

CNF及び応用製品の排出・暴露評価

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域 安全科学研究部門

小倉 勇

プロジェクトのテーマ構成

1) CNFの分析及び有害性試験手法の開発

1)-1 CNFの検出・定量手法の開発

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発

1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発

2) CNFの排出・暴露評価手法の開発

2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積

(大王製紙、産総研)

2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

(産総研)

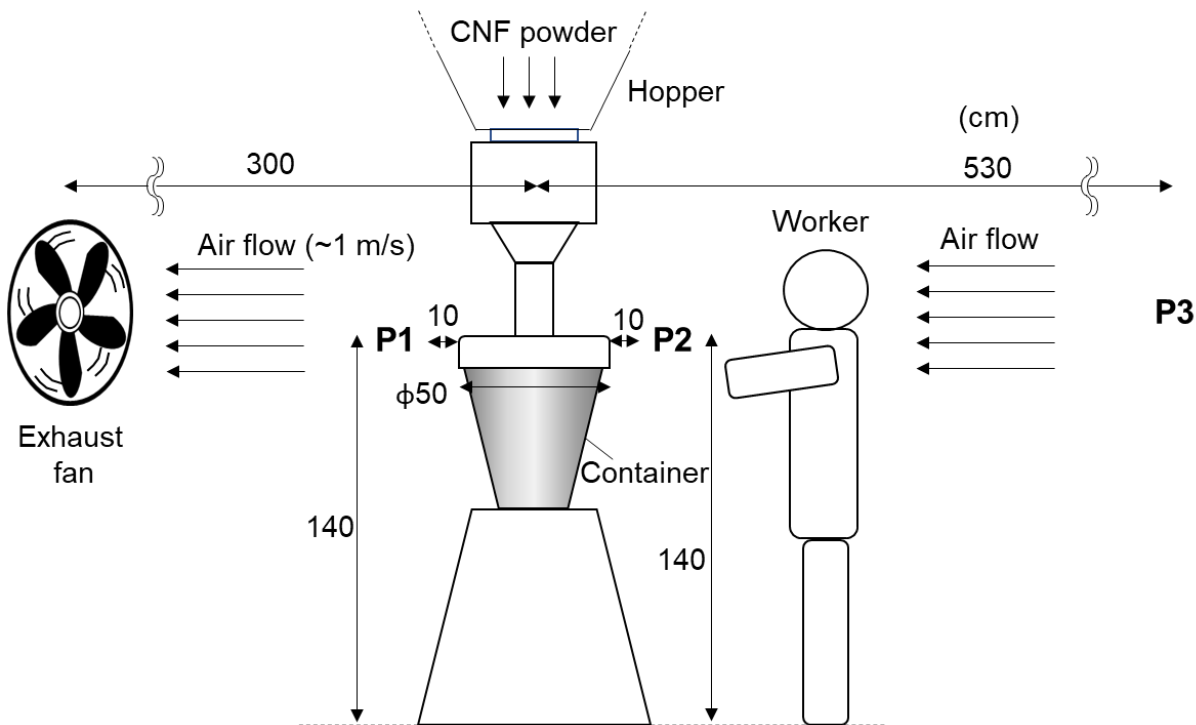
※ 個別テーマは、CNFを扱う事業者のニーズを踏まえて設定した。

CNF及び応用製品の排出・暴露評価

- 作業環境調査：CNF粉体の製造施設
- 作業環境調査：CNF複合材の製造施設
- 模擬排出試験：CNF乾燥粉体の移し替え
- 模擬排出試験：CNF複合材の切削・摩耗
- 生分解性試験

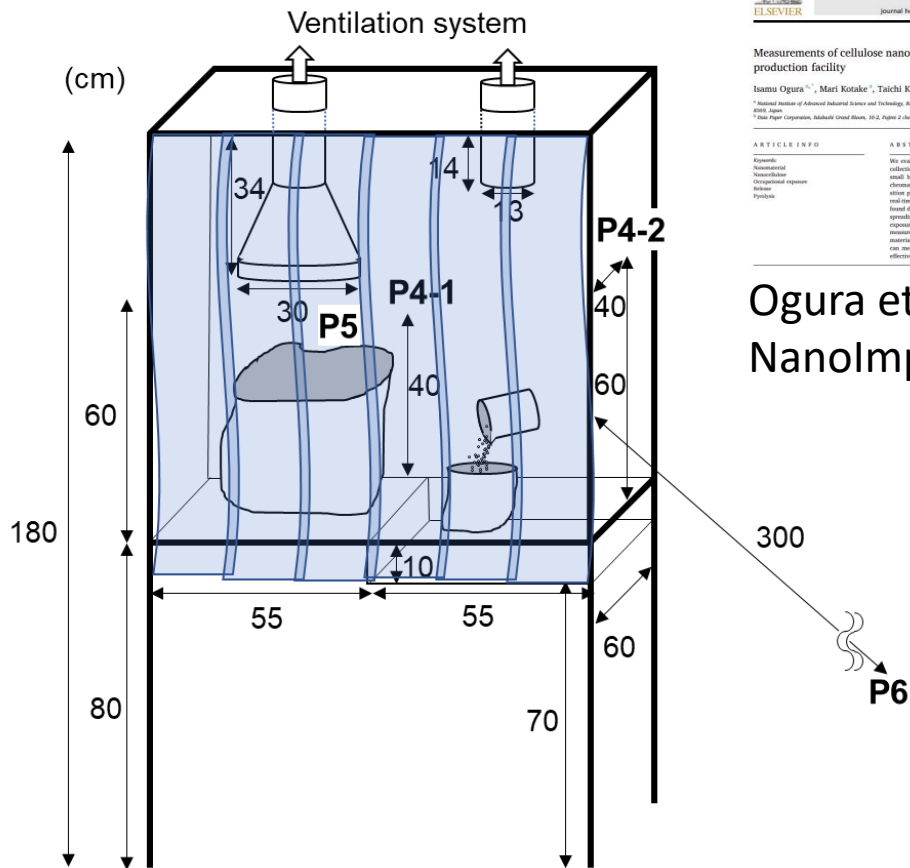
CNF粉体の製造施設における排出・暴露評価

CNF粉体の回収

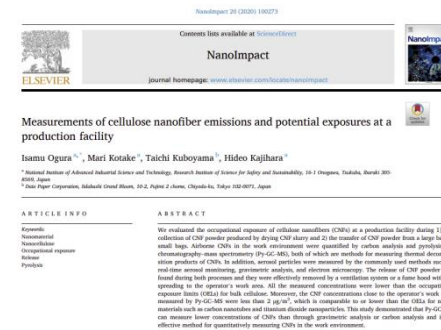


- P1：回収コンテナの近傍(風下)
- P2：回収コンテナの近傍(風上、作業者が実際に作業する場所)
- P3：対照地点(離れた場所)

CNF粉体の小分け



- P4-1、4-2：ドラフト内側
- P5：ドラフト前面の外側(作業者が実際に作業する場所)
- P6：対照地点(離れた場所)



Ogura et al. (2020)
NanolImpact 10:100273

CNF粉体の製造施設における排出・暴露評価

測定項目

1) エアロゾル計測器

光散乱式粒子計数器、凝縮粒子計数器、粉塵計

2) フィルター捕集

重量分析
炭素分析
熱分解GC-MS
SEM観察



CNF粉体の製造施設における排出・暴露評価

吸入性粉塵*の濃度

*吸入性粉塵：サイクロンにより粗大粒子をカットして捕集(4 μm粒子が50%カット)

	測定場所	重量分析	炭素分析	熱分解GC-MS
		粒子濃度 [μg/m ³]	CNF相当濃度 [μg/m ³]	CNF相当濃度 [μg/m ³]
CNF粉体の回収	P1:コンテナ近傍(風下)	140	180	180
	P2:コンテナ近傍(風上)	(8.2)	(9.1)	<0.9
	P3:対照地点	(15)	(7.6)	<0.9
CNF粉体の小分け	P4-1:ドラフト内側	310	230	270
	P5:ドラフト外側	(35)	25	<1.7
	P6:対照地点	(30)	(14)	<1.6

< : 検出限界未満、括弧の値 : 定量下限未満

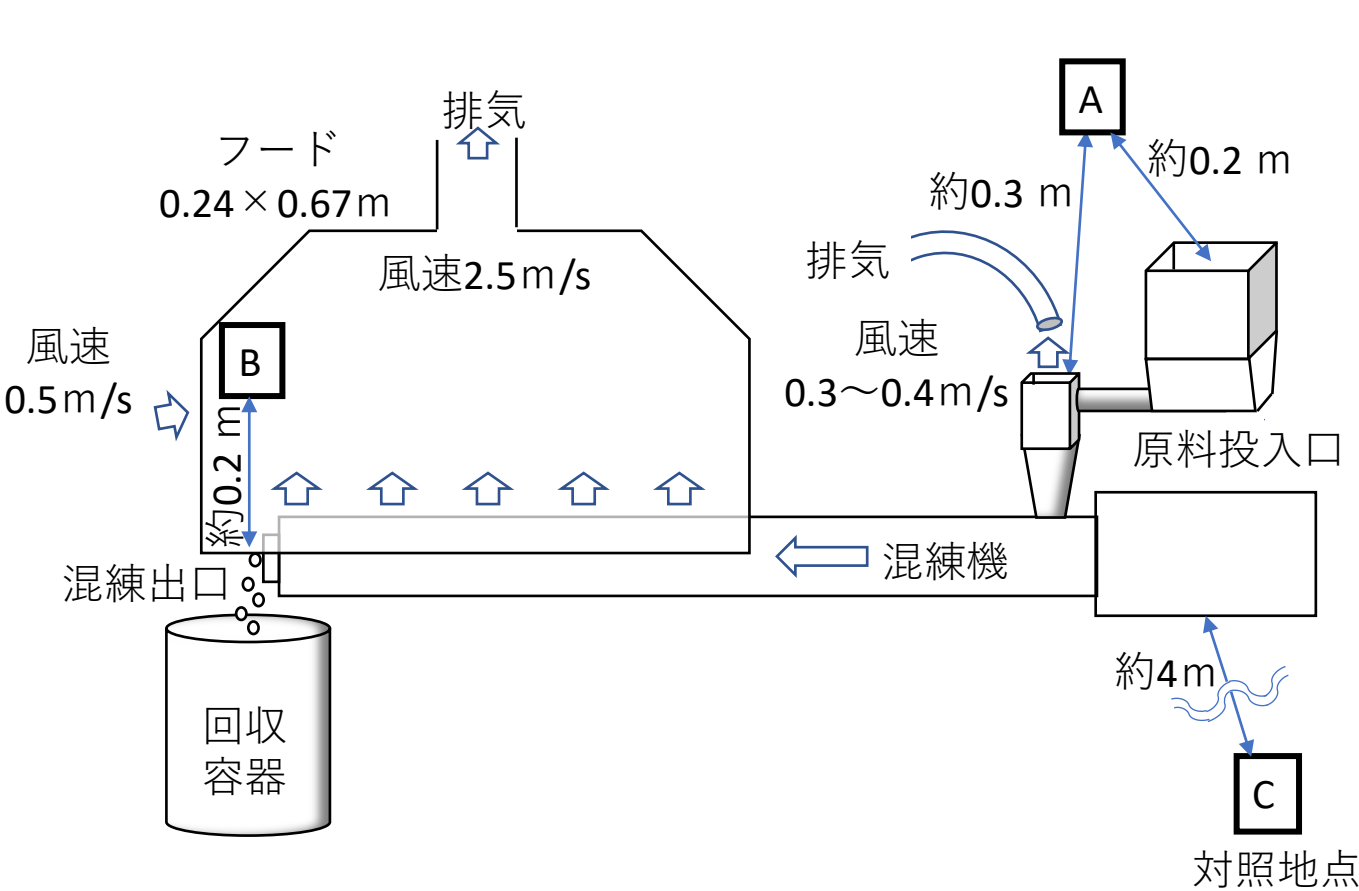
CNF粉体の回収時ではP1:コンテナ近傍(風下)において、CNF粉体の小分け時ではP4-1:ドラフト内側において、濃度は高かったが、作業者のいるP2及びP5の濃度は、対照地点であるP3及びP6と大きく変わらなかった。→通常の粉塵対策が有効

CNF及び応用製品の排出・暴露評価

- 作業環境調査：CNF粉体の製造施設
- 作業環境調査：**CNF複合材の製造施設**
- 模擬排出試験：CNF乾燥粉体の移し替え
- 模擬排出試験：CNF複合材の切削・摩耗
- 生分解性試験

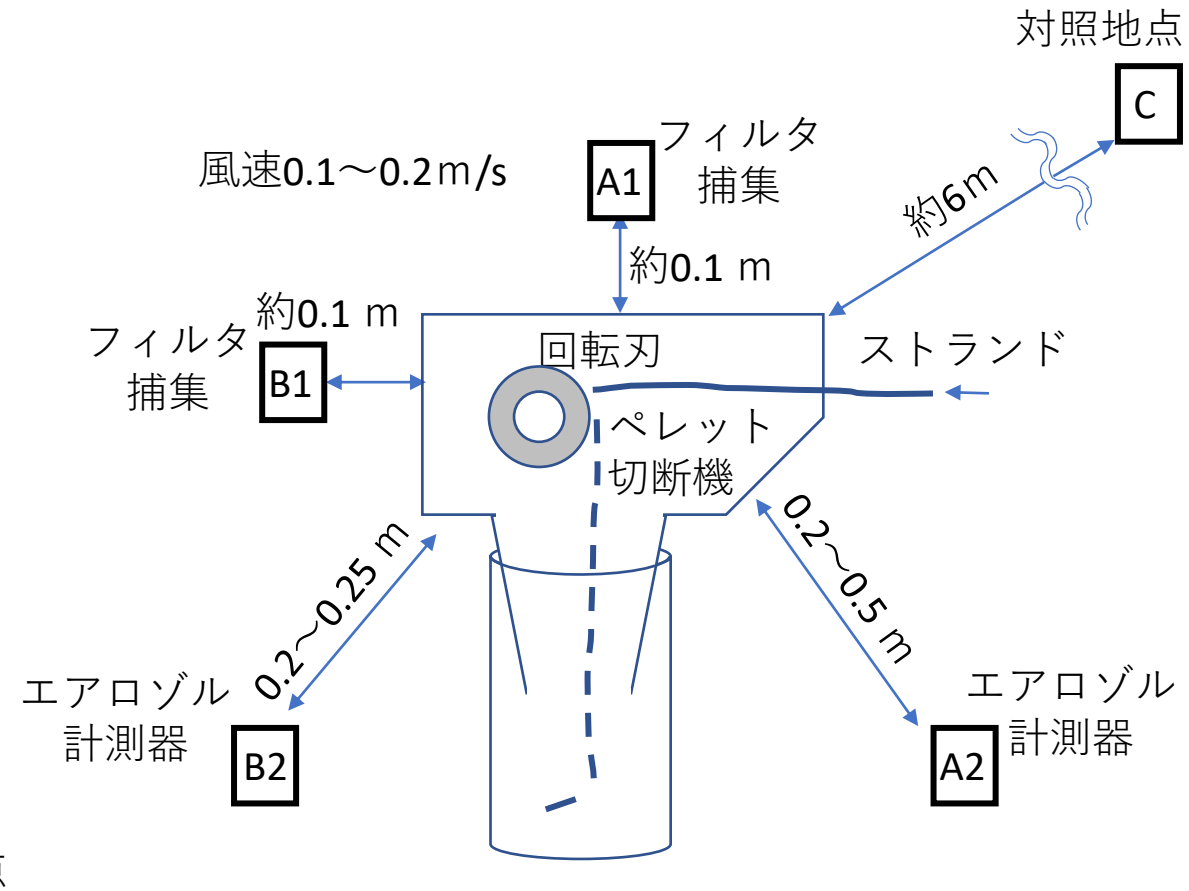
CNF複合材の製造施設における排出・暴露評価

CNF複合材の混練



A~Cは測定地点

CNF複合材のペレット化



A1~Cは測定地点

CNF複合材の製造施設における排出・暴露評価

吸入性粉塵*の濃度

*吸入性粉塵：サイクロンにより粗大粒子をカットして捕集(4 μm粒子が50%カット)

いずれの工程においても、装置近傍と対照地点で大きな差はなかった。CNFの有無による違いも明確でなかった。

	測定場所	重量分析	炭素分析	熱分解GC-MS
		粒子濃度 [μg/m ³]	炭素濃度 [μg/m ³]	セルロース相当濃度 [μg/m ³]
混練 PA6	投入口近傍：A	(7.6)	4.6	3.5
	混練出口近傍：B	(8.3)	4.5	2.4
	対照：C	(4.4)	(3.4)	<0.7
混練 PA6/CNF	投入口近傍：A	(9.0)	4.5	3.0
	混練出口近傍：B	(7.2)	4.0	2.6
	対照：C	(8.0)	(3.5)	(2.0)
ペレット化 PA6	切断機近傍：A1	<2.3	(5.4)	8.0
	切断機近傍：B1	<1.5	(7.0)	(3.2)
	対照：C	<5.7	(4.3)	(2.1)
ペレット化 PA6/CNF	切断機近傍：A1	<7.4	(5.9)	4.3
	切断機近傍：B1	<7.6	(4.4)	4.2
	対照：C	(9.0)	(4.9)	9.5

<：検出限界未満、括弧の値：定量下限未満

CNF及び応用製品の排出・暴露評価

- 作業環境調査：CNF粉体の製造施設
- 作業環境調査：CNF複合材の製造施設
- 模擬排出試験：CNF乾燥粉体の移し替え**
- 模擬排出試験：CNF複合材の切削・摩耗
- 生分解性試験

CNF粉体の移し替え試験

概要

CNF乾燥粉体のハンドリングの模擬として、
 「CNF乾燥粉体の移し替え(粉体の落下、注ぎ込み)」の模擬を実施
 関連するプロセス：袋詰め、小分け、分取、投入、混合

目的

CNFの飛散性(量、サイズ、形態)の把握
 CNFのタイプによる飛散性の違いの把握
 飛散CNFの計測手法の検討

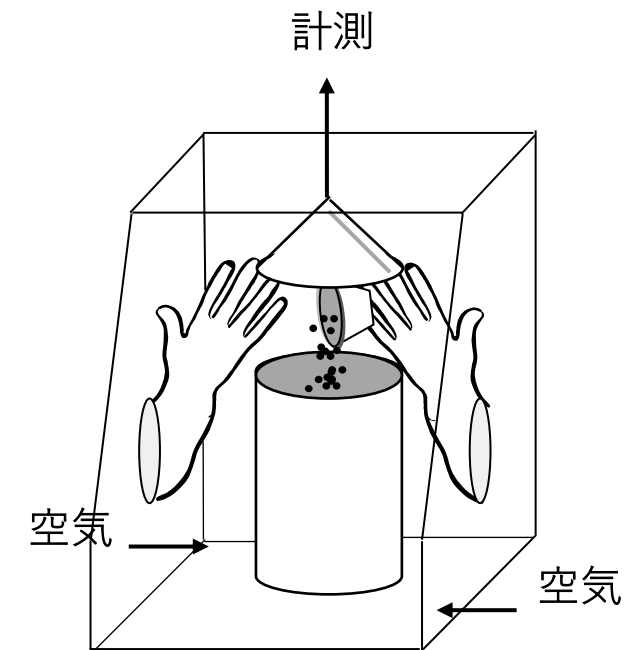
試験手順

30 or 100 cm³の乾燥粉体を

①落下 (小→大)

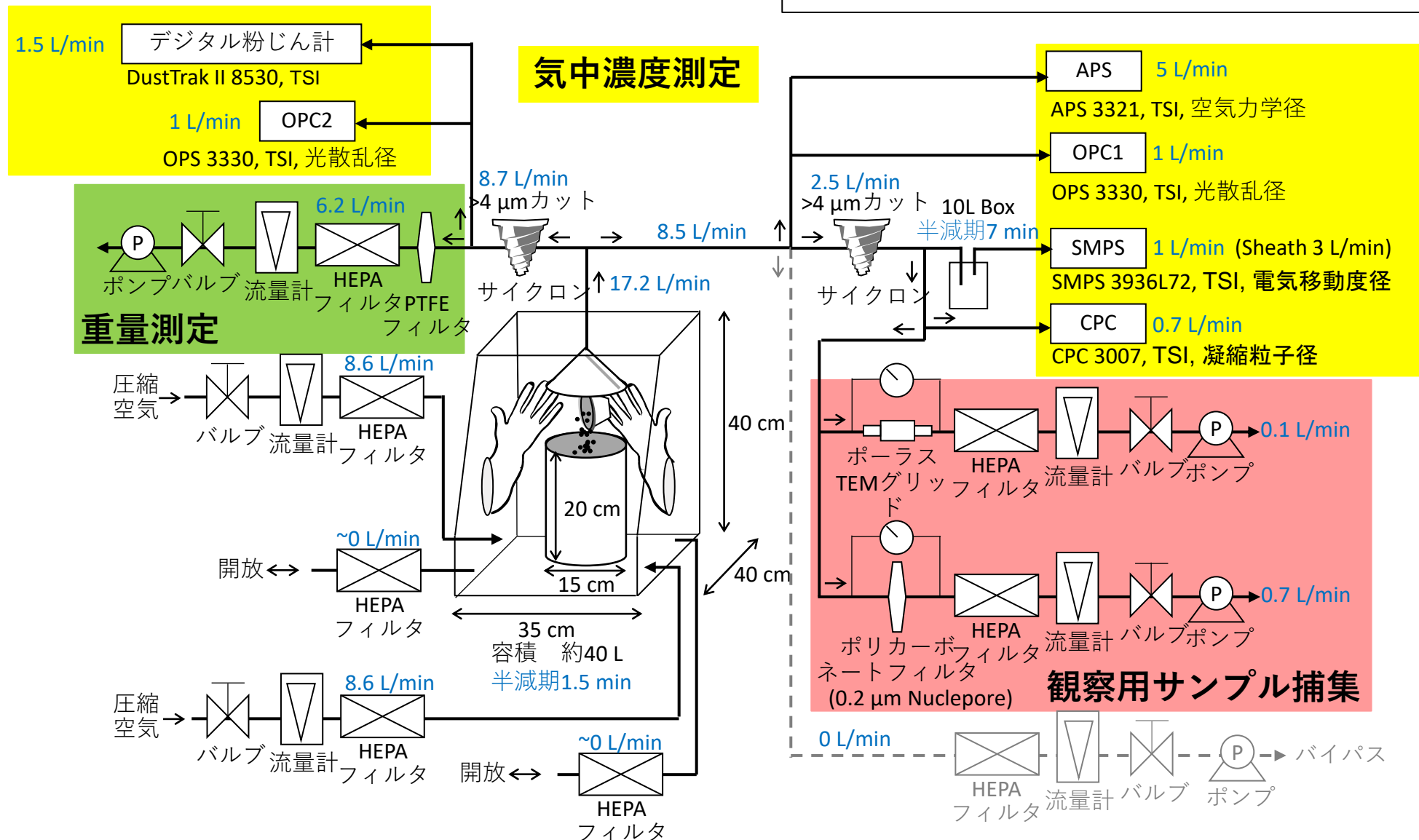
②注ぎ込み (大→小)

5分毎に移し替えを繰り返す(①⇔②)×3セット



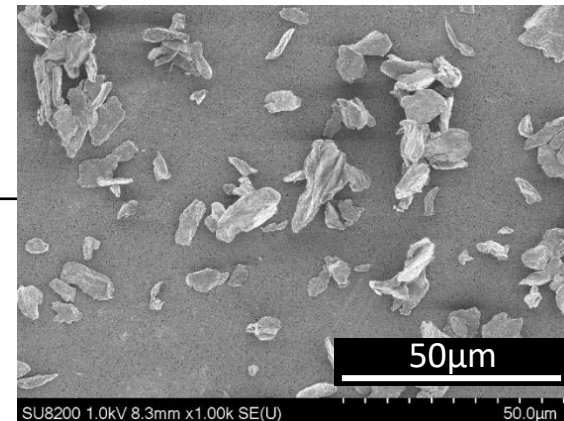
CNF粉体の移し替え試験

APS: Aerodynamic Particle Sizer 空気力学的粒径分布測定器
 OPC: Optical Particle Counter 光散乱式粒子計数器
 SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer 走査型移動度粒径分布測定器
 CPC: Condensation Particle Counter 凝縮粒子計数器

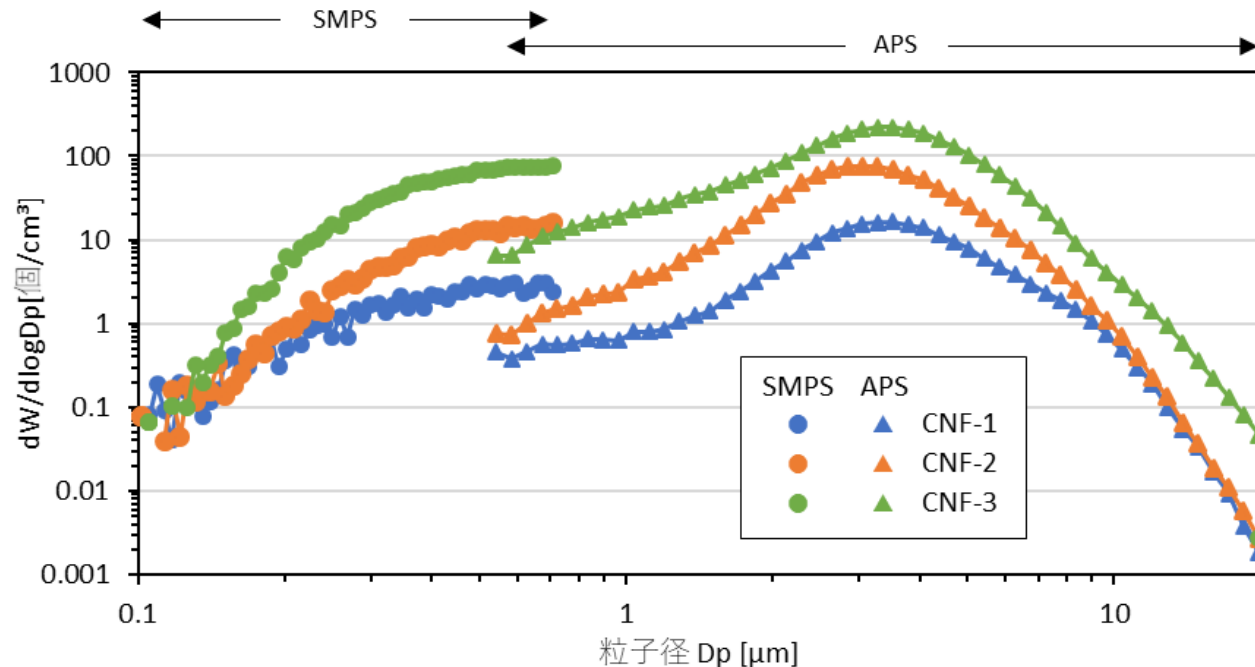
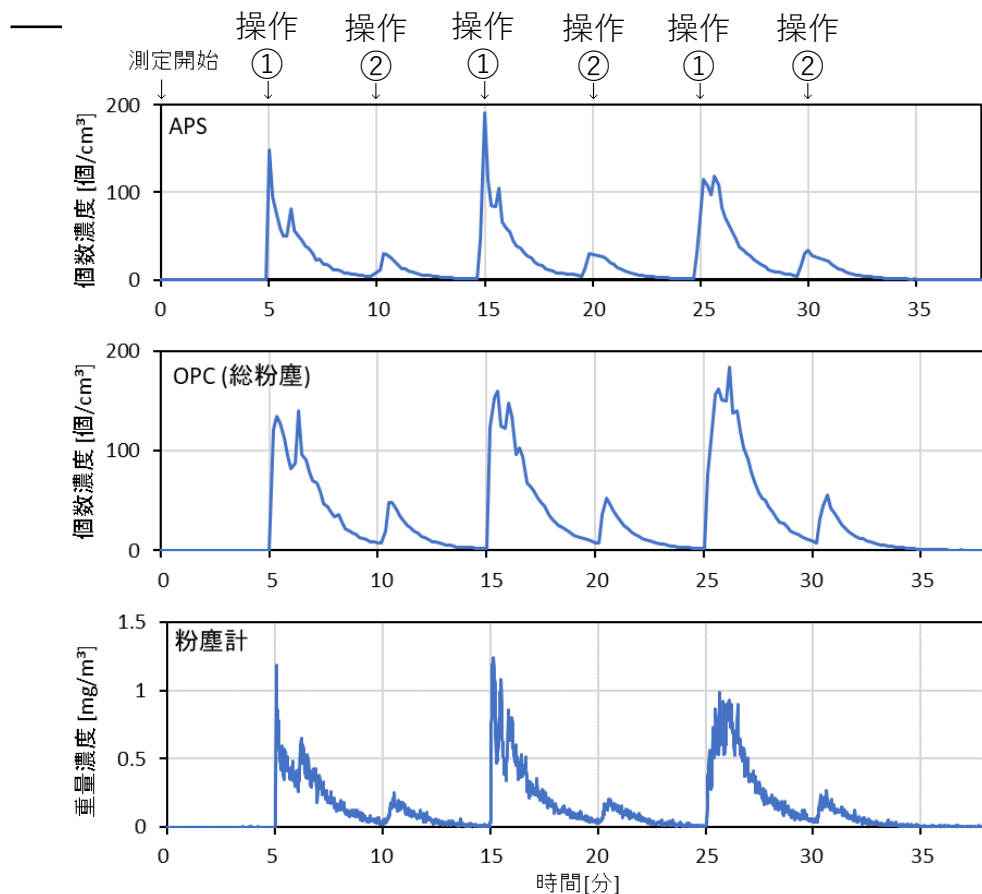


CNF粉体の移し替え試験

対象：機械解繊CNF



試料名	平均粒径 [μm]
CNF-1	およそ500
CNF-2	およそ100
CNF-3	およそ10



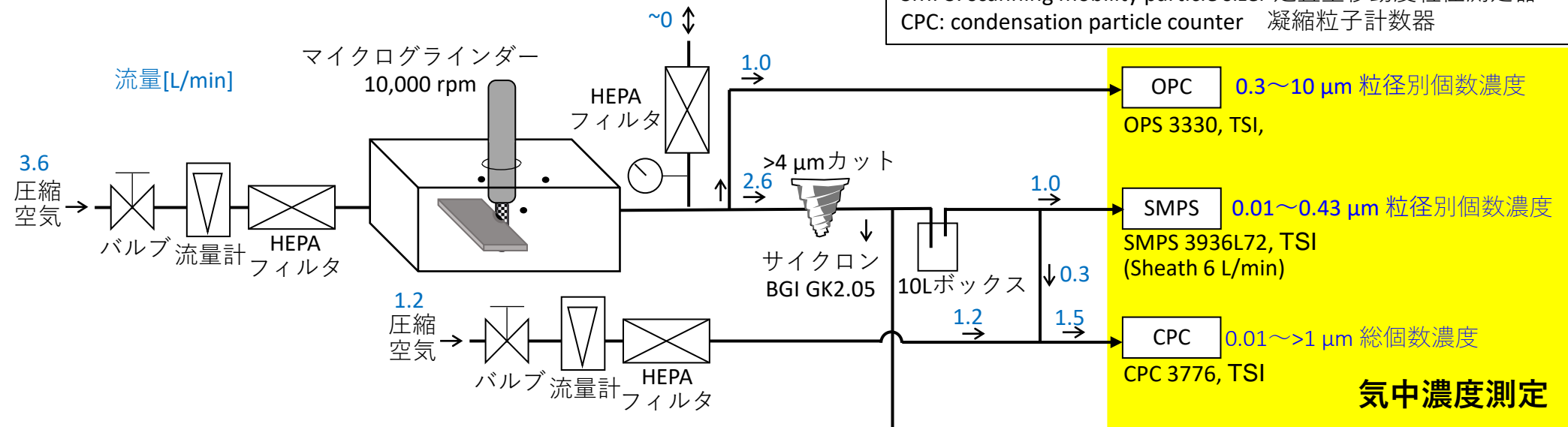
各種エアロゾル計測器により飛散したCNF粒子が検出できることを確認した。CNF乾燥粉体の移し替えにより飛散した粒子は、およそ0.1~10 μmの大きさの凝集粒子であった。飛散したCNF乾燥粉体は、棒状のもの、扁平状のものなど、不均一な形をしていた。

CNF及び応用製品の排出・暴露評価

- 作業環境調査：CNF粉体の製造施設
- 作業環境調査：CNF複合材の製造施設
- 模擬排出試験：CNF乾燥粉体の移し替え
- 模擬排出試験：CNF複合材の切削・摩耗**
- 生分解性試験

CNF複合材の切削・摩耗試験

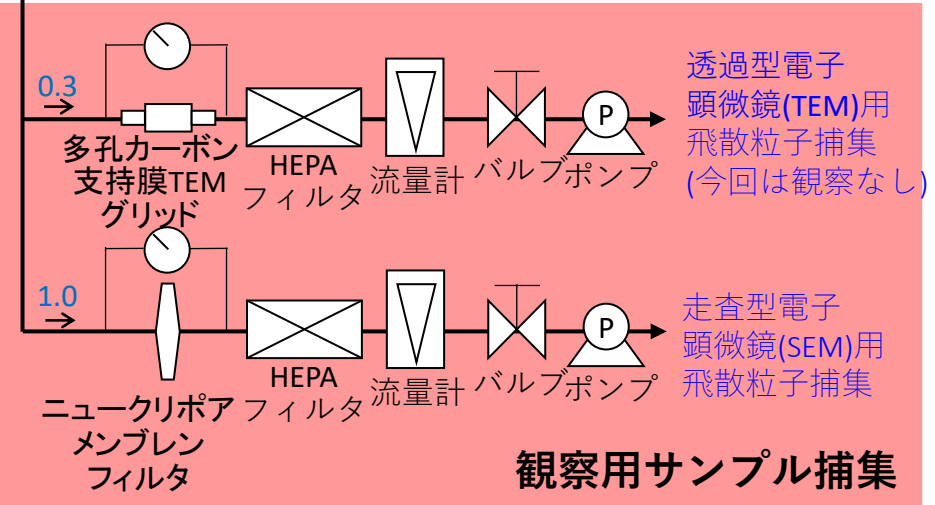
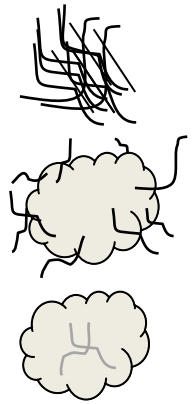
OPC: optical particle counter 光散乱式粒子計数器
 SMPS: scanning mobility particle size 走査型移動度粒径測定器
 CPC: condensation particle counter 凝縮粒子計数器



超硬カッター
 刃径：6.3 mm
 刃長：13 mm



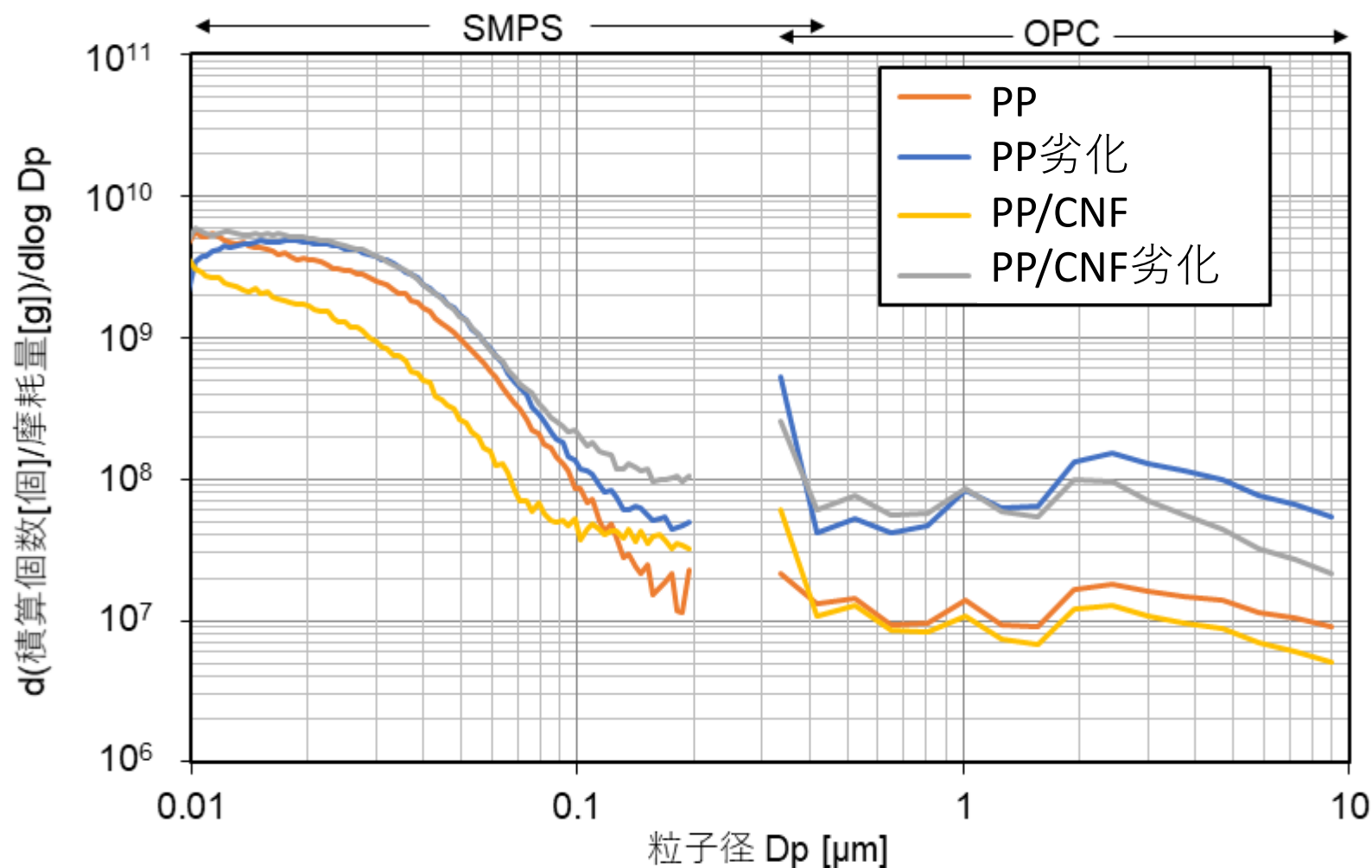
ワイヤーサンダー
 サイズ：Φ25×7 mm
 毛材：スチール(0.15 mm)



CNF複合材の切削・摩耗試験

エアロゾル計測器

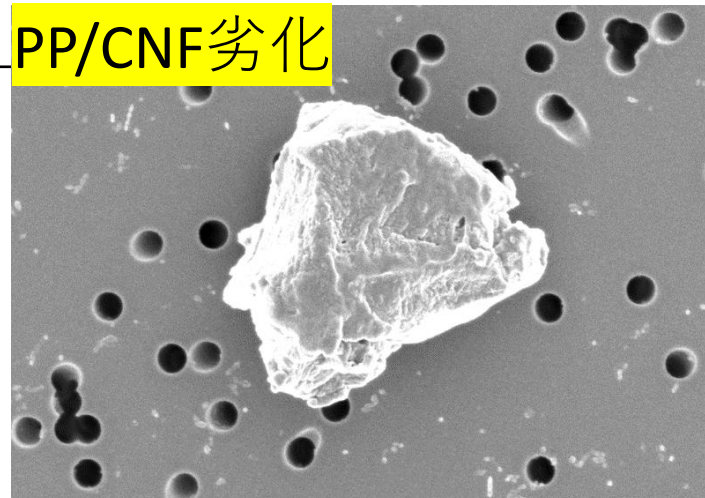
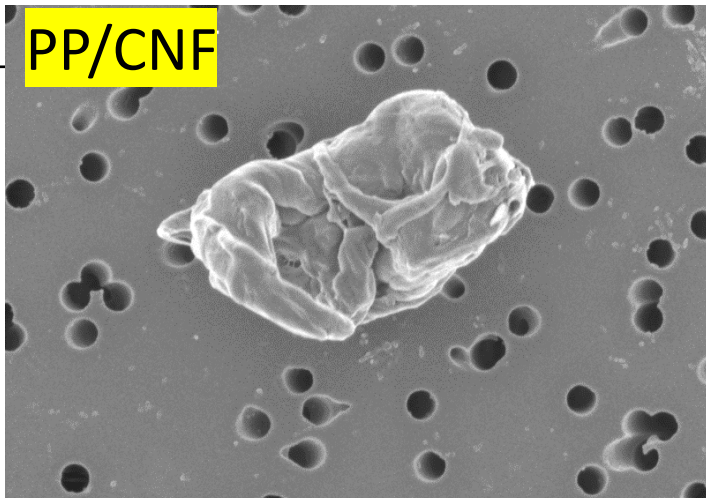
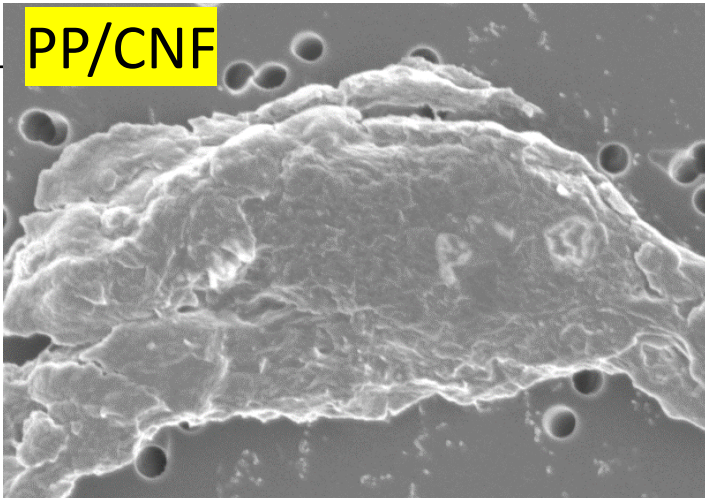
CNF複合材の切削や摩耗時の飛散粒子の粒径分布の形は、CNF含有の有無でほとんど変わらなかった。



産総研 CNF複合材の切削・摩耗時の飛散粒子

切削試験

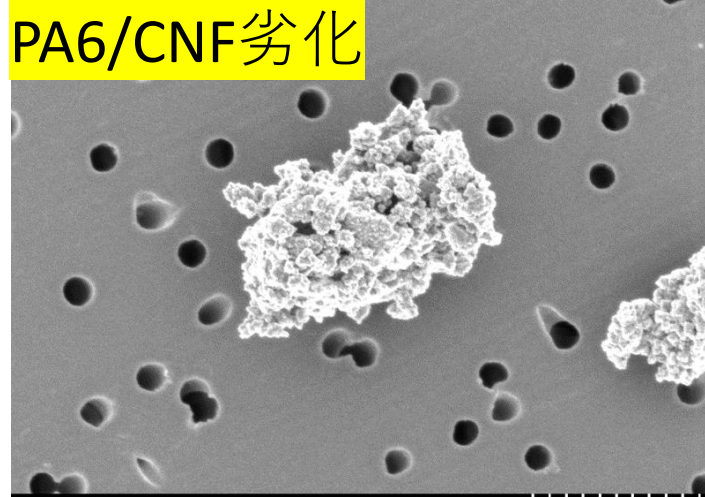
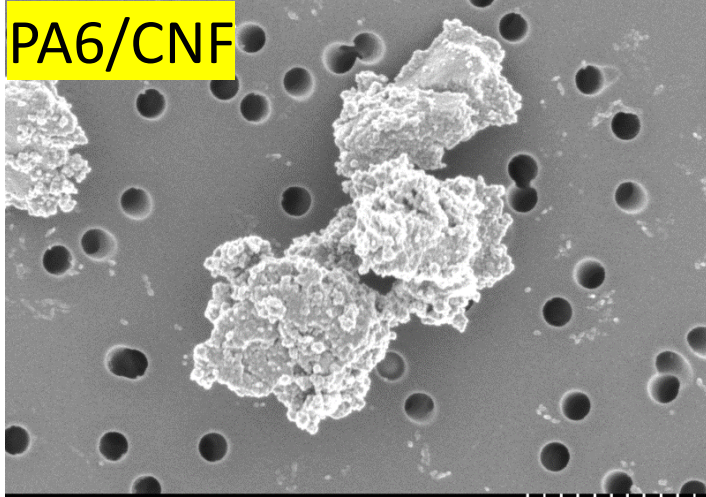
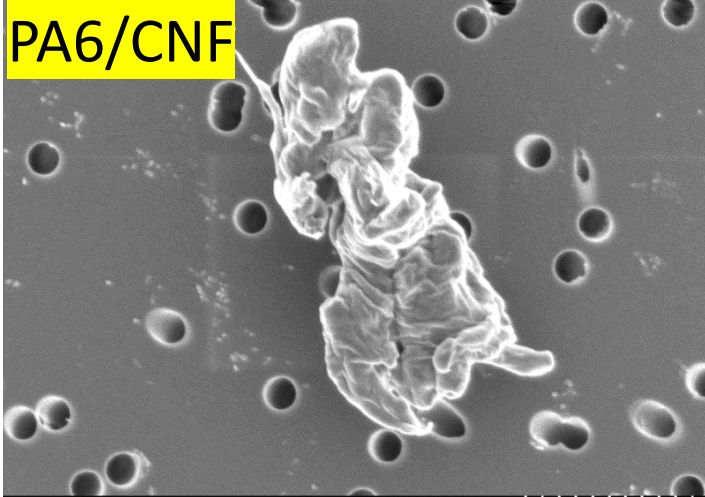
摩耗試験



SU8200 1.0kV 8.7mm x30.0k SE(U) 1.00μm

SU8200 1.0kV 8.8mm x30.0k SE(U) 1.00μm

SU8200 1.0kV 8.4mm x30.0k SE(U) 1.00μm



SU8200 1.0kV 8.7mm x30.0k SE(U) 1.00μm

SU8200 1.0kV 8.8mm x30.0k SE(U) 1.00μm

SU8200 1.0kV 8.5mm x30.0k SE(U) 1.00μm

飛散粒子の形態観察では、CNFと思われる繊維状の粒子は観察されず、飛散粒子のほとんどは、樹脂そのものの塊、または樹脂とCNFの混合物の塊と考えられた。

CNF及び応用製品の排出・暴露評価

- 作業環境調査：CNF粉体の製造施設
- 作業環境調査：CNF複合材の製造施設
- 模擬排出試験：CNF乾燥粉体の移し替え
- 模擬排出試験：CNF複合材の切削・摩耗
- 生分解性試験

各種CNFの生分解性試験

OECD301C法/28日試験

試料	結果
TEMPO酸化CNF	易生分解性(60%以上)
リン酸エステル化CNF	易生分解性(60%以上)
機械解繊CNF	易生分解性(60%以上)
アセチル化CNF* (アセチル化度：0.69)	易生分解性(60%以上)

*京都プロセスにより製造されるリグノCNF複合材の原材料
(プラスチック補強材：表面にリグニンを残したCNF)

- 4種のCNFは良分解性を示した。
- CNFは、一般環境に放出された後、速やかに生分解することが示唆された。

アセチル化CNFの海水中生分解性試験

OECD306改法、60日試験

アセチル化CNFは、プラスチック補強材として使用されるため、海水中での生分解が重要

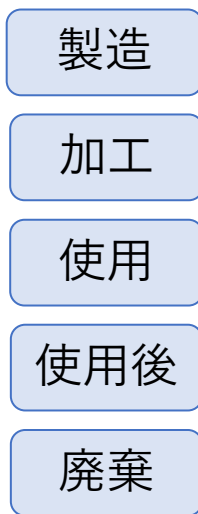
試料	生分解度
アセチル化CNF (DS : 0.40)	易生分解性(60%以上)
アセチル化CNF (DS : 0.84)	易生分解性(60%以上)

アセチル化度 (DS) を変えた2試料ともに「海洋での生分解性のポテンシャルあり」と結論

CNF及びその応用製品の排出・暴露評価事例集



ライフサイクル



第2章	既往研究の紹介
第3章	CNF粉体及び分散液の排出・暴露 模擬試験
第4章	CNF複合材の製造・加工・摩耗・劣化時の排出・暴露 現場調査、模擬試験
第5章	CNF応用製品のライフサイクルにおける排出・暴露 シナリオ予測
第6章	環境排出後の分解 生分解試験
第7章	まとめ
付録I	エアロゾル計測器の概要や原理
付録II	ナノ材料及びその他粉塵の作業環境における許容濃度
付録III	CNF及び関連材料をとりまく国際規制状況

2020年3月26日 産総研安全科学研究部門WEBサイトより無償公開

<https://www.aist-riss.jp/assessment/45276/>



事例研究へのご協力のお願い

CNFの排出・暴露でご心配なことはございませんか？

作業環境計測

- ・ CNFの飛散や漏れはあるか？
- ・ 排出・暴露管理は適切か？
- ・ どのように計測をすればよいか？

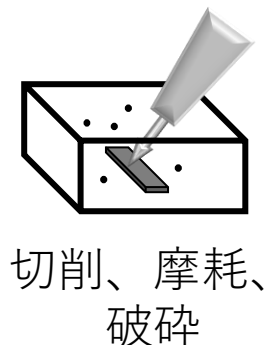
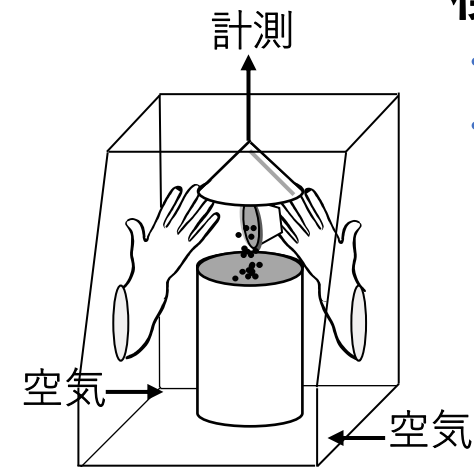
模擬試験

- ・ 飛散CNFの発生量、サイズ、形態？
- ・ 複合材の加工や使用時にCNFの脱離や排出は起こりうるか？

- ・ 飛散CNFの発生量やサイズが分かることで、適切な排出・暴露管理対策(マスク、フィルター、局所排気、排気処理...)の選択が可能になる。また、飛散しにくいCNFの開発につながる。
- ・ 飛散CNFの形態を知ることで、他の材料との比較ができる。
- ・ 有効な計測手法が分かることで、現場の管理が可能になる。
- ・ 評価結果を公表することで、安全性をアピールできる。

作業環境計測の実施や模擬試験のサンプル(乾燥粉体、複合材料、その他)の提供にご協力いただける企業を募集しております。また、現場で困っていることなどをお聞かせいただければ幸いです。

連絡先：
産総研 小倉
i-ogura@aist.go.jp



謝辞

ご清聴ありがとうございました

本発表は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／CNF安全性評価手法の開発」（P13006）によるものです。本研究の関係者に深く感謝申し上げます。