

課題名 RFc-1101 ナノ材料を含む製品の使用時・廃棄時の環境中への放出量の推定

課題代表者名 松井 康人(京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻  
環境システム工学講座環境リスク工学分野)

研究実施期間 平成23年度

累計予算額 7,306千円  
予算額は、間接経費を含む。

研究体制

- (1) ナノ材料の発注と使用時・廃棄時を想定した焼却処理
- (2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験
- (3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定  
(京都大学大学院工学研究科)

研究協力機関

なし

## 研究概要

### 1. はじめに(研究背景等)

研究代表者はこれまでに、事業者のナノテク推進（アクセル的着想）には、客観的なリスク評価とその情報公開（ブレーキ的着想）が必須であると提唱してきた。しかしながら、ナノ材料を含む製品を製造する業者らにこの着想を伝えると、「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だが、これを製品とした時にも同じ事が言えるのか？」との返答を頂く。

さらに、2010年7月のEU議会環境委員会において、銀ナノ粒子とMWCNT（多層カーボンナノチューブ）が、RoHS（電気電子機器における特定有害物の使用制限）指令の禁止物質リストに入れるとする案が可決された。IEEE（電気電子の標準化制定を行う米国電気電子学会）においても、製品レベルでのヒトへの健康影響と安全性データを収集すべきとの方向で合意しており（代表者はIEEE NANO 2010にて招待講演を行っている）、今まさに、ナノ材料を含む製品からの放出量データが必要とされており、先導的課題かつ緊急に短期間で実施する必要がある課題である。

### 2. 研究開発目的

ナノ材料を含む製品およびそのパーツを、使用時に近い状況で使用した場合と、これらを粉碎や燃焼により廃棄した場合に、製品から発生するナノ材料の量を、定性と定量により把握する事を目的とする。すなわち、廃棄・燃焼時、および廃棄・使用時においてナノ材料含有製品から放出されるナノ材料の挙動を調査するために、前者では廃棄物焼却炉を模した雰囲気、後者では廃棄物粉碎や使用時を模した雰囲気を構築する。さらにDMAによる分級と捕集ができる装置を構築する。これにより、バックグラウンド粒子や二次発生粒子と材料に含まれるナノ材料の区別を可能とし、実際にナノ材料含有製品を廃棄・焼却・使用時に発生するナノ粒子を計測・分析を試みる。最終的には、使用時と廃棄時における、土壌や大気、水といった環境への放出量が推定でき、ISO/TC229といった国際標準化を通じた政策提言が可能となる。

### 3. 研究開発の方法

- (1) ナノ材料の発注と使用時・廃棄時を想定した焼却処理 および
- (3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定

廃棄・燃焼時においてナノ材料含有製品から放出されるナノ材料の挙動を調査するために、廃棄物焼却炉を模した雰囲気中で実際にナノ材料含有製品を焼却した際に発生するナノ粒子を計測・分析した。

ナノ材料含有製品の燃焼および放出されるナノ粒子の計測は図1のような廃棄物焼却炉を模したベンチスケール実験系で行った。ナノ材料含有製品として酸化チタンを含む空気清浄機用フィルターを用いた。横型管状電気炉に固定した石英管に窒素ベースの10%酸素ガスを流量4.5L/minで流し、昇温速度15°C/minで900°Cに加熱した。なお、石英管は予め同じガス流量・昇温プロファイルにて加熱し、2時間900°Cに維持することにより空焼きを行った後に使用した。フィルター片を燃焼させながら石英管下流の冷却管後段において凝集粒子カウンター(CPC、TSI製、Model 3025A)および中和器付静電分級装置(DMA、本研究課題にて構築)により排ガス中粒子の個数濃度測定および粒径3~350nmの範囲において粒度分布測定を行った。

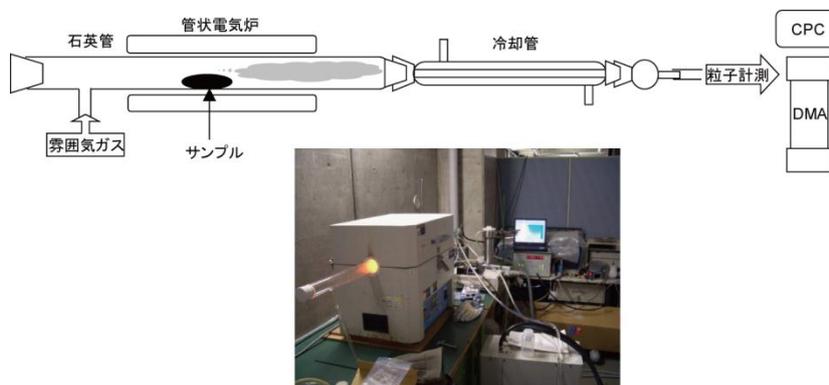


図1 ナノ材料含有製品の燃焼および発生粒子計測実験模式図

バックグラウンド(B. G.)の粒子個数濃度や粒度分布の測定は、窒素ベースの10%酸素ガスを流量4.5L/minで流した後炉を900°Cに加熱し、石英管内には何も入れない状態で行った。また、発生した粒子をカットオフ径が1 $\mu$ mの分級装置(wycoff製)により分級し石英繊維捕集紙上に捕集した。捕集粒子はエネルギー分散型X線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡(SEM-EDS、日本電子製、JSM-5600TおよびJED-2300BU)により表面観察および表面X線分析を行った。フィルター、燃焼残さおよび捕集ダスト中Ti量の測定には誘導結合プラズマ型質量分析装置(ICP-MS、横河アナリティカル製、HP4500)を用いた。

フィルターおよび焼却残さについては約50mg、捕集ダストは捕集紙1枚をマイクロウェーブ分解装置(CEM製、MARS5)により王水8mL中で酸分解を行った。酸分解後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターによりろ過し、1mol/L硝酸により約40mLに定容した。内標準としてイットリウム(Y)を10 $\mu$ g/Lとなるように添加し、内標準法による3点検量線(Ti濃度1, 10, 50 $\mu$ g/L)により定量した。

## (2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験

はじめにチャンバーを用いた計測法を確立させた。チャンバーは動物曝露用に市販されているステンレス製のものを改造したもの(図2-左)と、アクリル板を溶接し、内面に導電性高分子シートでコーティングしたもの(図2-右)を構築した。これまでの調査結果から、一般環境中や実験室中のナノ粒子濃度は高く(高い時で $10^4 \sim 10^5$ 個/cm $^3$ )、また、発生したナノ材料の気相での挙動は、温湿度やマテリアルの濃度に影響を受けやすい。これらを制御し、製品から発生するナノ材料の量を正確に把握するために、チャンバー内に導入する空気をフィルターでほぼ0とし、一定雰囲気下での計測を試みることにした。チャンバー内の温度は25°Cとし、ポンプで吸引(流速5.5 L/min)することでチャンバー内を陰圧とし、その中でコンポジットや製品を使用、廃棄することとした(図3)。使用したナノマテリアルを含む製品は、消臭デオドラントスプレー、ファンデーションなどの化粧品類、テニスラケットなどのスポーツ用品、スピーカーケーブルなどの電気製品とした。個数濃度や粒径は、CPCとDMAを用いて計測し、DMAにより分級捕集した。捕集したフィルターは、EPMA(電子マイクロアナライザー、JEOL社)にて観察を行い、製品由来のナノ材料の同定を行った。製品の使用方法は、一定の力で粉碎・摩耗をさせているが、粉碎・摩耗が一定の力で実施できないケースを除いて、各工業界などが示している基準シナリオに従った。

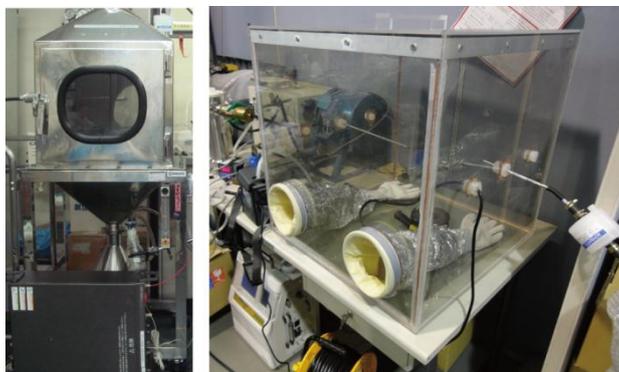


図2 試作した2種類の小型チャンバー

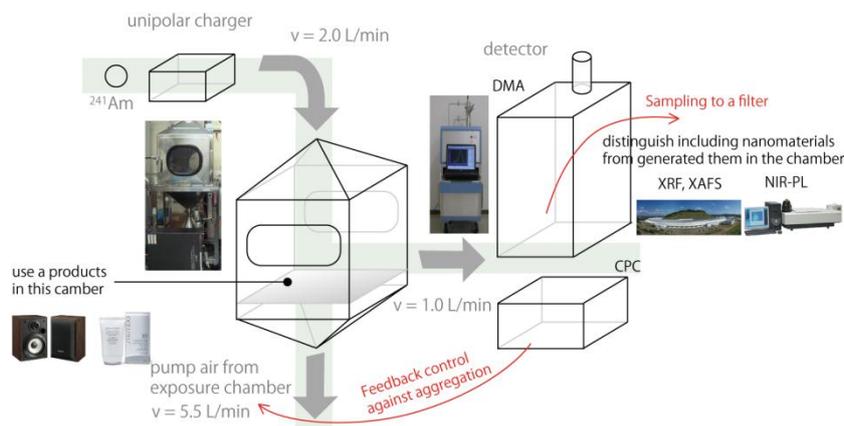


図3 チャンバー法の概念図と吸入・排気の流速

#### 4. 結果及び考察

- (1) ナノ材料の発注と使用時・廃棄時を想定した焼却処理 および  
 (3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定

焼却廃棄を想定し、ナノ材料含有製品である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ナノ粒子を含む空気清浄機用フィルターを模擬炉内で燃焼させ、発生した粒子の個数濃度および粒度分布を得た(図4)。図4中の $\times 150$ はサンプリングした排ガスを希釈器で150倍希釈した後DMAに導入し測定した条件で、プロットは結果を希釈なしの状態に変換している。加熱・非加熱はサンプリングした排ガスを希釈器内で $150^\circ\text{C}$ に再加熱を行いDMAに導入し測定した条件であるか、再加熱なしにそのまま排ガスをDMAに導入した条件であることを意味する。B.G.は試料投入なしに燃焼時と同条件で測定を行ったが、粒度分布測定範囲において $10^5$ 個/ $\text{cm}^3$ オーダーの粒子が存在した。確認のため炉を室温から加熱しながら排ガス中粒子濃度をCPCで測定すると、室温付近では粒子濃度はほぼ0であった。実験前に石英管を空焼きしていたが、石英管が加熱されることにより粒子が発生していると考えられた。この粒子は希釈器による再加熱がない場合(非加熱)は約 $30\text{nm}$ にピークを持つ粒度分布をしており、再加熱を行うと約 $10\text{nm}$ にピークを持つ粒度分布となった。非加熱では $150^\circ\text{C}$ で揮発する成分が凝集しており再加熱時に比べ大きい粒径にピークを持つと考えられた。

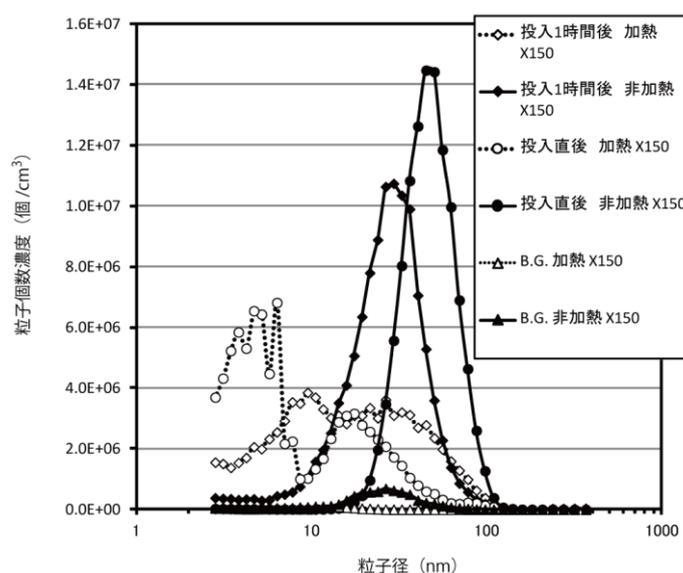


図4 フィルター燃焼時に発生した粒子の粒度分布

$\times 150$  : 希釈器にて150倍希釈で測定を実施。各プロット値は、未希釈状態に変換したもの。  
 加熱・非加熱 : 燃焼後の気体を、希釈器中での $150^\circ\text{C}$ 加熱の有無

燃焼実験に用いたフィルター、燃焼残さおよび捕集粒子のSEM-EDSによる表面観察像を図5に、表面X線分析の結果を図6にそれぞれ示す。空気清浄機フィルターは主に炭素とチタンからなり、表面はチタン約60%、炭素約20%であった。粉碎したフィルター表面は約80%を占める炭素が主成分であった。この結果からも、ナノ材料として使用されている $\text{TiO}_2$ はフィルター表面に多く存在していることがわかる。20分燃焼後のフィルターは、燃焼前に比べ表面のチタンの割合が減少し、10数%となっていた。これはフィルター表面の炭素は燃焼により失われるが、融点 $1870^\circ\text{C}$ である $\text{TiO}_2$ は表面に残存するため、 $\text{TiO}_2$ を固定していた炭素成分が失われることにより $\text{TiO}_2$ は排ガスの流れにより飛散し表面から減少していくからと考えられる。一方で炭素はまだ多く存在しており、燃焼が途中であることがわかる。90分燃焼後のフィルターにおいてはチタンや炭素はほぼなく、ケイ素が約25%、鉄が10~20%を占め、これらの酸化物が主成分と考えられる。結果の冒頭に述べた燃焼によるフィルター残さの色の変化はこのためだと考えられる。捕集粒子中にチタン成分の高い粒子があり、これは飛散した $\text{TiO}_2$ だと考えられる。

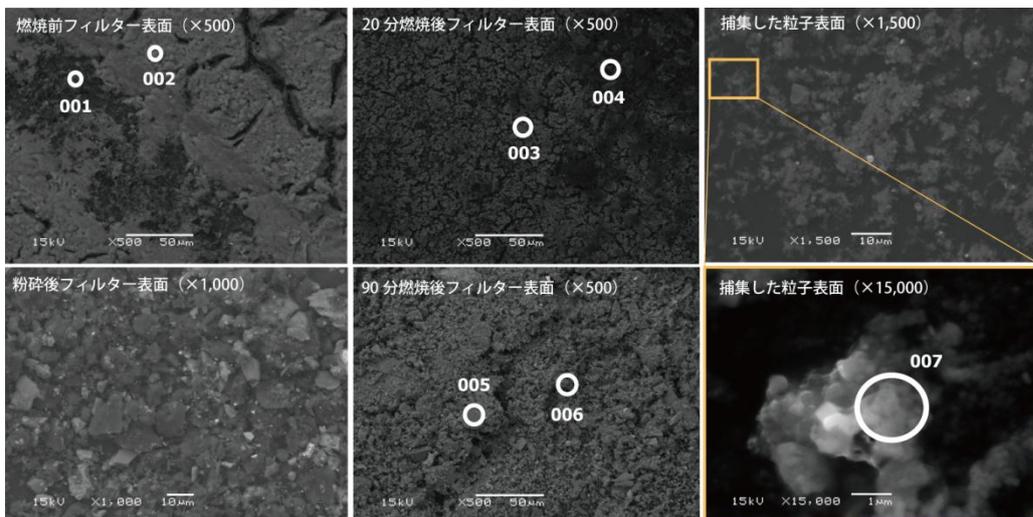


図5 フィルターのSEM像とEDSによる点分析箇所 (001~007)

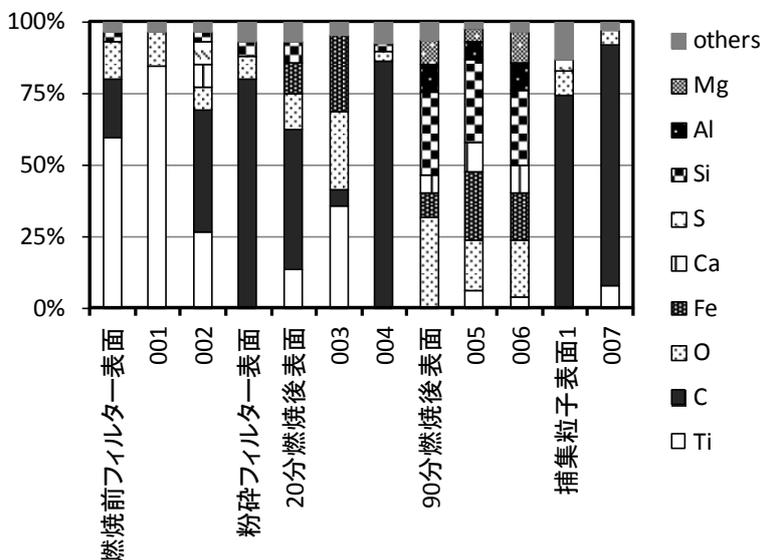


図6 SEM-EDSによる元素分析結果

(2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験

廃棄処分を想定した破壊試験では、高分子にカーボン系ナノ材料が混入させてあるテニスラケット用ガットと、銅線コロイダルゴールドがコーティングしてあるスピーカー用導電ケーブルを用いた。使用時を想定した試験では、ナノ材料含有が疑われる消臭用デオドラントスプレーと、ナノ材料に修飾を施し他のマテリアルと混合されている化粧品ファンデーション、消臭成分としてナノ材料を含むキッチン用のぬめり防止スプレーを選定し、個数濃度計測と粒子の捕集を試みた。

ファンデーションから発生させた粒子を計測した結果を、図7に示す。チャンバー内バックグラウンド値 (chamber B.G) は、約1,000個/cm<sup>3</sup>を示す値であった。粒径が10nm付近で約2,000個/cm<sup>3</sup>を示すピーク値を示しているが、チャンバー内で発生源が無い点、フィルターにより外気からのナノ粒子を除去している点から、水イオンのクラスターが考えられる。外気の気温、湿度の条件では、これらのバックグラウンド値が検出されることが認められた。また発生には、回転を制御するモーター動力をチャンバー内に導入しており、この運転により発生する二次的なナノ粒子が検出された。回転数が高い時 (B.G. ①) も、低い時 (B.G. ②) のいずれの運転状況でも、粒径が約34nmでピーク値を示しており、その個数濃度は4,000個/cm<sup>3</sup>であった。ファンデーションとスポンジパフの摩擦により粒子を発生させると、直径が40~50 nmの粒子が1.8×10<sup>4</sup>個/cm<sup>3</sup>を超える濃度で検出された (高回転: working ①、低回転: working ②)。粒径が250 nm付近の粒子も検出されたため、凝集粒子も検出できたと考えられる。本製品は、サンスクリーン用に原材料として二酸化チタンを含んでおり、捕集したフィルターから、Ti元素を同定することができた (図8)。

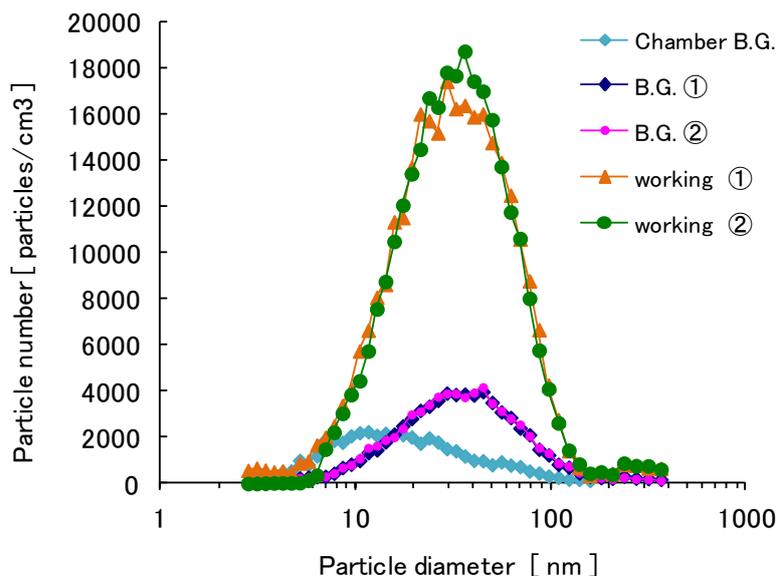


図7 ファンデーション摩擦時の粒径と個数濃度の関係

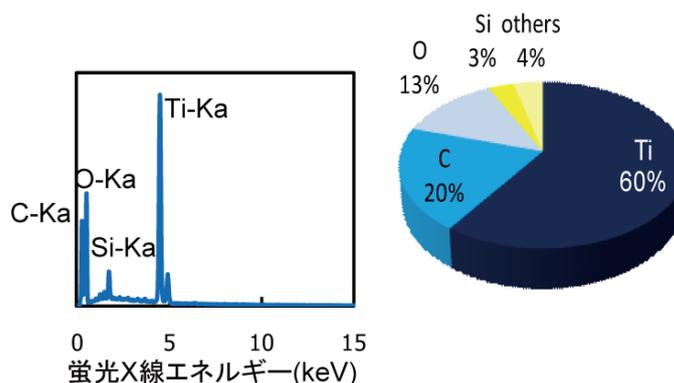


図8 捕集フィルターから検出された元素種（左図）とその比率（右図）

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

工業ナノ材料の曝露評価は、製造段階におけるマテリアルレベルを主に対象としており、一般大気や労働現場を測定対象領域としている。製造段階における作業現場での計測報告はこれまでに数報あり、既存の影響評価に関する報告と合わせて、結果や考察が記述されている。これに対して、ナノ材料を含むコンジットや製品レベルに対する曝露評価は、印刷時におけるナノ粒子発生報告のみと言っても過言では無い。ナノ材料を含む製品は、トナーのように製造段階に近い材料を含むものから、樹脂で包埋されたようなものまで、製品の段階が様々である。これら製品の使用時と廃棄時における報告は過去に無く、科学的意義・革新性が高いと言える。

本研究課題を通じて、以下の成果を得た。

1. ナノ粒子を補足できるチャンバーを構築し、粉体工学的パラメータを取得可能とした。
2. バックグラウンド粒子や二次発生粒子と材料に含まれるナノ材料の区別を可能とした。
3. DMAによる分級と捕集ができる装置を構築した。
4. これらのシステムを使用し、実際の製品を用いた、曝露評価の運用を可能とした。

**(2) 環境政策への貢献**

OECD（経済協力開発機構）、WPMN（Working Party on Manufactured Nanomaterials）、SG8（Steering Group 8：曝露量計測と曝露量低減）によるナノマテリアルの曝露量計測と曝露量低減に関する国際調査により、本研究成果であるチャンバーを用いた曝露評価法を提示し、調査報告書である「RESPONSES TO THE SURVEY TO COMPILE AVAILABLE METHODS AND MODELS FOR ASSESSING EXPOSURE TO MANUFACTURED NANOMATERIALS」にこれが掲載された（図9）。

COUNTRY	METHOD OR MODEL USED	Exposure Passways									
		ingestion	soil	food chain	inhalation	air	bioaccumulation/fish	dermal	water	drinking water	
AUSTRALIA	OECD WPMN Emission Assessment				●	●					
AUSTRIA	Stable Isotope Tracing	●	●	●	●	●	●	●	●	●	
	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		●			●		●	●		

図9 ナノ材料の曝露評価に関する世界規模調査の結果

**6. 研究成果の主な発表状況（別添.作成要領参照）**

**(1) 主な誌上発表**

<査読付き論文>

特に記載すべき事項はない

<査読付論文に準ずる成果発表>（「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可）

特に記載すべき事項はない

**(2) 主な口頭発表（学会等）**

- 1) 塩田憲司、木本成、松井康人、足立元明、高岡昌輝、米田稔：第52回大気環境学会（2011）「廃棄・燃焼時におけるナノ材料を含む製品からの曝露評価」、第52回大気環境学会年会要旨集 P334
- 2) 松井康人、劉露、西岡和久、塩田憲司、木本成、高岡昌輝、足立元明、米田稔：第52回大気環境学会（2011）「ナノ材料を含む製品の曝露評価法の開発」、第52回大気環境学会年会要旨集 P452

**7. 研究者略歴**

課題代表者：松井 康人

京都大学大学院工学研究科修了、博士(工)、現在同研究科講師

研究参画者：塩田 憲司

大阪大学理学部卒業、修士(理)、現在同研究科技術職員

**RFc-1101 ナノ材料を含む製品の使用時・廃棄時の環境中への放出量の推定**

- (1) ナノ材料の発注と使用時・廃棄時を想定した焼却処理
- (2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験
- (3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定

京都大学工学研究科

都市環境工学専攻 環境システム工学講座 環境リスク工学分野  
技術部

松井 康人  
塩田 憲司

平成23年度予算額：7,306千円

予算額は、間接経費を含む。

**【要旨】** 研究代表者はこれまでに、事業者のナノテク推進（アクセル的着想）には、客観的なリスク評価とその情報公開（ブレーキ的着想）が必須であると提唱してきた。しかしながら、ナノ材料を含む製品を製造する業者らにこの着想を伝えると、「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だが、これを製品とした時にも同じ事が言えるのか？」との返答を頂く。そこで、ナノ材料を含む製品およびそのパーツを、使用時に近い状況で使用した場合と、これらを粉碎や燃焼により廃棄した場合に、製品から発生するナノ材料の量を、定性と定量により把握する事を目的とした。廃棄・燃焼時、および廃棄・使用時においてナノ材料含有製品から放出されるナノ材料の挙動を調査するために、前者では、廃棄物焼却炉を模した雰囲気、後者では廃棄物粉碎や使用時を模した雰囲気を構築した。さらに粒子の電気移動度である粒径帯の粒子群を分級、捕集できる装置を構築した。これにより、バックグラウンド粒子や二次発生粒子と材料に含まれるナノ材料の区別を可能とし、実際にナノ材料含有製品を廃棄・焼却・使用時に発生するナノ粒子を計測・分析した。空気清浄フィルターを燃焼した結果、捕集粒子中にチタン成分の高い粒子があり、飛散したTiO<sub>2</sub>が検出できた。20分燃焼後のフィルターは、燃焼前に比べ表面のチタンの割合が減少し、10数%となっていた。これはフィルター表面の炭素は燃焼により失われるが、融点1870℃であるTiO<sub>2</sub>は表面に残存するため、TiO<sub>2</sub>を固定していた炭素成分が失われることによりTiO<sub>2</sub>は排ガスの流れにより飛散し表面から減少していくからと考えられる。ファンデーションを構築したチャンバー内で発生させた実験においても、チャンバー内バックグラウンド値（約1,000個/cm<sup>3</sup>）より高い40～50 nmの粒子が1.8×10<sup>4</sup>個/cm<sup>3</sup>を超える濃度で検出された。本研究課題を通じて、ナノ材料を含む製品を実状況で試験することが可能となり、今後はより多くの製品を対象とした試験を進める計画である。

**【キーワード】** 曝露評価、チャンバー法、ナノ材料、元素分析

## 1. はじめに

2009年に研究代表者は、科学技術連携施策群「ナノテクノロジーの研究開発推進と社会受容に関する基盤開発」の補完的課題である、「社会受容に向けたナノ材料開発支援知識基盤（科学振興調整費、研究代表者：山口由岐夫）」に携わっており、事業者のナノテク推進（アクセル的着

想)には、客観的なリスク評価とその情報公開(プレーキ的着想)が必須であると提唱してきた。しかしながら、ナノ材料を含む製品を製造する業者らにこの着想を伝えると、「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だが、これを製品とした時にも同じ事が言えるのか?」との返答を頂く(図1)。

さらに、2010年7月のEU議会環境委員会において、銀ナノ粒子とMWCNT(多層カーボンナノチューブ)が、RoHS(電気電子機器における特定有害物の使用制限)指令の禁止物質リストに入れるとする案が可決された。IEEE(電気電子の標準化制定を行う米国電気電子学会)においても、製品レベルでのヒトへの健康影響と安全性データを収集すべきとの方向で合意しており(代表者はIEEE NANO 2010にて招待講演を行っている)、今まさに、ナノ材料を含む製品からの放出量データが必要とされており、先導的課題かつ緊急に短期間で実施する必要がある課題である。

ヒトへの影響や環境中への放出を試験している事業者は、少なからず存在している。ナノ材料を含む製品には最新技術が盛り込まれている事から、使用時や廃棄時のナノ材料の放出量に関する報告は皆無と言ってよい。Du Pont(化成品会社、アメリカ)やLANCOME(化粧品会社、フランス)のような欧米の企業では、ナノ材料を含む自社の製品をリスク評価し、環境への負荷を算出しこれを公開している。我が国のイノベーション促進の為には、プレーキ的着想は必須であり、環境と経済の好循環に対する貢献度が高い。

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?

図1 事業者から頻繁に聞かれるナノリスクに対するコメントの一例

## 2. 研究開発目的

ナノ材料は、材料そのもののマテリアルレベル(酸化チタンやカーボンナノチューブなど)と、これを単純にエマルジョン化したり梱包したりしたコンポジットレベル(サンスクリーンや化粧品、栄養補助食品など)、樹脂などに包埋したり電極の一部にこれを用いている製品レベル(テニスラケットや炭素繊維、半導体など)の3ステージに分けられる。実際にわれわれの生活で身近に出回っているのは、コンポジットや商品レベルのものであるのが一般的である(図2)。



図2 ナノ材料の使用過程による分類

ナノ材料を含む製品およびそのパーツを、使用時に近い状況で使用した場合と、これらを粉砕や燃焼により廃棄した場合に、製品から発生するナノ材料の量を、定性と定量により把握する事を目的とした。これにより、使用時と廃棄時における、土壌や大気、水といった環境への放出量が推定可能となり、ISO/TC229といった国際標準化を通じた政策提言が期待できる。

具体的には、下記の3項を目的とした。

(1) ナノ材料の発注と使用時・廃棄時を想定した焼却処理

製品やそのパーツの使用状況を可能な限り再現し、燃焼による廃棄処理を実験室レベルで再現する。同時に、導電性チャンバーを用いた粒子の捕集方法と、得られた値の評価方法を開発する。

(2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験

疲労試験や破壊試験を通して、製品使用時や燃焼時、破壊時のナノ材料の飛散の有無を定性・定量により確認する。ナノ粒子をDMAにより分級捕集し、CPCにより個数濃度を計測する。

(3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定

分級捕集したナノ粒子をバックグラウンドの粒子や、破壊や燃焼により二次的に生成しているナノ材料と区別するために、ICP/MSを用いた複数元素のマスバランスを取得する。他に、放射光を用いた化学形態分析や顕微鏡観察を併用する（放射光分析は、大型放射光施設への利用申請・採択が必要である）。

### 3. 研究開発方法

本研究課題は、実施期間の後半から研究体制の変更が生じたため、3. 研究開発方法および、4. 結果及び考察の2章については、3つのサブテーマを、(1) および (3)、(2) として報告する。

- (1) ナノ材料含有製品の選定と使用時・廃棄時を想定した焼却処理 および  
 (3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定

廃棄・燃焼時においてナノ材料含有製品から放出されるナノ材料の挙動を調査するために、廃棄物焼却炉を模した雰囲気中で実際にナノ材料含有製品を焼却した際に発生するナノ粒子を計測・分析した。以下にその方法について記す。ナノ材料含有製品は、ナノ材料そのものを使用しているものから、樹脂に包埋しているものから、様々な形態が商品として販売されている。本研究課題でも、溶剤にナノ材料が懸濁しているものから、高分子に封入されているものまで、広い範囲の形態を選定し、供試することとした。

ナノ材料含有製品の燃焼および放出されるナノ粒子の計測は図3のような廃棄物焼却炉を模したベンチスケール実験系で行った。ナノ材料含有製品として酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ナノ粒子を含む空気清浄機用フィルター(A社製：活性炭ハニカムベース、図4、以下フィルターと記す)を用いた。横型管状電気炉(光洋サーモシステム製、KTF045)に固定した石英管に窒素ベースの10%酸素ガスを流量4.5L/minで流し、図5に示した昇温プロファイルにより昇温速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ で $900^\circ\text{C}$ に加熱した。なお、石英管は予め同じガス流量・昇温プロファイルにて加熱し、2時間 $900^\circ\text{C}$ に維持することにより空焼きを行った後に使用した。炉を $900^\circ\text{C}$ に維持した状態で、フィルター片約1.6gを入れた石英ボートを石英管に挿入し、フィルター片を燃焼させながら石英管下流の冷却管後段において凝集粒子カウンター(Condensation Particle Counter(CPC)：TSI製、Model 3025A)および中和器付静電分級装置(Differential Mobility Analyzer(DMA)：分級部と中和器を司総研社より購入し、本研究課題にて構築した)により排ガス中粒子の個数濃度測定および粒径 $3\sim 350\text{nm}$ の範囲において粒度分布測定を行った。フィルター片燃焼時の個数濃度および粒度分布測定時には希釈器(Matter Engineering製、MD19-2E)を用い150倍希釈して測定した。その際、希釈器において $150^\circ\text{C}$ で再加熱した場合、再加熱しない場合を測定した。

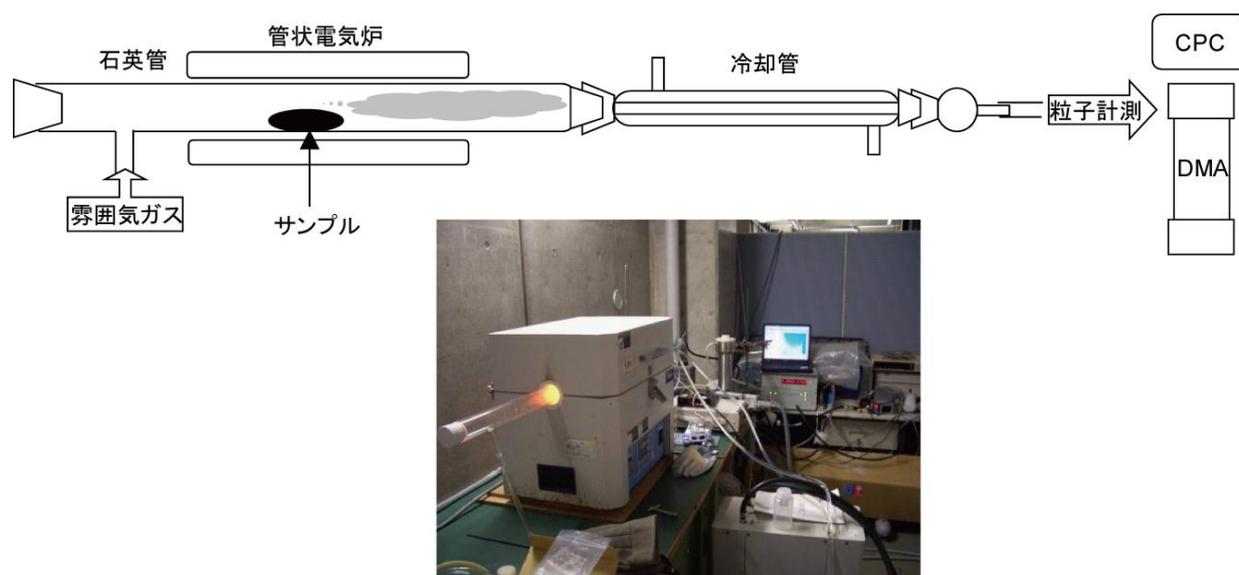


図3 ナノ材料含有製品の燃焼および発生粒子計測実験模式図

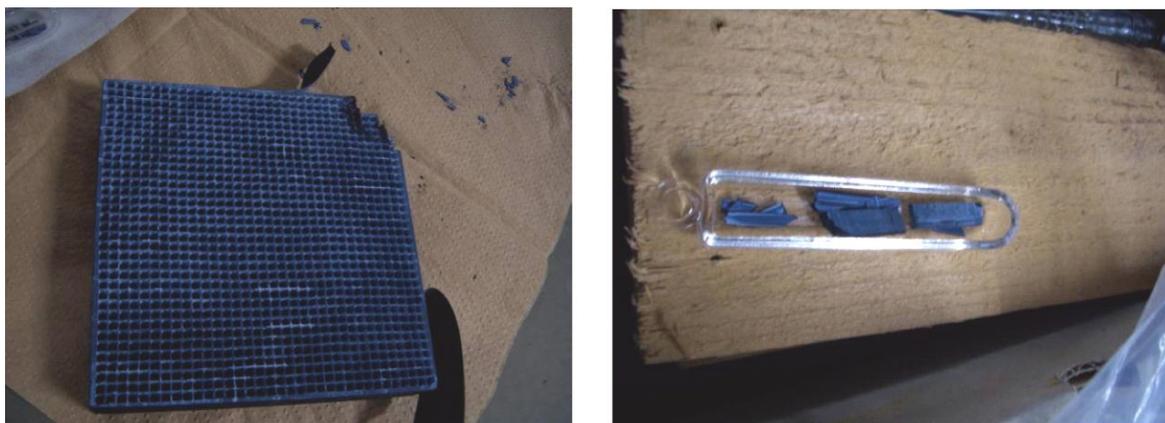


図4 燃焼に用いた空気清浄機用フィルター

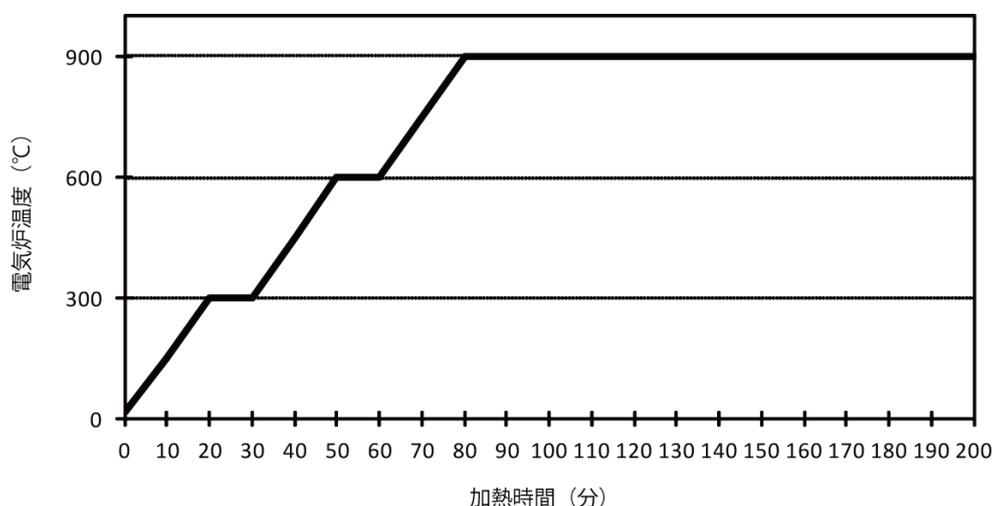


図5 電気炉の昇温プロファイル

本研究で用いたDMAの概念図を図6に示す。DMAは二重円筒管で構成されており、二重円筒の上方からシースガスを定流量  $Q_{sh}$  で、外筒の側面円周上のスリットから、ナノ粒子を含むサンプルガスを流量  $Q_{ae}$  で供給する。また、外筒と内筒の間に直流電圧を印可することで円筒管内に電場を形成させている。サンプルガス中のナノ粒子は、放射性物質 ( $Am^{241}$  など) を用いた荷電中和器を通過する際に、一定の荷電量に帯電され、二重円筒部に導かれ、シースガスによって下向きに流されると同時に、静電気力によって内筒に引きつけられる。このとき、小さい粒子は内筒に引きつけられやすいので、内筒の上流側に、大きい粒子はシースガスに流されやすいので、内筒の下流側に到達する。これを応用し、サンプルガス出口のスリットにちょうど到達できるある粒径を有する粒子だけを分級することができる。一定の電気移動度  $Zp$  を持った粒子のみが出口スリットを抜け、CPCに導入される。

では、電圧を一定としたときに選別されるナノ粒子径はどのように求められるかについてであるが、これは流体力学や粉体工学の物理諸量を用いると算出が可能である。ガス分子の平均自由行程を  $l$ 、粒子直径を  $D_p$  とすると、クヌーセン数  $K_n$  は式①で定義される。

$$K_n = 2l/D_p \cdot \cdot \cdot \textcircled{1}$$

ここで、 $K_n$ は後に記述するカニングガムの補正項 $C_c$ の大きさを決める重要な因子であり、 $K_n$ についての各領域はそれぞれ、 $K_n > 1$ を自由分子領域、 $K_n \sim 1$ を遷移領域、 $K_n < 1$ をすべり流れ領域、 $K_n \sim 0$ を連続領域と呼び、特に $1 < K_n < 10$ の領域を近自由分子領域、 $0.01 < K_n < 1$ の範囲を近連続領域と呼ぶ。一方、粘性流体の中を外部場から力を受けて移動する粒子では、ストークス則より定常状態で外力と抵抗力がつり合い、等速 $v_r$ で運動する。外力が静電気力の場合は、 $v_r$ は電場 $E$ に比例し、その比例定数 $Z$ を電気移動度と定義している（式②、③）。

$$v_r = ZE \cdot \cdot \cdot \textcircled{2}$$

$$Z = n_p e C_c / 3 \pi \mu D_p \cdot \cdot \cdot \textcircled{3}$$

ただし、 $n_p$ ：荷電数（ナノ粒子の場合ほぼ一価とされる）、 $e$ ：電気素量（ $=1.60 \times 10^{-19}$ ）、 $\mu$ ：気体粘度（温度に依存はするが既知）とする。このストークス則は、 $K_n \sim 0$ の連続領域で成立することが知られているが、近連続領域、自由分子領域においても、 $C_c$ を考慮することによって、電気移動度 $Z$ と粒径 $D_p$ を、③式によって関係づけることができる<sup>1)</sup>。

$$C_c = 1 + K_n \{1.257 + 0.4 \exp(-1.10/K_n)\} \cdot \cdot \cdot \textcircled{4}$$

外筒内径 $R_2$ 、内筒外径 $R_1$ の二重円筒に、シースガスとサンプルガスを供給すると、気体の流線は図6-左のようになる。また、直流電圧を印可すると電界は図6-右のようになる。ここで、与えられたDMAの寸法（ $R_1$ 、 $R_2$ 、移動距離 $L$ ）、操作条件（ $V$ 、 $Q_{sh}$ ）の下で、入口から出口へ粒子が運動するための電気移動度 $Z^*$ は、⑤式で与えられる。

$$Z^* = Q_{sh} \ln(R_2/R_1) / 2 \pi LV \cdot \cdot \cdot \textcircled{5}$$

$Z = Z^*$ とおくと、 $D_p$ は

$$D_p = 2 \pi LV n_p e C_c / Q_{sh} \ln(R_2/R_1) 3 \pi \mu \cdot \cdot \cdot \textcircled{6}$$

と表せる。この⑥式より、粒径とその他パラメータの関係が導出され、これを利用することで分級可能となる。

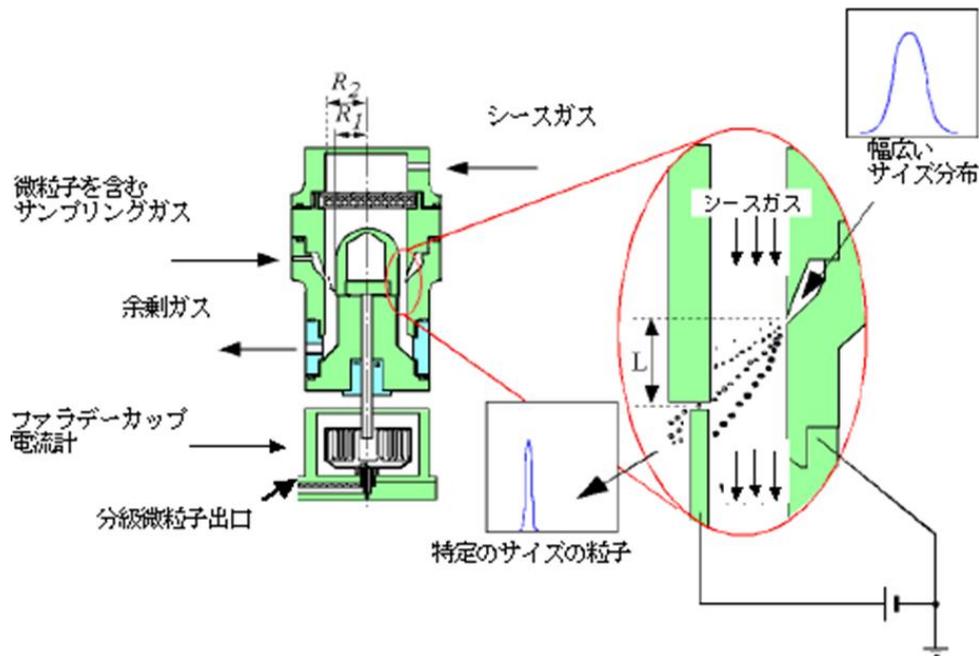


図6 DMAの概念図 <sup>2)</sup>

このようにしてDMAにより分級された粒子は、分級微粒子排出口部にCPCを接続することにより、その個数濃度を測定することが可能となる。CPCとは、凝集式粒子カウンター装置のことで、デジタル粉じん計などの通常の粒子カウンターでは測定できない超微粒子をアルコールなどの揮発性液体を用いて凝集させ、これにレーザー光を照射し、生じる散乱光を検出することで、その個数を測定可能にした測定器である。試料エアロゾルは連続的に吸引され、揮発性液体の蒸気が拡散する過熱されたサチュレーター部に導入される。試料エアロゾルと蒸気は、共に冷却されたコンデンサー部に導かれるが、そこで冷やされることにより蒸気が飽和状態になる。そして、試料エアロゾル中に含まれる粒子が蒸気の凝縮核となり、凝縮が始まると粒子は急速に大きな液滴に成長する。凝縮された液滴はレーザー光で検出できる大きさとなり、光学部を通過する際にその散乱光を計測される（図7）。このようにして、試料エアロゾルの粒子径ごとの個数濃度を測定することが可能となる。

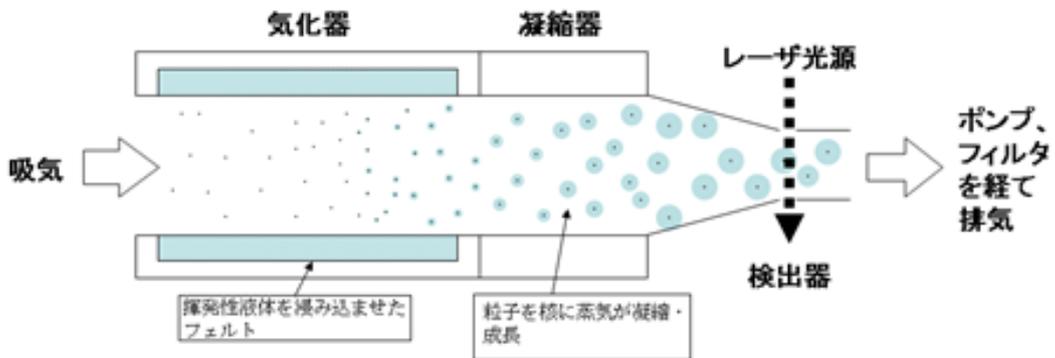


図7 CPC測定原理の概念図

バックグラウンド(B. G.)の粒子個数濃度や粒度分布の測定は、窒素ベースの10%酸素ガスを流量4.5L/minで流した後炉を900°Cに加熱し、石英管内には何も入れない状態で行った。また、フィルター片燃焼時に発生した粒子をカットオフ径が1 $\mu$ mの分級装置(wycoff製)または300nmの分級装置(株式会社島津製作所試作)により分級し石英繊維捕集紙(東京ダイレック製:2500QAT-UP、25mm)上に等速吸引量1.5L/minにより捕集した。捕集粒子はエネルギー分散型X線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡(SEM-EDS:日本電子製、JSM-5600TおよびJED-2300BU)により粒子表面観察および表面X線分析を行った。SEMは加速電圧15kV、フィラメントのロードカレント50 $\mu$ Aの条件で主に反射電子検出器像により観察を行った。EDSは前述のSEMの条件でWD20mmに設定し、計数率が約6,000~8,000cpsかつデッドタイム24~30%となるようにスポットサイズを調整し、点分析による視野内指定箇所から発生するX線および面分析による視野内元素マッピングによるX線分析を行った。元素定量分析はZAF法により行った。フィルター、燃焼残さおよび捕集ダスト中Ti量の測定には誘導結合プラズマ型質量分析装置(Inductively coupled plasma mass spectroscopy(ICP-MS)、横河アナリティカル製、HP4500)を用いた。分析条件を表1に示す。ICP-MS分析試料は以下のように作成した。フィルターおよび焼却残さについては約50mg、捕集ダストは捕集紙1枚をマイクロウェーブ分解装置(CEM製、MARS5)により王水(濃塩酸:濃硝酸=3:1)8mL中で酸分解を行った。酸分解後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターによりろ過し、1mol/L硝酸により40mL(捕集ダスト)または50mL(フィルターおよび燃焼残さ)に定容した。定容した溶液を適宜希釈し内標準としてイットリウム(Y)を10 $\mu$ g/Lとなるように調整し分析に供した。Tiの定量は濃度10 $\mu$ g/LのY内標準法による3点検量線(Ti濃度1, 10, 50 $\mu$ g/L)により行った。

表1 ICP-MSによる分析条件

Plasma condition	
Incident power	1.4 kw
Coolant gas flow rate	15.5 L/min (Ar)
Carrier gas flow rate	1.05 L/min (Ar)
Sampling depth	7.5 mm from load coil to sampling corn
Sample uptake rate	0.33mL/min

## (2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験

はじめにチャンバーを用いた計測法を確立させた。チャンバーは動物曝露用に市販されているステンレス製(容量100L、柴田科学社製)のものを排気と吸気口を改造したもの(図8-左)と、アクリル板を溶接し、内面に導電性高分子シートでコーティングしたもの(容量125L、図8-右)を構築した。このときリークチェック354ml(トラスコ中山製)をもちいて、実験系内で漏れが無いことを確認した。著者らのこれまでの調査結果から、一般環境中や実験室中のナノ粒子濃度は高く(高い時で $10^4 \sim 10^5$ 個/cm<sup>3</sup>を示す)、また、発生したナノ材料の気相での挙動は、温湿度やマテリアルの濃度に影響を受けやすい。これらを制御し、製品から発生するナノ材料の量を正確に把握するために、チャンバー内に導入する空気をフィルターでほぼ0(ゼロ)とし、一定雰囲気下での計測を試みることにした。チャンバー内の温度は25°Cとし、ポンプで吸引(流速5.5 L/min)することでチャンバー内を陰圧とし、その中でコンポジットや製品を使用、廃棄することとした

(図8)。使用したナノマテリアルを含む製品は、消臭デオドラントスプレー、ファンデーションなどの化粧品類、テニスラケットなどのスポーツ用品、スピーカーケーブルなどの電気製品とした(図9)。個数濃度や粒径は、CPC(凝縮粒子計測器、TSI社)とDMA(微分型静電分級器、自作品)を用いて計測し、DMAにより分級捕集した。図10にDMAの接続部設計図、図11にDMAの完成写真を示した。完成したDMAはエレクトロスプレー(図12)をもちいて標準粒子を発生させ、性能評価を行った。

捕集したフィルターは、EPMA(電子マイクロアナライザー、JEOL社)にて観察を行い、製品由来のナノ材料の同定を行った。これらの製品の使用方法は、デオドラントスプレーは、1秒間の発生を2分間隔で10分間、チャンバーの側壁から直接噴霧することで発生させた。ファンデーションはスポンジパフを回転させ、一定の力でファンデーションに押しつけることで発生させた。テニスラケットは、ガット部分を引っ張る試験と、紙ヤスリで摩耗させる試験を行った。他に、写真フィルムを粉砕する試験を試みたが、チャンバー内で粉砕器による熱負荷が大きく、チャンバー内が高温になることが認められたため、小型チャンバーを用いた試験法では測定を断念することとした。これらの試験は、一定の力で粉砕・摩耗をさせているが、粉砕・摩耗が一定の力で実施できないケースを除いて、各工業界などが示している基準シナリオに従っている。

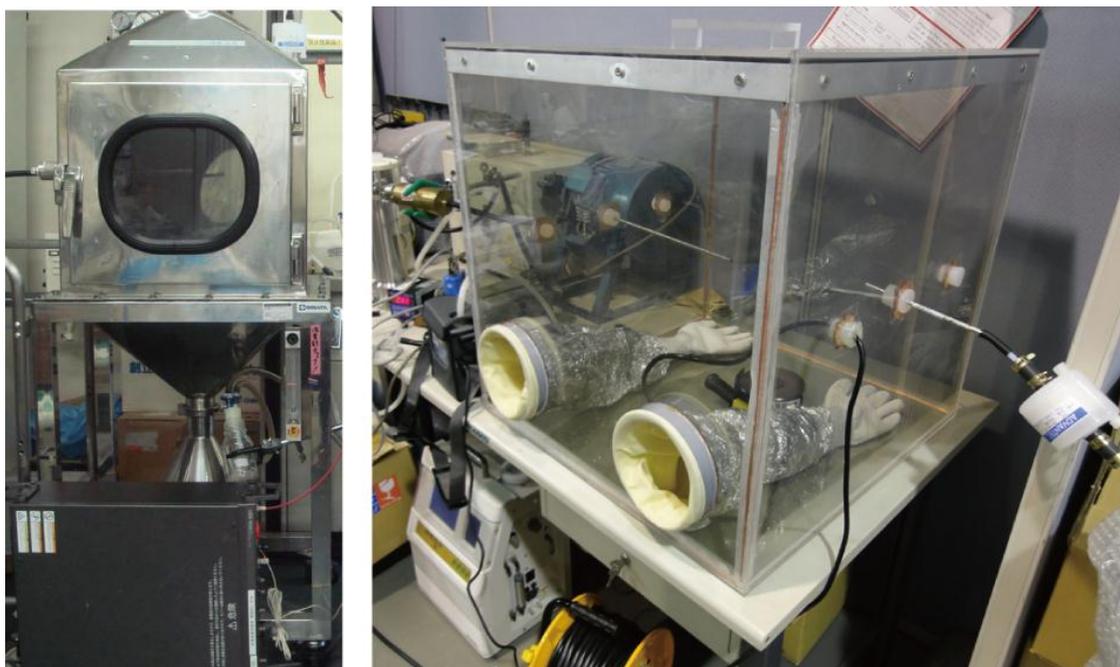


図8 試作した2種類の小型チャンバー

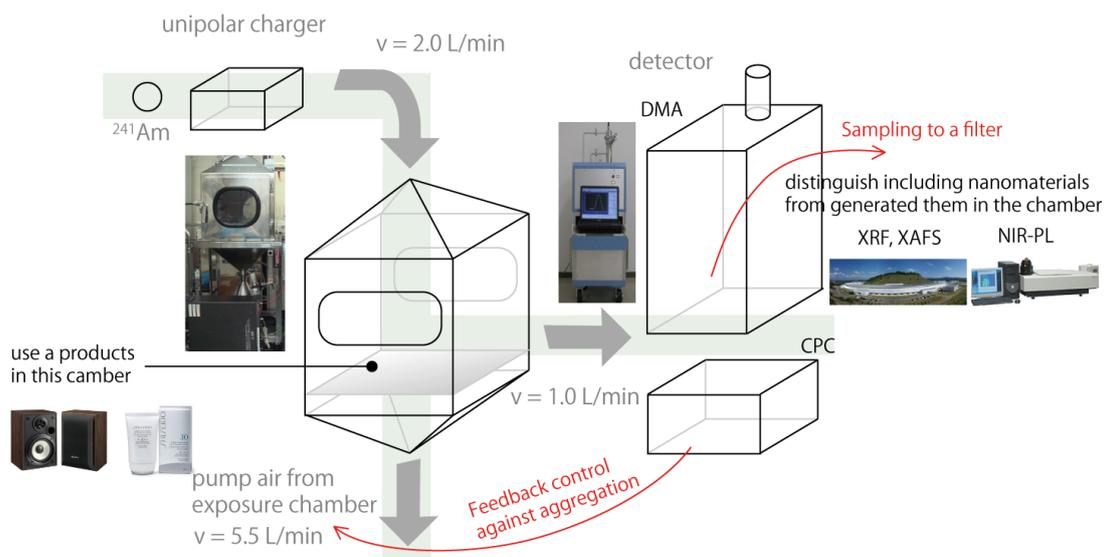


図8 チャンバー法の概念図と吸入・排気の流速



(a) ファンデーション



(b) テニスガット



(c) 消臭スプレー



(d) スピーカーケーブル



(e) キッチンミスト

図9 使用したナノマテリアルを含む製品



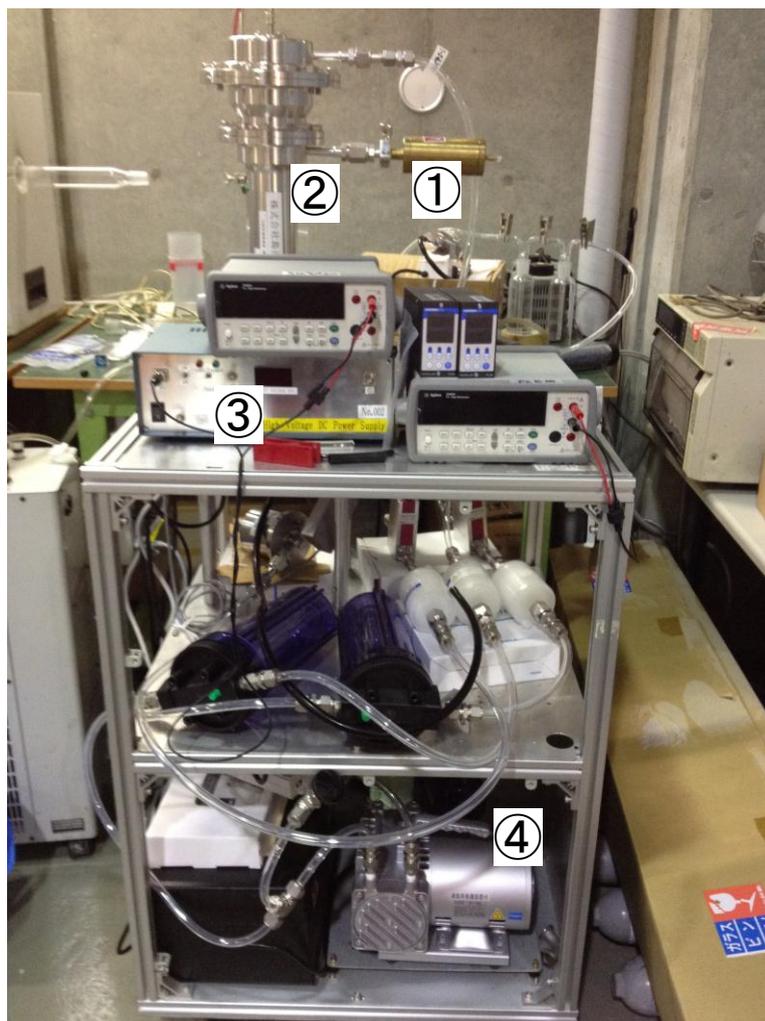


図11 構築したDMA装置の写真 (①中和器 ②分級部 ③電圧計 ④ポンプ)



図12 エレクトロスプレー (TSI社製)

4. 結果及び考察

- (1) ナノ材料の発注と使用時・廃棄時を想定した焼却処理 および
- (3) ICP/MSを用いた元素分析と放射光分析による同定

1) ナノ材料含有製品燃焼時の発生粒子個数濃度および粒度分布

空気清浄機用フィルターは黒色のベースに表面が青色をしているが、90分間加熱燃焼後の残さは全体が茶色に変色した（図13）。これは活性炭をベースとする有機成分が燃焼により失われたこと、表面のTiO<sub>2</sub>が飛散したことによると考えられる。以上のことは後のSEM-EDS分析結果で詳しく述べる。表2に燃焼前後のフィルターの重量変化を示す。80～90分間燃焼させると重量減少は止まり、ほぼ燃焼が完了していると考えられた。重量減少は約61%であり、それは燃焼によりガス化あるいは粒子として飛散する成分と考えられる。なお、重量減少率は以下の式（1）で定義した。

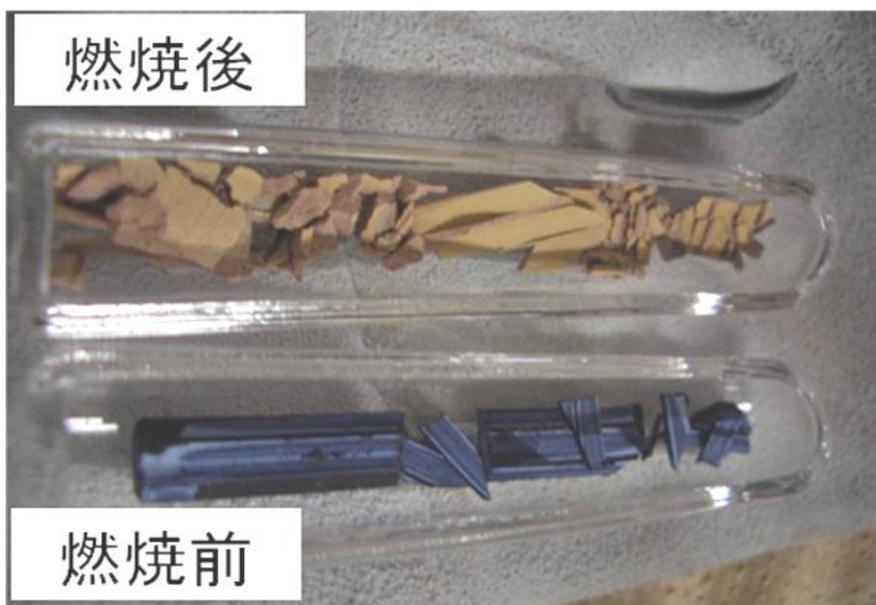


図13 燃焼前後の空気清浄機用フィルター

表2 燃焼試験前後のフィルター重量変化

試料	フィルター片質量(g)			質量減少率(%)	燃焼時間(min)
	燃焼前	燃焼後	減少量		
RUN1	1.6983	0.6529	1.0454	61.6	80
RUN2	1.6983	0.6545	1.0438	61.5	90
RUN3	1.6786	0.6526	1.0260	61.1	80
RUN4	1.5966	0.6116	0.9850	61.7	80
RUN5	1.6893	0.6490	1.0403	61.6	80

$$\text{重量減少率} = \text{重量減少量} / \text{燃焼前重量} \times 100 \quad \dots \dots (1)$$

粒子捕集後の石英捕集紙の重量変化を表3に示す。分級装置の構造上、粗大粒子部に分級した粒子の重量を測定することが困難であったこと、捕集紙の一部が分級装置に付着し損失があったこと、燃焼後段の石英管出口に粒子の付着が見られたことなどから発生粒子全体の重量を正しく評価できてはいない。しかし、値は参考程度であるものの、300nm未満の粒径粒子がフィルターに少なくとも数百 $\mu$ g捕集されており、秤量可能な量のナノオーダーの粒子が発生していたことが伺える。

表3 粒子捕集後の石英捕集紙の重量変化

試料	捕集粒径	捕集質量(g)	捕集時間(min)	燃焼時間(min)
実験室内		<0.00001	30	-
B.G.1	<300nm	<0.00001	30	-
B.G.2	分級なし	<0.00001	30	-
RUN1		0.00033	30	0~30
RUN1	<300nm	0.00097	30	35~65
RUN2		0.00089	40	0~40
RUN2		0.00057	45	45~90

次に、ナノサイズTiO<sub>2</sub>を含んだ空気清浄機用フィルターの、焼却廃棄を想定した、燃焼時に発生する粒子の個数濃度および粒度分布測定結果を図14に示す。図5の右上はバックグラウンド(B.G.)の粒度分布部分の拡大図である。また、×150はサンプリングした排ガスを希釈器で150倍希釈した後DMAに導入し測定した条件で、プロットは結果を希釈なしの状態に変換している。加熱・非加熱はサンプリングした排ガスを希釈器内で150℃に再加熱を行いDMAに導入し測定した条件であるか、再加熱なしにそのまま排ガスをDMAに導入した条件であることを意味する。

B.G.は試料投入なしに燃焼時と同条件で測定を行ったが、粒度分布測定範囲において10<sup>5</sup>個/cm<sup>3</sup>オーダーの粒子が存在した。確認のため炉を図5のプロファイルで室温から加熱しながら排ガス中粒子濃度をCPCで測定すると、室温付近では粒子濃度はほぼ0(ゼロ)であったが、約200℃から徐々に粒子濃度が増加していった。実験前に石英管を空焼きしていたが、石英管が加熱されることにより粒子が発生していると考えられた。しかし、表3に示したように重量が測定できるほどの捕集量はなかった。この粒子は希釈器による再加熱がない場合(非加熱)は約30nmにピークを持つ粒度分布をしており、再加熱を行うと約10nmにピークを持つ粒度分布となった。非加熱では150℃で揮発する成分が凝集しており再加熱時に比べ大きい粒径にピークを持つと考えられた。

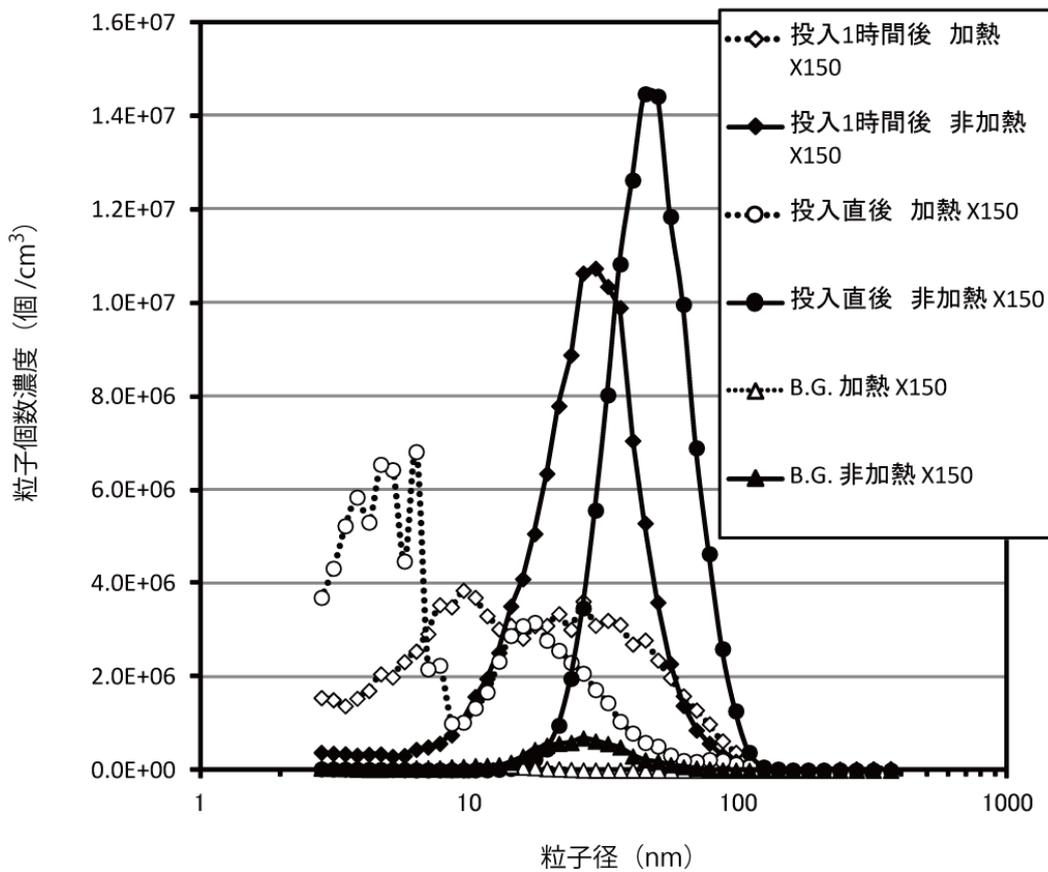


図14 フィルター燃焼時に発生した粒子の粒度分布

×150：希釈器にて150倍希釈で測定を実施。各プロット値は、未希釈状態に変換したもの。

加熱・非加熱：燃焼後の気体を、希釈器中での150℃加熱の有無

フィルターを炉に入れ燃焼を開始した直後から発生粒子を測定した結果について以下に記す。粒度分布測定範囲の粒子個数濃度は $10^6 \sim 10^7$ 個/cm<sup>3</sup>オーダーでありB.G.で発生している粒子個数濃度を上回っており、燃焼由来のナノオーダー粒子が発生していることが確認できた。希釈器が非加熱の場合は約50nmに粒度分布のピークを持っていた。希釈器で加熱を行うと約6nm、12nm、80nm付近にピークを持つ幅広い粒度分布となった。非加熱と比較して12nm未満の粒子個数濃度が約10～1000倍増加し、30～90nmの個数濃度は約1/10に低下した。これにより非加熱の30～90nmの粒子は主に揮発成分の凝集によるものと考えられる。

フィルターを炉に入れ1時間燃焼後の発生粒子を測定した結果について以下に記す。希釈器非加熱の粒度分布はオーダーが100倍大きいものの約30nmにピークを持ち、B.G.の非加熱とほぼ同様の粒度分布であった。希釈器を加熱した場合は加熱B.G.の時と異なり約10nmおよび約30nmにピークを持ち10～100nmに幅広い分布を持つ結果となった。試料投入直後に比べ加熱による粒子個数濃度減少は約1/10と小さくなっていた。これは試料燃焼が進み揮発成分も減少したために、揮発成分の凝集による影響が減ったためと考えられる。十分燃焼が進んだ残さからは約10nmの粒子と約30nmが発生している可能性が示唆された。

## 2) 燃焼前フィルター片、燃焼残さおよび捕集粒子のSEM-EDS観察

燃焼実験に用いたフィルター、燃焼残さおよび捕集粒子のSEM-EDSによる表面観察像を図15に、表面X線分析の結果を図16にそれぞれ示す。空気清浄機フィルターは主に炭素とチタンからなり、表面はチタン約60%、炭素約20%であった。粉碎したフィルター表面は約80%を占める炭素が主成分であった。この結果からも、ナノ材料として使用されている $TiO_2$ はフィルター表面に多く存在していることがわかる。20分燃焼後のフィルターは、燃焼前に比べ表面のチタンの割合が減少し、10数%となっていた。これはフィルター表面の炭素は燃焼により失われるが、融点 $1870^{\circ}C$ である $TiO_2$ は表面に残存するため、 $TiO_2$ を固定していた炭素成分が失われることにより $TiO_2$ は排ガスの流れにより飛散し表面から減少していくからだと考えられる。一方で炭素はまだ多く存在しており、燃焼が途中であることがわかる。90分燃焼後のフィルターにおいてはチタンや炭素はほぼなく、ケイ素が約25%、鉄が10~20%を占め、これらの酸化物が主成分と考えられる。結果の冒頭に述べた燃焼によるフィルター残さの色の変化はこのためだと考えられる。捕集粒子中にチタン成分の高い粒子があり、これは飛散した $TiO_2$ だと考えられる。ただし、図15に示したチタン濃度の高い捕集粒子は300nm以上の粒径側にて観察されたものである。実際、捕集粒子にチタンを含むものをほとんど見つけることが出来なかった。これは、石英管の出口や冷却管の壁面に付着したため、捕集ポイントまでほとんどチタンが到達できなかったと考えられる。石英管の出口付近の内壁はわずかではあるがメッキ状にコートされ光沢が付いており、この部分に付着している粒子を採取してSEM-EDSにより分析を行うと、チタンを多く含んでいた。DMAに高温排ガスを導入しないように冷却管を使用していたが、燃焼後にできるだけ短距離かつ効率的に排ガスをDMAに導入できるよう冷却系も工夫するなど、実験系の内壁面に発生粒子が付着しないように工夫をした燃焼後段のレイアウトを再考する必要がある。

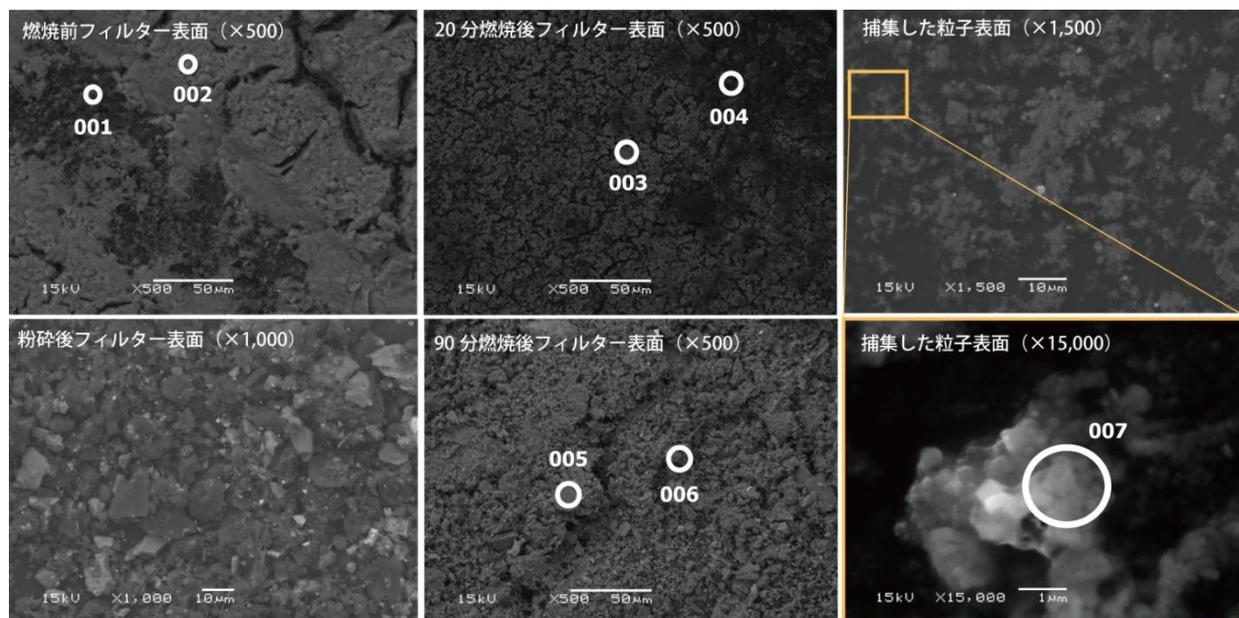


図15 フィルターのSEM像とEDSによる点分析箇所 (001~007)

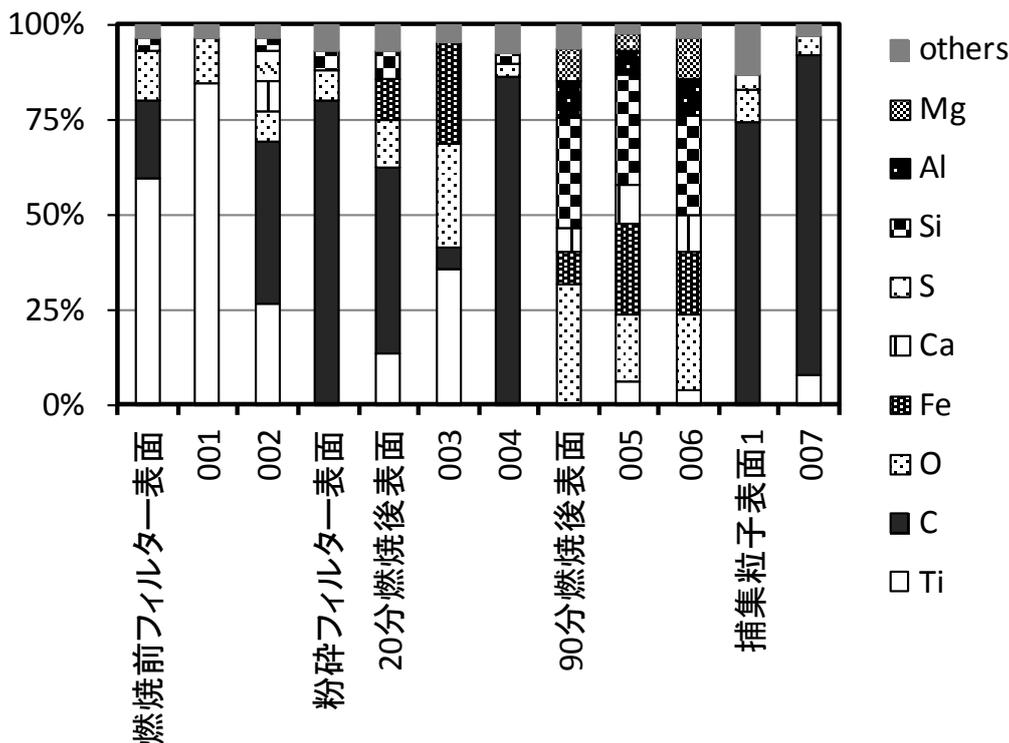


図16 SEM-EDSによる元素分析結果

### 3) ICP-MSによるチタン濃度測定

粉碎した空気清浄機用フィルター、燃焼残さ(表2中RUN2)および捕集紙(表3中RUN2、<300nm、0~40min)について、ICP-MSによりチタン濃度測定を行った。結果を表4に示す。燃焼前フィルターには51,200ng/mg(5.12%)、燃焼残さには2,760ng/mg、捕集した300nm以下の粒子には216ng/mgのチタンが含まれた。このことから、排ガス中にナノオーダーのチタン粒子が存在していることが示唆された。SEM-EDSの濃度結果は視野表面のみの結果であるため、試料中全濃度の定量はICP-MSの結果のほうが正確である。また、SEM-EDSではICP-MSによる300nm以下の粒子中濃度のチタンを分析することは非常に困難である。これらの濃度および表2、表3の結果を用いてRUN2について物質収支を計算すると、チタンは燃焼前フィルターに87.0mg含まれ、燃焼残さには1.8mg含まれることになり、85.2mgのTiが排ガス中に移行したことになる。燃焼開始から40分間に捕集された排ガス中300nm以下の粒子中にTiは $1.9 \times 10^{-4}$ mg含まれることになるが、これは排ガス中に移行したと考えられる全チタン量の約 $2 \times 10^{-4}$ %しかない。SEM-EDSの結果から燃焼開始40分以降に多くのチタンが排ガス中に移行する可能性は低く、また燃焼開始40分間に捕集された排ガス中300nm以上の粒子中に数mg以上のチタンが含まれていればSEM-EDSで容易に、かつチタンを含む粒子を多く発見できると考えられる。SEM-EDSの結果からは、実験系石英管後段において内壁に粒子が付着し損失している可能性が高いが、ICP-MSの結果からもチタンの物質収支があわないため内壁付着による損失を支持する結果となった。

表4 ICP-MSによるTi濃度測定結果

	フィルター	燃焼残さ (RUN2)	捕集紙 (RUN2, <300nm, 0~40min)
Ti濃度(ng/mg)	51200	2760	216

ナノ材料としてTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を含む空気清浄機フィルターを900°Cで燃焼させたところ、約6~100 nmの粒径範囲に燃焼由来のナノ粒子が発生したことを確認した。燃焼時に発生した粒子を捕集しSEM-EDSにより分析を行ったところ、チタンを含む粒子の存在を確認した。ICP-MSによる分析から、排ガス中300 nm以下の粒子にTiが含まれており、ナノオーダーのチタン粒子が発生していることが示唆された。

今後の課題は、捕集粒子中のチタンはSEM-EDSではほとんどみられず実験系内壁に一部付着していたことから、燃焼後にできるだけ短距離かつ効率的に排ガスをDMAに導入できるよう冷却系も工夫するなど、実験系の内壁面に極力発生粒子が付着しないように工夫をした燃焼後段のレイアウトを再考する必要がある。また、発生したナノ粒子はDMAおよびSEM-EDSにより分析を行ったが、前述のサンプリングの問題点もありナノ材料がナノ粒子として飛散したかどうか確認は困難であったので再確認を行う必要がある。また、他のナノ材料含有製品について試験する必要がある。

## (2) ナノ材料の分級捕集と個数濃度計測および破壊試験

廃棄処分を想定した破壊試験では、高分子にカーボン系ナノ材料が混入させてあるテニスラケット用ガットと、銅線コロイダルゴールドがコーティングしてあるスピーカー用導電ケーブルを用いた。使用時を想定した試験では、ナノ材料含有が疑われる消臭用デオドラントスプレーと、ナノ材料に修飾を施し他のマテリアルと混合されている化粧品ファンデーション、消臭成分としてナノ材料を含むキッチン用のぬめり防止スプレーを選定し、個数濃度計測と粒子の捕集を試みた。

消臭デオドラントスプレーを使用した際の、ナノ材料の粒度分布を図17に示す。チャンバー内バックグランド値は、70.9±51.4個/cm<sup>3</sup>であり、作業を行った周辺環境と比較すると極めて低い値となった。スプレーを発生させると、直径が45~50 nmの粒子が5×10<sup>4</sup>個/cm<sup>3</sup>を超える濃度で検出できた(図18)。直径が124 nm付近の粒子も多数検出できたため、これらは45~50 nmの粒子が凝集していると考えられる。また、本製品は原材料として酸化亜鉛を含んでおり、捕集したフィルターから、EPMAによる分析でこれを同定することができた。

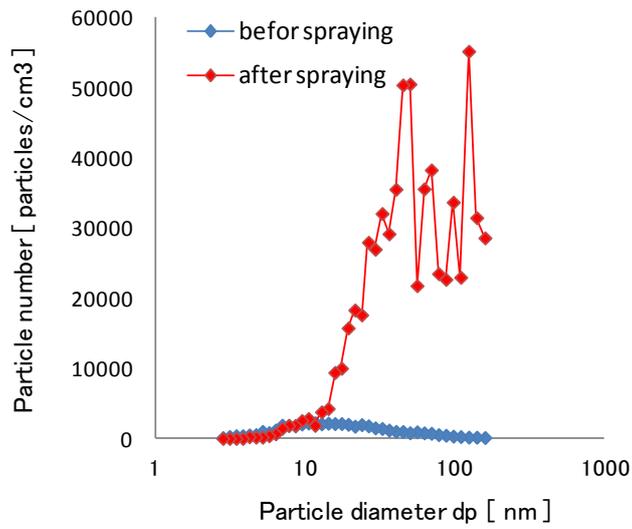


図17 デオドラントスプレー噴霧時の粒径と個数濃度の関係

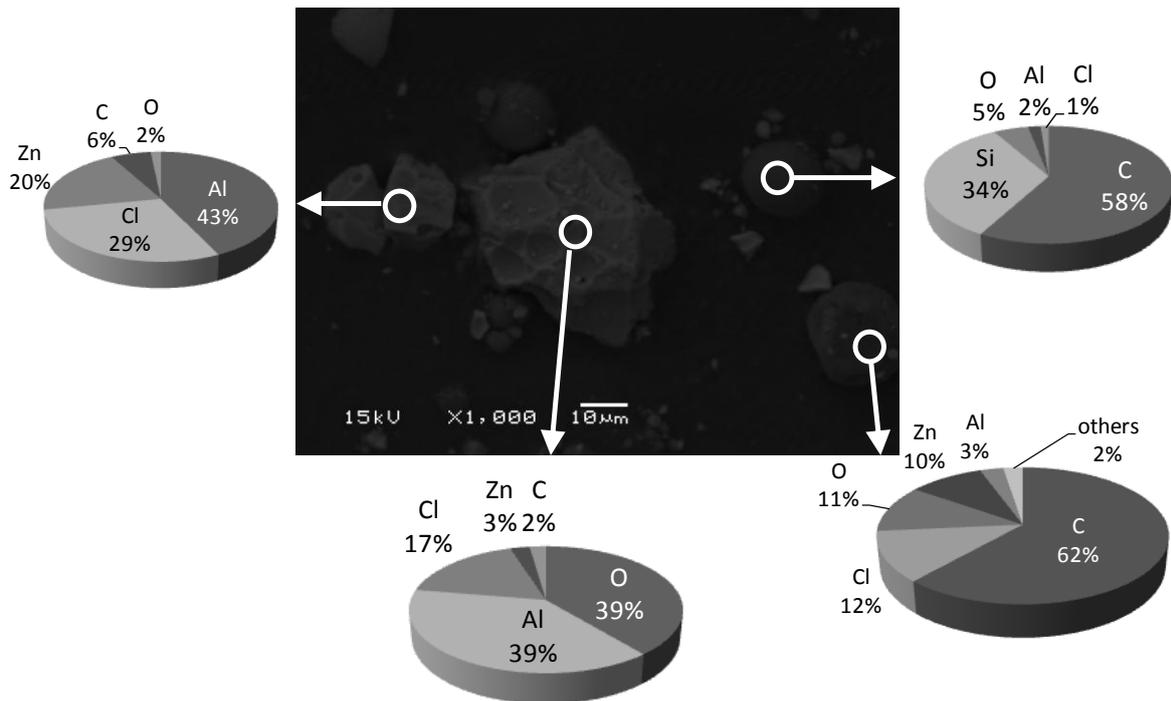


図18 捕集フィルターから検出された元素種と点分析を行った領域

ファンデーションから発生させた粒子を計測した結果を、図19に示す。チャンバー内バックグラウンド値 (chamber B.G) は、約1,000個/cm<sup>3</sup>を示す値であった。粒径が10nm付近で約2,000個/cm<sup>3</sup>を示すピーク値を示しているが、チャンバー内で発生源が無い点、フィルターにより外気からのナノ粒子を除去している点から、水イオンのクラスターが考えられる。外気の気温、湿度の条件では、これらのバックグラウンド値が検出されることが認められた。また発生には、回転を制御するモーター動力をチャンバー内に導入しており、この運転により発生する二次的なナノ粒子が

検出された。回転数が高い時（B. G. ①）も、低い時（B. G. ②）のいずれの運転状況でも、粒径が約34nmでピーク値を示しており、その個数濃度は4,000個/cm<sup>3</sup>であった。ファンデーションとスポンジパフの摩擦により粒子を発生させると、直径が40～50 nmの粒子が $1.8 \times 10^4$ 個/cm<sup>3</sup>を超える濃度で検出された（高回転：working ①、低回転：working ②）。粒径が250 nm付近の粒子も検出されたため、凝集粒子も検出できたと考えられる。本製品は、サンスクリーン用に原材料として二酸化チタンを含んでおり、捕集したフィルターから、Ti元素を同定することができた（図20）。他にも原材料として、Si、Al、Zn、Mgの金属が含まれているが、今回はSi、Alのみが検出され、Zn、Mgは検出されなかった。

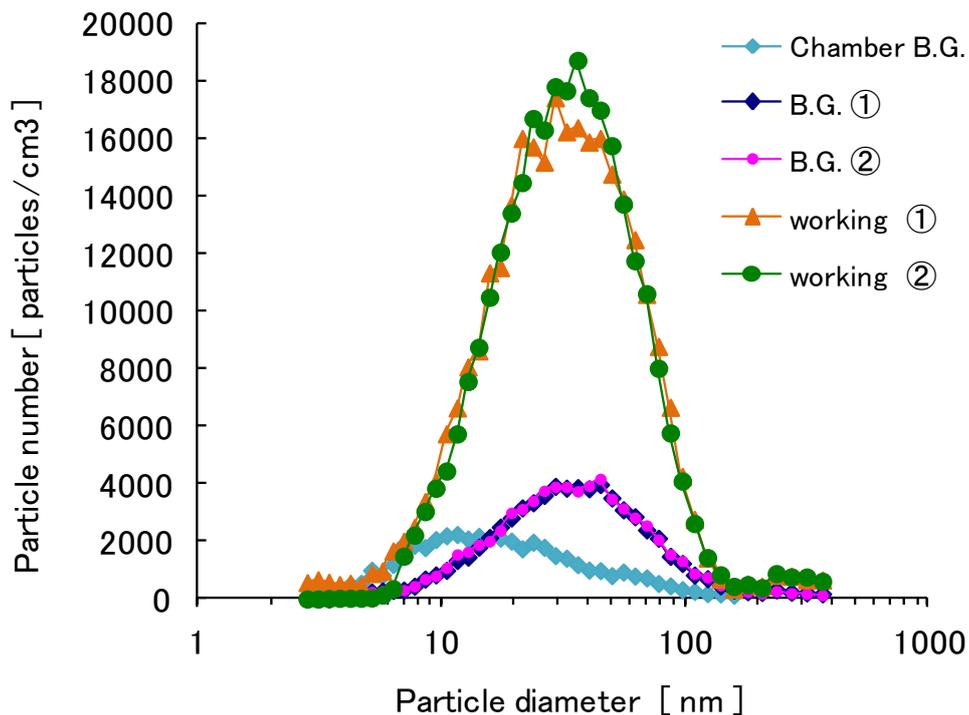


図19 ファンデーション摩擦時の粒径と個数濃度の関係

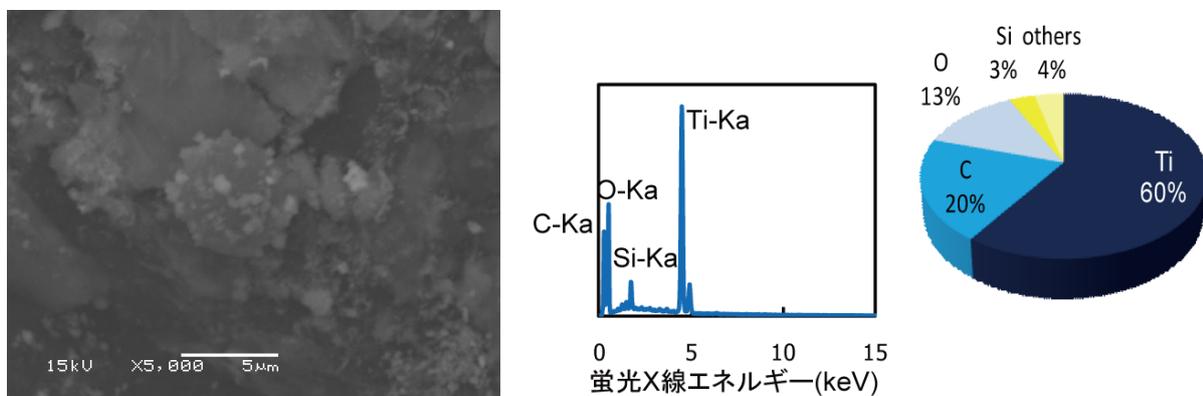


図20 捕集フィルターのSEM画像および検出された元素種とその比率

テニスラケットのガットを引っ張り試験および摩擦試験した際の、ナノ材料の粒度分布を図21に示す。チャンバー内バックグラウンド値は、約2,000個/cm<sup>3</sup>とやや高い値を示したものの、粒径ピークは10 nm付近であることから、イオンクラスター等が検出されていると考えられた。引っ張り試験および摩擦試験を行うために動力装置をチャンバー内に導入したところ、動力運転中は何れも4,000～5,000個/cm<sup>3</sup>といった高い値を示した（摩擦試験動力：B.G. ①、引っ張り試験動力：B.G. ②）。ガットを引っ張り試験したところ、直径が20 nm以下の粒子が約3,000個/cm<sup>3</sup>検出でき（working ②）、研磨試験では約160 nmの粒子が約3,000個/cm<sup>3</sup>検出できた（working ①）。研磨試験では、粒径が約25nmにおいてもピーク値が認められた。本製品は原材料として、炭素系素材（カタログにはカーボンナノチューブと掲載）を含んでおり、捕集したフィルターからSEM像を取得したものの、カーボンナノチューブのような特徴的な像を得ることはできなかった。その他のナノ材料を含む製品からも、使用状況によっては原材料としてのナノ材料を検出することができ、チャンバー法による曝露評価が可能となった。

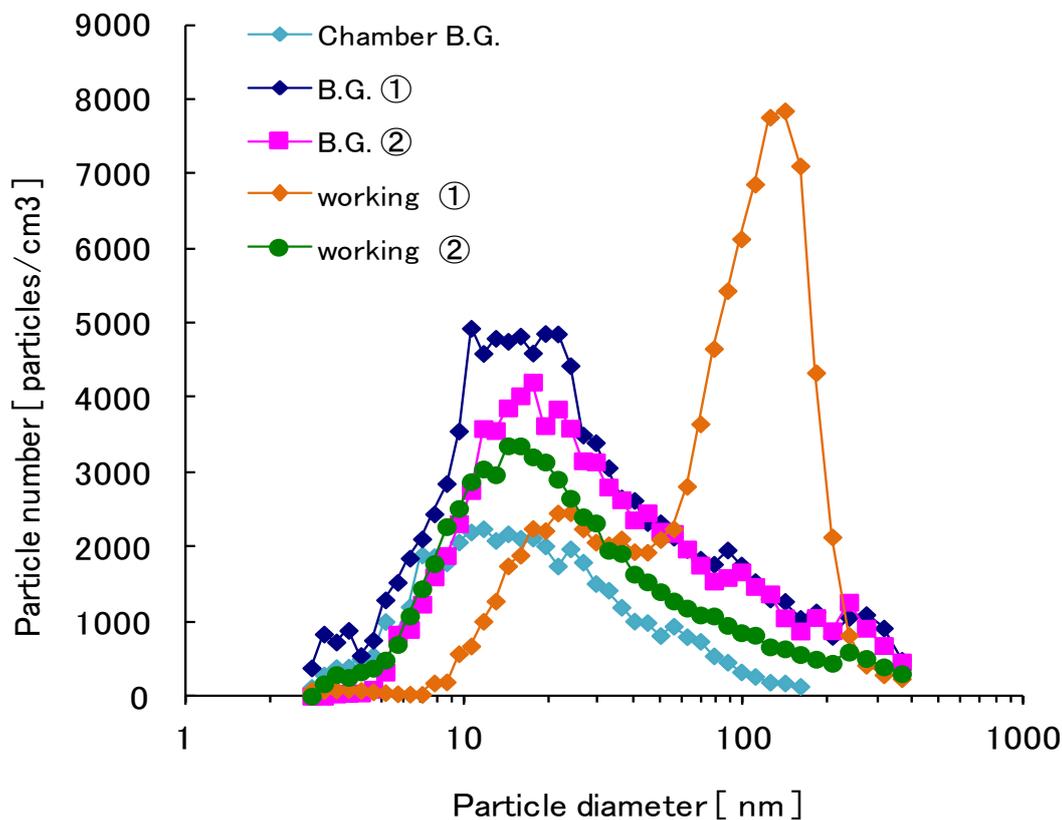


図21 テニスガット摩擦時の粒径と個数濃度の関係

スピーカーケーブルの電線を研磨し発生させた粒子の測定結果を図22に示す。室内空気（indoor air）、チャンバー内の空気（chamber B.G.）およびチャンバー内でグラインダーのみを運転した場合（B.G.）の結果を共に示した。粒度分布のピークは15nm程度であり、その値は45,000個/cm<sup>3</sup>程度であった。研磨した結果はグラインダーのみでのバックグラウンド値との差がほとんど見ら

れなかった。しかしながら100 nm以上の範囲では研磨した場合のほうが多くの粒子が測定されたため、凝集粒子が検出されたと考えられる。この結果からグラインダーのモーター部分からの粒子の発生などが考えられ、今後の課題としてグラインダーの研磨部分のみをチャンバー内に入れるなどの工夫が必要になると考えられる。

またSEM-EDSにより元素種の分析を行ったが、今回の分析では電線に含まれているはずのAuは検出されなかった。

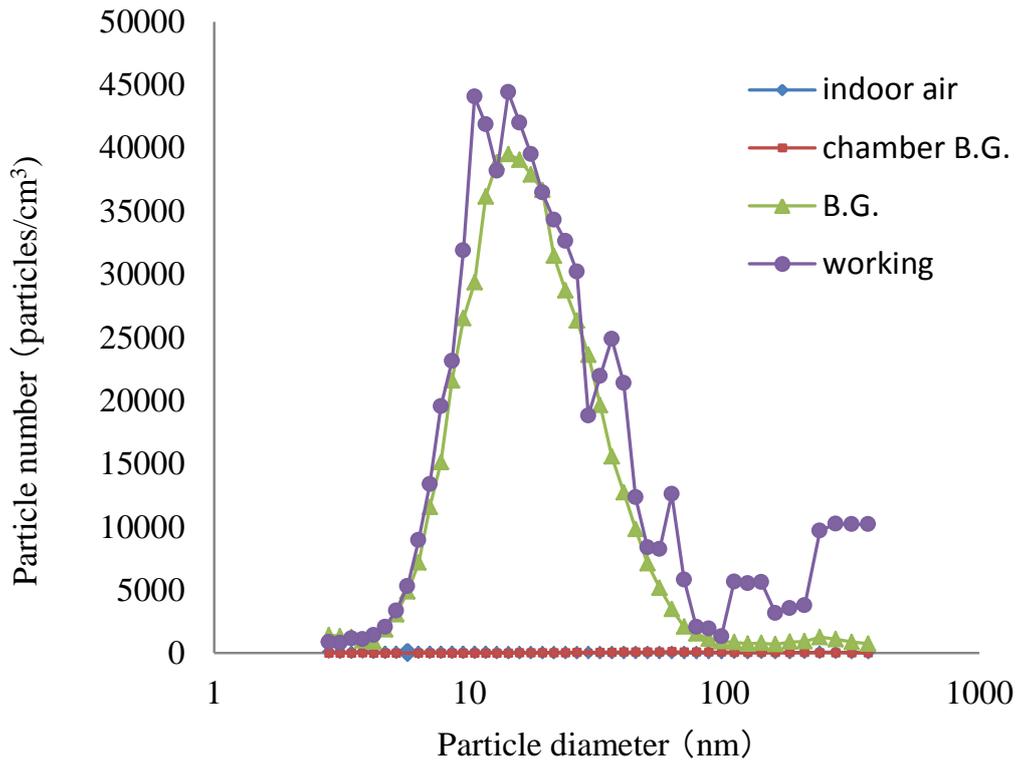


図22 電線研磨時の粒径と個数濃度の関係

キッチン用ミスト使用時の粒径と個数濃度の関係を図18に示す。ミストはチャンバー内で2分毎に1回噴霧し、その測定を10分間行った。粒径が300nmでピーク値を示しており、その個数濃度は110個/cm³であった。この実験では全体の個数濃度が非常に少なかったため、バックグラウンド値との比較を行うのが困難であった。また、成分としてAgが含まれているが、今回はその組成まで調べられなかったため、今後より詳細に調査して行く予定である。

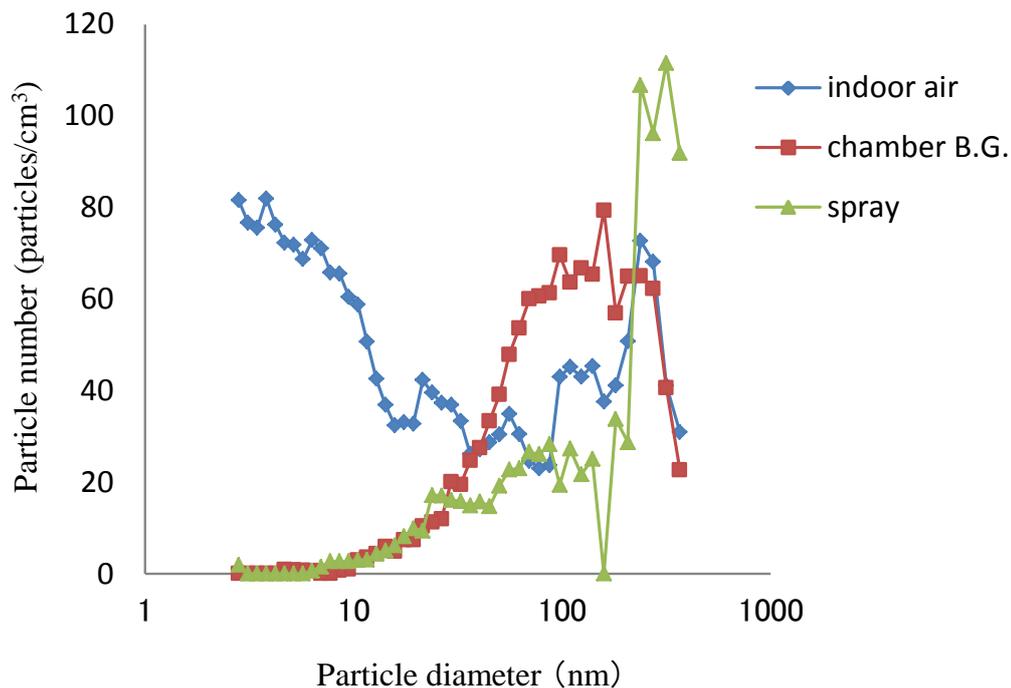


図23 キッチン用ミスト使用時の粒径と個数濃度の関係

図23に、防菌効果が高いと考えられている銀ナノ材料を含む、キッチンシンクで使用するぬめり防止用のキッチン用ミストを使用した際の、粒径と個数濃度の関係を示す。スプレー作動時には粒径の大きな水も発生しているため、マイクロオーダーの粒子が若干検出できたものの、ナノ粒子としてはバックグラウンド値の方が高い値を示した。図17のデオドラントスプレーと異なり、ハンド式のスプレーは発生する液滴が大きくなることが予測され、ナノオーダーの粒子が検出できなかったことは予測通りの結果であった。その一方で、粗大液滴は重力により沈降すると考えられるため、液滴沈着、乾燥後の二次的なナノ粒子の発生までは今回の実験では観測できなかった。今度、液滴として沈着した後の挙動を追う必要があり、放射性物質の汚染試験で一般的に行われている、拭き取り法などを用いて定量することを検討している。本測定では、銀ナノ粒子そのものがスプレーと同時に分散し、ナノ材料としてヒトに曝露される可能性を検討したいと考えていたが、銀を同定することはできなかった。

本研究課題では、主に金属元素であるナノ材料をターゲットとして、元素分析を施すことでフィンガープリントとして同定を行った。一方で、炭素系素材については電子顕微鏡像で同定をするまでに留まっており、NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health, USA) の示すような無機炭素量として評価する方法も検討していく必要がある。チャンバー法による曝露評価方法が確立できた一方で、チャンバー内のナノ粒子の挙動を、粉体工学的アプローチによりシミュレーションすることで、最適なサンプリングポイントの選定や、より正確な曝露評価が可能となることが予想される。将来的には現行のチャンバーをより大型にスケールアップすることで、ヒトが実際に使用したケースや、破壊試験器を導入した試験が期待される。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

工業ナノ材料の曝露評価は、製造段階におけるマテリアルレベルを主に対象としており、一般大気や労働現場を測定対象領域としている。製造段階における作業現場での計測報告はこれまでに数報あり、既存の影響評価に関する報告と合わせて、結果や考察が記述されている。これに対して、ナノ材料を含むコンポジットや製品レベルに対する曝露評価は、印刷時におけるナノ粒子発生報告のみと言っても過言では無い。ナノ材料を含む製品は、トナーのように製造段階に近い材料を含むものから、樹脂で包埋されたようなものまで、製品の段階が様々である。これら製品の使用時と廃棄時における報告は過去に無く、科学的意義・革新性が高いと言える。

本研究課題を通じて、以下の成果を得た。

1. ナノ粒子を補足できるチャンバーを構築し、粉体工学的パラメータを取得可能とした。
2. DMAによる分級と捕集ができる装置を構築した。
3. これらのシステムを使用し、実際の製品を用いた、曝露評価の運用を可能とした。

また、研究の目的として、ナノ材料を含む製品およびそのパーツを、使用時に近い状況で使用した場合と、これらを粉砕や燃焼により廃棄した場合に、製品から発生するナノ材料の量を、定性と定量により把握する事としていた。これに対しては、以下の成果を得た。

4. バックグラウンド粒子や二次発生粒子と材料に含まれるナノ材料の区別を可能とした。
5. 粉砕や燃焼、一般的な使用状況下で、ナノ材料が飛散していることを確認した。

一方で、供試した製品の少なさや、廃棄を想定した粉砕や燃焼方法が実レベルと乖離している点、使用時のシナリオ設定の少なさ等から、より多くの製品である程度のシナリオ幅を設定して試験を継続していく必要がある。

### (2) 環境政策への貢献

OECD（経済協力開発機構）、WPMN（Working Party on Manufactured Nanomaterials）、SG8（Steering Group 8：曝露量計測と曝露量低減）によるナノマテリアルの曝露量計測と曝露量低減に関する国際調査により、本研究成果であるチャンバーを用いた曝露評価法を提示し、調査報告書である

「RESPONSES TO THE SURVEY TO COMPILE AVAILABLE METHODS AND MODELS FOR ASSESSING EXPOSURE TO MANUFACTURED NANOMATERIALS」にこれが掲載された（図24）。

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 (GPC 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		●		●	●		●	●		

図24 ナノ材料の曝露評価に関する世界規模調査の結果

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況 ※【別添】H23研究等報告書作成要領 参照

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

<査読付論文に準ずる成果発表> (「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可。)

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 塩田憲司、木本成、松井康人、足立元明、高岡昌輝、米田稔：第52回大気環境学会(2011)「廃棄・燃焼時におけるナノ材料を含む製品からの曝露評価」、第52回大気環境学会年会要旨集 P334
- 2) 松井康人、劉露、西岡和久、塩田憲司、木本成、高岡昌輝、足立元明、米田稔：第52回大気環境学会(2011)「ナノ材料を含む製品の曝露評価法の開発」、第52回大気環境学会年会要旨集 P452

(3) 出願特許

松井康人「チャンバー法によるナノマテリアルの曝露評価」、関西TLOを通じて出願申請中

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない

### (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

### (6) その他

研究成果を広く国民に公開するため、専用のホームページを構築した（図25）。



図25 本研究成果公開用のホームページのトップページ

## 8. 引用文献

- 1) 武内一夫、薛光洙、藪元淳輔：実用産業情報、第23号、pp.24-30(2000)
- 2) 理化学研究所、プレスリリース（2012.8.22 最終閲覧）

<http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2004/040315/index.html>

Exposure Assessment of Market Products Including  
Nanomaterial in General Use and Disposal Process

Principal Investigator: Yasuto MATSUI

Institution: Environmental Risk Analysis lab.  
Urban and Environment Engineering  
Graduate School of Engineering, Kyoto University  
C1 Bldg.3 #466 Katsura, Nishikyo, Kyoto, 615-8540 Japan  
Phone Room/Mobile/Fax: +81-75-383-3354/7355/3358  
E-mail: ymatsui@risk.env.kyoto-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Exposure assessment, Chamber measuring method, Nanomaterial, Elemental analysis

The purpose of this study is measuring the amount of the nanoparticle generated from the product including nanomaterial by crushing and combustion or in the popular use situation.

Nanoparticles from the products including the nanomaterial were measured in the side-combustion furnace. We selected the filter which is a part of air purification system. Mixed gas (10% O<sub>2</sub>, 90% N<sub>2</sub>) pumped through silica tube at 4.5mL/min rate and heated to 900 degrees. After heating, the filter was burned under silica boat in it. The number concentration of nanoparticles was detected by CPC (Condensation Particle Counter) after separated a particle diameter by DMA (Diffusion Mobility Analyzer). Our DMA was selected the diameter from 3 to 150 nm. The concentration was 10<sup>5</sup> number/cm<sup>3</sup> and the peak diameter was about 20 nm.

We developed a noble exposure assessment method by using a chamber controlled background concentration, air change rate, temperature and humidity. The products including nanomaterial such as an air freshener, tennis catgut and speaker cable were used in this chamber. The concentration of nanoparticle was detected by CPC and DMA. The element after the filter sampling was measured by EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) to distinguish it from other nanomaterial not used as a product material. The background level in this chamber was  $70.9 \pm 51.4$  number/cm<sup>3</sup>. The number concentration indicated dramatically high (over  $5 \times 10^4$  number/cm<sup>3</sup>) after spraying an air freshener. Zinc oxide was measure material of this spray and was detected by EPMA. Therefore, it becomes possible to examine the products containing nanomaterial through this research, and other products are scheduled to be examined in the future.

