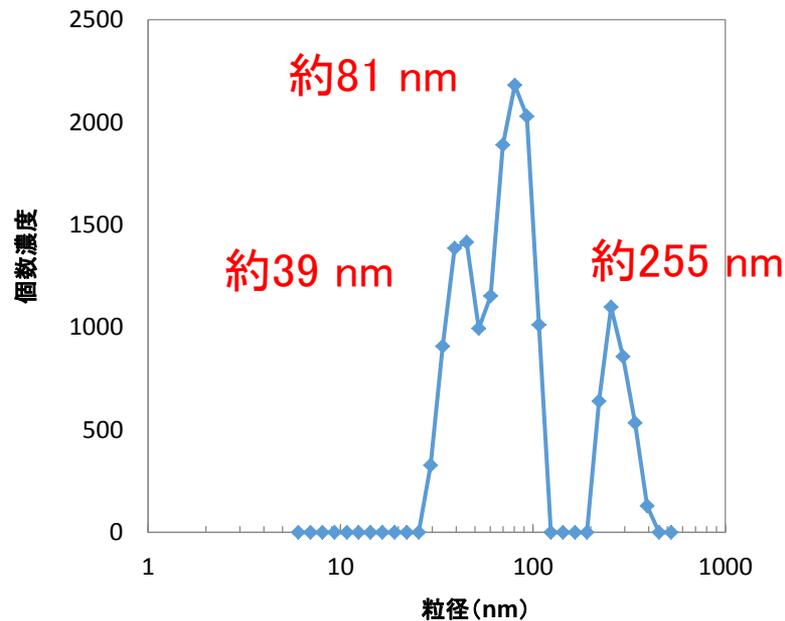
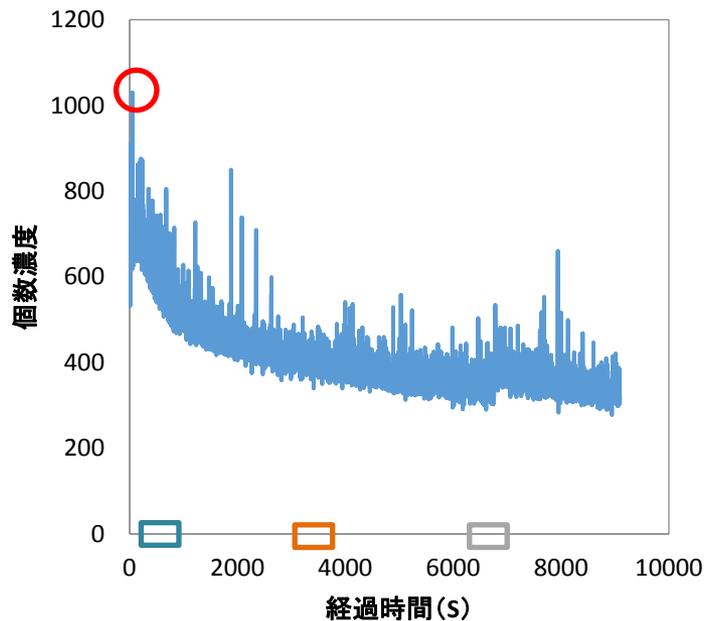
全粒径粒子の
個数濃度の経時変化



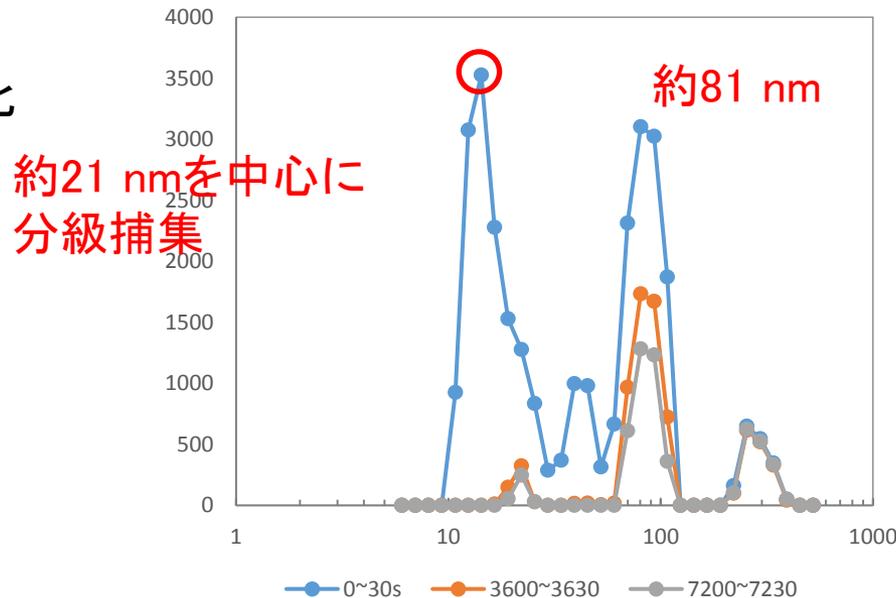
ピーク時の粒度分布

算術平均による
粒度分布の経時変化

空気清浄器フィルターの破碎



全粒径粒子の
個数濃度の経時変化



ピーク時の粒度分布

算術平均による
粒度分布の経時変化

Tiの定量結果



ピーク粒径の粒子を、静電捕集器にて捕集し、ICP-MSにより定量を試みた。

試料	Ti 濃度 (ppb)	Ti 濃度 (μg)
抗菌・防臭スプレー(板あり)	1295ppb	23.8 μg
抗菌・防臭スプレー(板なし)	1768ppb	32.5 μg
空気清浄器フィルター	61ppb	1.1 μg

- スプレーは、約73%が板に付着せず気層中に放散した。
- フィルター破砕時にも、Tiが放出されている可能性が高い。

リスク評価

C_a : 空气中濃度 (ng/m³)

$$C_a = (m \div V) \times \frac{1 - \exp(-N \times t)}{N \times t}$$

m : 酸化チタン重量 = 0.0238 (mg)

V : 空間体積 = 18.5 (m³)

N : 換気回数 = 0.5 (回/hr)

t : 接触時間 = 18.7 (hr)

吸入曝露量 (mg/kg/day)

$$EHE = \frac{C_a \times Q \times t \times c(inha) \times n}{BW}$$

Q : 呼吸量 = 0.833 (m³/hr)

$c(inha)$: 吸入曝露による移行割合 = 1

n : 曝露の頻度 = 1 (回/day)

BW : 体重 = 50 (kg)

4.29×10^{-5} (mg/kg/day)

二酸化チタンのNOAEL(4 mg/m³)からEHEを算出した場合は、

0.042 (mg/kg/day)

本研究の結論

1. OECD・WPMN・SG8の報告書に、本法が掲載された。
2. 標準化には事業者を選定後に、JIS規格から申請を開始することが現実的である。
3. 本チャンバーでは 10^5 個/mLまで、分散制御が可能。
4. 抗菌・防臭スプレーの使用では、約34nmの粒子が高い個数濃度(約 10^5 個/mL)で検出できたが、二酸化チタンの吸入量としてのリスクは低いと試算された。
5. 空気清浄器フィルターの破碎では、個数濃度は低かったが、捕集したピーク粒径からTiが検出(60 ppb)された。

結果

チャンバーを用いた曝露評価システムを開発



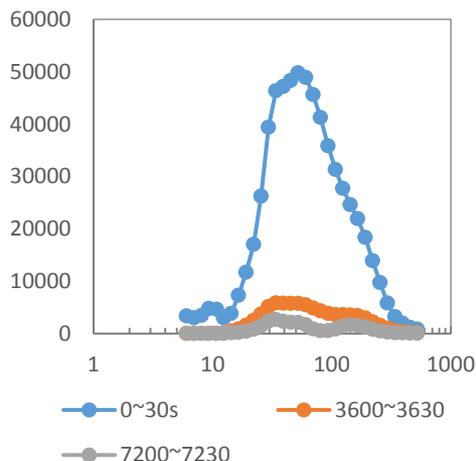
XPONA

バックグラウンド濃度は400 個/cm³
1.0 × 10⁵ 個/cm³では分散制御が可能

製品の曝露評価を実施した

< 抗菌・防臭スプレーの使用 >

抗菌・防臭スプレーの使用では、約34nmの粒子が高い個数濃度(約10⁵ 個/mL)で検出できたが、吸入量としてのリスクは低いと試算された。



ナノ材料が有害であることは理解できるが、これを使った製品でも同様な有害があるのか？

事業者



製品を使用・廃棄した際に、本来含まれるナノ材料が発生するのかどうか、発生するのであればどれほどであるかを計測する必要がある。



目的

1. 規制・標準化に関する国内外の動向を調査する。
2. チャンバーを用いた曝露評価法を確立させる。
3. 製品の使用時・廃棄時を想定し、曝露評価する。
4. ヒト健康リスク評価を実施する。

< 空気清浄器フィルターの破砕 >

空気清浄器フィルターの破砕では、個数濃度は低かったが、捕集したピーク粒径からTiが検出(60 ppb)された

