

ナノマテリアルの飛散状態と曝露評価 —カーボンナノチューブとカーボンブラックについて—†

小野 真理子*1 山田 丸*2

カーボンナノチューブ(CNT)とカーボンブラックは、樹脂に電気的特性を与える目的で使用されている。いずれも一次粒子が 100 nm 以下のナノマテリアルであり、吸入による有害性が懸念される。そのため、曝露対策や曝露測定が必要であり、その飛散状態の知見を得ることは重要である。本研究では、模擬的に発生した CNT やカーボンブラックのエアロゾルを衝突型の多段インパクターで捕集して、飛散粒子の質量粒径分布と走査型電子顕微鏡観察による形態の情報を得た。CNT とカーボンブラックはともに凝集粒子として飛散することが多いが、本研究により、CNT の種類によっては単独の短い繊維が微小粒子として飛散すること、造粒したカーボンブラックからは衝突によってナノサイズの粒子が発生することを観測した。凝集粒子を多段インパクターで捕集する際の留意点を明らかにし、以前提案した CNT やカーボンブラックの定量法の妥当性を確認した。

キーワード: カーボンナノチューブ, Carbon nanotubes, CNT, SEM, シュタスカスケードインパクター, カーボンブラック

1 はじめに

粒子径がミクロンサイズよりも小さい粒子の有害性については、ディーゼルエンジンからの排出粒子やタバコの煙、溶接ヒュームに起因とするものなどが知られている。21 世紀に入ってから、これらのような副生物としての粒子以外に、新たに市場に導入されたナノマテリアルによる作業環境曝露が注目されてきた。ナノマテリアルは過去に有害とされた微小粒子と同程度の粒径を持つものが多く、ナノマテリアルの主成分の物質は有害性が低くても、不溶性で微小粒子であるがゆえに異なる有害性が発現することが示されてきた¹⁾。また、カーボンナノチューブ (CNT) のように繊維状のナノマテリアルでは、石綿と同様の有害性が懸念されている。日本で開発された CNT である MWNT-7 については、国内外の研究者により有害性試験が多数実施された。その結果、国際がん研究機関は MWNT-7 をグループ 2B(ヒトに対する発がん性の疑いがある)に分類した²⁾。日本バイオアッセイ研究センターが実施した長期吸入曝露試験結果³⁾を受けて、厚生労働省は 2016 年 3 月に MWNT-7 をがん原性物質に指定した⁴⁾。

凝集力の強い微小粒子は実環境において単独で存在することは少なく、凝集体として存在することが多い。そのような状態の粒子は、Nano-Objects and their Aggregates and Agglomerates (NOAA: ナノ物体とその凝集体)として国際標準化機構(ISO)の規格で定義されて

いる。ISO ではナノマテリアルや炭素系ナノ物体の用語の定義に関連する TS が出版されている^{5,7)}。

ナノマテリアルについては特別に作業環境測定を行う根拠となる規制はなく、リスクアセスメントについても努力義務である。平成 21 年度に「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」という通達⁸⁾が発出された。この中には「作業環境中のナノマテリアル等の濃度の把握」という項目があり、発生源の濃度把握や曝露評価を行うことが求められている。ここでのナノマテリアル等は NOAA を指していると解釈される。

NOAA の適切な曝露評価のためには、曝露指標 (粒子の個数、表面積、体積、質量の濃度など) と有害性との関係を考慮して、適切な指標について精度良く測定する必要がある。例えば、有害性との相関性が質量濃度に比べて表面積濃度の方が良い場合には、表面積濃度を精度良く測定することが有効であると提案されている⁹⁾。実際には、質量濃度を測定したうえで凝集体の存在や形状を明らかにすることが、曝露の状況を把握するために必要となるため、成分分析や電子顕微鏡観察を同時に行うことが必要になる。欧州では NOAA の曝露評価について、EN 17058¹⁰⁾ が提案されている。

CNT の様な繊維状のものについては、個数濃度測定の正確性や、他の炭素系微小粒子、例えばカーボンブラックやディーゼル排出粒子との分別定量などが課題とされている。当研究所では以前より CNT の炭素分析による定量法を提案¹⁰⁻¹²⁾し、実際の作業環境における測定も実施して来た^{13,14)}。その方法ではシュタスカスケードインパクター(SCI)を使用して粒径別の捕集を行い、粒径により NOAA として存在する CNT とそれ以外の炭素系微小粒子を分離することを提案した¹¹⁾。カーボンブラックも主成分は結晶性の炭素で、一次粒径が 100 nm 以下の NOAA が存在するが、CNT と同様に炭素分析で曝露測定することができる。実際の現場で炭素が主成分であるカーボンブラックと CNT が共存することは、その使用

*1 独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所

化学物質情報管理研究センター 化学物質情報管理部

*2 独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所

化学物質情報管理研究センター ばく露評価研究部

連絡先: 〒214-8585 川崎市多摩区長尾 6-21-1

独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所

化学物質情報管理研究センター 化学物質情報管理部

小野 真理子

E-mail: ono@h.jniosh.johas.go.jp

目的を考えれば十分に想定されるが、それぞれを分離定量することは、有害性の高いCNTを評価する際に重要である。

本研究では模擬的にカーボンブラックとCNTのエアロゾルを発生し、捕集した試料について炭素分析から得た質量粒径分布と、走査型電子顕微鏡(SEM)観察で得た粒子の状態から、形状の異なる炭素系NOAAの分離分析と曝露評価について提案する。

2 実験方法

1) 模擬エアロゾルの発生

エアロゾルの発生には、カーボンブラック協会から提供された造粒あり・なしの2種のカーボンブラック（一次粒径は約40 nm）を使用した。造粒の有無は使用目的に応じて決定される。また、CNTとして東京化成（株）のC2159（径60 nm以上、長さ1~2μm）を用いた。エアロゾル発生には、日本バイオアッセイ研究センターの大西らにより開発されたn-Shotサイクロン¹⁵⁾を使用した。スターラーを設置した容積10 Lのステンレス容器に50 mgのカーボンブラックまたはCNTを入れ、装置下部のスターラーにより1200 rpmで空気を攪拌して、エアロゾルを発生した。発生器への空気の入入口にはHEPAフィルターを取り付けて、微小粒子を除去した。内径8 mmのステンレス管を通してエアロゾルを容器から取り出し、SCI（SKC社製）（図1）で5段階に分級し、石英繊維フィルター（QAT-2500UP, Pall製）に捕集した。フィルターはあらかじめ550℃で3時間空焼きした。捕集流量は9 L/min、捕集時間は2分とした。

2) 炭素分析

捕集した粒子は、Sunset Laboratory社製のカーボンエアロゾルモニターにより炭素分析を行った。炭素分析のプロトコルはIMPROVE法¹⁶⁾に準じた(表1)。エアロゾルモニターオープンに試料を入れ、ヘリウム気流下で温度を上昇させることにより脱離する炭素を有機性炭素(OC)と定義し、その後、雰囲気ガスに酸素を添加して、更に温度を上昇

させ、酸化される炭素を結晶性の元素状炭素(EC)と定義する。OC、ECともに二酸化炭素に酸化してから触媒でメタンに還元した後、水素炎イオン化検出器で炭素を定量した。CNTとカーボンブラックの主成分は結晶性の炭素であるため、高温で

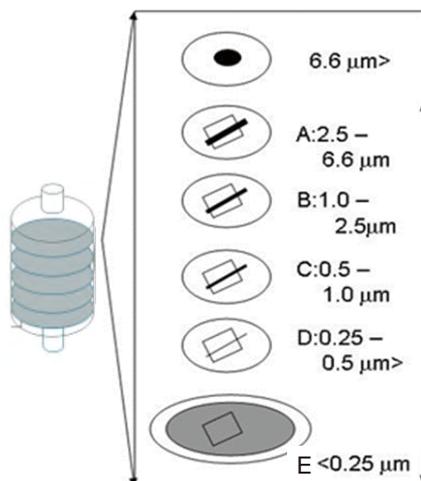


図1 シュタスカスケードインパクターの概略図

燃焼する表1に示すEC2とEC3として検出される。CNTの質量とEC2+EC3には直線関係が認められている¹²⁾ので、CNT量は(EC2+EC3)として評価した。同様にカーボンブラックも(EC2+EC3)として定量した。なお、結晶性が高いカーボンブラックや太いCNTはEC3として検出され、結晶性が低いカーボンブラックや細いCNTはEC2として検出される。

3) エアロゾル粒子のSEM観察

粒子の形態をSEMで観察した。SEM観察用の試料はポリカーボネート製の平滑なメンブレンフィルター（Isopore, VCTP2500, 孔径100 nm; Millipore製）を使用してSCIにより捕集した。SEMはJSM-9700F（日本電子製）を使用し、加速電圧は2 kVとした。観察前には高真空蒸着装置(EM ACE 600; Leica Microsystems製)により、試料にPtコーティング（膜厚4 nm）を施した。

3 結果

1) エアロゾルの粒径分布

カーボンブラック2種（造粒なし・あり）とCNTのエアロゾルの粒径分布を図2に示す。上からカーボンブラックの造粒なし、あり、CNTである。図2 a)：造粒のないカーボンブラックはインパクターの上段で捕集される粗大粒子にピークが見られる一山分布であった。図2 b)：造粒したカーボンブラックはピークのはっきりしない粒径分布を示した。エアロゾルの発生量は、造粒なしのカーボンブラックが造粒ありの場合の約500-1,000倍であった。造粒には発じんを大きく低下させる効果があった。図2 c)：CNTはA段以上の粗大粒子とE段のサブミクロンサイズにピークがある二山分布となった。CNTはその形態と凝集性に応じて分級されるが、一般的に二山分布を示す。

2) エアロゾルのSEM観察

図3にはSCIのA段で捕集された粗大粒子のSEM観察像を示す。上からカーボンブラックの造粒なし、あり、CNTである。図3 a)：造粒していないカーボンブラックは、凝集作用により数ミクロン程度の粒子になっているのが観察された。衝突型のサンプラーで捕集しているため、捕集時に凝集粒子の一部が分解されることにより、計算上の捕集粒径よりも小さい粒子が捕集されていた。図3 b)：造粒ありのカーボンブラックの場合には、更に大きい粒子の塊が捕集されていた。捕集時の分解のため

表1 炭素分析のプロトコル

	Temperature (°C)	Oven gas
OC1	120	He
OC2	250	
OC3	450	
OC4	550	
EC1	550	2% O ₂ /He
EC2	700	
EC3	920	

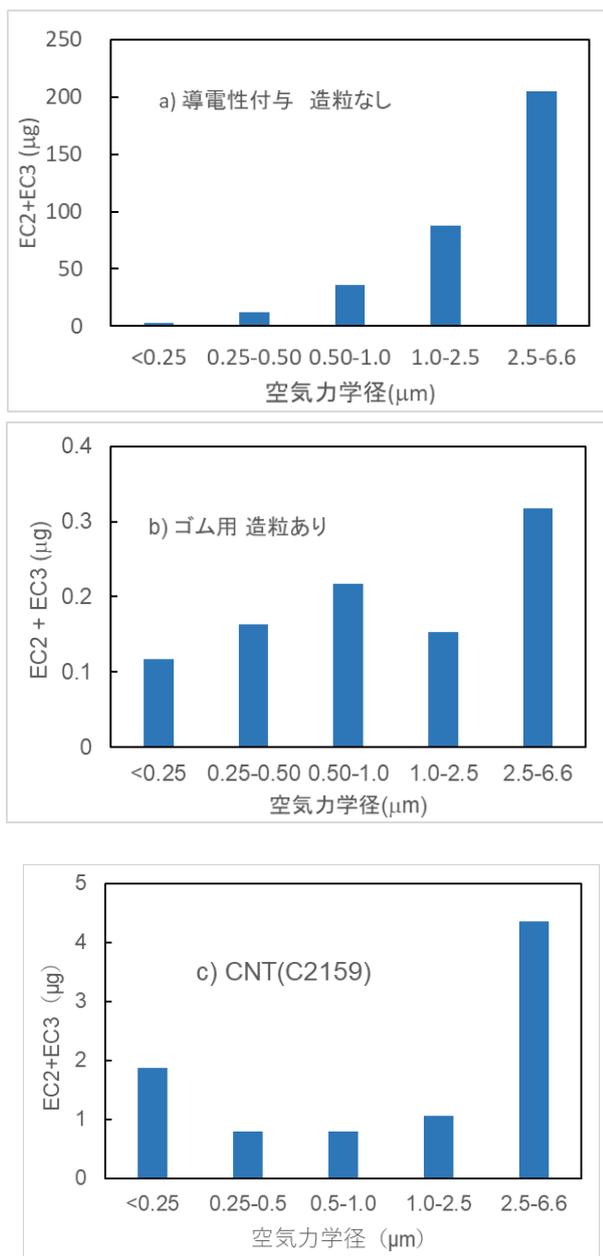


図2 カーボンブラックとCNTエアロゾルの粒径分布 a) カーボンブラック造粒なし, b)カーボンブラック, c) CNT (C2159)
各図の横軸は空気力学径 (密度 1 kg/m^3 の球形粒子に相当する径) で示す

か微小なサブミクロンの凝集体も認められた。図3 c)のSEM写真はCNTのA段での捕集状態を示している。径が50~100 nm, 長さが数µmに達する曲線状のCNTと、強く絡まって分離できていないCNTからなる塊がA段で観察された。SCIの下流のE段には繊維状の長いものはなく、CNTが切断されたようなものが観察された。

4 考察

SCIでは、一定流速で一定幅のスリットを通過する粒子が各段のフィルターに衝突することで粒子が捕集される。一般に分級装置の特性評価は球形の非凝集粒子を想定して行われるため、CNTのように径や長さが一様でない

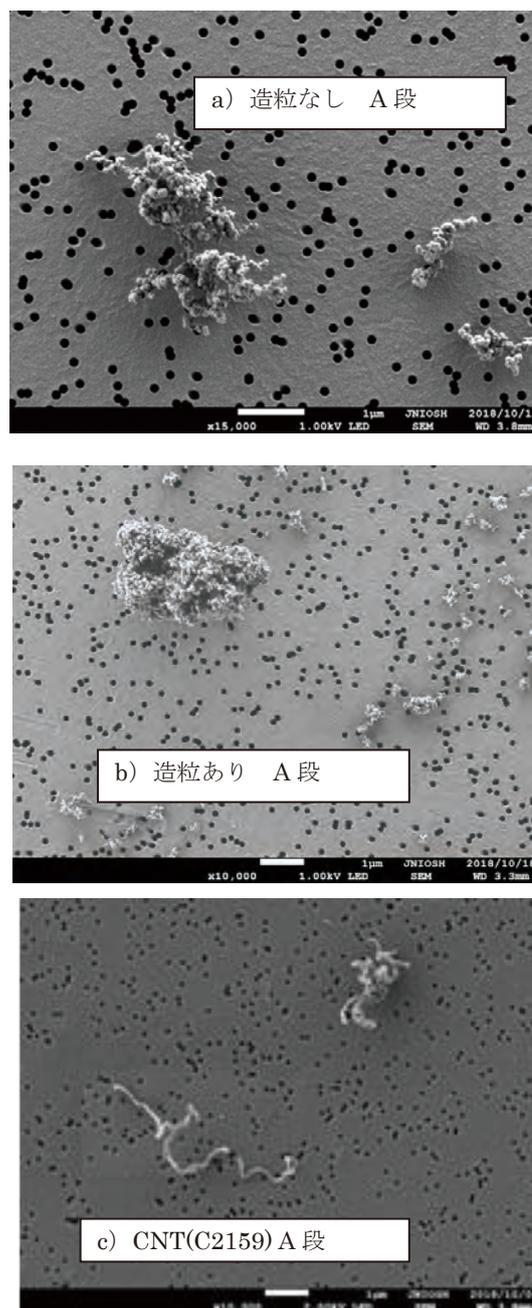


図3 カーボンブラック (造粒なし・あり) とCNTエアロゾルのSCI A段で捕集された粒子のSEM観察像 c)は「労働安全衛生研究」12(2), pp. 95-99, (2019)の視野が広いものである。

い粒子では、飛散の状態は捕集された粒子の形態観察を行わなければ分からない。

カーボンブラックは造粒すると図2 b)に示すように飛散量が少なくなるが、粒径分布はピークが明瞭でないものとして観察され、微小粒子の割合が増加した。この理由は、粒径を分けるために衝突型のサンプラーを使用したことにより造粒粒子の一部が壊れて、計算値どおりに捕集できなかったためと考えられる。粒子を吸入した場合には、空気力学径で4 µm以下の粒子が肺深部まで到達すると計算されており、そのサイズの粒子はレスピラブル粒子と定義されている。生体内で溶解しない粒子で

はレスピラブル粒子の生体影響が大きいいため、曝露評価において重要な指標になる。曝露測定においては、多段の分級をせずにレスピラブル粒子を捕集して評価するのが有効である。

CNT について見ると、図 2 c) のような粒径分布になる場合には、CNT の一部が切断されたものが微小粒子として捕集されている可能性がある。一般環境中では、サブミクロンサイズ粒子には EC を含む燃焼生成粒子（ディーゼル排気粒子など）が多いので、曝露測定する際に外気由来の炭素成分を分離できないと、CNT を高く見積もる正の誤差となる。外気について作業場の外でバックグラウンド測定を別途実施し、外気由来の炭素量を差し引いて、正味の CNT を定量することが必要になる。

また、CNT とカーボンブラックが共存する環境の曝露測定では、カーボンブラックの造粒の有無や結晶性の程度についてあらかじめ情報を得て、CNT とカーボンブラックの炭素分析による分離測定が可能かどうか、事前に検討する必要がある。結晶性が高いカーボンブラックや太い CNT は EC3 として検出され、結晶性が低いカーボンブラックや細い CNT は EC2 として検出されることから、炭素分析だけでは分離ができない場合がある。粒径分布や SEM 観察を組み合わせると、曝露の状況を考察して、曝露評価を行うことが求められる。

5 まとめ

カーボンブラックと CNT の模擬エアロゾルを用いて炭素系 NOAA の飛散状態について、分級捕集、炭素分析、SEM 観察を用いて確認した。衝突型のサンプラーを使用した場合には、凝集粒子が破壊される可能性が高いため、微小粒子を高めに評価することになる。現在の有害性情報を考慮するとレスピラブル粒子として CNT やカーボンブラックの曝露を評価するのが妥当である。ただし、外気のサブミクロン粒子には EC が含有されているので、バックグラウンドの炭素量を測定して、総合的に目的物質の量を判断する必要がある。CNT とカーボンブラックが共存している場合には炭素分析の結果と粒径分布、更に SEM 観察を組み合わせることで、CNT の濃度をより正確に測定することが可能となる。

化学物質管理のシステムが次年度より大きく変わるが、炭素系 NOAA はリスクアセスメントの努力義務対象である。ナノマテリアル通達に従って、自主的に作業環境管理を行うことが望ましい。

参 考 文 献

- Oberdörster G, Maynard A, Donaldson K, Castranova V, Fitzpatrick J, Ausman K, Carter J, Karn B, Kreyling W, Lai D, Olin S, Monteiro-Riviere N, Warheit D, Yang H. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. Part. Fibre Toxicol 2005; 2/1, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-2-8> (最終アクセス日: 2022 年 8 月 20 日)
- IARC. Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum 2012; 100C:1-499.
- Kasai T, Umeda Y, Ohnishi M, Mine T, Kondo H, Takeuchi T. Lung carcinogenicity of inhaled multi-walled carbon nanotube in rats. Part Fibre Toxicol. 2016; 13: 53. <https://doi.org/10.1186/s12989-016-0164-2> (最終アクセス日: 2022 年 8 月 20 日)
- 厚生労働省労働基準局長. 「労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針」について. 基発 0331 第 26 号, 平成 28 年 3 月 31 日. 2016:
- International Standard Organization. ISO/TS 80004-1: Nanotechnologies-Vocabulary-Part 1. 2015.
- International Standard Organization. ISO/TS 80004-2: Nanotechnologies-Vocabulary-Part 2. 2015.
- International Standard Organization. ISO/TS 80004-3: Nanotechnologies - Vocabulary - Part 3: Carbon nano-objects. 2020.
- 厚生労働省労働基準局長 (2009) 「ナノマテリアルに対する曝露防止等のための予防的対応について」基発 0331012 号, 平成 21 年 3 月 31 日. 2009
- EN 17058: 2018: Workplace exposure assessment of exposure by inhalation of nano-objects and their aggregates and agglomerates.
- Ono-Ogasawara M, Myojo T. Proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration. Ind. Health 2011; 49: 726-734.
- Ono-Ogasawara M, Myojo T. Characteristics of multi-walled carbon nanotubes and background aerosols by carbon analysis: particle size and oxidation temperature. Adv. Powder Technol. 2013; 24: 263-269.
- 小野真理子, 明星敏彦. 多層カーボンナノチューブの作業環境における測定法. 作業環境. 2017; 38: 44-52.
- Takaya M, Ono-Ogasawara M, Shinohara Y, Kubota H, Tsuruoka S, Koda S. Evaluation of exposure risk in the weaving process of MWCNT-coated yarn with real-time particle concentration measurements and characterization of dust particles. Ind. Health 2012; 50:147-55.
- Ono-Ogasawara M, Takaya M, Yamada M. Exposure assessment of MWCNTs in their life cycle. J Phys. Conf. Ser. 2015; 617: 012009.
- 大西 誠, 笠井 辰也, 山本 正弘, 鈴木 正明, 平井 繁行, 福島 昭治. N-SHOt Cyclone によるナノ酸化チタンの浮遊係数の提案. 第 43 回日本毒性学会学術年会. 2016: doi.org/10.14869/toxpt.43.1.0_32
- Chow JG, Watson JG, Pritchett LC, Pierson WR, Frazier CA, Purcell RG. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies. Atmos. Environ. 1993; 27A: 1185-1201.