

作業環境におけるカーボンナノチューブの評価法に関する研究

小野 真理子*1 山田 丸*1
中村 憲司*1 鷹屋 光俊*1

活用が期待されるナノマテリアルであるカーボンナノチューブ (CNT) は、使用量が増加し使用される製品の種類も増加している。その一方、CNTはその健康影響が懸念されていることから、作業環境における測定法と環境評価の実施手順を提案することが期待されている。本研究では近年使用量が増加しているCNTを使用する導電性樹脂の合成現場について現場調査を実施した。秤量作業のような粉体を取り扱う作業では、適切な囲い込みや局所排気装置を用いて対策を強化することで、ばく露を低減することが可能であった。大気をHEPAフィルターに通過させて清浄化してから取り入れているような作業場ではバックグラウンドの数値が低減され安定化するので、リアルタイム測定装置が有効な場合もあったが、定量的な評価は難しい。定量的な評価には捕集粒子の炭素分析を実施し、電子顕微鏡観察によるCNTの同定を行う必要がある。

キーワード: CNT, カーボンナノチューブ, 作業環境, 炭素分析, OPC

1 はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、樹脂や紙のように導電性のない物質への導電性の付与、二次電池の性能向上など、工業的な応用が期待されるナノマテリアルである。CNTは、ベンゼン環が平面に連なって生成されたグラフェンが巻いて円筒を形成し、直径の異なる複数の円筒が同心円状に層を形成する繊維状の物質である。層が1層のものは単層(Single-wall: SW)CNT、複数の層からなるものは、複層または多層(Multi-wall: MW)CNTと呼ばれている。直径や層の重なり方により MWCNTには複数のものが存在するが、いずれも繊維状であり、単繊維または複数の繊維が絡まって凝集体となって存在する。一部のCNTはアスベストを想起させる形状を示し、また水溶性が低いことから、その生体への有害性が着目され、研究が進められている。

特定の MWCNT (MWNT-7) について、国際がん研究機関は「2B(ヒトに対するがん原性が疑われるもの)」に分類している¹⁾。また、MWNT-7を使用したバイオアッセイ研究センターによる長期の動物に対するばく露試験の結果、発がん性有りと評価された²⁾。厚生労働省はその結果を受けて、2016年3月31日に健康障害を防止するための指針公示第26号を公表し、「多層カーボンナノチューブ(がんその他の重度の健康影響を労働者に生ずるおそれのあるものとして厚生労働省労働基準局長が定めるものに限る)」が指針に追加された³⁾。実際にはMWNT-7が現在はあまり流通していないために、厚生労働省による具体的な措置は取られていない。

しかしながら、他の国産及び輸入品のCNT類は使用量が増加しているため、それらの有害性評価の加速と作業環境管理に活用可能な目標とすべき濃度指針(いわゆるばく露限界値)の設定が期待されている。現状よく目

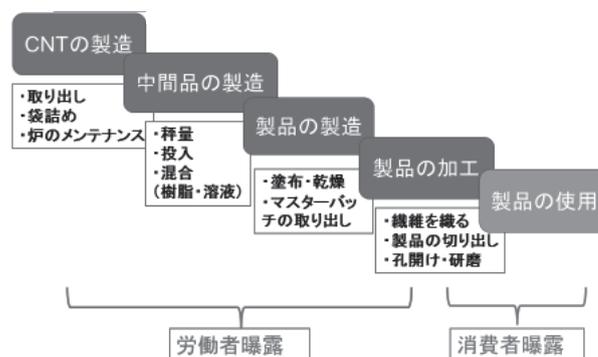


図1 CNTのライフサイクル

にするばく露限界値では、米国労働安全衛生研究所(NIOSH)提案⁴⁾の0.001 mg/m³、産業技術総合研究所が提案⁵⁾の0.030 mg/m³がある。いずれも特定のCNTではなく、CNT全般を対象として数値が提案されている。MWCNTを生産・販売しているNanocyl社と生産していたBayer社からは、自社のCNTに対する自主管理指針として0.002または0.050 mg/m³が公表された^{6,7)}。

CNTのライフサイクルとしては図1のように考えられる。当研究所では過去に、CNTの製造現場⁸⁾や、CNTを塗布した繊維の製織現場、すなわち製品の製造現場⁹⁾において労働者ばく露について調査研究を実施してきた。本研究では、ライフサイクルにおいて両者の中間に位置する中間品の製造現場として、粉体MWCNTを取り扱う作業現場においてばく露状況を把握し、その結果を元にばく露低減対策を実施して、その効果を評価した。

2 方法

粉状のMWCNTを秤量し、樹脂と混合してから加熱してペレットを製造する作業のうち、作業者のばく露があると推測される作業について、環境濃度と個人ばく露濃度を測定した。エアロゾルをフィルターで捕集した後、炭素分析(条件は2.②)を行い、酸素を添加し高温(700℃及び920℃)で燃焼する炭素をMWCNTのばく露濃度

*1 労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ
連絡先：〒214-8585 川崎市多摩区長尾 6-21-1
労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ
小野真理子*1 E-mail: ono@h.johas.jniosh.go.jp

として定量することとした。同時に、リアルタイム粒子測定装置を使用して、作業による CNT 発生を測定可能か確認し、リアルタイム測定装置の現場における応用の可能性を探った。

① 測定デザイン

バックグラウンド：測定日の前日夕方から測定日の朝まで、作業を行う部屋で試料の捕集及びリアルタイム計測機器による測定を行った。

秤量・混合作業：約 30 m³ の容積の簡易ブース内で、1 名の作業者が 1 時間半の作業を行った (図 2)。1 kg 程度の MWCNT と樹脂とを 3 回程度に分けて秤量台で秤量し、その CNT と樹脂を混合装置上部から移し入れてふたをして混合した後、装置下部から取り出す作業が 6 回行われた。作業者の個人ばく露試料 (図 2 の 5,6)、環境濃度として作業台付近 (図 2 の 3)、作業者から 1.5 m 程度離れた位置で研究員がサンプラーを装着して環境試料 (図 2 の 4) の捕集を行った。併せてリアルタイム計測機器による測定を行った。秤量作業部分と混合器への投入口には可動型の局所排気装置が取り付けられており、作業中のブース内は陰圧であった。ブースの外部 (出入り口から 1 m 程度：図 2 の 2) でも比較用の測定を行った。作業者はタイベックの保護衣、マスク、手袋、ゴーグルを着用していた。

投入作業：次の樹脂ペレットの製造工程では、作業者の MWCNT へのばく露が想定される作業として投入作業を選定した。約 2 時間の製造作業では、MWCNT と樹脂の混合物を加熱装置に投入後、装置内で MWCNT を練り込んだ樹脂を生成し、ストランドと呼ばれる直径 3 mm 程度の細い紐状にして取り出す。更にストランドを 5 mm 程度に切断した製品のペレットを自動的に袋に取り出すことが行われる。この一連の作業において作業者が行うのは、秤量した MWCNT と樹脂の混合物を加熱装置に投入することと、加熱装置やストランド及びペレットの確認である。投入作業は、1.8 m 程度の高さのプラットホーム上で行われ、プラットホームの床から 80 cm 程度の高さにある加熱装置の投入口に、袋に入った MWCNT と樹脂の混合物を投入する作業である。作業者は飛散が少なくなるよう、装置内部に袋の口を入れて投入していた。作業者の個人ばく露、ストランド切断装置付近における環境濃度、投入口から 1 m 程度離れたプラットホーム上で研究員がサンプラーを装着して環境試料の捕集を行った。作業中はプラットホーム上の投入口から 1 m 程度離れた付近においてリアルタイム測定装置による測定を行った。比較のため建屋入口付近でもリアルタイム測定を実施した。

作業場は全体換気されており、加熱装置の投入口には局所排気装置が設置されていた。作業者はタイベックの保護衣、マスク、手袋、ゴーグルを着用していた。

続いて使用した機器の説明と結果とをまとめる。

② 測定・捕集装置

粒子の捕集と炭素分析：シウタスカスケードインパクト (SKC 社) を使用して、空気中の粒子を空気動力学

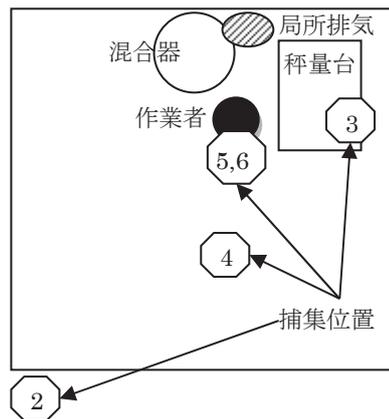


図 2 ブース内作業での捕集位置

径で 2.5-6.6 μm, 2.5-1.0 μm, 0.50-1.0 μm, 0.25-0.5 μm, <0.25 μm に分けて捕集した。石英繊維フィルターを使用した。また、電子顕微鏡観察用にはメンブレンフィルター (ミリポア ISOPORE 孔径 0.1 μm) を使用した。

炭素分析：粒子中の炭素を分析して、CNT を定量する方法³⁾を用いた。Sunset Laboratory 社製の炭素分析装置を使用して、フィルター上に捕集した試料を一定条件下で装置内部のオープンにおいて加熱し、揮発する有機化合物と、酸素を添加することにより燃焼する元素状の炭素とを分離して分析する。仮に樹脂の粉じんが共存しても、先に樹脂中の有機化合物を揮発させることにより分離することが可能である。MWCNT は結晶性が高く、燃焼温度が高いため、MWCNT と大気中のバックグラウンド (自動車から排出されるすすなど) の炭素とを分離することができる。かつ、MWCNT は凝集していることが多く、ミクロンサイズ粒子として検出されるため、粒径と炭素濃度の両方を考慮することにより、バックグラウンド粒子と分けて MWCNT を測定する。

なお、炭素分析の雰囲気ガスと温度の条件は、ヘリウム気流下で 120, 250, 400, 550°C に加熱し、ヘリウムと酸素との混合気流下で 550, 700, 920°C で結晶性の高い炭素を酸化させた。炭素は一度、酸化触媒で二酸化炭素に酸化してから、次に還元触媒によりメタンに還元して水素炎イオン化検出器で測定するが、ヘリウム気流下で得られる炭素を有機性炭素 (OC)、酸素を添加して燃焼により得られる炭素を元素状炭素 (EC) として測定した。また、550, 700, 920°C で酸化する EC を EC1, EC2, EC3 と呼ぶ。

リアルタイム測定：

ア 走査型粒子計測装置 (以下 SMPS)

装置名：TSI 3910

空気中の浮遊するナノ粒子に静電気を与えた後、高電圧をかけた電極間に試料空気を導入し、静電気力と空気抵抗の釣り合いを利用して特定の粒子径のナノ粒子だけを取り出す微分型粒子解析装置 (DMA) と微小粒子を計数可能なカウンターである凝縮粒子カウンター (後述) を組み合わせて、数分程度の時間分解能でナノ粒子の粒径

別個数濃度を計測する。

イ パーティクルカウンター（以下 OPC）

装置名：TSI 3330 およびリオン KR-12

気中の粒子の個数を光散乱で計測する。散乱パルスの大きさで粒子のおおよその大きさを測定する。（最小測定粒子径は 0.3 μm；ただし、PSL 粒子によって値付けされた光散乱相当径として）0.3, 0.5, 1.0, 5.0 μm 以上の粒径に分けて測定することができる。

ウ 凝縮核カウンター（以下 CNC）

装置名：TSI 社 3007

ナノ粒子を含む試料空気を過飽和状態のアルコールあるいは水蒸気と混ぜ、ナノ粒子を凝縮核としたアルコール滴または水滴を生成させ、その液滴の散乱光を測定することにより、個数濃度をリアルタイム測定する装置。測定対象は 10-1000 nm の粒子だが、凝縮前の粒子の粒径情報は得られない。

3 結果と考察

① 炭素濃度によるばく露評価

本測定時に使用されていた樹脂は OC として観察された。また、酸素を添加して 700°C で加熱すると今回使用されていた MWCNT は十分な時間があれば酸化され、燃え残った一部は EC3 として検出された（図 3）。大気中のバックグラウンド炭素も EC2 として検出されるが、バックグラウンドの炭素は一般的に 1 μm 以下であることから、粒径を考慮に入れてミクロンサイズ粒子の EC2+EC3 の値を MWCNT のばく露評価に用いた。ブース内作業においては粒径別にサンプリングを行ったが、例えば 5 の試料のうち 2.5-6.6 μm 粒子について炭素分析した場合、図 4 に示すような炭素分析の結果となった。

この方法を用いて各測定点の分析を行った結果を表 1 にまとめた。いずれの濃度も、1.0-6.6 μm の粒径範囲で捕集された粒子について分析した結果である。濃度は捕集時間の平均濃度であり、1 日 8 時間の推定ばく露濃度を計算した値ではない。

表 1 作業場での MWCNT 測定結果

番号	作業内容	MWCNT (mg/m ³)
1	夜間バックグラウンド	0.0001*
2	作業時ブース外部	0.001
3	ブース秤量作業付近	0.001
4	ブース内環境	0.002
5	ブース内作業前半	0.005
6	ブース内作業後半	0.005
7	投入付近	0.001
8	投入作業	0.001

*捕集時間が長いいため検出下限が 1/10 である濃度は捕集時間あたりの値であり、作業回数によるが、1 日の個人ばく露濃度はこの値より低くなる。

表 1 の 1 の夜間のバックグラウンドでは、定量下限（60 分サンプリングで 0.001 mg/m³）程度の濃度が観察されたが、作業場には MWCNT による汚染はないと考えられる。次に 2 のブース外部であるが、ブース周辺には人が多く、足下からの再発じん粒子が正の誤差として検出されたものと考えられ、MWCNT はないと推測される。3 と 4 は作業の周辺で捕集した試料の結果であるが、作業者のばく露を測定した 5, 6 に比較すると低い値であった。3 と 4 はブース内の環境濃度であるが、局所排気装置の位置からすると風上の濃度を測定していたことになるため、低い濃度が観察された。5 と 6 は、6 回の作業（図 5）を前半と後半の 3 回ずつで評価した結果であり、どちらの作業においても MWCNT が検出された。この作業は 1 時間弱であったため、もし 1 日にこの作業しかないとするれば、日平均のばく露濃度は、米国労働安全衛生研究所（NIOSH）の提案するばく露限界値 0.001 mg/m³ より低くなる。なお、日本の産業技術総合研究所が提案する 0.03 mg/m³ に比べると低い値である。7, 8 の投入作業では、バックグラウンドのような低い値が観測された。

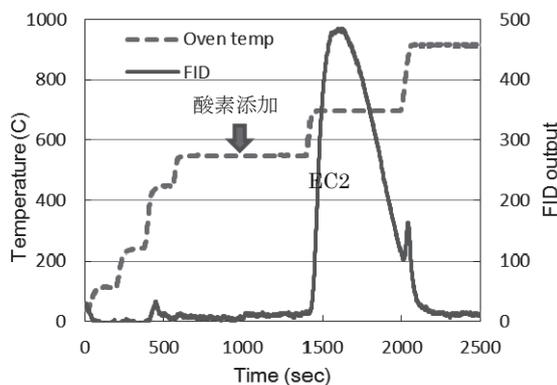


図 3 作業場で使用されていた MWCNT の炭素分析結果

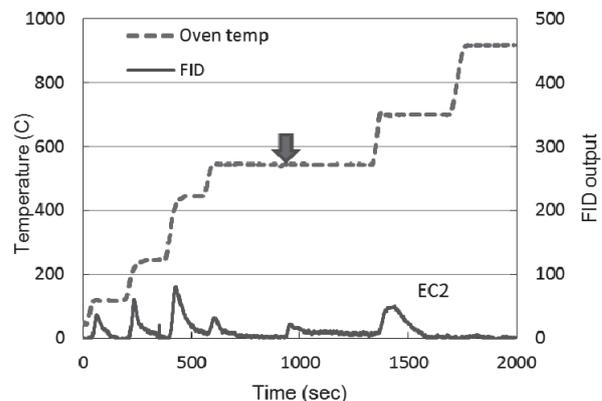


図 4 作業場で捕集したミクロンサイズエアロゾルの炭素分析結果

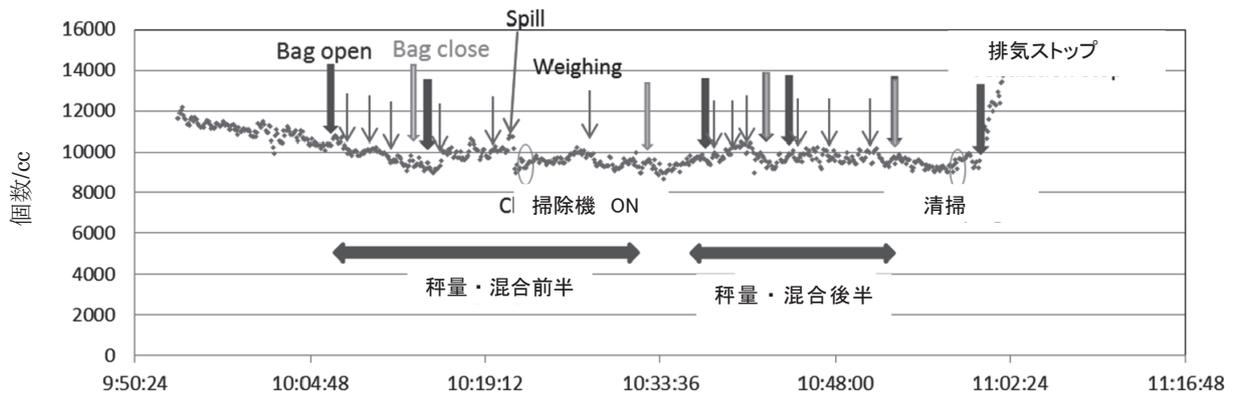


図5 作業場で測定したリアルタイム測定装置 CNC の結果

② リアルタイム測定結果
ア SPMS

粒径別に測定可能な装置であるが、明らかに作業由来であると認識できるような特定の粒径におけるピークを観察することはできなかった。

- ・夜間のバックグラウンド濃度は、昼間の作業時に比べるとやや低い

- ・ブース内の秤量・混合作業では排気設備が稼働すると粒子濃度が減少し、減圧状態が装置に影響を与えた。作業に対応して個数濃度が上昇する様子は観察できなかった。この理由としては、機器の測定感度ではバックグラウンドと分離して検出できなかったことと、測定点(図2の4)が作業場所に比べ風上であったため、相対的に低濃度な場所での測定となり使用機器では検出が難しかった可能性が考えられた。

- ・プラットホームにおける投入作業時には、建屋内のバックグラウンド濃度を測定していた建屋入り口付近で極端に大きなピークが数十 nm のサイズの粒子で観察された。このサイズの粒子は主として燃焼生成物に由来することが知られているが、午後のある時間から建屋内は異臭が漂っていた。建屋近傍を走行する物流のトラックや燃焼炉由来の粒子が建屋内に流入した可能性があったが、原因は特定できていない。

イ OPC, CNC

CNT の凝集体で通常観察される数ミクロンサイズの粒子生成は、秤量混合作業と投入作業のどちらにおいても観察されなかった。図5にブース内の秤量・混合作業時の CNC 測定の結果を示す。作業は下向きの矢印で示しているが、作業に対応する明らかなピークは見られなかった。排気設備のオン・オフ、即ちブース内の圧変動に影響を受ける傾向があった。

以上の測定の結果を受けて、対象事業場では秤量・混合設備の新設を行った。実際の作業場の日常管理を行うため施設内のバックグラウンド粒子濃度を低減すること

と、MWCNT を使用する作業場から外部に汚染を広げないことを目的とした新設であった。

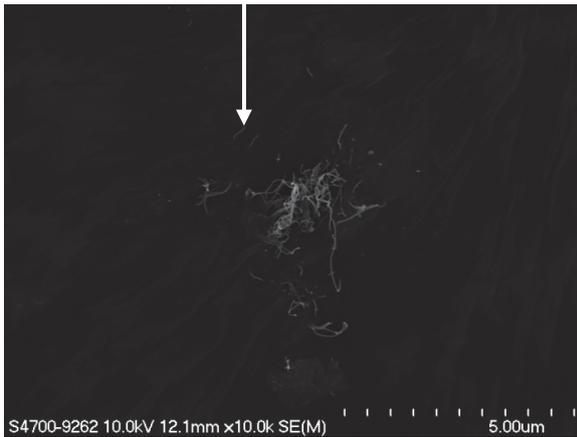
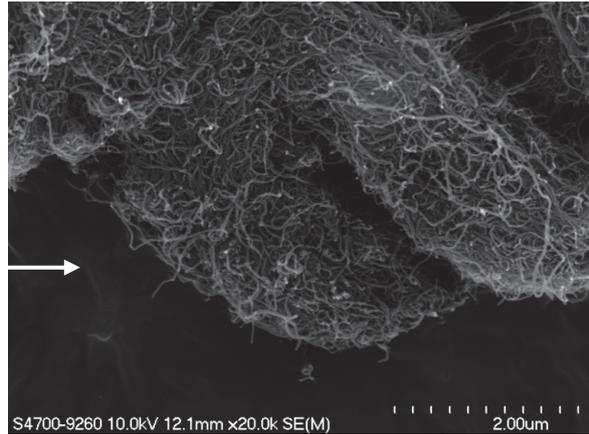
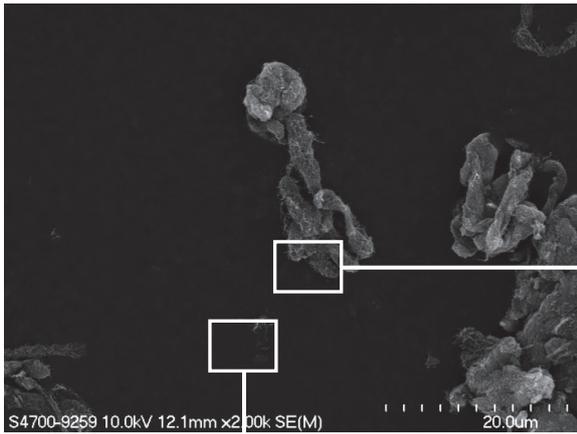
その結果、作業場内のバックグラウンドの粒子濃度が2~7分の1程度に減少したが、やはり作業に対する明確な濃度上昇を見ることはできなかった。新施設では、秤量をドラフト内で行う囲い込みや、混合時の局所排気設備の改善などがなされていたため、炭素分析においても明確な EC2 や EC3 のピークを検知することはなかった。

③ 電子顕微鏡観察 (SEM)

以上の測定の結果、炭素分析を用いた定量分析により、粉状の MWCNT を数 kg 程度取扱う作業場のばく露評価を実施することが可能であった。しかしながら、工学的な対策が進んだ作業場における MWCNT の分析時には、バックグラウンドの炭素による妨害に十分な注意を払う必要がある。その際には SEM 観察が重要である。

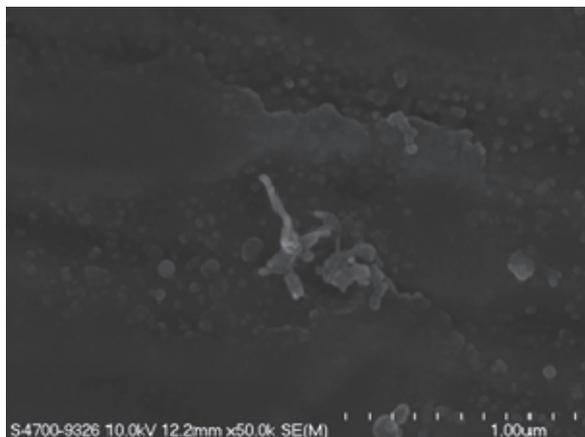
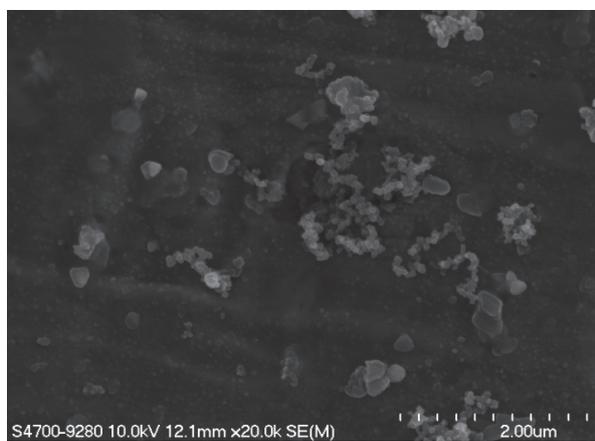
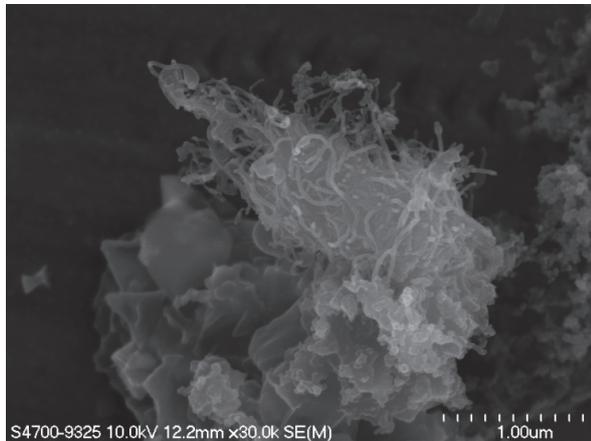
ブース内での秤量作業について、SEM 観察を行った。試料の採取には2段階式のカスケードインパクター(自作円柱形: φ3 × 10 cm)を使用した。各ステージに電子顕微鏡観察用グリッドをセットし、粉じんをグリッド上に衝突捕集した。各ステージの50%カットオフポイントは、1段目が1.3 μm、2段目が0.1 μmである。サンプリングは1.8 L/minの流速で5分間行った。MWCNTの入ったプラスチック袋の内側の粒子についても、拭き取った試料について SEM で観察した。結果は次頁の図6, 7に示す。

図6に示すように今回使用されていた MWCNT は凝集体と共に、微小な断片や単繊維が存在しており、空气中に浮遊しているのが凝集体ばかりとは言えなかった。また、図7には衝突捕集により、計算上のカットオフ径が0.1 μmとして捕集された粒子の観察像を示した。凝集体や断片の CNT や燃焼生成物と考えられる粒子が観察された。炭素分析により MWCNT を評価する際には、燃焼生成物のような妨害物質に注意する必要がある。ただし、正の誤差であるため、結果は安全側での評価になる。



袋の内側には、数十 μm に及ぶ CNT の凝集体から、長さが 500 nm 以下の断片まで観察された。サブミクロンサイズの CNT が飛散している可能性がある

図 6 袋内側に付着した MWCNT の SEM 観察像



カットオフ径 0.1 μm のサンプラーで捕集した試料について、MWCNT の凝集体らしいもの (左上)、断片様のもの (左下)、ディーゼル排出粒子様のもの (右上) が観察された。

図 7 捕集試料の SEM 観察像

4 まとめと今後の課題

広い分野で利用されている CNT であるが、その吸入による有害性が懸念されている中、作業環境をどのように管理しているか、は重要な解決すべき課題である。これまでに炭素分析を行い、高温で燃焼する結晶性の高い元素状炭素を指標にする方法を、我々のグループは提案してきた。今回は十〜数十 kg 程度の粉体を取り扱う作業場において、提案した方法の妥当性を検証し、同じ作業場に常時モニタリングが可能なリアルタイム測定装置を設置して、どのような作業環境の評価法が可能であるかを検討した。

計量・混合作業により、CNT が空气中に飛散していることが炭素分析により確認された。炭素の個人ばく露濃度はミクロンサイズ粒子では作業時間の 30 分程度の平均値で 0.005 mg/m³ 以下であり、安全側を見て微小粒子の寄与を含めても 0.015 mg/m³ 以下であった。

粉状の取扱いのうち飛散が少ない投入作業では、バックグラウンドと大きく変わらない測定値 0.001 mg/m³ であった。

どちらの作業においても、リアルタイム計測機器で明らかな CNT エアロゾルの発生を検出することはできなかった。少なくとも本研究の範囲では作業に対応する応答が得られなかった。

当初想定していたミクロンサイズ粒子の他にサブミクロン粒子にも EC2 のピークが見られた。SEM 観察の結果、サブミクロン粒子として捕集されているのは主に環境起因の粒子であったが、CNT がないとは言い切れなかった。現状では安全を見て、全粒径の EC2+EC3 を CNT と考えることも推奨できる。より丁寧な電子顕微鏡観察を行い、CNT の種類や発生源となる作業により、適切な測定法を選定できるようにする必要があるかもしれない。現場ニーズとしてリアルタイム測定の導入がある。しかしながら、今回の測定の濃度範囲や作業時間では、リアルタイム測定はバックグラウンドの濃度変動に隠れて目的物質を分離検出できなかったこと、バックグラウンドを低下させても室内の気圧の変化の影響を受けることで、目的物質の定量的な測定は難しいことが多かった。また、外部からの流入空気を遮断していない通常の向上建屋では、外気の汚染物質から正の誤差を受けやすいことが確認された。各事業所において、定量的な方法で CNT 濃度を確認した上でリアルタイム測定装置を定常的に使用できる可能性がある。炭素濃度で定量的な評価をした標準的な現場において、その濃度を超える異常な発生があるかどうかを確認するような使い方が、現状では現実的な使用方法である。

参 考 文 献

- 1) Y. Grosse, D. Loomis, K. Z. Guyton, B. Lauby-Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Scoccianti, H. Mattock, K. Straif. Carcinogenicity of fluoro-edenite, silicon carbide fibres and whiskers, and carbon nanotubes. *Lancet Oncol.*, 2014;15(13),1427-8.
- 2) 中央労働災害防止協会日本バイオアッセイ研究センター. 複層カーボンナノチューブ (MWCNT) のラットを用いた吸入によるがん原性試験報告書. 試験番号 0800. 2015.
- 3) 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. 基発 0331 第 26 号. 2015 年 3 月 31 日.
- 4) National Institute for Occupational health and Safety. 2013: NIOSH Current Intelligence Bulletin 65, Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. DHHS (NIOSH) Publication No. 2013-145.
- 5) 中西準子: ナノ材料のリスク評価—考え方と結果の概略—, 最終報告版: 2011.8.17. NEDO プロジェクト (P06041) 「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」
- 6) L. Ma-Hock, S. Treumann, V. Strauss, S. Brill, F. Luizi, M. Mertler, K. Wiench, A. O. Gamer, B. van Ravenzwaay, R. Landsiedel. Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months. *Toxicol. Sci.* 2009; 112(2), 468-81.
- 7) J. Pauluhn. Subchronic 13-weeks inhalation exposure of rats to multi-walled carbon nanotubes. *Toxicol. Sci.*, 2010: 113, 226-4.2
- 8) 鷹屋光俊, 芹田富美雄, 小野真理子, 篠原也寸志, 齊藤宏之, 甲田茂樹. 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—. 産衛誌 2010; 52: 182-188.
- 9) M. Takaya, M. Ono-Ogasawara, Y. Shinohara, H. Kubota, S. Tsuruoka, S. Koda. Evaluation of exposure risk on the weaving process of MWCNT-coated yarn with real-time particle concentration measurements and characterization of dust particles. *Ind Health* 2012; 50(2):147-55.
- 10) M. Ono-Ogasawara, M. Takaya, H. Kubota, Y. Shinohara, S.Koda, E. Akiba, et al. Approach to the exposure assessment of MWCNT by considering size distribution and oxidation temperature of elemental carbon. *J Phys Conf Ser* 2013;429(012004) [accessed on 15.07.14].
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/429/1/012004.pdf>