

課題名 5RFc-1202 チャンバー法によるナノ製品の曝露評価

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24～25年度

累計予算額 10,516千円(うち25年度5,123千円)  
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード ナノ材料、ナノ含有製品、曝露評価、リスク評価、チャンバー法

## 研究体制

(1) チャンバー法によるナノ製品の曝露評価(京都大学)

## 研究協力機関

(独)産業技術総合研究所、大阪府立大学、ミネソタ大学、オレゴン大学

## 研究概要

### 1. はじめに(研究背景等)

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であるいわゆる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？」との返答を頂いてきた。

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、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。

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。このように、影響評価に関する報告は多い一方で、ナノ材料に関する曝露評価に関する報告は少ない。さらにこのような材料レベルでの曝露評価は、労働現場などを想定した評価としてわずかに存在するものの、材料を使用した製品レベルでの曝露評価については、研究の余地が大きいと言える。本課題では、ナノ材料を使用したコンポジット(化粧品、栄養補助食品など)や、製品(半導体、スポーツ用品など)を対象として曝露評価を試みた。

### 2. 研究開発目的

RFc-1101では単年の同補助金を得て、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を行うシステムである、XPONA(エクスポーナ; Exposure Assessment for Nanomaterials)を構

築することができた。本システムは、チャンバーを用いた製品からのナノ材料の発生量を計測するシステムである。本システムを用いることで、測定した対象物が、本来材料として使用したナノであるのか、ナノを含む材料から二次的に発生したナノであるかを区別できる特徴がある。

本研究課題では、この曝露システムを用いてナノ製品からの放散量試験を継続する。また、より多くの製品に対応させるために、大型チャンバーの構築を試み、チャンバー内での粒子挙動についても評価する。得られた測定値から環境への流出量を推算し、ナノ材料が及ぼす、ヒトの健康に対するリスク評価を試みる。また、曝露評価システムの標準化に対する国際動向調査を実施することも目的とした。最終的には、この曝露評価システムがナノ材料を使用する製造業者らに普及することで、製品中のパーツを、廃棄時に回収が容易にできる設計に改良することや、曝露試験を経たことを示すレベリングによる認証等が期待される。

### 3. 研究開発の方法

大型チャンバー（図1）を用いて、ナノ製品からの放散量試験を行った。本研究では、ナノ材料として酸化チタンを含む、日焼け止めスプレー、抗菌スプレーの2種のスプレー製品、および、振動板部にカーボンナノチューブ（CNT）を用いたヘッドホンをチャンバー内で使用した。2種のスプレー製品を換気環境下（換気回数は5回/hr）にあるチャンバー内で、前者を10秒間、後者を5秒間噴射し、チャンバーに接続した高速応答型パーティクルサイザー（FMPS Model 3091, TSI社製）によって粒度分布、及び個数濃度の継時変化を測定した。FMPSに導入する流量は10 L/minとした。



図1 大型チャンバーを用いた測定系

次に、スプレー使用時に発生した粒子の定性分析を行った。ピーク粒径粒子の定性分析を行うために、両スプレーのピーク粒径付近において、それぞれ分級捕集を試みた。スプレーの使用方法は粒度分布測定と同様とした。チャンバーに接続した微分型電気移動度分級装置（DMA）を用いて粒子を分級し、フィルターに捕集した。これらを、蛍光X線を用いた定性分析を行うための試料とした。DMAの吸入流量は1.5 L/minとし、捕集時間は1時間とした。

さらに、スプレー製品使用時における気相中への酸化チタンの放出量を定量するために、使用後に発生した全粒径粒子をフィルターに捕集した。またスプレー製品使用時を想定し、30 cm離れたプラスチック板に抗菌スプレーを5秒間吹き付けた（図2）。その際に発生した粒子をテフロン製メンブレンフィルター上に捕集した。一方、プラスチック板を置かずに5秒間噴射した際に発生した粒子についても同様に捕集した。

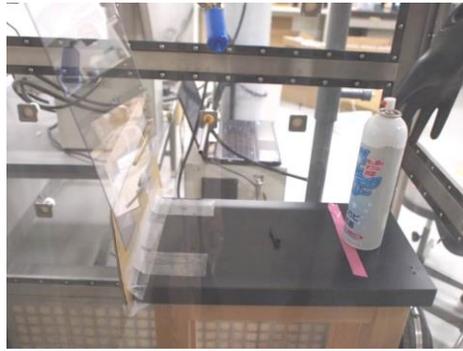


図2 抗菌スプレーのプラスチック板への噴き付け試験

フィルター上に捕集した酸化チタン量を、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS、X-Series II、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）を用いて定量することで、スプレー製品の使用時における気相中への酸化チタンの放出量を定量した。全粒径の粒子を捕集したフィルターを高圧分解用容器に入れ、濃硫酸を10 mL加えた。濃硫酸を添加後、容器を密閉し、マイクロウェーブ湿式分解装置（MARS 6、CEM社製）によって、捕集された酸化チタンを高圧分解した。MARS 6の使用条件は、出力600 Wで稼働させ、210 ° Cで30分間に設定した。分解後、室温で静置して冷却した後、溶解液を遠沈管に移した。別の遠沈管に500  $\mu$ Lを分注し、これに1 Mの硝酸を8.5 mL加えた。さらに、1 Mの硝酸で1.0  $\mu$ g/Lに希釈したY標準液を1.0 mL加えた。これを $\phi$  0.45  $\mu$ mフィルターでろ過し、粒径が0.45  $\mu$ m以上の不純物を取り除いた。また、スプレー製品を使用せずに、チャンバー内の気体を吸引したフィルター、及び粒子を捕集していないフィルターについて、それぞれ同様の処理を施し、これをバックグラウンド試料、ブランク試料として作成した。これらの溶液をICP-MS測定試料とした。

さらに、振動板部にCNTを用いたヘッドホンをチャンバー内で使用し、チャンバーに接続したFMPSによって粒度分布を測定した。音源は、JIS規格で採用されているホワイトノイズ、及びピンクノイズとし、装着部での音圧は60 dBとした。ヘッドホンの振動板部をFMPSの吸引口部に向け、10 cm離れた所に設置した（図3）。FMPSに導入する流量は10 L/minとした。



図3 ヘッドホンの使用試験

また、ナノ材料の水圏への移行を調べるため、ナノ材料として酸化チタンや酸化亜鉛を含む、日焼け止め、及びファンデーションの洗浄について、実際の使用状況に近い条件を想定して実験を行った。日焼け止めについての実験では、まず、日焼け止めをスライドガラスの表面に載せ、カバーガラスで薄く広げた。載せた日焼け止めの重量を電子天秤（TW423N、島津製）で秤量した。その後、室温で8時間静置し乾燥させた。日焼け止めの洗浄料0.3 mLをピペットでスライドガラス表面に滴下した。その後、超純水15 mLでスライドガラスの表面を洗浄し、この洗浄液を回収した。回収した洗浄液中に含まれる粒子の粒度分布を粒径測定システムELSZ-0（大塚電子製）で測定した。まず、セル（1 cm角分光ガラスセル、大塚電子製）を超純水で3回洗浄し、試料である粒子懸濁液1 mLで共洗いをを行った。その後、試料を2 mL添加して測定を行った。分析条件は、レーザー照射角度を165.0°、相関チャンネル数を440に設定し、溶媒は25.0 ° Cの水に設定し、分布解析はCONTIN法を用いた。本実験では、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES、IRIS Intrepid日本ジャーレル・アッシュ社製）を用いて、各日焼け止め、ファンデーション中に含まれるTiとZnの定量を試みた。また、これらの製品をそれぞれの洗浄料を用いて $\phi$ 0.1  $\mu$ mのフィルターにろ過し、洗浄液に含まれるTiとZnの量を測定した。

各日焼け止め、及びファンデーションをるつぽに入れて、重量を量った。これらの製品を上記の洗

浄し、最後の洗浄液を $\phi 0.45 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過した。次に、 $\phi 0.2 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、最後に $\phi 0.1 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過した液体をろつぼに入れた。その後、ろつぼをマッフル炉（KM-600、東洋アドバンテック製）に入れて、 $600^\circ\text{C}$ で3時間置いて、試料中の水分と有機物を揮発させた。3時間後ろつぼを取り出し、室温で静置し、十分に冷却してから、それぞれ $0.5 \text{ g}$ の $\text{KHSO}_4$ （和光純薬工業製）を加えて、ガスバーナーで10分間加熱した。その後、 $10 \text{ mL}$ の熱濃硫酸（和光純薬工業製）を加えて5分間加熱した後、試料を遠心管に移した。各試料を $1 \text{ mL}$ 取り別の遠心管に分注し、これに超純水を $35 \text{ mL}$ 加えて36倍希釈した。これを $\phi 0.45 \mu\text{m}$ フィルターでろ過し $0.45 \mu\text{m}$ 以上の不純物を取り除いた。最終試料液を $30 \text{ mL}$ とし、内標準としてY標準液（和光純薬工業製）を最終濃度が $1 \text{ mg/L}$ となるようにメスアップした。この溶液を最終的なICP-AES用測定試料液とした。

各日焼け止めとファンデーション試料のバックグラウンドとして、何も添加していないろつぼをマッフル炉に入れて、同様の前処理をした。さらに、各製品洗浄後のバックグラウンドとして、各製品で用いられた洗浄料、及び超純水で洗浄した液体をろつぼに入れて、同様の前処理をした。標準液列の作成は以下のように行った。最終濃度を考慮してTi、Zn、Y標準液を適量取り、 $1 \text{ N}$ 硫酸で $10 \text{ mL}$ にメスアップした。なお、Tiは $0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 \text{ mg/L}$ の7つの濃度に調整した。Yは $1 \text{ mg/L}$ に調整した。また、標準液列のTi濃度が $0 \text{ mg/L}$ の試料を3つ作成し、測定することでICP-AESの測定誤差を求めた。元素の測定波長は、感度及び共存元素によるスペクトル干渉を考慮し、バックグラウンド溶液、標準試料溶液、試料溶液を使用して、ICP-AESによりスペクトルを確認後、選定した。選定の結果、TiとZnの測定波長としては $323.452 \text{ nm}$ と $202.548 \text{ nm}$ 、Yについては $360.073 \text{ nm}$ と $224.306 \text{ nm}$ のものを使用した。ICP-AESの分析条件は、試料の置換時間を50秒間、分析最大積分時間では、低波長範囲20秒間、高波長範囲10秒間とし、1試料の測定繰り返し回数5回に設定し、試料を測定した。得られた定量値からブランクの定量値を減じた後、検量線を用いて、各製品及び $\phi 0.1 \mu\text{m}$ のフィルターにろ過した洗浄液に存在するターゲットの金属元素の濃度を算出した。

#### 4. 結果及び考察

チャンバー内で2種のスプレーを噴射したときの総個数濃度の経時変化および、総個数濃度が最大値を記録したときの粒度分布を図4、5に示す。日焼け止めスプレーでは、スプレーを噴霧した11秒後に個数濃度が上がり始め、さらに6秒後に個数濃度が最大値（ $123,000 \text{ 個/cm}^3$ ）を記録し、約4分後にはバックグラウンド付近の値まで個数濃度が下がった。また抗菌スプレーではスプレーを噴射した7秒後に個数濃度が上がり始めさらに4秒後に個数濃度が最大値（ $28,000 \text{ 個/cm}^3$ ）を記録し、約16分後にバックグラウンド付近の値まで個数濃度が下がった。なおバックグラウンド値は $400 \text{ 個/cm}^3$ であった。日焼け止めスプレーでは $10.8 \text{ nm}$ と $19.1 \text{ nm}$ と $34.0 \text{ nm}$ にピークが現れ、また抗菌スプレーでは $10.8 \text{ nm}$ と $45.3 \text{ nm}$ にピークが現れた。そこで、日焼け止めスプレーでは $9.5 \sim 10.5 \text{ nm}$ と $17.6 \sim 19.5 \text{ nm}$ と $32.7 \sim 36.4 \text{ nm}$ で、抗菌スプレーでは $9.5 \sim 10.5 \text{ nm}$ と $36.3 \sim 40.4 \text{ nm}$ で分級捕集し、蛍光X線分析用試料とした。

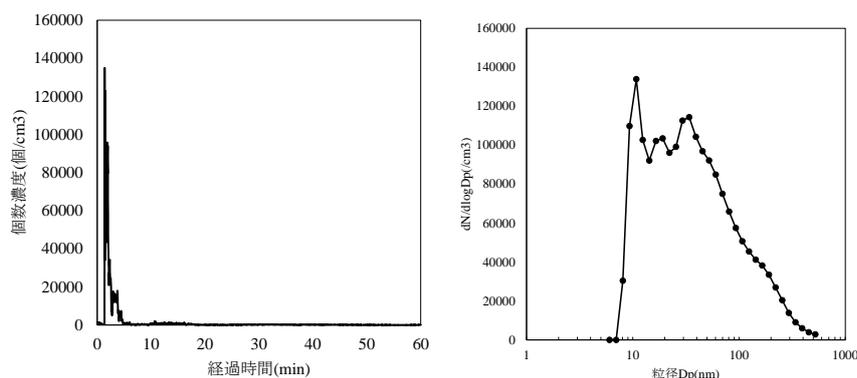


図4 日焼け止めスプレー使用時における総個数濃度の経時変化（左）と粒子数最大時の粒度分布（右）

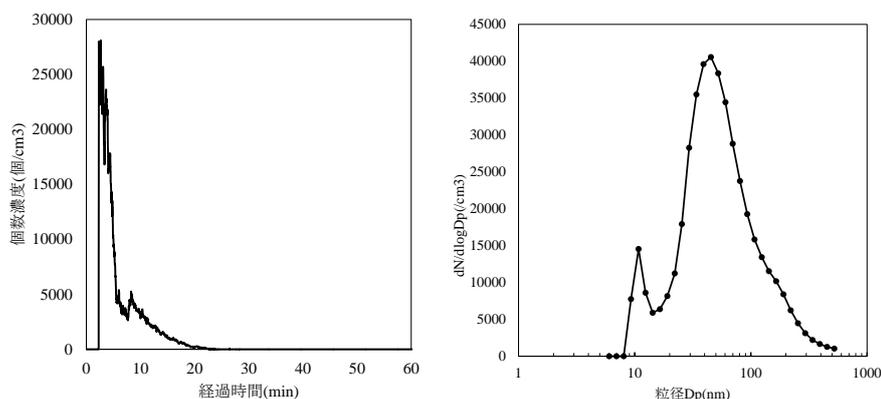


図5 抗菌スプレー使用時における総個数濃度の経時変化（左）と粒子数最大時の粒度分布（右）

ヘッドホン使用時の個数濃度の経時変化を図6に示す。ピンクノイズを流し続けたときは13分41秒、26分36秒、44分16秒で粒子が計測されたが、スプレー製品と比べて発生した粒子の個数濃度が低く、チャンパー内のバックグラウンド値とほぼ同じ値を示した。またホワイトノイズを流し続けたときも同様に、非常に低い値であったため、どちらの場合も製品からCNTの発生濃度は極めて低く、これらが使用により放出されていない可能性が高い。

また、2種のスプレーのピーク粒径を分級捕集し、蛍光X線分析を行った。抗菌スプレーのピーク粒径の10 nmにおいては蛍光X線エネルギーが4.5 keV付近でピークが現れたので、チタンが捕集されていると考えられる（図7）。しかし、分級捕集を行った抗菌スプレーの他のピーク粒径および、日焼け止めスプレーからはチタンの検出はできなかった。

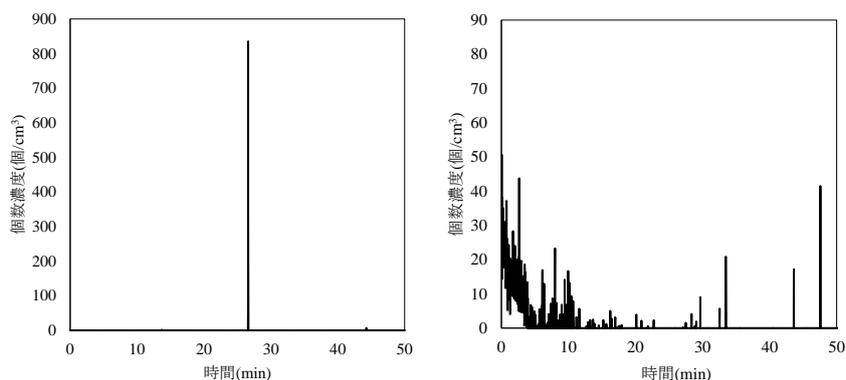


図6 ヘッドホン使用時（ピンクノイズ）の総個数濃度の経時変化（左）と粒子数最大時の粒度分布（右）

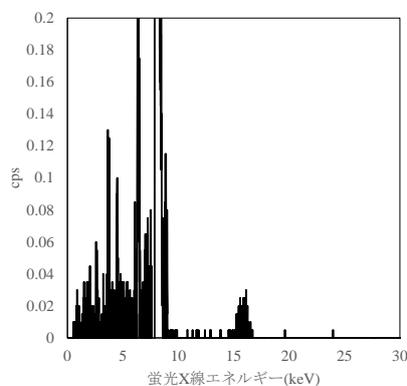


図7 抗菌スプレーのピーク粒径（10 nm）の蛍光X線分析結果

次に ICP-MS による酸化チタンの定量結果を示す。ICP-MS で定量下限には  $5\sigma$ 、検出限界には  $3\sigma$  を用い、それぞれ 0.19 ppb、0.12 ppb であった。また検量線の R 値は 0.996 であった。

抗菌スプレーをプラスチック板に5秒間噴射した時と、板を置かずに5秒間噴射した時に発生した粒子を、フィルターに捕集したものの定量結果を表1に示す。スプレーを板に吹き付けた時、およそ7割のチタンが板に付着せずに気相中に放出されたことを認めた。

表 1 抗菌スプレーからの酸化チタンの定量結果

サンプル	ICP-MSサンプル中のチタン濃度 (ppb)	気相中へのチタン放出量(μg)
抗菌スプレー (板あり)	1295	23.8
抗菌スプレー (板なし)	1768	32.5

本実験では日焼け止めスプレーおよび抗菌スプレーのピーク粒径を捕集した。抗菌スプレーの10.8 nmのピークを分級捕集した結果、酸化チタンが検出されたため、スプレー使用の際に酸化チタンがナノマテリアルとして放出されたことが確認できた。また製品表示には抗菌スプレーに含まれる酸化チタン粒子の粒形はおよそ7 nmと記載されていたが、FMPSの測定結果では、この粒径付近の粒子はほとんど計測されなかった。そのため、スプレーから放出された酸化チタンは凝集した状態で放出されていた可能性が考えられる。また蛍光X線分析で日焼け止めスプレーから酸化チタンが検出されなかったのは、グリッド上に捕集された酸化チタンの量が蛍光X線分析の酸化チタンの検出限界値（重量パーセント濃度0.18 wt%）を下回った可能性や、スプレーに使用されている酸化チタン以外の成分が捕集したピークの粒径付近に多く含まれていた可能性が考えられる。

今回、蛍光X線分析でチタンが検出された抗菌スプレーについてICP-MSによる定量値から、室内環境中の粒子吸入曝露モデル式を参照にして、以下のような仮定を置き、式（1）、（2）に基づいてヒト健康影響に対するリスク推算を行った。ナノサイズの酸化チタン粒子が含有された抗菌スプレーをプラスチック製品に5秒間噴射して使用した際に、室内に居住するヒトがナノ酸化チタン粒子に経口経由で曝露される量について推計する。

本ケーススタディで使用したヒトへの推定曝露量（Estimated Human Exposure、EHE）の推計に用いているアルゴリズムや基本的な曝露係数（呼吸量や体重等）については、独立行政法人製品評価技術基盤機構（NITE）の「GHS表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」エラー! 参照元が見つかりません。を参照した。

$$EHE = \frac{Ca \times Q \times t \times c(inha) \times n}{BW} \quad (1)$$

*EHE*: 吸入曝露量 (mg/kg/day)

*Ca*: 空気中濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

*Q*: 呼吸量 = 0.833 (m<sup>3</sup>/hr)

*t*: 接触時間 = 18.7 (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)

$$Ca = (m \div V) \times \frac{1 - \exp(-N \times t)}{N \times t} \quad (2)$$

*m*: 酸化チタン重量 = 0.0238 (mg)

*V*: 空間体積 = 18.5 (m<sup>3</sup>)

*N*: 換気回数 = 0.5 (回/hr)

酸化チタンの重量には表1の板を置いたとき気相中に放出された重量を用いた。チャンパー内でプラスチック板に抗菌スプレーを吹き付けた際に捕集されたチタンの粒形がすべて10 nmであったとする。これらの式から、抗菌スプレー使用時の粒子の吸入曝露量を計算すると、*EHE* = 4.29 × 10<sup>-5</sup> mg/kg/day となった。さらに国際放射線防護委員会（ICRP）が公表する肺沈着モデルによると、肺胞へ沈着する10 nmの粒子の割合は約30 %である。そのため体内に取り込まれる10 nmの粒子は、これを掛け合わせることにより、1.29 × 10<sup>-5</sup> mg/kg/day と算出される。また、環境省は「化学物質の環境リスク初期評価等」の中で酸化チタンのNOAELを4 mg/m<sup>3</sup> と設定しており、この値を抗菌スプレーの使用条件を元に

吸入曝露量に換算を行う。抗菌スプレーの使い方には効果が3ヶ月と書かれており、次によって1日吸入曝露量を算出した。

$$\begin{aligned} EHE &= \text{NOAEL} \times 1 \text{ 日呼吸量} \times 1 \text{ 日の曝露時間} \div \text{使用頻度} \div \text{体重} \\ &= 0.042 \text{ mg/kg/day} \end{aligned}$$

これより、今回試験に用いた抗菌スプレーの使用下では、急性的な健康影響がすぐに生じる可能性が低いと考えられる。一方で、乳幼児や疾病を患っている方への影響や、チタンの結晶型や表面修飾の違いによる影響については考慮されておらず、より精密なリスク評価を進めて行く必要がある。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

ナノ材料のヒトへの健康影響や、生態系への影響のリスクを最小限とするには、その影響の大きさを小さくする方法（影響評価）と、ヒトへの曝露量や環境への放出量を少なくする方法（曝露評価）の、2つの選択肢が考えられる。影響の大きさを試験した過去の報告は多く、どのような物性がどのような影響に関与しているかが蓄積されつつある。一方で、ヒトへの曝露量や環境への放出量に関する報告は極めて少なく、測定法や評価法すら確立されていない現状がある。

これまで曝露評価がされてこなかった、ナノ材料を含む（使用した）製品に対し、曝露評価が実施できることで、実際に市場に出回る製品に対するリスク評価が可能となった科学的意義がある。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

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報告書である“RESPONSES TO THE SURVEY TO COMPILE AVAILABLE METHODS AND MODELS FOR ASSESSING EXPOSURE TO MANUFACTURED NANOMATERIALS”に、わが国ではXPONAが唯一掲載、採用された。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究課題では、過去に構築したナノ材料を含む製品の使用時や廃棄時におけるヒトへの曝露量や環境への放出量を定量できるシステムを用いることで、曝露評価の観点から、ヒトや環境に対するリスク評価に貢献する。これによりナノ材料を含む、コンポジットや製品の使用方法、廃棄方法が検証でき、これに関わる標準化に対する提言が可能となる。ナノ材料を含む製品中のパーツを、廃棄時に回収が容易にできる設計とすることで、フロン回収・破壊法に習った運用に貢献できる。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (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。

### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) Cross-sectional risk assessment of nanomaterials in different stages, Yasuto Matsui, Hirohisa Takano, Minoru Yoneda, Environmental Health 2013, Boston USA, 4 Mar. 2013
- 2) Exposure Assessment on Consumer Products Including Nanomaterials during Use and Disposal Process, Y. Matsui, Y. Shimada, M. Yoneda, Research and Education Center for The Risk Based Asian Oriented Integrated Watershed Management 3rd Comprehensive Symposium, Uji, Japan, 28 Oct. 2013
- 3) Exposure Assessment of Market Products Including Nanomaterials in General Use and Disposal, Y. Matsui, Y. Koyama, K. Nishioka, M. Yoneda, 6<sup>th</sup> International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Nagoya Japan, 30 Oct. 2013

## 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

研究分担者

1) 塩田 憲司

大阪大学理学部卒業、修士(理)、現在京都大学大学院工学研究科技術職員

2) 坂井 伸光

京都大学大学院工学研究科修了、博士(工)、現在同研究科研究員

## 5RFc-1202 チャンバー法によるナノ製品の曝露評価

### (1) チャンバー法によるナノ製品の曝露評価

国立大学法人 京都大学

大学院工学研究科 都市環境工学

松井 康人

塩田 憲司

坂井 伸光

平成24～25年度累計予算額：10,516千円

(うち、平成25年度予算額：5,123千円)

予算額は、間接経費を含む。

#### [要旨]

チャンバー法によるナノ製品の曝露評価に係る全体の研究計画は以下の通りである。本委託業務では、実際に市場に出回るナノ製品からの放散量を定量し、大気、土壌、水などの環境への付加量が推算するため、既存の曝露評価システムを用いて、より多くのナノオブジェクト、ナノ製品を試験し、ナノ材料を用いた産業界への普及型システムの構築を目的とした。前々年度研究における課題（課題番号【RFc-1101】）から実施している、ナノ材料を含む市販されている製品からの放散量を、大型チャンバーを用いて試験した。また、放散量の定量化のために静電捕集器を開発することで、製品に含まれる一次的なナノ材料か製品の使用や廃棄から発生する二次的なナノ材料なのかを判別することができた。最終的には、測定値から環境への流入量を推算し、ナノ材料が及ぼす、ヒトの健康に対するリスク評価を試みた。同時に、曝露評価システムの標準化に対する国際動向調査を実施した。

#### [キーワード]

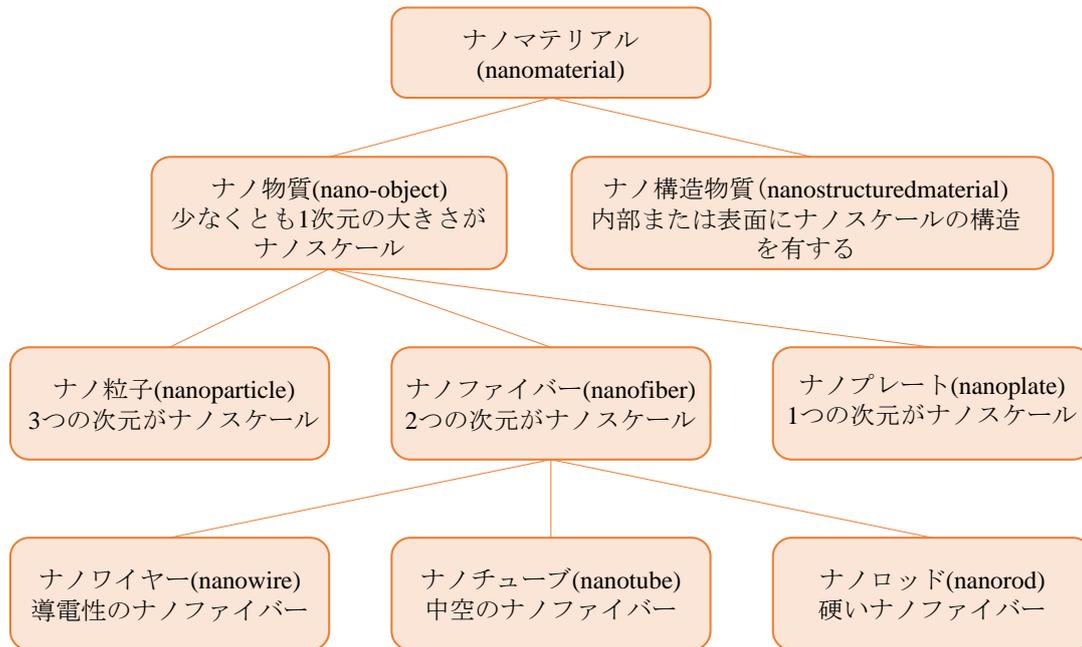
ナノ材料、ナノ製品、チャンバー法、曝露評価

### 1. はじめに

#### (1) ナノマテリアルの国際的な定義

現在に至るまで様々な機関や国々で、ナノマテリアルの定義付けが行われてきた。国際標準化機構 (ISO: International Organization for Standardization) および欧州標準化委員会 (CEN: European Standardization Committee) ではナノスケールを「およそ1 nm～100 nmのサイズの範囲」と定義し、ナノマテリアルを「少なくとも一次元の大きさがナノスケールである物質、あるいは内部構造または表面構造にナノスケールを有する物質」と定義している<sup>1)</sup>。また、ISOでは前者をナノ物質 (nano-object)、後者をナノ構造物質 (nanostructured material) と呼び区別している<sup>2)</sup>。ナノ物質は、その形状により、ナノ粒子、ナノファイバー、ナノプレート、ナノワイヤー、ナノチューブ、ナノロッドの6種類に分類され (図(1)-1)、さらにナノ粒子の特殊なケースとして量子ドットが挙げられている<sup>1)</sup>。

ナノスケールの厳密な定義は、機関や国により異なっているが (表 (1)-1)、いずれにおいても、ナノスケールの大きさである物質、あるいはナノスケールの構造を持つ物質をナノマテリアルと呼んでいる。



図(1)-1 ISO の定義に基づくナノマテリアルの分類

表 (1)-1 各機関や諸外国におけるナノスケールの定義<sup>3)</sup>

定義スケール	機関および国名
1 nm - 100nm	EC (Cosmetics), Canada
~1 nm - ~100 nm	ISO-CEN, OECD, ACC, Australia (NICNAS), Denmark, US-EPA
< 100 nm	UK
< ~100 nm	EU SCENIHR, EUSCCP, EU (Novel Foods)
< 200 nm	UK (DEFRA)

ナノマテリアルの発生源は、天然、人為的、工業 (人工) の3種類に分類される。天然のナノマテリアルは、森林火災や火山の噴火などで産生され、人為的なナノマテリアルは溶接や研磨などの工場作業の副産物が多い。ディーゼル排出の粒子類もこれに含まれる。3つ目の工業ナノマテリアルには、サイズの縮小により得られる技術的ベネフィットにより計画的に製造されたものを示す<sup>4)</sup>。工業ナノマテリアルは、その表面積と質量の大きな比率により、化学反応の触媒として重要であり、また、ドラッグデリバリーデバイス、医療における画像エージェント、日焼け止めや化粧品類などの消費者商品として望ましい特性を有している<sup>5)</sup>。

一般的には、ナノマテリアルは技術的物質の変種あるいは現存の製品形態として扱われるため、多くの規制機関はナノマテリアルの製造および使用について、特別な規制を行っていない。しかし、ナノスケールの物質を製造する主な理由は、ある物質に対してナノ物質の新しい特性 (機械的、工学的、触媒作用的、生物学的特性など) を与えて変換させるためである。そのため、ベースの物質の毒性がこれまでに十分に確認されていても、ナノスケールの形態における毒性は大きく異なる

る可能性がある<sup>6)</sup>。

経済協力開発機構 (OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development) の組織である工業ナノ材料作業部会 (WPMN: Working Party on Manufactured Nanomaterials) では、代表的なナノマテリアル (当初14材料、2010年7月にカーボンブラックとポリスチレンを除外、金ナノ粒子を追加し、現在13種類) と、試験データを収集すべきエンドポイント59項目を決定し、主スポンサー国を中心に各マテリアルの試験データの収集を進めている<sup>7)</sup> (表 (1)-2)。

表 (1)-2 OECD スポンサーシッププログラムにおける代表的なナノマテリアル (2012年7月時点)<sup>7)</sup>

ナノマテリアル	主スポンサー
フラーレン	米国、日本
SWCNT	米国、日本
MWCNT	米国、日本
銀ナノ粒子	韓国、米国
鉄ナノ粒子	中国、BIAC
二酸化チタン	フランス、ドイツ
酸化アルミニウム	—
酸化セリウム	英国/BIAC、米国
酸化亜鉛	英国/BIAC
シリカ	フランス、EC
デンドリマー	—
ナノクレイ	BIAC
金ナノ粒子	南アフリカ

本論文では、工業ナノマテリアルを、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ステージに分けて説明する。実際にわれわれの生活で身近に出回っているのは、コンポジットや製品レベルのものであるのが一般的である。

## (2) 影響評価

Shvedovaらは単層カーボンナノチューブ (SWCNT) をマウスに気管内投与し、肺の急性炎症、肉芽腫形成の早期開始、進行性線維症などを認め、肺内の肉芽腫の総量がCNTの増加に伴い増加することを示した<sup>8)</sup>。Ma-HockはOECDのテストガイドライン<sup>9)</sup>に従い、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を雌雄ラットに対して0.1、0.5、2.5 mg/m<sup>3</sup>の気中濃度で13週間曝露を行ったところ、0.5、2.5 mg/m<sup>3</sup>の2群において肺および肺リンパ節における、顕著な多巣性の肉芽腫性炎症、びまん性組織球性、好中球性炎症、肺胞内部のリポタンパク症が観察された。また0.1 mg/m<sup>3</sup>曝露群において、軽微な肉芽腫性炎症が観察された<sup>10)</sup>。Renwickらは、二酸化チタン粒子 (粒径29 nm、250 nm) をラットに気管内投与した結果、29 nm粒子投与群では肺胞洗浄液中のLDH値、 $\gamma$ -グルタミルトランスフェラーゼ値、蛋白量が増加し、肺の炎症を誘発した。一方、250 nm粒子投与群では対照群との有意な差は見られなかった<sup>11)</sup>。Chenらは、二酸化チタンナノ粒子 (粒径19~21 nm) をマウスに気管内投与した。その結果、用量依存的に平均肺胞径、気道面積、中隔弦張が増加したほか、マク

ロファージの肺胞への蓄積や肺細胞におけるアポトーシスを確認した<sup>12)</sup>。またReevesらは、二酸化チタンナノ粒子（粒径5 nm）を金魚の皮膚細胞（GFSk-S1）に曝露したところ、DNAの損傷が確認され、UV照射下ではDNAの損傷が増大された。また、UV照射下の曝露では細胞の生存率が顕著に低下することも確認された<sup>13)</sup>。

このようにマテリアルレベルでのナノマテリアルが細胞生存率の低下や組織の異常化などの毒性を持つという報告は数多く存在する。また、ナノマテリアルは製品に用いられる用途に応じて、粒径の調整や、表面への修飾が行われ、同じ物質を用いたナノマテリアルでもその種類は膨大に存在する。例えば、酸化チタンの製造業者であるテイカ株式会社の製品仕様一覧には、微粒子酸化チタンだけでも粒径や表面修飾の違いによって約30種類ある<sup>14)</sup>。Rehnは同じ1次粒子径をもち、表面修飾が異なる2種類の酸化チタンナノ粒子をラットに気管内投与し、表面修飾の有無による反応の違いを調べた。BALF(肺胞洗浄液中)の炎症細胞数および炎症バイオマーカーの測定を行った結果、炎症細胞数では表面修飾がある酸化チタンの方が強い反応性を示すことが明らかになった<sup>15)</sup>。Oberdörsterはサイズの異なる2種類の酸化チタン粒子をラットに気管内投与し、同じ粒子重量の曝露では、酸化チタンのナノ粒子のほうがサブミクロン粒子よりも大きな肺の炎症反応を引き起こすことを報告した。さらに、粒子表面積と用量反応に関連性があったことから、ナノ粒子の重量当たりの表面積が大きいほど、より大きな炎症反応を引き起こしたと考察した<sup>16)</sup>。このように同じマテリアルでも表面修飾の有無やサイズによって反応性が異なることが報告されている。このことから製品に用いられるナノマテリアルは用途により製品中での存在状態は多様であり、その特性はまったく異なると考えられる。また製品の使用時にナノマテリアルがどのような形で発生するかも明らかでないため、コンポジットレベルや製品レベルでの影響評価を行った報告はほとんどない。

### （3）曝露評価に関する国内外の現状

主なヒトへの曝露経路として、大気中に存在するナノ物質を吸い込むことが挙げられる。エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は、様々なCNTについて模擬排出試験を行い、排出気体中に浮遊する微小な粒子（エアロゾル粒子）の個数濃度、重量濃度を計測した。またこれらの粒子をフィルター捕集または静電捕集して、電子顕微鏡による観察を行った。その結果、大半のCNTでは排出された粒子の最頻値は100～400 nmであった。また電子顕微鏡の観察では、排出された多くのCNTは一本単独の繊維での存在は見られず、複雑に絡み合った凝集粒子として存在していた。一方、数十nmの径以上の太いMWCNTでは一本または数本の束からなるものが観察された<sup>17)</sup>。

また鷹屋らはMWCNT製造工場における袋詰め作業時に、個数濃度の経時変化や重量濃度の計測、炭素分析を行なった。その結果、袋詰めの際に100 nm～1 μmの粒子の個数濃度が上昇することを確認し、作業者の個人曝露濃度は総粉塵濃度で2,390 μg/m<sup>3</sup>、吸入性粉塵濃度（気中から鼻孔もしくは口を通して流入する粒子の濃度）が390 μg/m<sup>3</sup>であることを確認した<sup>18)</sup>。

Bergesは工場内における二酸化チタンの容器詰め工程での個数濃度や重量濃度を計測し、気中粒子個数濃度が屋外での濃度13,000個/cm<sup>3</sup>であるのに対し、工場内では29,000個/cm<sup>3</sup>であることや粒形の最頻値が20 nmであることを確認した。また作業者の個人曝露濃度が吸入性粉塵濃度で0.141 mg/m<sup>3</sup>であることを確認した。またフィルターにサンプリングした粒子の主要元素がチタンであったことを確認した<sup>19)</sup>。

このように、ナノマテリアルを扱う工場内での作業環境を想定した、労働者に対する曝露評価に関する報告は複数存在する。

これに対して、ナノ材料を含む製品に関する曝露評価は、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。Nakadateらは、トナー製造工場における作業員 600人を対象として、胸部レントゲン写真や肺機能検査、質問票を用いた調査を行っている。就業歴の長い作業員において、呼吸器疾患の発症率増加やレントゲン写真上の軽度の線維化像を報告している<sup>20)</sup>。

しかしながら、ナノコンポジットやナノ製品を使用や廃棄する際に本来含まれるナノマテリアルが、どのような構造や化学形態で放出されるかについては十分な情報が無く、ナノコンポジットやナノ製品についてのリスク評価は十分に行えないのが現状である。

#### (4) ナノマテリアルに対する各国の規制の現状

ISOは2005年にナノテクノロジー専門委員会であるTC229を設置し、ナノマテリアルを扱う作業員の健康リスクの低減や、ナノマテリアルの有害性評価を目的とした標準化文書の制定に取り組んでいる<sup>21)</sup>。また、OECDでは、工業ナノマテリアルの健康と環境への安全性に関する国際協力が進められており、2006年に工業ナノ材料作業部会 (WPMN) が設置された。さらにWPMNのもとにステアリンググループ (SG) を設置し、代表的ナノ物質13物質について、エンドポイントを定め、有害性等に関する既存情報を集約、整理している<sup>22)</sup>。

米国では、2008年に環境保護庁 (EPA) が有害物質管理法 (TSCA) のもとナノマテリアルを取り扱う企業等に自主的なデータの提出を促し、CNTやフラーレンを対象に情報収集を開始した。また特定の化学物質については、TSCA第5条の重要新規利用規則 (SNUR) で製造・輸入等の規制や禁止を行っており、CNTの上市規制が行われている<sup>23)</sup>。また、国立労働安全衛生研究所 (NIOSH) は、2013年にCNTおよびカーボンナノファイバーへの曝露に関する推奨曝露限度 (REL) を $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (吸入性元素状炭素、8時間の時間加重平均) とし、作業環境をそれ未満に保つことを推奨した<sup>24)</sup>。

欧州委員会 (EC) では化粧品指令によって化粧品の成分規制を行っており、2013年の改正で成分にナノマテリアルが含まれている場合は成分表示において“nano”と表記することを定め、ナノマテリアルを含む成分の事前登録や化粧品安全報告書の提出を義務化した<sup>25)</sup>。また2011年には電子・電気機器における特定有害物質の使用を制限するRoHS指令の改正案段階で銀ナノ粒子、多層CNTを使用禁止にする案が提出された。

国内では、ナノマテリアルに関連する省庁や機関が安全対策の検討を行っている。厚生労働省は「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」を2009年に発出し、材料、プロセス、取扱量等の実態に合わせた曝露防止対策を促した。また経済産業省は「ナノマテリアルに関する安全対策について」を発出し、関係業界に対して、作業環境や一般環境での曝露防止、安全性情報の収集を促した。さらに、環境省は2009年にヒトや動植物がナノ材料の曝露によって生じる影響を未然に防ぐことを目的とし、「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」を公表した。また、独立行政法人労働安全衛生総合研究所 (JNIOOSH) と、独立行政法人産業技術総合研究所 (AIST) が「ナノマテリアルの労働衛生に関する調査」を共同で行い、ナノマテリアルの安全性や健康影響に関する研究を促進するために、ナノマテリアルの生産、加工現場でどのような労働衛生管理や安全対策が実施されているかの調査を行った<sup>25)</sup>。また、エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) は「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」プロジェクトを行った。

そして、フラーレン、CNT、二酸化チタンを扱う作業環境での許容曝露濃度を算出した<sup>17)</sup>。

ECやEPA等一部の機関では、製造業者に対してナノマテリアルの使用に対して規制を行っているが、そのほかの海外の機関や国内においてはナノマテリアルのリスク評価や安全性の議論は行われているものの、規制は行われておらず、それを扱う事業者の自主的な管理にゆだねられているのが現状である。

## 2. 研究開発目的

既存の研究では、ナノマテリアルの製造工場などでナノマテリアルの室内濃度を測定し、作業環境を想定した労働者に対する曝露評価を実施している事業者も存在する。その一方で、実際に一般市場に出回っているナノマテリアルが含まれる製品を使用した際の、製品使用者に対する曝露評価に関する報告はほとんど無い。さらに気相中に放出されたナノマテリアルの計測法には、個数濃度や粒径分布を用いた方法があるが、環境中には、自然由来のナノサイズの粒子が存在しており、それらのナノ粒子を区別して測定することは難しい。

そこで本研究では、従来、家具、電気・電子機器等から放散するホルムアルデヒド等の化学物質の測定に用いられるチャンバー法を用いて、バックグラウンド濃度を制御した計測法を確立させる。また、静電捕集器と透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を組み合わせることで、発生したナノマテリアルの定量、同定、形態観察を行うこととした。長期間の使用を目的とした製品 (光触媒製品など) の時間の経過と、環境条件による劣化でのナノマテリアルの放出は、チャンバー法での計測が難しいため、短期間で製品の劣化を再現できる耐侯性試験と、光触媒の性能評価法である湿式分解性能試験を組み合わせることで別の曝露評価手法の提案を行った。

ナノマテリアルが含まれている製品に着目し、ナノマテリアルが製品の使用によって放出するのか、放出するのであればどのような形態であるのかを明らかにし、製品の使用時を想定した曝露評価手法の開発を行うことを目的とした。

上に提案した曝露評価手法を標準化することで、コンポジットや製品を製造する事業者が自ら曝露評価を行うことが可能となり、製品使用者への曝露量や環境への負荷量を算出することが可能となる。

## 3. 研究開発方法

### (1) チャンバー法と静電捕集器の構築

#### 1) チャンバー法の定義と構築

日本工業規格 (JIS) に制定されているチャンバー法<sup>26)</sup>は、従来シックハウス症候群の原因となる揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds ; VOC) やホルムアルデヒド、及びカルボニル化合物などの放散濃度の測定方法として用いられる。この方法は家具、電気・電子機器等から放散する化学物質の測定にも利用される<sup>28)</sup>。チャンバー法での定量値は放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$ ) という値で示すことができ、この値をもとに室内の換気回数をコントロールすれば、室内環境の改善へと繋げることが可能である。本研究では、ナノ材料が含まれる製品の使用により気相中に放出されるナノ粒子を測定するためのチャンバーを作成し、これを用いた計測法の検証を行った。

本研究では、比較的大型 (幅:800 mm、奥行:1080 mm、高さ:1640 mm) のチャンバーを構築した。チャンバー内壁には粒子の拡散による沈着を抑えるため絶縁シートを貼付してあり、密閉状態で

作業ができるよう内部に電源用コンセント、チャンバー手前の開閉部に作業用のグローブを取り付けた。図 (1)-22に構築したチャンバーの写真と構成を示す。チャンバーの側面には粒子の測定や捕集を目的としたポートが16箇所設置されており、左上から順に図 (1)-3のように1から16の数字を割り当てた。

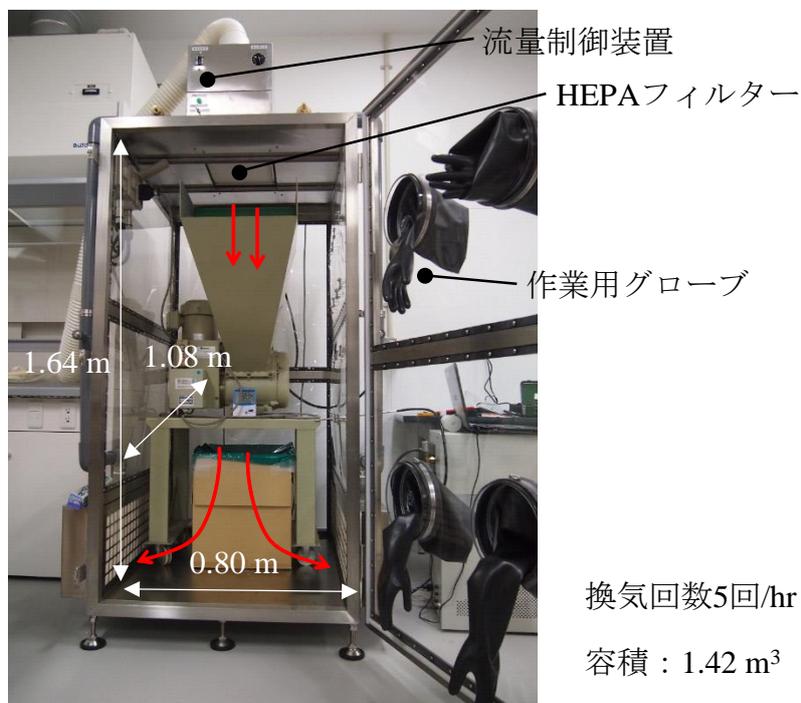


図 (1)-2 チャンバーの概略図

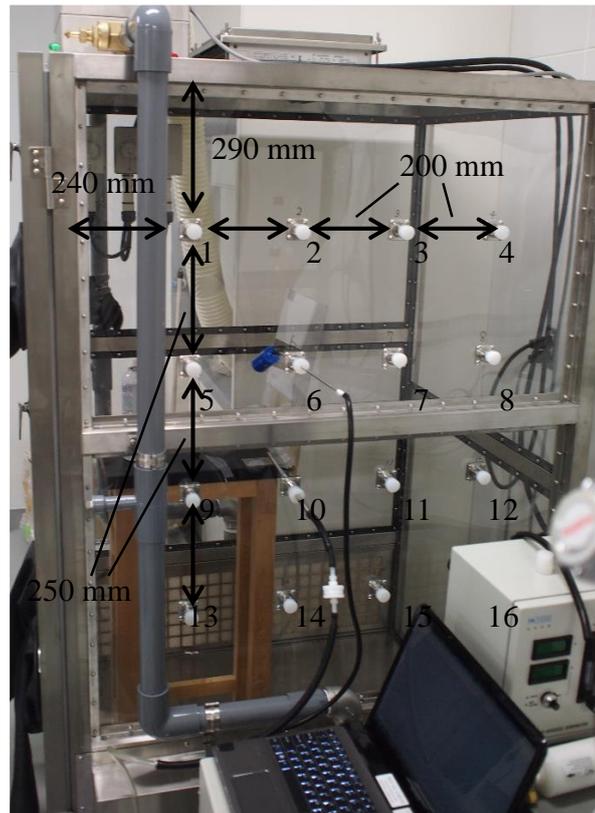


図 (1)-3 測定用ポートの配置

ナノ粒子は一般環境中にも数多く存在しているため、製品から発生するナノ粒子のみを計測するためには、実験を実施する室内環境中のバックグラウンド濃度が十分に低い状態で測定を行う必要がある。本装置では、HEPAフィルターを通して空気を流入させており、一定時間換気を行うことで、チャンバー内のバックグラウンド値を十分に下げた状態での測定を可能とした。

また、ナノ粒子の測定においては粒子の凝集による粒子数濃度や粒径の変化を考慮しなければならない。粒子の衝突凝集による粒子数濃度の変化は式(1-1)、式(1-2)により示される<sup>29)</sup>。

$$\frac{dn}{dt} = -K_{B0}n^2 \quad (1-1)$$

$$K_{B0} = 8\pi Da = \frac{4kT}{3\mu} C_c \quad (1-2)$$

ここで、 $K_{B0}$ は粒子の凝集定数、 $n$ は粒子数濃度、 $D$ は拡散係数、 $a$ は粒子半径、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $\mu$ は粘度である。 $K_{B0}$ は ( $\text{m}^3/\text{s}$ )の単位をもち、単位体積における単位粒子数濃度、単位時間当たりの衝突凝集数を表す。標準状態の空気中では、 $K_{B0}$ の値はカニンガム補正項 $C_c$ を無視すると $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の一定値となる。チャンバーの換気回数を5回/hrに設定した場合、粒子のチャ

ンバー内における滞留時間は12 min程度である。仮にこの滞留時間で、衝突凝集により10%の粒子数の減少が起こる濃度を概算すると、上記の式を解くことにより $5.3 \times 10^5$  個/cm<sup>3</sup>となる。すなわちこの値以下の濃度であれば、凝集による粒子数の減少を10%以下に抑えることが可能と言える。

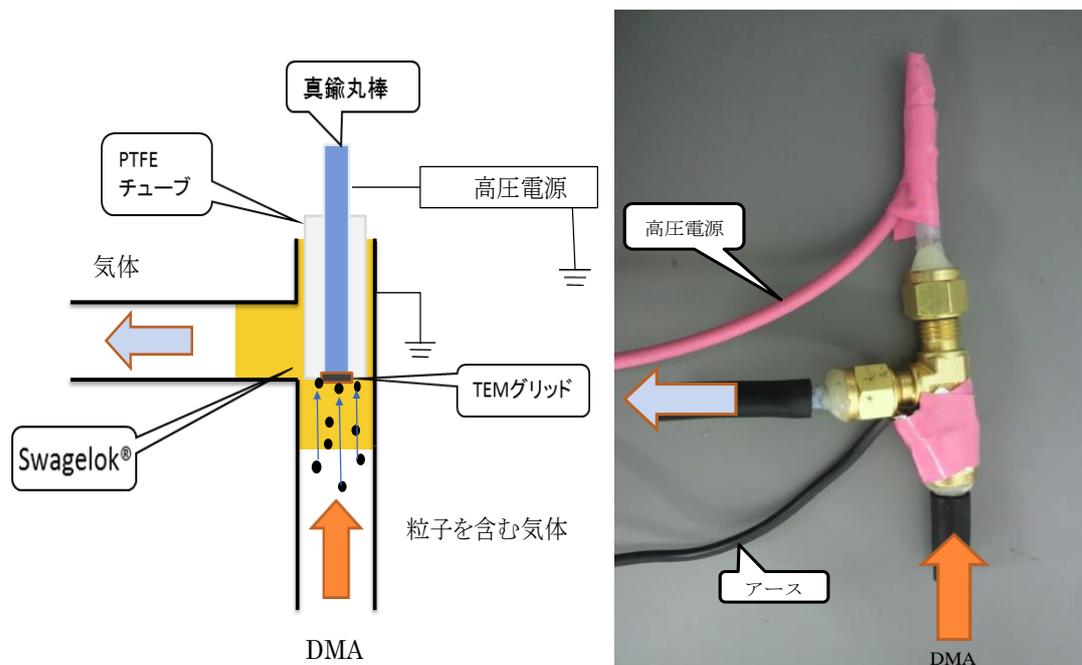
## 2) 静電捕集器

### a 小型静電捕集器の作成

本研究では、製品より発生するナノ材料を透過型電子顕微鏡(TEM)のグリッド上に捕集し、TEMで観察したり局所的なX線分析するために小型静電捕集器を作成した。静電捕集器とは、捕集器内部で電界を作ることで、導入した荷電粒子を静電的に捕集する装置である。ナノサイズの粒子では粒子そのものの電気的な力が支配的になるため、高効率に捕集が可能となる。

また本研究では、微分型電気移動度測定装置(DMA)という空気中のナノ粒子を粒径ごとに分級させる装置を用いており、この装置は粒子の持つ電荷を中和し、一定の電荷にする荷電中和器が組み込まれている。DMAで分級された粒子は一定の電荷を持つため、TEMのグリッドに対して電界を作ることで荷電粒子の捕集が可能となる。

静電捕集器の作成には、真鍮製のユニオン・ティー型チューブ継手(Swagelok社製、外径サイズ6 mm)、PTFEチューブ(外径6 mm、内径3 mm)、真鍮丸棒(外径3 mm)を用いた。チューブ継手に絶縁性であるPTFEチューブを差込み、さらにチューブ内部に真鍮丸棒を通した。さらに真鍮丸棒の先端にはTEMのグリッドを接するように設置し、もう一端を高圧電源につないだ。またチューブ継手は接地を行った。これによりチューブ継手とTEMのグリッド上に電界を作成した。作成した静電捕集器を図(1)-4に示す。



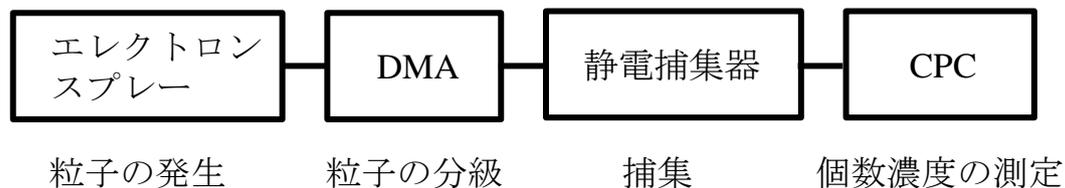
図(1)-4 静電捕集器の概略図と写真

今回用いたDMA(司測研社製)で分級された粒子は負に帯電しているため、真鍮丸棒に正の電圧をかけることでDMAから排出される粒子が捕集できる。

## b 印加電圧に対する捕集効率

作成した静電捕集器の捕集効率を調べることにした。捕集効率は静電捕集器に電圧をかけなかった時の個数濃度に対する荷電時の個数濃度とした。まずエレクトロスプレーをDMAに接続し、DMAの分級粒子排出口に静電捕集器を接続した。さらに、静電捕集器の気体排出口と凝集式粒子カウンター装置(TSI社製、以下CPC)を接続した(図(1)-5)。

次に、エレクトロスプレーでスクロース粒子を発生させ、DMAを用いてピーク粒径である95.1nmの粒子を86.9nm~97.4nmの幅で分級した。さらに静電捕集器に電圧をかけてスクロース粒子を捕集した。この際、静電捕集器にかける電圧を変化させ、その際の粒子の個数濃度をCPCで30秒間計測した。また、静電捕集器に電圧をかけなかった時の個数濃度と比較することで捕集効率を求めた。



図(1)-5 装置の配置と役割

## (2) チャンバー内で使用した製品に対する曝露評価

### 1) はじめに

#### a ナノマテリアルを含む製品の国内市場

厚生労働省は、平成24年度「ナノマテリアル安全対策調査事業」において、消費者製品等に含まれるナノマテリアルの情報収集を行い、市場での流通量の多いものや、今後の伸びが期待される物質を選んで調査を行った<sup>30)</sup>。

表(1)-3に2012年におけるナノマテリアルの国内市場規模(見込み量)と主な用途を示す。金属ナノマテリアルの内、最も市場規模が大きいのは、二酸化チタンであった。一方、カーボンナノチューブ(CNT)は、2012年においては市場規模が大きいものの、より高機能な改良が進められており、今後の増加が見込まれる。そのため、本研究では、二酸化チタンナノマテリアルを含むスプレー製品、及びCNTを含むヘッドホンを取り挙げ、曝露評価試験を行うこととした。

表 (1)-3 ナノマテリアルの使用量と主な用途<sup>30)</sup>

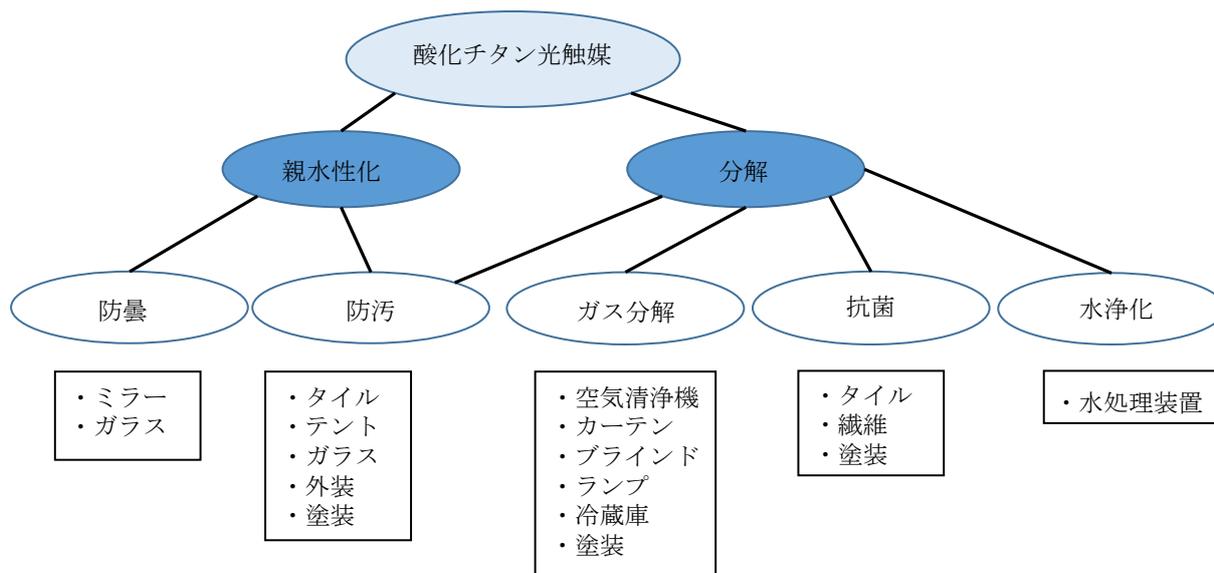
材料名	市場規模 (t)	主な用途
フラーレン	2.2	スポーツ用品、潤滑油、化粧品
単層カーボンナノチューブ	0.18	研究用途
多層カーボンナノチューブ	42	半導体トレイ、スポーツ用品、自動車
酸化チタン(ルチル型)	830	化粧品、トナー、塗料、電子部品
酸化チタン(アナターゼ型)	158	光触媒
ナノシリカ	18600	シリコーン充填剤、化粧品
ナノ銀	9.5	電気電子部品、抗菌剤

## b 酸化チタンを用いた製品

酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型という3種類の結晶構造が存在している。ブルッカイト型は他の結晶構造に比べて、不安定であり、純粋な結晶を合成することは難しい。そのため、ルチル型とアナターゼ型が工業的に広く用いられている。

一般的なルチル型の酸化チタンは、優れた白色度、隠蔽力、着色力に加えて、安定性や安全性を有していることから、白色顔料として塗料、顔料を中心に用いられている。1次粒子径が小さくなると光散乱能力が低下して透明に近づき、また、紫外線を効果的に吸収するようになる。この効果により、ナノサイズの酸化チタンは、紫外線カット化粧品や紫外線遮蔽塗料など、幅広く製品化されており、その1次粒子径は概ね10～50 nmとなっている<sup>31)</sup>。

一方、アナターゼ型の酸化チタンは、ルチル型に比べて、粒径が小さく、電子の還元力が強い。そのため、光触媒活性が高い。市場においては、外装材や内装材を中心とした光触媒用途が、全体の8割以上を占め、その1次粒子径は概ね6～30 nmとなっている<sup>30)</sup>。光触媒とは、紫外線が照射されると触媒作用を発揮する材料である。光触媒である酸化チタンに紫外線が照射されると、電子と正孔が生じ、空気中の酸素と電子、水と正孔がそれぞれ反応を起こす。この際に、酸化チタンの表面に、スーパーオキシドアニオン ( $O_2^-$ ) や、ヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ ) が発生する。これらは活性酵素と呼ばれ、酸化チタン表面に付着した物質を分解する能力を持っている。また、酸化チタンを構成する酸素と、空気中の水が反応を起こすことで、酸化チタンの表面に水酸基が生じ、付着した物質の親水性が大きくなる。これらの性質を利用して光触媒製品は、防曇、防汚、ガス分解、抗菌、水浄化といった用途で利用されている<sup>32)</sup> (図(1)-6)<sup>32)</sup>。



図(1)-6 光触媒の機能分類とその主な用途

### c CNT を用いた製品

CNTとは、六角形の頂点に炭素原子が位置したグラファイト層を筒状に丸めて形成されたものであり、一般的にチューブ径が100 nm以下のものである。このうち単層構造を持つものは単層カーボンナノチューブ (Single-walled CNT ; SWCNT) 、多層構造を持つものは多層カーボンナノチューブ (Multi-walled CNT ; MWCNT) に分類される。CNTは炭素原子のみで形成されているにもかかわらず、金属的あるいは半導体的な特性を示し、さらには優れた機械的性質も有している。また、軽量かつ高強度で電氣的・熱特性的にも優れることから、樹脂や金属と組み合わせて新たな高性能材料としての開発も進んでいる<sup>33)</sup>。これらの特徴から、電池や電子機器の基盤、スポーツ用品など様々な製品に使用されている。

### d 本研究で使用する製品

本研究では、金属系ナノマテリアルの中でも市場に多く出回っている酸化チタンと、今後の使用量の増加が見込まれるCNTが用いられている製品を取り上げ、試験対象とした。

環境省は平成21年度に発表した「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」の中で、製品の使用時におけるナノマテリアルの環境中への放出の可能性のあるものをまとめている。そのなかで、ナノマテリアルを含むスプレーなどは、製品の使用時にナノマテリアルが生活環境中に直接的に放出されることになると記述している<sup>34)</sup>。そこで、本章では酸化チタンが用いられている製品として、その用途の大半を占めている化粧品と光触媒製品のスプレータイプのものを選定し、試験を試みた。日焼け止め化粧品に用いられる酸化チタンは、多くがシリカや水酸化アルミ、シリコンなどで表面処理がなされ、製品中には10%程度含まれていることが多い<sup>30)</sup>。また光触媒製品中には用途により酸化チタンが20~70%含まれるとされ、光触媒作用を高めるために金属を担持させることが多い。今回用いた抗菌スプレーは酸化チタンの表面に銀が担持されていることが開示されている

また、CNTが用いられている製品としては、振動板部分の基材にCNTを塗布しているヘッドホ

ンを取り上げた。ヘッドホンの振動板は図 (1)-に示す通りで、開示されている情報からは、板表面にCNTを塗布することで構造の強化と音質の向上を狙っている。



図 (1)-7 ヘッドホンの構造

## 2) スプレー製品使用時の粒度分布測定と捕集

本実験では、日焼け止めスプレー（薬用ホワイトUVプロテクトスプレー、コーサー社製）、及び抗菌スプレー（光ギンテックスプレー防カビくん、アスカテック社製）をスプレー製品として使用した。これらの製品を換気環境下（換気回数は5回/hr）にあるチャンバー内で、前者を10秒間、後者を5秒間噴射し、チャンバーに接続したFMPSによって粒度分布、及び個数濃度の継時変化を測定した。FMPSに導入する流量は10 L/minとした。

次に、スプレー使用時に発生した粒子の定性分析を行うために、両スプレーをそれぞれスライドガラス（松浪硝子工業社製）に5 cm離れた所から、1秒間吹き付けた。さらに、ピーク粒径粒子の定性分析を行うために、両スプレーのピーク粒径付近において、それぞれ分級捕集を試みた。スプレーの使用方法は粒度分布測定と同様とした。チャンバーに接続したDMAを用いて粒子を分級し、分級した粒子を作成した静電捕集器によって、酸化シリコンを被膜した銅製TEMグリッド（アライアンスバイオシステムズ社製）上に捕集した。捕集後、TEMグリッドをスライドガラスの中央部にカーボンテープで貼り付けた。これらを、蛍光X線を用いた定性分析を行うための試料とした。DMAの吸入流量は1.5 L/minとし、吸入時間は1時間とした。

さらに、スプレー製品使用時における気相中への酸化チタンの放出量を定量するために、使用後に発生した全粒径粒子をフィルターに捕集した。スプレー製品使用時を想定し、30 cm離れたプラスチック板に抗菌スプレーを5秒間吹き付けた（図 (1)-8）。その際に発生した粒子をテフロン製メンブレンフィルター（アドバンテック社製）上に捕集した。一方、プラスチック板を置かず5秒間噴射した際に発生した粒子についても同様に捕集した。フィルター上に捕集した酸化チタン量を、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用いて定量することで、スプレー製品の使用時における気相中への酸化チタンの放出量を定量した。

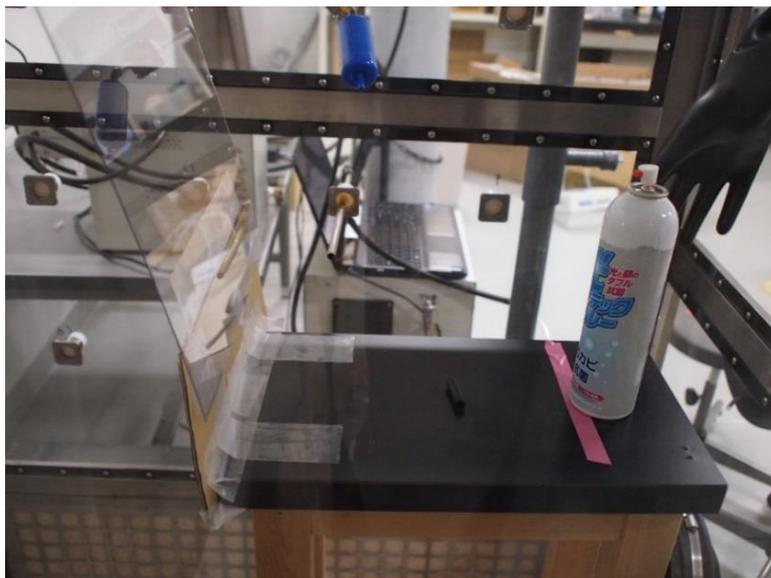


図 (1)-8 抗菌スプレーのプラスチック板への噴き付け試験

### 3) ヘッドホン使用時の粒度分布測定

本実験では、振動板部にCNTを用いたヘッドホン (HA-S600、JVC社製) をチャンバー内で使用し、チャンバーに接続したFMPSによって粒度分布を測定した。音源は、JIS規格で採用されているホワイトノイズ、及びピンクノイズとし<sup>35)</sup>、装着部での音圧は60 dBとした。ヘッドホンの振動板部をFMPSの吸引口部に向け、10 cm離れた所に設置した (図 (1)-9)。FMPSに導入する流量は10 L/minとした。



図 (1)-9 ヘッドホンの使用試験と粒度分布の測定

### 4) 蛍光X線分析による酸化チタンの検出

スプレー製品のピーク粒径粒子が、酸化チタンであるかを確認するために、スライドガラスに塗布させた試料、及びTEMグリッド上に分級捕集した粒子に対し、蛍光X線分析を試みた。分析に

は、卓上型全反射蛍光X線分析装置NANOHUNTER (TXRF、リガク社製) を用いた。分析条件は、X線管 (Rh) を50.0 keV、0.60 mAとし、X線源にはCu K $\alpha$ 、積算時間を200秒に設定した。

### 5) ICP-MSによる酸化チタンの定量

ICP-MS (XSERIES2、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を用いて、捕集したフィルター中に含まれる酸化チタンの定量を試みた。全粒径の粒子を捕集したフィルターを高圧分解用容器に入れ、濃硫酸 (Wako社製) を10 mL加えた。濃硫酸を添加後、容器を密閉し、マイクロウェーブ湿式分解装置 (MARS 6、CEM社製) によって、捕集された酸化チタンを高圧分解した。MARS 6の使用条件は、出力600 Wで稼働させ、210 °Cで30分間に設定した。分解後、室温で静置して冷却した後、溶解液を遠沈管に移した。別の遠沈管に500  $\mu$ Lを分注し、これに1 Mの硝酸 (Wako社製) を8.5 mL加えた。さらに、1 Mの硝酸で1.0  $\mu$ g/Lに希釈したY標準液 (Wako社製) を1.0 mL加えた。これを $\phi$  0.45  $\mu$ mフィルター (DISMIC-25CS、アドバンテック社製) でろ過し、粒径が0.45  $\mu$ m以上の不純物を取り除いた。また、スプレー製品を使用せずに、チャンバー内の気体を吸引したフィルター、及び粒子を捕集していないフィルターを、それぞれ同様の処理を施し、これをバックグラウンド試料、ブランク試料として作成した。これらの溶液をICP-MS測定試料とした。

## (3) 光触媒コーティング製品の劣化

### 1) はじめに

二酸化チタンを利用した光触媒製品は、防汚機能を目的とした家の外壁材や高速道路の防音壁などに多く利用されており、光触媒市場全体に占める外装材用途の割合は約7割に達する<sup>36)</sup>。

しかし、太陽光の照射により二酸化チタンナノ材料が触媒作用を有することから、これら外装材製品は外装材表面の防汚効果に加えて酸化チタンを支える基材も同時に劣化し、ナノ材料が環境中に放出されるという懸念がある。環境省が平成21年度に発表した「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」の中では、光触媒機能を有する塗料は長期間の使用による劣化、および剥離に伴い、ナノマテリアルが環境中に放出される可能性があるとしている<sup>37)</sup>。赤堀らは、塗膜の耐久性が活性酸素による劣化に大きく関与していることに着目し、促進耐候性試験を行い、塗膜の劣化程度を調べた。その結果、酸化チタンの含有量が多いほど、塗膜劣化が生じることが示された<sup>38)</sup>。Kaegiらによると、光照射により酸化チタンの表面から生成された活性酸素が有機系物質である塗料を劣化させ、これに伴い酸化チタンナノ材料も劣化し、水環境などの生活環境中にこれが放出されることを示した<sup>39)</sup>。また飯田らは、ラジカルにより樹脂成分の分解が先行して起こることで、酸化チタンの周辺部に穴が生じ、これが拡大していくことを報告している<sup>40)</sup>。

塗膜評価として一般的に利用されている促進耐候性試験用機器は、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機、デューサイクル耐候性試験機、紫外線カーボンアーク灯式耐候性試験機、キセノンアークランプ式耐候性試験機などがある。これらは、天候に関する太陽光や温度、湿度、降雨などを人工的に再現し、試験体の劣化を促進させることで、試験体の寿命を予測する装置である。その中で、キセノンアークランプ式耐候性試験機は、ほぼ太陽光に近似した分光特性を有し、実環境の曝露条件に最も近く、相関性、再現性に優れた試験結果が得られると言われている<sup>41)</sup>。本研究では、キセノンアークランプ式耐候性試験機 SX75-WAP (スガ試験機製、以下：ウェザーメーター) を用いることで、実環境に近い天候条件において試料の促進耐候性試験を行った。

その後、光触媒による有機物分解性と親水性能の評価法として用いられる試験を行い、触媒効果の減少により製品の劣化を定量評価することとした。本試験では、日本工業規格 (JIS) で提案されている湿式メチレンブルー分解試験法<sup>42)</sup>を採用し、促進耐候性試験前後の光触媒の性能評価を行った。メチレンブルー溶液中に促進耐候性試験を行った試料を浸して紫外線を照射し、紫外線照射経過時間による色素濃度変化を、吸光度測定により比較した。促進耐候性試験後の試料からの酸化チタン放出量が多いほど、紫外線照射による試料の活性が低下し、メチレンブルーの色素濃度が減少しにくいと仮定した。

本実験では光触媒製品の大半を占める外装材を試験対象とし、これをコーティングして焼成したTOTO製のタイル、および同メーカーが販売している光触媒コーティング剤をタイルに塗布したものを試験の対象とした。

## 2) タイル試料の作成

本試験では実験試料として2種類のTOTO製タイルである、ミオ50 (以下タイル1) と、タクテック100 (以下タイル2) を用いた。どちらのタイルも屋内、屋外の床や壁への使用が可能な製品として市場に広く流通している。タイル1は、光触媒工業会 (Photocatalysis Industry Association of Japan ; PIAJ) がJIS評価法<sup>43)</sup>を用い、一定の性能基準をクリアした光触媒製品に与えるPIAJマークの認証を受けており<sup>44)</sup>、TOTOが開示している情報によると、タイル表面に酸化チタン膜を焼き付けている<sup>45)</sup>。タイル2は光触媒加工を施していない一般的なタイルである。これら2種類のタイルに加えて、タイル2の表面にTOTOの光触媒コーティング加工材であるハイドロテクトクリアコートTILEを施したもの (以下タイル3) を用意した。コーティング材そのものは市販されておらず、TOTOより認定を得た施工業者がコーティングを施す販売方法であるため、タイル3については西洋ハウジング京都支店に施工を委託した。3種類のタイルを耐候性試験し、その大きさをタイル1は45 mm×45 mm、タイル2、3は92 mm×46 mmとした。

## 3) 耐候性試験

3種類のタイル試料をウェザーメーターに設置して耐候性試験を行った。また各試料とも試料数は3とした。試験条件は、1時間42分間紫外線照射させた後、18分間の降雨に曝し、合計2時間を1サイクルとした。これを繰り返し、曝露から25時間後、50時間後、75時間後、100時間後にそれぞれタイルを回収した。紫外線照射時は、試料面放射照度を180 W/m<sup>2</sup>、温度を63℃、湿度を50%RHと設定した。これらの設定で100時間の曝露を行うことで、一般外気中でおおよそ3ヶ月間曝されたことが想定される。

## 4) 湿式分解性能試験

JISに規定されている、光触媒製品に対する湿式分解性能試験法に基づいて試験を行った。はじめに、メチレンブルー (Wako社製) を超純水に溶解させ、0.02 mmol/Lのメチレンブルー溶液 (吸着液) と、0.01 mmol/Lのメチレンブルー溶液 (試験液) を作成した。

次に、耐候性試験後の試料に加え、耐候性試験を行っていない試料それぞれに対してメチレンブルーの吸着を行った。タイル1を90 mmシャーレに、タイル2、3をポリスチレン製の角形容器 (97 mm×67.5 mm) に入れ、吸着液をそれぞれ40 ml、35 mlずつ加え、暗所で12時間以上静置した。静

置後、シャーレおよび角形容器から吸着液を取り出し、664 nmでの吸光度を吸光度式多項目水質測定器photoLab 6100 (セントラル科学株式会社) で測定した。このとき、試験液の吸光度を上回っていれば、吸着が完了したとみなした。タイル1では、吸着液の吸光度が試験液のこれを下回っていたため、吸着液を新しいものに交換し、さらに12時間静置した。すべての試料で吸着の完了を確認したのち、吸着液を捨て、同じ量の試験液に入れ替えた。また、この時の試験液の吸光度を測り、照射0分後の吸光度とした。

続いて、紫外線を1 mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射し、メチレンブルーの分解を行った。紫外線照射開始から20分ごとに試験液を取り出し、664 nmでの吸光度を測定した。測定後、試験液は元に戻し、紫外線の照射を再開した。以上の作業を紫外線照射時間の合計が3時間となるまで9回繰り返した。なお紫外線照射には、ピーク波長が352 nmであるブラックライトブルー蛍光ランプFL20S BLB (東芝ライテック社製) 2本を使用した。また、試料表面が受ける紫外線強度が1 mW/cm<sup>2</sup>となるように、紫外線強度計UV-340C (CUSTOM製) で紫外線強度を測定し、試料と蛍光ランプの位置を調整した。紫外線照射終了後、JISに制定されている次の手順によって紫外線曝露時間毎に各実験試料の分解活性指数を求めた。

(i) 式 (3-1) によって、吸光度を濃度に換算するための換算係数  $K$  を求めた。

$$K = \frac{C(0)}{Abs.(0)} \quad (3-1)$$

$K$  : 換算係数 ( $\mu\text{mol/L}$ )  $Abs.(0)$  : 照射0分後の最大吸収波長の吸光度

$C(0)$  : 照射0分後のメチレンブルー試験液濃度 : 10  $\mu\text{mol/L}$

(ii) 換算係数  $K$  を用いて、式 (3-2) によって吸光度  $Abs.(t)$  を、 $t$  分後のメチレンブルー試験液濃度  $C(t)$  に換算した。

$$C(t) = K \times Abs.(t) \quad (3-2)$$

(iii) 縦軸に  $C(t)$ 、横軸に紫外光照射時間 (min) をとり、1 個の試料に関するデータ 9 点をプロットした ( $t = 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180$ )。

(iv) 試料ごとに、プロットした 9 点から作られる直線の傾きを最小二乗法によって求めた。求めた傾きから式 (3-3) により、分解活性指数  $R$  を求めた。ただし、プロットした 9 点のばらつきが大きく、相関係数が良好な値でない場合、 $R = 0$  とした。

$$R = \left| \frac{(a_1 + a_2 + \dots + a_n)}{n} \right| \times 10^3 \quad (3-3)$$

$R$  : 分解活性指数 ( $\text{nmol/L/min}$ )

$a_n$  :  $n$  個の試料各々について求めた傾き ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

(i) ~ (iv) の計算により、耐候性試験の経過時間における各試料の分解活性指数  $R$  を比較した。

## 4. 結果及び考察

### (1) チャンバー法と静電捕集器の構築

#### 1) チャンバー法

##### a チャンバー法の評価

構築したチャンバー内で実際に粒子を発生させ、粒度分布を測定し、これが良好に分散していることを確認した。なおこのときのチャンバー内の換気条件を5回/hrに設定した。粒子の計測には、1秒毎のリアルタイム粒子径分布計測が可能な高速応答型モビリティパーティクルサイザー FMPS3091 (TSI社製) を使用した。また粒子の発生にはエレクトロスプレー3480 (TSI社製) を使用し、スクロースの単分散粒子を発生させた。

はじめにエレクトロスプレーを用いて、体積分率が4%のスクロース溶液に1.90 kVの電圧を印加することで、電荷を有する微小な液滴に断片化し、スクロース粒子 (約40~60 nm) を発生させた。これをチャンバー内に導入することなく、直接FMPSで粒度分布を測定した。このときの粒子の粒度分布を図 (1)-10に示す。52.3 nmにピークが現れていることが分かる。

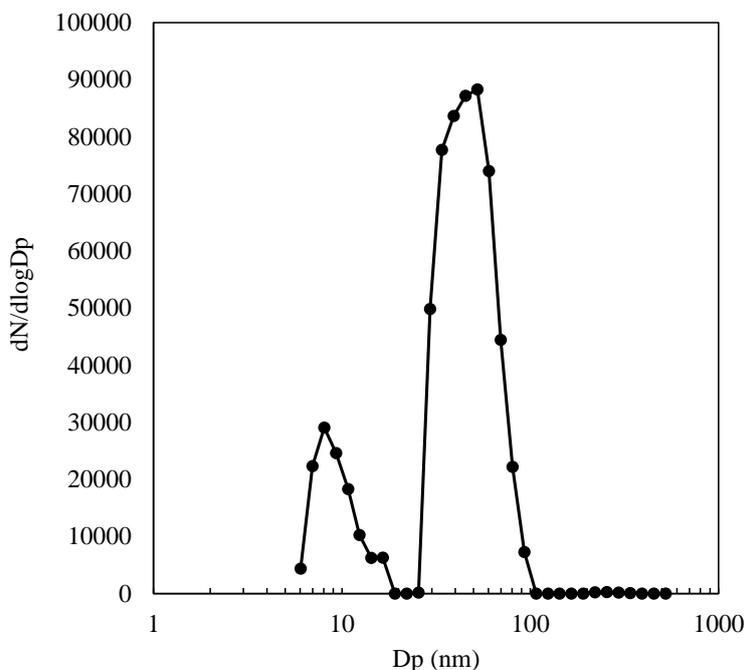


図 (1)-10 発生させたスクロース粒子の粒度分布

次に測定ポート3にエレクトロスプレーを接続し、チャンバー内に連続的にスクロース粒子を流入させた。その後、3番を除いた1~16の測定ポートで粒度分布を測定した。その結果を図 (1)-11に示す。粒度分布は300秒間測定し、平均値でグラフを表した。

どの測定ポートでも52.4 nmの粒子が最大のピークとして現れており、スクロース粒子の凝集は生じていないと考えられる。また、チャンバーは上流からHEPAフィルターを通した空気を導入しているため、下流の測定ポートになるほど粒子の個数濃度は増加している傾向を示した。またスクロース粒子を流入させたポートからの距離が等しい測定ポートでは、粒子の個数濃度の値が概

ね一致したことから、チャンバー内では均一に粒子の拡散が生じていると考えられる。スクロース粒子を用いた測定結果より、製品を使用した場合でも発生した粒子の濃度が $1.0 \times 10^5$ 個/cm<sup>3</sup>程度では凝集は起こらないと推測できる。

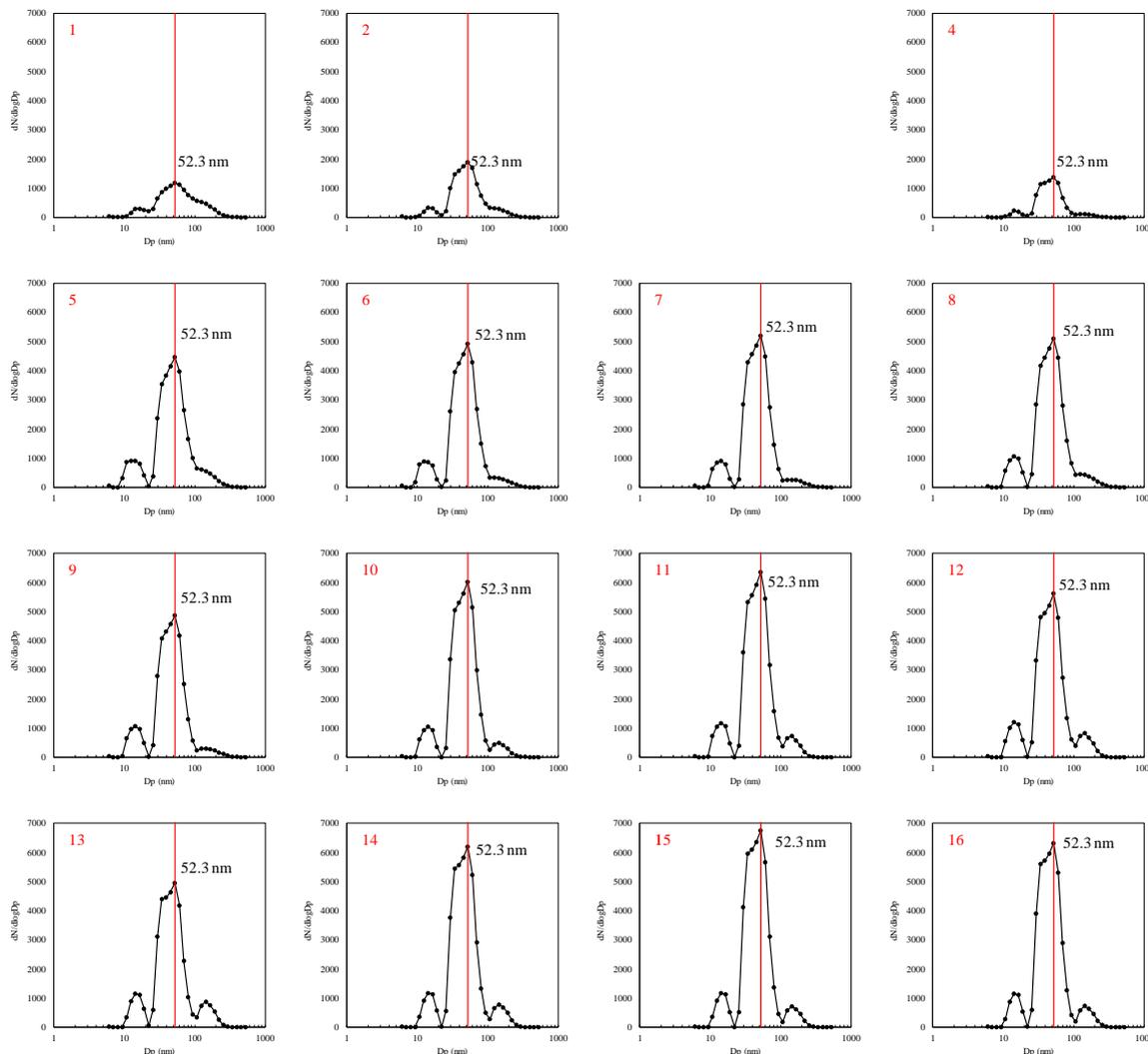


図 (1)-11 各測定ポートにおける粒度分布 (左上から右に順に1~16)

## b 考察

チャンバー内でのバックグラウンドの個数濃度をFMPSで測定したところ、その値は400個/cm<sup>3</sup>であった。Bergesは二酸化チタン工場で気中粒子濃度を測定した際に、屋外での濃度をバックグラウンド値として計測しておりその値は13,000個/cm<sup>3</sup>であったと報告している<sup>30)</sup>。また著者らが御陵公園において気中粒子濃度を計測したところ、その値は2,300個/cm<sup>3</sup>であった。これらの気中粒子濃度をチャンバー内のバックグラウンド値と比較すると、今回構築したチャンバー内でのバックグラウンド値は換気により一般環境よりも小さい値に制御されていると言える。

またチャンバー上部から換気を行った気体を流入させチャンバー側面から気体を排出しているため、多くの部分で乱流が生じていると考えられる。そのため、例えば円筒状のチャンバーを構築し、理論上の層流気体を導入することで粒子の拡散を制御しやすくなり、個数濃度の測定が正

確になると考えられる。また、層流中では、粒子の電気移動度は粒径に依存するため、チャンバ一内で測定と同時に分級も可能になると考えられる。

## 2) 静電捕集器

### a 結果

捕集効率の測定結果を図 (1)-12 に示す。電圧を上げていくと捕集効率が上がり、静電捕集器の印加電圧が 2,000 V では捕集効率はおおよそ 78 % となった。また印加電圧をこれ以上に上げると CPC での検出が原理上困難となり、個数濃度測定が急激に増加した。

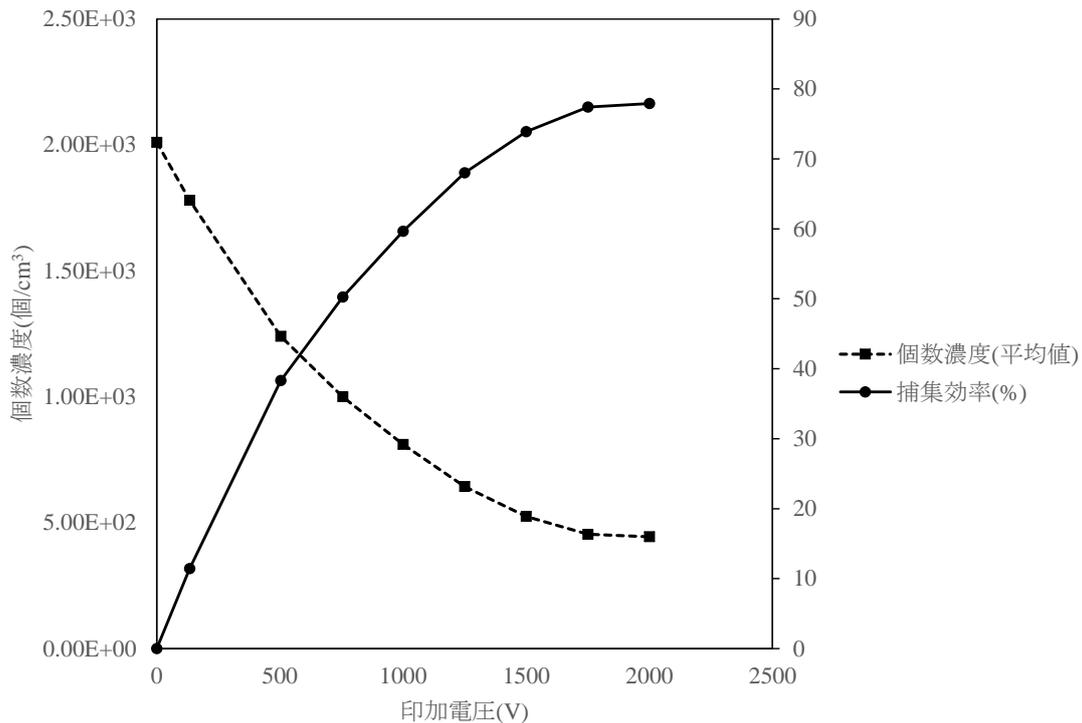


図 (1)-12 印加電圧に対する捕集された個数濃度の変化

### b 考察

捕集効率が100%にならなかった理由としては、印加した電圧が十分でなかった可能性が考えられる。そこで静電捕集器を2重円筒板と仮定し、測定に用いたスクロース粒子の粒径から分級に適した印加電圧の算出を試みた。

まず、 $n_p$ に帯電した粒子の電気移動度 $Z_p$ は式(1-1)で表される。

$$Z_p = \frac{n_p e C_c}{3\pi\mu D_p} \quad (1-1)$$

これは、粒径 $D_p$ に依存している ( $e$ : 電気素量、 $\mu$ : 気体粘度、 $C_c$ : カニンガムの補正項、 $D_p$ : 粒径)。次に外力が静電気力の場合は、速度 $v_p$ は円筒間に形成された電界  $E$ と電気移動度 $Z$ の積に等し

い ( $v_r = ZE$ )。また円筒管の寸法 ( $r_1$ :内筒外径、 $r_2$ :外筒内径、 $L$ :移動距離)、印加電圧 $V$ 、気体流量 $Q_{sh}$ 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、次式で与えられる。

$$Z^* = \frac{Q_{sh} \ln(r_2/r_1)}{2\pi LV} \quad (1-2)$$

$Z_p = Z^*$ とし、静電捕集器の測定条件を代入し印加電圧 $V$ について解くと95.1 nmの粒子に対する印加電圧 $V$ は2,541 Vと求められた。これより、印加電圧 $V$ が十分でなかった可能性が考えられる。

## (2) チャンバー内で使用した製品に対する曝露評価

### 1) 結果

#### a FMPS での個数濃度と粒度分布測定

チャンバー内で2種のスプレーを噴射したときの総個数濃度の経時変化および、総個数濃度が最大値を記録したときの粒度分布を図 (1)-13～図 (1)-16に示す。日焼け止めスプレーではスプレーを噴霧した11秒後に個数濃度が上がり始め、さらに6秒後に個数濃度が最大値 (123,000個/cm<sup>3</sup>) を記録し、約4分後にはバックグラウンド付近の値まで個数濃度が下がった。また抗菌スプレーではスプレーを噴射した7秒後に個数濃度が上がり始めさらに4秒後に個数濃度が最大値 (28,000個/cm<sup>3</sup>) を記録し、約16分後にバックグラウンド付近の値まで個数濃度が下がった。なおバックグラウンド値は400個/cm<sup>3</sup>であった。

日焼け止めスプレーでは10.8 nmと19.1 nmと34.0 nmにピークが現れ、また抗菌スプレーでは10.8 nmと45.3 nmにピークが現れた。そこで、日焼け止めスプレーでは9.5～10.5 nmと17.6～19.5 nmと32.7～36.4 nmで、抗菌スプレーでは9.5～10.5 nmと36.3～40.4 nmで分級捕集し、蛍光X線分析用試料とした。

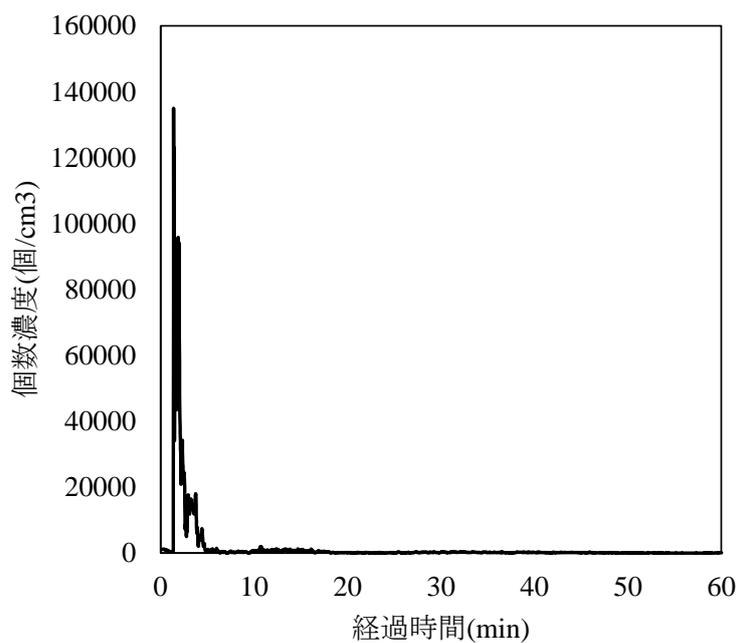


図 (1)-13 日焼け止めスプレー使用時における総個数濃度の経時変化

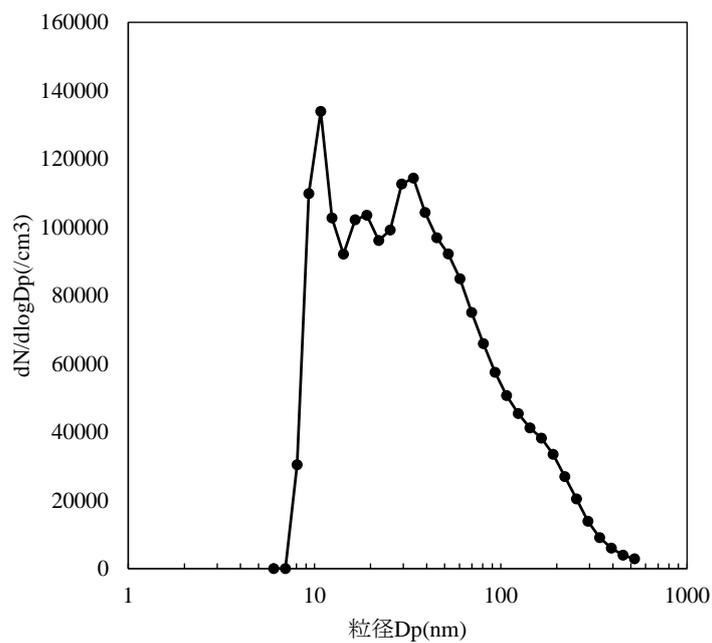


図 (1)-14 日焼け止めスプレー使用時における粒子数最大時の粒度分布

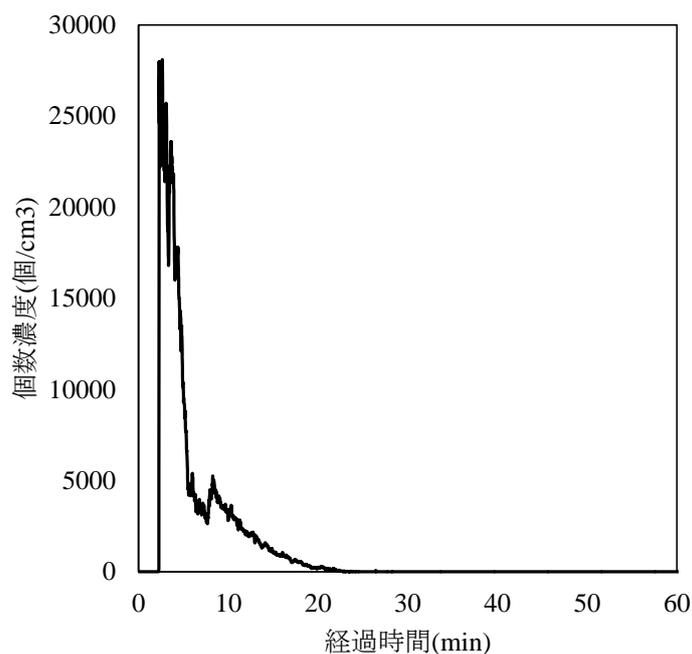


図 (1)-15 抗菌スプレー使用時における総個数濃度の経時変化

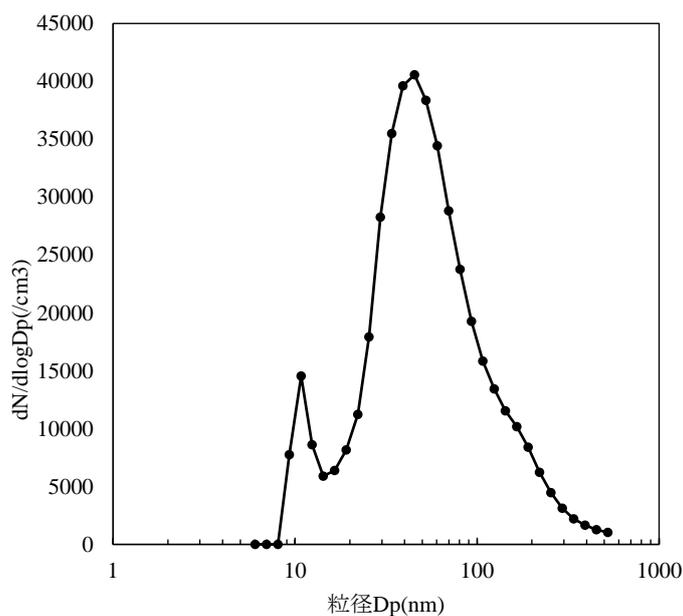


図 (1)-16 抗菌スプレー使用時における粒子数最大時の粒度分布

ヘッドホン使用時の個数濃度の経時変化を図 (1)-17、図 (1)-18に示す。ピンクノイズを流し続けたときは13分41秒、26分36秒、44分16秒で粒子が計測されたが、スプレー製品と比べて発生した粒子の個数濃度が低く、チャンバー内のバックグラウンド値とほぼ同じ値を示した。またホワイトノイズを流し続けたときも同様に、非常に低い値であったため、どちらの場合も製品からCNTの発生濃度は極めて低く、これらが使用により放出されていない可能性が高い。

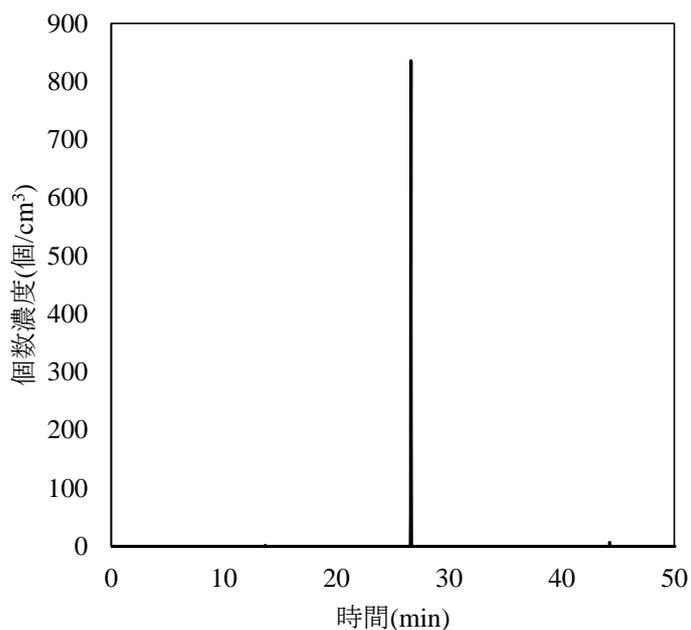


図 (1)-17 ヘッドホン使用時 (ピンクノイズ) の総個数濃度の経時変化

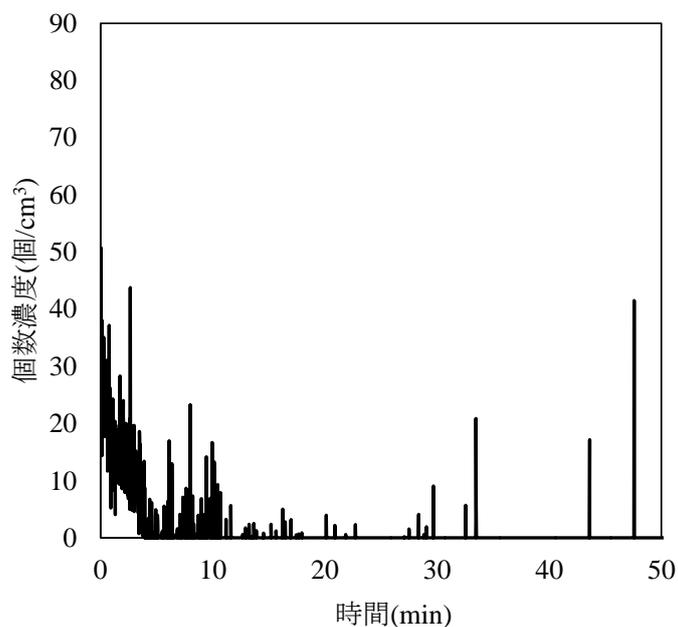


図 (1)-18 ヘッドホン使用時 (ホワイトノイズ) の総個数濃度の経時変化

#### b 蛍光 X 線分析によるチタンの検出

日焼け止めスプレーと抗菌スプレーをスライドガラスに直接噴射したものを、蛍光 X 線分析装置により元素分析した。その結果を図 (1)-19、図 (1)-20に示す。どちらのスプレー製品においてもチタンの X 線エネルギー ( $K\alpha$ , 4.51 keV) においてピークが出ており、製品中にチタンが含まれていることがわかる。なおスライドガラスのみを測定したものをブランク値とし、スプレーの測定

値からこれを差し引いている。

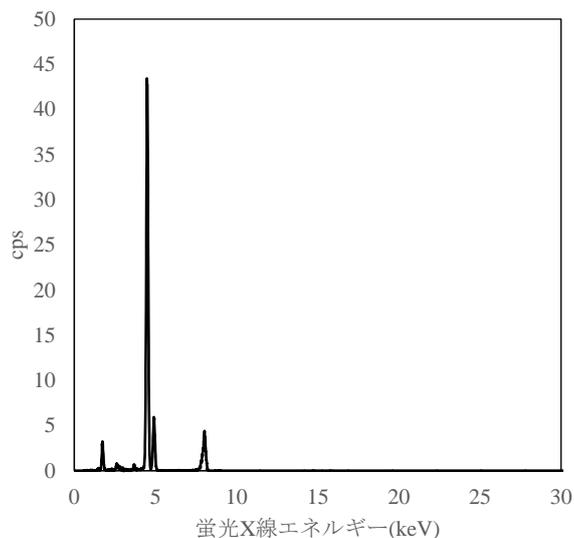


図 (1)-19 日焼け止めスプレーの蛍光 X 線分析結果

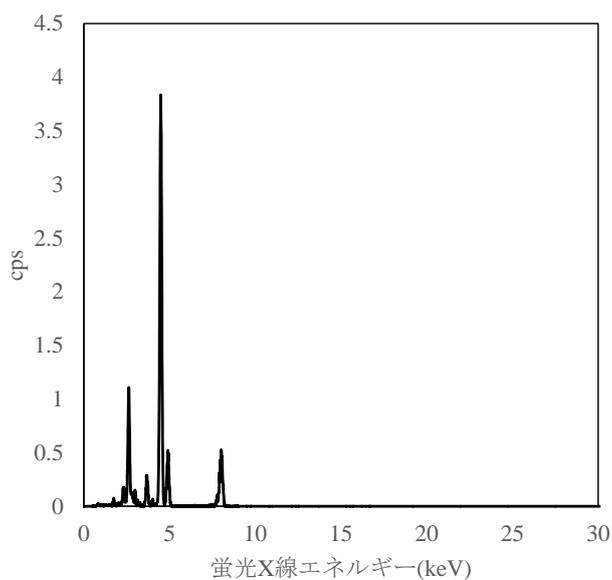
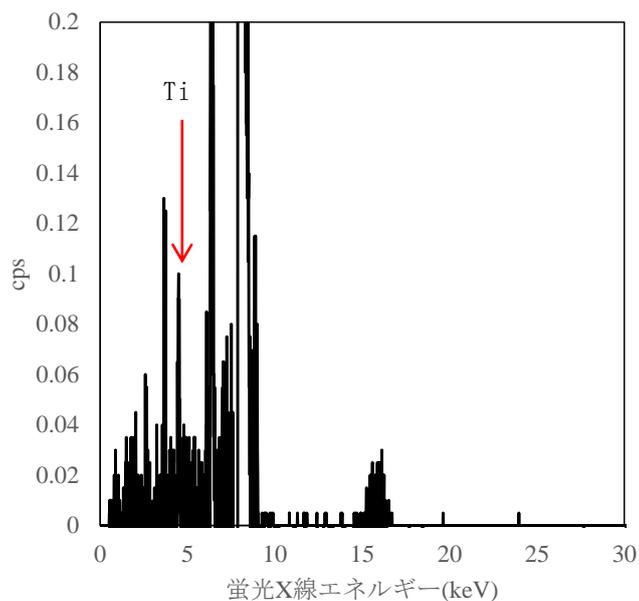


図 (1)-20 抗菌スプレーの蛍光 X 線分析結果

さらに2種のスプレーのピーク粒径を分級捕集し、蛍光 X 線分析を行った。抗菌スプレーのピーク粒径の 10 nm においては蛍光 X 線エネルギーが 4.5 keV 付近でピークが現れたので、チタンが捕集されていると考えられる (図(1)-21)。しかし、分級捕集を行った抗菌スプレーの他のピーク粒径および、日焼け止めスプレーからはチタンの検出はできなかった。



図(1)-21 抗菌スプレーのピーク粒径 (10 nm) の蛍光 X 線分析結果

#### c TEM による観察

蛍光X線分析でチタンが検出されたグリッドを、日立透過電子顕微鏡H-7650システム（日立ハイテクノロジー社製）を用いて観察を行った結果、10 nm程の粒径を持つ粒子が観察できた(図(1)-22)。

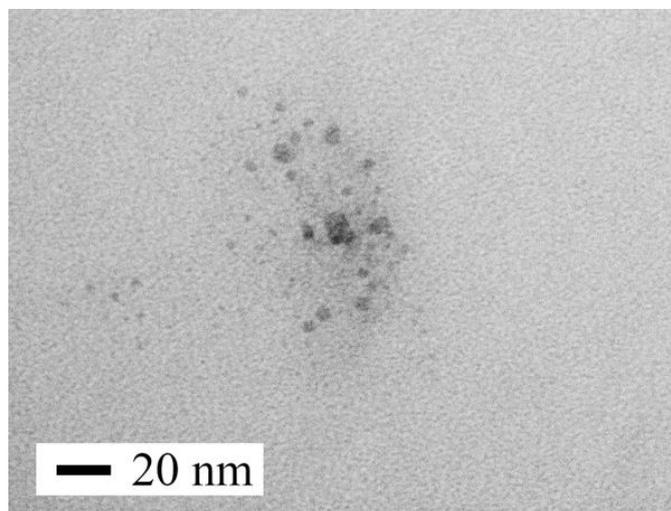


図 (1)-22 抗菌スプレーを捕集したグリッドの TEM 観察像(200,000 倍)

#### d ICP-MS による酸化チタンの定量

ICP-MS で定量下限には  $5\sigma$ 、検出限界には  $3\sigma$  を用い、それぞれ 0.19 ppb、0.12 ppb であった。また検量線の R 値は 0.996 であった。

抗菌スプレーをプラスチック板に5秒間噴射した時と、板を置かずに5秒間噴射した時に発生した粒子を、フィルターに捕集したものの定量結果を表 (1)-4示す。

表 (1)-4 抗菌スプレーからの酸化チタンの定量結果

サンプル	ICP-MSサンプル中のチタン濃度 (ppb)	気相中へのチタン放出量(μg)
抗菌スプレー (板あり)	1295	23.8
抗菌スプレー (板なし)	1768	32.5

以上の結果よりスプレーを板に吹き付けた時、およそ7割のチタンが板に付着せずに気相中に放出されたことを認めた。

## 2) 考察

本実験では静電捕集器で日焼け止めスプレーおよび抗菌スプレーのピーク粒径を捕集した。抗菌スプレーの10.8 nmのピークを分級捕集した結果、酸化チタンが検出されたため、スプレー使用の際に酸化チタンがナノマテリアルとして放出されたことが確認できた。また製品表示には抗菌スプレーに含まれる酸化チタン粒子の粒形はおよそ7 nmと記載されていたが、FMPSの測定結果では、この粒径付近の粒子はほとんど計測されなかった。そのため、スプレーから放出された酸化チタンは凝集した状態で放出されていた可能性が考えられる。また蛍光X線分析で日焼け止めスプレーから酸化チタンが検出されなかったのは、グリッド上に捕集された酸化チタンの量が蛍光X線分析の酸化チタンの検出限界値 (重量パーセント濃度0.18 wt%<sup>47)</sup>) を下回った可能性や、スプレーに使用されている酸化チタン以外の成分が捕集したピークの粒径付近に多く含まれていた可能性が考えられる。

今後の課題としては、製品から放出しているこれらのナノマテリアルが、材料レベルで単体として出てきているのか、複合的に何かの材料と共に出てきているのかの判定をする必要がある。今回は、TEMによる観察と蛍光X線分析やICPによる同定と定量を行ったが、これらの手法では材料単体の放出か、複合的な材料の放出かが選別できていない。今後は、TEMやSEMによる顕微鏡観察下で、捕集したナノマテリアルに対して定性分析を行うことで、この選別が可能になると考えている。一方で、チャンバー法を用いて製品から放出されるナノマテリアルに対する曝露評価を可能とした。静電捕集器を併用することで、市場に出ている製品に対し、使用者への曝露評価や環境への負荷量の推測が可能になる。構築したチャンバーを標準化するためには、円筒などによる層流下での試験を検討する必要がある、チャンバーの改良についても課題が残る。

今回、蛍光X線分析でチタンが検出された抗菌スプレーについてICP-MSによる定量値から、室内環境中の粒子吸入曝露モデル式を参照にして、以下のような仮定を置き、式 (2-1)、(2-2) に基づいてヒト健康影響に対するリスク推算を行った<sup>48)</sup>。ナノサイズの酸化チタン粒子が含有された抗菌スプレーをプラスチック製品に5秒間噴射して使用した際に、室内に居住するヒトがナノ酸化チタン粒子に経口経由で曝露される量について推計する。

本ケーススタディで使用したヒトへの推定曝露量 (Estimated Human Exposure, EHE) の推計に用いているアルゴリズムや基本的な曝露係数 (呼吸量や体重等) については、独立行政法人製品評価技術基盤機構 (NITE) の「GHS表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」<sup>49)</sup>を参照した。

$$EHE = \frac{Ca \times Q \times t \times c(inha) \times n}{BW} \quad (2-1)$$

*EHE* : 吸入曝露量 (mg/kg/day)

*Ca* : 空気中濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

*Q* : 呼吸量 = 0.833 (m<sup>3</sup>/hr)

*t* : 接触時間 = 18.7 (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)

$$Ca = (m \div V) \times \frac{1 - \exp(-N \times t)}{N \times t} \quad (2-2)$$

*m* : 酸化チタン重量 = 0.0238 (mg)

*V* : 空間体積 = 18.5 (m<sup>3</sup>)

*N* : 換気回数 = 0.5 (回/hr)

酸化チタンの重量には表 (1)-の板を置いたとき気相中に放出された重量を用いた。チャンパー内でプラスチック板に抗菌スプレーを吹き付けた際に捕集されたチタンの粒形がすべて10 nmであったとする。

これらの式から、抗菌スプレー使用時の粒子の吸入曝露量を計算すると、 $EHE = 4.29 \times 10^{-5}$  mg/kg/day となった。さらに国際放射線防護委員会 (ICRP) が公表する肺沈着モデルによると、肺胞へ沈着する粒子の割合は約30%である<sup>50)</sup>。そのため体内に取り込まれる10 nmの粒子は、これを掛け合わせるにより、 $1.29 \times 10^{-5}$  mg/kg/day と算出される。また、環境省は「化学物質の環境リスク初期評価等」の中で酸化チタンのNOAELを4 mg/m<sup>3</sup> と設定しており<sup>51)</sup>、この値を抗菌スプレーの使用条件を元に吸入曝露量に換算を行う。抗菌スプレーの使い方には効果が3ヶ月と書かれており、式 (2-3) によって1日吸入曝露量を算出した。

$$\begin{aligned} EHE &= \text{NOAEL} \times 1 \text{ 日呼吸量} \times 1 \text{ 日の曝露時間} \div \text{使用頻度} \div \text{体重} \quad (2-3) \\ &= 0.042 \text{ mg/kg/day} \end{aligned}$$

これより、今回試験に用いた抗菌スプレーの使用下では、急性的な健康影響がすぐに生じる可能性が低いと考えられる。一方で、乳幼児や疾病を患っている方への影響や、チタンの結晶型や表面修飾の違いによる影響については考慮されておらず、より精密なリスク評価を進めて行く必要がある。

### (3) 光触媒コーティング製品の劣化

#### 1) 結果

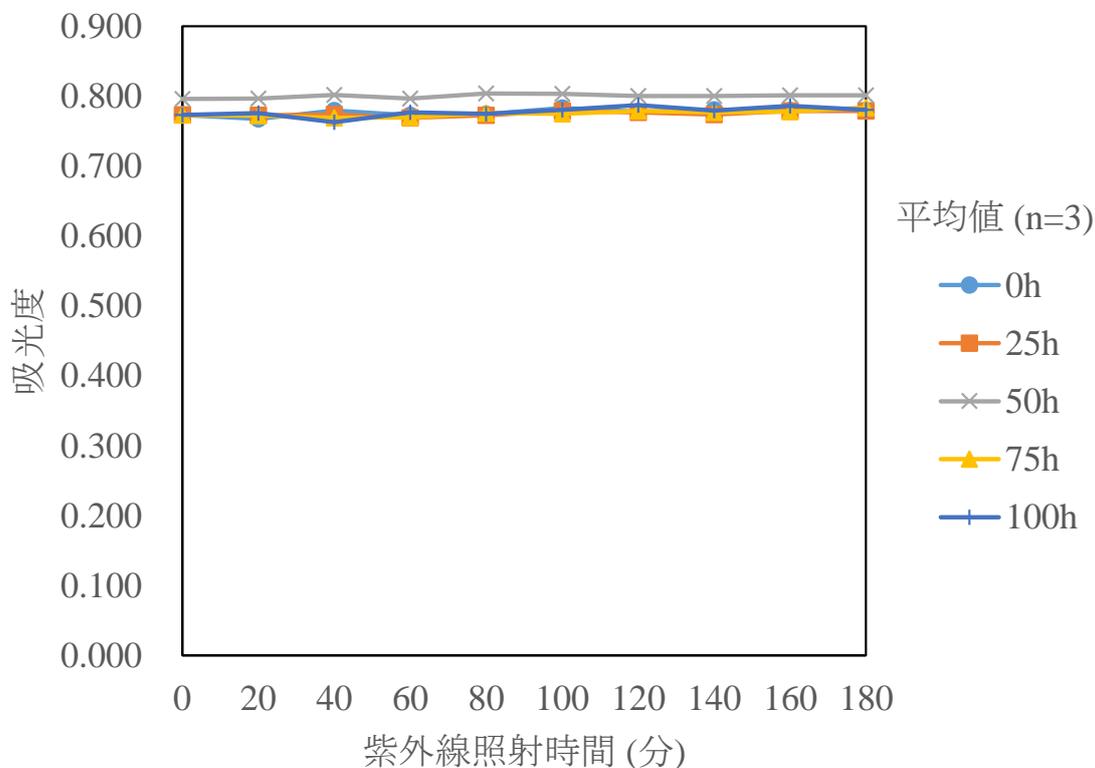
湿式分解性能試験で測定したタイル 1 の吸光度を表 (1)-5、タイル 2 の吸光度を表(1)-6、タイル 3 の吸光度を表(1)-7 に示す。またそれぞれの吸光度について平均値をグラフ化したものを図

(1)-23～図 (1)-25 に示す。図中右の各線種はウェザーメーターの設置時間を示し、3 つの試験体の平均値をグラフに表示した。

図 (1)-25から、タイル3では紫外線の照射に伴い吸光度が下がっていることがわかる。また、ウェザーメーターへの設置時間に伴いグラフの傾きが緩やかになる傾向も確認できた。一方、タイル1、2に関しては、どの設置時間においても、時間の経過に伴う吸光度の減少は認められなかった。タイル2については、吸光度が若干上昇する傾向が確認された。

表 (1)-5 タイル 1 の吸光度  $Abs.(t)$

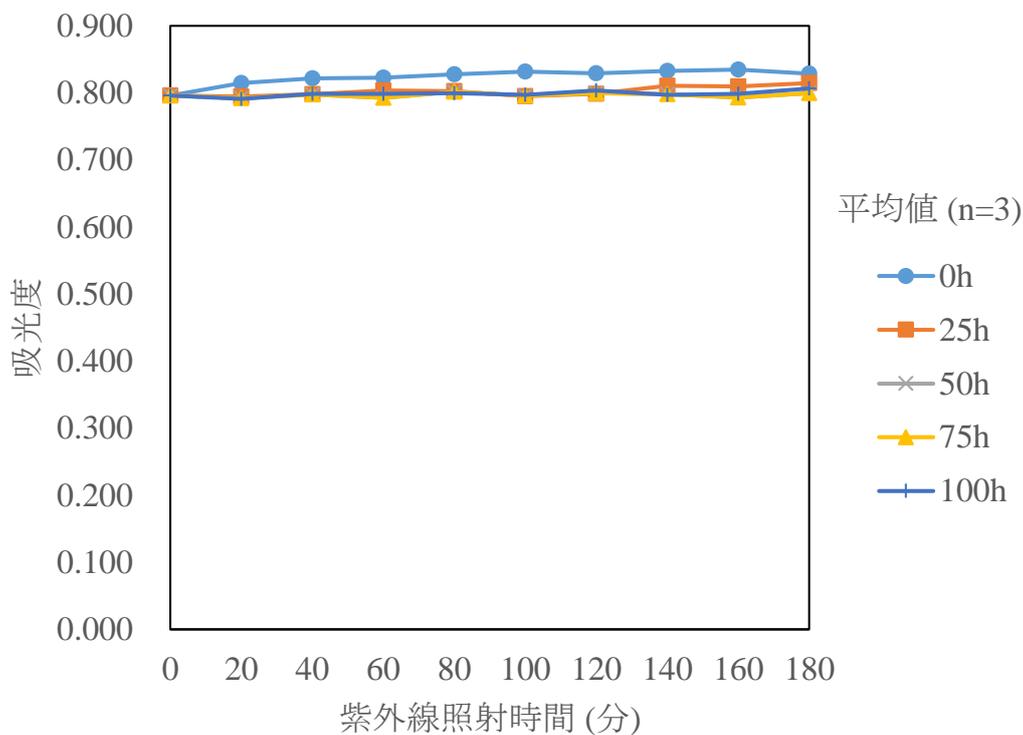
耐候性試験時間(h)	紫外線照射時間t(min)									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
0h-1	0.773	0.765	0.770	0.764	0.780	0.785	0.781	0.786	0.785	0.783
0h-2	0.773	0.771	0.783	0.785	0.774	0.779	0.781	0.785	0.783	0.774
0h-3	0.773	0.766	0.785	0.769	0.769	0.785	0.772	0.771	0.771	0.781
25h-1	0.773	0.765	0.780	0.772	0.779	0.780	0.778	0.774	0.781	0.773
25h-2	0.773	0.773	0.774	0.766	0.766	0.786	0.770	0.767	0.773	0.780
25h-3	0.773	0.780	0.767	0.769	0.773	0.771	0.782	0.780	0.782	0.784
50h-1	0.796	0.795	0.794	0.802	0.804	0.811	0.810	0.802	0.803	0.803
50h-2	0.796	0.802	0.817	0.796	0.813	0.805	0.798	0.797	0.794	0.794
50h-3	0.796	0.793	0.794	0.792	0.794	0.794	0.793	0.802	0.807	0.807
75h-1	0.773	0.770	0.777	0.766	0.775	0.769	0.774	0.770	0.779	0.793
75h-2	0.773	0.769	0.774	0.773	0.777	0.779	0.779	0.777	0.786	0.783
75h-3	0.773	0.778	0.756	0.769	0.776	0.777	0.783	0.784	0.769	0.775
100h-1	0.773	0.778	0.750	0.779	0.776	0.778	0.786	0.779	0.780	0.776
100h-2	0.773	0.776	0.769	0.783	0.778	0.786	0.799	0.784	0.800	0.786
100h-3	0.773	0.774	0.769	0.768	0.771	0.778	0.776	0.776	0.779	0.779



図(1)-23 タイル 1 の吸光度の時間変化

表(1)-6 タイル 2 の吸光度  $Abs.(t)$ 

耐候性試験時間(h)	紫外線照射時間t(min)									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
0h-1	0.796	0.803	0.801	0.803	0.804	0.817	0.791	0.807	0.813	0.797
0h-2	0.796	0.799	0.805	0.797	0.812	0.819	0.833	0.829	0.825	0.821
0h-3	0.796	0.841	0.859	0.868	0.866	0.859	0.863	0.861	0.866	0.867
25h-1	0.796	0.802	0.800	0.794	0.797	0.801	0.804	0.798	0.802	0.803
25h-2	0.796	0.798	0.784	0.795	0.796	0.806	0.793	0.789	0.808	0.809
25h-3	0.796	0.796	0.790	0.812	0.798	0.811	0.802	0.816	0.827	0.826
50h-1	0.796	0.779	0.802	0.799	0.792	0.792	0.782	0.785	0.796	0.802
50h-2	0.796	0.794	0.803	0.792	0.807	0.789	0.804	0.818	0.813	0.813
50h-3	0.796	0.810	0.789	0.819	0.808	0.804	0.810	0.829	0.820	0.828
75h-1	0.796	0.786	0.780	0.772	0.790	0.785	0.783	0.777	0.779	0.791
75h-2	0.796	0.788	0.800	0.788	0.792	0.791	0.813	0.804	0.792	0.798
75h-3	0.796	0.801	0.812	0.817	0.822	0.812	0.802	0.813	0.808	0.809
100h-1	0.796	0.800	0.806	0.787	0.802	0.806	0.796	0.799	0.792	0.810
100h-2	0.796	0.801	0.804	0.810	0.804	0.801	0.811	0.808	0.810	0.810
100h-3	0.796	0.771	0.786	0.798	0.793	0.784	0.803	0.784	0.793	0.799



図(1)-24 タイル2の吸光度の時間変化

表(1)-7 タイル3の吸光度  $Abs.(t)$ 

耐候性試験時間(h)	紫外線照射時間(min)									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
0h-1	0.764	0.772	0.772	0.727	0.686	0.641	0.595	0.556	0.531	0.490
0h-2	0.764	0.763	0.708	0.672	0.577	0.520	0.501	0.473	0.418	0.382
0h-3	0.764	0.781	0.738	0.684	0.662	0.662	0.605	0.540	0.539	0.512
25h-1	0.764	0.783	0.736	0.728	0.726	0.707	0.653	0.629	0.606	0.591
25h-2	0.764	0.774	0.766	0.740	0.714	0.710	0.659	0.667	0.629	0.616
25h-3	0.764	0.766	0.749	0.716	0.664	0.631	0.615	0.568	0.556	0.523
50h-1	0.764	0.764	0.763	0.765	0.742	0.734	0.738	0.703	0.698	0.689
50h-2	0.764	0.771	0.789	0.779	0.766	0.734	0.726	0.719	0.711	0.679
50h-3	0.764	0.777	0.766	0.752	0.755	0.758	0.739	0.727	0.708	0.713
75h-1	0.764	0.788	0.773	0.765	0.770	0.788	0.757	0.760	0.759	0.759
75h-2	0.764	0.773	0.794	0.781	0.776	0.777	0.783	0.754	0.760	0.744
100h-1	0.764	0.808	0.802	0.803	0.792	0.792	0.786	0.787	0.779	0.775
100h-2	0.764	0.805	0.801	0.776	0.795	0.767	0.768	0.757	0.745	0.740
100h-3	0.764	0.786	0.777	0.782	0.758	0.766	0.734	0.738	0.720	0.706

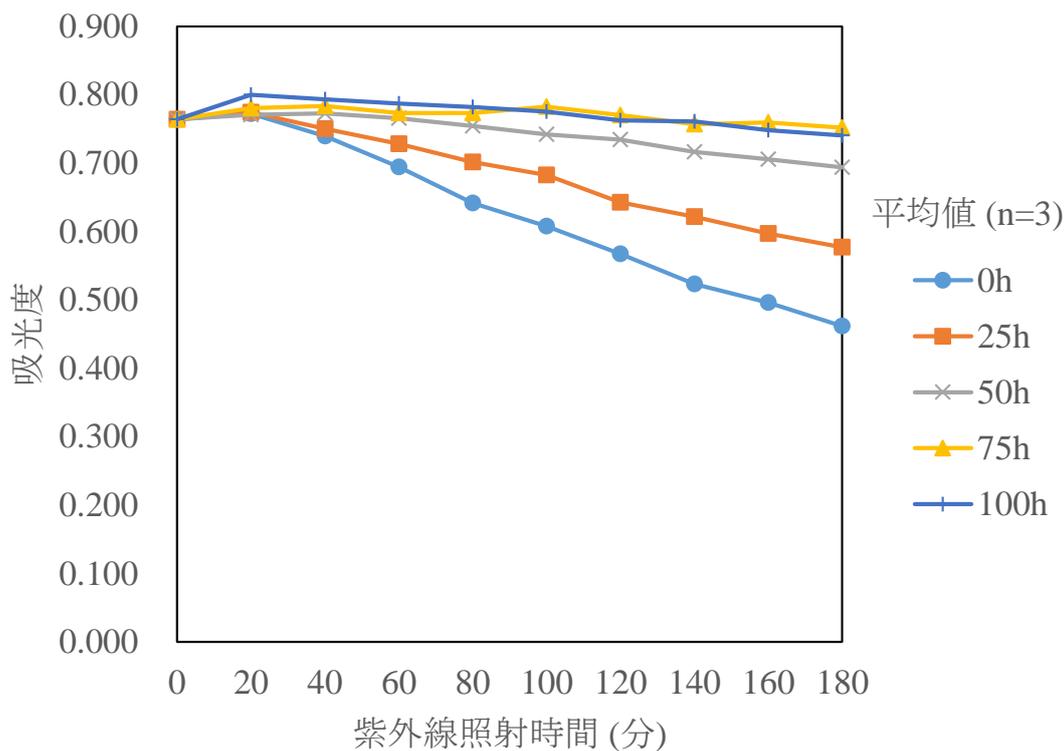


図 (1)-25 タイル3の吸光度の時間変化

次に、それぞれの試料について分解活性指数を式 (4-1) ~ (4-3)を用いて計算した結果を、表 (1)-8に示す。分解活性指数の値が大きいほどメチレンブルーの分解速度が速く、試料表面に光触媒作用を持つ酸化チタンが多く付着していると考えられる。また分解活性指数の値が負となっているものは、試験液中のメチレンブルー濃度が増加したことを示している。分解活性指数が正の値を示したタイル3については、耐候性試験時間と分解活性指数の関係を図 (1)-26に示す。平均値に対

し、標準偏差をエラーバーとしてグラフに記した。

表 (1)-8 各試料の分解活性指数(nmol/L/min)

試料	0h	25h	50h	75h	100h
タイル1	-0.7	-0.6	-0.2	-1	-1.1
タイル2	-1.3	-1.3	-1.4	-0.3	-0.7
タイル3	26.1	16.6	6.8	1.6	4.9

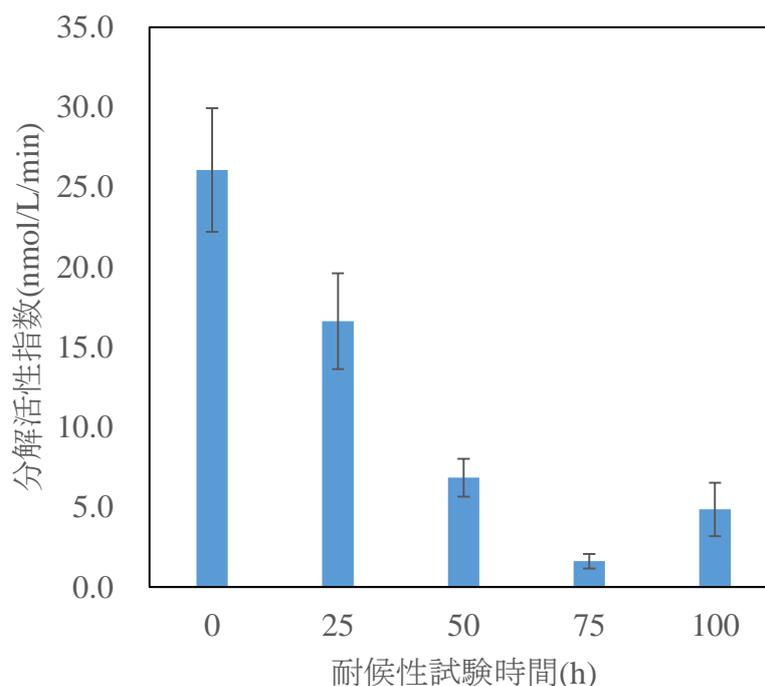


図 (1)-26 耐侯性試験時間に対する分解活性指数 (タイル 3)

## 2) 考察

タイル3に関しては、耐侯性試験時間前後で比較すると、分解活性指数が減少しているため、耐侯性試験の紫外線照射により酸化チタンの表面から生成された活性酸素が有機系物質である塗料を劣化させ、これに伴いナノマテリアルも劣化し、試料から光触媒作用をもつ酸化チタンが放出されたと考えられる。

一方、タイル1、2に関しては試験液中のメチレンブルー濃度が時間の経過とともに若干増加する傾向を示した。これは分解性能試験を行う前にタイルの表面に吸着させたメチレンブルーが試験液中に放出された可能性が考えられる。これらのタイルにおいては、耐侯性試験時間と分解活性指数の関連は見られなかった。タイル1は光触媒機能を持つ酸化チタンをタイル表面に焼き付けた製品であるが、メチレンブルーの分解能力を示さなかったことから、触媒作用を持たない光触媒製品であった。その原因として、タイル1は水や汚れを防ぐために素地に釉薬をかけて焼成したものであり、光触媒機能を持つ酸化チタンがこの釉薬の下に埋もれ、表面には現れていなかったのではないかと推察する。

今回実施した耐侯性試験の100時間は、実環境における3ヶ月に相当するとされている。TOTOが

開示している情報によると、タイル3に施工したコーティング材の光触媒性能の持続期間を10年としている。本実験では、これよりも短い期間で光触媒作用をもつ酸化チタンが塗料を劣化させ、それに伴って試料から酸化チタンが放出する可能性が示された。

本実験で採用した試験法において、タイル表面に光触媒コーティングを行った製品に関する劣化の評価を行うことができた。しかし、タイル1のように光触媒効果をうたっているながらも、その効果が認められない製品に対しては、もちろん劣化の評価を行うことは出来ない。今後の課題としては、試料表面の定性分析や電子顕微鏡による観察など組み合わせることで、光触媒加工を施した製品に対して、別の角度からも劣化の評価を行う必要がある。また製品によっては耐侯性試験に強いものも存在することから、より長期的な計測も必要と考える。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

ナノ材料のヒトへの健康影響や、生態系への影響のリスクを最小限とするには、その影響の大きさを小さくする方法（影響評価）と、ヒトへの曝露量や環境への放出量を少なくする方法（曝露評価）の、2つの選択肢が考えられる。影響の大きさを試験した過去の報告は多く、どのような物性がどのような影響に関与しているかが蓄積されつつある。一方で、ヒトへの曝露量や環境への放出量に関する報告は極めて少なく、測定法や評価法すら確立されていない現状がある。

これまで曝露評価がされてこなかった、ナノ材料を含む（使用した）製品に対し、曝露評価が実施できることで、実際に市場に出回る製品に対するリスク評価が可能となった科学的意義がある。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

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報告書である“RESPONSES TO THE SURVEY TO COMPILE AVAILABLE METHODS AND MODELS FOR ASSESSING EXPOSURE TO MANUFACTURED NANOMATERIALS”に、わが国ではXPONAが唯一掲載、採用された（表（1）-9）。

表 (1)-9 OECD、SG8にて報告された調査結果表の抜粋

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		●		●	●		●	●	

### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究課題では、過去に構築したナノ材料を含む製品の使用時や廃棄時におけるヒトへの曝露量や環境への放出量を定量できるシステムを用いることで、曝露評価の観点から、ヒトや環境に対するリスク評価に貢献する。これによりナノ材料を含む、コンポジットや製品の使用方法、廃棄方法が検証でき、これに関わる標準化に対する提言が可能となる。ナノ材料を含む製品中のパーツを、廃棄時に回収が容易にできる設計とすることで、フロン回収・破壊法に習った運用に貢献できる。

## 6. 国際共同研究等の状況

### 1. Professor Keld A Jensen

National Research Centre for the Working Environment, Denmark

Danish NanoSafety Centre, Denmark

チャンバーを用いた曝露評価法の国際標準化に向けて、EUにおける情報提供をお願いしており、欧州での曝露評価法の涵養を依頼している。労働衛生工学分野で国際的に活躍している研究者で、チャンバー法の設計にも助言を得ている。

### 2. Dr. Shigeru Kimoto

Faculty of Engineering, University of Minnesota, USA

米国に在住の日本人研究者。エアロゾルの評価を個数濃度以外の指標でも評価できないかと、静電捕集器の開発と分級捕集の技術開発を共同で進めている。ナノ材料の計測器は高額であるため、本研究課題では分級部のみを購入し、彼の技術支援により自作のSMPSを構築して使用している。

### 3. Professor James E Hutchison

University of Oregon, Organic, Organometallic & Materials Chemistry, USA

Founding Director, ONAMI Safer Nanomaterials and Nanomanufacturing Initiative

オレゴン大学の中にあるナノテクノロジーに関する研究所のディレクター。彼を通じて標準ナノ粒子を提供してもらっている。また、こちらで使用しているナノ材料の物性評についても共同研究を進めてきている。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

#### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) Cross-sectional risk assessment of nanomaterials in different stages, Environmental Health 2013 Conference abstract book, Yasuto Matsui, Hirohisa Takano, Minoru Yoneda

### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) Cross-sectional risk assessment of nanomaterials in different stages, Yasuto Matsui, Hirohisa Takano, Minoru Yoneda, Environmental Health 2013, Boston USA, 4 Mar. 2013
- 2) Exposure Assessment on Consumer Products Including Nanomaterials during Use and Disposal Process, Y. Matsui, Y. Shimada, M. Yoneda, Research and Education Center for The Risk Based Asian Oriented Integrated Watershed Management 3rd Comprehensive Symposium, Uji, Japan, 28 Oct. 2013
- 3) Exposure Assessment of Market Products Including Nanomaterials in General Use and Disposal, Y. Matsui, Y. Koyama, K. Nishioka, M. Yoneda, 6<sup>th</sup> International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Nagoya Japan, 30 Oct. 2013

### (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、セミナー等の開催（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（1）-27）。



図 (1)-27 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) ISO. Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. (2008) *ISO Technical Specification*. 27687.
- 2) ISO. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms. (2007) *ISO Technical Specification*. 80004-1.
- 3) Lövestam G, Rauscher H, Roebben G, et al. Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. (2010) *JRC reference reports*.
- 4) Hoet P H M, Brüske-Hohlfeld I, Salata O V. Possible Health Impact of Nanomaterials. (2006) *Nanotechnologies for the Life Sciences*.
- 5) Oberdörster E. Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C<sub>60</sub>) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass. (2006) *Environmental Health Perspectives*. 112: 1058-1062.
- 6) Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. (2005) *Environmental Health Perspectives*. 113: 823-839.
- 7) OECD Environment, Health and Safety Publications. List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testing of manufactured nanomaterials: revision. (2010) *Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials*. 27.
- 8) A A Shvedova, E R Kisin, R Mercer, et al. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single walled carbon nanotubes in mice. *American Journal of Physiology Lung Cellular and Molecular Physiology*. (2005) 289: 698-708.
- 9) OECD Environment, Health and Safety Publications. Acute Inhalation Toxicity. *OECD*

- Guideline for Testing of Chemicals, Section 4: Health effects.* (1981) 413.
- 10) Ma-Hock L, Treumann S, Strauss V, et al. Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months. *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology.* (2009) 112 (2): 468-481.
  - 11) Renwick L, Brown D, Clouter A, et al. Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particle types. *Occupational and environmental medicine.* (2004) 61 (5): 442-447.
  - 12) Chen H, Su S, Chien C, et al. Titanium dioxide nanoparticles induce emphysema-like lung injury in mice. *The Federation of American Societies for Experimental Biology Journal.* (2006) 20(13): 2393-2395.
  - 13) Reeves J F, Davies S J, Dodd N J, et al. Hydroxyl radicals (OH) are associated with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative DNA damage in fish cells. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis.* (2008) 640 (1): 113-122.
  - 14) テイカ株式会社. 製品紹介-機能性製品-微粒子酸化チタン製品仕様一覧. (2009).
  - 15) Rehn B, Seiler F, Rehn S, et al. Investigations on the inflammatory and genotoxic lung effects of two types of titanium dioxide: untreated and surface treated. *Toxicology and Applied Pharmacology.* (2003) 189(2): 84-95
  - 16) Oberdörster G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Science.* (2000) 358: 2719-2740
  - 17) 中西準子. ナノ粒子特性評価手法の研究開発. ナノ材料リスク評価書—カーボンナノチューブCNT—最終報告書. (2011)
  - 18) 鷹屋光俊, 芹田富美雄, 小野真理子, et al. 多層カーボンナノチューブ製造工場における気中粒子の測定及び炭素分析1—袋詰め作業—, *産業衛生学雑誌*, (2011) 52: 182-188.
  - 19) Berges M, Möhlmann C, Swennen B, et al. Workplace exposure characterization at TiO<sub>2</sub> nanoparticle production, in: Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanotechnology. *Occupational and Environmental Health, Taipei, Taiwan.* (2007) 183-184.
  - 20) Nakadate T, Yamano Y, Adachi C, et al. A cross sectional study of the respiratory health of workers handling printing toner dust. *Occupational and Environmental Medicine.* (2006) 63(4): 244-249
  - 21) 産業技術総合研究所ナノテクノロジー標準化国内審議委員会事務局, ISO におけるナノテクノロジーの標準化動向, *ナノテク国際標準化ニューズレター*, (2012) 14.
  - 22) 経済産業省, ナノ物質に係る現状等について, *ナノ物質の管理に関する検討会 (1) 配布資料3*, (2013)
  - 23) Department of Health and Human Services. Current Intelligence Bulletin 65: Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers. *The National Institute for Occupational Safety and Health.* (2013) 145.
  - 24) The European Parliament. Regulation of the European Parliament and of the Council on Cosmetic Products (recast). *European Union.* (2009)

- 25) 独立行政法人労働安全衛生総合研究所. ナノマテリアルの労働衛生に関する調査. (2008)
- 26) 日本規格協会 (2009)、JIS A 1901 建築材料の揮発性有機化合物
- 27) (VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小形チャンバー法
- 28) 鈴木昌樹、朝倉靖弘、石井誠 (2007) 大形チャンバー法による木製家具からのホルムアルデヒド放散量測定、日本建築学会環境系論文集、615 : 39-44
- 29) 高橋幹二 (2003) エアロゾル学の基礎、森北出版株式会社、p. 76
- 30) 厚生労働省、ナノマテリアル安全対策調査事業報告書 (平成24年度厚生労働省請負業務)  
1. 消費者製品等に含まれるナノマテリアル等の情報の収集
- 31) 蒲生昌志. ナノ粒子特性評価手法の研究開発 ナノ材料リスク評価書—二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)  
—、最終報告版 : 2011. 7. 22、NEDOプロジェクト (P06041) (2011)
- 32) 光触媒工業会. 光触媒情報-光触媒とは (2007)
- 33) 中西準子. ナノ粒子特性評価手法の研究開発 ナノ材料リスク評価書—カーボンナノチューブ (CNT) —、最終報告版 : 2011. 8. 17、NEDOプロジェクト (P06041) (2011)
- 34) 環境省 . 「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」参考資料3—環境への放出の可能性 (2009)
- 35) 日本規格協会 JIS. 音響システム用スピーカー JIS C5532-01 (2007)
- 36) 厚生労働省. 消費者製品等に含まれるナノマテリアル等の情報の収集. ナノマテリアル安全対策調査事業報告書. (2012)
- 37) 環境省. 環境への放出の可能性. 工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン参考資料3. (2009)
- 38) 赤堀雅彦. 新規耐候性予測技術の開発. *TECHNO-COSMOS* (2004) **17** : 30-35
- 39) Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, et al. Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental pollution*. (2008) **156** (2) : 233-239
- 40) 飯田真司, 促進耐候性試験. *塗料の研究*. (2007) **147** : 26-33
- 41) 飯田真司, 高柳弘道, 矢部政実, 促進耐候性試験法. *塗料の研究*(2006) **145** : 22-37
- 42) 日本規格協会. ファインセラミックス—光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—第2部 : 湿式分解性能. JIS R (2007) 1703-2
- 43) 日本規格協会. ファインセラミックス—光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果. JIS R (2012) 1702
- 44) 光触媒工業会. PIAJ認証製品. (2014)
- 45) TOTO株式会社. 光触媒製品の性能表示について. *ハイドロテクト環境建材カタログ*. 98
- 46) Berges M, Möhlmann C, Swennen B, Van Rompaey Y and Berghmans P (2007). Workplace exposure characterization at TiO<sub>2</sub> nanoparticle production, in: Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei, Taiwan, 183-184
- 47) 村山正樹, 西川奈緒美, 増山和晃 蛍光X線分析装置の定量分析精度に関する解析 47
- 48) 国立医薬品食品衛生研究所, ナノマテリアル含有製品に係るばく露量等の推計及びリスク評価手法検討のための予備調査の実施 (2007)
- 49) 独立行政法人製品評価技術基盤機構. 化学物質管理分野「GHS表示のための消費者製品のリ

スク評価手法のガイダンス」(2008)

- 50) Oberdorster G., Oberdorster E. and Oberdorster J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*. (2005) **113** : 823-83
- 51) 環境省. 化学物質の環境リスク評価第8巻 第1編-化学物質の環境リスク初期評価等II  
-(ii)- [8] チタン及びその化合物

## Exposure Assessment for Nano-products using Chamber Method

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

Cooperated by: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Osaka Prefectural University, University of Minnesota, University of Oregon

[Abstract]

**Key Words:** Exposure assessment, Chamber measuring method, Nanomaterial, Market Products

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 noble chamber we developed. The distribution was well controlled in each sampling sixteen points on a side wall. We selected the filter which is a part of air purification system and coating spray including titanium dioxide. The number concentration of nanoparticles was detected by CPC (Condensation Particle Counter) after separated a particle diameter by DMA (Diffusion Mobility Analyzer). Our SMPS constructed with CPC and DMA was selected the diameter from 3 to 150 nm. The concentration was about  $10^5$  number/cm<sup>3</sup> and the peak diameter was about 20 nm. Over  $1.6 \times 10^5$  number/mL particles were detected by FMPS after spray and the concentration decreased to the same concentration of chamber background in 2.5 hours. However, there was little particle concentration during fractured wasting. Ti was detected in each sampling filters by ICP/MS. These results indicate that Ti using for product artificially was be able to detect and separate between them and particles with other materials secondarily.

The element after the filter sampling with electrophoresis sampler 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.