

ナノマテリアルの環境測定の実状と今後について

小野 真理子^{*1}

作業環境の空气中に浮遊するナノマテリアルの測定法の課題を OECD のガイダンスに従って整理した。環境測定法は簡単なガイドラインにはなりにくく、作業場毎のオーダーメイドにならざるを得ない。粒子が小さいこと、小さい粒子はバックグラウンドから来る妨害因子が多いことが、その主たる原因である。しかしながら、バックグラウンド濃度と作業場の濃度の差を丁寧に解析することにより、ナノマテリアル粒子の存在を示し、ある程度の定量性を確保することは可能である。今後はばく露評価が求められるが、大まかな分類をしてばく露評価の方向性を検討した。

キーワード: ナノマテリアル, 環境測定, ばく露測定

1 はじめに

近年、機能性材料としてナノマテリアルが開発され、使用量の増大と共に微小粒子への作業者のばく露が懸念されている¹⁾。ある物体の三次元の大きさのうち一次元でも 100 nm 以下のものがナノオブジェクトと定義されており²⁾、ナノマテリアルはナノオブジェクトを含んでいる材料と理解されている。ミクロンサイズの粒子（ミクロン粒子）の生体影響に関する研究は 1990 年代から行われ、粒子の質量より粒子の表面積が生体影響により強く影響するとの報告がなされている³⁾。現在、100 nm (0.1 μm) 前後の粒子について生体影響試験が行われており、同一の組成からなるミクロン粒子に比べて生体影響が大きいとの報告もあるが、現状ではサイズが微小化したことによる、あるいはナノマテリアル特有の毒性が明確に認定された物質はない。

日本では予防原則の立場からナノマテリアルのリスク管理を視野に入れて平成 21 年 3 月 31 日に通達の改訂版「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」（基発第 0331013 号）が出された。諸外国の研究機関や国際機関も同様にガイダンス文書を出版している^{4,6)}。その中で、環境測定は発生源を見積り、ばく露低減のための工学的対策の効果を評価するため、更には労働者のばく露を評価するために重要であるが、ケースバイケースで測定法を選択する必要があるとされている。

そこで、本研究ではナノマテリアル職場における測定法の考え方についてまとめる。

2 ナノ粒子の測定法の実状

ナノ粒子を測定するために多くの機器が開発されているが、粉じん計を用いた粉じん職場の評価のように、リアルタイムに数値の出る装置を一種類だけ用いて作業現場を評価できないのが、ナノマテリアル職場の環境である。

職場の環境測定を行う方法としては、大きく分けて 3 種の方法があるが、それぞれに次のような長所と短所と

表 1 環境中のナノマテリアルのリアルタイム測定装置の種類と特徴（通達の内容をまとめたもの）

測定項目	粒径範囲 nm	名称	可搬性 *	価格 **
粒径分布 + 個数	数-1000	走査型電気移動度粒径分析器 (SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer)	×	高
	10-1000	電気量式減圧インパクト (ELPI: Electrical low pressure impactor)	×	高
個数	10-1000	凝縮粒子計数器 (CPC: Condensation Particle Counter)	○	中
	100-10000 ナノ用ではない	光散乱式粒子計数器 (OPC: Optical Particle Counter)	○	低
表面積	<100	粒子表面積計 *** (DC: Diffusion Charger - based Surface-area Monitor)	△	中
換算質量	ナノ用ではない	デジタル粉じん計	○	低

* ○：充電式で数 kg 以下，△：電池での動作が可能だが、10 kg 程度，×：台車がないと移動が難しい
** 高：一千万円以上，中：数百万円，低：数十万円
*** 生体影響と関連する表面積とは測定法が異なる

があり、実際の現場ではそれらを組み合わせて使用することになる。実例は本誌の鷹屋の論文に詳しい。

- ① リアルタイム測定装置により粒子を物理的に（個数、サイズ、表面積）を計測する。（表 1 参照）
【長所】 その場で高濃度の場所が分かり、対策を取りやすい。
【短所】 空气中に浮遊するどのような粒子にも、形状や化学的性質にかかわらず応答を示すために、一般の空气中に存在する粒子と工業用ナノ粒子とを分離して測定することが難しい。
- ② 電子顕微鏡を用いて観察する。
【長所】 工業用ナノ粒子の存在を構造・形状的に確認したり、元素分析して定性できる。

*1 環境計測管理研究グループ

【短所】 定量的な評価をすることが難しい。

- ③ ナノマテリアルが含有する元素や物質を目的とする化学分析を行う。

【長所】 工業用ナノ粒子に特異的な元素や物質を測定して、特異的に定量することが可能となる。

【短所】 時間と物質に適した測定法を選択し、熟練した技術が必要である。

3 OECD の測定法に関するガイダンス

測定法について OECD のガイダンス⁴⁾ を基に全体的な流れを考える。図1は OECD ガイダンスに記載された測定の概略を日本語化したものである。

このフローに従えば、1日を下見（工程の把握）と簡易評価によるホットスポットの把握に費やし、2、3日目に粒径分布測定や分析試料の捕集、という流れになる。その上、作業の無い時間帯の作業場の濃度や、可能ならば屋外の濃度も測定し、化学分析用の試料を捕集するため、測定時間が長くなる。実際にはより短時間で測定が望ましいため、当研究所の測定⁷⁾ では簡易評価と詳細評価は同時に行い、2日程度での測定完了を目指している。リアルタイム測定装置の測定データがそのまま環境濃度として評価できる訳ではなく、バックグラウンドとの比較を慎重に行う必要がある。十分なデータ解析を行った後に、ある作業場を評価するのに適切な組み合わせの測定法が決定され、次回以降の測定時にその組み合わせが採用される。

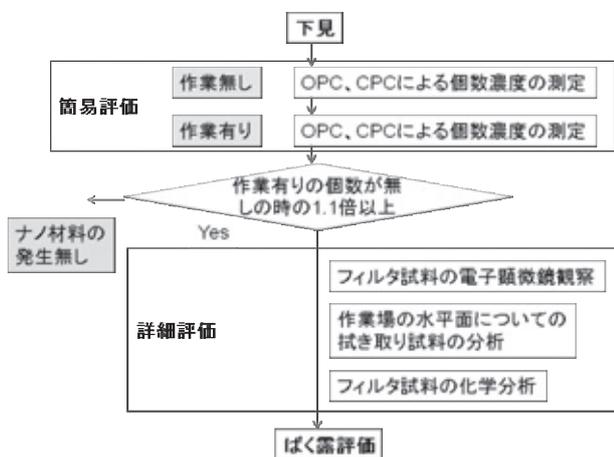


図1 OECD の測定法の考え方

OECD のフローでは化学分析の位置づけが余り高くないが、当研究所では化学分析値はバックグラウンドの影響を受けにくい指標と考え、多くの環境で必須データと考えている。

ナノマテリアルを測定する際には、サイズを測定する装置が必須と考えられ、図1でも詳細評価に入っている。粒度分布測定装置は大きく、重く、かつ高価な装置であるため、現場での使用に制限があるケースがある。細かい粒度分布情報を取得する必要がある時だけ使用する、という判断も可能であろう。

粉体としてのナノマテリアルは凝集体や集合体として存在する割合が高いので、粉体を使用する現場では多くの場合に通常の光散乱式粉じん計で簡易評価ができる。K 値の設定などに課題はあるが、工学的対策の効果を調べ相対的な評価をする際には充分使用可能なケースがある。ナノ粒子用ではない光散乱粒子カウンターを使用するのも同様の理由による。

最初の測定で化学分析や電子顕微鏡観察まで行って環境を把握した後は、工程や作業内容が大きく変わっていない時には、リアルタイム測定装置のみで環境管理に繋げることができるであろう。

4 ばく露測定に関する考え方

リスク管理を行うためには、生体影響評価とともに、ばく露評価を行う必要がある。図1ではばく露評価と最下段に記載されているが、ナノマテリアルのばく露評価には現状では課題が多い。従来の作業環境管理では、ミクロン粒子に関しては、吸入性粉じんの質量濃度（あるいは成分濃度）を測定することでばく露評価を行っているが、ナノ粒子に関しては質量測定だけではばく露評価にならない可能性がある。理由は複数あり、生体影響と関連があるのは物質の質量ではなく個数や表面積であるという動物実験の結果があること、ナノ粒子は個数が同じ場合にミクロンサイズ粒子よりも質量が小さいこと、バックグラウンドにある種々の粒子と分けて質量を測定することが難しいこと等である。現状では毒性研究は途上にあり、質量、表面積、個数など影響指標は定まっていないことから、ばく露評価のために何を測定するか (metric) が決まっていない。従って、現状で考えられる metric は、影響指標を計算できる何らかの測定値になる。例えばバックグラウンドの影響を受けにくい化学分析値、バックグラウンドの影響をできるだけ除いた個数濃度、あるいはその値から計算される表面積濃度や体積濃度のいずれかになるのでは無いかと考えられる。毒性試験の投与量は主として質量で与えられることを考えると、化学分析値は有力な候補と言えよう。幾つかの場合を想定してばく露評価法について考察する。

(1) ナノマテリアルは凝集体や集合体で存在することが多いが、集合体は無害である。との証明は恐らくできないことから、吸入性粉じんを把握することは重要である。大気中に PM_{2.5} と称される 2.5μm 以下の粒子が 10μg/m³ 程度存在することを考えると、質量を測定する場合には、それよりも高い濃度でなければ検出や定量はできないため、定量下限はそれよりも高くなる。ナノサイズ粒子を含んでいれば、ばく露限界値はミクロンサイズの時よりも低くなる可能性がある。

(2) いわゆるナノ粒子のみを規制する必要が出た場合には、高感度分析ができる金属系のナノマテリアルならば、例えば 1μm 程度で分級捕集し、その値でばく露評価することが可能となる。

(3) 上記 (2) 同様、ナノ粒子のみを規制する必要があるが感度の良い化学分析方法が無い場合には、個数濃

度で評価することになるであろう。バックグラウンドを平均化して数値を得て、バックグラウンドより高い部分を持ってばく露量を計算する必要がある。

(4) カーボンナノチューブ (CNT) の様に繊維状のナノマテリアルの場合には、その形状から粒径別の捕集は難しい。また、絡まって存在することも多く凝集体や集合体での評価になる可能性が高い。多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の定量法については本研究で開発しており、ばく露測定法に使用できると考えている。炭素が主成分であるために、バックグラウンドの炭素との分離が難しいが、大気中の炭素は微小粒子に多く、ナノマテリアルの炭素はミクロンサイズに多いことから、粒径別の炭素濃度を把握することにより対処できると考えており、論文を投稿中である。

(5) CNT に関しては繊維数で評価する可能性もあり得るが、ばく露限界値が高い場合には本数を数えることは実際的には困難である。MWCNT には毛玉型と呼ばれる細い繊維が絡まったものもあり、この場合にも繊維数を数えるのは実際的ではない。今後はサイズ、形状、比重等を考慮した評価法も必要になろう。

5 今後の課題

本プロジェクト研究の現場調査の結果、空气中に浮遊するナノマテリアルの環境測定法は、一定のレベルで可能になったが、ケースバイケースの部分が多く、一般的なマニュアル化は難しい。

今後は、毒性評価の結果を見据えて、ばく露測定をどのようにすべきかを考えていくことになる。凝集した粒子と単独の粒子を分けて考える必要性の有無が次の課題となろう。

溶液や樹脂に練り込まれた形のナノマテリアルは余り再飛散は無いと考えられるが、カーボンナノファイバーが検出された例もある^{8,9)}。しかしながら、発生量は少ないことが考えられるので、発生源対策を施し、対策の効果をデータで確認する必要がある。

6 まとめ

作業環境の空气中に浮遊するナノマテリアルの測定法に関する課題を OECD のガイダンスに従って整理した。環境測定法は簡単なガイドラインにはなりにくく、作業場毎のオーダーメイドにならざるを得ない。粒子が小さいこと、小さい粒子はバックグラウンドから来る妨害因子が多いことが、その主たる原因である。しかしながら、バックグラウンド濃度と作業場の濃度の差を丁寧に解析することにより、ナノマテリアル粒子の存在を示し、ある程度の定量性を確保することは可能である。今後はばく露評価が求められるが、大まかな分類をしてばく露評価の方向性を検討した。凝集体や集合体を含める場合、ナノ粒子だけを評価する場合により、求められる分析法が異なる。毒性研究の進展を見ながら、今後の研究を進めることになろう。

参 考 文 献

- 1) Maynard AD. Nanotechnology: The Next Big Thing, or Much Ado about Nothing? *Ann. Occup. Hyg.* 2007; **51**: 1-12.
- 2) ISO (International Standard Organization) : Nanotechnologies - Terminology and definitions for Nano-objects – Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate ISO/TR 27687, 2008.
- 3) Obersdörster G. Significance of particle parameters in the evaluation of exposure-dose-response relationships of inhaled particles. *Inhal. Toxicol.* 1996; **8** (supl) : 73-89.
- 4) Emission Assessment for Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace compilation of Existing Guidance, OECD Environment, Health and Safety Publications Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials, No.11, ENV/JM/MONO (2009) 16, Environment Directorate, Organisation for economic Co-Operation And Development, Paris, 2009. [http://www.oalis.oecd.org/oalis/2009doc.nsf/linkto/ENV-JM-MONO \(2009\) 16](http://www.oalis.oecd.org/oalis/2009doc.nsf/linkto/ENV-JM-MONO (2009) 16)
- 5) Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials. DHHS (NIOSH) Publication No. 2009-125; National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, 2009. <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/safenano/>.
- 6) Exposure to nanomaterials in Germany: Results of the corporate survey of the Federal Institute for Occupational Health and Safety (BAuA) and the Association of the chemical Industry (VCI) using questionnaires; Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (Federal Institute for Occupational Safety and Health) , 2008.
- 7) Takaya, M. Serita, F. Ono-Ogasawara, M. Shinohara, Y. Saito, H. and Koda, S. Airborne particles in a multi-wall carbon nanotube production plant: Observation of particle emission and personal exposure 1: Measurement in the packing Process. *Sangyo Eiseigaku Zasshi*, 2010; **52**: 182-188. (in Japanese)
- 8) Mazzuckelli LF. Methner MM. Birch ME. Evans, DE. Bon-Ki Ku BK, Crouch K. Hoover MD. Case study : Identification and characterization of potential sources of worker exposure to carbon nanofibers during polymer composite laboratory operations. *J. Occup. Env. Health.* 2007; **4**: D125-D130.
- 9) Johnson, DA. Methner, MM. Alan J. Kennedy, AJ. Steevens, JA. Potential for Occupational Exposure to Engineered Carbon-Based Nanomaterials in Environmental Laboratory Studies. *Env. Health Perspect.* 2010; **118** (1) : 49-54.

(平成 22 年 9 月 16 日受理)