

研究開発項目② 「工業ナノ粒子の暴露評価手法の開発」

実施体制

(独)産業技術総合研究所 安全科学研究部門(平成18～22年度)

(独)産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門(平成18～22年度)

紹介する項目

研究開発項目			実施機関
①工業ナノ粒子のキャラクターゼーション手法の開発	(1)工業ナノ粒子の調製技術の開発	ア) 気中分散系調製技術開発	広島大学 大学院 工学研究院
		イ) 液中分散系調製技術開発	産総研－環境管理技術研究部門 産総研－ナノシステム研究部門 北海道大学 大学院 地球環境科学院
		ウ) 工業ナノ粒子のフィルタ捕集効率の評価手法の開発と評価	金沢大学 大学院自然科学研究科
	(2)媒体中における工業ナノ粒子のキャラクターゼーション手法の開発	ア) 気中粒子計測技術開発	産総研－計測標準研究部門 産総研－先進製造プロセス研究部門 金沢大学 大学院自然科学研究科
		イ) 液中粒子計測技術開発	産総研－計測標準研究部門
		ウ) 電子顕微鏡によるナノ粒子のキャラクターゼーション技術開発	産総研－計測フロンティア研究部門
		エ) 微量試料に対する化学分析技術開発とナノ粒子の体内分布の測定	産総研－環境管理技術研究部門
	②工業ナノ粒子の暴露評価手法の開発	(1) 排出シナリオの構築	産総研－安全科学研究部門
		(2) 環境中挙動モデルの構築	産総研－環境管理技術研究部門
		(3) 暴露評価技術の開発	産総研－安全科学研究部門
③工業ナノ粒子の有害性評価手法の開発	(1)工業ナノ粒子有害性評価試験の開発	ア) 吸入暴露試験法の開発と試験の実施	産業医科大学 産業生態科学研究所
		イ) 経皮暴露による皮膚形態学的影響の評価	鳥取大学医学部
		ウ) 生体影響プロファイルの作成・評価手法の開発	産総研－健康工学研究部門
		エ) ESRイメージング技術による生体内酸化還元能への影響評価手法の開発	産総研－計測フロンティア研究部門
		オ) ナノ粒子の全身影響の観点からの有害性影響評価法の開発	信州大学医学部
	(2) 吸入暴露試験装置の開発	広島大学 大学院工学研究院	
	(3) 有害性評価試験結果の外挿に関する研究	産総研－安全科学研究部門	
④工業ナノ粒子のリスク評価及び適正管理の考え方の構築	(1) 工業ナノ粒子の詳細リスク評価	産総研－安全科学研究部門	
	(2) ナノテクノロジーの社会的受容性に関する研究	産総研－安全科学研究部門	

研究開発項目②の事業原簿対応と目標達成状況

公開

研究開発項目②	目標(事業原簿より)	達成度
工業ナノ粒子の 暴露評価手法の 開発	<p>中間) 作業環境や発生源近傍を想定した環境中における工業ナノ粒子の動的な解析を行う論理モデルを構築するとともに、5分類程度の工業ナノ粒子について排出シナリオを作成し、工業ナノ粒子による暴露概念を暫定的評価書として取りまとめる。</p> <p>最終) 用途や特徴に応じて工業ナノ粒子を30分類程度に区分し、排出量の情報を含んだ排出シナリオ文書を作成するとともに、作業環境や発生源近傍における暴露評価を行って取りまとめ、公開する。</p>	○

細項目毎の目標達成状況

目 標	研究開発成果	達成度
<p>(1) 排出シナリオの構築</p> <p>用途や特徴に応じた工業ナノ粒子30分類程度の排出量の情報を含んだ排出シナリオ文書作成する。</p>	<p>工業ナノ粒子粉体を直接取り扱う作業シナリオに関連して、9種の現場調査、42種の模擬排出試験を行うと共に、3種のCNT応用製品のライフサイクル評価を行い、「排出・暴露評価書」を作成して公開した。</p>	○
<p>(2) 環境中挙動モデルの構築</p> <p>環境中における工業ナノ粒子の挙動を説明する論理モデルを開発する。</p>	<p>気相分散フラーレンの挙動観測実験を行うと共に、環境中の工業ナノ粒子挙動予測モデルを作成し、モデルの実用性を評価した。</p>	○
<p>(3) 暴露評価技術の開発</p> <p>作業環境や発生源近傍における暴露評価を行って取りまとめ公開する。</p>	<p>(1)の成果に基づき、工業ナノ粒子の多様性や粒径分布を考慮した暴露評価とCNT応用製品の暴露評価を行い、「排出・暴露評価書」を公開した。</p>	○

研究の必要性と主対象

研究の必要性

工業ナノ粒子によるリスクを評価し、適切に管理するためには、

- ・排出や暴露が起こりうる過程や状況
- ・材料ごとの排出ポテンシャル
- ・粒径別の排出・暴露量
- ・排出粒子の形態

などの情報が必要。

主対象

より高暴露の状況が想定されたことから、ナノ材料粉体を取り扱う作業環境での気中排出および作業者の吸入暴露を主対象とした。

CNT応用製品のライフサイクルにおける暴露評価も実施。

(1) 排出シナリオの構築 80%

現場調査

模擬排出試験

CNT応用製品のライフサイクル評価

(2) 環境中挙動モデルの構築 5%

気相フラーレン(C₆₀)の挙動観測実験

凝集・拡散プロセスのモデル化

(3) 暴露評価技術の開発 15%

工業ナノ粒子の多様性や粒径分布を考慮した暴露評価

現場調査の対象と計測法

- カーボンブラック: 袋詰め
- 酸化亜鉛: 袋詰め
- シリコンカーバイド: 回収
- リン酸鉄リチウム: 合成、袋詰め
- カーボンナノチューブ(CNT): 合成、回収
- 二酸化チタン(TiO₂): ろ過、乾燥、袋詰め
- 二酸化チタン(TiO₂): 袋詰め
- フラーレンC₆₀ (Li内包): 合成、回収、秤量
- CNTコーティング導電繊維: 製織



発生源の近傍
& 離れた地点

凝縮粒子計数器(CPC)

光散乱式粒子計数器(OPC)

カスケードインパクター

サイクロン+フィルター

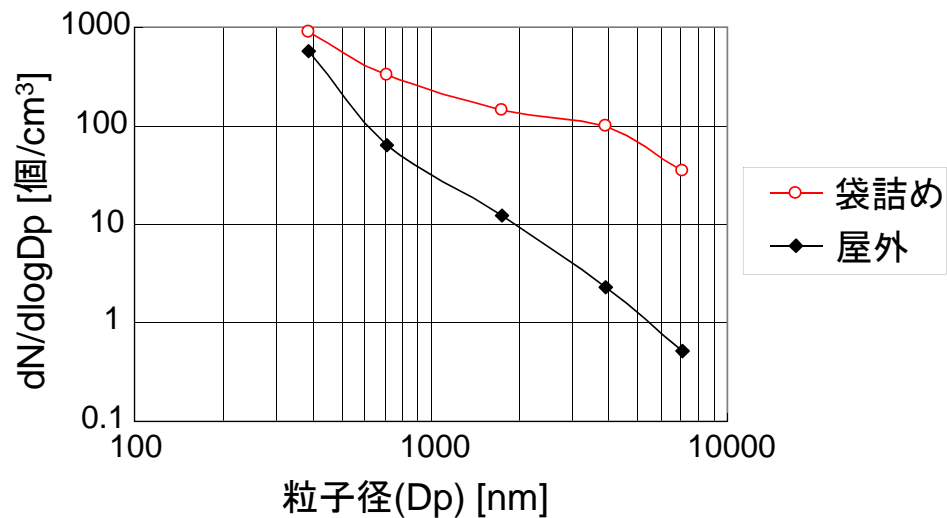
メンブレンフィルター

その他必要に応じて

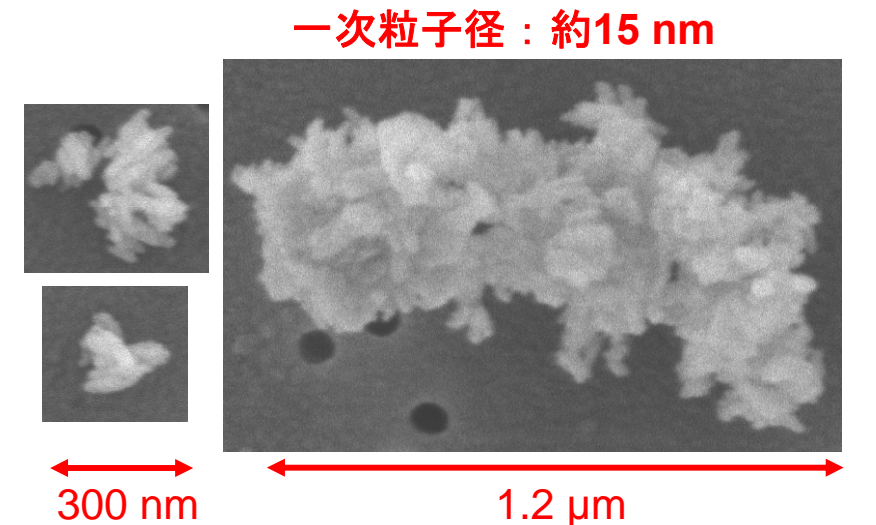
ナノサイズ
個数濃度
サブミクロン～ミクロンサイズ
個数濃度(粒径別)

粒子を捕集し、
重量測定 } → 重量濃度
化学分析 }
顕微鏡観察 → 形態

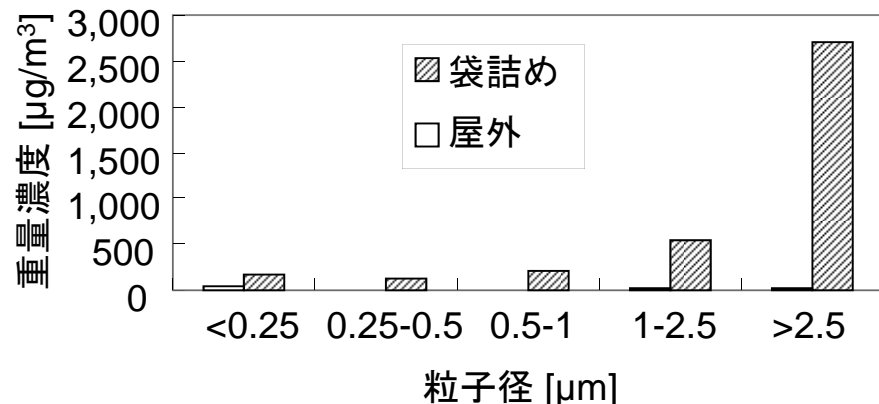
TiO₂の製造現場の調査結果



個数濃度の粒径分布



捕集したエアロゾルの電子顕微鏡写真

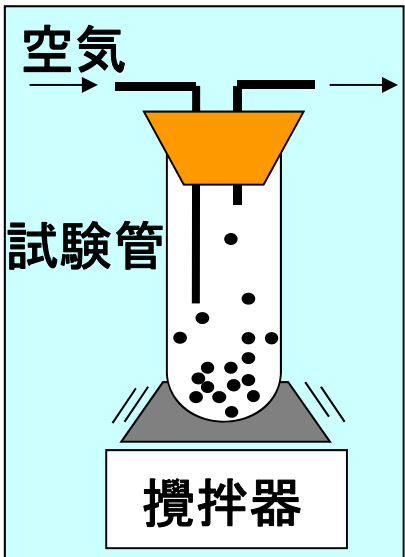


重量濃度の粒径分布

- ・暴露が起こりやすい工程は、袋詰め、回収、移し変え、メンテナンスなど、粉体を乾燥状態で取り扱う工程であった。
- ・サブミクロンからミクロンサイズに凝集した粒子の排出が主だった。

模擬排出試験の概要

- ・排出粒子の形態やサイズ
- ・材料間比較

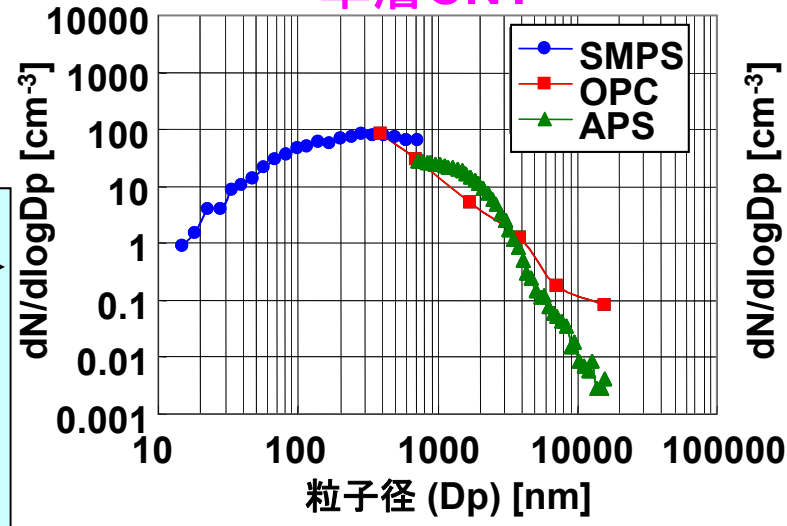


落下・衝突が伴うプロセスの模擬

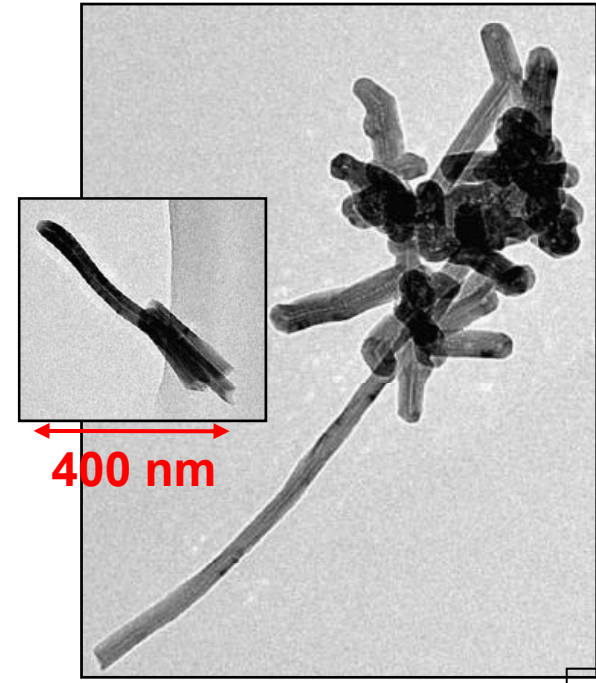
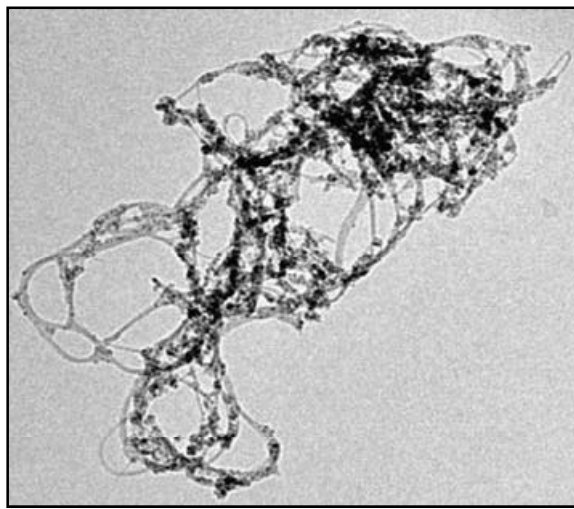
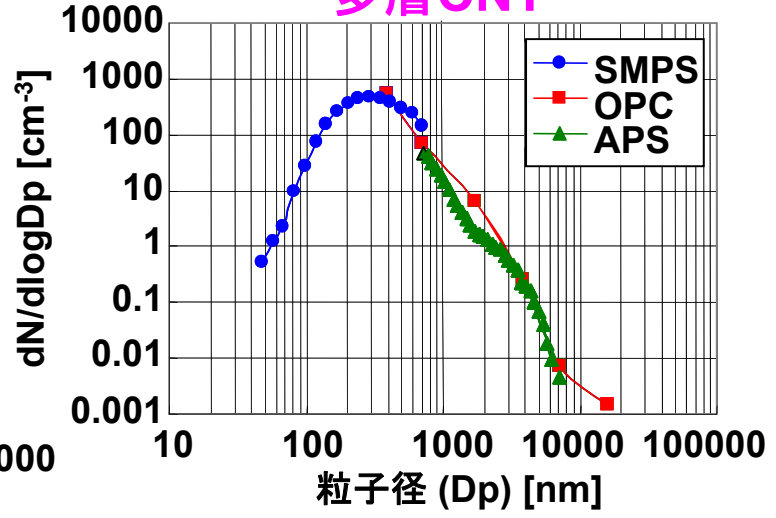
42材料
CNT, C₆₀, TiO₂, Al₂O₃,
SiO₂, カーボンブラックなど

事業原簿 III-2.11-1~11

単層CNT



多層CNT



(1) 排出シナリオの構築 80%

現場調査

模擬排出試験

CNT応用製品のライフサイクル評価

(2) 環境中挙動モデルの構築 5%

気相フラーレン(C_{60})の挙動観測実験

凝集・拡散プロセスのモデル化

(3) 暴露評価技術の開発 15%

工業ナノ粒子の多様性や粒径分布を考慮した暴露評価

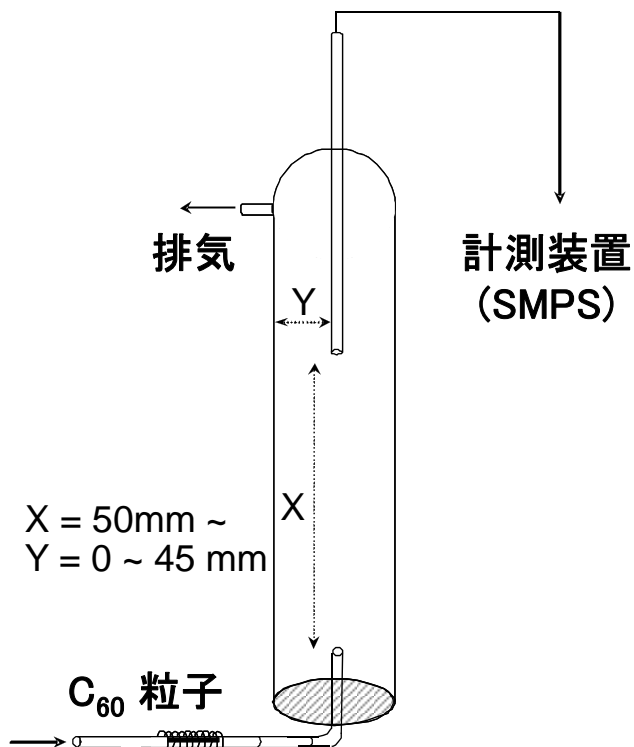
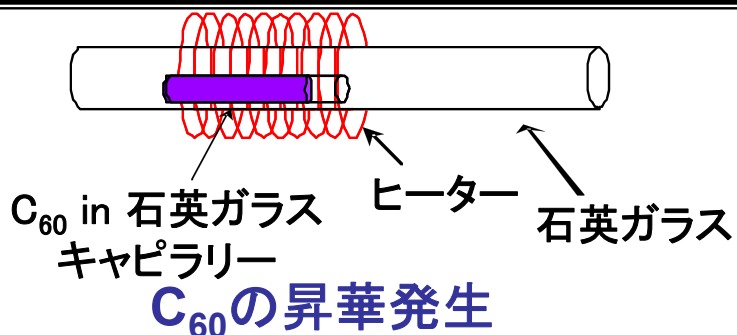
環境中挙動モデルの構築

凝集・拡散プロセスのモデル化

$$\frac{dN_i}{dt} = E_{Ni} - 0.5K_{ii}N_i^2 - \sum_{k=1+i}^L K_{ik}N_iN_k - Dep$$

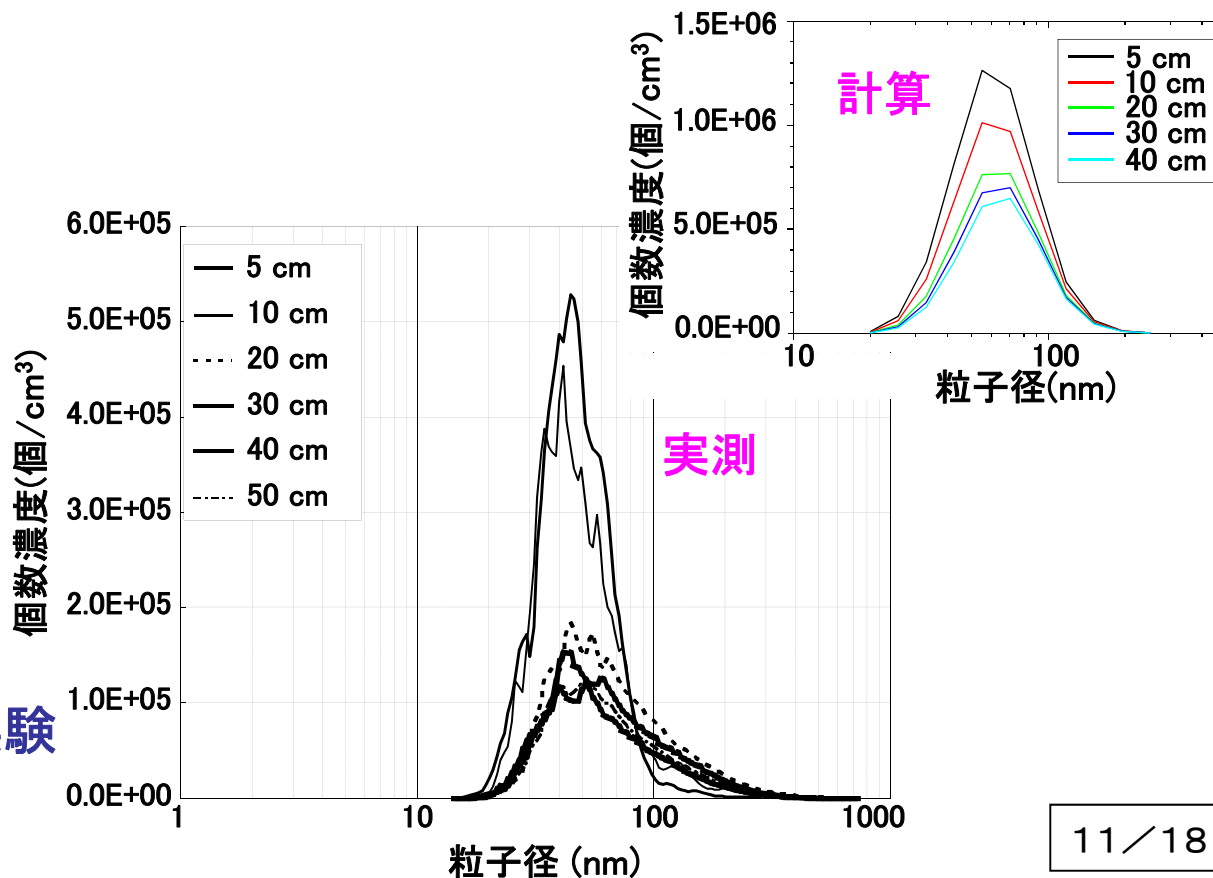
$$\frac{dm_i}{dt} = E_{mi} + \sum_{k=1}^{i-1} K_{ik}N_iN_k m_k - \left(\sum_{k=i+1}^L K_{ik}N_iN_k \right) m_i - Dep$$

N_i : 粒子の個数濃度、 E_{Ni} : 粒子の生成率、 K_{ij} : 粒子の凝集係数、
 m_i : 粒子の重量濃度、 E_{mi} : 重量濃度としての生成率、 Dep : 沈着率



気相フラーレンの挙動観測実験

事業原簿 III-2.11-11~17



(1) 排出シナリオの構築 80%

現場調査

模擬排出試験

CNT応用製品のライフサイクル評価

(2) 環境中挙動モデルの構築 5%

気相フラーレン(C₆₀)の挙動観測実験

凝集・拡散プロセスのモデル化

(3) 暴露評価技術の開発 15%

工業ナノ粒子の多様性や粒径分布を考慮した暴露評価

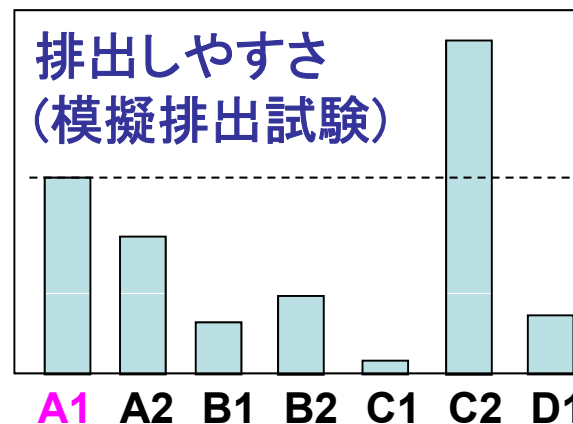
現場調査の結果から推定した作業者のTiO₂暴露濃度

公開

出典	一次粒子径 [nm]	工程	暴露濃度 [mg/m ³]	暴露濃度/許容暴露濃度(PL)
Ichihara <i>et al.</i> (2008, 2009)	<100	袋詰め	18 (PM _{2.5})	30
Berges <i>et al.</i> (2007)	25-100	容器詰め	0.14	0.23
Witschger <i>et al.</i> (2010)	15-25	袋詰め	0.18	0.30
	5-10	袋詰め	0.54	0.90
NEDO (P06041)	15 (材料A1)	表面処理, 濾過	0.016	0.027
		袋詰め	0.95	1.6
	15 (材料A2)	袋詰め	0.072	0.12

吸入性粉じん

許容暴露濃度
OEL=0.6 mg/m³



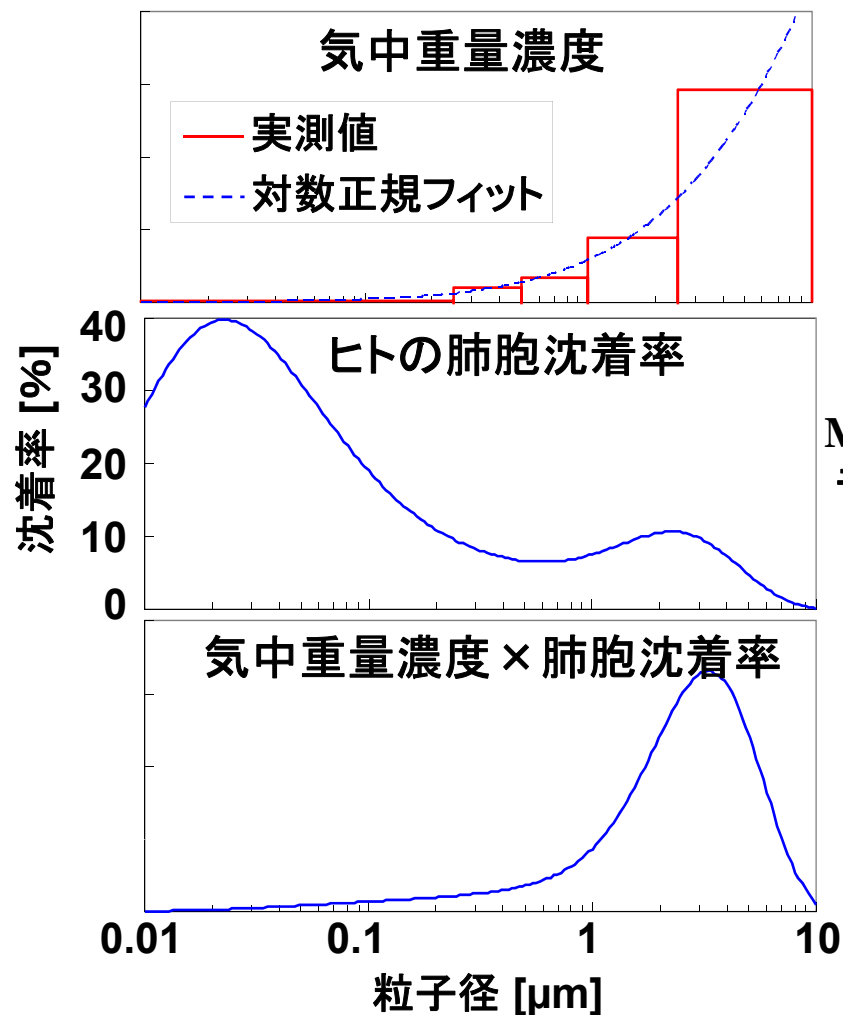
作業現場とラット試験のTiO₂粒径分布の比較

公開

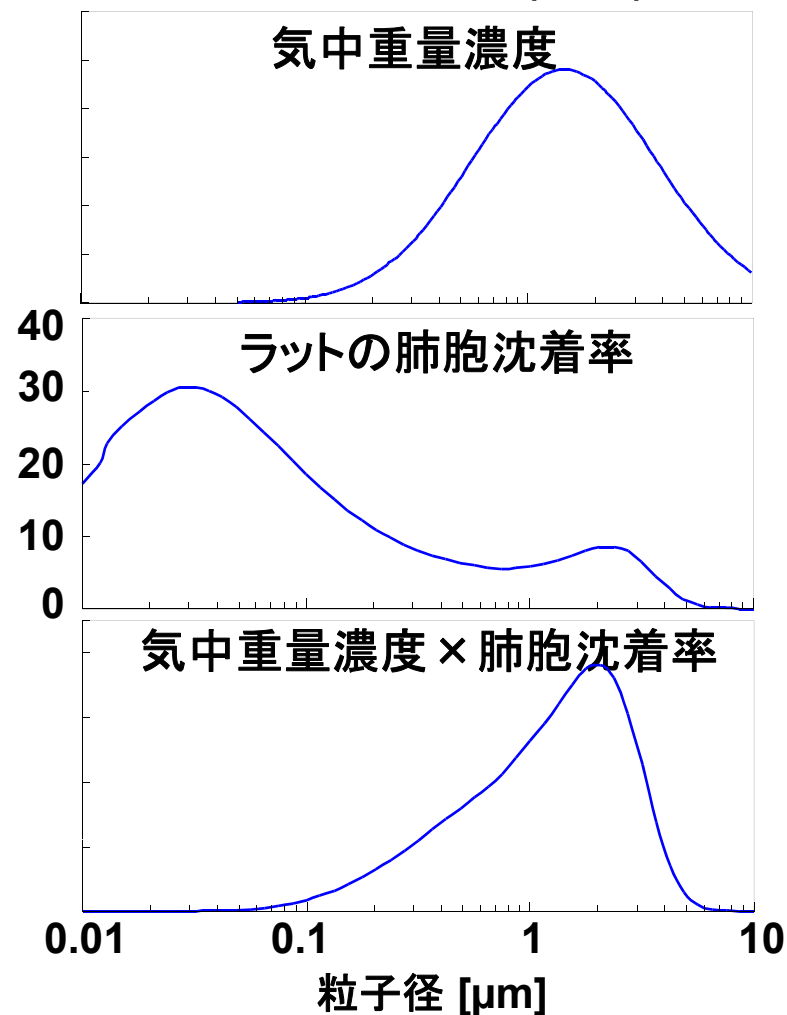
TiO₂ (材料A1) 袋詰め

ラットTiO₂吸入暴露試験

Bermudez et al. (2004)



MPPD2
モデル

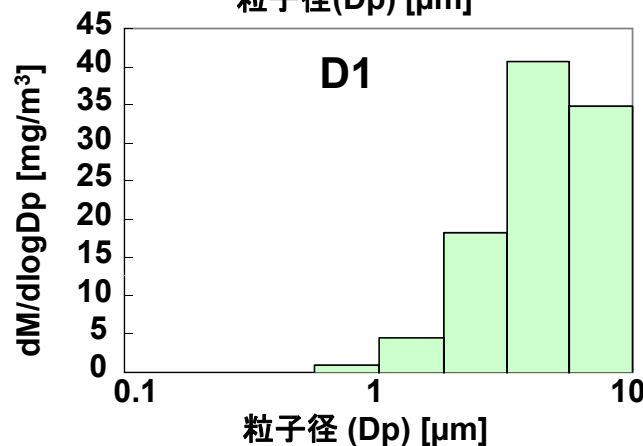
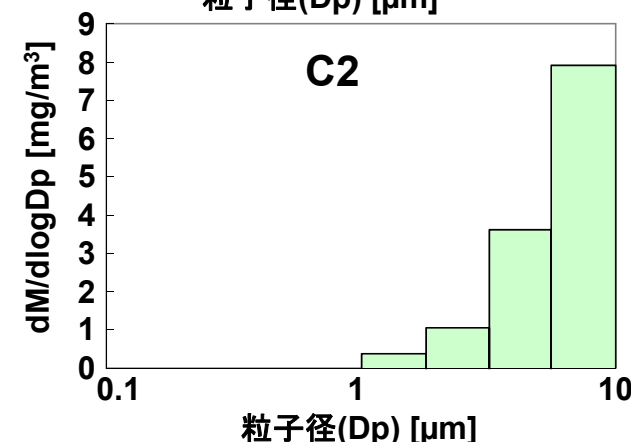
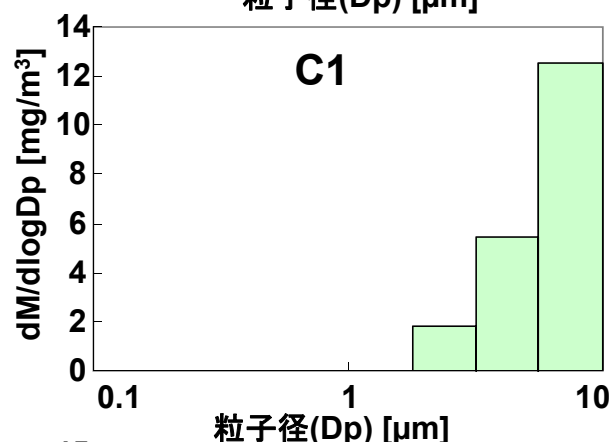
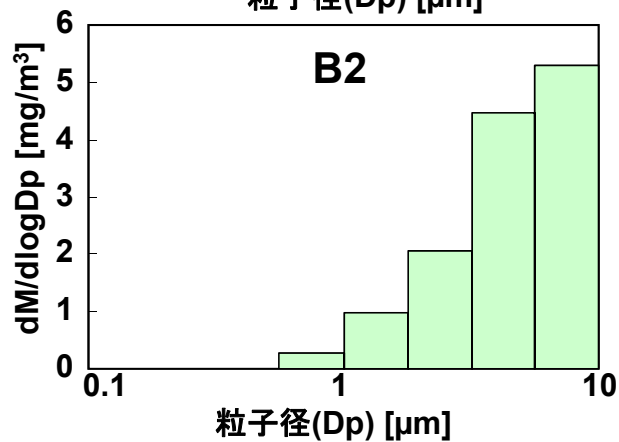
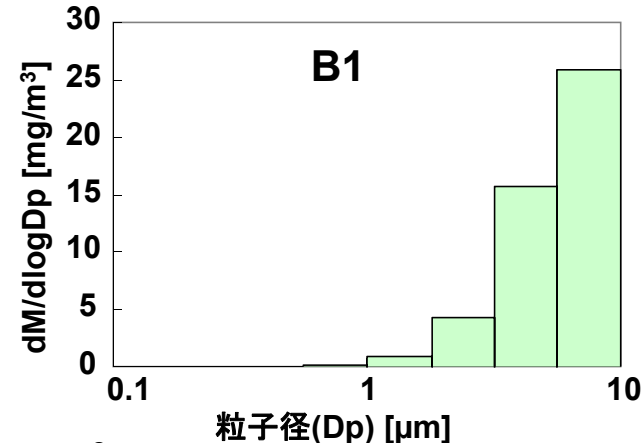
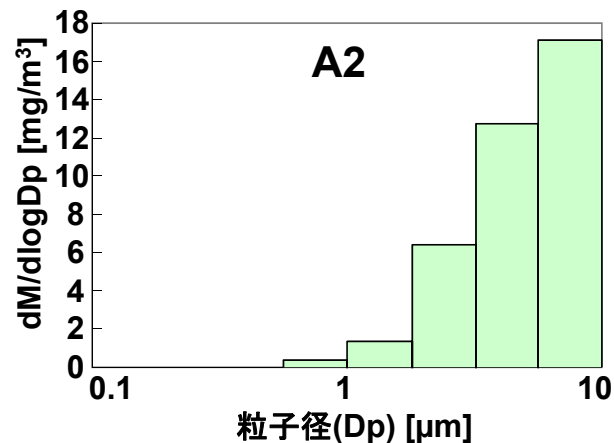
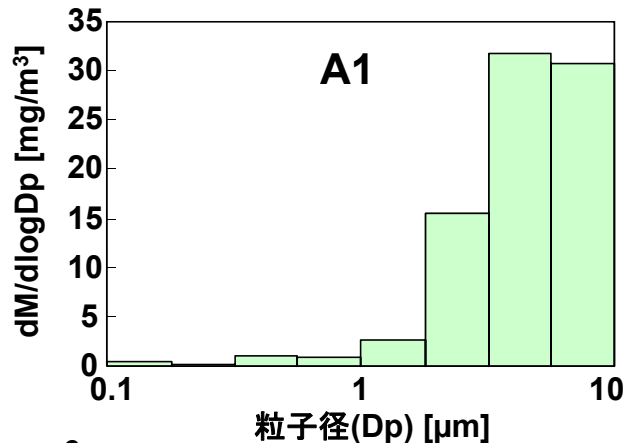


事業原簿
III-2.11-17~26

肺胞に沈着する粒子のサイズは、ヒト作業現場とラット有害性試験で大きく変わらず、ミクロンサイズの凝集粒子の寄与が大きかった。

模擬排出試験の結果: TiO₂重量濃度粒径分布

公開



TiO₂の種類による分布の明確な違いはなかった。

排出・暴露評価書の公開

産総研 安全科学 WEBページ (<http://www.aist-riss.jp/>) より2011年8月12日に公開

第I章 本書の対象や目的

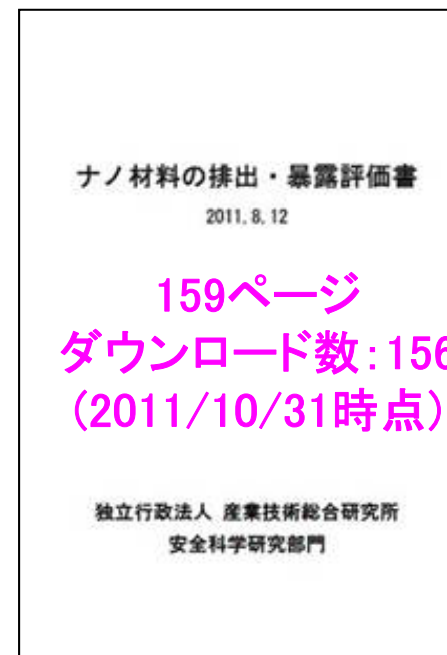
1. はじめに
2. ナノ材料への暴露機会と暴露経路および本書の対象
3. 本書の構成

第II章 ナノ材料粉体の排出・暴露評価: 全体の説明と結果の概要

1. はじめに
2. ナノ材料の計測と尺度
3. 現場調査と模擬排出試験の位置づけ
4. 文献情報
5. プロジェクトで実施した現場調査の概要
6. プロジェクトで実施した模擬排出試験の概要
7. 暴露に関わる要素の整理

第III章 ナノ材料粉体の排出・暴露評価: 材料グループごとの情報

1. はじめに
2. 単層および二層カーボンナノチューブ(SWCNT, DWCNT)
3. 多層カーボンナノチューブ(MWCNT)
4. フラーレン
5. カーボンブラック(CB)
6. 二酸化チタン(TiO_2)
7. 酸化亜鉛(ZnO)
8. シリカ(SiO_2)
9. アルミナ(Al_2O_3)
10. その他のナノ材料



第IV章 CNT応用製品の暴露評価

1. はじめに
2. 電気二重層キャパシタ
3. リチウムイオン電池
4. 自動車

付録A 主なエアロゾル計測器の種類と概要

付録B 作業現場におけるナノ材料の気中計測

付録C 粒径分布の縦軸単位の説明

成果の意義

公開

成 果	意 義
現場調査や模擬排出試験を実施し、 排出・暴露評価書を公開	<ul style="list-style-type: none">・粒径分布を含む現場調査のデータは非常に少なく貴重なデータである。・40種類を超える工業ナノ粒子の粒径別濃度と形態の排出情報は世界的にも今までにない。・現場での適切な暴露管理を促し、暴露抑制対策や計測手法を決定する際の参考となる。
工業ナノ粒子の多様性や粒径分布を考慮した暴露評価の手法開発と実施	<ul style="list-style-type: none">・世界的にも今までにない評価。より詳細なリスク評価が実施可能になる。
模擬排出試験の手法開発	<ul style="list-style-type: none">・より飛散性の低い製品の開発、暴露濃度(サイズ、形態を含む)の予測、必要な暴露抑制対策の決定、計測技術の評価・開発などでの利用が期待される。

「知財財産権等の取得及び標準化の取組」 「成果の普及」

公開

- 国際規格ISO/DIS 12025に模擬排出試験の方法や手順を反映
(ISO/DIS 12025 Nanomaterials - Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols)
- 「排出・暴露評価書」をWEBで一般に公開
- 結果を研究開発項目④の「リスク評価書」(公開)で活用
- 模擬排出試験の結果の利用
 - ・OECDの工業ナノ材料作業部会スポンサーシッププログラム
 - ・経済産業省のナノマテリアル情報収集・発信プログラム
- 現場調査の結果の利用
 - ・日本粉体工業技術協会(APPIE)のナノ安全ガイドライン
- 講演や説明会等
 - ・NEDO主催国際シンポジウム(東京2011/9)
 - ・ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)での産業界説明(2011/8)
 - ・関係省庁説明会(2011/9) etc.